

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LIZIANE BARBARA BUGALSKI

DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS EM ESTRUTURA BICAMADA UTILIZANDO  
PORFIRINAS MODIFICADAS COMO MATERIAL DOADOR DE ELÉTRONS.

CURITIBA

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LIZIANE BARBARA BUGALSKI

DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS EM ESTRUTURA BICAMADA UTILIZANDO  
PORFIRINAS MODIFICADAS COMO MATERIAL DOADOR DE ELÉTRONS.

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós – Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Lucimara Stolz Roman  
Co-orientadora: Dr<sup>a</sup> Natasha Ariane Diniz Yamamoto

CURITIBA

2016

---

B931d

Bugalski, Liziane Barbara

Dispositivos fotovoltaicos em estrutura bicamada utilizando porfirinas modificadas como material doador de elétrons/ Liziane Barbara Bugalski. – Curitiba, 2016.

95 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, 2016.

Orientador: Lucimara Stolz Roman – Co-orientador: Natasha Ariane Diniz Yamamoto.

Bibliografia: p. 91-95.

1. Porfirinas. 2. Geração de energia fotovoltaica. 3. Dispositivos de filmes finos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Roman, Lucimara Stolz. III. Yamamoto, Natasha Ariane Diniz. IV. Título.

CDD: 621.381542

---



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE  
Setor de Tecnologia

### RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e cinco dias do mês de fevereiro de 2016, na Sala PE 03 - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Sofia C. M. D'Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a trecentésima décima primeira defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lucimara Stolz Roman (UFPR), Marcela Mohallem Oliveira (UTFPR), Emilson Ribeiro Viana Junior (UTFPR). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **LIZIANE BARBARA BUGALSKI** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS EM ESTRUTURA BICAMADA UTILIZANDO PORFIRINAS MODIFICADAS COMO MATERIAL DOADOR DE ELÉTRONS.”** O referido trabalho teve a co-orientação do Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Natasha Ariane Diniz Yamamoto. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de argüição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a argüição, a banca decidiu pela aprovação da candidata, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 25 de fevereiro de 2016.

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lucimara Stolz Roman  
Orientador

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marcela Mohallem Oliveira  
Examinador

Prof. Dr. Emilson Ribeiro Viana Junior  
Examinador

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Sofia C. M. D'Oliveira  
Coordenadora do PIPE

*Dedico este trabalho àqueles que acreditam que a ciência é a melhor ferramenta para o desenvolvimento.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lucimara Stolz Roman, por aceitar que eu fizesse parte de seu grupo, por sua orientação e por me inspirar com seu amor e dedicação pelo trabalho de pesquisa. A minha co-orientadora Dr<sup>a</sup> Natasha Ariane Diniz Yamamoto, pela amizade, pelas discussões, por todas as orientações, pelos doces infinitos e por todos os outros motivos que não me vem na memória agora, mas sei que existem.

Agradeço aos professores e funcionários do Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da UFPR (PIPE). E aos professores da banca de qualificação, Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Ana Claudia Arias, Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Marilda Munaro e Prof. Dr. Evaldo Ribeiro e da banca de defesa Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Marcela Mohallem Oliveira, Prof. Dr. Emilson Ribeiro Viana Junior, Prof. Dr. Marlus Koehler e Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava, pelas contribuições e sugestões.

Ao Dr. Fredrik von Kieseritzky, Instituto Real de Tecnologia (KTH) em Estocolmo, Suécia, pela síntese e fornecimento das porfirinas modificadas.

Aos professores do departamento de Física da UFPR. Prof. Dr. Marlus Koehler pela contribuição nas discussões do trabalho e Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Camilla K. B. Q. M. de Oliveira, pelas imagens de AFM e pelas discussões que aprimoraram meus conhecimentos.

Ao laboratório de Dispositivos Nano estruturados (DiNE – UFPR), pela disponibilidade de equipamentos e pelo espaço para trabalhar. Aos meus colegas de trabalho deste laboratório, Luana, Cleber, Luiz, Marcelo, Carola, Liliane, Maiara, Osvaldo, Marcos, Nicholas e Lucas, obrigada por todos os momentos felizes e de aprendizado que tive durante este período.

Ao Prof. Dr. Aldo Zarbin da UFPR e a todos os membros do Grupo de Química de Materiais (GQM) pela disponibilidade de equipamentos e auxílio durante a utilização.

Ao Prof. Dr. Marco Cremona da PUC-RJ e aos seus alunos Harold José Camargo Avila e Rian Esteves Aderne pelas medidas de Voltametria Cíclica.

A toda minha família principalmente, Papi, Mami, Lu, Dudu, Alice, Bianca e Edilson; a todos os meus amigos queridos do bairro, dos tempos da faculdade, dos empregos por onde passei, do C. E. Sebastião Saporiski, enfim, àqueles que a vida pôs em meu caminho e que me apoiam, em especial: Josilene, Ketty, Brunalda e Marceleza; e ao Dani, meu amor, obrigada por acreditarem que eu seria capaz de realizar este trabalho. Agradeço a vocês acima de tudo pela paciência, carinho, amor e pela motivação que tornaram meus dias mais suportáveis e me fizeram seguir em frente.

À CAPES pela bolsa de estudos.

A todos, muito obrigada!

*“Do longo sono secreto  
na entranha escura da terra  
o carbono acorda diamante”*

*Helena Kolody*

## RESUMO

O estudo da utilização de porfirinas modificadas em dispositivos fotovoltaicos é baseado no processo de fotossíntese que é capaz de produzir energia a partir da absorção da luz solar pela clorofila, que é uma porfirina. Neste trabalho foram estudados dispositivos fotovoltaicos em bicamada utilizando as porfirinas modificadas  $H_2(TTP)$ ,  $H_2(5BrTTP)$  e  $Zn(5BrTTP)$ , como camada doadora de elétrons e o fulereno  $C_{60}$  como camada aceitadora de elétrons. Para cada porfirina modificada foram feitos filmes finos sobre vidro que serviram para os estudos de absorbância e fotoluminescência. Já os estudos morfológicos e as propriedades elétricas foram realizados nos filmes dos dispositivos montados utilizando cada uma das porfirinas modificadas como camada doadora de elétrons. A formação do filme e a secagem desta camada foi realizada de duas formas, primeiramente sem tratamento térmico, a temperatura ambiente, e posteriormente foi realizada uma secagem a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Essas caracterizações levaram ao estudo e a construção de um novo dispositivo baseado na mistura de duas porfirinas, afim de otimizar o desempenho destes dispositivos.

Palavras-chave: porfirinas modificadas, bicamada, dispositivos fotovoltaicos.

## ABSTRACT

The study of the use of modified porphyrins in photovoltaic devices is based on the photosynthesis process that is capable of producing energy from the sunlight absorption by chlorophyll, which is a porphyrin. In this work photovoltaic devices were studied in bilayer using the modified porphyrins H<sub>2</sub>(TTP), H<sub>2</sub>(5BrTTP) and Zn(5BrTTP) as layer donor electron and the C60 fullerene as electron acceptor layer. For each modified porphyrin were made thin films on glass that served for studies of absorption and photoluminescence. As for the morphological studies and the electrical properties were performed in the films of the mounted devices using each of the porphyrins modified layer as donor of electrons. The film formation and drying of this layer was performed in two ways, first without heat treatment, the room temperature and was subsequently held drying at 100 ° C. These characterizations led to the study and construction of a new device based on the mixture of two porphyrins in order to optimize the performance of these devices.

Keywords: modified porphyrins, bilayer, photovoltaic devices.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> - Mapa Solarimétrico do Brasil, média anual [2]. .....	20
<b>Figura 2.1</b> - Estrutura básica de um dispositivo de um dispositivo fotovoltaico monocamada.....	26
<b>Figura 2.2</b> - Esquema representativo da secção transversal de um dispositivo monocamada.....	27
<b>Figura 2.3</b> - Mecanismos de conversão e de perda de um dispositivo fotovoltaico orgânico [27].....	27
<b>Figura 2.4</b> - Esquema representativo da secção transversal de um dispositivo com estrutura de heterojunção em bicamada. ....	29
<b>Figura 2.5</b> - Estrutura química básica de uma porfirina [29]. ....	29
<b>Figura 2.6</b> - Estrutura Química da Clorofila <i>a</i> e da Clorofila <i>b</i> [31]. ....	30
<b>Figura 2.7</b> - Ligação dupla entre dois átomos de carbono (C). Os orbitais híbridos $sp^2$ se sobrepõem frontalmente para a formação de uma ligação $\sigma$ e os dois orbitais $p_z$ formam a ligação $\pi$ [32].....	31
<b>Figura 2.8</b> - Ligação dupla entre dois átomos de carbono. Representação de energia entre orbitais $\sigma$ e $\sigma^*$ e os orbitais $\pi$ e $\pi^*$ [32]. ....	32
<b>Figura 2.9</b> - Diagrama de densidade de estados, ilustrando o HOMO e o LUMO de um semiconductor orgânico [35]. ....	33
<b>Figura 2.10</b> - Estrutura de uma porfirina de base livre. a) Anel básico de uma porfirina; b) Estrutura da porfirina $H_2(TTP)$ e c) Estrutura da porfirina $H_2(5BrTTP)$ ...34	34
<b>Figura 2.11</b> - a) Estrutura básica de uma porfirina de base metálica (metaloporfirina); b) Estrutura da metaloporfirina $Zn(5BrTTP)$ . ....	34
<b>Figura 2.12</b> - Espectro de absorção de uma porfirina de base livre ilustrando a Banda Sorret e as bandas Q [37]......	35
<b>Figura 2.13</b> - Esquema simplificado da combinação linear entre as transições eletrônicas possíveis considerando o modelo de 4 orbitais de Gouterman.....	36
<b>Figura 2.14</b> - Estrutura molecular da molécula $C_{60}$ [41]......	37
<b>Figura 2.15</b> - Filtros de espectro óptico AM 0, AM 1 e AM 1.5. Figura extraída do site: <a href="http://www.eternalsun.com/technology/aaa-accuracy/">http://www.eternalsun.com/technology/aaa-accuracy/</a> . ....	38
<b>Figura 2.16</b> - Esquema ilustrativo de um dispositivo fotovoltaico com estrutura ITO/camada_ativa/Al. a) na ausência de iluminação com o alinhamento dos níveis de Fermi e b) sob iluminação, ilustrando a tensão de circuito aberto. Adaptada [46]......	39
<b>Figura 2.17</b> - a) Curva característica J - V para um dispositivo fotovoltaico. Adaptada da referência [35]; b) Esquema das situações 1, 2, 3 e 4 em diagramas de energia [46]. ....	40
<b>Figura 2.18</b> - a) Fator de preenchimento em um dispositivo ideal; b) Fator de preenchimento em um dispositivo resistivo. ....	41
<b>Figura 2.19</b> - DCE para uma célula solar. Componentes do circuito: fonte de fotocorrente $I_{ph}$ , gerada pela luz incidente, um diodo que responde pela	

dependência não-linear com a tensão, um resistor em série $R_s$ e um resistor em paralelo $R_{sh}$ [48].	43
<b>Figura 2.20</b> - Representação da curva I-V para o ideal e para o caso real sob influência das resistências $R_s$ e $R_{sh}$ do circuito [50].	44
<b>Figura 3.1</b> - Estrutura química das porfirinas a) $H_2(TTP)$ ; b) $H_2(5BrTTP)$ e c) $Zn5BrTTP$ .	47
<b>Figura 3.2</b> - Esquema dos eletrodos na célula eletrolítica [56].	48
<b>Figura 3.3</b> - a) Voltamograma típico indicando os potenciais de oxidação e de redução de um material; b) relação entre a densidade de estados e o potencial de oxidação e redução de um material [40].	48
<b>Figura 3.4</b> - Diagrama de bandas para uma estrutura metal/orgânico/metal.	49
<b>Figura 3.5</b> - Potencial de oxidação e o potencial de redução em um voltamograma com relação ao potencial de ionização do hidrogênio.	50
<b>Figura 3.6</b> - Esquema geral de uma espectrofotômetro de UV-Vis [58].	52
<b>Figura 3.7</b> - Espectro de Absorção de uma porfirina [61].	53
<b>Figura 3.8</b> - Esquema de um fluorímetro. O sistema é composto por: 1 - lâmpada de Xe; 2 - ajuste da fenda; 3- shutter; 4 e 5 – módulo monocromadores; 6 - compartimento da amostra; 7 - lentes para focalização 8 - fotomultiplicador [57].	54
Figura 3.9 – a) Dispositivo em heterojunção de bicamada, com estrutura ITO/PEDOT:PSS/Porfirina_Modificada/ $C_{60}$ /Al; b) Imagem de um dos dispositivos confeccionados durante este trabalho.	55
<b>Figura 3.10</b> - Esquema do sistema de medidas utilizado para a medida da corrente elétrica em função da tensão.	56
<b>Figura 3.11</b> - Esquema do sistema de medidas utilizado para a medida de IPCE [40].	56
<b>Figura 3.12</b> - Esquema representando a amplitude de oscilação da sonda no modo semi-contato [63].	58
<b>Figura 3.13</b> - Esquema de medida de espessura: (a) ponta do perfilômetro percorre a superfície do filme e passando pelo risco, (b) mede-se a diferença de altura entre S (superfície) e B (buraco) para determinar a espessura do filme. Adaptada da referência [40].	59
<b>Figura 4.1</b> - Espectro de Absorção e Fotoluminescência (para excitação em 420 nm dos filmes das porfirinas modificadas depositados sob substrato de quartzo. a) secagem dos filmes sem tratamento térmico; b) secagem dos filmes a 100 °C.	61
<b>Figura 4.2</b> - Bandas Q das porfirinas modificadas.	63
<b>Figura 4.3</b> - Espectro de absorção do Fulereno $C_{60}$ .	64
<b>Figura 4.4</b> - Morfologia das superfícies dos Filmes de $H_2(TTP)$ . a) e b) Depositados em substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS sem tratamento térmico (as cast), em tamanho 10x10 $\mu$ m e 5x5 $\mu$ m respectivamente; c) e d) Depositados em substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS com tratamento térmico a 100 °C com resolução 10x10 $\mu$ m e 5x5 $\mu$ m respectivamente.	66
<b>Figura 4.5</b> - a) Curvas características J-V para os dispositivos: vidro/ITO/PEDOT:PSS/ $H_2(TTP)$ / $C_{60}$ /Al. b) Curvas J-V em escala log para os dispositivos sem iluminação.	67

<b>Figura 4.6</b> - Eficiência quântica externa (IPCE) dos dispositivos: vidro/ITO/PEDOT:PSS/H <sub>2</sub> (TTP)/C <sub>60</sub> /Al.....	69
<b>Figura 4.7</b> - Morfologia das superfícies dos Filmes de H <sub>2</sub> (5BrTTP). a) e b) Depositados em substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS sem tratamento térmico, em tamanhos 10x10µm e 5x5µm respectivamente; c) e d) Depositados em substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS com tratamento térmico a 100 °C com resolução 10x10µm e 5x5µm respectivamente. ....	70
<b>Figura 4.8</b> - a) Curvas características J-V para os dispositivos vidro/ITO/DOT:PSS/H <sub>2</sub> (5BrTTP)/C <sub>60</sub> /Al com e sem tratamento térmico; b) Curvas J-V em escala log para os dispositivos sem iluminação.....	71
<b>Figura 4.9</b> - Eficiência quântica externa (IPCE) dos dispositivos: vidro/ITO/PEDOT:PSS/H <sub>2</sub> (5BrTTP)/C <sub>60</sub> /Al. ....	73
<b>Figura 4.10</b> - Morfologia das superfícies dos Filmes de Zn(5BrTTP). a) e b) Depositados em substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS sem tratamento térmico, com tamanho 10x10µm e 5x5µm respectivamente; c) e d) Depositados em substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS com tratamento térmico a 100 °C com resolução 10x10µm e 5x5µm respectivamente. ....	74
<b>Figura 4.11</b> - a) Curvas características J-V para os dispositivos vidro/ITO/PEDOT:PSS/Zn(5BrTTP)/C <sub>60</sub> /Al com e sem tratamento térmico; b) Curvas J-V sem iluminação em escala log.....	75
<b>Figura 4.12</b> - Imagens da superfície dos Filmes de Zn(5Br TTP) feitas com a técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) com resolução de 30x30µm a) Depositados em substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS sem tratamento térmico (as cast); (b) Depositados em substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS com tratamento térmico a 100 °C. ....	77
<b>Figura 4.13</b> - Eficiência quântica externa (IPCE) dos dispositivos: vidro/ITO/PEDOT:PSS/H <sub>2</sub> (5BrTTP)/C <sub>60</sub> /Al. ....	78
<b>Figura 4.14</b> - Imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) dos filmes das porfirinas modificadas depositados sob substrato de vidro/ITO/PEDOT:PSS/ Porfirina Modificada. a) H <sub>2</sub> (TTP) as cast; b) H <sub>2</sub> (5BrTTP) as cast; c) Zn(5BrTTP) as cast; d) H <sub>2</sub> (TTP) 100 °C; e) H <sub>2</sub> (5BrTTP) 100 °C e f) Zn(5BrTTP) 100 °C. ....	79
<b>Figura 4.15</b> - Curvas J-V dos dispositivos construídos utilizando as porfirinas modificadas como camada ativa.Estrutura básica: vidro/ITO/PEDOT:PSS/Porfirina Modificada/ C <sub>60</sub> /Al. a) dispositivos sem tratamento térmico; b) dispositivos com tratamento térmico a 100 °C. ....	80
<b>Figura 4.16</b> - Comparação dos resultados da caracterização óptica dos filmes das porfirinas H <sub>2</sub> (TTP), Zn(5BrTTP) e da mistura: 1 H <sub>2</sub> (TTP): 1Zn(5BrTTP) depositados sobre substrato de vidro com e sem tratamento térmico. Eixo-y a esquerda: espectro do coeficiente de absorção ultra-violeta e visível do filme. Eixo-y a direita: espectro de fotoluminescência, para os mesmos filmes, utilizando comprimento de onda de excitação de 420 nm.....	82
<b>Figura 4.17</b> - Bandas Q das porfirinas H <sub>2</sub> (TTP), Zn(5BrTTP)e da mistura 1 H <sub>2</sub> (TTP) e Zn(5BrTTP). ....	83

**Figura 4.18** - Eficiência quântica externa (IPCE) dos dispositivos:  
vidro/ITO/PEDOT:PSS/1 H<sub>2</sub>(TTP):1Zn(5BrTTP)/C<sub>60</sub>/Al.....88

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 4.1</b> - Caracterizações ópticas dos filmes finos das porfirinas modificadas $H_2(TTP)$ , $H_2(5BrTTP)$ e $Zn(5BrTTP)$ sob substrato de vidro.....	60
<b>Tabela 4.2</b> - $E_{gap}$ óptico correspondente as transições eletrônicas da Banda de Soret.....	62
<b>Tabela 4.3</b> - $E_{gap}$ óptico correspondente as transições eletrônicas da Bandas Q:.....	63
<b>Tabela 4.4</b> - Resultados obtidos com a técnica de voltametria cíclica. ....	65
<b>Tabela 4.5</b> - Pârametros Fotovoltaicos médios dos dispositivos utilizando a porfirina modificada $H_2(TTP)$ como camada ativa. ....	67
<b>Tabela 4.6</b> - Pârametros Fotovoltaicos médios dos dispositivos utilizando a porfirina $H_2(5BrTTP)$ camada ativa. ....	71
<b>Tabela 4.7</b> - Pârametros Fotovoltaicos médios dos dispositivos utilizando a porfirina $Zn(5BrTTP)$ camada ativa. ....	76
<b>Tabela 4.8</b> - Pârametros Fotovoltaicos dos dispositivos utilizando as porfirinas $H_2(TTP)$ , $H_2(5BrTTP)$ e $Zn(5BrTTP)$ na camada ativa.....	81
<b>Tabela 4.9</b> - Pârametros Fotovoltaicos dos dispositivos utilizando como camada ativa uma mistura das porfirinas $H_2(TTP)$ : $Zn(5BrTTP)$ .....	87

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	microampère por centímetro quadrado
$\eta$	Eficiência de Conversão de Potência
$\lambda$	Comprimento de onda
$\sigma$	Orbital molecular sigma Ligante
$\pi$	Orbital molecular pi Ligante
$\sigma^*$	Orbital molecular sigma anti-ligante
$\pi^*$	Orbital molecular pi anti-ligante
X	Eletroafinidade
$\Omega.\text{cm}^2$	Ohm centímetro quadrado
Å	Ångström
AFM	Atomic Force Microcopy (Microscopia de Força Atômica)
Ag	Prata
Al	Alumínio
AM	<i>Air Mass</i>
As	Arsênio
Au	Ouro
B	Boro
BEM	Balanço Energético Nacional
BHJ	<i>Bulk Heterojunction</i> (Heterojunção em volume)
Br	Bromo
C	Carbono
$\text{C}_{60}$	<i>Buckminsterfullerene</i>
DCE	Diagramas de Circuito Equivalente
$E_f$	Energia de Fermi
$E_g$	Energia de Gap (banda proibida)
$E_{\text{HOMO}}$	Energia do orbital molecular mais alto ocupado
$E_{\text{LUMO}}$	Energia do orbital molecular mais baixo desocupado
FF	Fator de Preenchimento
FTO	<i>Tin Oxide doped with Fluorine</i> (Óxido de Estanho dopado com fluor)

Ga	Gálio
H <sub>2</sub> ( 5BrTTP)	H <sub>2</sub> ,5,10,15,20-tetraquis (5-bromo-tien-2il) porfirina
H <sub>2</sub> (TTP)	H <sub>2</sub> ,5,10,15,20-tetraquis (5-tien-2il) porfirina
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular mais alto ocupado)
Hz	Hertz
IP	Potencial de Ionização
IPCE	<i>Incident Photon Converted in Electron Efficiency</i>
I <sub>ph</sub>	Foto-corrente
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> (Óxido de Índio Estanho)
J <sub>sc</sub>	Densidade de corrente de curto circuito
Li	Lítio
LMW	<i>Low Molecular Weight</i> (Baixo peso molecular)
LUMO	<i>Lowest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular mais baixo desocupado)
mg/ml	miligrama por mililitro
MJ/ m <sup>2</sup> .dia	Megajoule por metro quadrado dia
mW/cm <sup>2</sup>	miliwatt por centímetro quadrado
Nm	Nanometro
ODCLB	Orto-Diclorobenzeno
PCBM	Phenyl-C61-Butyric-Acid-Methyl Ester
PEDOT:PSS	Poly(2,3-dihydrothieno-1,4-dioxin)-poly(styrenesulfonate)
R <sub>q</sub>	Rugosidade média quadrática
R <sub>s</sub>	Resistência em série
R <sub>sh</sub>	Resistência em paralelo
Si	Silício
Sp	Orbital hibridizado
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de Titânio
TW	Terawatt
TWh	Terawatt-hora
UV-Vis	Ultravioleta- Visível
VC	Voltametria Cíclica
V <sub>oc</sub>	Tensão de circuito aberto

VRH	<i>Variable Range Hopping</i>
W/m <sup>2</sup>	Watt por metro quadrado
Zn(5BrTTP)	Zn,5,10,15,20-tetraquis (5-bromo-tien-2il) porfirina

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
1.1 Introdução Geral .....	19
1.2 Objetivo Geral .....	22
1.3 Objetivos Específicos.....	22
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	24
2.1 Histórico dos Dispositivos Fotovoltaicos .....	24
2.2 Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos.....	25
2.2.1 Princípios de Operação de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos .....	25
2.2.2 Heterojunção em Bicamada.....	28
2.2.3 e 2.2.4 serão discutidas as principais propriedades opto- eletrônicas dos materiais que foram utilizados como camada doadora e aceitadora de elétrons, respectivamente. ....	29
2.2.3 Porfirinas.....	29
2.2.4 Fullerenos.....	36
2.3 Caracterização de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos.....	37
2.3.1 Radiação Solar .....	37
2.3.2 Densidade de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ) e Tensão de circuito aberto $V_{oc}$ .....	38
2.3.3 Curvas características J- V .....	39
2.3.4 Fator de Preenchimento (FF).....	40
2.3.5 Eficiência de Conversão de Potência ( $\eta$ ) .....	41
2.3.6 Eficiência Quântica Externa (IPCE) .....	41
2.3.7 Diagrama de Circuito Equivalente (DCE) para Dispositivos Fotovoltaicos.....	42
3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS DE MEDIDAS.....	46
3.1 Materiais .....	46
3.1.1 Porfirinas modificadas: $H_2(TTP)$ , $H_2(5BrTTP)$ e $Zn(5BrTTP)$ .....	46
3.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS DE MEDIDAS.....	47
3.2.1 Voltametria Cíclica .....	47
3.2.3 Absorção Ultravioleta e Visível (Uv-Vis) .....	51
3.3.4 Fotoluminescência (PL) .....	53

3.2.5 Caracterizações elétricas e morfológicas dos dispositivos .....	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60
4.1 Caracterizações Ópticas e Eletroquímicas das Moléculas.....	60
4.1.1 Medidas de Absorção e de Fotoluminescencia.....	60
4.1.2 Voltametria Cíclica (VC).....	64
4.2 Dispositivos Fotovoltaicos .....	65
4.2.1 H <sub>2</sub> (TTP).....	65
4.2.2 H <sub>2</sub> (5BrTTP) .....	69
4.2.3 Zn(5BrTTP).....	73
4.2.4 Comparação dos Resultados.....	78
4.2.5 Blenda 1 H <sub>2</sub> (TTP): 1 Zn(5BrTTP).....	81
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	89

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Introdução Geral

A produção de energia elétrica de forma limpa e sustentável é foco de várias pesquisas desenvolvidas atualmente, uma vez que o mercado tecnológico produz a cada dia mais aparelhos inovadores que consomem energia elétrica e se tornam indispensáveis para a comodidade e o conforto da sociedade.

No Brasil, segundo os dados do Balanço Energético Nacional (BEN) de 2013, com referência ao ano de 2012, foram produzidos 552,8 TWh de energia elétrica e importados 40,3TWh, oferecendo 593,1 TWh de energia elétrica a seus usuários. A maior parte de toda essa energia foi produzida por usinas hidrelétricas, que são fontes renováveis, mas que frequentemente apresentam uma redução na produção em épocas de grande consumo, como o período do verão. Nesse caso, a redução é causada devido à baixa nos reservatórios de água causada pelas secas que são comuns nesse período. Ainda, do montante nacional 16,7% foram produzidos por fontes não renováveis [1]. Considerando-se então a necessidade de produzir energia elétrica suficiente para suprir o consumo durante o período de secas, o montante importado e o montante produzido por fontes não renováveis, abre-se um leque de campo de pesquisa na área de formas alternativas e eficazes de produção de energia.

Estudos publicados no Atlas Solarimétrico do Brasil, mostram que a média anual de incidência solar de várias regiões está entre 16 e 18 MJ/m<sup>2</sup>.dia [2], conforme pode ser visto na Figura 1.1. Dessa forma, nosso país pode se beneficiar desse recurso para desenvolver pesquisas que otimizem a produção e a utilização de dispositivos fotovoltaicos, uma vez que eles são capazes de gerar energia elétrica ao absorver a energia solar.

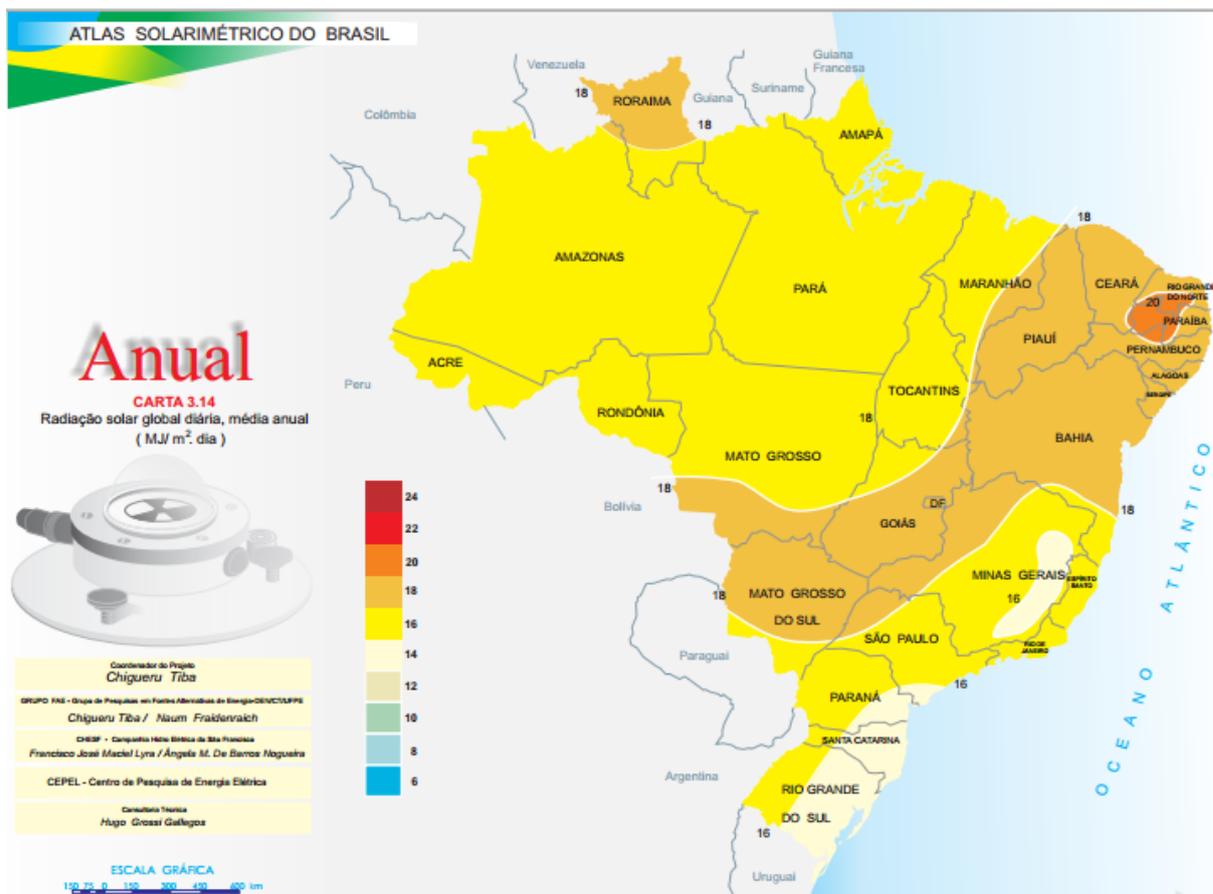


Figura 1.1 - Mapa Solarimétrico do Brasil, média anual [2].

Atualmente os mais eficientes dispositivos fotovoltaicos são constituídos a partir de semicondutores inorgânicos, em especial de silício (Si) na forma cristalina. Esses dispositivos apresentam uma eficiência de conversão em energia elétrica de cerca de 20% [3], podendo superar um pouco esse valor dependendo da arquitetura do dispositivo e do material escolhido [4]. Mas o custo de produção destes dispositivos é ainda muito alto, fazendo com que o custo/ benefício da produção de energia a partir deles seja um empecilho para sua utilização em larga escala [5]. Diante disso, intensificaram-se as pesquisas sobre a produção de dispositivos a partir de semicondutores orgânicos, utilizando nas camadas fotossensíveis diversos tipos de materiais pertencentes a esta classe, pois comparados aos dispositivos que utilizam materiais inorgânicos, eles apresentam a possibilidade de minimizar o custo de produção e também apresentam facilidade de processamento e adaptações [6]. Resultados obtidos com a utilização de polímeros conjugados aplicados como

material doador de elétrons na camada ativa de dispositivos fotovoltaicos orgânicos atualmente tem eficiência máxima em torno de 10% [7] [8].

Encontra-se na literatura dispositivos orgânicos que utilizam materiais como camada doadora de elétrons moléculas, díades, porfirinas e ftalocianinas, há também casos em que a camada doadora de elétrons é composta por esses materiais misturados a polímeros condutores [9] [10]. Utilizando pequenas moléculas como material doador e como material aceitador em células solares produzidas por evaporação a alto vácuo a empresa Heliatek conseguiu produzir dispositivos orgânicos com eficiência em torno de 12% [11].

Este trabalho foi baseado em uma linha de pesquisas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos que tem se desenvolvido nos últimos anos, e seu objetivo é estudar materiais que funcionem de forma similar aos que promovem a fotossíntese. Na fotossíntese, a clorofila é responsável por desencadear um processo de reações em cascata onde a energia fotoinduzida é responsável pela transferência de cargas entre doadores de elétrons e aceptores de elétrons como em um complexo antena e um centro de reação [12]. Estima-se que a conversão total de energia através da fotossíntese é superior a 100 TW. Esse valor supera o gasto energético mundial, e desperta o interesse em desenvolver pesquisas baseadas em materiais que simulem a fotossíntese natural e possivelmente sejam utilizados em dispositivos orgânicos como porfirinas modificadas e ftalocianinas [13].

No caso das porfirinas, existem porfirinas de base livre e porfirinas de base metálica. As porfirinas de base metálica são consideradas adequadas para a utilização em dispositivos optoeletrônicos uma vez que permitem rápida transferência de carga devido a extensão dos orbitais  $\pi$  para fora do anel central, permitindo assim um empilhamento que propicia a separação e o transporte de cargas rápido, mesmo longe de centros de dissociação específicos [14].

Estudos recentes empregando porfirinas em dispositivos fotovoltaicos, com estrutura em heterojunção de volume (*Bulk Heterojunction* – BHJ) utilizando fullerenos funcionalizados como o PCBM compondo a camada ativa, reportam eficiência de foto-conversão de 0.24% [15]. Outro estudo, utilizando um derivado do PCBM, em BHJ com uma porfirina modificada, apresenta 0,41 % de eficiência de

foto-conversão para a proporção 1:1, e chega a apresentar 1,3% de eficiência de foto-conversão quando é otimizada a proporção para 1:3 [16].

## 1.2 Objetivo Geral

A aplicação de porfirinas modificadas em dispositivo fotovoltaicos com estrutura bicamada ainda não tem registros publicados, de modo que o objetivo geral deste trabalho foi construir e caracterizar dispositivos fotovoltaicos com essa estrutura, nos quais a camada ativa foi composta por cada uma das seguintes porfirinas modificadas:  $H_2(TTP)$ ,  $H_2(5BrTTP)$  e  $Zn(5BrTTP)$ , atuando como material doador de elétrons em bicamada com fulereno  $C_{60}$  que atuou como material aceitador de elétrons do dispositivo. Posteriormente o objetivo geral foi ampliado e foram construídos para este estudo exploratório, dispositivos utilizando a mistura de das porfirinas  $H_2(TTP)$  e  $Zn(5BrTTP)$  como material doador de elétrons em bicamada com fulereno  $C_{60}$  afim de analisar o comportamento deste novo dispositivo.

As porfirinas modificadas utilizadas são semelhantes e de estrutura simples a diferença entre elas é a adição de átomos de bromo (Br) e zinco (Zn) de modo que suas estruturas são:  $H_2(TTP)$ ,  $H_2(5BrTTP)$  (análoga a primeira, porém possui a adição de átomos de bromo (Br) nos anéis de tiofeno, isso melhora a solubilidade e o processamento deste material em solventes orgânicos [14]) e  $Zn(5BrTTP)$  (análoga a segunda, porém possui a adição de um átomo de zinco (Zn) no anel central).

## 1.3 Objetivos Específicos

Afim de atingir o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram estipulados:

- Caracterização óptica a partir do espectro de absorção e fotoluminescência, para filmes finos de cada um dos materiais que compõe a camada ativa, sem tratamento térmico e com extra secagem do filme doador de elétrons a 100 °C;
- Construção de dispositivos fotovoltaicos empregando cada um das porfirinas em bicamada com o fulereno  $C_{60}$ , afim de estudar as propriedades elétricas dos

filmes finos das porfirinas modificadas  $H_2(TTP)$ ,  $H_2(5BrTTP)$  e  $Zn(5BrTTP)$  como doador de elétrons na camada ativa;

- Construção de dispositivos fotovoltaicos com a mistura das porfirinas  $H_2(TTP)$ :  $Zn(5BrTTP)$  afim de estudar as propriedades elétricas deste filme como doador de elétrons em bicamada com o fulereno  $C_{60}$  na camada ativa;
- Analisar a formação dos filmes e sua morfologia para cada uma das porfirinas modificadas  $H_2(TTP)$ ,  $H_2(5BrTTP)$ ,  $Zn(5BrTTP)$  e para a mistura das porfirinas  $H_2(TTP)$ :  $Zn(5BrTTP)$  quando depositadas sobre substrato de ITO/Pedot:PSS aplicadas em dispositivos fotovoltaicos.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Histórico dos Dispositivos Fotovoltaicos

Células solares são dispositivos que produzem energia elétrica quando absorvem a energia solar. Registros históricos sobre os dispositivos inorgânicos relatam que em 1839, o físico francês Edmond Becquerel, observou que era possível medir uma pequena diferença de potencial entre dois eletrodos metálicos mergulhados em um eletrólito quando expostos à luz. Esse fenômeno foi denominado efeito fotovoltaico, e somente no século XX com intensificação dos estudos que possibilitaram a explicação do efeito fotoelétrico, o desenvolvimento da física quântica, da teoria de bandas, a caracterização e o estudo dos materiais semicondutores que foram desenvolvidos dispositivos constituídos de materiais inorgânicos razoavelmente eficientes [17].

Em materiais orgânicos as primeiras observações de fotocondutividade ocorreram por volta de 1906, quando Pochettino observou esse efeito em cristais de antraceno enquanto conduzia suas pesquisas acerca das propriedades eletroluminescentes [18].

Posteriormente na década de 1950, foram feitas as primeiras observações de fotovoltagem que chegavam a cerca 1V e tinham eficiência entre 0,1 e 0,001% de conversão de luz em energia elétrica, quando eram feitos dispositivos utilizando materiais semicondutores orgânicos depositados em um substrato inorgânico. Anos depois, na década de 1970, a descoberta do prof. Shirakawa sobre a condutividade no poliacetileno dopado, um polímero conjugado, promoveu a busca de novos estudos e novas descobertas acerca da utilização destes materiais em dispositivos opto-eletrônicos [19].

Na década de 1980, foi construído o primeiro dispositivo com estruturação em bicamada, neste caso a camada ativa era composta por dois filmes finos de materiais diferentes, onde um filme era composto de uma ftalocianina, que tinha o papel de doar elétrons e o outro filme era composto por um derivado de perileno, que tinha o papel de aceitar elétrons doados pelo primeiro material [20]. Em 1991, O'Reagan e Grätzel propuseram um dispositivo híbrido, cuja camada ativa era

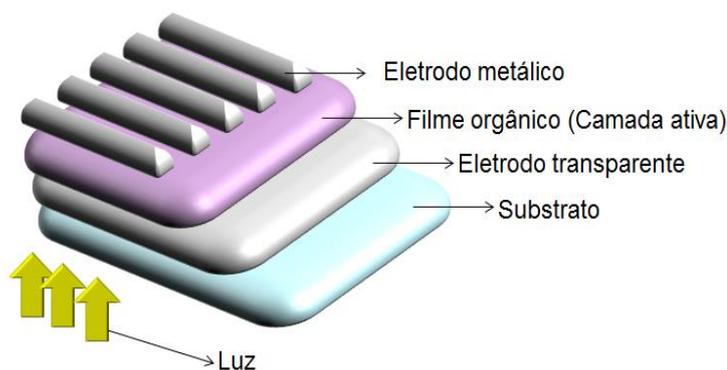
composta por dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e um corante orgânico [21]. Em 1992, Saricifti et al, constataram a transferência ultra rápida entre elétrons em dispositivos bicamadas compostos por um polímero conjugado e o fulereno  $\text{C}_{60}$ , o motivo da velocidade de transferência entre o material doador e o material aceitador se dá devido a criação de um estado de separação de cargas fotoinduzido de longa duração [22]. Posteriormente em 1993, foram elaborados dispositivos cuja camada ativa é composta da mistura de polímeros e fulerenos modificados que ficou conhecida como heterojunção dispersa ou heterojunção de volume (*bulk heterojunction* - BHJ) [23].

## 2.2 Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

Dispositivos fotovoltaicos orgânicos possuem a camada fotossensível constituída de materiais orgânicos [18] destacando-se devido a possibilidade de produzir dispositivos com a partir de processos simples, com custo reduzido em comparação aos dispositivos inorgânicos, compatíveis com várias técnicas de produção e inclusive com técnicas de produção em larga escala e em substratos flexíveis [24].

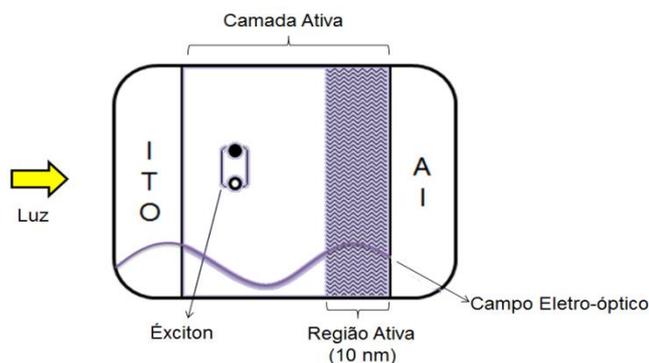
### 2.2.1 Princípios de Operação de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

De maneira geral, um dispositivo fotovoltaico é composto por dois eletrodos com diferentes funções trabalho separados por uma camada fotossensível semicondutora orgânica, como ilustra a Figura 2.1. Para que a camada fotossensível receba luz é necessário que um dos eletrodos seja transparente, e os materiais mais usados neste caso são: o FTO (*Tin Oxide doped with Fluorine* – óxido de estanho dopado com fluor) e ITO (*Indium Tin Oxide* – óxido de índio estanho). O segundo eletrodo utilizado irá desempenhar o papel de “coletor de elétron”. Então, neste caso é interessante escolher um material com baixa eletroafinidade, em geral são utilizados metais como: ouro (Au), prata (Ag), alumínio (Al) entre outros. Neste trabalho utilizou-se como eletrodos o ITO por apresentar maior transparência comparado ao FTO, permitindo que mais luz chegue a camada fotossensível, e o alumínio, suas funções trabalho são respectivamente 4,7 eV [25] e 4,4 eV [26].



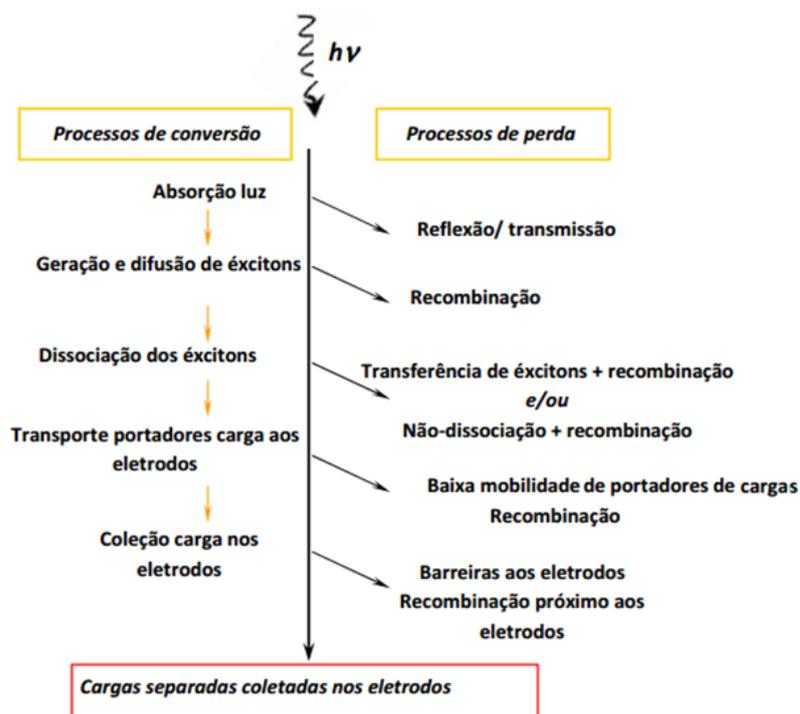
**Figura 2.1** - Estrutura básica de um dispositivo de um dispositivo fotovoltaico monocamada.

O processo de produção de energia elétrica inicia-se quando a luz incide no filme orgânico, também denominado de camada ativa, do dispositivo que ao absorver um fóton com energia maior do que sua energia de banda proibida,  $E_g$ , promove a excitação dos elétrons, formando pares elétron-buraco, que são denominados éxcitons. Para que haja a produção de corrente elétrica é necessário que as cargas se separem de modo que o buraco seja coletado pelo eletrodo com maior função trabalho (cátodo) e o elétron seja coletado pelo eletrodo com menor função trabalho (ânodo). Mas em materiais orgânicos, a separação das cargas não ocorre instantaneamente pois há forte interação Coulombiana entre elas. A região ativa fica próxima a interface camada ativa/ eletrodo, ilustrada na Figura 2.2. Essa região tem campo elétrico mais intenso, conforme ilustrado na figura, portanto mais favorável para que ocorra a separação de éxcitons. Sendo assim, quando é gerado, o par elétron-buraco deve difundir até essa região para conseguir se dissociar. Mas em alguns casos, os éxcitons não conseguem difundir até esta região, recombinando-se e não contribuindo para a formação da corrente elétrica. Por esse motivo os primeiros dispositivos orgânicos que apresentavam a camada ativa composta por um único material orgânico entre os eletrodos, conhecidos também como dispositivos monocamadas, apresentavam baixa eficiência de conversão de energia.



**Figura 2.2** - Esquema representativo da secção transversal de um dispositivo monocamada.

Na figura 2.3 é possível observar as etapas que ocorrem durante o processo de conversão de energia luminosa em energia elétrica. Ao lado de cada etapa do processo de conversão têm-se os processos de perda que estão associados, esses processos são responsáveis por baixar a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos [27], sendo portanto, um grande motivador para a pesquisas acerca da otimização desses dispositivos. Visando melhorar a eficiência de foto-conversão nesses dispositivos, foram estudadas estratégias que consistem em modificar a estrutura do dispositivo para facilitar a dissociação dos éxcitons e reduzir os processos de recombinação. Entre essas estratégias, pode-se citar a confecção de dispositivos com heterojunção em bicamada, e heterojunção em volume (BHJ).

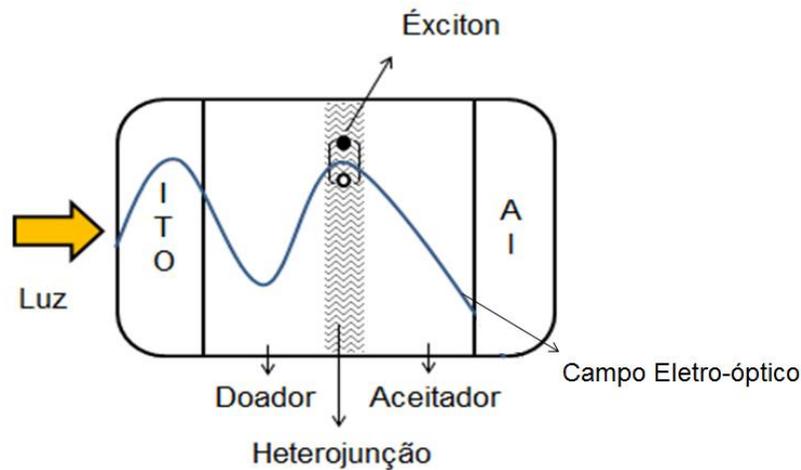


**Figura 2.3** - Mecanismos de conversão e de perda de um dispositivo fotovoltaico orgânico [27].

### 2.2.2 Heterojunção em Bicamada

Estima-se que o par elétron-buraco, ou o éxciton, seja capaz de percorrer uma distância entre 10 nm e 20 nm na camada ativa antes que ocorra a recombinação dos portadores de cargas [24], por esse motivo, é interessante fazer dispositivos em que a cada ativa seja muito fina, da ordem de poucos nanômetros para facilitar a dissociação dos portadores de carga, porém uma camada ativa muito fina prejudica o funcionamento do dispositivo devido a perda de absorção da luz.

A construção de dispositivos com heterojunção em bicamada serve para otimizar a dissociação dos éxcitons e a absorção de luz, de modo que a camada ativa dos dispositivos construídos neste caso seja composta por duas camadas muito finas (da ordem de 30 nm cada) de materiais orgânicos capazes de desempenhar funções diferentes devido às diferenças de eletroafinidade ou função trabalho. O primeiro material é chamado de doador de elétrons, quando ele absorve fótons com energia suficiente para promover a excitação de alguns elétrons formam-se os éxcitons que irão se dissociar preferencialmente na interface com o segundo material, que é chamado de aceitador de elétrons. A interface entre o material doador e o material aceitador tem campo elétrico maior, conforme ilustrado na Figura 2.4, dessa forma ao chegar no material aceitador de elétrons, os éxcitons serão dissociados. Assim, os elétrons que chegam ao material aceitador serão coletados pelo eletrodo metálico, se não houver nenhum processo de recombinação, enquanto os buracos que não recombinarem com outros portadores de cargas na camada doadora de elétrons serão coletados pelo eletrodo transparente, e ambos seguem esse curso por influência do campo elétrico, conforme pode ser observado na Figura 2.4.

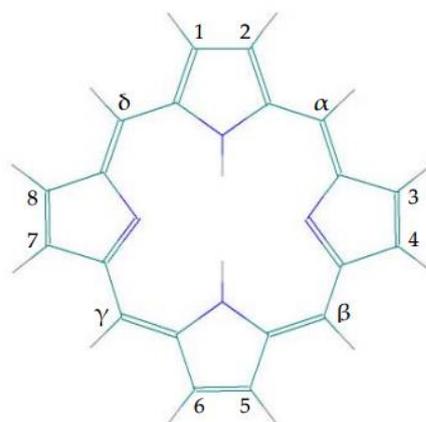


**Figura 2.4** - Esquema representativo da secção transversal de um dispositivo com estrutura de heterojunção em bicamada.

Nas secções 2.2.3 e 2.2.4 serão discutidas as principais propriedades optoeletrônicas dos materiais que foram utilizados como camada doadora e aceitadora de elétrons, respectivamente.

### 2.2.3 Porfirinas

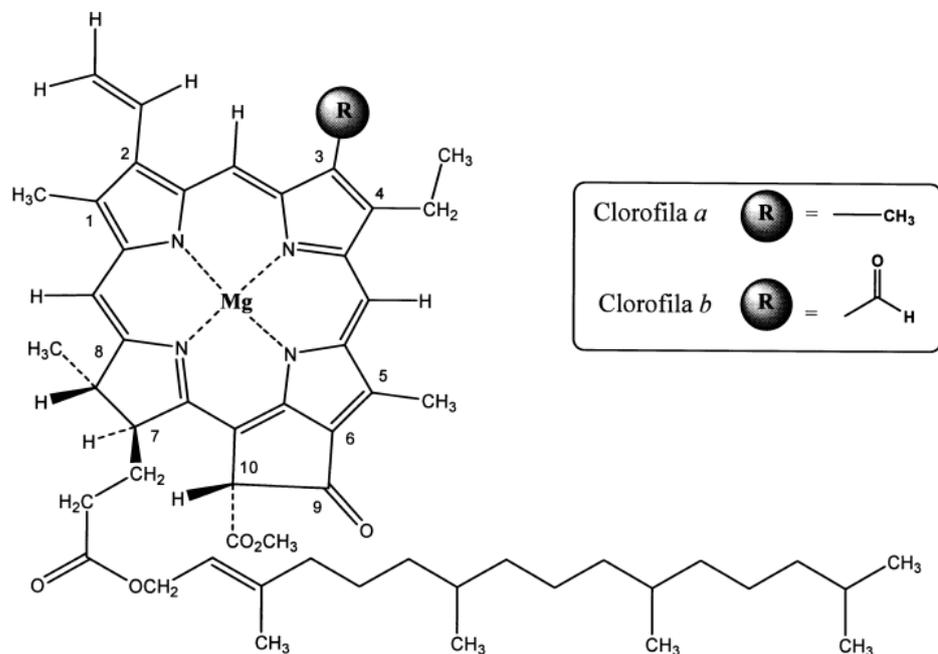
As porfirinas foram utilizadas neste trabalho como material doador de elétrons, elas são moléculas orgânicas formadas basicamente por quatro anéis pirrólicos ligados por grupos metilenos [28] em estrutura conjugada, ou seja apresenta ligações simples ( $\sigma$ ) e duplas ( $\pi$ ) alternadas formando um anel aromático com 18 elétrons  $\pi$  [29], conforme ilustra a figura 2.5.



**Figura 2.5** - Estrutura química básica de uma porfirina [29].

Materiais pertencentes à classe das porfirinas modificadas têm sido estudados para aplicações em dispositivos orgânicos devido a sua capacidade de fotoconversão de energia solar em energia química [29], esse processo ocorre naturalmente nas plantas, pois elas possuem clorofila, que tem sua estrutura química ilustrada na Figura 2.6.

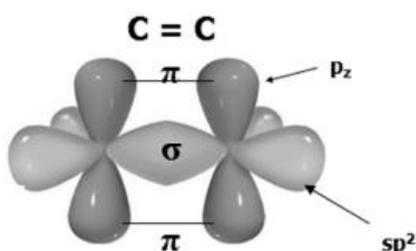
A clorofila é uma porfirina, e é responsável por pigmentar as plantas com uma coloração verde devido a reflexão da luz com comprimentos de onda entre 500 nm e 565 nm, além disso, ela é capaz também de absorver luz com energias correspondentes aos comprimentos de onda entre 380 nm e 485 (cores azul e violeta) e 625 nm a 740 nm (correspondente a cor vermelha). A energia absorvida pela clorofila desencadeia o processo de fotossíntese nas plantas, que ocorre devido a reações em cascata entre doadores e aceitadores de elétrons como um complexo antena e um centro de reação [30].



**Figura 2.6** - Estrutura Química da Clorofila *a* e da Clorofila *b* [31].

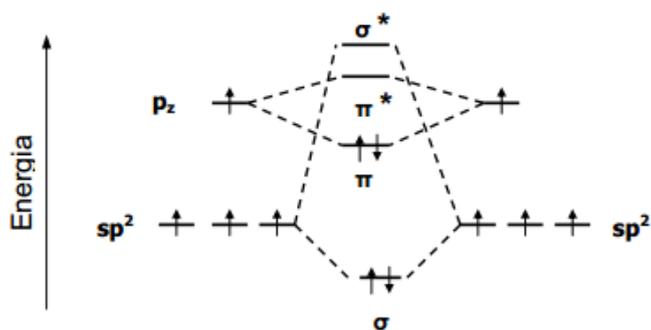
As reações em cascata e a transferência de elétrons que possibilitam a transformação de energia solar em energia química por meio da fotossíntese são

possíveis devido a presença de elétrons com ligações  $\pi$  que são gerados por ligações duplas presentes na cadeia molecular. Neste caso a configuração mais comum e de menor energia entre os orbitais atômicos dos átomos de carbono presentes na estrutura será a hibridização  $sp^2$ , que se estabelece quando três orbitais moleculares se combinam em um plano, deixando um orbital remanescente,  $p_z$  perpendicular a eles, conforme mostra a Figura 2.7. A sobreposição de dois orbitais  $p_z$  adjacentes forma a ligação  $\pi$  que é mais fraca do que a ligação  $\sigma$ , pois os elétrons da ligação  $\pi$  não são localizados entre dois átomos de carbono, eles se estendem por toda a região da molécula [32].



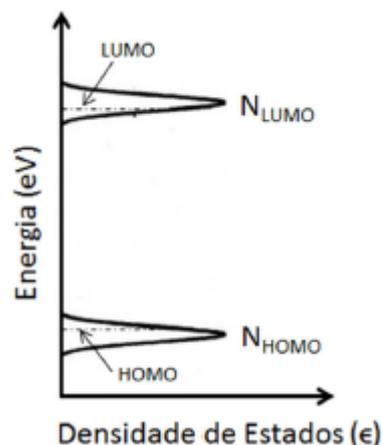
**Figura 2.7** - Ligação dupla entre dois átomos de carbono (C). Os orbitais híbridos  $sp^2$  se sobrepõem frontalmente para a formação de uma ligação  $\sigma$  e os dois orbitais  $p_z$  formam a ligação  $\pi$  [32].

As sobreposições das funções de onda dos orbitais de forma construtiva geram o orbital ligante,  $\sigma$  ou  $\pi$ , enquanto as da forma destrutiva geram o orbital anti-ligante,  $\sigma^*$  ou  $\pi^*$ . No estado fundamental o orbital ligante está ocupado enquanto o anti-ligante está desocupado. A Figura 2.8 mostra os estados de energia para um diagrama de orbitais moleculares de uma ligação dupla entre dois carbonos. Com ele é possível observar que a diferença de energia entre os orbitais  $\sigma$  e  $\sigma^*$  é maior que para os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  [32].



**Figura 2.8** - Ligação dupla entre dois átomos de carbono. Representação de energia entre orbitais  $\sigma$  e  $\sigma^*$  e os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  [32].

Na figura 2.9 é possível observar o diagrama de densidade de estados que ilustra a localização dos orbitais ocupados e desocupados em um material semiconductor orgânico, as interações entre orbitais ocupados,  $\pi$  ligantes, equivalem à banda valência dos materiais inorgânicos, e é chamada de HOMO por ser o orbital molecular mais alto ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital – HOMO*). Já as interações entre orbitais antiligantes  $\pi^*$ , equivalem à banda de condução de materiais inorgânicos é chamada de LUMO por ser o orbital molecular mais baixo desocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital – LUMO*) em materiais orgânicos. A diferença entre o HOMO e o LUMO equivale à energia de banda proibida ( $E_g$ ) da molécula. Semicondutores orgânicos tem  $E_g$  entre 1 eV e 3 eV [33] [34], essa característica, favorece as transições eletrônicas entre  $\pi$  e  $\pi^*$  de modo que ocorram excitações ópticas, responsáveis pela absorção e emissão de luz na faixa do espectro visível [32].

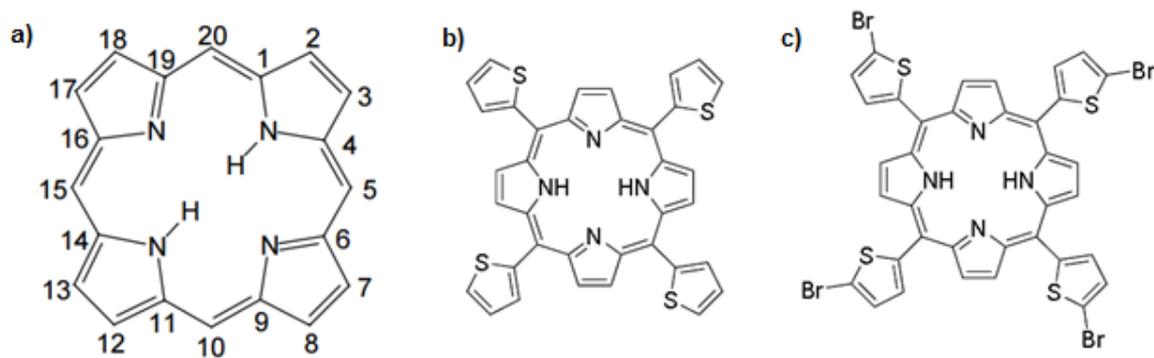


**Figura 2.9** - Diagrama de densidade de estados, ilustrando o HOMO e o LUMO de um semicondutor orgânico [35].

### Porfirinas Modificadas

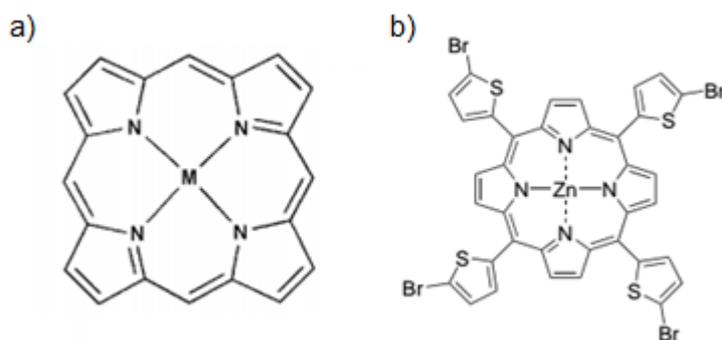
A unidade básica de uma porfirina pode ser modificada quando há uma substituição de um de seus átomos de hidrogênio periféricos (que se localizam nas posições 1-8 ou  $\alpha$ - $\delta$  conforme mostra a Figura 2.5) por grupos funcionais. Isso pode produzir alterações de seu comportamento no nível espectral, possibilitando a conjugação dos substituintes com o anel porfírico, ou alterando sua solubilidade [29].

A denominação de uma porfirina é baseada nas posições dos grupos substituintes no anel porfírico. Neste trabalho foram estudadas apenas porfirinas que possuem quatro substituintes iguais nas posições meso do anel (5, 10, 15 e 20), essas posições estão ilustradas na Figura 2.10 a) (porfirinas com substituintes nestas posições tem o prefixo tetraquis adicionados a seus nomes). Na Figura 2.10 b) e c) foram ilustradas as porfirinas que tem modificações apenas por substituições de átomos de hidrogênio do anel pirrólico mantendo no centro da porfirinas dois hidrogênios ligados a seus átomos de nitrogênio elas são chamadas de porfirina de base livre e suas nomenclaturas são respectivamente:  $H_{2,5,10,15,20}$ -tetraquis (5-tien-2il) porfirina,  $H_{2,5,10,15,20}$ -tetraquis (5-bromo-tien-2il) porfirina.



**Figura 2.10** - Estrutura de uma porfirina de base livre. a) Anel básico de uma porfirina; b) Estrutura da porfirina  $H_2(TTP)$  e c) Estrutura da porfirina  $H_2(5BrTTP)$ .

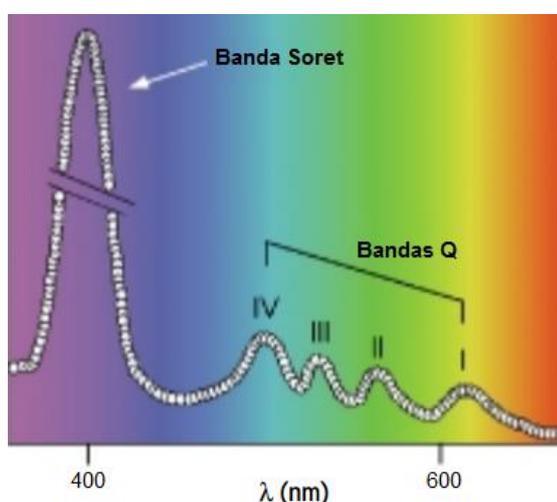
Quando ocorre uma substituição dos átomos de hidrogênio do anel central de uma porfirina por um átomo metálico como bromo, zinco, manganês entre outros, a porfirina é então denominada metaloporfirina, ou porfirina de base metálica. A Figura 2.11 a) ilustra a estrutura química básica de uma porfirina de base metálica e a Figura 2.11 b), está ilustrada a Zn,5,10,15,20-tetraquis (5-bromo-tien-2il) porfirina, que foi utilizada neste trabalho.



**Figura 2.11** - a) Estrutura básica de uma porfirina de base metálica (metaloporfirina); b) Estrutura da metaloporfirina  $Zn(5BrTTP)$ .

Uma característica comum aos materiais pertencentes à classe das porfirinas, é que as transições eletrônicas que ocorrem devido às ligações duplas do anel tetrapirrólico dão origem a uma banda de absorção intensa denominada Banda

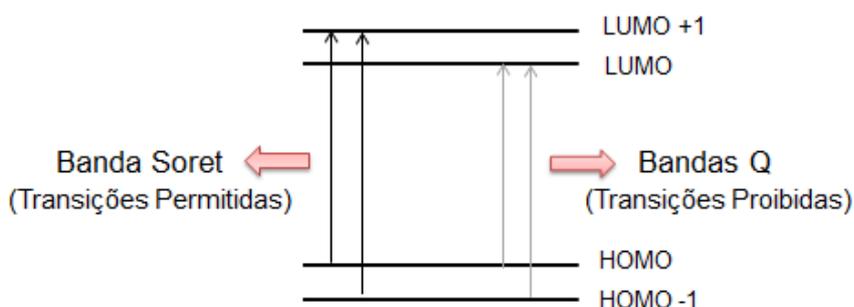
Soret, e a bandas de absorção menos intensas, denominadas bandas Q, a Figura 2.12 ilustra essas bandas no espectro de absorção Ultravioleta e Visível. A banda de Sorret é caracterizada por sua absorção intensa na faixa de 400 a 500 nm de comprimento de onda. Enquanto as bandas Q estão localizadas na faixa de 500 a 750 nm de comprimento de onda. As porfirinas de base livre sempre apresentam quatro bandas Q, enquanto as porfirinas de base metálica podem apresentar uma menor quantidade de bandas Q devido à possibilidade de interações entre os elétrons  $\pi$  do anel pirrólico com os elétrons do átomo central possibilitando a sobreposição de algumas das bandas Q [36].



**Figura 2.12** - Espectro de absorção de uma porfirina de base livre ilustrando a Banda Sorret e as bandas Q [37].

Gouterman e colaboradores [36] explicam a formação da banda Sorret e das bandas Q tratando as transições eletrônicas que ocorrem em uma porfirina a partir de um modelo de quatro orbitais, onde as alterações de intensidade entre as bandas e suas localizações estão relacionadas com os dois orbitais mais altos ocupados (HOMO) e os dois orbitais mais baixos desocupados (LUMO). Em seu modelo, Gouterman considera o centro da porfirina como um polieno cíclico ideal distorcido pela presença de 4 átomos de nitrogênio, de modo que a simetria neste caso seja reduzida. As transições eletrônicas possíveis a partir da combinação linear entre os quatro orbitais (2 HOMOs e 2 LUMOs) estão ilustradas na Figura 2.13 e dão origem a Banda Soret, que é proveniente das transições permitidas que conservam o momento angular do sistema quando os elétrons são excitados, este é o caso mais favorável por isso mais elétrons participam destas transições o que dá origem a maior absorção de fótons com energia capaz de promover estas transições. As

Bandas Q são provenientes das transições proibidas, menos favoráveis, pois neste caso não há conservação do momento angular do sistema, desse modo menos elétrons efetuam essas transições e por consequência a absorção fótons com energia suficiente para promover estas transições é menos intensa.



**Figura 2.13** - Esquema simplificado da combinação linear entre as transições eletrônicas possíveis considerando o modelo de 4 orbitais de Gouterman.

## 2.2.4 Fullerenos

O material utilizado como material aceitador de elétrons neste trabalho foi o fulereno  $C_{60}$ . Esse fulereno foi descoberto em 1985 acidentalmente por Kroto, et al [38], durante uma pesquisa que tentava simular as condições de nucleação dos átomos de carbono de estrelas vermelhas gigantes. Foi denominado como *buckminsterfullerene*  $C_{60}$ , e popularmente é conhecido como fulereno  $C_{60}$ . Sua estabilidade química e estrutural faz com que ele seja considerado o terceiro alótropo do carbono [39]. Ele possui uma forma geométrica icosaédrica composta por 32 faces, sendo que 20 são hexagonais e ligam-se por 12 faces pentagonais. Os átomos de carbono situam-se nos vértices do icosaedro, com formato semelhante ao de uma bola de futebol, conforme pode ser visto na Figura 2.14, tem diâmetro de aproximadamente 10 Å. O fulereno  $C_{60}$  apresenta muitas propriedades importantes: é um sólido orgânico molecular, semiconductor em sua forma pura, podendo ter caráter metálico dependendo da temperatura e do grau de dopagem [40].



**Figura 2.14** - Estrutura molecular da molécula  $C_{60}$  [41].

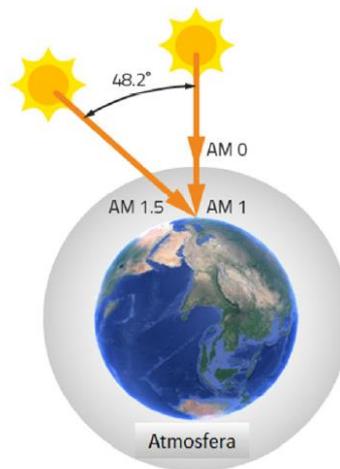
A utilização de fulerenos em sistemas polímeros/fulerenos para aplicação em dispositivos fotovoltaicos em heterojunção ocorre porque a utilização de pequenas quantidades em um desses sistemas melhora a fotocondutividade e as propriedades as propriedades ópticas do sistema [42], [43] e [44].

### **2.3 Caracterização de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos**

A caracterização de um dispositivos é importante para subsidiar o estudo de suas propriedades ópticas e elétricas. Os itens a seguir explicam quais são os principais parâmetros fotovoltaicos e como eles.

#### **2.3.1 Radiação Solar**

Um parâmetro importante para a caracterização de dispositivos fotovoltaicos é a radiação solar, sabemos que sua incidência em diferentes lugares da Terra varia dependendo das condições ambientais, do clima e da posição do receptor. Afim de padronizar as medidas feitas em laboratório, utiliza-se um filtro de espectro óptico de massa de ar, conhecido como AM (*Air Mass*). Utiliza-se o AM 1.5 como padrão, e ajusta-se a intensidade luminosa média para  $100 \text{ mW/cm}^2$ , equivalente a 1 sol. Esse filtro simula a entrada da luz solar na Terra com um ângulo de incidência igual de  $48,2^\circ$  em relação à incidência direta [45], a Figura 2.15 ilustra os filtros AM 1.5, AM 1 e AM 0, nela é possível observar a relação entre a posição do sol e da Terra com respeito a esses três filtros.



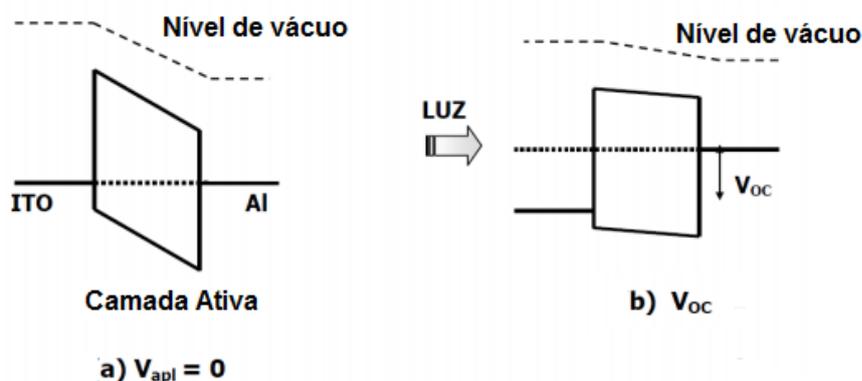
**Figura 2.15** - Filtros de espectro óptico AM 0, AM 1 e AM 1.5. Figura extraída do site: <http://www.eternalsun.com/technology/aaa-accuracy/>.

### 2.3.2 Densidade de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ) e Tensão de circuito aberto

#### $V_{oc}$

A densidade de corrente ( $J$ ) é definida como a razão entre a corrente do circuito ( $I$ ) por unidade de área ( $A$ ). O valor da densidade de corrente obtido sob iluminação e sem aplicação de tensão ( $V = 0$  V) é definido como densidade de corrente de curto circuito  $J_{sc}$ . A  $J_{sc}$  está diretamente ligada a eficiência de conversão de fótons e a mobilidade de carga dos materiais.

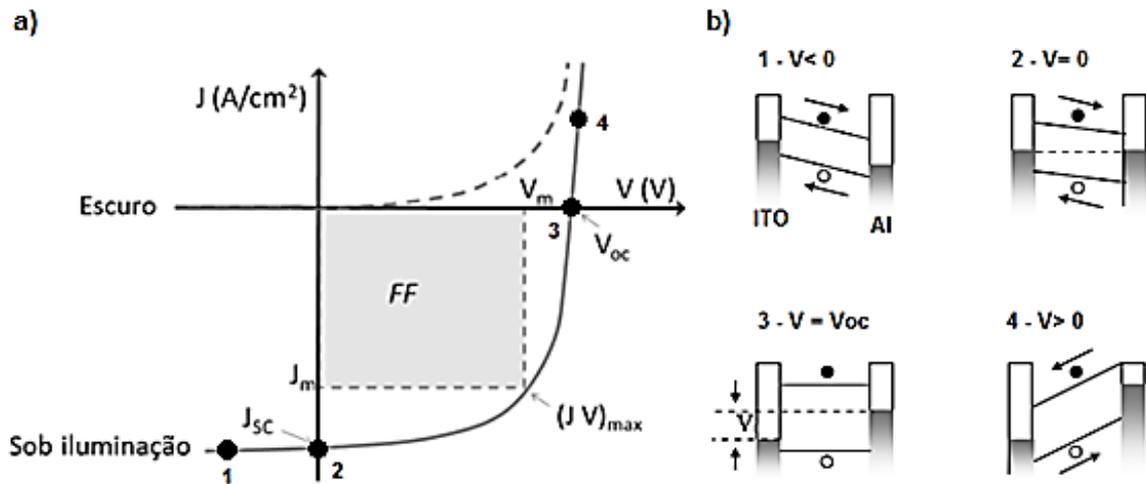
A tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) é uma característica intrínseca do dispositivo e  $V_{oc}$  é obtida a partir da interação que ocorre entre os eletrodos e a camada ativa. Quando é aplicada uma tensão externa ao dispositivo, a diferença de função trabalho dos materiais desencadeia trocas de portadores de cargas até que os dois atinjam o equilíbrio. Nesse caso há também um nivelamento da Energia de Fermi dos eletrodos criando um campo elétrico em seu interior. Sob iluminação, após a dissociação do éxciton, as cargas são transportadas aos eletrodos seguindo o campo interno. Isso faz com que o potencial químico do eletrodo de menor função trabalho (Al) aumente, enquanto a energia de Fermi do eletrodo de maior função trabalho (ITO) diminui, quase atingindo a condição de banda plana, criando uma diferença de potencial, definida como a tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ). A Figura 2.16 ilustra a situação descrita.



**Figura 2.16** - Esquema ilustrativo de um dispositivo fotovoltaico com estrutura ITO/camada\_ativa/Al. a) na ausência de iluminação com o alinhamento dos níveis de Fermi e b) sob iluminação, ilustrando a tensão de circuito aberto. Adaptada [46].

### 2.3.3 Curvas características J- V

As curvas características J-V ilustram a resposta elétrica dos dispositivos fotovoltaicos. Na Figura 2.17 a) é possível observar o comportamento de um dispositivo hipotético sob iluminação e na ausência de luz. A curva obtida na ausência de luz é denominada curva no escuro, ela é semelhante a curva de um diodo retificador, de modo que apresenta resposta de corrente elétrica apenas quando há aplicação de tensão direta no dispositivo. Sob iluminação a curva é deslocada para os quadrantes de  $J < 0$ , pois a absorção dos fótons provenientes da radiação promovem a produção de pares elétron-buracos que geram uma corrente contrária à corrente de escuro, e a contribuição desses pares para corrente é importante e é responsável pelo deslocamento da curva. No item b) da mesma figura temos o comportamento da curva sob iluminação, representado em diagramas de níveis de energia, a inclinação das bandas representam campos elétricos homogêneos que direcionam as cargas já dissociadas aos eletrodos nas seguintes situações: 1. Situação em que o dispositivo recebe tensão negativa; 2. Situação em que não há tensão aplicada ao dispositivo, ou seja,  $V = 0$ , neste caso obtém-se o  $J_{SC}$ ; 3. A tensão aplicada é igual ao  $V_{oc}$ ; 4. A tensão aplicada é maior que o  $V_{oc}$  [46].



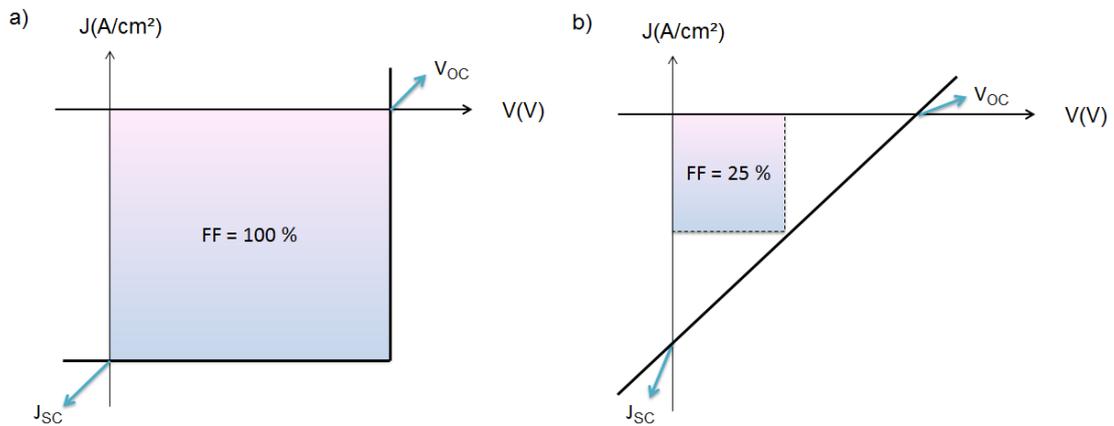
**Figura 2.17** - a) Curva característica J - V para um dispositivo fotovoltaico. Adaptada da referência [35]; b) Esquema das situações 1, 2, 3 e 4 em diagramas de energia [46].

### 2.3.4 Fator de Preenchimento (FF)

O Fator de Preenchimento (FF) é a razão entre a potência máxima ( $J_m \cdot V_m$ ) e a potência nominal obtida pelo dispositivo ( $V_{oc} \cdot J_{sc}$ ) [45]. Sua representação esquemática pode ser vista na Figura 2.17 a), e matematicamente é expresso pela Equação 1.

$$FF = \frac{(J V)_{\text{máx}}}{J_{sc} V_{oc}} \quad \text{Eq. 1}$$

O valor do FF depende da forma da curva J-V sob iluminação, conforme mostra a Figura 2.18, para um dispositivo ideal, sem perdas por recombinação ou dissipação de energia, a potência máxima que o dispositivo pode obter é o produto entre a  $J_{sc}$  e a  $V_{oc}$ , neste caso FF deve ser igual a 1 ou 100%, (item a) da Figura 2.18). Quando consideramos um dispositivo real, em que a existência de resistências internas leva ao aumento da resistência em série do dispositivo, pode-se chegar ao caso em que a célula comporta-se como um resistor e apresenta uma relação linear entre a corrente e a tensão aplicada. Neste caso, o FF é igual a 0,25 ou 25%, item b) da Figura 2.18.



**Figura 2.18** - a) Fator de preenchimento em um dispositivo ideal; b) Fator de preenchimento em um dispositivo resistivo.

### 2.3.5 Eficiência de Conversão de Potência ( $\eta$ )

A eficiência de conversão de potência é dada pela razão entre a potência elétrica máxima gerada pela célula ( $P$ ) pela potência de luz incidente ( $P_{in}$ ), sendo possível calcular  $\eta$  pela Equação 2:

$$\eta = \frac{P}{P_{in}} = \frac{(JV)_{\max}}{I_0} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde,  $I_0$  é a intensidade da luz incidente no dispositivo. É possível também escrever  $\eta$  em termos de FF:

$$\eta = FF \frac{J_{sc} V_{oc}}{I_0} \quad \text{Eq. 3}$$

### 2.3.6 Eficiência Quântica Externa (IPCE)

A Eficiência quântica externa é chamada também de IPCE devido ao nome atribuído para a grandeza na língua inglesa: *Incident Photon Converted in Electron Efficiency*. O IPCE pode ser considerado o espectro dinâmico do dispositivo. Esse

parâmetro é obtido através da resposta elétrica que o dispositivo dá sob iluminação monocromática, sem tensão aplicada [24]. Neste trabalho, essa medida foi realizada para comprimentos de onda entre 300 nm e 800 nm. A partir dessas medidas se obtém o espectro de IPCE, que é calculado pela razão entre o número de portadores de carga ( $N_c$ ) que contribuem para a fotocorrente e o número de fótons ( $N_f$ ) que incidiram na camada fotossensível para cada comprimento de onda, sendo que:

$$N_c = \frac{J_{sc}}{q} \quad \text{e} \quad N_f = \frac{I_\lambda}{hc/\lambda} \quad \text{Eq. 4 e 5}$$

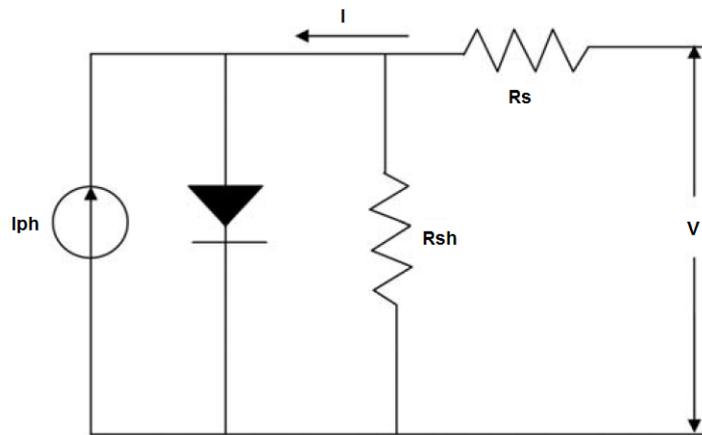
Onde  $q$  é a carga elétrica fundamental,  $I_\lambda$  é a intensidade da luz incidente,  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo e  $\lambda$  é o comprimento de onda incidente. Dessa forma, o IPCE pode ser calculado da seguinte maneira:

$$IPCE = \frac{N_c}{N_f} = \frac{J_{sc}}{q} \frac{hc}{I_\lambda \lambda} = \frac{1240 J_{sc}}{I_\lambda \lambda} \quad \text{Eq. 6}$$

Onde, o valor de  $J_{sc}$  deve ser dado em  $\mu A/cm^2$ ,  $I_\lambda$  em  $W/m^2$  e  $\lambda$  em nm para obter o valor do IPCE em porcentagem.

### 2.3.7 Diagrama de Circuito Equivalente (DCE) para Dispositivos Fotovoltaicos

Os diagramas de Circuito Equivalente (DCE) são utilizados para descrever o comportamento elétrico através da análise da corrente ( $I$ ) e da tensão elétrica ( $V$ ) de dispositivos fotovoltaicos. A Figura 2.19 mostra o DCE para uma célula solar sob iluminação, o diagrama mostrado é baseado no circuito equivalente de uma célula solar [47]:



**Figura 2.19** - DCE para uma célula solar. Componentes do circuito: fonte de fotocorrente  $I_{ph}$ , gerada pela luz incidente, um diodo que responde pela dependência não-linear com a tensão, um resistor em série  $R_s$  e um resistor em paralelo  $R_{sh}$  [48].

Para a análise do DCE devem-se levar em consideração os seguintes processos [49]:

- A foto-corrente  $I_{ph}$ , representa o número de cargas dissociadas por intervalo de tempo logo após a geração dos éxcitons, antes de qualquer recombinação. Neste modelo de DCE, assume-se ainda que  $I_{ph}$  seja independente da tensão aplicada.
- O diodo é responsável pela forma não linear das curvas I-V. A curva I-V de um dispositivo fotovoltaico ideal tem  $R_s = 0 \Omega$  e  $R_{sh} = \infty \Omega$ .
- O resistor em paralelo  $R_{sh}$  está associado a perdas devido à recombinação das cargas em centros de dissociação e armadilhas de portadores de cargas.
- O resistor em série  $R_s$  está relacionado às propriedades de transporte de cargas para os eletrodos de modo que os valores mais altos de mobilidade de portadores de cargas ocorrem para valores baixos de  $R_s$ . A distância percorrida pelas cargas influencia no valor de  $R_s$ . Então quanto maior for a espessura da camada fotossensível, maior  $R_s$  o dispositivo terá. A resistência em série é responsável pela perda de energia em forma de calor nos contatos elétricos e no interior do dispositivo e por esse motivo ela dá origem ao aspecto linear das curvas I-V, pois quando  $R_s$  é alta o valor do FF é reduzido.

Baseando-se no diagrama de circuito equivalente, é possível fazer ajustes das curvas I-V afim de obter os valores da  $R_s$  e  $R_{sh}$ .

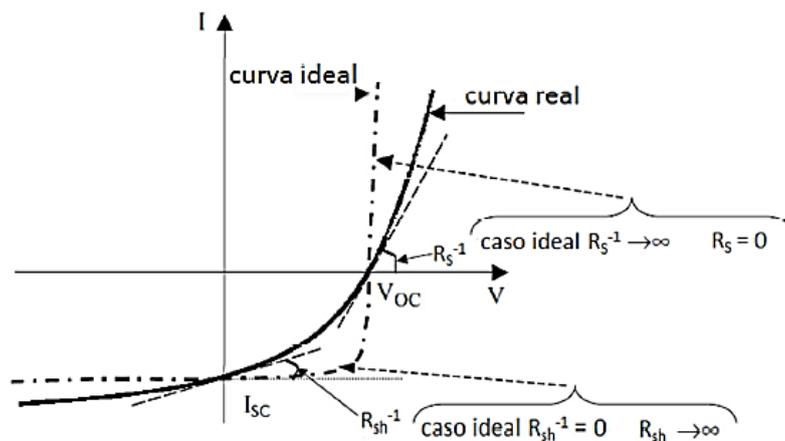
A  $R_{sh}$  pode ser obtida quando a tensão aplicada é próxima de zero, dessa forma o diodo permanece bloqueado. Assim, assumindo que  $R_s \ll R_{sh}$ ,  $R_{sh}$  então é dada pelo inverso do coeficiente angular da curva I-V:

$$R_{sh}(V \approx 0) = \left(\frac{dI}{dV}\right)^{-1} \quad \text{Eq. 7}$$

Quando a tensão aplicada é alta, o diodo conduz, então a  $R_{sh}$  pode ser negligenciada e a  $R_s$  é dada pelo inverso do coeficiente angular da curva I-V:

$$R_s(V = V_{oc}) = \left(\frac{dI}{dV}\right)^{-1} \quad \text{Eq. 8}$$

A Figura 2.20 mostra uma curva I-V ideal para um dispositivo fotovoltaico, para este caso é necessário que o dispositivo tenha os valores de FF, de  $J_{sc}$  e de  $V_{oc}$  e  $R_{sh}$  altos, enquanto o valor de  $R_s$  deve ser baixo.



**Figura 2.20** - Representação da curva I-V para o ideal e para o caso real sob influência das resistências  $R_s$  e  $R_{sh}$  do circuito [50].

Visto isso, temos aqui que a proposta do trabalho vai de encontro com a necessidade de se estudar dispositivos que utilizam porfirinas modificadas como material doador de elétrons, visando melhorar a eficiência de conversão de luz em energia elétrica.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS DE MEDIDAS

Este capítulo descreve os materiais que foram utilizados na construção dos dispositivos e os procedimentos experimentais utilizados para suas caracterizações.

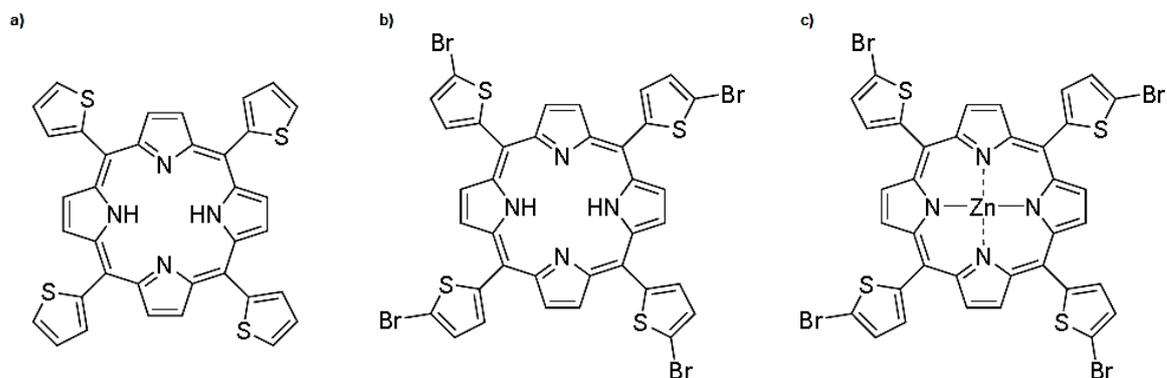
#### 3.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais: vidro, como substrato transparente; ITO (Delta Technologies), como eletrodo transparente; PEDOT: PSS (da marca Sigma Aldrich), para modificar a função trabalho do eletrodo coletor de buracos; porfirinas modificadas ( $H_2(TTP)$ ,  $H_2(5BrTTP)$  e  $Zn(5BrTTP)$ ), como material doador de elétrons; o fulereno  $C_{60}$  (da marca SES Research), como material aceitador de elétrons e Al como eletrodo metálico.

##### 3.1.1 Porfirinas modificadas: $H_2(TTP)$ , $H_2(5BrTTP)$ e $Zn(5BrTTP)$

As porfirinas modificadas foram sintetizadas no KTH/CH, Instituto Real de Tecnologia, no Departamento de Química, em Estocolmo na Suécia, por Fredrik von Kieseritzky em seu trabalho de doutorado [51].

Na Figura 3.1 é possível observar a estrutura química das três porfirinas modificadas. A  $H_2(TTP)$  é uma porfirina modificada que possui base orgânica e forma-se quando o anel tetrapirrólico liga-se a quatro grupos de tiofeno nas posições 5,10,15 e 20. Ela é pouco solúvel em solventes orgânicos [14] [52] o preparo da solução utilizando este material demanda pelo menos 3h de agitação magnética. A  $H_2(5BrTTP)$  é uma modificação da  $H_2(TTP)$  ela também possui base orgânica e forma-se quando os quatro átomos de bromo (Br) são inseridos na posição 5 de cada um dos anéis de tiofeno, sua solubilidade em solventes orgânicos é boa, a preparação da solução utilizando este material demanda cerca de 5 a 10 minutos de agitação mecânica. Por fim, a porfirina  $Zn(5BrTTP)$  é uma porfirina de base metálica que se forma quando um átomo de zinco (Zn) é adicionado a base da porfirina  $H_2(5BrTTP)$ , o átomo de zinco adicionado ao centro do anel pirrólico pode funcionar como grupo coordenante facilitando a formação de dímeros, trímeros ou até polímeros dependendo das combinações e da concentração [53] [54].



**Figura 3.1** - Estrutura química das porfirinas a)  $H_2(TTP)$ ; b)  $H_2(5BrTTP)$  e c)  $Zn5BrTTP$ .

## 3.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS DE MEDIDAS

### 3.2.1 Voltametria Cíclica

O HOMO e o LUMO das porfirinas, que serão apresentados no Capítulo 4, foram determinados a partir de medidas de Voltametria Cíclica (VC) realizadas na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ), por colaboradores do grupo de pesquisa do Prof. Dr. Marco Cremona do Departamento de Física da mesma universidade.

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica importante empregada na observação e no acompanhamento de reações envolvendo produtos formados nos eletrodos. Na VC, em primeiro lugar a varredura de potencial é feita em uma direção e, em seguida, na outra, enquanto a corrente é medida. Um experimento envolvendo VC pode empregar um ciclo inteiro, um ciclo parcial ou ainda vários ciclos [55]. A medida é feita por três eletrodos: um de trabalho, um de referência e um contraeletrodo, todos imersos em uma solução condutora, conforme ilustra a Figura 3. 2.

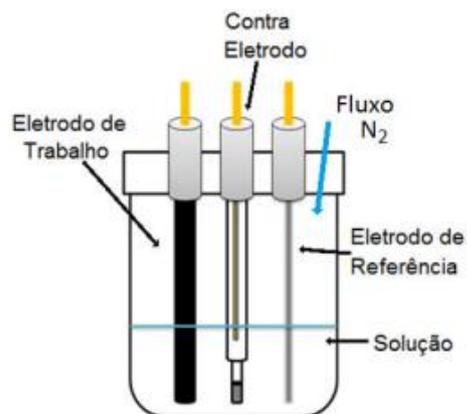


Figura 3.2 - Esquema dos eletrodos na célula eletrolítica [56].

Aplica-se uma diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho e o contra-eletrodo, a corrente resultante é monitorada. No circuito elétrico formado pelos dois eletrodos não há corrente até que se atinja o potencial de ionização do material que compõe o eletrodo de trabalho. Quando ele é atingido, ocorre a reação de oxidação, na qual elétrons são removidos das ligações moleculares, formando íons. Na reação de redução, os íons se aglomeram nos eletrodos. Os potenciais de oxidação e redução estão associados às densidades de estados das bandas de valência e condução e a energia de banda proibida, de modo que o material passa a oxidar ou reduzir na mesma faixa de energia dos estados da banda de valência e da banda de condução, conforme pode ser observado na Figura 3.3 [40].

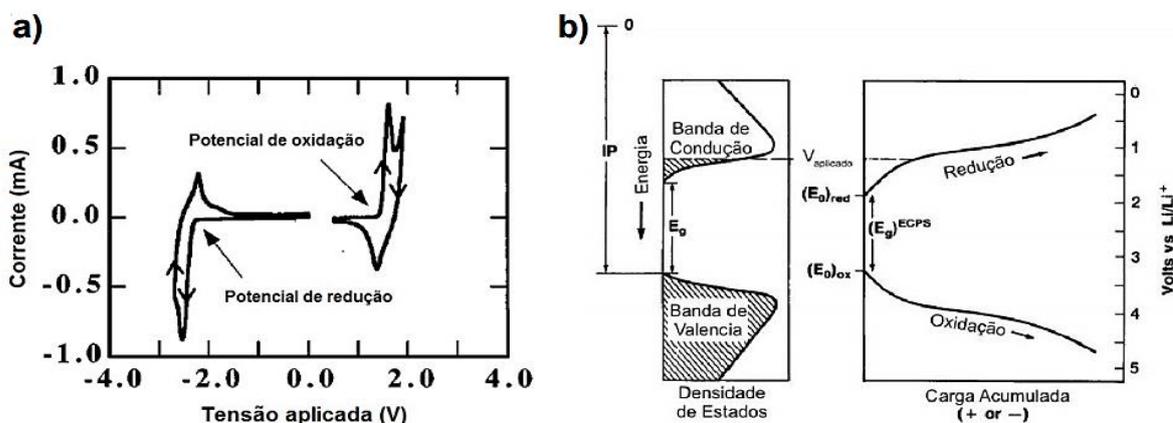
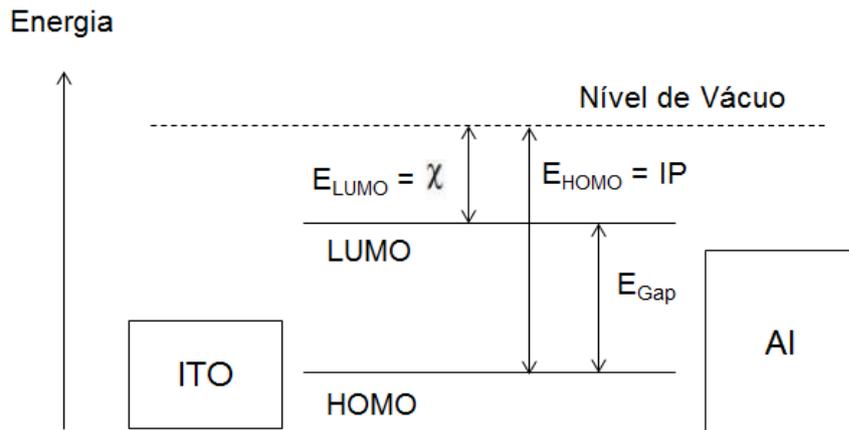


Figura 3.3 - a) Voltamograma típico indicando os potenciais de oxidação e de redução de um material; b) relação entre a densidade de estados e o potencial de oxidação e redução de um material [40].

Os valores dos níveis HOMO e LUMO estão relacionados, respectivamente, aos valores dos parâmetros eletroquímicos: do potencial de ionização (IP), obtido devido a reação de oxidação; e a afinidade eletrônica ( $\chi$ ), obtida devido a reação de redução. A diferença entre  $E_{\text{HOMO}}$  e  $E_{\text{LUMO}}$  fornece o valor do gap  $E_g$ , que está associado às transições ópticas e às propriedades elétricas intrínsecas do material em questão [57], como pode ser visto na Figura 3.4:



**Figura 3.4** - Diagrama de bandas para uma estrutura metal/orgânico/metal.

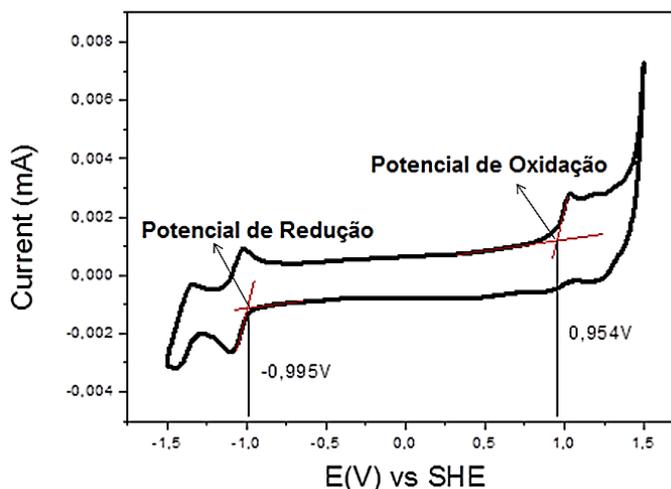
O valor do potencial de ionização do eletrodo de referência ( $E_R$ ) está diretamente relacionado ao valor do potencial para o eletrodo padrão de hidrogênio  $E_{\text{SHE}}$  (SHE, *Standard Hydrogen Electrode*), sendo:

$$E_R = E_{\text{SHE}} - 0,2 \text{ eV} \quad \text{e} \quad E_{\text{SHE}} = E_{\text{VAC}} + 4,6 \text{ eV} \quad \text{Eq. 9 e 10}$$

Onde:  $E_R$  é o potencial de ionização do eletrodo de referência,  $E_{\text{SHE}}$  é o potencial do eletrodo padrão de hidrogênio e  $E_{\text{vac}}$  é o potencial de vácuo, então:

$$E_R = E_{\text{VAC}} + 4,4 \text{ eV} \quad \text{Eq. 11}$$

O potencial de oxidação com relação ao eletrodo de referência,  $E_{ox}$ , é obtido pelas curvas de voltametria, e corresponde ao valor do potencial no início da reação de oxidação, Figura 3.5, e  $e$  é a carga elementar.



**Figura 3.5** - Potencial de oxidação e o potencial de redução em um voltamograma com relação ao potencial de ionização do hidrogênio.

Então,  $E_{HOMO}$  é calculada pela relação abaixo:

$$E_{HOMO} = E_{VAC} + 4,4 \text{ eV} + E_{OX} \quad \text{Eq. 12}$$

Para determinar o  $E_{HOMO}$  para das porfirinas, considerou-se  $E_{VAC} = 0$  e foi introduzido na Equação 13 um fator de correção relativo a calibração do sistema, esse valor relaciona o valor da referência literária para o eletrodo de Ferroceno (0,40eV) com o valor obtido para o sistema quando é feita uma medida para uma solução de ferroceno. O fator de correção é dado por:

$$\Delta V_{REF} = V_{literatura} - V_{medido} \quad \text{Eq. 13}$$

Dessa Forma, a Equação 12, pode ser reescrita de modo que:

$$E_{HOMO} = - (4,4 \text{ eV} + E_{OX} - e \cdot \Delta V_{REF}) \quad \text{Eq. 14}$$

A energia do orbital molecular mais baixo desocupado,  $E_{LUMO}$ , é calculada de forma similar a  $E_{HOMO}$ , e é mostrada na Equação 15:

$$E_{LUMO} = - (4,4 \text{ eV} + E_{RED} - e \cdot \Delta V_{REF}) \quad \text{Eq. 15}$$

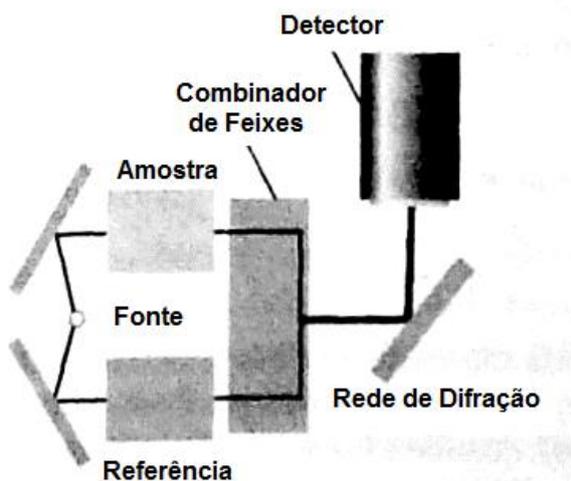
Onde  $E_{RED}$  é obtido pelas curvas de voltametria, e corresponde ao valor do potencial no início da reação de redução (mostrado na figura 3.5) e  $e$  é a carga elementar.

### 3.2.3 Absorção Ultravioleta e Visível (Uv-Vis)

Para cada uma das moléculas foi preparada uma solução de concentração igual a 2 mg/ml em Orto-Diclorobenzeno (ODCLB). As soluções foram depositadas sobre substrato de vidro pelo método de centrifugação (*spin coating*) com velocidade de rotação de 1500 rpm durante 80 segundos a fim de formar um filme fino sobre o substrato para fazer as medidas de absorção posteriormente o filme foi tratado a 100 °C e foram feitas as medidas novamente. Para estas medidas foi utilizado um espectrofotômetro modelo Shimadzu UV-Vis NIR2101 localizado no laboratório do Grupo de Química de Materiais (GQM) no Departamento de Química da UFPR.

A técnica de espectroscopia Uv-Vis baseia-se na interação entre matéria e energia. Essa técnica pode fornecer um espectro da absorbância em função do comprimento de onda para uma determinada amostra que interage com radiações de comprimento de onda entre 200 e 800 nm. O princípio básico de funcionamento do equipamento está baseado no fato de que quando um feixe de luz incide sobre um material ele fornece energia, estimulando simultaneamente a absorção e a emissão do material em uma determinada frequência. O detector mede a diferença

entre esses dois processos, essa diferença é chamada de absorção líquida. Os detectores em geral utilizam técnicas de Transformada de Fourier para detecção e análise da radiação recebida, de modo que quando o equipamento recebe o sinal da amostra a transformada decompõe o sinal para formar o espectro [58] [59]. A Figura 3.6 mostra um esquema de um espectrofotômetro de absorção Uv-Vis.

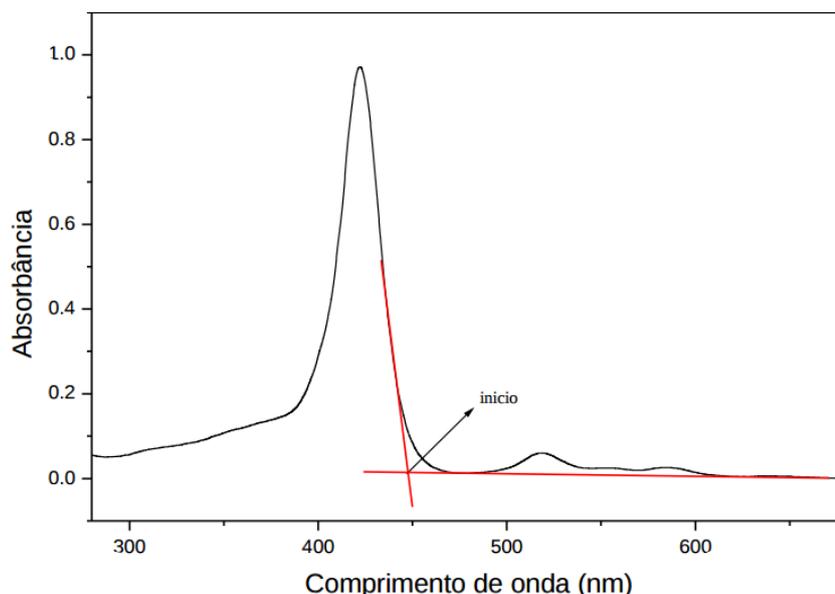


**Figura 3.6** - Esquema geral de uma espectrofotômetro de UV-Vis [58].

A Figura 3.7 ilustra o espectro de absorção de uma porfirina, é possível calcular a  $E_{\text{gap óptico}}$  a partir deste espectro considerando que durante a absorção os elétrons são excitados e migram para estados desocupados disponíveis, o menor valor de energia onde ocorre a absorção, em princípio, corresponde a  $E_{\text{gap óptico}}$  do material, que passa a oxidar ou a reduzir na mesma faixa de energia dos estados da banda de valência ou condução, ou seja, na faixa de energia em que existe estado disponível [60]. A extrapolação de uma reta traçada tangente à curva de absorbância até o eixo do comprimento dá subsídios para calcular  $E_{\text{gap óptico}}$  [61], utilizando a Equação 16:

$$E_{\text{gap óptico}} = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad \text{Equação 16}$$

Onde,  $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  e  $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m/s}$  sendo que  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1 \text{ eV}$ .

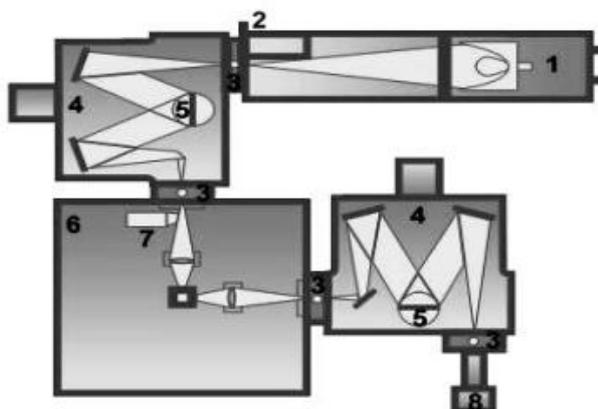


**Figura 3.7** - Espectro de Absorção de uma porfirina [61].

### 3.3.4 Fotoluminescência (PL)

Os espectros de emissão foram obtidos a partir dos mesmos filmes finos utilizados para as medidas de absorção, cujo procedimento experimental de confecção está descrito na seção anterior. Para estas medidas, foi utilizado o equipamento Fluorog® - 3 espectrofluorômetro, do Grupo de Dispositivos Nanoestruturados, DINE do Departamento de Física da UFPR. A medida de fotoluminescência realizada por este equipamento é feita utilizando uma lâmpada como fonte de emissão de fótons e antes de atingir a amostra o feixe de luz produzido por ela é filtrado de modo que apenas um comprimento de onda chegue a amostra, excitando-a. A resposta dada pela amostra para a excitação em um comprimento de onda fixo é chamada emissão, ou radiação resultante. Esta é enviada para o detector que gera o espectro de emissão da amostra onde é possível ver a variação de sua intensidade em função do comprimento de onda [62].

Neste trabalho todos, os espectros de emissão foram obtidos utilizando 420 nm como comprimento de onda de excitação, esse valor foi definido como padrão por estar dentro do pico de absorção e minimizar as interferências do espectro de emissão da lâmpada durante a medida. A emissão foi monitorada na faixa de 600 a 800nm. A Figura 3.8 mostra um esquema didático de um fluorímetro.

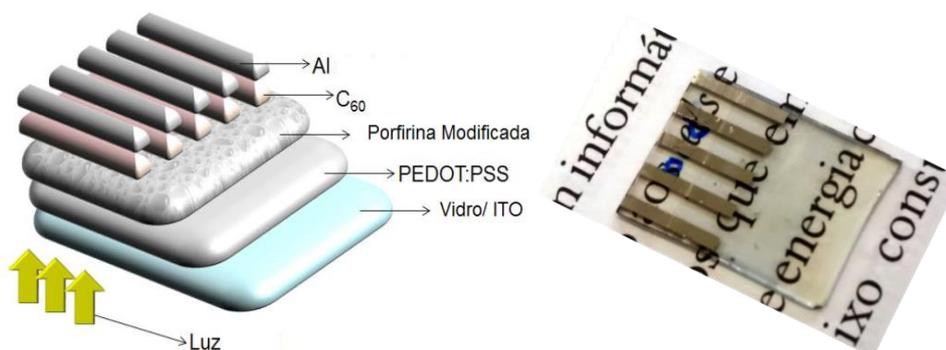


**Figura 3.8** - Esquema de um fluorímetro. O sistema é composto por: 1 - lâmpada de Xe; 2 - ajuste da fenda; 3- shutter; 4 e 5 – módulo monocromadores; 6 - compartimento da amostra; 7 - lentes para focalização 8 - fotomultiplicador [57].

### 3.2.5 Caracterizações elétricas e morfológicas dos dispositivos

Para realizar as caracterizações elétricas e morfológicas foram feitos dispositivos que utilizavam como eletrodo transparente um filme fino de ITO depositado sobre substrato de vidro, sobre esse eletrodo foi depositado PEDOT:PSS por centrifugação, com dois ciclos, o primeiro com velocidade de rotação de 1000 rpm por 60 segundos e o segundo com velocidade angular de 3000 rpm por 80 segundos. A parte doadora de elétrons da camada ativa também foi depositada por centrifugação com velocidade angular de 1500 rpm durante 80 segundos, utilizando para cada dispositivo uma das porfirinas modificadas diluídas em solução de ODCLB com concentração de 2 mg/ml (foram confeccionados e estudados dispositivos em que a secagem desta camada ocorreu sem tratamento térmico e dispositivos em que a secagem ocorreu com temperatura de 100 °C em atmosfera inerte durante 15 minutos). A camada aceitadora de elétrons e o eletrodo metálico foram obtidos pela evaporação de 24nm do fulereno C<sub>60</sub> e de aproximadamente 100 nm de alumínio (Al), após a evaporação destas camadas foi realizado um tratamento térmico do dispositivo a 70 °C em atmosfera inerte, por cerca de 5 minutos. A estrutura dos dispositivos compostos por vidro/ITO/Pedot:PSS/Porfirina Modificada/C<sub>60</sub>/Al está

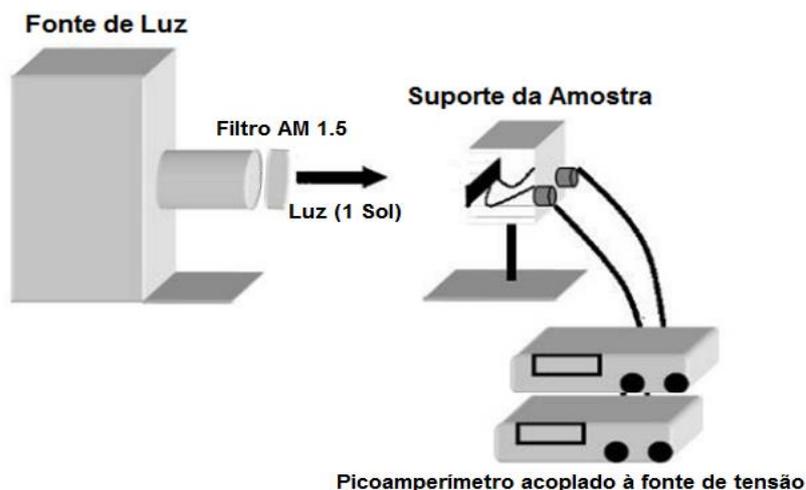
ilustrada na Figura 3.9 a) e a imagem de um dos dispositivos confeccionados está ilustrada na Figura 3.9 b).



**Figura 3.9** - a) Dispositivo em heterojunção de bicamada, com estrutura ITO/PEDOT:PSS/Porfirina\_Modificada/C<sub>60</sub>/Al; b) Imagem de um dos dispositivos confeccionados durante este trabalho.

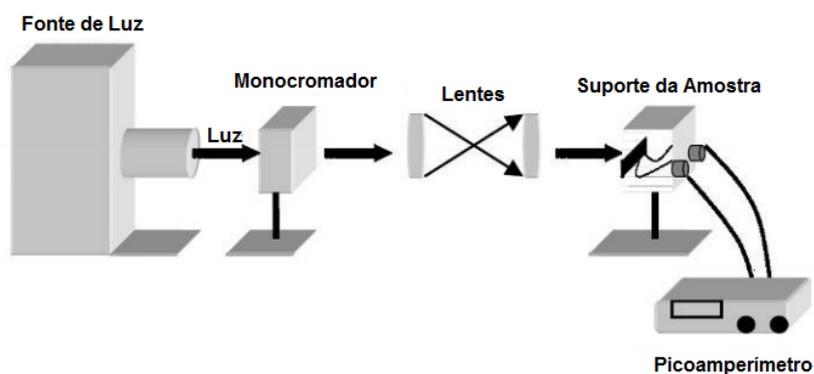
### 3.2.5.1 Curvas JxV e Eficiência Quântica Externa (IPCE)

A caracterização elétrica foi feita no Laboratório do Grupo de Dispositivos Nanoestruturados, DINE do Departamento de Física da UFPR. As medidas que permitem obter as curvas da densidade de corrente em função da tensão aplicada (curvas *J-V*) sem iluminação e sob iluminação. As curvas sob iluminação foram obtidas a partir de simulação solar utilizando uma lâmpada de xenônio Oriel 6902 com potência de 150W, um filtro de ar AM 1.5, iluminação de 1 sol (100mW/cm<sup>2</sup>), um picoamperímetro com fonte de tensão acoplada, marca Keithley e modelo 6487. A montagem do equipamento segue o esquema da Figura 3.10.



**Figura 3.10** - Esquema do sistema de medidas utilizado para a medida da corrente elétrica em função da tensão.

A medida de IPCE foi realizada utilizando o mesmo sistema de caracterização elétrica mas neste caso ao invés da luz passar pelo filtro AM 1.5 ela passa por um monocromador Oriel 77700, conforme mostra a Figura 3.11. O monocromador seleciona o comprimento de onda que irá incidir na amostra. A medida foi feita para todo o espectro visível de 300 a 800 nm e mostra a resposta na eficiência de fotoconversão para cada comprimento de onda [35] [46].



**Figura 3.11** - Esquema do sistema de medidas utilizado para a medida de IPCE [40].

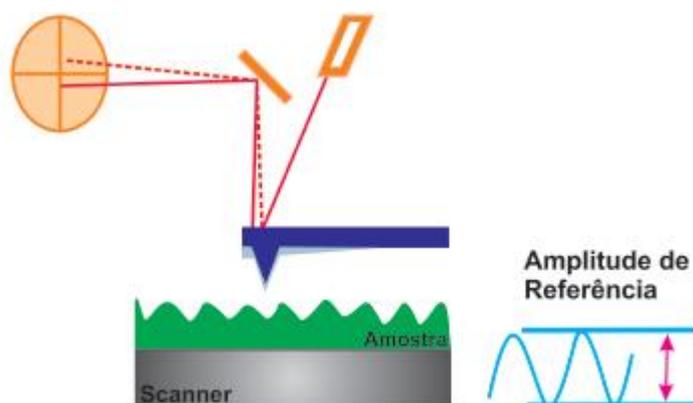
Os dados obtidos foram organizados em gráficos que ilustram as curvas características dos dispositivos e tabelas com os parâmetros fotovoltaicos para cada dispositivo construído.

### **3.2.5.2 Imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM)**

As imagens de AFM são importantes na caracterização morfológicas de dispositivos fotovoltaicos, pois contêm informações sobre a topografia, rugosidade e podem mostrar aspectos relativos a formação e organização do filme. Para este trabalho as imagens foram feitas utilizando um microscópio Shimadzu do Grupo de Química de Materiais (GQM), do Departamento de Química, modelo SPM-9700, no modo semicontato com frequência de operação em torno de 295 Hz. As imagens de 10x10  $\mu\text{m}$  e 5x5  $\mu\text{m}$  tiveram frequência de varredura 0,5 Hz e resolução 256X256 linhas, enquanto as imagens 30x30  $\mu\text{m}$  foram feitas com frequência de varredura 0,6 Hz e resolução de 512x512 linhas.

A Microscopia de Força Atômica é uma das técnicas derivadas da Microscopia de Varredura por Sonda (Scanning Probe Microscopy). Essas técnicas consistem em mapear a amostra medindo as interações de forças entre a sonda e a amostra. Basicamente, um AFM mede a força de interação entre a sonda mecânica e a amostra através da deflexão da alavanca que se localiza sobre a sonda. Quando há interação entre a sonda e a superfície da amostra, a alavanca curva-se devido a interação entre as nuvens eletrônicas dos átomos da superfície da sonda e da amostra. Neste trabalho, o modo de operação utilizado foi o modo semi-contato, ou intermitente, neste caso, a alavanca oscila próximo a sua frequência natural  $\omega$ , em uma determinada amplitude. O sistema de retroalimentação mantém a amplitude constante durante a varredura. A sonda toca a amostra a cada ciclo de oscilação, assim o sistema de retroalimentação detecta a perturbação na amplitude de oscilação devido ao contato intermitente. A imagem é gerada enquanto o sistema ajusta a separação entre a sonda e a amostra afim de manter a amplitude constante. As forças que agem na sonda durante a oscilação são: forças de Van der Waals, forças atrativas de longo alcance e forças repulsivas de curto alcance, a combinação entre elas é o que faz com que a alavanca sofra a deflexão [63]. A vantagem de utilizar esse modo de operação se dá porque não há contato constante entre a

superfície da amostra e a sonda, assim elimina-se erros associados a medida devido ao atrito.

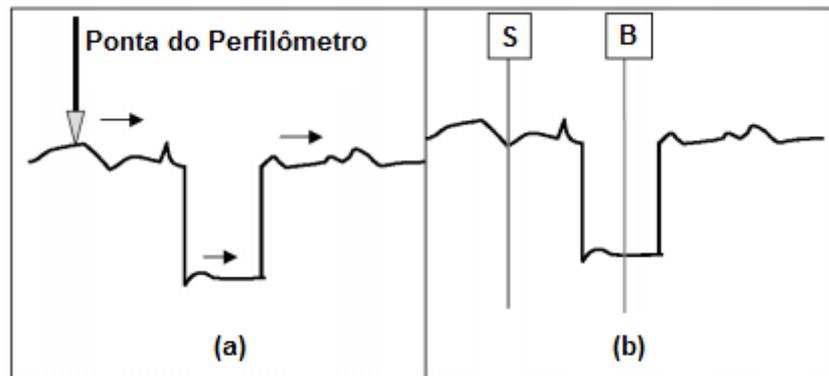


**Figura 3.12** - Esquema representando a amplitude de oscilação da sonda no modo semi-contato [63].

### 3.2.5.3 Medidas de espessura

Foram feitas medidas de espessura dos filmes da camada doadora de elétrons depositados sob substrato de vidro com um perfilômetro da marca Veeco modelo Dektak 150, no Laboratório do Grupo de Dispositivos Nanoestruturados, DINE do Departamento de Física da UFPR. O perfilômetro é constituído de uma ponta de diamante que entra em contato com a superfície do filme e traça o perfil deste em uma direção. Para fazer as medidas de espessura dos filmes da camada ativa foram utilizados os dispositivos fotovoltaicos construídos para caracterização elétrica e morfológica.

A medida foi realizada em uma região onde havia sido depositado apenas o filme da camada ativa. Nela são feitos vários riscos com auxílio de um palito de dentes. O risco deve remover todo o filme localizado nessa região, em seguida utiliza-se o microscópio óptico acoplado ao equipamento para localizar cada risco e determinar a região onde será feita a medida. A ponta deve passar por uma linha transversal ao risco de forma que percorra regiões da amostra com e sem filme, a diferença de altura entre a região com filme e a região do risco é correspondente a espessura do filme (Figura 3.13). A medida é feita várias vezes para um mesmo filme com riscos em posições diferentes, a fim de se obter uma espessura média.



**Figura 3.13** - Esquema de medição de espessura: (a) ponta do perfilômetro percorre a superfície do filme e passando pelo risco, (b) mede-se a diferença de altura entre S (superfície) e B (buraco) para determinar a espessura do filme. Adaptada da referência [40].

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados obtidos e as discussões para as caracterizações das porfirina modificadas  $H_2(TTP)$ ,  $H_2(5BrTTP)$ ,  $Zn(5BrTTP)$  e da mistura: 1  $H_2(TTP)$ : 1  $Zn(5BrTTP)$ .

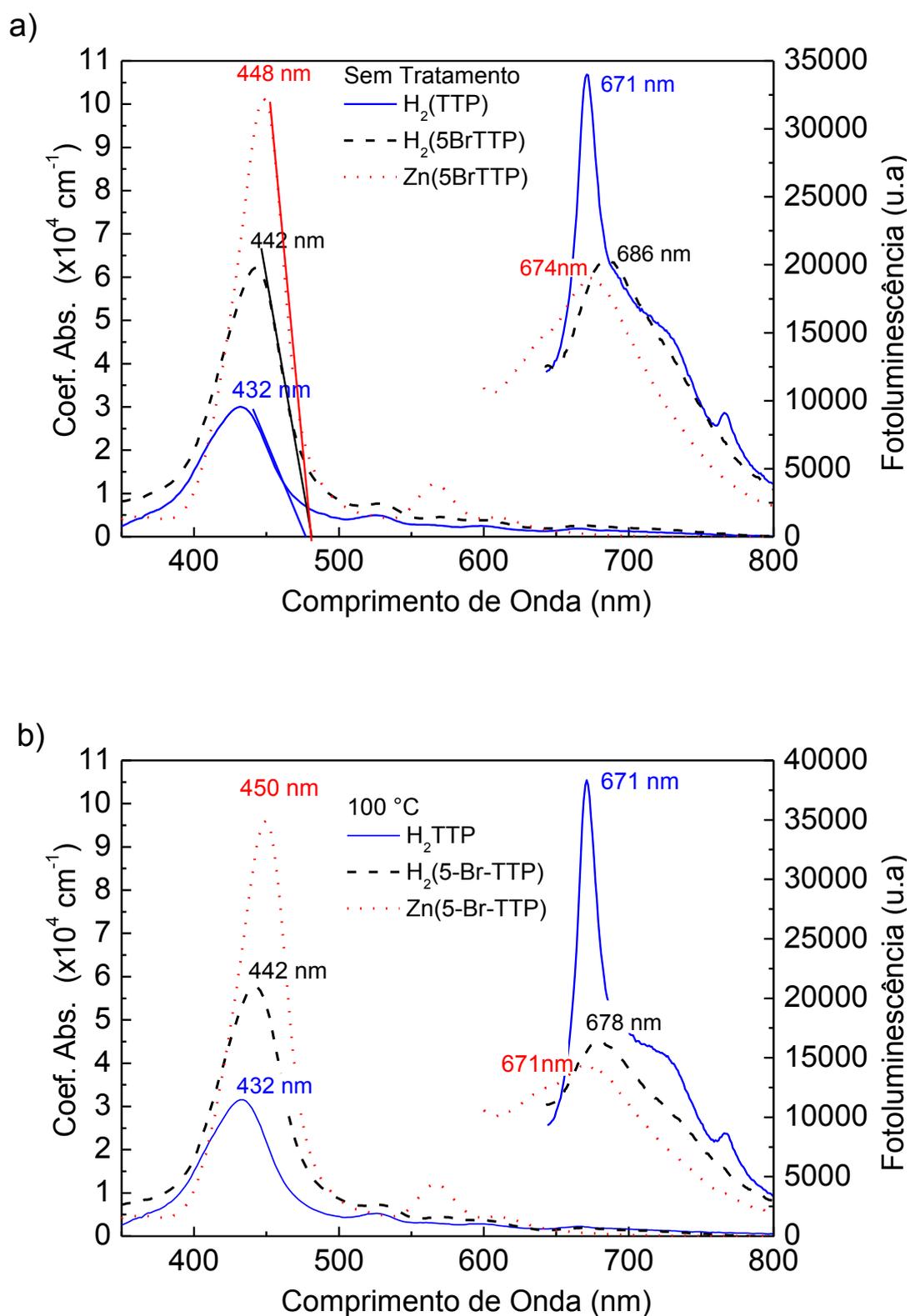
### 4.1 Caracterizações Ópticas e Eletroquímicas das Moléculas

#### 4.1.1 Medidas de Absorção e de Fotoluminescencia

As caracterizações ópticas dos filmes finos das porfirinas modificadas sobre substrato de vidro podem ser observadas na Tabela 4.1 que sintetiza os resultados da caracterizações ópticas, mostrando os máximos dos picos para a absorção e para a emissão e na Figura 4.1 que mostra os espectros da absorção e da emissão quando os filmes foram excitados em 420 nm de comprimento de onda. O item a) da figura corresponde a caracterização dos filmes sem tratamento térmico, enquanto a figura b) corresponde a caracterização dos filmes com tratamento a 100 °C. Nota-se que há um deslocamento para o vermelho no espectro de absorção das porfirinas modificadas que possuem o átomo de bromo ligado aos anéis de tiofeno, isso pode indicar um aumento no comprimento de conjugação destas moléculas.

**Tabela 4.1** - Caraterizações ópticas dos filmes finos das porfirinas modificadas  $H_2(TTP)$ ,  $H_2(5BrTTP)$  e  $Zn(5BrTTP)$  sob substrato de vidro.

Molécula	Tratamento Térmico	Pico máximo do coef. de absorção (nm)	Pico máximo de emissão (nm)
$H_2(TTP)$	Sem	432	671
	100 °C	432	671
$H_2(5BrTTP)$	Sem	442	686
	100 °C	442	678
$Zn(5BrTTP)$	Sem	448	674
	100 °C	450	671



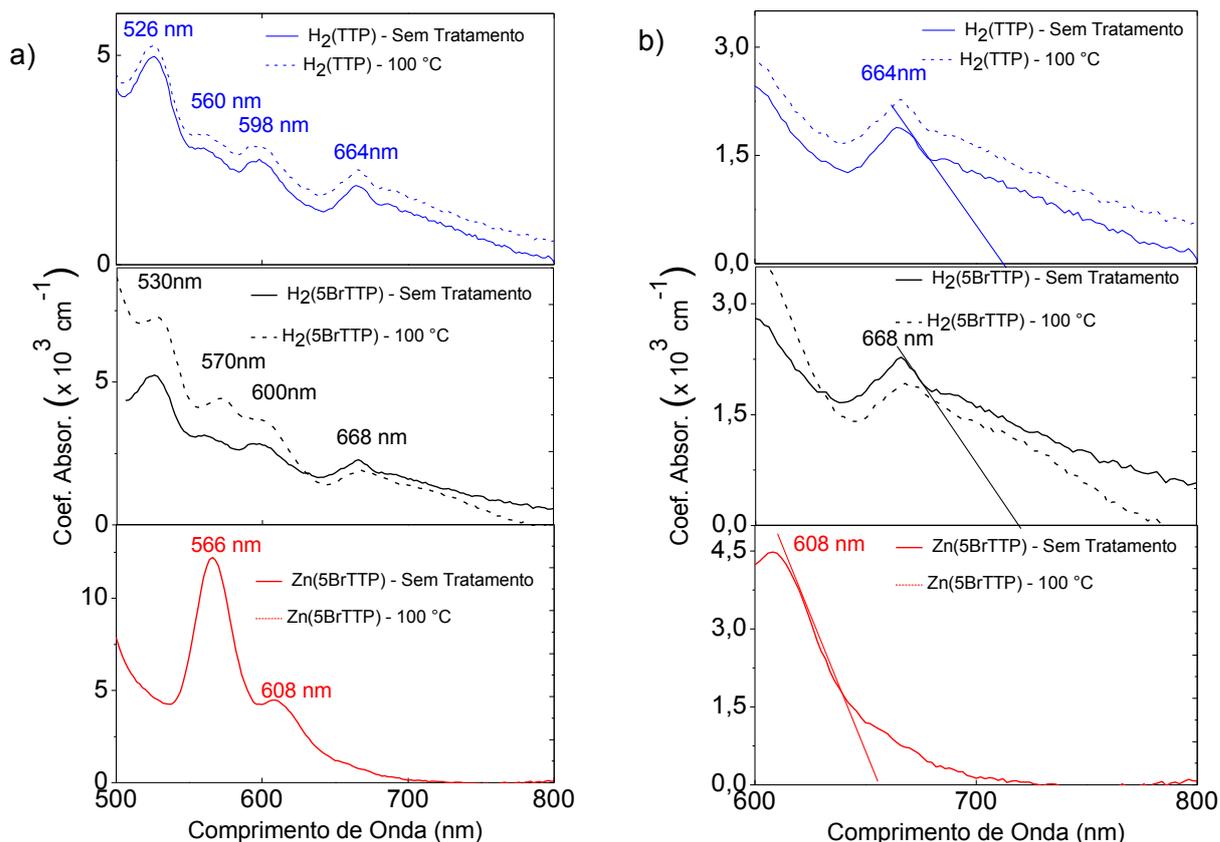
**Figura 4.1** - Espectro de Absorção e Fotoluminescência (para excitação em 420 nm dos filmes das porfirinas modificadas depositados sob substrato de quartzo. a) secagem dos filmes sem tratamento térmico; b) secagem dos filmes a 100 °C.

No item a) da Figura 4.1 foram traçadas retas tangentes aos picos de absorção mais intensos (Banda de Soret) para cada uma das porfirinas, o ponto onde as retas atingem o eixo do comprimento de onda corresponde a menor energia necessária para que a transição eletrônica aconteça, essa Energia é chamada de gap óptico ( $E_{\text{gap óptico}}$ ). A Tabela 4.2, resume os resultados das  $E_{\text{gap óptico}}$  para as porfirinas utilizadas neste estudo:

**Tabela 4.2** -  $E_{\text{gap óptico}}$  correspondente as transições eletrônicas da Banda de Soret

Molécula	Comprimento de Onda	$E_{\text{gap óptico}}$ (eV)
	(nm) (reta tangente)	
<b>H<sub>2</sub>(TTP)</b>	475	2,61
<b>H<sub>2</sub>(5BrTTP)</b>	480	2,58
<b>Zn(5BrTTP)</b>	480	2,58

A Figura 4.2 a) mostra o espectro da de absorção na faixa de 500 nm a 800 nm multiplicado por 10 para cada porfirina modificada sem tratamento térmico e com tratamento a 100 °C, para facilitar a visualização desta parte do espectro. Nesta figura é possível observar que para as porfirinas de base orgânica H<sub>2</sub>(TTP) e H<sub>2</sub>(5BrTTP)) existem quatro bandas Q e elas também são deslocadas para o vermelho com a adição dos átomos de bromo nos anéis de tiofeno. Com relação ao tratamento térmico, observa-se apenas o aumento na intensidade do coeficiente de absorção. Para a porfirina de base metálica, Zn(5BrTTP) quando comparados os coeficientes de absorção para os casos dos filmes sem tratamento térmico na secagem e com secagem a 100 °C, nota-se que coeficiente de absorção mantém-se igual. Observa-se também que está porfirina apresenta apenas duas bandas Q, a redução na quantidade destas bandas já era esperada devido as possíveis interações entre os elétrons do átomo central (Zn) e os elétrons  $\pi$  do anel pirrólico.



**Figura 4.2** - Bandas Q das porfirinas modificadas

No caso da Figura 4.2 b), tem-se o espectro de absorção no intervalo de 600 nm a 800 nm, evidenciando as últimas bandas Q de cada porfirina. Nestes espectros foram traçadas retas tangentes aos picos de absorção para cada uma das porfirinas. No ponto onde essas retas atingem o eixo do comprimento de onda pode-se obter a menor energia necessária para que as transições eletrônicas que geram as Bandas Q aconteçam. A Tabela 4.3, resume os resultados das  $E_{\text{gap}}^{\text{óptico}}$  para as bandas Q das porfirinas estudadas:

**Tabela 4.3** -  $E_{\text{gap}}^{\text{óptico}}$  correspondente as transições eletrônicas da Bandas Q:

Molécula	Comprimento de Onda (nm) (reta tangente)	$E_{\text{gap}}^{\text{óptico}}$ (eV)
<b>H<sub>2</sub>(TTP)</b>	714	- 1,74
<b>H<sub>2</sub>(5BrTTP)</b>	718	- 1,73
<b>Zn(5BrTTP)</b>	656	- 1,90

Os valores de  $E_{\text{gap}}^{\text{óptico}}$  mostrados nas Tabelas 4.2 e 4.3 confirmam que as transições eletrônicas que formam as Bandas Q são menos energéticas que as transições eletrônicas que formam a Banda de Soret.

Na Figura 4.3, está ilustrado o espectro de absorção obtido utilizando o material  $C_{60}$  (camada aceitadora de elétrons). Nesta figura é possível observar uma absorção intensa para o comprimento de onda de 346 nm, e uma faixa larga de absorção entre 400 nm e 650 nm.

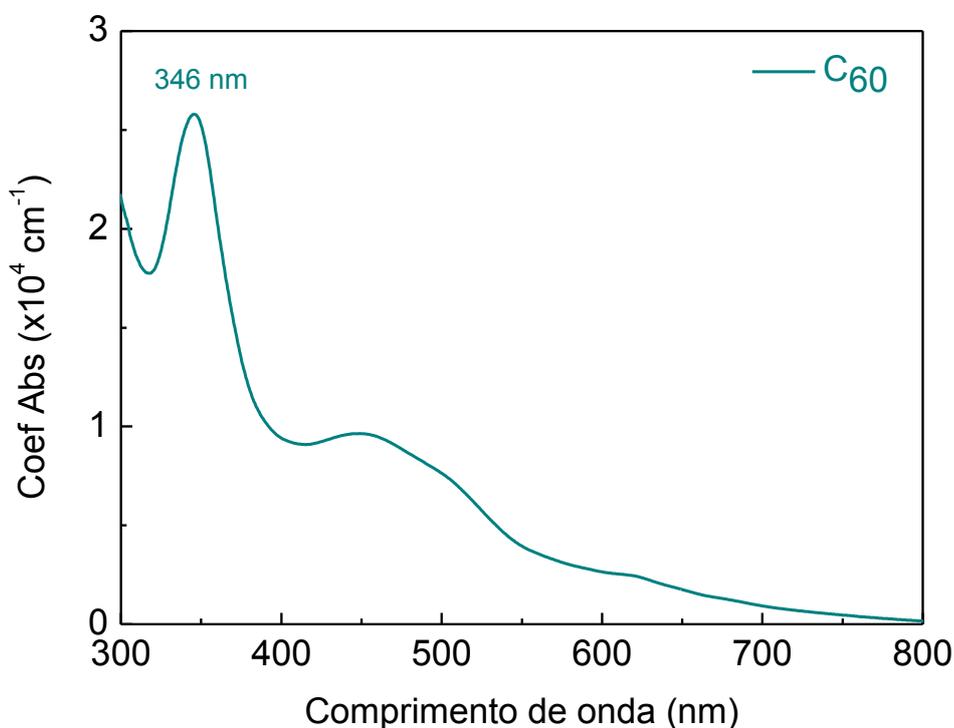


Figura 4.3 - Espectro de absorção do Fulereno  $C_{60}$ .

#### 4.1.2 Voltametria Cíclica (VC)

A VC foi utilizada para obter a  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$  e a  $E_{\text{Gap}}$ , os resultados estão resumidos na Tabela 4.4 para cada molécula.

**Tabela 4.4** - Resultados obtidos com a técnica de voltametria cíclica.

Molécula	Potencial de Oxidação (V)	$\Delta V_{REF}$ (V)	$E_{HOMO}$ (eV)	Potencial de Redução (V)	$E_{LUMO}$ (eV)	$E_{Gap}$ (eV)
<b>H<sub>2</sub>(TTP)</b>	0,964	0,028	- 5,34	-0,995	-3,38	-1,95
<b>H<sub>2</sub>(5BrTTP)</b>	1,050	0,028	- 5,42	-0,906	-3,47	-1,95
<b>Zn(5BrTTP)</b>	0,940	0,010	- 5,33	-1,030	- 3,36	-1,97

Comparando os resultados de  $E_{gap}$  (Tabela 4.4) obtidos através da VC com os resultados de  $E_{gap}$  óptico (Tabela 4.2 e 4.3) observa-se que os valores de  $E_{gap}$  óptico para as transições eletrônicas que geram as bandas Q (Tabela 4.3) estão mais próximos dos valores de  $E_{gap}$  obtido por VC (Tabela 4.4), isso indica que as reações de oxidação e de redução iniciam-se quando ocorrem as transições eletrônicas menos energéticas, observa-se também que os valores do para o gap óptico são menores em comparação ao gap eletroquímico, essa diferença pode ser atribuída a barreiras que se formam na interface entre o filme e o substrato utilizados para as medidas de absorção.

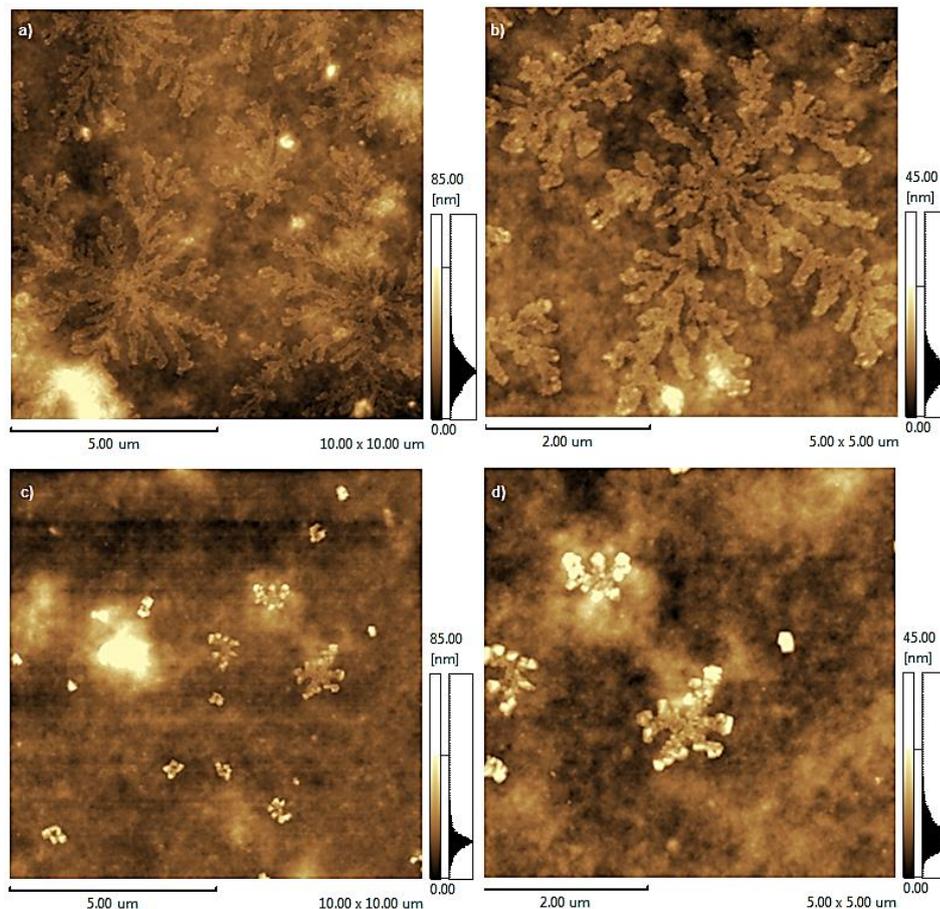
## 4.2 Dispositivos Fotovoltaicos

### 4.2.1 H<sub>2</sub>(TTP)

A porfirina H<sub>2</sub>(TTP) é pouco solúvel em solventes orgânicos, devido a essa característica foram feitos dispositivos fotovoltaicos testando diferentes tempos de agitação: 2 dias, 1 dia e 4 horas, mantendo a concentração igual a 2 mg/ml em orto-diclorobenzeno. Os resultados obtidos para os casos de agitação magnética durante o período 2 dias e 1 dia não foram satisfatórios pois nestes casos as curvas J-V apresentavam características de degradação de modo que o FF e a  $\eta$  não eram satisfatórios. Os dispositivos feitos utilizando soluções agitadas por cerca de 4 horas apresentaram resultados satisfatórios que serão apresentados e discutidos nesta seção.

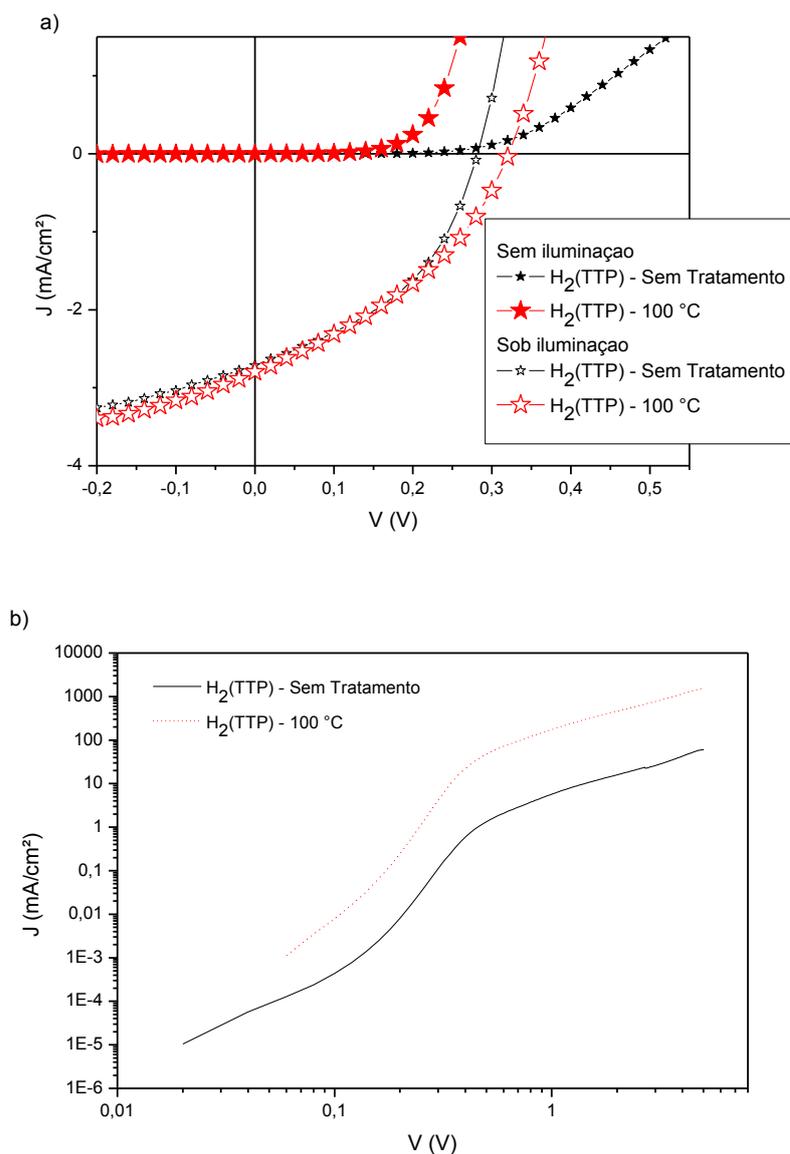
As imagens de contraste de altura obtidas pela técnica de microscopia de força atômica estão ilustradas na Figura 4.4. A partir dela observamos as características morfológicas do filme de H<sub>2</sub>(TTP) depositado em

vidro/ITO/Pedot:PSS. Elas são importantes para entender as propriedades elétricas dos dispositivos. Na Figura 4.6 a) e b) observa-se que o filme apresenta vários grupos de cristalização contínuos ao longo do filme, enquanto o filme com tratamento térmico, (Figura 4.6 c) e d) apresenta cristalizações menores. As rugosidades quadráticas médias ( $R_q$ ) foram medidas para os filmes  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ , sendo que o filme sem tratamento tem  $R_q = 11,9\ \text{nm}$  e o filme tratado a  $100\ ^\circ\text{C}$  tem  $R_q = 9,9\ \text{nm}$ .



**Figura 4.4** - Morfologia das superfícies dos Filmes de  $\text{H}_2(\text{TTP})$ . a) e b) Depositados em substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS sem tratamento térmico (as cast), em tamanho  $10 \times 10\ \mu\text{m}$  e  $5 \times 5\ \mu\text{m}$  respectivamente; c) e d) Depositados em substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS com tratamento térmico a  $100\ ^\circ\text{C}$  com resolução  $10 \times 10\ \mu\text{m}$  e  $5 \times 5\ \mu\text{m}$  respectivamente.

A Figura 4.5 mostra as curvas características J-V, que melhor representam para os dispositivos fotovoltaicos com estrutura ITO/Pedot:PSS/ $\text{H}_2(\text{TTP})/\text{C}_{60}/\text{Al}$ , com tratamento térmico a  $100\ ^\circ\text{C}$  e sem tratamento térmico. Os parâmetros fotovoltaicos médios estão resumidos na Tabela 4.5.



**Figura 4.5** - a) Curvas características J-V para os dispositivos: vidro/ITO/PEDOT:PSS/H<sub>2</sub>(TTP)/C<sub>60</sub>/Al. b) Curvas J-V em escala log para os dispositivos sem iluminação.

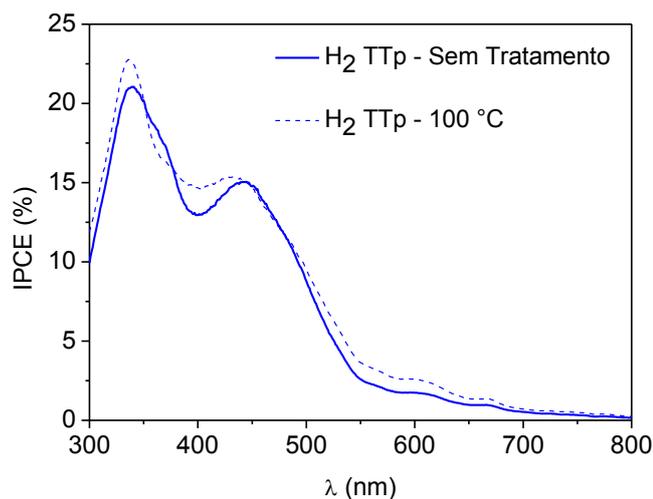
**Tabela 4.5** - Pâmetros Fotovoltaicos médios dos dispositivos utilizando a porfirina modificada H<sub>2</sub>(TTP) como camada ativa.

	Treatamento Térmico	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	R <sub>s</sub> (Ω/cm <sup>2</sup> )	R <sub>sh</sub> (Ω/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Espeçura (nm)	η (%)
H <sub>2</sub> (TTP)	Sem	0,28 ± 0,01	3,5 ± 0,4	22 ± 2	180 ± 32	42 ± 1	20 ± 2	0,41 ± 0,03
	100 °C	0,31 ± 0,01	4,6 ± 0,2	22 ± 4	125 ± 2	38 ± 1	29 ± 2	0,54 ± 0,02

Na Figura 4.5 a) observa-se pela curva J-V sem iluminação que o comportamento dos dispositivos sem tratamento térmico é mais resistivo pois sua curva não assemelha-se a curva de um diodo. No item b) da mesma figura ainda é possível observar que para o caso sem iluminação a corrente produzida pelos dispositivos sem tratamento térmico é maior isso indica que nestes dispositivos há mais processos de recombinação. Na Tabela 4.5 observa-se um valor médio de  $J_{sc}$  maior no caso do dispositivo com tratamento térmico, quando comparado ao sem tratamento térmico, a maior corrente neste caso pode ser atribuída a ocorrência de menos processos de recombinação uma vez que a corrente de fundo destes dispositivos é menor conforme ilustra a Figura 4.5 b). Observa-se também na Tabela 4.5 que os dispositivos com extra-secagem a 100 °C, apresentam melhores parâmetros médios tendo os melhores valores de  $\eta$ , e  $V_{oc}$  e o as menores  $R_{série}$ , isso pode ser atribuído a mudança na formação da superfície do filme, conforme mostra a Figura 4.4, neste caso a redução na quantidade de cristais no filme da porfirina proporciona um aumento a área de contato. Com mais contato entre o material doador de elétrons ( $H_2(TTP)$ ) e o material aceitador de elétrons ( $C_{60}$ ) esses dispositivos tem uma maior taxa de dissociação de éxcitons, por isso tem maior corrente de curto circuito. No caso dos dispositivos sem tratamento térmico os menores  $J_{sc}$ ,  $\eta$  e  $V_{oc}$  e as maiores  $R_{série}$ , podem ser explicados observando-se a presença de uma grande quantidade de material cristalizado na superfície do filme do material doador de elétrons, Figura 4.4 a) e b), a presença destas cristalizações na superfície atrapalha o transporte dos portadores de cargas e conseqüentemente aumentam a chance de recombinação.

A eficiência quântica externa (IPCE) está ilustrada na Figura 4.6, nela observa-se que o dispositivo com tratamento a 100 °C apresenta uma pequena melhora na eficiência de foto-conversão, isso se dá devido ao aumento da área de contato entre o material doador e aceitador por causa da diferença na morfologia do dispositivo tratado a 100 °C que foi mostrada na Figura 4.4. Observa-se também que o espectro apresenta dois picos de maior eficiência para cada dispositivo, sendo que para o sem tratamento térmico eles estão localizados em 341nm e 441 nm com 21% e 15% de eficiência de foto-conversão. Para o dispositivo com tratamento a 100 °C os picos são deslocados discretamente para comprimentos de onda de maior energia, 336nm e 431 nm com 23% e 15% de eficiência de conversão em potência respectivamente.

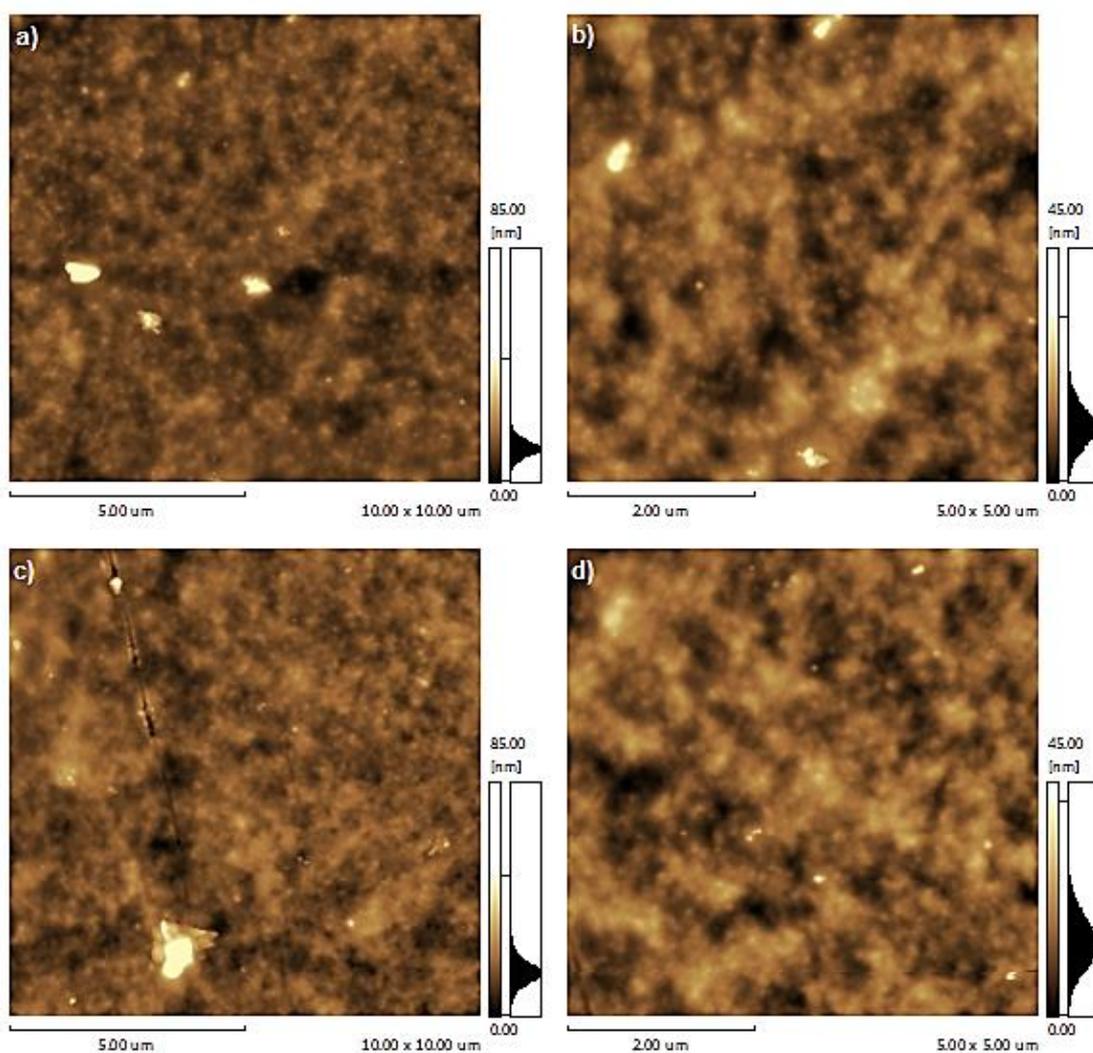
Os picos de 441 nm e 431 nm estão na faixa da luz visível e próximos aos picos de maiores absorção de luz dos filmes desta molécula, conforme mostrado na Figura 4.1. O pico de 336 nm e 341 nm estão na faixa do ultravioleta e correspondem ao material aceitador de elétrons, o C<sub>60</sub> como pode ser visto na Figura 4.3.



**Figura 4.6** - Eficiência quântica externa (IPCE) dos dispositivos: vidro/ITO/PEDOT:PSS/H<sub>2</sub>(TTP)/C<sub>60</sub>/Al.

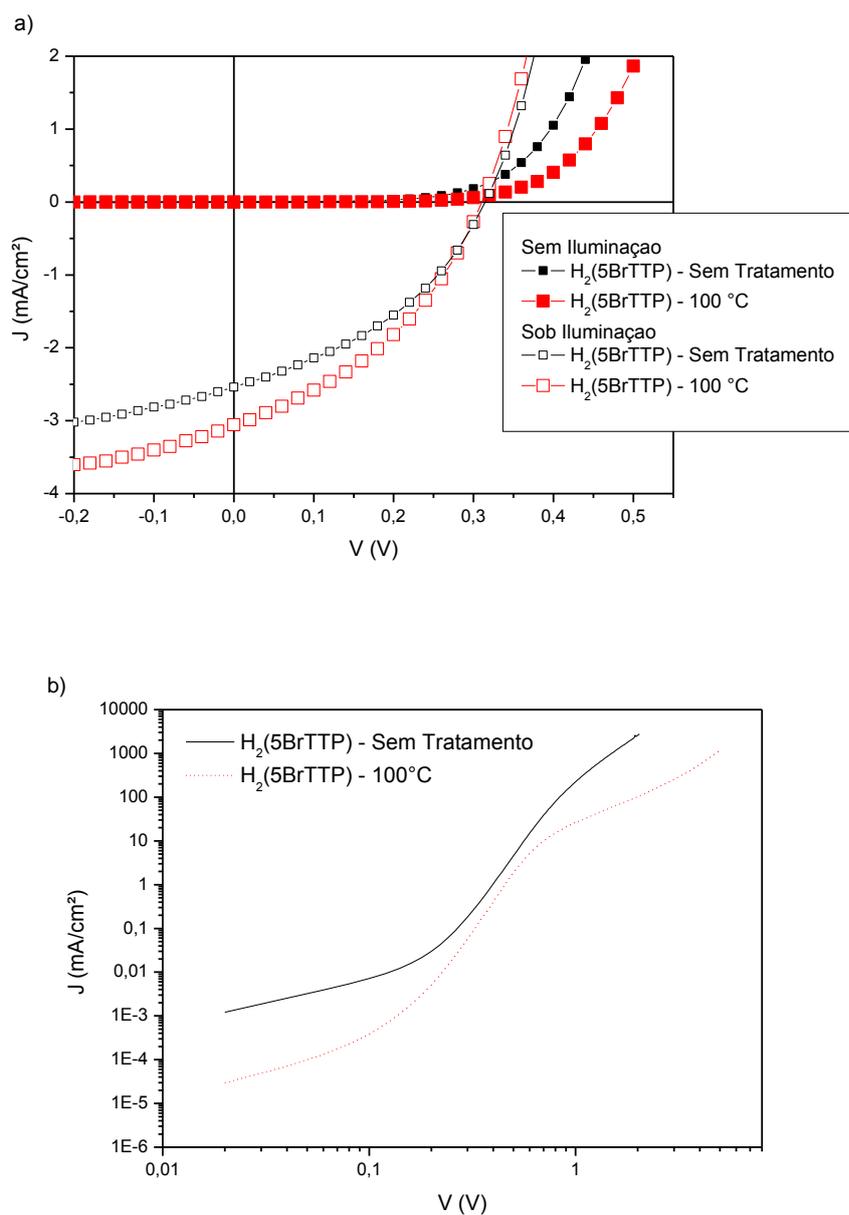
#### 4.2.2 H<sub>2</sub>(5BrTTP)

A figura 4.7 mostra a morfologia dos filmes obtida por microscopia de força atômica. O filme sem tratamento térmico está ilustrado na Figura 4.9 a) e b) onde é possível observar que o filme se forma sem apresentar regiões de cristalização, o que pode estar relacionado a melhor solubilidade deste material. Os filmes apresentam baixos valores de rugosidade, para a imagem de 10µm x 10 µm R<sub>q</sub>=7,8nm. O filme com tratamento térmico a 100 °C ilustrado na Figura 4.9 c) e d) apresenta o mesmo comportamento do filme sem tratamento térmico e sua rugosidade para a imagem 10µm x10 µm é de R<sub>q</sub>=9,3nm.



**Figura 4.7** - Morfologia das superfícies dos Filmes de  $H_2(5BrTTP)$ . a) e b) Depositados em substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS sem tratamento térmico, em tamanhos 10x10 $\mu$ m e 5x5 $\mu$ m respectivamente; c) e d) Depositados em substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS com tratamento térmico a 100 °C com resolução 10x10 $\mu$ m e 5x5 $\mu$ m respectivamente.

As curvas características J-V dos dispositivos feitos utilizando a porfirina modificada  $H_2(5BrTTP)$  como camada doadora de elétrons, estão ilustradas na Figura 4.8 e na Tabela 4.6 foram organizados os parâmetros fotovoltaicos médios para estes dispositivos.



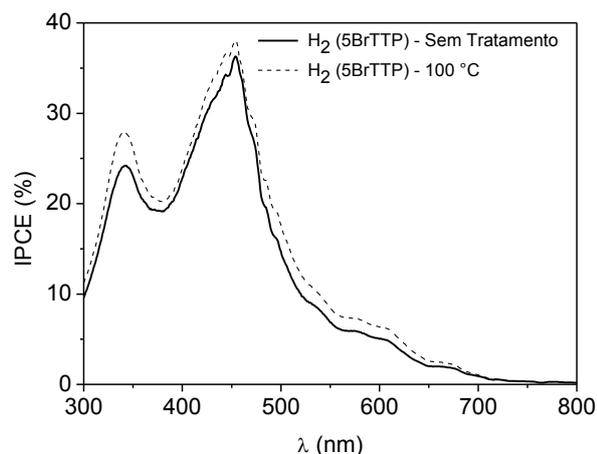
**Figura 4.8** - a) Curvas características J-V para os dispositivos vidro/ITO/PEDOT:PSS/H<sub>2</sub>(5BrTTP)/C<sub>60</sub>/Al com e sem tratamento térmico; b) Curvas J-V em escala log para os dispositivos sem iluminação.

**Tabela 4.6** - Pârametros Fotovoltaicos médios dos dispositivos utilizando a porfirina H<sub>2</sub>(5BrTTP) camada ativa.

	Trat. Térmico	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	R <sub>s</sub> (Ω/cm <sup>2</sup> )	R <sub>sh</sub> (Ω/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Espessura (nm)	η (%)
H <sub>2</sub> (5BrTTP)	Sem	0,29 ± 0,01	2,2 ± 0,3	57 ± 8	258 ± 48	37 ± 1	29 ± 2	0,23 ± 0,04
	100 °C	0,31 ± 0,01	3,0 ± 0,2	40 ± 3	206 ± 23	35 ± 2	23 ± 3	0,34 ± 0,02

A partir da Figura 4.8 a) para o caso das curvas J-V sem iluminação, é possível observar que os dois tipos de dispositivos apresentam um comportamento semelhante a um diodo. Na mesma figura, para o caso sob iluminação, observa-se que os dispositivos com tratamento a 100 °C apresentam melhor  $J_{SC}$  essa observação pode ser confirmada também ao analisar a Tabela 4.6. Nesta Tabela observa-se também que  $V_{oc}$  e FF são semelhantes, porém a  $J_{sc}$  e a  $\eta$  dos dispositivos com tratamento térmico 100 °C são maiores, e sua  $R_{série}$  diminui com relação ao dispositivo sem tratamento térmico. A inserção do átomo de bromo nos anéis de tiofeno desta porfirina melhora a solubilidade de modo que isso promova uma modificação com relação ao empacotamento molecular dos filmes desta molécula. A figura 4.8 b) mostra as curvas J-V em escala logarítmica dos dispositivos para o caso sem iluminação, neste caso observa-se que os dispositivos em que a camada doadora de elétrons não foi submetida a tratamento térmico apresentam menor corrente de fundo, e portanto há menor probabilidade de recombinação dos portadores de carga, porém estes dispositivos apresentam respostas elétricas menos satisfatórias quando expostos a luz o que indica possíveis problemas na formação destes filmes.

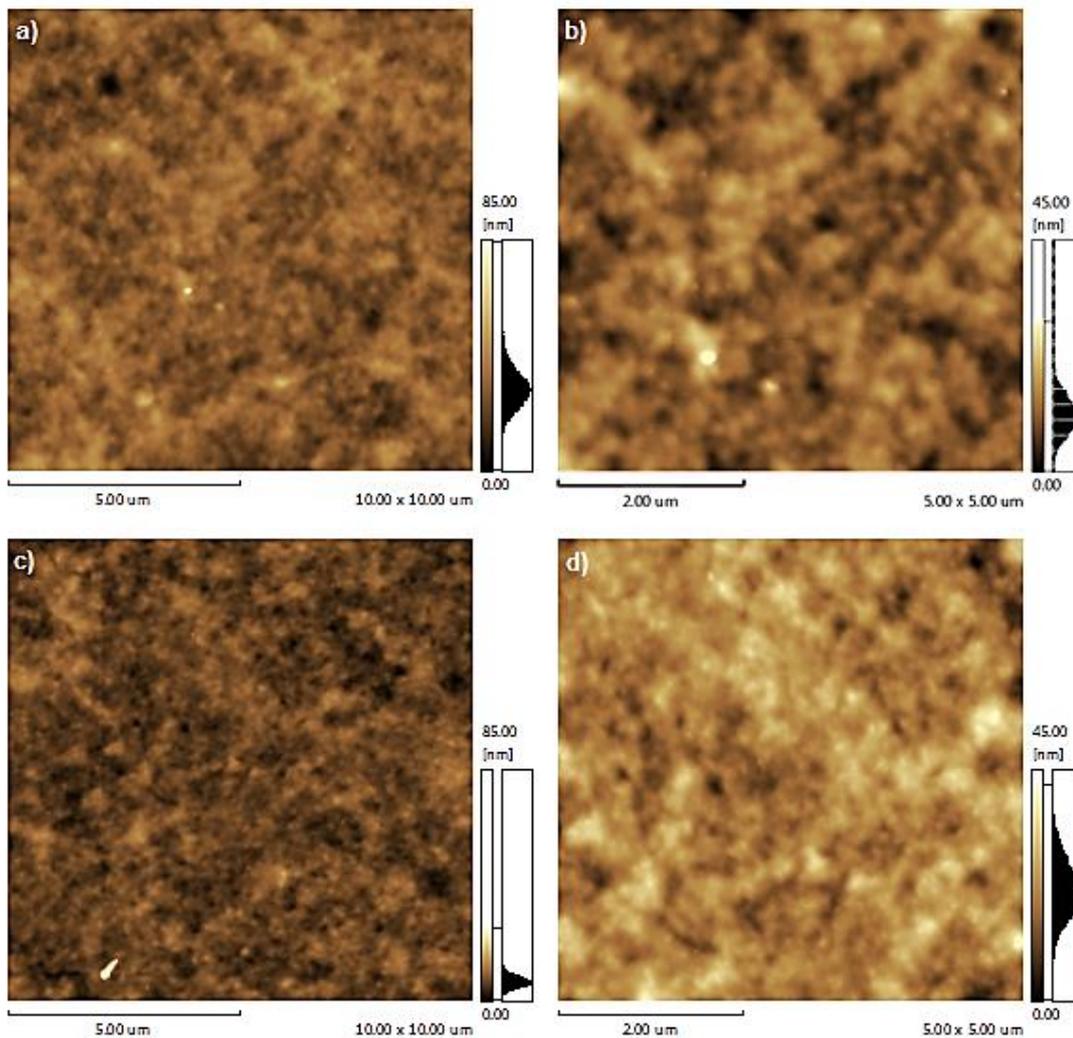
A Figura 4.9 ilustra o espectro da eficiência quântica externa (IPCE), nela é possível observar que o dispositivo com tratamento a 100 °C apresenta maior eficiência de foto-conversão ao longo de todo o espectro, isso corrobora com os resultados dos parâmetros fotovoltaicos sintetizados na Tabela 4.6 Observa-se também que o espectro apresenta dois picos de maior eficiência para cada dispositivo, sendo que para o caso sem tratamento térmico eles estão localizados em 342 nm e 454 nm com 25% e 36% de eficiência de foto-conversão, respectivamente. No dispositivo com tratamento a 100 °C, o primeiro pico é deslocado discretamente para um comprimento de onda mais energético 341nm, e apresenta 28% de IPCE; o segundo pico permanece em 454 nm e com 38% de IPCE. O pico de maior eficiência de foto-conversão de 454 nm está na faixa da luz visível e é próximo aos picos de maiores absorção de luz dos filmes desta molécula, conforme mostrado na Figura 4.1, já o picos picos de 341 nm e 342 nm estão na faixa do ultravioleta e correspondem ao material aceitador de elétrons, o  $C_{60}$ .



**Figura 4.9** - Eficiência quântica externa (IPCE) dos dispositivos: vidro/ITO/PEDOT:PSS/H<sub>2</sub>(5BrTTP)/C<sub>60</sub>/Al.

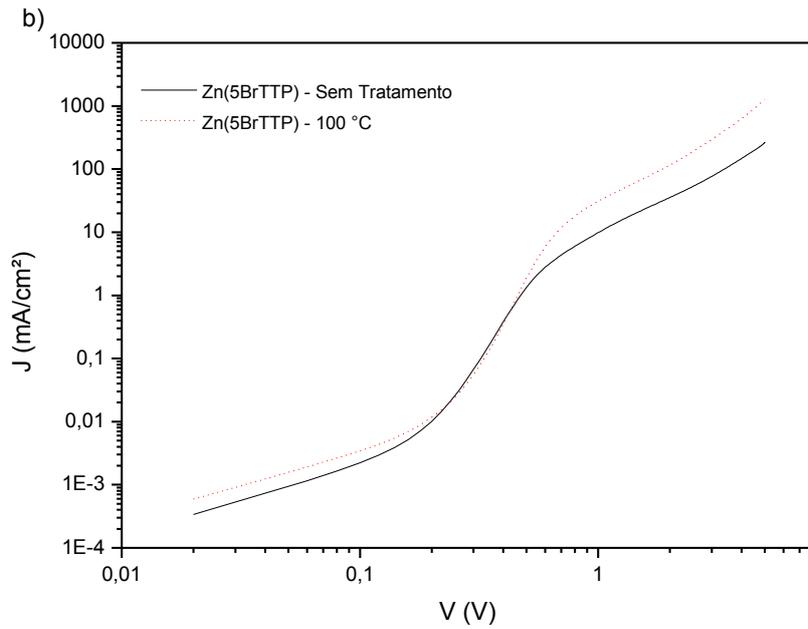
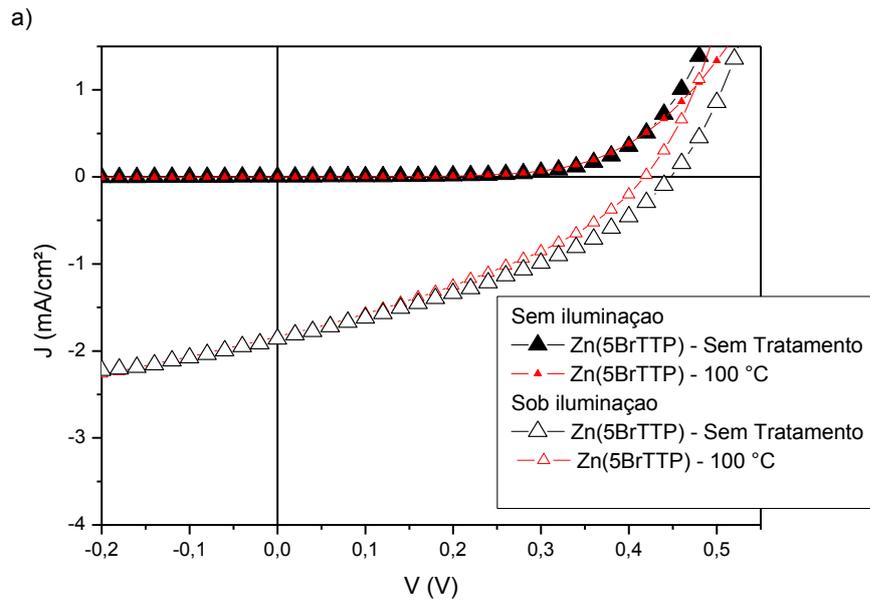
#### 4.2.3 Zn(5BrTTP)

As características morfológicas dos filmes desta molécula estão ilustradas na Figura 4.10 e foram obtidas por microscopia de força atômica. O filme sem tratamento térmico está ilustrado na Figura 4.10 a) e b) onde é possível observar que o filme se forma sem apresentar regiões de cristalizações e o valor de rugosidade é  $R_q=14,3$  nm. O filme com tratamento térmico a 100 °C ilustrado na Figura 4.10 c) e d) também não apresenta cristalizações, sua rugosidade é menor com relação a do filme sem tratamento térmico,  $R_q=10,3$  nm.



**Figura 4.10** - Morfologia das superfícies dos Filmes de Zn(5BrTTP). a) e b) Depositados em substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS sem tratamento térmico, com tamanho 10x10μm e 5x5μm respectivamente; c) e d) Depositados em substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS com tratamento térmico a 100 °C com resolução 10x10μm e 5x5μm respectivamente.

A caracterização elétrica destes dispositivos pode ser observada na Figura 4.11 que mostra as curvas características J-V que melhor os representam e na Tabela 4.7 que resume os Parâmetros Fotovoltaicos médios.

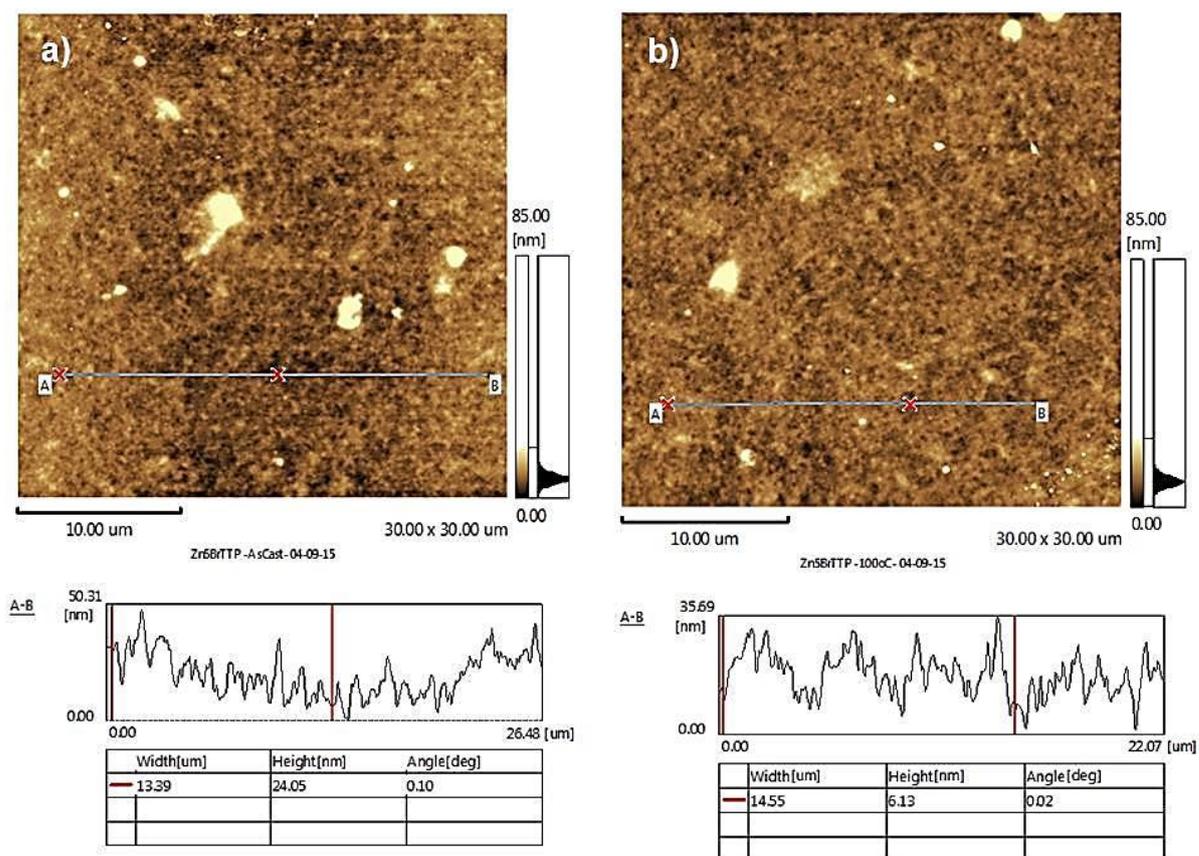


**Figura 4.11** - a) Curvas características J-V para os dispositivos vidro/ITO/PEDOT:PSS/Zn(5BrTTP)/C<sub>60</sub>/Al com e sem tratamento térmico; b) Curvas J-V sem iluminação em escala log.

**Tabela 4.7** - Pârametros Fotovoltaicos médios dos dispositivos utilizando a porfirina Zn(5BrTTP) camada ativa.

	Trat. Térmico	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$R_s$ ( $\Omega$ /cm <sup>2</sup> )	$R_{sh}$ ( $\Omega$ /cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Espessura (nm)	$\eta$ (%)
Zn(5BrTTP)	Sem	0,41 ± 0,01	2,6 ± 0,2	59 ± 5	255 ± 30	35 ± 3	27 ± 4	0,37 ± 0,04
	100 °C	0,44 ± 0,03	2,0 ± 0,4	78 ± 15	365 ± 122	34 ± 3	27 ± 3	0,30 ± 0,04

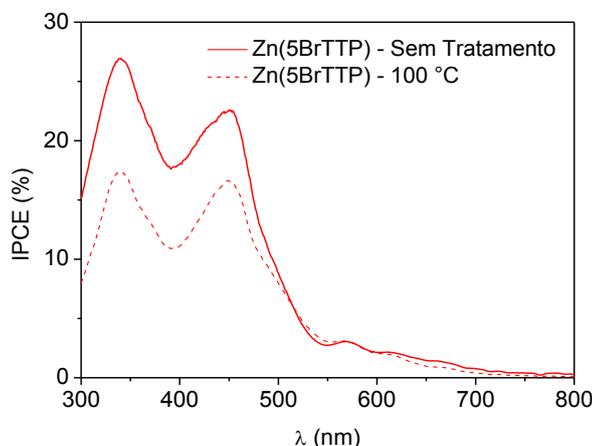
Na Figura 4.11 a) e b) é possível observar pelas curvas J-V que para esta porfirina, os dispositivos com e sem tratamento térmico tem comportamento bastante semelhante. Na Tabela 4.7 é possível confirmar esta observação, o parâmetros que mais diferem neste caso são o  $V_{oc}$  e a  $J_{sc}$ . Para o caso sem tratamento térmico, os dispositivos apresentavam maiores rugosidades, é possível que isso ocorra pois a secagem do solvente sem tratamento térmico favorece formação de regiões onde notam-se grandes diferença na altura do filme de porfirina, conforme pode ser observado na Figura 4.12, esses aglomerados modificam a área de contato entre a camada doadora de elétrons (Zn(5BrTTP)) e a camada aceitadora de elétrons ( $C_{60}$ ), desse modo há um pequeno aumento no  $J_{sc}$ . Já o dispositivo com tratamento a 100 °C, que apresenta menores diferenças de altura, tem um melhor  $V_{oc}$ , porém apresenta um aumento na resistência em série comparado com o dispositivo sem tratamento térmico, suas resistências em série são: 51, 44  $\Omega$ .cm<sup>2</sup> para o dispositivo sem tratamento térmico e 80,62  $\Omega$ .cm<sup>2</sup> para o dispositivo a 100 °C. O aumento da resistência em série provoca uma perda na corrente de curto circuito e diminuindo a eficiência deste dispositivo.



**Figura 4.12** - Imagens da superfície dos Filmes de Zn(5Br TTP) feitas com a técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) com resolução de 30x30μm a) Depositados em substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS sem tratamento térmico (as cast); (b) Depositados em substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS com tratamento térmico a 100 °C.

A Figura 4.13 ilustra o espectro da eficiência quântica externa (IPCE), nela é possível observar que o dispositivo sem tratamento térmico apresenta maior eficiência de foto-conversão ao longo de todo o espectro, isso está de acordo com os valores de  $J_{SC}$  da Tabela 4.7. Observa-se também que o espectro apresenta dois picos de maior eficiência para cada dispositivo, sendo que para o sem tratamento térmico eles estão localizados em 339nm e 450 nm com 27% e 23% de eficiência de foto-conversão respectivamente. No dispositivo com tratamento a 100 °C o primeiro pico também localiza-se em 339 nm mas apresenta IPCE= 17%; o segundo pico desloca-se discretamente para um comprimento de onda mais energético 449 nm e apresenta IPCE de 16%. O pico de maior eficiência de foto-conversão de 339 nm está na faixa do ultravioleta e corresponde a parte aceitadora da camada ativa, o

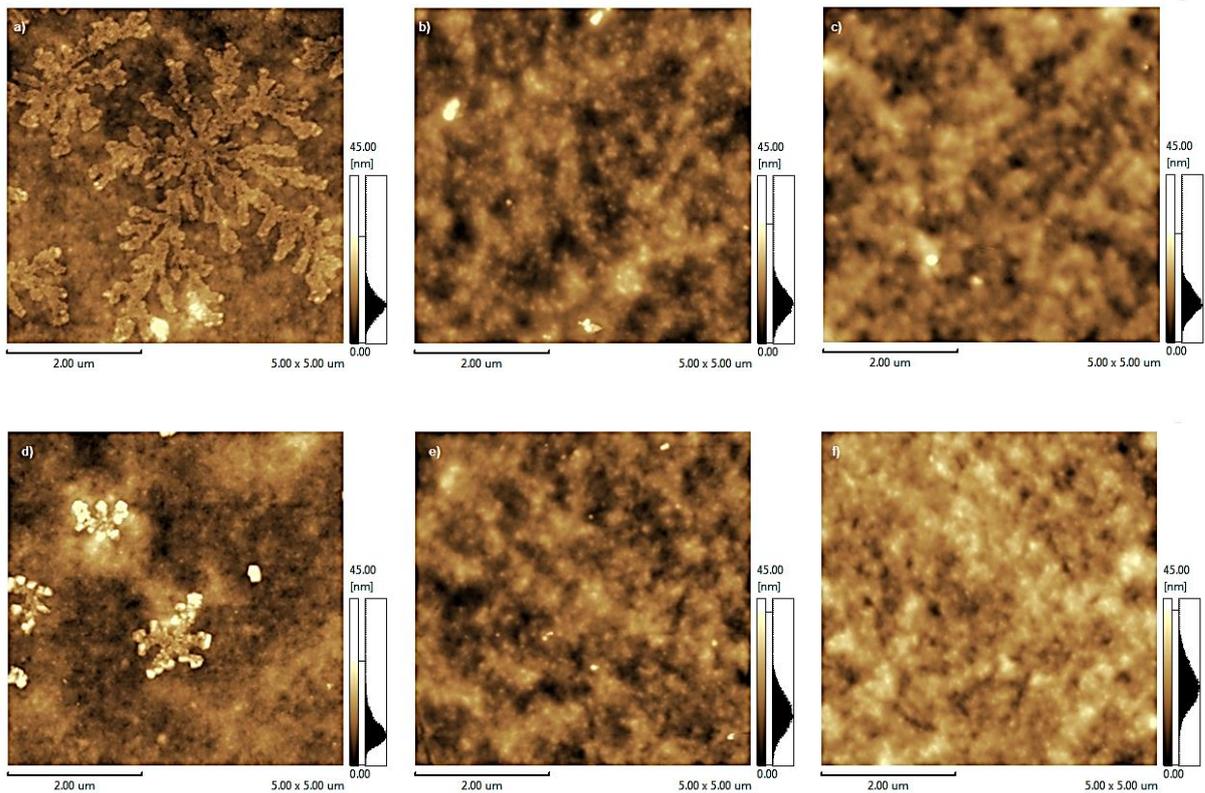
C<sub>60</sub>. Já os picos de 449 nm e 450 nm estão na faixa do visível e estão dentro da banda de maior absorção da luz pela porfirina, conforme mostra a Figura 4.1.



**Figura 4.13** - Eficiência quântica externa (IPCE) dos dispositivos: vidro/ITO/PEDOT:PSS/H<sub>2</sub>(5BrTTP)/C<sub>60</sub>/Al.

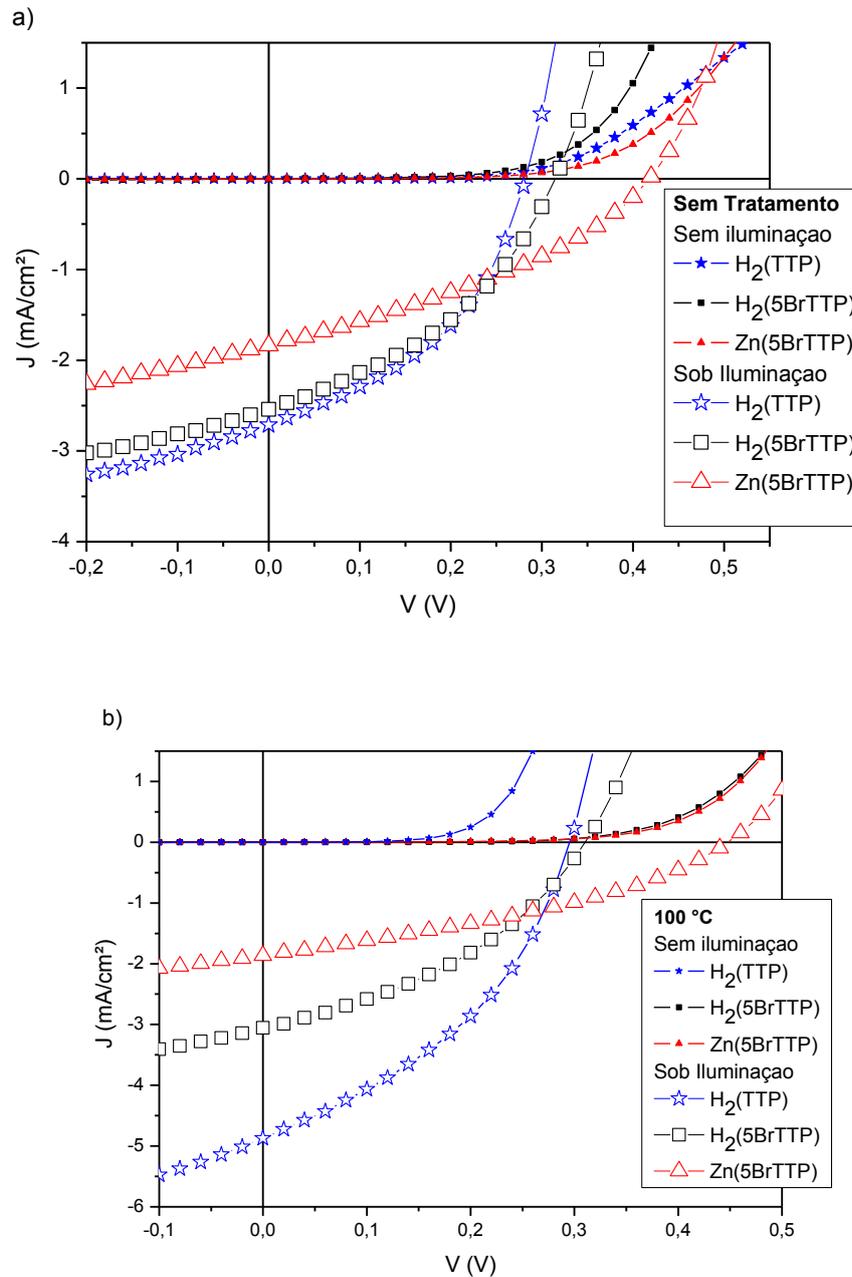
#### 4.2.4 Comparação dos Resultados

A análise da morfologia para os filmes depositados sobre substrato de vidro/ITO/PEDOT:PSS será feita com base na Figura 4.14, nela é possível observar que porfirinas que possuem átomos de bromo H<sub>2</sub>(5BrTTP) e Zn(5BrTTP), (Figura 4.14 b), c), e) e f)) que possuem melhor solubilidade, formam filmes amorfos, sem cristalizações tanto para o caso sem tratamento térmico quanto para o caso com tratamento térmico a 100 °C. Já a porfirina H<sub>2</sub>(TTP), Figura 4.14 a) e d) apresenta grandes cristalização para o caso sem tratamento térmico. Já no caso com tratamento a 100 °C para a mesma molécula é possível notar cristalizações menores e mais localizadas.



**Figura 4.14** - Imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) dos filmes das porfirinas modificadas depositados sob substrato de vidro/ITO/PEDOT:PSS/ Porfirina Modificada. a)  $H_2(TTP)$  as cast; b)  $H_2(5BrTTP)$  as cast; c)  $Zn(5BrTTP)$  as cast; d)  $H_2(TTP)$  100 °C; e)  $H_2(5BrTTP)$  100 °C e f)  $Zn(5BrTTP)$  100 °C.

Observando as curvas J-V para os dispositivos sob iluminação de 1 sol, Figura 4.15, e a Tabela 4.8, onde estão apresentados os parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos construídos, nota-se que o  $V_{oc}$  melhora com a inserção do bromo e também melhora com a inserção do zinco, tanto para o caso as cast quanto para o caso com tratamento térmico a 100 °C. Já  $J_{sc}$  diminui quando são adicionados os átomos de bromo, mas aumenta quando o zinco é adicionado para o caso sem tratamento térmico. Quando os filmes recebem tratamento térmico a 100 °C também é possível notar a queda na  $J_{sc}$  para os dispositivos que tem bromo, e nota-se ainda que o filme que possui a porfirina de base metálica ( $Zn(5BrTTP)$ ) possui uma  $J_{sc}$  menor ainda, isso porque neste caso, a Resistência em Série aumentou consideravelmente, prejudicando o transporte dos portadores de carga neste dispositivo.



**Figura 4.15** - Curvas J-V dos dispositivos construídos utilizando as porfirinas modificadas como camada ativa. Estrutura básica: vidro/ITO/PEDOT:PSS/Porfirina Modificada/  $\text{C}_{60}$ /Al. a) dispositivos sem tratamento térmico; b) dispositivos com tratamento térmico a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Tabela 4.8** - Párametros Fotovoltaicos dos dispositivos utilizando as porfirinas H<sub>2</sub>(TTP), H<sub>2</sub>(5BrTTP) e Zn(5BrTTP) na camada ativa.

	Trat. Térmico	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	R <sub>s</sub> (Ω/cm <sup>2</sup> )	R <sub>sh</sub> (Ω/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Esp. (nm)	η (%)
H <sub>2</sub> (TTP)	Sem	0,28 ± 0,01	3,5 ± 0,4	22 ± 2	180 ± 32	42 ± 1	20 ± 2	0,41 ± 0,03
H <sub>2</sub> (5BrTTP)	Sem	0,29 ± 0,01	2,2 ± 0,3	57 ± 8	258 ± 48	37 ± 1	29 ± 2	0,23 ± 0,04
Zn(5BrTTP)	Sem	0,41 ± 0,01	2,6 ± 0,2	59 ± 5	255 ± 30	35 ± 3	27 ± 4	0,37 ± 0,04
H <sub>2</sub> (TTP)	100 °C	0,31 ± 0,01	4,6 ± 0,2	22 ± 4	125 ± 2	38 ± 1	29 ± 2	0,54 ± 0,02
H <sub>2</sub> (5BrTTP)	100 °C	0,31 ± 0,01	3,0 ± 0,2	40 ± 3	206 ± 23	35 ± 2	23 ± 3	0,34 ± 0,02
Zn(5BrTTP)	100 °C	0,44 ± 0,03	2,0 ± 0,4	78 ± 15	365 ± 122	34 ± 3	27 ± 3	0,30 ± 0,04

Os resultados de J<sub>sc</sub> que se destacam são os para a molécula H<sub>2</sub>(TTP) tanto no caso sem extra-secagem quanto no caso com tratamento térmico a 100 °C. Estes dispositivos também tem as menores R<sub>s</sub>, isso indica que o transporte dos portadores de carga é mais eficiente quando essa molécula é utilizada como doadora de elétrons. Com relação a V<sub>oc</sub> os valores que se destacam são os do dispositivo que utilizam a molécula Zn(5BrTTP) como camada doadora de elétrons.

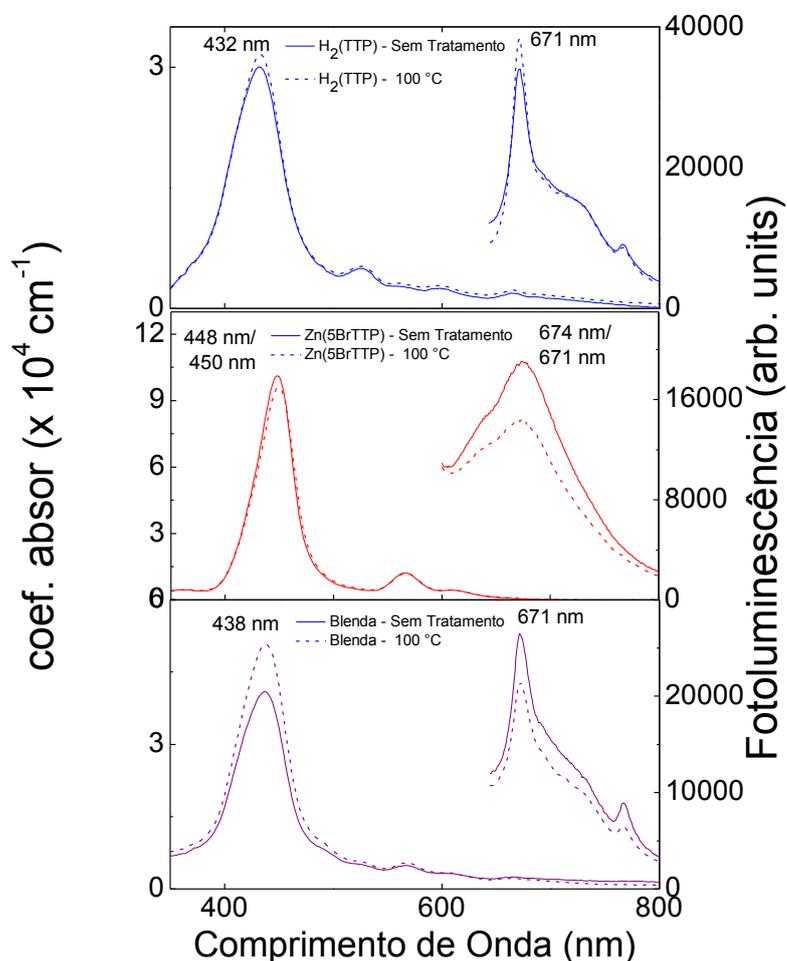
#### 4.2.5 Blenda 1 H<sub>2</sub>(TTP): 1 Zn(5BrTTP)

Visando melhorar as propriedades elétricas afim de obter um dispositivo com bons valores de J<sub>sc</sub> e V<sub>oc</sub>, foram feitos dispositivos com tratamento térmico a 100 °C e sem tratamento térmico, utilizando como camada doadora de elétrons uma mistura de proporção 1:1 em massa, com as duas moléculas que se destacaram em relação a estes parâmetros: H<sub>2</sub>(TTP) e Zn(5BrTTP).

##### 4.2.5.1 Propriedades Ópticas

O espectro de absorção obtido a partir do filme da mistura da porfirina H<sub>2</sub>(TTP) com a porfirina Zn(5BrTTP), em proporção de massa 1:1, sobre substrato de vidro está ilustrada na Figura 4.16, nela observa-se que o pico de máxima absorção para a mistura localiza-se em 438 nm, este valor está entre os picos absorções máximas para as individuais que são 432 para H<sub>2</sub>(TTP) e 448 para Zn(5BrTTP). A fotoluminescência foi obtida utilizando para a excitação do filme 420 nm de comprimento de onda, que gerou um pico de emissão máxima em 671 nm

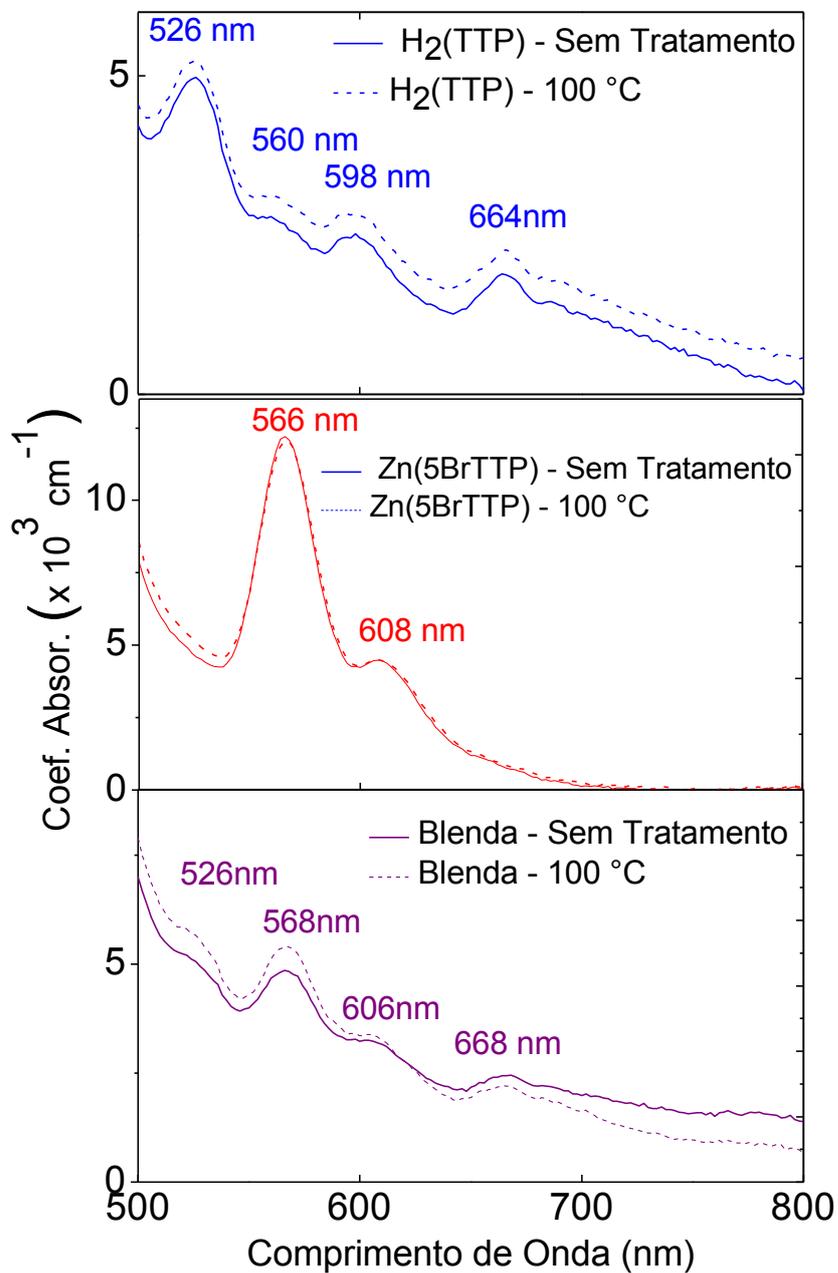
para os dois filmes, este pico coincide com os picos de excitação máxima nos casos individuais.



**Figura 4.16** - Comparação dos resultados da caracterização óptica dos filmes das porfirinas  $H_2$  (TTP),  $Zn(5BrTTP)$  e da mistura: 1  $H_2$  (TTP): 1  $Zn(5BrTTP)$  depositados sobre substrato de vidro com e sem tratamento térmico. Eixo-y a esquerda: espectro do coeficiente de absorção ultra-violeta e visível do filme. Eixo-y a direita: espectro de fotoluminescência, para os mesmos filmes, utilizando comprimento de onda de excitação de 420 nm.

As bandas Q para os filmes de  $H_2$ (TTP),  $Zn(5BrTTP)$  e para a mistura  $H_2$ (TTP):  $Zn(5BrTTP)$  sobre substrato de vidro estão ilustradas na Figura 4.17, nela é possível observar a interação que ocorreu entre os coeficientes de absorção quando as porfirinas modificadas foram misturadas, para este caso, observa-se que o

comportamento óptico predominantemente é o da molécula  $H_2(TTP)$  uma vez que a blenda apresenta 4 bandas Q.

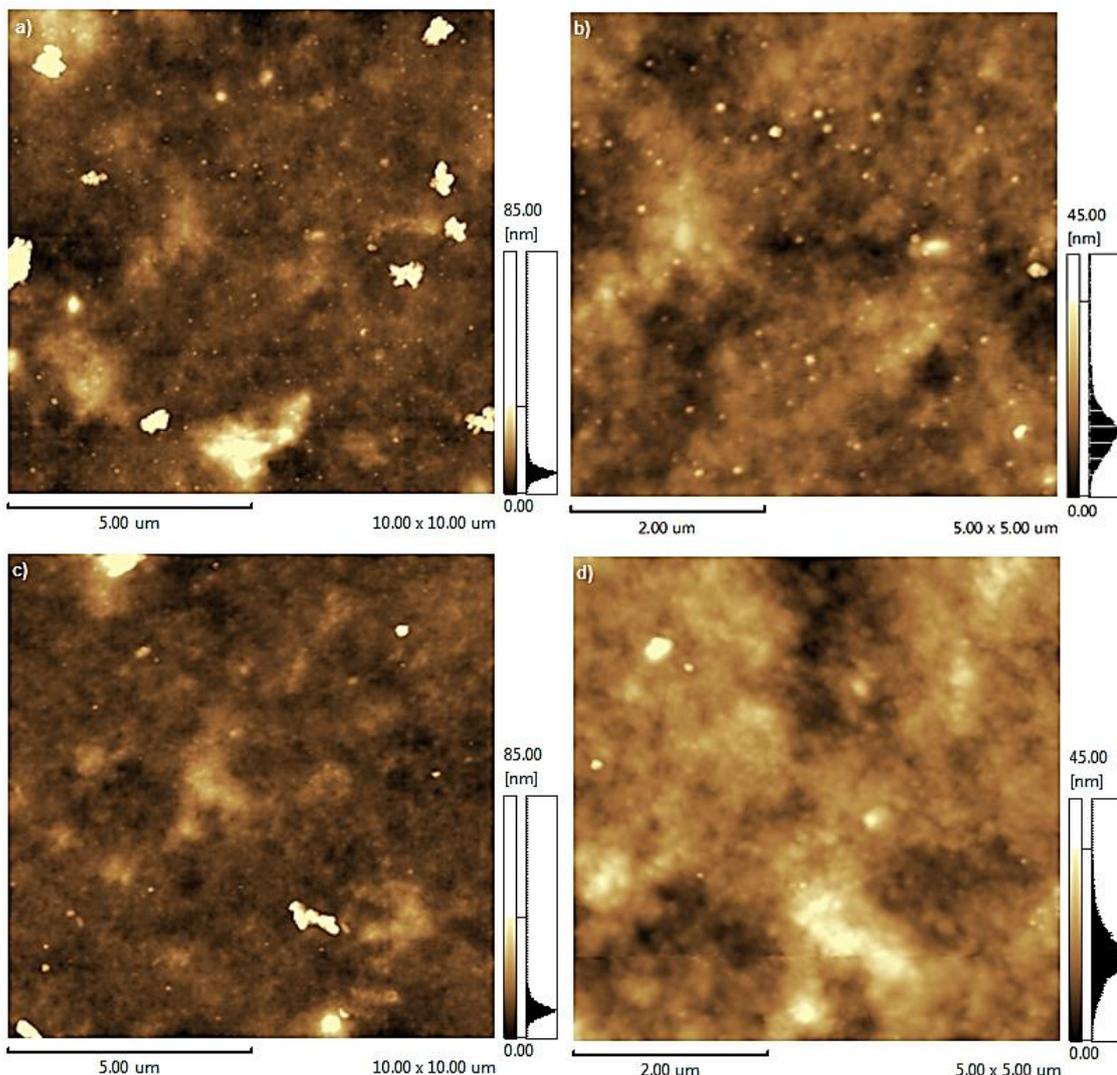


**Figura 4.17** - Bandas Q das porfirinas  $H_2(TTP)$ ,  $Zn(5BrTTP)$  e da mistura 1  $H_2(TTP)$  e  $Zn(5BrTTP)$ .

#### 4.2.5.2 Dispositivos

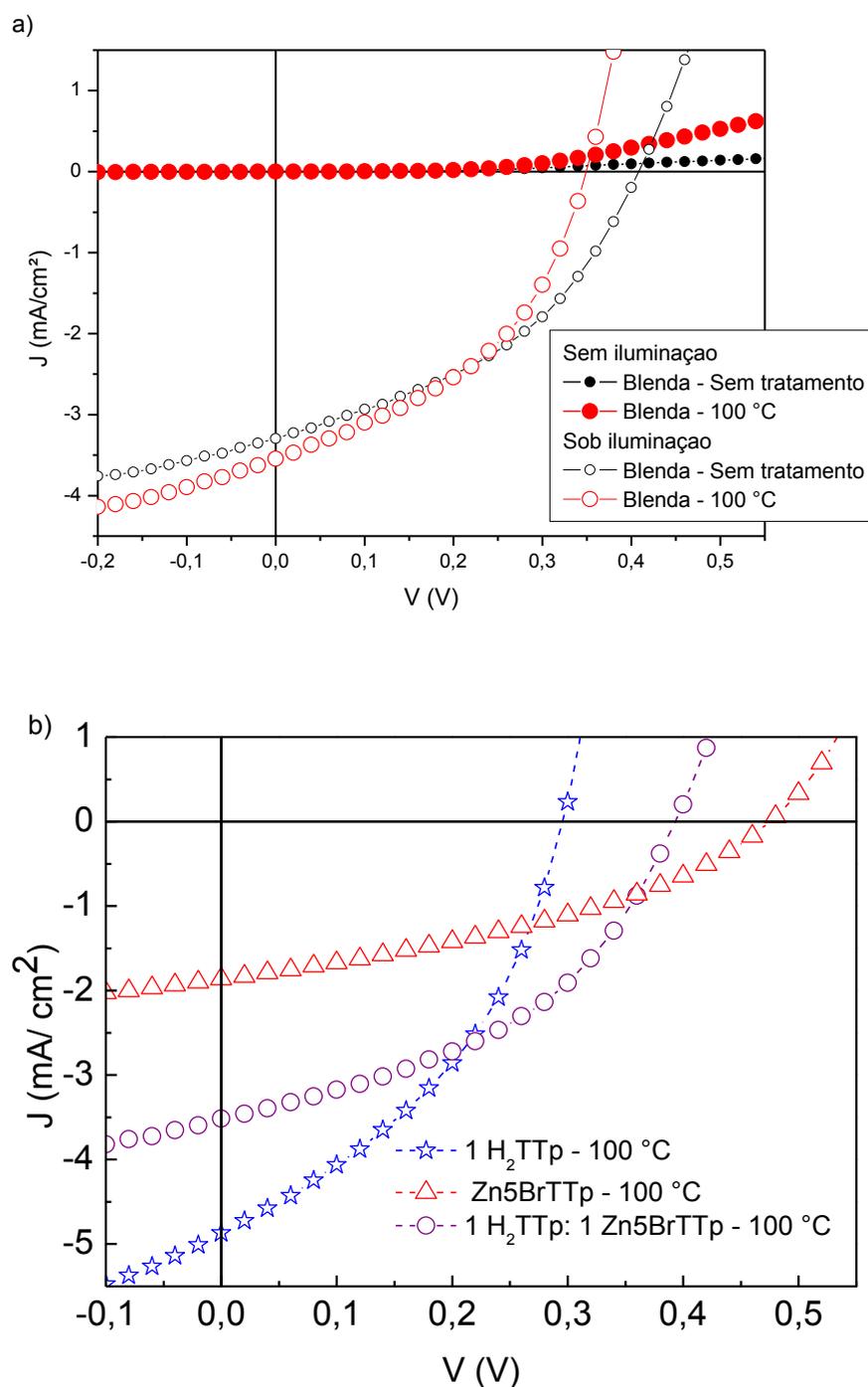
As imagens de contraste de altura feitas com a técnica de microscopia de força atômica para os dispositivos baseados nesta mistura como camada doadora de

elétrons estão organizadas na Figura 4.18, os itens a) e b) correspondem as imagens do filme sem tratamento térmico, nestes itens é possível notar vários pontos pequenos de cristalização do material, também nota-se que há algumas regiões mais escuras o que indica uma considerável diferença de altura. A rugosidade medida para a imagem 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  neste caso é  $R_q= 17,4$  nm. Os itens c) e d) correspondem as imagens do filme com tratamento a 100  $^\circ\text{C}$ , nestes itens é possível observar que há menos pontos de cristalização do material, e também há menos regiões escuras o que indica menores diferenças de altura ao longo do filme, a rugosidade medida para a imagem 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  é  $R_q=11,0$  nm.



**Figura 4.18** - Morfologia das superfícies dos Filmes  $\text{H}_2(\text{TTP}): \text{Zn}(5\text{BrTTP})$ . a) e b) Depositados em substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS sem tratamento térmico (as cast), com tamanhos 10x10 $\mu\text{m}$  e 5x5 $\mu\text{m}$  respectivamente; c) e d) Depositados em substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS com tratamento térmico a 100  $^\circ\text{C}$  com resolução 10x10 $\mu\text{m}$  e 5x5 $\mu\text{m}$  respectivamente.

As curvas características J-V estão ilustradas na Figura 4.19 a) e os parâmetros fotovoltaicos obtidos para estes dispositivos estão resumidos na Tabela 4.9, o item b) da Figura 4.19 ilustra uma comparação entre os dispositivos que utilizavam apenas uma porfirina na camada doadora de elétrons e do dispositivo que utilizava a mistura das porfirinas H<sub>2</sub>(TTP) e Zn(5BrTTP).



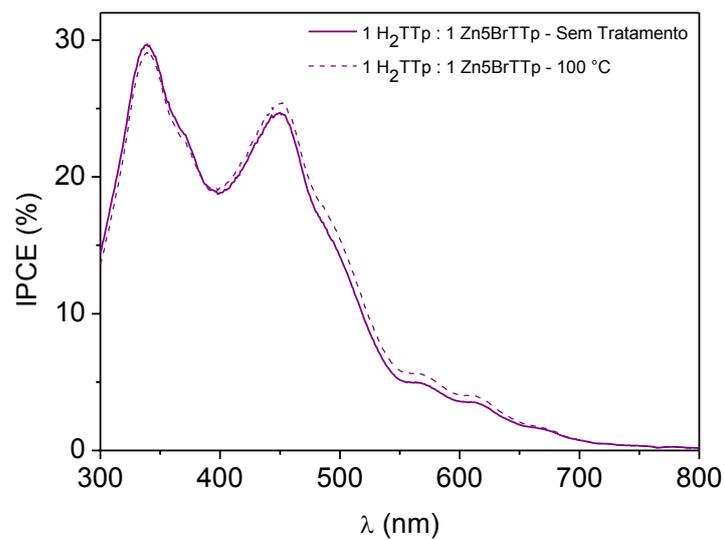
**Figura 4.19** – Curvas características J-V a) para os dispositivos vidro/ITO/PEDOT:PSS/H<sub>2</sub>(TTP): Zn(5BrTTP)/C<sub>60</sub>/Al com e sem tratamento térmico. b) comparando os melhores resultados obtidos para cada molécula individualmente e para a mistura.

**Tabela 4.9** - Pâmetros Fotovoltaicos dos dispositivos utilizando como camada ativa uma mistura das porfirinas H<sub>2</sub>(TTP): Zn(5BrTTP).

	Trat Térmico	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	R <sub>s</sub> (Ω/cm <sup>2</sup> )	R <sub>sh</sub> (Ω/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Esp. (nm)	η (%)
H <sub>2</sub> (TTP)	Sem	0,28 ± 0,01	3,5 ± 0,4	22 ± 2	180 ± 32	42 ± 1	20 ± 2	0,41 ± 0,03
Zn(5BrTTP)	Sem	0,41 ± 0,01	2,6 ± 0,2	59 ± 5	255 ± 30	35 ± 3	27 ± 4	0,37 ± 0,04
Blenda	Sem	0,40 ± 0,01	3,1 ± 0,1	48 ± 10	276 ± 11	41 ± 1	31 ± 2	0,51 ± 0,04
H <sub>2</sub> (TTP)	100 °C	0,31 ± 0,01	4,6 ± 0,2	22 ± 4	125 ± 2	38 ± 1	29 ± 2	0,54 ± 0,02
Zn(5BrTTP)	100 °C	0,44 ± 0,03	2,0 ± 0,4	78 ± 15	365 ± 122	34 ± 3	27 ± 3	0,30 ± 0,04
Blenda	100 °C	0,36 ± 0,02	3,3 ± 0,2	29 ± 3	271 ± 39	44 ± 1	26 ± 3	0,52 ± 0,06

A partir da Tabela 4.9 e da Figura 4.19, verifica-se que os dispositivos que utilizam a mistura das porfirinas modificadas como camada ativa tem η muito parecidas e apresentam uma melhora significativa em relação ao dispositivos com apenas uma molécula nesta camada.

A figura 4.20 ilustra o espectro da eficiência quântica externa (IPCE) nela é possível observar que o dispositivo com tratamento térmico apresenta de forma discreta, melhor eficiência de foto-conversão a partir de 400nm. Observa-se também que o espectro apresenta dois picos de maior eficiência para cada dispositivo, sendo que para o sem tratamento térmico eles estão localizados em 339nm e 450 nm com 30% e 24% de eficiência de conversão em potência respectivamente. No dispositivo com tratamento a 100 °C o primeiro pico também localiza-se em 341 nm com IPCE 29%; o segundo pico desloca-se discretamente para um comprimento de onda menos energético 452 nm e apresenta IPCE de 25%. O pico de maior eficiência de foto-conversão de 339 nm está na faixa do ultravioleta e corresponde a parte aceitadora de elétrons da camada ativa, o C<sub>60</sub>. Já os picos de 449 nm e 450 nm estão na faixa do visível e estão dentro da banda de maior absorção da luz pela porfirina, conforme mostra a Figura 4.16.



**Figura 4.18** - Eficiência quântica externa (IPCE) dos dispositivos: vidro/ITO/PEDOT:PSS/1 H<sub>2</sub>(TTP):1Zn(5BrTTP)/C<sub>60</sub>/Al.

Visto os resultados, fica clara a possibilidade de utilizar estas porfirinas em dispositivos com estrutura de heterojunção de bicamada.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A realização deste trabalho mostra que é possível construir dispositivos fotovoltaicos com estrutura em heterojunção de bicamada utilizando as porfirinas modificadas  $H_2(TTP)$ ,  $H_2(5BrTTP)$  e  $Zn(5BrTTP)$ . As caracterizações ópticas para as três porfirinas mostram um comportamento bastante semelhante, de modo que a inserção do átomo de bromo e do átomo de zinco não provoca mudanças significativas no comportamento óptico. Os resultados das caracterizações elétricas e morfológicas obtidos com a utilização de cada uma dessas porfirinas como camada doadora de elétrons mostra que a porfirina que tem a adição do átomo de bromo no anel de tiofeno  $H_2(5BrTTP)$  tem melhor solubilidade em solventes orgânicos em comparação a porfirina não bromada  $H_2(TTP)$ , tornando possível empregar menos tempo na preparação de um dispositivo. Mas a comparação dos resultados das caracterizações elétricas dos dispositivos utilizando estes dois materiais mostra que a eficiência diminui quando é utilizada a porfirina  $H_2(5BrTTP)$ . Comparando os dispositivos que empregam as porfirinas  $H_2(5BrTTP)$  e  $Zn(5BrTTP)$  como camada doadora de elétrons observa-se que para a porfirina com adição do átomo de zinco no anel central a eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica é melhor, neste caso, as propriedades elétricas foram melhoradas.

Os resultados para a utilização da mistura as porfirinas  $H_2(TTP)$  e  $Zn(5BrTTP)$  na camada doadora de elétrons, comparado com o desempenho das porfirinas modificadas individualmente é possível notar que as blendas tem melhores propriedades elétricas e melhores valores de eficiência. No caso sem tratamento térmico atribui-se a melhora da eficiência de foto-conversão ao aumento do  $V_{OC}$ . Enquanto para o caso com extra secagem a  $100^\circ C$  observa-se a melhora no FF e a menor  $R_s$  quando comparado com o blenda sem tratamento térmico.

### Trabalhos Futuros

Diante dos resultados apresentados, sugere-se que seja feito o estudo do transporte dos portadores de carga, afim de estimar a mobilidade dos portadores de carga e assim determinar possíveis estratégias que visem minimizar as perdas de portadores por recombinação; utilização de aditivos que possam melhorar a formação dos filmes e por consequência seu transporte; possivelmente utilizar na

camada doadora de elétrons as porfirinas modificadas misturadas com polímeros semicondutores para melhorar as propriedades ópticas e de obter um espectro de absorção mais amplo; e confeccionar dispositivos com a camada ativa depositada por evaporação.

## 6. REFERÊNCIAS

1. Energética, E.d.P. **Balanço Energético Nacional**. 2013.
2. Chigueru Tiba, e.a. **Atlas Solarimétrico do Brasil**. 2000.
3. Masuko, K., et al., *Achievement of More Than; Conversion Efficiency With Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cell*. *Photovoltaics, IEEE Journal of*, 2014. 4(6): p. 1433-1435.
4. Green, M.A., et al., *Solar cell efficiency tables (Version 45)*. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, 2015. 23(1): p. 1-9.
5. Machado, C.T. and F.S. Miranda, *Energia Solar Fotovoltaica: Uma Breve Revisão* **Revista Virtual de Química**, 2014. 7(1): p. 126 - 143.
6. Leandro J. dos Santos, et al., *Fulereno[C60]: química e aplicações*. **Quim. Nova**, 2010. 33(3): p. 680-693.
7. Peach, M. *Heliatek achieves 12% organic solar cell efficiency*. 2013.
8. Liu, Y., et al., *Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells*. **Nat Commun**, 2014. 5.
9. Chen, Y.C., et al., *Materials for the active layer of organic photovoltaics: ternary solar cell approach*. **ChemSusChem**, 2013. 6(1): p. 20-35.
10. Kyaw, A.K.K., et al., *Intensity Dependence of Current–Voltage Characteristics and Recombination in High-Efficiency Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells*. **ACS Nano**, 2013. 7(5): p. 4569-4577.
11. Industrie, P.c.m.-. *Heliatek achieves 12% efficiency with solar OPV cell*. 2013 [cited 2016 04 de janeiro].
12. Imahori, H. and S. Fukuzumi, *Porphyrin- and Fullerene-Based Molecular Photovoltaic Devices*. **Advanced Functional Materials**, 2004. 14(6): p. 525-536.
13. Walter, M.G., A.B. Rudine, and C.C. Wamser, *Porphyryns and phthalocyanines in solar photovoltaic cells*. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, 2010. 14(09): p. 759-792.
14. Friedlein, R., et al., *Solution-processed, highly-oriented supramolecular architectures of functionalized porphyrins with extended electronic states*. **Chemical Communications**, 2005(15): p. 1974-1976.

15. Khan, S.M. and M.H. Sayyad, *Effect of active layer thickness on optoelectronic characteristics of porphyrin-fullerene photovoltaic cell*. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, 2012. 16(09): p. 1059-1067.
16. Nakagawa, T., J. Hatano, and Y. Matsuo, *Influence of additives in bulk heterojunction solar cells using magnesium tetraethynylporphyrin with triisopropylsilyl and anthryl substituents*. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, 2014. 18(08n09): p. 735-740.
17. ANTÓNIO M. VALLÊRA, M.C.B. **Meio século de história fotovoltaica**. 2006.
18. Spanggaard, H. and F.C. Krebs, *A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics*. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 2004. 83(2-3): p. 125-146.
19. Chiang, C.K., et al., *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene*. *Physical Review Letters*, 1977. 39(17): p. 1098-1101.
20. Tang, C.W., *Two-layer organic photovoltaic cell*. **Appl. Phys. Lett**, 1986. 48: p. 183-185.
21. O'Regan, B. and M. Gratzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films*. **Nature**, 1991. 353(6346): p. 737-740.
22. Sariciftci, N.S., et al., *Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene*. **Science**, 1992. 258(5087): p. 1474-6.
23. Sariciftci, N.S., et al., *Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells*. **Applied Physics Letters**, 1993. 62(6): p. 585-587.
24. Roman, L.S., **Organic Photodiodes**. **Linköping Studies in Science and Technology**, 2000. Dissertation.
25. Parker, I.D., *Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes*. **Journal of Applied Physics**, 1994. 75(3): p. 1656-1666.
26. Ding, L., et al., *Photovoltaic cells with a conjugated polyelectrolyte*. **Synthetic Metals**, 2000. 110(2): p. 133-140.
27. Ibaldo, A.P., **Estudo de materiais, estrutura de dispositivos e fenômenos de transporte em sistemas fotovoltaicos híbridos orgânico-inorgânico**. *Instituto de Química de São Carlos 2010, Universidade de São Paulo*.
28. International Union of Pure and Applied Chemistry, I., **Compendium of Chemical Terminology**. 2014.

29. Pereira, M.R.d.C., **Fotofísica de Porfirinas e Ftalocianinas em Matrizes de TiO<sub>2</sub> preparadas pelo método de Sol-Gel**. Tese do Doutorado - Universidade do Minho, 2004.
30. **Introdução a Biologia Vegetal**. Instituto de Física de São Carlos. 2001.
31. Streit, N.M., et al., *As clorofilas*. **Ciência Rural**, 2005. 35: p. 748-755.
32. Atkins, P. and J.d. Paula, **Physical Chemistry** ed. edição. 1999, Oxford University Press.
33. Günes, S., *Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells*. **Chemical Reviews**, 2007. 107: p. 1324-1338.
34. Dias, I.F.L., **Introdução aos semicondutores e suas aplicações tecnológicas**. Editora da Universidade Estadual de Londrina, 2005. Unico.
35. Yamamoto, N.A.D., **Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume**. Universidade Federal do Paraná - UFPR, 2014. Tese de Doutorado.
36. Gouterman, M., *Spectra of porphyrins*. **Journal of Molecular Spectroscopy**, 1961. 6: p. 138-163.
37. Goldoni, A., *Porphyrins: fascinating molecules with biological significance*. Atomic, **Molecular and Supramolecular Studies**, 2002 p. p. 64-65.
38. Kroto, H.W., et al., *C-60 - Buckminsterfullerene*. **Nature**, 1985. 318(6042): p. 162-163.
39. Romero, J.G., **Síntese de Fullerenos (C<sub>60</sub> e C<sub>70</sub>) e Nanotubos de Carbono de Parede Simples por Pirólise em Plasma de Hélio, e sua Caracterização por Espectroscopia IV, UV-Vis, DRX, Adsorção de Gases, Espectroscopia Raman, MEV e MET**. Tese Doutorado em Ciências – Instituto de Física “Gleb Wataghin” - IFGW, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002, 2002.
40. Yamamoto, N.A.D., **Propriedades ópticas e elétricas de copolímeros baseados em unidades de tiofeno, fluoreno e finileno para aplicação em dispositivos fotovoltaicos**. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física Universidade Federal do Paraná (UFPR). 2010.
41. Martín, N., et al., *C<sub>60</sub>-Based Electroactive Organofullerenes*. **Chemical Reviews**, 1998. 98(7): p. 2527-2548.
42. Yamamoto, N.A.D., et al., *Synthesis and Solar Cell Application of New Alternating Donor–Acceptor Copolymers Based on Variable Units of Fluorene*,

*Thiophene, and Phenylene*. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2012. 116(35): p. 18641-18648.

43. Pettersson, L.A.A., L.S. Roman, and O. Inganäs, *Quantum efficiency of exciton-to-charge generation in organic photovoltaic devices*. **Journal of Applied Physics**, 2001. 89(10): p. 5564-5569.

44. Yang, D., et al., *Enhancement of photovoltaic efficiency of phosphor doped organic solar cell by energy and electron transfer from the phosphor to C<sub>60</sub> acceptor*. **Applied Physics Letters**, 2011. 99(19): p. 193301.

45. Nelson, J., ***The Physics of Solar Cells***. Imperial College Press, 2003.

46. Canestraro, C.D., ***Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos***. Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. 2010, Universidade Federal do Paraná.

47. Petritsch, K., ***Organic Solar Cell Architectures***. Tese de doutorado - Cambridge and Graz., 2000.

48. Zhang, C., et al., *A simple and efficient solar cell parameter extraction method from a single current-voltage curve*. **Journal of Applied Physics**, 2011. 110(6): p. 064504.

49. Kietzke, T., ***Solar cells based on novel nanostructured blends of semiconducting polymers***. Tese de doutorado, Institut für Physik, Universität Potsdam., 2005.

50. Moliton, A. and J.-M. Nunzi, *How to model the behaviour of organic photovoltaic cells*. **Polymer International**, 2006. 55(6): p. 583-600.

51. Kieseritzky, F.v., ***New Oligothiophenes***. Doctoral Thesis, 2004.

52. Grova, I.R., ***Correlações entre Composição, Propriedades Fotofísicas e Comportamento Fotovoltaico de Copolímeros Fluoreno-Tiofeno***. Universidade Federal do Paraná - UFPR, 2012. Tese de Doutorado.

53. Araki, K. and H.E. Toma, *Química de sistemas supramoleculares constituídos por porfirinas e complexos metálicos*. **Química Nova**, 2002. 25: p. 962-975.

54. Fleischer, E.B. and A.M. Shachter, *Coordination oligomers and a coordination polymer of zinc tetraarylporphyrins*. **Inorganic Chemistry**, 1991. 30(19): p. 3763-3769.

55. Skoog, et al., ***Fundamentos de Química Analítica***. Tradução da 8<sup>a</sup> Edição Norte Americana.

56. Aderne, R.E., M. Cremona, and F. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. **Desenvolvimento e caracterização de OLEDs baseados em sondas fluorescentes**. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física da PUC-Rio, 2013.
57. Harold Jose Camargo, A., **Desenvolvimento e Caracterização de dispositivos orgânicos Eletroluminescentes (OLEDs) Baseados em Noos Complexos Tetrakis 8-Hidroxiquinolina de Terras Raras**. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física da PUC-Rio, 2012.
58. Atkins, J.d.P.a.P.W., **Físico-Química**. LTC, 2008. 8ª Edição.
59. Teixeira, K.d.C., **Estudo das propriedades eletroluminescentes de novos complexos tetrakis beta-dicetonatos de európio utilizados em OLEDs**. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física da PUC-Rio, 2010.
60. Aparna Misra, P.K., Ritu Srivastava, S K Dhawan, M N Kamalasanan, Subhas Chandra., **Electrochemical and optical studies of conjugated polymers for three primary colours**. **Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP)**, 2005. 43: p. 921-925.
61. Padilha, Z.M.K., **Estudos espectroscópicos e eletroquímicos da porfirina Meso Tetrakis ( N- METIL -4- PIRIDIL) ( TMPYP ) em meio micelar**. Programa de Pós – Graduação em Química Aplicada. 2009, Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO.
62. Wouk, L.C., **Controle da Transfeência de Energia em Polímeros Conjugados para Obtenção de Emissão Branca**. Universidade Estadual de Londrina, 2014. Dissertação de Mestrado.
63. Oliveira, C.K.B.Q.M.d., **Estudo de nanoestruturas de Nitreto de Boro Hexagonal por Microscopia de Varredura por Sonda**. Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 2012. Tese de Doutorado.