



Célula Solar Orgânica de Heterojunção de
poli[2-metoxi-5-[(3,7-dimetiloxi) fenileno vinileno]]
e Nanotubos de Carbono

Gustavo Monteiro da Silva Valente

Dissertação apresentada na Faculdade de Engenharia
Elétrica e de Computação da Universidade Estadual
de Campinas para a obtenção do
Título de **Mestre em Engenharia Elétrica**

Orientador: Prof. Dr. Vitor Baranauskas
Co-orientadora: Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira

Banca Examinadora:

Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz - UNICAMP
Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli - UNICAMP
Prof. Dr. Vitor Baranauskas - UNICAMP

Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação
Universidade Estadual de Campinas
Campinas, SP
2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

V234c Valente, Gustavo Monteiro da Silva
Célula solar orgânica de heterojunção de poli[2-metoxi-5-[(3,7-dimetiloxi) fenileno vinileno]] e nanotubos de carbono / Gustavo Monteiro da Silva Valente. –Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientadores: Vitor Baranauskas; Ana Flávia Nogueira.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Células Solares. 2. Polímeros condutores
3. Nanotubos de Carbono
I. Baranauskas, Vitor. II. Nogueira, Ana Flávia
III. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Elétrica e de
Computação. IV. Título

Título em Inglês: Bulk heterojunction organic solar cell based on poly[2-methoxy-5-[(3,7-dimethyloctyloxy) phenylene vinylene] and carbon nanotubes

Palavras-chave em Inglês: Organic Solar Cell, Conducting Polymers, Carbon Nanotubes

Área de concentração: Eletrônica, Optoeletrônica e Microeletrônica

Titulação: Mestre em Engenharia Elétrica

Banca Examinadora: Alfredo Carlos Peterlevitz, Marco-Aurelio De Paoli

Data da defesa: 28/08/2008

Programa de Pós Graduação: Engenharia Elétrica

COMISSÃO JULGADORA - TESE DE MESTRADO

Candidato(a): Gustavo Monteiro da Silva Valente

Data da Defesa: 28 de agosto de 2008

Título da Tese: "Célula Solar Orgânica de Heterojunção de Poli[2-Metoxi-5-[(3,7-Dimetiloxi) Fenileno Vinileno]] e Nanotubos de Carbono".

Prof. Dr. Vitor Baranauskas (Presidente): _____

Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli: _____

Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz: _____

Resumo

Novas fontes de energia limpa de baixo custo devem ser obtidas nas próximas décadas para sustentar o consumo de energia mundial e manter o meio-ambiente livre de gases de efeito estufa. Enquanto células solares inorgânicas são uma fonte limpa de energia, essa tecnologia é restrita devido a seu alto custo de produção. Células solares orgânicas têm sido desenvolvidas para solucionar este problema, pelo menos para dispositivos pequenos, isto é, para aplicações de baixa corrente. Recentemente novos materiais tal como polímeros condutores e nanotubos de carbono vêm sendo utilizados em células solares orgânica de heterojunção. Uma célula solar eficiente deve absorver toda(ou boa parte) da luz solar e gerar e transportar portadores de carga livre para seus eletrodos para assim produzir corrente elétrica e um potencial interno. Neste trabalho usamos o polímero poli[2-methoxy-5-[(3,7-dimethyloctyloxy) phenylene vinylene] (MDMO-PPV) como material absorvedor e transportador de buracos e nanotubos de carbono para dissociação do exciton e transporte de elétrons. A morfologia e foto-física das células, bem como a caracterização do dispositivo é estudada.

Palavras-chave: Células Solares Orgânicas, Nanotubos de Carbono, Polímeros Condutores.

Abstract

New sources of low cost and clean energy must be achieved in the coming decades to sustain world consumption while also keeping the environment free of green house gases. While inorganic solar cells are a source of clean energy, they are plagued by high production costs. Organic solar cells have been developed as a solution to this problem as a means to harvest light while keeping production costs low. Recently, new materials such as conductive polymers, carbon nanotubes (CNT) and fullerenes have been utilized in bulk heterojunction organic solar cells^{1,2}. Increasing the efficiency of these organic solar cells is crucial for them to become economically viable. An efficient solar cell must harvest all the possible light from the Sun and produce and transport free charges carriers to their electrodes to produce electrical current with a built-in potential. In this work we use a poly[2-methoxy-5-[(3,7-dimethyloctyloxy) phenylene vinylene] (MDMO-PPV) as the absorption and hole transport material and CNT for exciton dissociation and electron transport. The morphology and photophysics of the films, as well as the characteristic J-V curves for the devices were obtained.

Keywords: Organic Solar Cells, Carbon Nanotubes, Conducting Polymers.

Agradecimentos

Ao meu orientador e co-orientadora, Profs. Vitor Baranauskas e Ana Flávia Nogueira, sou grato pela orientação.

Ao DSIF e principalmente à Jaqueline Bison pela ajuda nas burocracias e pelo bom humor que sempre me proporcionou.

Aos colegas do Laboratório de Nanoengenharia e Diamante.

À Tatiana Duque Martins, Eduardo Iamazaki e Teresa Atvars pelos espectros de fluorescência.

À Mônica Cotta e João Clerice pelas imagens de microscopia de força atômica.

Ao LNLS pelas microscopias eletrônicas de transmissão.

A toda galera, sem exceção, do LNES e do LPCR pelo companheirismo e ajuda no mundo da química.

Ao pessoal do Rudá, que sem eles seria tudo mais difícil.

A minha família pelo apoio durante esta jornada.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Aos meus pais

Sumário

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	x
Lista de Símbolos	xi
1 Introdução	1
1.1 Uma breve história energética da humanidade	1
1.2 Energias Renováveis	2
1.3 Células Solares	3
1.4 Objetivos	4
2 O funcionamento das células solares	5
2.1 O Espectro Solar	5
2.2 A Célula Solar	6
2.2.1 Princípio do Balanço Detalhado	6
2.2.2 Conservação de Cargas	11
2.2.3 Geração de pares $e - h$	12
2.2.4 Recombinação de pares $e - h$	13
2.2.5 Extração de pares $e - h$ em forma de corrente elétrica	14
2.2.6 Equação Característica das Células Solares, I_{sc} , V_{oc} e η	14
2.2.7 Resistências Parasíticas	18
3 Nanotubos de Carbono, Polímeros Conjugados e Células Solares Orgânicas	19
3.1 O Carbono	19
3.2 Nanotubos de Carbono	21
3.3 Polímeros Conjugados	23
3.4 Células Solares Orgânicas	24
4 Experimental	27
4.1 Preparação das amostras	27
4.1.1 Nanotubos de Carbono	27
4.1.2 Soluções de MDMO-PPV e de Nanotubos de Carbono	27
4.1.3 Limpeza dos substratos	28
4.1.4 Filmes	28

4.1.5	Células Fotovoltáicas	29
4.2	Caracterização	31
4.2.1	Espectroscopia Raman	31
4.2.2	Espectroscopia UV-VIS	31
4.2.3	Espectroscopia de Fluorescência	31
4.2.4	Microscopia de Força Atômica	31
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão	32
4.2.6	Voltametria Cíclica	32
4.2.7	Células Solares	32
5	Resultados e Discussões	33
5.1	Espectroscopia Raman e Nanotubos de Carbono	33
5.1.1	Modos de respiração radial, banda RBM	34
5.1.2	Modos Tangenciais, banda G e banda D	38
5.2	Espectroscopia UV-VIS	41
5.3	Espectroscopia de Fluorescência	43
5.4	Microscopia de Força Atômica	44
5.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão	47
5.6	Voltametria Cíclica	47
5.7	Células Solares	52
6	Conclusões e Perspectivas Futuras	56
	Referências bibliográficas	56

Lista de Figuras

1.1	Consumo de combustíveis fósseis	2
1.2	Crescimento populacional e formas de energia utilizadas	3
2.1	Definição do ângulo para se calcular a massa de ar(AMX)	6
2.2	Espectro de um corpo negro	7
2.3	Esquema representativo de uma célula solar	8
2.4	Dependência da eficiência com o valor da energia da banda proibida de um semicondutor	10
2.5	Curva característica de uma célula solar	16
2.6	Relação entre V_{oc} e fator de preenchimento FF	17
2.7	Circuito elétrico equivalente de uma célula solar	18
3.1	Formas alotrópicas do carbono	20
3.2	Hibridizações sp^2 de um átomo de carbono	20
3.3	Célula unitária e primeira zona de Brillouin para uma folha de grafeno	20
3.4	Dispersão de energia na primeira zona de Brillouin	21
3.5	Esboço de como formar um nanotubo de parede simples através de uma folha de grafeno	21
3.6	Tipos de nanotubos de carbono de parede simples	23
3.7	Estrutura química do poliacetileno	24
3.8	Polímeros conjugados	24
3.9	Esquema da interface Doador/Aceitador	26
4.1	Estrutura física da célula solar de heterojunção	29
4.2	Geometria do substrato de ITO	30
4.3	Estrutura das camadas físicas da célula solar de heterojunção	30
4.4	Estrutura final da célula solar de heterojunção	30
5.1	Espectro Raman de um nanotubo de parede simples	34
5.2	Modos vibracionais de um nanotubo de parede simples	34
5.3	Espectro Raman da região RBM para CNTR	35
5.4	Espectro Raman da região RBM para CNTO	35
5.5	Espectro Raman da região RBM para CNTP	36
5.6	Espectro Raman da região RBM para CNTR	36
5.7	Gráfico de Kataura	37
5.8	Espectro Raman da região D e G para CNTR	39

5.9	Espectro Raman da região D e G para CNTO	40
5.10	Espectro Raman da região D e G para CNTP	40
5.11	Espectro Raman da região D e G para CNTR	41
5.12	Espectro de absorção das amostras	42
5.13	Determinação da banda ótica das amostras	42
5.14	Espectro de Fluorescência das amostras	43
5.15	Topografia dos filmes de MDMO-PPV+ 2% de CNT	45
5.16	Topografia dos filmes de MDMO-PPV+ 4% de CNT	45
5.17	Topografia dos filmes de MDMO-PPV+ 6% de CNT	46
5.18	Topografia dos filmes de MDMO-PPV	46
5.19	Imagem de microscopia eletrônica de transmissão(escala 5nm)	48
5.20	Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (escala 20nm)	48
5.21	Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (escala 50nm)	48
5.22	Voltametria Cíclica dos filmes de MDMO-PPV+ 2% de CNT	49
5.23	Voltametria Cíclica dos filmes de MDMO-PPV+ 6% de CNT	49
5.24	Voltametria Cíclica dos filmes de MDMO-PPV	50
5.25	Cálculo do HOMO dos filmes de MDMO-PPV+ 2% de CNT	50
5.26	Cálculo do HOMO dos filmes de MDMO-PPV+ 6% de CNT	51
5.27	Cálculo do HOMO dos filmes de MDMO-PPV	51
5.28	Diagrama de bandas simplificado da célula solar	53
5.29	Curva J x V do dispositivo apenas com o polímero	53
5.30	Curva J x V dos dispositivos com nanotubos de carbono	54
5.31	Curva J x V dos dispositivos para um mesmo contato de alumínio	54
5.32	Curva J x V dos dispositivos para diferentes contato de alumínio em uma mesma célula	55

Lista de Tabelas

1.1	Valores da energia produzida por fontes renováveis.	2
2.1	Efficiências confirmadas de alguns tipos de células solares (AM1.5, 25°C) (1).	11
2.2	Definições das taxas de geração, recombinação e extração de pares.	12
4.1	Concentrações das soluções de MDMO-PPV e nanotubos de carbono.	28
5.1	Parâmetros obtidos para o CNTR(Laser 514nm).	39
5.2	Parâmetros obtidos para o CNTO(Laser 514nm).	39
5.3	Parâmetros obtidos para o CNTP(Laser 514nm).	39
5.4	Parâmetros obtidos para o CNTR(Laser 633nm).	39
5.5	Parâmetros obtidos para as bandas G e D	41
5.6	Rugosidade dos filmes	44
5.7	Parametros do LUMO, HOMO e energia proibida dos filmes	47
5.8	Parâmetros I_{sc} , V_{oc} , FF e η das células solares.	52

Lista de Símbolos

ε_g, E_g	- Energia da banda proibida
ω, ν	- Frequência da luz
ω_s	- Ângulo sólido
ν_g	- Frequência de corte de um semicondutor
θ	- Ângulo de incidência
η	- Eficiência da célula solar
A	- Área da célula solar
c	- Velocidade da luz
CNT	- Nanotubo de carbono
$CNTO$	- Nanotubo de carbono oxidado
$CNTP$	- Nanotubo de carbono purificado
$CNTR$	- Nanotubo de carbono assim comprado
d_t	- Diâmetro do tubo de carbono
D	- Distância entre a Terra e o Sol
e, q	- Carga elementar
e-h	- Par elétron–buraco
FF	- Fator de preenchimento
f_ω	- Fator geométrico
f_R	- Porcentagem dos processos radiativos
G_s	- Geração de pares por absorção de radiação solar
G_e	- Geração de pares por absorção de radiação no equilíbrio(T_e)
$G_{NR}(0)$	- Geração de pares por processos não radiativos
h, \hbar	- Constante de Planck
HOMO	- maior orbital molecular ocupado
I	- Corrente elétrica
I_0	- Corrente no escuro
I_{sc}	- Corrente de curto circuito
ITO	- Óxido de estanho dopado com índio
k_B	- Constante de Boltzmann
LUMO	- menor orbital molecular desocupado
(n, m)	- Índices de Hamada
MDMO-PPV	- poli[2-metoxi-5-[(3,7-dimetiloxi) fenileno vinileno]]
PEDOT:PSS	- poli(etilenodioxitiofeno) dopado com sulfato de poliestireno
r_0	- Raio do Sol
R_e	- Recombinação de pares por emissão de radiação no equilíbrio(T_e)
$R_{NR}(V)$	- Recombinação de pares por processo não radiativos
R_s	- Resistência em série
R_{sh}	- Resistência paralela

- t - integral de transferência
- t_s - Probabilidade de absorção de um fóton do Sol
- t_e - Probabilidade de absorção de um fóton do meio ambiente
- T - Temperatura
- T_s - Temperatura do Sol
- T_e - Temperatura de equilíbrio
- V_{oc} - Potencial de circuito aberto
- V_g - Potencial da banda proibida
- V_e - Potencial de um elétron a temperatura ambiente

Capítulo 1

Introdução

1.1 Uma breve história energética da humanidade

Um dos principais desafios deste século para a humanidade, se não for o maior, de todos os tempos, é o de solucionar a questão da crise energética que, se ainda não chegou, está por vir.

A produção de energia baseada no petróleo acabará neste ou o mais tardar no próximo século, pois temos uma reserva finita deste recurso.

Estudos indicam que continuando com a taxa de crescimento mundial atual, este irá acabar em pouco tempo e precisaremos de uma nova matriz energética (2; 3).

A urgência de se achar novos meios para geração de energia é otimamente representada pela figura 1.1 onde vemos que o uso do petróleo é um estágio transiente na história da humanidade.

Nosso planeta é considerado um sistema aberto, pois consumimos mais do que produzimos, uma vez que a acumulação de combustíveis fósseis ocorre muito lentamente na escala geológica, levando centenas de milhares de anos.

Por estágio transiente, queremos na verdade enfatizar que um crescimento exponencial, como o que se encontra hoje a humanidade, não pode ser sustentável e um equilíbrio deve ser alcançado ou o sistema entrará em colapso. Os biólogos sabem muito bem disso estudando culturas de bactérias.

Podemos separar a história humana, em relação a sua produção de energia, em três períodos distintos (figura 1.2). O primeiro período tem por sua principal característica o baixo consumo de energia per capita e uma pequena população, e restringe-se até cerca do ano de 1800.

O segundo período começa com a revolução industrial e chega até nossos dias, onde é caracterizado por um aumento exponencial do consumo de energia per capita e da população.

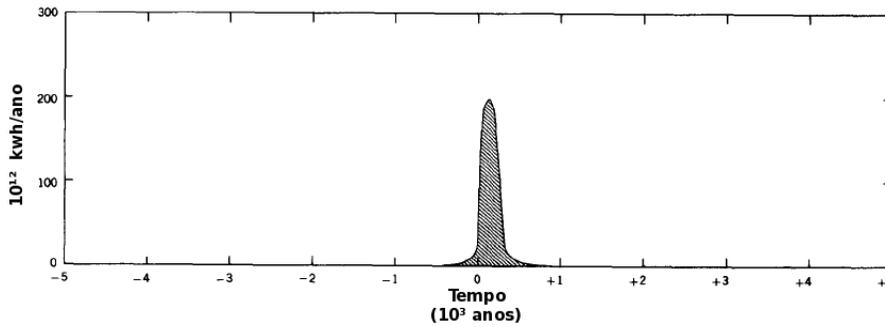


Fig. 1.1: Consumo de combustíveis fósseis (2).

O terceiro começará com a diminuição do petróleo como combustível principal e teremos um baixo consumo per capita, mas com uma alta população remanescente do período passado. Neste cenário o debate energético sem dúvida é o grande tópico dos próximos anos e as energias renováveis se destacam não só pelo seu potencial energético, mas também como uma solução para os problemas ambientais (4).

1.2 Energias Renováveis

Nossa população de 6,5 bilhões de habitantes consome hoje $4,1 \times 10^{20}$ J/ano de energia ou 13 TW [1TW= 10^{12} W]. Dois terços desta energia provêm de combustíveis fósseis e estamos consumindo quatro barris (um barril = 160 litros) de petróleo para cada barril descoberto.

Com essa incrível e assustadora taxa de consumo, necessitaremos de quase o dobro de energia para 2050 e o triplo para o final do século XXI (6; 7; 5).

Das energias renováveis que dispomos podemos citar aquela provinda da Terra, como a dos ventos, geotérmica e marés, e também a energia da radiação solar. A quantidade de energia produzida é mostrada na tabela 1.1

Na tabela vemos que a energia solar incidente na Terra é cerca de 10.000 vezes mais que a energia gasta pela humanidade.

O que, para nós, pode ser mais atrativo do que obter diretamente essa energia provinda do Sol?

Tipo	Quantidade(TW)
Solar	120.000
Geotérmica	32
Máres	3

Tab. 1.1: Valores da energia produzida por fontes renováveis.

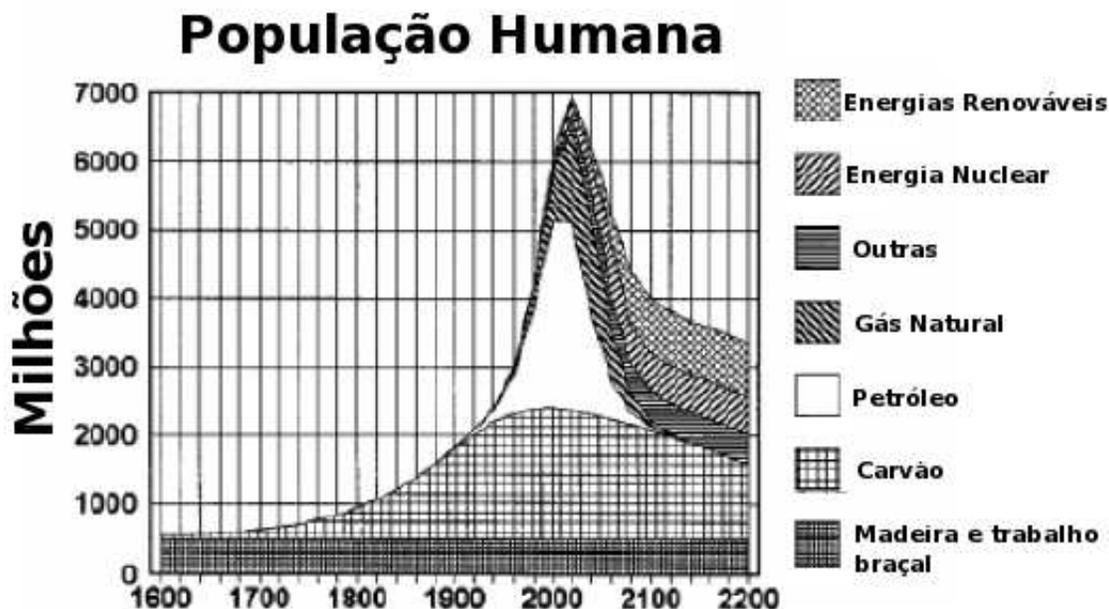


Fig. 1.2: Crescimento populacional e formas de energia utilizadas (5).

1.3 Células Solares

Células solares (ou dispositivos fotovoltaicos) são sistemas que convertem energia solar (radiação) em energia elétrica (8). Este efeito é conhecido como efeito fotovoltaico e foi descoberto em 1839 por Edmund Bequerel.

Após 37 anos, em 1876, foi construído o primeiro dispositivo de estado sólido (inorgânico) feito com selênio, desde então pesquisas em dispositivos semicondutores fotovoltaicos se concentraram no meio acadêmico.

Na metade do século passado, com uma melhor qualidade da tecnologia do silício, surgiu às primeiras células solares de junção p-n.

A primeira célula solar de silício reportada é do ano de 1954 com uma eficiência de 6% (9). Durante os anos seguintes, um ligeiro crescimento na produção de energia por células fotovoltaicas teve início, mas devido o seu alto custo estas não foram consideradas para gerar energia.

Em 1970 com a primeira crise do petróleo o Ocidente se alerta e começa a procurar novos meios de geração de energia, e as pesquisas em células solares retomam essa busca permanecendo até os dias de hoje.

Nos anos 80, os primeiros produtos fotovoltaicos industrializados começaram a surgir.

No final da década de 1990 o aumento da produção de energia fotovoltaica cresceu de 15 a 25%

por ano e continua crescendo.

A eficiência das células solares inorgânicas produzidas em laboratório em estado - de - arte possui um recorde de 33,9% (1), enquanto painéis comerciais chegam à eficiência de 15 a 20%.

Outra maneira de se produzir células solares é utilizando materiais orgânicos. Polímeros conjugados têm tido grande ênfase na fabricação de dispositivos fotovoltaicos devido a seu fácil processo de obtenção, sua flexibilidade e potencial para baixo custo de produção de grandes quantidades.

Entretanto a eficiência desse tipo de dispositivo continua baixa para sua comercialização chegando a valores de 4–5% (1).

1.4 Objetivos

O objetivo desta dissertação de mestrado é o de estudar células solares orgânicas de heterojunção, usando-se o polímero poli [2-metoxi-5-[(3,7-dimetiloxi) fenileno vinileno]] (MDMO-PPV) e nanotubos de carbono de parede simples.

No capítulo 2 descrevemos como são obtidas as equações características das células solares e seu funcionamento.

Descrevemos os materiais utilizados nas células solares no capítulo 3.

A parte experimental é descrita passo a passo no capítulo 4; bem como a caracterização dos materiais e da célula solar.

Mostramos os resultados no capítulo 5, e conclusões e perspectivas futuras no capítulo 6.

Capítulo 2

O funcionamento das células solares

2.1 O Espectro Solar

O Sol através de uma reação de fusão nuclear, transforma cerca de $6 \times 10^{11} \text{ kg}$ de H_2 em He, a cada segundo com uma perda de massa de $4 \times 10^3 \text{ kg}$.

A massa total do Sol é agora de $2 \times 10^{30} \text{ kg}$ e estima-se que continuará seu processo nuclear a uma taxa constante, por pelo menos 10 bilhões de anos.

A potência liberada desta reação na superfície do Sol é de $3,96 \times 10^{26} \text{ W}$, o equivalente a $7,36 \times 10^7 \text{ Wm}^{-2}$. A densidade de potência que chega a Terra é de 1.353 Wm^{-2} (este valor é chamado de Constante Solar ou AM0) (10).

Na sua trajetória até a superfície de nosso planeta, a atmosfera atenua essa intensidade devido a vários fatores, como por exemplo, a absorção por vapor de água, absorção pelo ozônio e espalhamento devido à poeira e outras partículas em suspensão.

O fator com que a atmosfera afeta o espectro solar é definido como AMX (*Massa de ar* ou *Air Mass* em inglês), onde X é a secante do ângulo que o sol faz com a normal da superfície terrestre, i.e., a razão do caminho óptico real do Sol pelo caminho ótico do Sol caso ele estivesse em seu zênite.

Por exemplo, para o fator AM1.5, $X = \sec(\theta) = 1,5$ onde $\theta \sim 48^\circ$ (ver figura 2.1). Nesse caso a densidade de potência chega a valores de 900 Wm^{-2} ($AM1.5 = AM0/1,5$).

Por convenção o valor padrão da densidade de potência solar para aplicações terrestres é de 1000 Wm^{-2} ($\sim AM1.5$) e para aplicações de satélites e veículos espaciais o padrão é o AM0.

A energia liberada pelo Sol que incide na superfície terrestre chega principalmente na forma de radiação eletromagnética (ou *fótons*, quanta do campo eletromagnético (11)), e seu espectro (Espe-

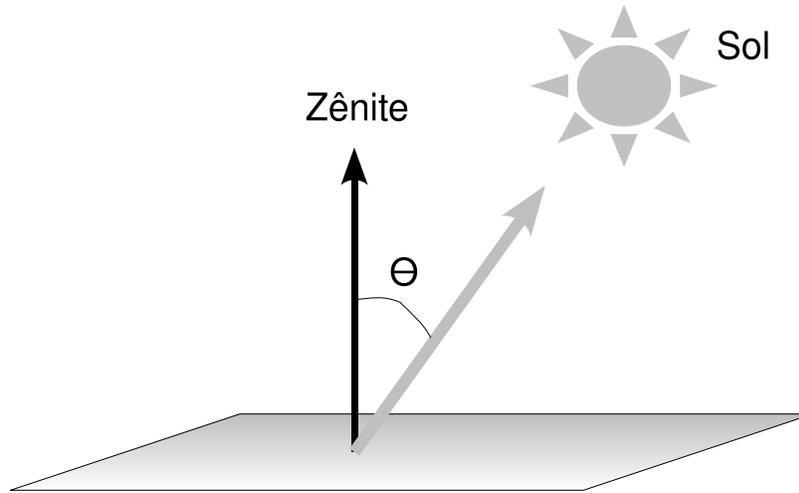


Fig. 2.1: Definição do ângulo para se calcular a massa de ar(AMX).

tro Solar) abrange uma faixa de comprimento de onda que vai do ultravioleta até o infravermelho, passando pelo visível (400-700 nm).

A densidade de energia emitida pelo Sol, considerando este um *corpo negro*, depende de sua temperatura ($T_s \sim 6000 K$) e da faixa de frequência $d\omega$,

$$\rho(\omega)d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3 (e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)}d\omega \quad (2.1)$$

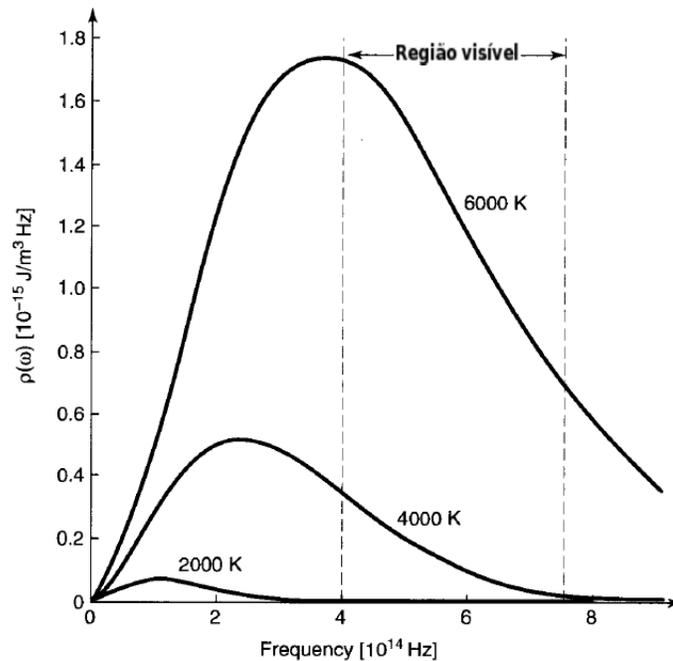
A equação de Planck para espectro de *corpo negro* dado em energia por unidade de volume por unidade de frequência para um campo eletromagnético em equilíbrio a uma temperatura T .

A figura 2.2 mostra esse espectro para diferentes temperaturas. Integrando 2.1 em todos os valores de ω obtemos a densidade de energia total do Sol (com $T_s \sim 6000 K$).

2.2 A Célula Solar

2.2.1 Princípio do Balanço Detalhado

Uma limitação física fundamental no desempenho do dispositivo é imposto pelo Princípio do Balanço Detalhado (8; 12); a célula solar, devido a sua temperatura finita, emite radiação térmica com sua vizinhança e então é considerada um *corpo negro* em equilíbrio com o ambiente $T_a = T_e = 300K$.

Fig. 2.2: Espectro de *corpo negro* (11).

O Princípio do Balanço Detalhado dita que a taxa de emissão e a taxa de absorção de fótons são iguais no equilíbrio, para que a concentração de elétrons na célula permaneça constante.

A figura 2.3 mostra um esquema de uma célula solar, representada aqui por uma junção p-n a uma temperatura ambiente T_e , sendo irradiada por um corpo negro de temperatura T_s , sob um ângulo sólido ω_s e ângulo de incidência θ .

A eficiência de uma célula solar é expressa pela razão entre a potência elétrica liberada, quando conectado a um circuito externo (R_L), e a potência da radiação solar incidente na superfície de nosso dispositivo,

$$\eta = \frac{P_{Liberada}}{P_{Incidente}} \quad (2.2)$$

A eficiência η depende de fatores tais como a temperatura do Sol, a temperatura de funcionamento da célula, a energia da banda proibida do semicondutor e outros que estão relacionados com a geração e recombinação de portadores de cargas no semicondutor, bem como a dependência com o ângulo sólido do Sol e o ângulo θ .

Desses fatores, três possuem dimensões de energia e podem ser expressos como temperatura(T), voltagem(V) e frequência (ν).

Eles são: a temperatura do Sol ($T_s \sim 6000 \text{ K}$),

$$k_B T_s = qV_s; \quad (2.3)$$

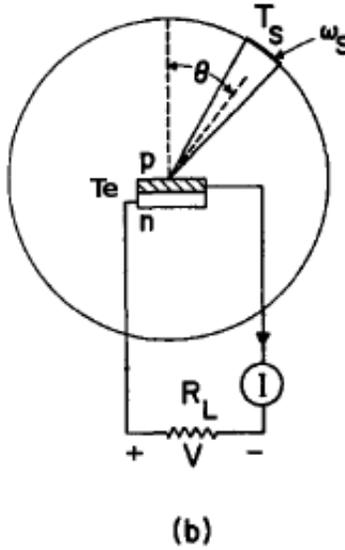


Fig. 2.3: Esquema representativo de uma célula solar. T_c , T_s é a temperatura da célula e do Sol respectivamente, e ω_s o ângulo sólido (12).

a temperatura da célula ($T_e \sim 300 K$),

$$k_B T_e = qV_e; \quad (2.4)$$

e a energia da banda proibida (ε_g),

$$\varepsilon_g = h\nu_g = qV_g, \quad (2.5)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, q a carga elementar e h a constante de Planck. A eficiência envolve as razões,

$$x_g = \frac{\varepsilon_g}{k_B T_s}, \quad (2.6)$$

$$x_e = \frac{T_e}{T_s}, \quad (2.7)$$

um fator f_ω que é relacionado com o ângulo sólido (ω_s) e um fator t_s que é definido da seguinte maneira:

Definição 1 t_s é a probabilidade de um fóton com energia $h\nu > \varepsilon_g$ produzir um par de elétron-buraco no semiconductor.

Para o Balanço Detalhado $t_s = 1$.

Então a eficiência pode ser expressa em função das quatro variáveis acima, ou seja, $\eta(x_g, x_e, t_s, f_\omega)$. Existe uma eficiência máxima ($u(x_g)$) em qualquer dispositivo que funcione por um processo fotoe-

létrico que tenha uma frequência de corte (ν_g). Vamos considerar válidas as hipóteses:

Hipótese 1 *Fótons com energia $h\nu > \varepsilon_g$ produzem o mesmo efeito que $h\nu = \varepsilon_g$, e fótons com energia menores não produzem nenhum efeito.*

Hipótese 2 *Cada fóton com energia maior ou igual a ε_g produz uma carga eletrônica q com uma voltagem $V_g = h\nu_g/q$.*

O número de fóton incidente com frequência maior que ν_g por unidade de área e unidade de tempo para um corpo negro a temperatura T_s é

$$Q(\nu_g, T_s) = \frac{2\pi}{c^2} \int_{\nu_g}^{\infty} \frac{\nu^2 d\nu}{\exp(\frac{h\nu}{k_B T_s} - 1)} \quad (2.8)$$

ou usando a variável x_g

$$Q(x_g, T_s) = \frac{2\pi(k_B T_s)^3}{h^3 c^2} \int_{x_g}^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \quad (2.9)$$

Onde, x_g é dado pela equação 2.6.

Sendo a área de nossa célula igual a A , e assumindo as hipóteses 1 e 2, a eficiência para uma incidência normal é calculada pela equação 2.2 onde,

$$P_{Liberada} = h\nu_g A Q(x_g, T_s); \quad (2.10)$$

$$P_{Incidente} = A P_s \quad (2.11)$$

Sendo P_s a distribuição de energia para um corpo negro (2.1) reescrita:

$$\begin{aligned} P_s &= h\nu Q(0, T_s) \\ &= \frac{2\pi h}{c^2} \int_0^{\infty} \frac{\nu^3 d\nu}{\exp(\frac{h\nu}{k_B T_s} - 1)} \\ &= \frac{2\pi(k_B T_s)^4}{h^3 c^2} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \\ &= \left(\frac{2\pi^5 k_B^4}{15h^3 c^2} \right) T^4 \end{aligned} \quad (2.12)$$

onde a expressão entre parênteses é a constante de Stefan-Boltzmann (σ). Obtemos a eficiência $u(x_g)$

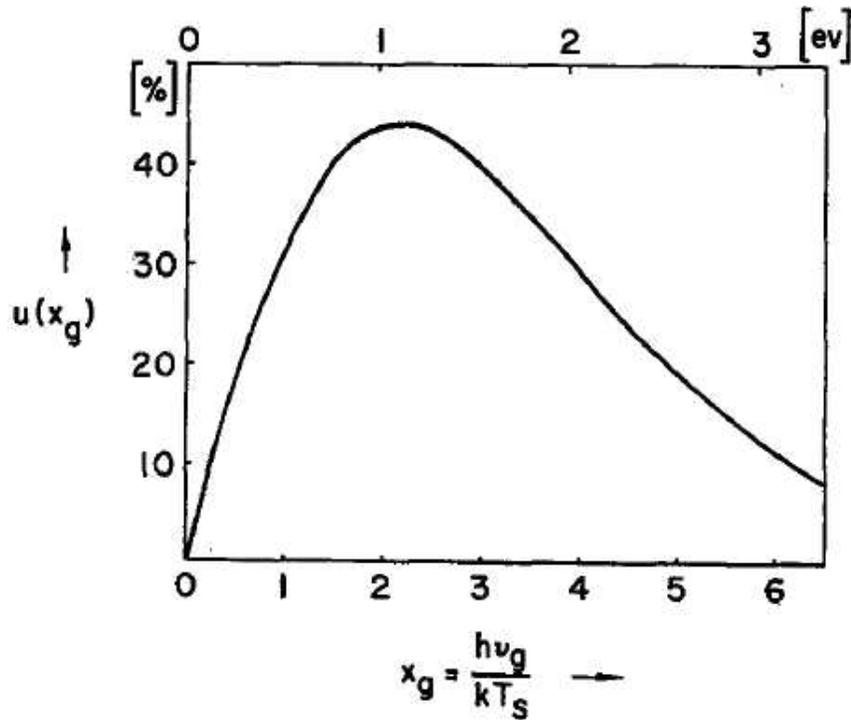


Fig. 2.4: Dependência da eficiência com o valor da energia da banda proibida (escala no topo) de um semiconductor (12).

para nosso sistema usando as equações 2.9 e 2.12 em 2.10 e 2.11,

$$\begin{aligned}
 u(x_g) &= \frac{h\nu_g Q(\nu_g, T_s)}{P_s} \\
 &= \left(\frac{h\nu_g}{kT_s} \right) \frac{\int_{x_g}^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}}{\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}} \\
 &= x_g \frac{\int_{x_g}^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}}{\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}} \tag{2.13}
 \end{aligned}$$

A eficiência $u(x_g)$ só depende da energia da banda proibida do material utilizado.

O numerador da equação acima é finito e se anula quando $x_g = 0$ ou $x_g \rightarrow \infty$, então a eficiência $u(x)$ possui um máximo. A figura 2.4 mostra a eficiência em função de x_g . Observamos um valor máximo de 44% em $x_g = 2,2$ o que corresponde a um valor de energia $\varepsilon_g = 1,1eV$.

As eficiências reais são menores que a eficiência máxima prevista. A tabela 2.1 mostra esses valores para alguns tipos de células solares.

Classificação	$\eta(\%)$	Área(cm ²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF(%)	Centro(data)
Silício						
Si (cristalino)	24.7± 0.5	4.00 (da)	0.71	42.2	82.8	Sandia (3/99)
Si (multicristalino)	20.3± 0.5	1.002 (ap)	0.66	37.7	80.9	NREL (5/04)
Si (filme fino)	16.6± 0.4	4.017 (ap)	0.65	32.8	78.2	FhG-ISE (7/01)
Si (filme fino)	9.8± 0.3	96.3 (ap)	0.49	27	74.5	Sandia(8/06)
Células III–V						
GaAs (cristalino)	25.1± 0.8	3.91 (t)	1.02	28.2	87.1	NREL(3/90)
GaAs (filme fino)	24.5± 0.5	1.002 (t)	1.03	28.8	82.5	FhG-ISE(5/05)
GaAs (multicristalino)	18.2± 0.5	4.011 (t)	0.99	23	79.7	NREL (11/95)
InP (cristalino)	21.9± 0.7	4.02 (t)	0.88	29.3	85.4	NREL(4/90)
Si amorfo cristalino						
Si (amorfo)	9.5± 0.3	1.070 (ap)	0.86	17.5	63	NREL (4/03)
Si (nanocristalino)	10.1± 0.2	1.199 (ap)	0.54	24.4	76.6	JQA (12/97)
Orgânicos						
Polímeros Orgânicos	3.0± 0.1	1.001 (ap)	0.54	9.68	52.4	AIST (3/06)
Multijunções						
GaInP/GaAs/Ge	32.0± 1.5	3.989 (t)	2.62	14.37	85	NREL (1/03)
GaInP/GaAs	30.3	4.0 (t)	2.49	14.22	85.6	JQA (4/96)
GaAs/CIS (filme fino)	25.8± 1.3	4.00 (t)	–	–	–	NREL (11/89)
a-Si/mc-Si	11.7± 0.4	14.23 (ap)	5.46	2.99	71.3	AIST(9/04)

Tab. 2.1: Eficiências confirmadas de alguns tipos de células solares (AM1.5, 25°C) (1).

2.2.2 Conservação de Cargas

Para obtermos a equação característica de corrente–voltagem das células solares, devemos levar em conta os processos de geração e recombinação de pares elétron–buraco ($e - h$), bem como sua remoção em forma de corrente elétrica. Para um estudo apropriado devemos separar a taxa de geração e recombinação de pares em duas formas, a radiativa e a não radiativa. Na tabela 2.2 vemos os seis processos que ocorrem em nossa célula solar.

A conservação de carga do Balanço Detalhado impõe que a soma das seis taxas têm que ser igual a zero. Por convenção adotamos que a corrente que flui para a célula (direção reversa) é positiva e a voltagem positiva é a da direção direta.

G_s	Geração de pares por absorção de radiação solar
G_e	Geração de pares por absorção de radiação no equilíbrio(T_e)
$G_{NR}(0)$	Geração de pares por processos não radiativos
$-R_e$	Recombinação de pares por emissão de radiação no equilíbrio(T_e)
$-R_{NR}(V)$	Recombinação de pares por processo não radiativos
$-I/q$	Extração dos pares em forma de corrente elétrica

Tab. 2.2: Definições das taxas de geração, recombinação e extração de pares.

$$\begin{aligned}
 0 &= -I/q + G - R \\
 0 &= -I/q + G_s + G_e + G_{NR} - R_e - R_{NR}
 \end{aligned}
 \tag{2.14}$$

2.2.3 Geração de pares $e - h$

Primeiro consideremos a célula solar plana (ver figura 2.3) de área A , em equilíbrio com o meio ambiente na ausência de luz. O meio ambiente emite fótons de *corpo negro* devido a sua temperatura finita T_e . Seja o número de fótons com energia maior que $h\nu_g$ incidente por unidade de área por unidade de tempo igual a $Q(\nu_g, T_e)$, o número de fótons que criam pares $e - h$ é igual a

$$G_e = At_e Q(\nu_g, T_e) \tag{2.15}$$

onde t_e tem o mesmo conceito que a definição 1 mas são diferentes já que as temperaturas também o são.

Para uma célula com incidência solar, a taxa total de geração de pares é dada pela equação

$$G_s = At_s f_\omega Q(\nu_g, T_s) \tag{2.16}$$

onde f_ω é um fator geométrico que depende do ângulo sólido do Sol(ω_s) e do ângulo de incidência(θ) da célula solar(figura 2.3).

O ângulo sólido do Sol é,

$$\begin{aligned}
 \omega_s &= \pi \sin^2 \theta \\
 \omega_s &= \pi (r_0/D)^2 \\
 \omega_s &= 6,75 \times 10^{-5} \text{ sr}
 \end{aligned}
 \tag{2.17}$$

onde r_0 é o raio do Sol ($6,96 \times 10^8 m$) e D a distância entre a Terra e o Sol ($1,5 \times 10^{11} m$).

Para uma geometria plana, devemos tomar em conta a projeção da área sob o ângulo θ que a normal faz com o Sol, denotamos A_p essa projeção ($A = A_p \cos \theta$) e para a equação 2.15 substituímos por $2A$ já que a célula emite em todas as direções.

Temos então que a taxa de geração devido à radiação do meio ambiente e a radiação solar fica,

$$G_e = 2A_p t_e Q(\nu_g, T_e) \quad (2.18)$$

$$G_s = A_p t_s f_\omega Q(\nu_g, T_s) \quad (2.19)$$

onde $f_\omega = \omega_s / \pi = 2,14 \times 10^{-5}$.

É evidente que devemos usar o fator f_ω para a potência incidente

$$\begin{aligned} P_{Incidente} &= A_p f_\omega P_s \\ P_{Incidente} &= A_p f_\omega \frac{h\nu_g Q(\nu_g, T_s)}{u(x_g)} \end{aligned} \quad (2.20)$$

onde na última passagem usamos a equação 2.13.

2.2.4 Recombinação de pares $e - h$

A recombinação de pares pode ser feita de forma que ocorra uma emissão de radiação (R_e) ou não (R_{NR}). A célula solar em equilíbrio emite e absorve radiação de *corpo negro* devido a temperatura finita T_e .

É razoável que a recombinação de pares dependa da sua geração. A taxa de recombinação varia com a densidade de pares (np) que estão fora do equilíbrio (n_i^2) (13; 14),

$$\begin{aligned} R_e(V) &= G_e \frac{np}{n_i^2} \\ R_e(V) &= G_e \exp(V/V_e) \end{aligned} \quad (2.21)$$

Quando em equilíbrio $n_i^2 \sim np$ e temos o balanço entre geração e emissão.

Vamos supor também que a recombinação de pares de maneira não radiativa também possui variação por causa de seu distúrbio com o equilíbrio, onde temos que

$$\begin{aligned} R_{NR}(V) &= G_{NR} \frac{np}{n_i^2} \\ R_{NR}(V) &= G_{NR} \exp(V/V_e) \end{aligned} \quad (2.22)$$

2.2.5 Extração de pares $e - h$ em forma de corrente elétrica

Assumimos que a extração de pares ocorra de maneira rápida e que os buracos são extraídos da região p e elétrons da região n.

2.2.6 Equação Característica das Células Solares, I_{sc} , V_{oc} e η

Como mencionado, a soma das taxas de geração, recombinação e extração são nulas para o dispositivo (equação 2.14).

Temos então que

$$\begin{aligned}
 I/q &= G_s + G_e - R_e + G_{NR} - R_{NR} \\
 I/q &= G_s + (G_e - G_e \exp(V/V_e)) + (G_{NR} - G_{NR} \exp(V/V_e)) \\
 I/q &= G_s + \underbrace{[G_e + G_{NR}] (1 - \exp(V/V_e))}_{\text{Escuro}} \quad (2.23)
 \end{aligned}$$

Na ausência de irradiação solar $G_s = 0$ obtemos

$$\begin{aligned}
 I &= q [G_e + G_{NR}] (1 - \exp(V/V_e)) \\
 I &= I_0 (1 - \exp(V/V_e)) \quad (2.24)
 \end{aligned}$$

que é a curva retificadora para um diodo p-n.

Definimos um parâmetro f_R como sendo a porcentagem dos processos que são radiativos (absorção e emissão), então

$$\begin{aligned}
 f_R &= \frac{G_e - R_e}{G_e - R_e + G_{NR} - R_{NR}} \\
 f_R &= \frac{G_e (1 - \exp(V/V_e))}{[G_e + G_{NR}] (1 - \exp(V/V_e))} \\
 f_R &= \frac{G_e}{G_e + G_{NR}} \quad (2.25)
 \end{aligned}$$

e para a corrente I_0 (2.24) obtemos

$$I_0 = q \frac{G_e}{f_R} \quad (2.26)$$

Pela equação 2.23 o fator G_s é responsável pela foto – corrente e por definição a corrente de curto

circuito(I_{sc}) é dado quando $V=0$, então temos que

$$I_{sc} = qG_s. \quad (2.27)$$

Obtemos a equação característica da célula solar

$$I = I_{sc} + I_0(1 - \exp(V/V_e)) \quad (2.28)$$

A voltagem de circuito aberto é obtida quando a corrente total na célula se anula ($I=0$)

$$V_{oc} = V_e \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right) \quad (2.29)$$

Levando-se em conta as equações 2.26 e 2.27

$$V_{oc} = V_e \ln \left(\frac{G_s f_R}{G_e} \right) \quad (2.30)$$

onde $\frac{G_s f_R}{G_e} \gg 1$.

Com as equações 2.18 e 2.19 obtemos

$$I_{sc} = qA_p t_s f_\omega Q(\nu_g, T_s) \quad (2.31)$$

e

$$\begin{aligned} V_{oc} &= V_e \ln \left(\frac{t_s f_\omega f_R Q(\nu_g, T_s)}{2t_e Q(\nu_g, T_e)} \right) \\ V_{oc} &= V_e \ln \left(\frac{f Q(\nu_g, T_s)}{Q(\nu_g, T_e)} \right) \end{aligned} \quad (2.32)$$

onde

$$f = \frac{f_R f_\omega t_s}{2t_e} \quad (2.33)$$

A eficiência nominal final é obtida pelas equações 2.2, 2.20, 2.31, onde a potência nominal libe-

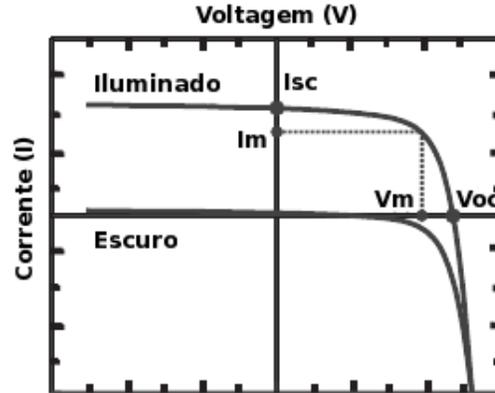


Fig. 2.5: Curva característica, mostrando os valores para potência máxima e nominais (15).

rada é o produto de $V_{oc} \times I_{sc}$,

$$\begin{aligned}\eta &= V_{oc} \times qA_p t_s f \omega Q(\nu_g, T_s) \times \frac{u(x_g)}{A_p f \omega h \nu_g Q(\nu_g, T_s)} \\ \eta &= \frac{V_{oc} q t_s u(x_g)}{h \nu_g} \\ \eta &= \frac{V_{oc}}{V_g} t_s u(x_g)\end{aligned}\quad (2.34)$$

onde usamos a equação 2.5.

Segundo a equação 2.32 a razão V_{oc}/V_g é uma função de x_g , x_e e f denotamos esta por $v(x_g, x_e, f)$,

$$\eta = v(x_g, x_e, f) t_s u(x_g)\quad (2.35)$$

A potência máxima de uma curva $I \times V$, característica de uma célula solar normalmente possui valores de corrente I_{max} e V_{max} diferentes dos valores nominais I_{sc} e V_{oc} .

A figura 2.5 mostra esses valores.

O valor de I_{max} e V_{max} é obtido igualando a derivada da potência a zero,

$$\frac{\partial(IV)}{\partial V} = 0\quad (2.36)$$

podemos escrever o produto (IV) , usando as equações 2.28 e 2.29, da seguinte forma,

$$I = I_0 [\exp(V_{oc}/V_e) - \exp(V/V_e)]\quad (2.37)$$

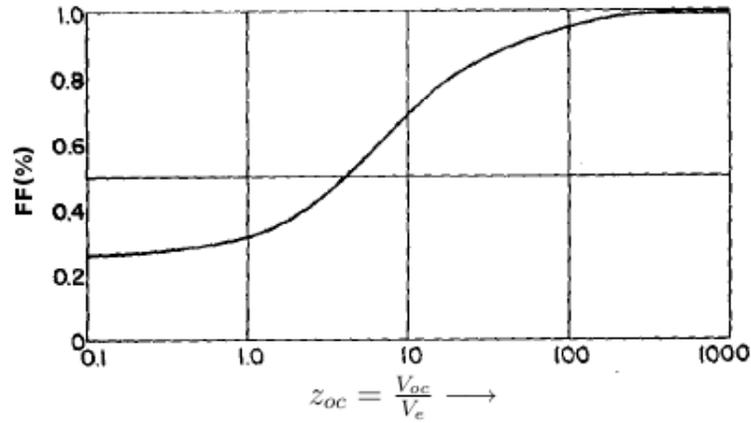


Fig. 2.6: Relação entre V_{oc} e fator de preenchimento FF (12).

de onde temos o resultado

$$\frac{\partial(IV)}{\partial V} = I_0 \left[\exp(V_{oc}/V_e) - \exp(V/V_e) - \frac{V}{V_c} \exp(V/V_e) \right] = 0 \quad (2.38)$$

Fazendo uma mudança de variável obtemos,

$$z_{oc} = z_m + \ln(1 - z_m) \quad (2.39)$$

onde $z_{oc} = V_{oc}/V_e$ e $z_m = V_{max}/V_e$

Definimos aqui o fator de preenchimento (FF), como sendo a razão das áreas dos quadrados definidos por $I_{max} \times V_{max}$ e $I_{sc} \times V_{oc}$ da figura 2.5,

$$\begin{aligned} FF &= \frac{I_{max} V_{max}}{I_{sc} V_{oc}} \\ FF &= \frac{z_m^2}{(1 + z_m) [z_m + \ln(1 + z_m)]} \\ FF &\equiv FF(vx_g/x_e) \equiv FF(x_g, x_e, f) \end{aligned} \quad (2.40)$$

A figura 2.6 mostra a relação do fator de preenchimento com a variável z_{oc} , o fator de preenchimento então é função de x_g , x_e e f . Onde, obviamente em f temos todas as informações e condições sobre a taxa de geração e recombinação dos portadores de carga e assim, também todas as informações sobre o funcionamento desses dispositivos.

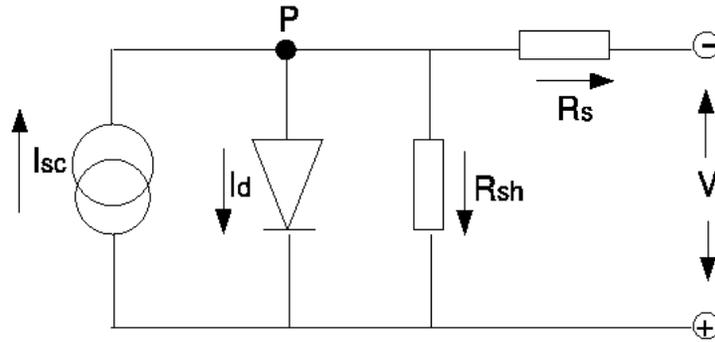


Fig. 2.7: Circuito elétrico equivalente de uma célula solar

2.2.7 Resistências Parasíticas

Uma célula solar em funcionamento apresenta perdas de potência devido a fugas de corrente e perdas nos contatos. Podemos representar a célula como um circuito elétrico, onde a corrente de iluminação é representada por um gerador de corrente (I_{sc}), a corrente no escuro por um diodo (I_d) e correntes parasíticas por uma resistência em série (R_s) e outra em paralelo (R_{sh}). A figura 2.7 mostra esse circuito.

Pelas leis de Kirchoff, para o ponto P (nó) temos que a soma das correntes que chegam ao nó têm que ser igual à soma das que saem, e a soma das quedas de potência em um circuito fechado tem que ser igual a zero. Com isso temos,

$$I_{sc} - I_d = I_{R_s} + I_{R_{sh}} \quad (2.41)$$

$$V + V_{R_s} = V_{R_{sh}} \quad (2.42)$$

$$V + V_{R_s} = V_d \quad (2.43)$$

$$(2.44)$$

Solucionando as três equações em conjunto obtemos para a corrente total da célula solar e para o V_{oc} ,

$$I(V) = I_{sc} + I_0 \left(1 - \exp\left(\frac{V + IR_s}{V_e}\right) \right) - \frac{V - IR_s}{R_{sh}} \quad (2.45)$$

$$V_{oc} = V_e \ln \left(1 + \frac{I_{sc} - V_{oc}/R_{sh}}{I_0} \right) \quad (2.46)$$

Para uma célula real queremos que a resistência em série seja nula e a resistência em paralelo seja infinita.

Capítulo 3

Nanotubos de Carbono, Polímeros Conjugados e Células Solares Orgânicas

3.1 O Carbono

O carbono é bem conhecido por poder formar compostos alotrópicos, o que permite que materiais de carbono possuam diferentes propriedades.

A figura 3.1 mostra algumas formas alotrópicas do carbono.

O átomo de carbono é o sexto elemento da tabela periódica e pertence ao grupo IV; portanto cada átomo possui seis elétrons que ocupam os orbitais atômicos $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$. Quatro desses elétrons ocupam os orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, que são importantes para se entender a ligação covalente entre os átomos. Esses orbitais podem sofrer hibridizações (17; 18).

Uma folha de grafeno [o grafeno é formado por um único plano de grafite], possui hibridização sp^2 formando ligações σ no plano da folha deixando os estados $\pi(p_z)$ perpendiculares a esse plano (ver figura 3.2).

As propriedades de coesão são governadas pelas ligações σ e as propriedades eletrônicas pelas ligações π .

A célula unitária para uma folha de grafeno e a primeira zona de Brillouin são mostradas na figura 3.3 e a relação da dispersão de energia é mostrada na figura 3.4.

Percebemos que o grafeno é um semicondutor com largura da banda proibida igual a zero no ponto K do espaço recíproco.

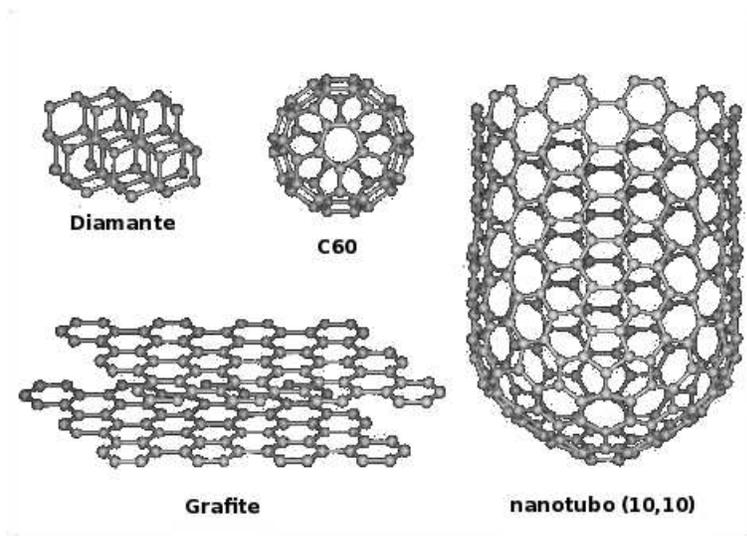


Fig. 3.1: Formas alotrópicas do carbono (16).

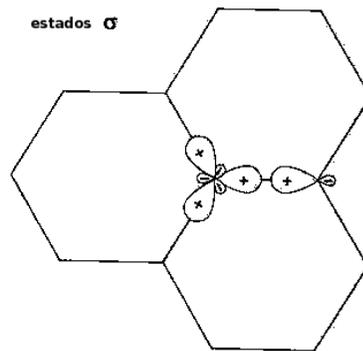


Fig. 3.2: Hibridizações sp^2 de um átomo de carbono.

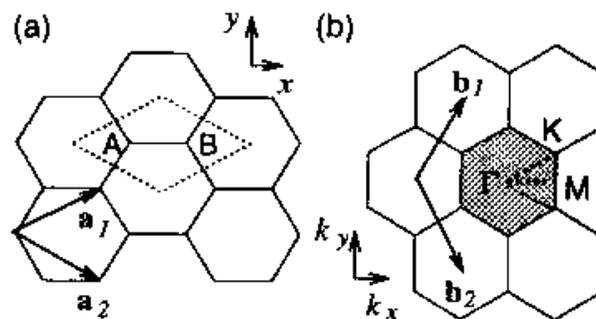


Fig. 3.3: (a) célula unitária e (b) primeira zona de Brillouin para uma folha de grafeno (19).

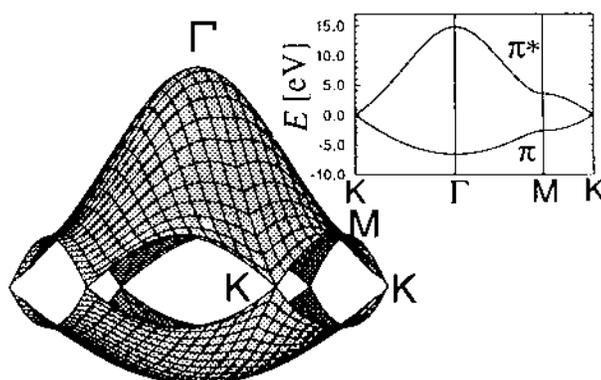


Fig. 3.4: Dispersão de energia na primeira zona de Brillouin (19).

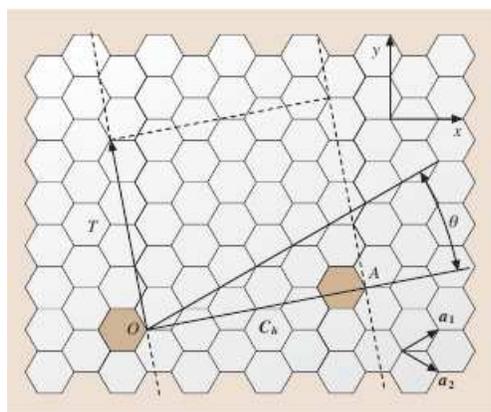


Fig. 3.5: Esboço de como formar um nanotubo de parede simples através de uma folha de grafeno (25).

3.2 Nanotubos de Carbono

Talvez os primeiros nanotubos de carbono tenham sido descobertos por Bacon (20) quando este trabalhava com “tufos” de carbono, entretanto Iijima (21) leva o crédito pela caracterização desses nanotubos como uma (ou várias) folha de grafeno enroladas que pode possuir um grande número de quiralidade, propriedade que distingue uma configuração espacial de átomos da imagem especular desta configuração.

Essas diferenças na quiralidade fazem com que esses tubos tenham propriedades distintas. O uso dos nanotubos de carbono (CNT), abrange desde as aplicações mecânicas, térmicas e elétricas já que essas nanoestruturas possuem propriedades únicas (22; 23; 24).

A figura 3.5 mostra como formar os nanotubos de parede simples quando juntamos os sítios O e A . O segmento \overline{OA} define o vetor quiralidade \vec{C}_h que no espaço real pode ser decomposto pelos

vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 (19):

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (3.1)$$

onde

$$\vec{a}_1 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\vec{x} + \frac{a}{2}\vec{y} \quad (3.2)$$

e

$$\vec{a}_2 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\vec{x} - \frac{a}{2}\vec{y} \quad (3.3)$$

onde $a = 0,249 \text{ nm}$ [$a = \sqrt{3}a_{C-C}$ e $a_{C-C} = 0,144 \text{ nm}$] e

$$\cos \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (3.4)$$

O diâmetro de um nanotubo de carbono é dado por $|\vec{C}_h|/\pi$:

$$d_t = \frac{a}{\pi}\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (3.5)$$

Os índices n e m , chamados índice de Hamada, determinam as propriedades dessas estruturas.

O ângulo em que a folha é enrolada θ define o tipo de nanotubo formado, i.e., se ele possui caráter metálico ou semicondutor. Os tubos do tipo "armchair"(n,n) são sempre metálicos, e os tipo "zig-zag" (n,0) e quiral (n,m) podem possuir qualquer um dos dois caracteres (figura 3.6).

A regra para a metalicidade de um tubo é dada por:

$$(n - m) \bmod 3 = \begin{cases} 0 & \text{metálico} \\ 1 & \text{semicondutor tipo I} \\ 2 & \text{semicondutor tipo II} \end{cases}$$

onde $(n - m) \bmod 3$ é o resto da divisão de $n - m$ por 3.

Quando a folha de grafeno é enrolada para se formar os nanotubos, as condições de contorno periódicas na direção circunferencial, impõe que apenas alguns valores dos estados k do grafeno sejam permitidos (26).

Mais precisamente, os valores permitidos para k devem satisfazer a condição $k \cdot C_h = 2\pi p$, onde p é um inteiro. Quando esses k 's permitidos incluem o ponto K de alta simetria da primeira zona de Brillouin (ver figura 3.4) o tubo é metálico.

A relação para as energias de banda proibida para os nanotubos semicondutores é dada pela equa-

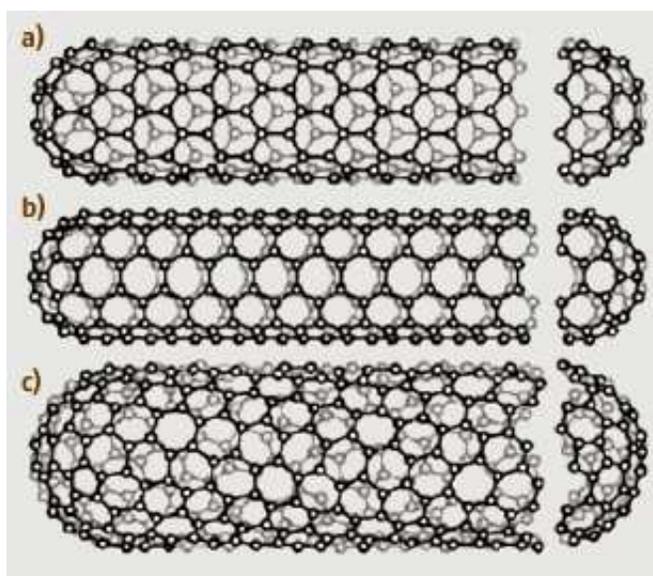


Fig. 3.6: Três estruturas de uma nanotubo de parede simples. (a) tipo zig-zag($n,0$) (b) tipo “armchair” (n,n) (c) nanotubo quiral(n,m) (25).

ção

$$E_g = \frac{|t|a_{C-C}}{d_t} \quad (3.6)$$

onde t é a integral de sobreposição dos orbitais atômicos.

Para os nanotubos de carbono esse valor é igual a $2.5eV$ (27).

Uma técnica muito utilizada para a obtenção das características dos nanotubos de carbono é a espectroscopia Raman, com essa técnica podemos determinar os índices de Hamada e assim todas as outras características destes.

No capítulo 5 veremos como isso é possível.

3.3 Polímeros Conjugados

Os polímeros empregados normalmente nas indústrias de plásticos que vemos corriqueiramente no dia a dia possuem preferencialmente ligações σ entre os átomos de carbono de sua estrutura; nesse sistema de ligações σ a alta barreira de energia faz com que esses polímeros sejam isolantes e transparentes a luz visível.

A diferença desses polímeros e os conjugados é exatamente nas ligações entre os átomos de carbono que agora possuem alternadamente ligações simples e duplas(figura 3.7), essa propriedade chama-se conjugação.

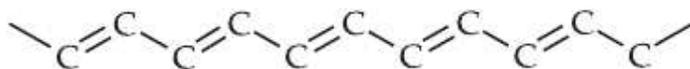


Fig. 3.7: Estrutura do poliacetileno.

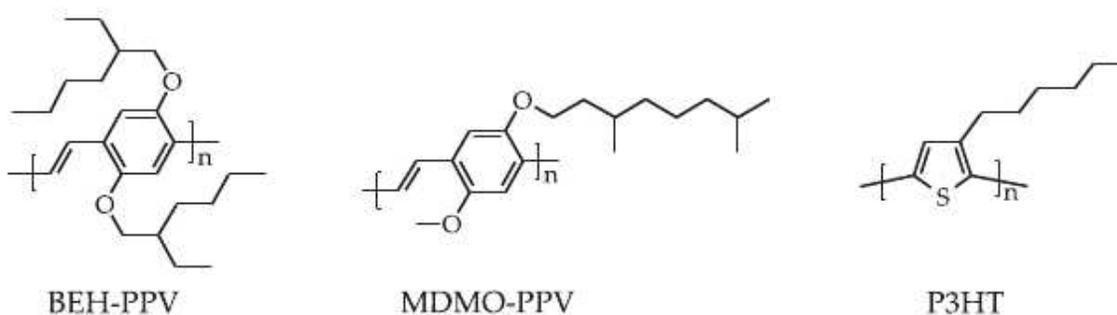


Fig. 3.8: Alguns polímeros conjugados, poli(2,5-bis(2'-etilhexiloxi)-p-fenileno vinileno), o poli[2-metoxi-5-[(3,7-dimetiloxi) fenileno vinileno]] e poli(3-hexiltiofeno).

Na estrutura de um polímero conjugado cada átomo de carbono se liga a três átomos adjacentes deixando um elétron por átomo de carbono em um orbital p_z .

A sobreposição desses orbitais levam a formação de bandas π ao longo da estrutura conjugada, deslocando esses elétrons ao longo da cadeia polimérica, se esta não possuir grandes ângulos de torção nas ligações (28).

As bandas π preenchidas são chamadas de maior orbital molecular ocupado (HOMO em inglês) e as bandas π^* são as chamadas menor orbital molecular desocupado(LUMO em inglês) e uma região de energia proibida como a dos semicondutores inorgânicos é formada.

Podemos então promover um elétron do HOMO para o LUMO, sendo possível então conduzir eletricidade.

Alguns polímeros são mostrados na figura 3.8, onde temos o poli(2,5-bis(2'-etilhexiloxi)-p-fenileno vinileno, o poli[2-metoxi-5-[(3,7-dimetiloxi) fenileno vinileno]] usado nesta dissertação e o poli(3-hexiltiofeno)).

3.4 Células Solares Orgânicas

Desde que Kallman e Pope descobriram que o antraceno pode ser usado para se fazer uma célula solar (29; 30), o campo das células solares orgânicas se iniciou.

Desde então, as tentativas para melhorar a eficiência dessas células de homojunção não têm tido

progresso devido à baixa constante dielétrica dos materiais orgânicos.

Por causa desta alta constante, os materiais não conseguem formar cargas livres ao ser excitadas por luz e ao invés disso, um éxciton fortemente ligado é formado.

A ordem de energia típica é de $0.4 eV$ (31).

Em 1986 Tang (32) usou duas camadas de materiais diferentes, a ftalocianina de cobre e um derivado de perileno tetracarboxílico, fazendo assim a primeira célula solar de heterojunção; nesta célula um forte campo elétrico na interface dos materiais dissocia o éxciton formado e, logo após esta dissociação, os buracos são preferencialmente conduzidos pela ftalocianina (material doador (D) de elétrons) e os elétrons pelo derivado de perileno (material aceitador (A) de elétrons) até os respectivos contatos.

Como o comprimento de difusão dos éxcitons é tipicamente da ordem de $10 nm$ (33) apenas uma pequena camada na interface dos materiais é responsável pela dissociação desses éxcitons, os outros éxcitons são perdidos no dispositivo.

O próximo passo foi mesclar os materiais doadores (D) e aceitadores (A) para aumentar a interação desses materiais com os excitons ou, em outras palavras, o número de interfaces dentro dispositivo.

O recorde de eficiência para as células de heterojunção é de 4% (34).

Nanotubos de carbono são usados então como aceitadores de elétrons para as células solares de heterojunção (35) e o polímero condutor atua como doador de elétrons.

O funcionamento de uma célula na interface doador/aceitador é mostrado na figura 3.9.

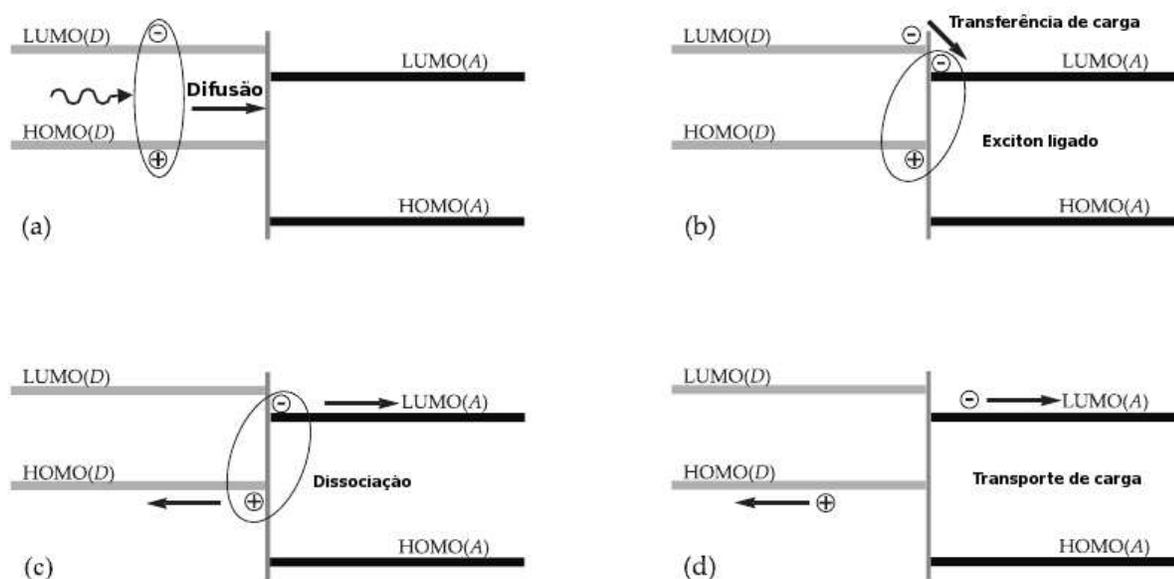


Fig. 3.9: Esquema da interface Doador/Aceitador (a) absorção de luz com a formação de um éxciton e difusão para a interface (b) transferência de elétrons para o material aceitador (c) dissociação do par (d) transporte para os eletrodos).

Capítulo 4

Experimental

4.1 Preparação das amostras

4.1.1 Nanotubos de Carbono

Foram utilizados nanotubos de carbono da empresa coreana NanoC; esses nanotubos, sem modificação ou tratamento são designados como CNTR.

A purificação foi feita da seguinte maneira (36): 15 *mg* é deixado por 16 horas em refluxo em solução aquosa 6 *mol L*⁻¹, de HNO₃. O resíduo é então filtrado a vácuo por uma membrana Millipore© com tamanho de poro de 0,25 μm .

Fazemos então, um processo de oxidação térmica em atmosfera ambiente onde é mantido aquecido em uma mufla por 80 minutos a 350 °C com rampa de aquecimento de 10 °C por segundo. Designamos estes nanotubos como CNTP.

Os nanotubos CNTO são os nanotubos sujeitos a apenas o processo de oxidação térmica descrito acima.

4.1.2 Soluções de MDMO-PPV e de Nanotubos de Carbono

Soluções de MDMO-PPV(Aldrich) foram feitas dissolvendo-se 30 *mg* do polímero em 2 *ml* de clorobenzeno, deixando em agitação por um dia para melhor dissolução do polímero. Esta solução é então dividida em quatro soluções de 0,5 *ml* (15 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ cada) e então são acrescentados 0,5 *ml* de clorobenzeno com ou sem nanotubos de carbono, resultando assim na concentração final de MDMO-PPV de 7,5 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$.

As soluções de nanotubos de carbono são feitas de maneira que as concentrações finais contenham 2, 4 ou 6% de nanotubos em relação ao polímero.

Então, as três soluções de 1 *ml* de clorobenzeno com 0,3 *mg*, 0,6 *mg* e 1,2 *mg* foram deixadas em banho ultra-som por uma hora e subseqüentemente, passaram por centrifugação por trinta minutos a 3.500 *rpm*.

O sobrenadante foi retirado (0,5 *ml*) e misturado com as soluções do polímero. As soluções finais e suas concentrações são mostradas na tabela 4.1.

$\left[\frac{mg}{ml}\right]$	MDMO-PPV	CNT(% massa)
A	7,5	0,15 (2%)
B	7,5	0,30 (4%)
C	7,5	0,45 (6%)
D	7,5	–

Tab. 4.1: Concentrações das soluções de MDMO-PPV e nanotubos de carbono.

4.1.3 Limpeza dos substratos

Os substratos, tanto os de quartzo como os de ITO foram limpos seguindo as etapas.

1. acetona
2. isopropanol
3. água destilada
4. detergente EXTRAN[®]
5. etanol
6. água destilada

Cada etapa foi mantida por 10 minutos em banho ultra-som e foram repetidas pelo menos por duas vezes.

4.1.4 Filmes

Para a formação dos filmes tanto de PEDOT:PSS (Aldrich) e de MDMO-PPV foi usado um *spinner* (Headway Research Inc.).

Os parâmetros utilizados, independente do substrato, foram 600 *rpm* por 4 *s* e subseqüente 1.500 *rpm* por 60 *s* para o PEDOT:PSS e de 400 *rpm* por 4 *s* e subseqüente 800 *rpm* por 60 *s* para o MDMO-PPV. As respectivas espessuras foram estimadas em 100 *nm* e 150 *nm* para o PEDOT:PSS e MDMO-PPV(37).

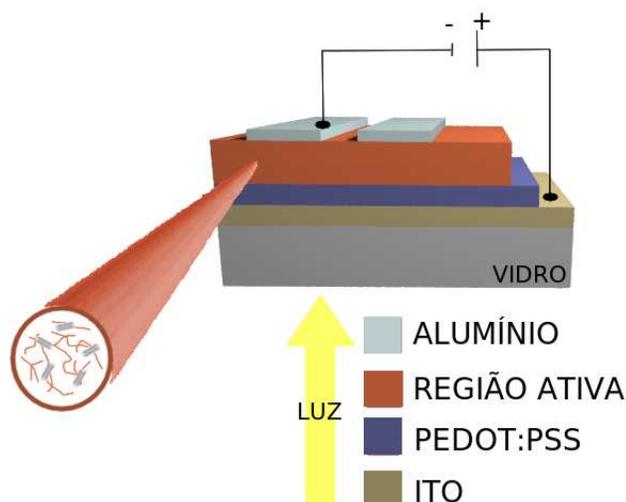


Fig. 4.1: Estrutura física da célula solar de heterojunção.

4.1.5 Células Fotovoltáicas

As células foram fabricadas no Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar (LNES) do Instituto de Química da UNICAMP. As células solares de heterojunção são fabricadas usando a configuração mostrada na figura 4.1.

Substratos de ITO (Delta Technologies $R_s \sim 8-12 \Omega/\square$) são cortados em tamanhos de $2 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm}$; uma parte lateral é retirada com uma pasta de óxido de zinco e ácido clorídrico (HCl 50%) ficando com uma área de aproximadamente $1,25 \text{ cm}^2$, mostrado na figura 4.2.

Isto é necessário para evitar um curto-circuito entre os eletrodos de contato da célula, i.e., entre o ITO e o alumínio. Esse processo de remoção é feito sem contaminar a parte do ITO restante, que será a região ativa da célula. Logo após a retirada do ITO, o substrato é limpo como especificado na seção 4.1.3.

Uma camada de 100 nm de PEDOT:PSS é depositada sobre o ITO e deixada em uma estufa a vácuo por 2 horas a uma temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ para retirar todo o excesso de água (usada como solvente) presente no filme de PEDOT:PSS.

A camada ativa de MDMO-PPV (150 nm , ver seção 4.1.4) é depositada sobre o PEDOT:PSS. Uma pequena parte dos filmes depositados é retirada sem expor o ITO, para obtermos um dos contatos para a caracterização do dispositivo (figura 4.1).

Os contatos de alumínio são termicamente evaporados (Gera Mecânica Ltda.) em vácuo menor que 10^{-6} mbar ; a máscara deixa quatro eletrodos com largura de $0,2 \text{ cm}$ ficando assim uma área ativa de $0,1 \text{ cm}^2$. A espessura dos contatos é de 80 nm (figura 4.4).

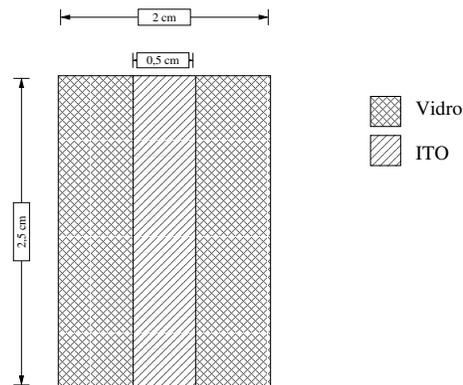


Fig. 4.2: Geometria do substrato de ITO.

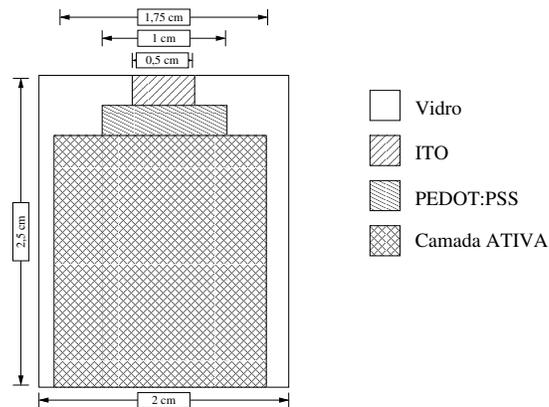


Fig. 4.3: Estrutura das camadas físicas da célula solar de heterojunção.

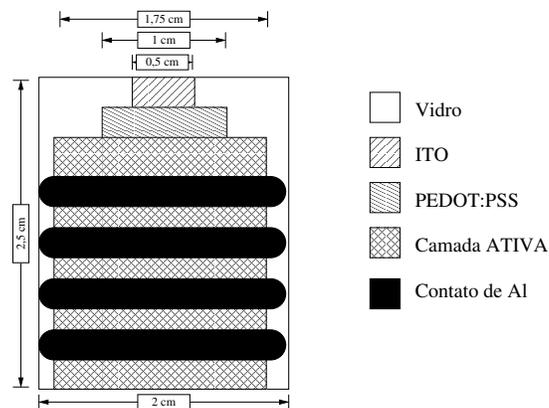


Fig. 4.4: Estrutura final da célula solar de heterojunção

4.2 Caracterização

4.2.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é usada para analisar os nanotubos de carbono. O polímero, devido a sua luminescência, não foi caracterizado por esta técnica. Usamos um espectrômetro Renishaw InVia com um diâmetro de feixe laser de $2\ \mu m$.

Os nanotubos foram analisados em forma de pó sobre uma placa de alumínio que não interfere no seu espectro. Os três tipos de nanotubos (ver 4.1.1) foram analisados por um laser de comprimento de onda de $514\ nm$ ($2,41\ eV$).

Para comparação a amostra CNTR foi também analisada por um laser com comprimento de onda de $633\ nm$ ($1,96\ eV$) e objetiva com aumento de 50 vezes.

4.2.2 Espectroscopia UV-VIS

Os espectros de UV-VIS foram obtidos por um espectrofotômetro Hewlett Packard modelo 8453. Analisamos os filmes obtidos na seção 4.1.4, depositados em vidros de quartzo de geometria $3\ cm \times 1\ cm$.

4.2.3 Espectroscopia de Fluorescência

Os filmes de polímero e do compósito de polímero com nanotubos de carbono foram investigados por espectroscopia de fluorescência usando-se um espectrofluorímetro PCTM Photon Counting Spectrofluorometer da ISS Inc.

Esses filmes foram depositados sobre substratos de quartzo ($3\ cm \times 1\ cm$) e excitados no comprimento de onda de $470\ nm$.

4.2.4 Microscopia de Força Atômica

As imagens foram obtidas em colaboração com a Profa. Dra. Mônica Cotta do Departamento de Física Aplicada do Instituto de Física Gleb Wataghin.

O microscópio utilizado foi o Autoprobe da Park Scientific Instrumentation.

Os filmes foram depositados em um substrato de tamanho $1\ cm \times 1\ cm$ por *spin-coating*.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Os nanotubos de carbono, sem prévia purificação, foram analisados por um microscópio eletrônico de transmissão JEOL 3010 nas facilidades do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron.

As imagens foram feitas por Jillian Freitas e Giovanni Conturbia.

4.2.6 Voltametria Cíclica

Foi utilizado um potenciostato Eco Chemie Autolab PGSTAT10 para se obter as voltametrias cíclicas.

O eletrodo de referência era de Ag/AgCl(KCl, sat) (Metrohm), um fio de platina como contra-eletrodo e para o eletrodo de trabalho filmes de 1 cm^2 depositados por *spin-coating* sobre ITO.

Uma solução de tetraflúoroborato tetrabutilamonio (Aldrich) (0,1 M) em acetonitrila como eletrólito suporte. Os potenciais foram variados de -2,0–1,0V com velocidade de 100 mVs^{-1} .

4.2.7 Células Solares

A caracterização das células fotovoltaicas é feita no escuro e sob iluminação de 60 mW cm^{-2} , por uma lâmpada de hélio-xenônio com filtro AM1.5.

Os dados são obtidos por um potenciostato AutoLab PGSTAT10.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5.1 Espectroscopia Raman e Nanotubos de Carbono

Vimos no capítulo 3 sobre nanotubos de carbono que a espectroscopia Raman é uma poderosa ferramenta para determinar a estrutura física e eletrônica desses novos materiais, especialmente os nanotubos de parede simples(SWCNT).

A análise é feita em duas regiões (38; 36; 39).

Na região de baixa frequência, entre $100 - 300 \text{ cm}^{-1}$, o espalhamento por modos chamados de “respiração radial”, que corresponde a chamada banda RBM(*radial breathing modes*), são deslocamentos simétricos em fase de todos os átomos de carbono na direção radial do tubo.

As linhas espectrais são Lorentzianas, e elas são fundamentais para se determinar a estrutura (n,m) dos SWCNT. Lorentzianas são utilizadas devido a assimetria dos espectros.

Os modos RBM são características únicas dos SWCNT, não aparecendo em tubos de paredes múltiplas ou outros materiais de carbono, o que permite sua rápida identificação.

Dividimos a outra região, que abrange altas frequências entre $1300 - 1600 \text{ cm}^{-1}$, em duas regiões.

A região $1500 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a deslocamentos tangenciais dos átomos de carbono ao longo de sua parede, esses modos tangenciais (MT) também são encontrados no grafite e em outros materiais de carbono que contenham ligações sp^2 , o pico Raman dessa banda é caracterizado por uma Lorentziana aproximadamente em 1582 cm^{-1} e é chamada de banda G.

A outra região corresponde a frequências entre $1250 - 1350 \text{ cm}^{-1}$ que é a chamada banda de desordem ou banda D.

Essa banda, a banda de desordem ou banda D, é uma assinatura da perfeição dos tubos e serve para analisar a integridade dos tubos ou a funcionalização química destes. É um pico intenso e largo, presente na maioria dos materiais feitos de carbono, e é originado por espalhamento por defeitos e/ou

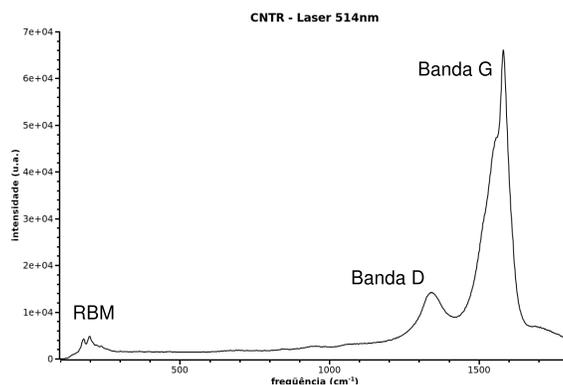


Fig. 5.1: Espectro Raman de um nanotubo de parede simples.

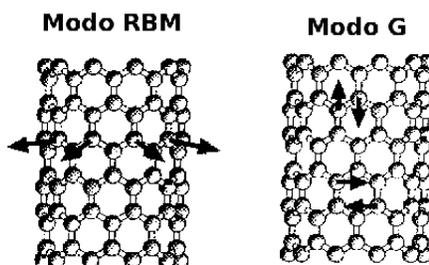


Fig. 5.2: Modos vibracionais de um nanotubo de parede simples.

grupos funcionais ligados intencionalmente ou não na estrutura dos SWCNT.

A figura 5.1 mostra um espectro característico de um nanotubo de carbono de parede simples e na figura 5.2 mostramos os modos de vibração citados acima.

Os nanotubos foram analisados na forma de pó.

5.1.1 Modos de respiração radial, banda RBM

Nos gráficos 5.3, 5.4 e 5.5 mostramos a região RBM do espectro Raman, com excitação usando-se um laser com energia de $2,41 \text{ eV}$ (514 nm), para os nanotubos CNTR, CNTO e CNTP respectivamente.

O gráfico 5.6 mostra a mesma região para o nanotubo CNTR mas com excitação de laser em $1,96 \text{ eV}$ (633 nm). Com os picos obtidos podemos achar o diâmetro de nossos tubos pela equação empírica 5.1 e seguindo as equações do capítulo 3, associamos os índices de Hamada (n,m) dos nanotubos, para cada pico dos espectros.

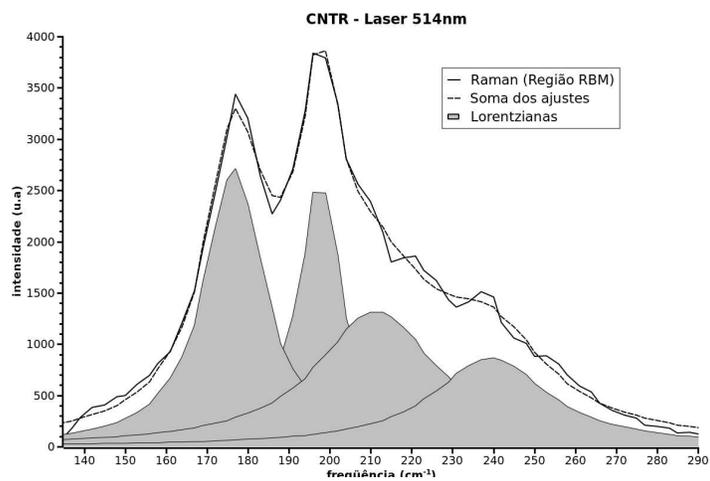


Fig. 5.3: Espectro Raman da região RBM para CNTR.

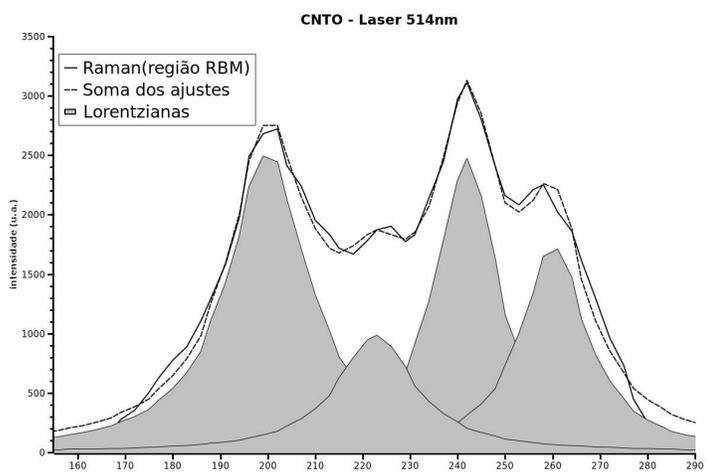


Fig. 5.4: Espectro Raman da região RBM para CNTO.

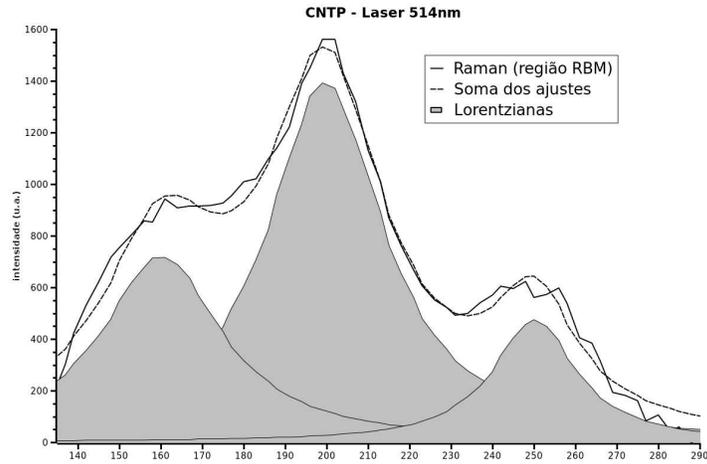


Fig. 5.5: Espectro Raman da região RBM para CNTP.

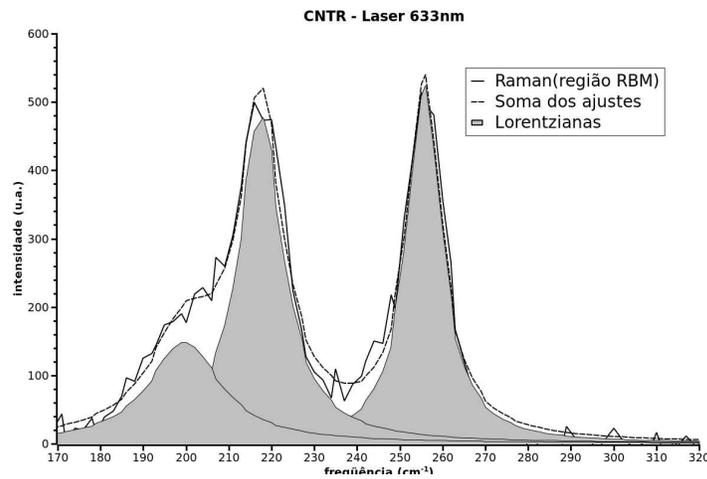


Fig. 5.6: Espectro Raman da região RBM para CNTR.

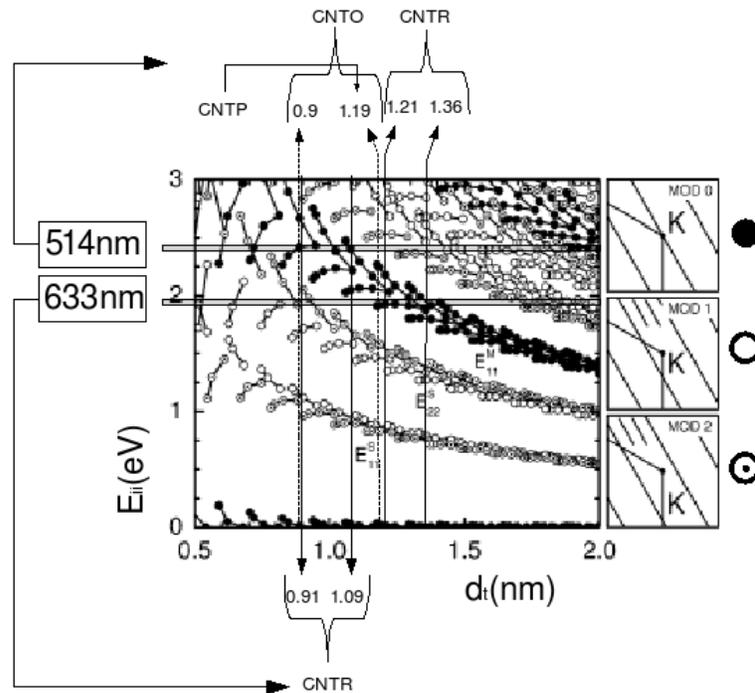


Fig. 5.7: Gráfico de Kataura(modificado de (38)).

Obtemos assim o diâmetro (equação 5.1 (16)), o tipo de tubo e a energia da banda proibida (equação 3.6), para os nanotubos semicondutores.

$$\omega_{RBM} = \frac{235,5}{d_t} + 12,5 \quad (5.1)$$

As tabelas 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 mostram os valores obtidos.

Os diâmetros dos tubos variam entre 0,9 – 1,36 nm e percebemos que vários tipos de tubos constituem nossas amostras.

Os valores do diâmetro e dos índices (n,m) podem ser confirmados pelo gráfico de Kataura (figura 5.7), onde este associa para cada diâmetro de tubo e energia do laser utilizado, o tipo de nanotubo excitado, ou seja, se eles são metálicos (M), semicondutor tipo I (SCI) ou semicondutor tipo II (SCII).

No lado direito da figura mostramos a representação no espaço recíproco dos tipos de nanotubos.

Ao fazer as confirmações acima, consideramos apenas as Lorentzianas mais resolvidas de cada tipo de amostra (* nas tabelas), pois levamos em conta o fato de que algumas Lorentzianas largas geralmente são necessárias para se consolidar os ajustes, e não podemos associar estes picos largos diretamente com nanotubos únicos e sim com os espalhamentos de todo o volume da amostra e aglomerados de nanotubos.

Entretanto percebemos que para o nanotubo oxidado(CNTO) um pico intenso e bem resolvido em

$241,8 \text{ cm}^{-1}$ que associamos com o tubo (9,5)** na tabela 5.2), está na faixa da transição relacionada com nanotubos metálicos, mas sendo este pelo gráfico de Kataura do tipo semicondutor tipo I.

5.1.2 Modos Tangenciais, banda G e banda D

A banda G é formada por duas componentes onde, a de menor frequência está associada a vibrações circunferenciais (constante de força menor) e a de maior frequência está a vibrações ao longo do eixo do tubo (constante de força maior).

Apresentamos na figura 5.2 os modos tangenciais para os nanotubos de parede simples.

Para tubos metálicos, o pico de menor frequência é normalmente caracterizado por uma forma chamada de WBF (Wigner - Breit - Fano) (40), onde possui um alargamento do modo de menor frequência devido ao acoplamento dos fónons com um contínuo eletrônico, e para tubos semicondutores o pico têm a forma Lorentziana.

As figuras 5.8, 5.9, 5.10 mostram as bandas G e D para uma excitação com laser de $2,41 \text{ eV}$ para os diferentes tipos de amostra, e a figura 5.11 mostra a mesma banda para a amostra CNTR mas com excitação em $1,96 \text{ eV}$, todos os espectros foram normalizados em relação ao pico de maior intensidade.

Através do gráfico de Kataura (figura 5.7) a excitação com laser de energia $2,41 \text{ eV}$ está em ressonância com nanotubos semicondutores e para energia de $1,96 \text{ eV}$ com os nanotubos metálicos.

Apesar de aceitar-se, sobre o modo de menor frequência para banda G ser caracterizada pela forma WBF para tubos metálicos e uma Lorentziana para os semicondutores, percebemos aqui entre as figuras 5.8 e 5.11 uma inversão para nossos tubos (41), ou seja, temos um alargamento maior para o espectro com laser de energia maior.

Um estudo mais detalhado e aprimorado é necessário, para entender esta inversão.

Outra característica que podemos analisar, mesmo inspecionando visualmente os gráficos da banda D e G, é a integridade dos nanotubos levando em conta a razão entre a intensidade da banda G pela da banda D. Quanto menor esta razão, maior a desordem, i. e., mais defeitos estão presentes na parede do tubo.

A tabela 5.5 mostra esta razão para nossos tubos.

$\omega_{RBM}(cm^{-1})$	(n,m)	tipo	$d_t(nm)$	$E_g(eV)$
176,6(*)	(16,2)	SCII	1,3	0,2
197,6(*)	(13,4)	M	1,2	–
211,4	(13,2)	SCII	1,1	0,3
239,4	(9,5)	SCI	0,9	0,3

Tab. 5.1: Parâmetros obtidos para o CNTR(Laser 514nm).

$\omega_{RBM}(cm^{-1})$	(n,m)	tipo	$d_t(nm)$	$E_g(eV)$
200,0(*)	(15,0)	M	1,1	–
222,8	(11,4)	SCI	1,0	0,3
241,8(**)	(9,5)	SCI	0,9	0,3
260,2(*)	(8,5)	M	0,9	–

Tab. 5.2: Parâmetros obtidos para o CNTO(Laser 514nm).

$\omega_{RBM}(cm^{-1})$	(n,m)	tipo	$d_t(nm)$	$E_g(eV)$
160,1	(11,11)	M	1,5	–
199,7(*)	(15,0)	M	1,1	–
250,1	(10,3)	SCI	0,9	0,3

Tab. 5.3: Parâmetros obtidos para o CNTP(Laser 514nm).

$\omega_{RBM}(cm^{-1})$	(n,m)	tipo	$d_t(nm)$	$E_g(eV)$
199,7	(15,0)	M	1,1	–
217,6(*)	(12,3)	M	1,0	–
255,7(*)	(9,4)	SCII	0,9	0,3

Tab. 5.4: Parâmetros obtidos para o CNTR(Laser 633nm).

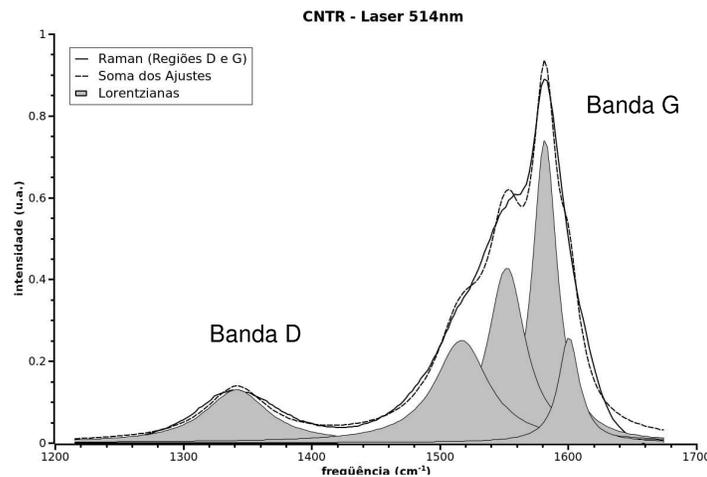


Fig. 5.8: Espectro Raman da região D e G para CNTR

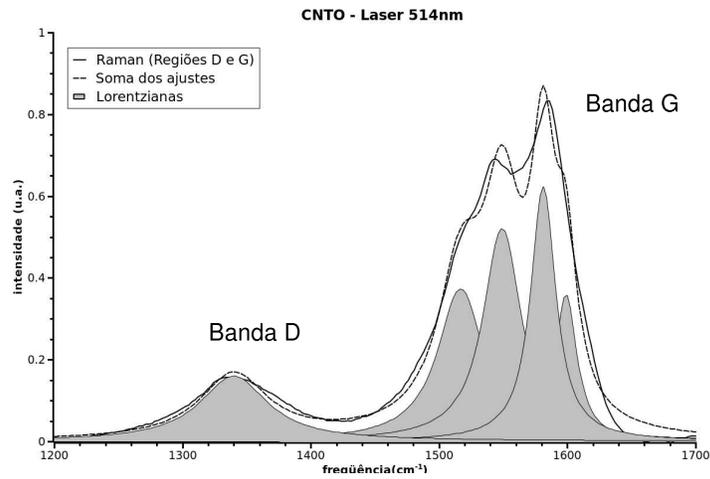


Fig. 5.9: Espectro Raman da região D e G para CNTO

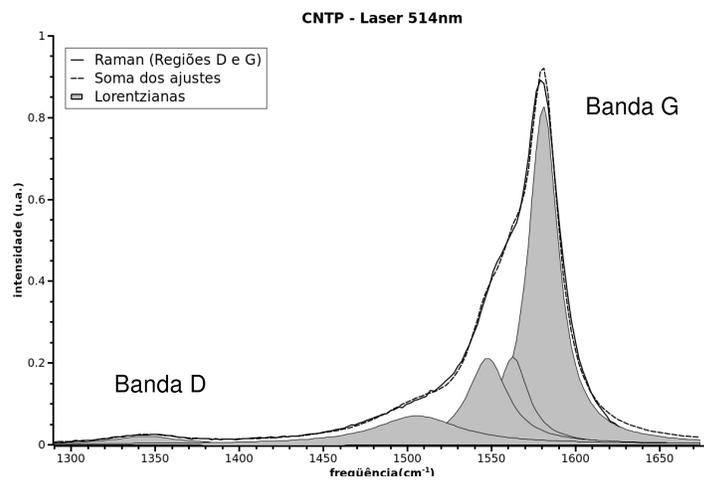


Fig. 5.10: Espectro Raman da região D e G para CNTP

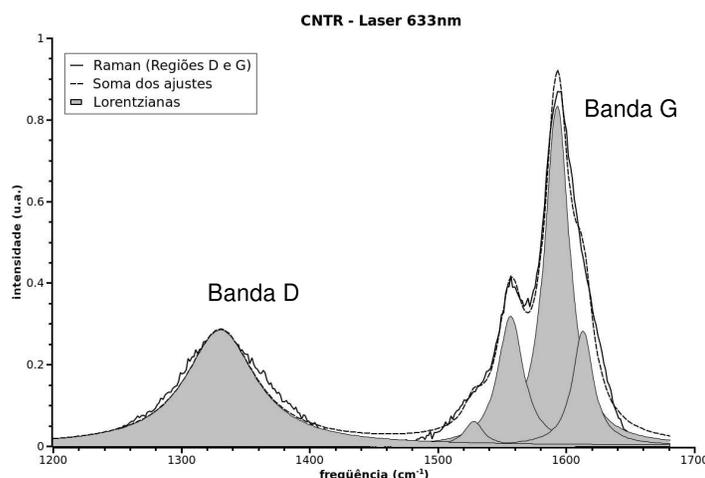


Fig. 5.11: Espectro Raman da região D e G para CNTR

	CNTR(633nm)	CNTR(514nm)	CNTO(514nm)	CNTP(514nm)
I_G	0,94	0,79	0,73	0,93
C_G	1593,48	1582,84	1580,41	1580,81
I_D	0,31	0,15	0,15	0,01
C_D	1332,25	1343,13	1336,40	1344,12
Razão(I_G/I_D)	3,04	5,21	4,70	58,50

Tab. 5.5: Parâmetros obtidos para as bandas G e D

Parâmetros obtidos para as bandas G e D, onde I é altura do pico(u.a.) e C o centro(cm^{-1}).

5.2 Espectroscopia UV-VIS

O espectro de absorção dos filmes de polímero e dos compostos de polímeros com nanotubos é mostrado na figura 5.12.

Não percebemos nenhum deslocamento do pico de absorção nas amostras. Todos os picos de absorção estão torno de 485 nm ($2,55\text{ eV}$) o que corresponde a transições $\pi - \pi^*$ em polímeros conjugados.

A energia da banda ótica das amostras pode ser determinada através da equação de Tauc (42; 43)

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (5.2)$$

onde A é uma constante, E_g a energia da banda ótica, $h\nu$ a energia do fóton e $n = 1/2$ para materiais com transição direta e excitônicas entre as bandas.

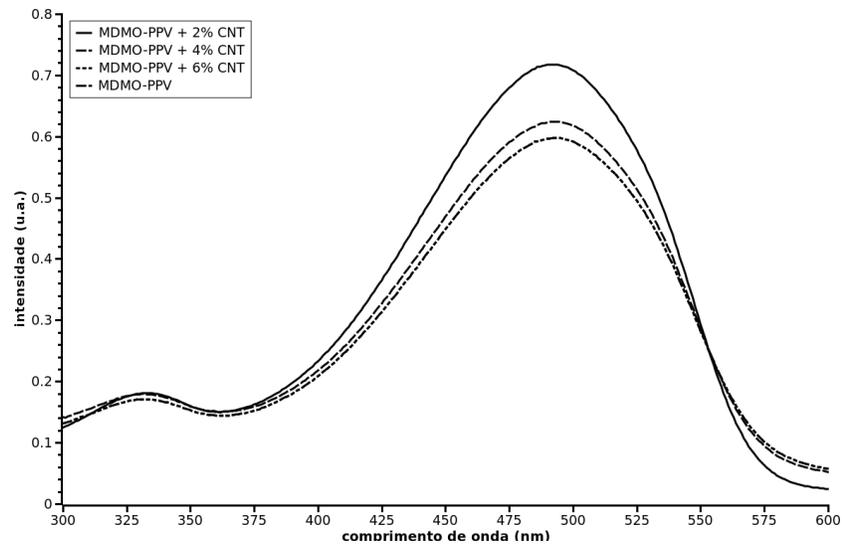


Fig. 5.12: Espectro de absorção das amostras.

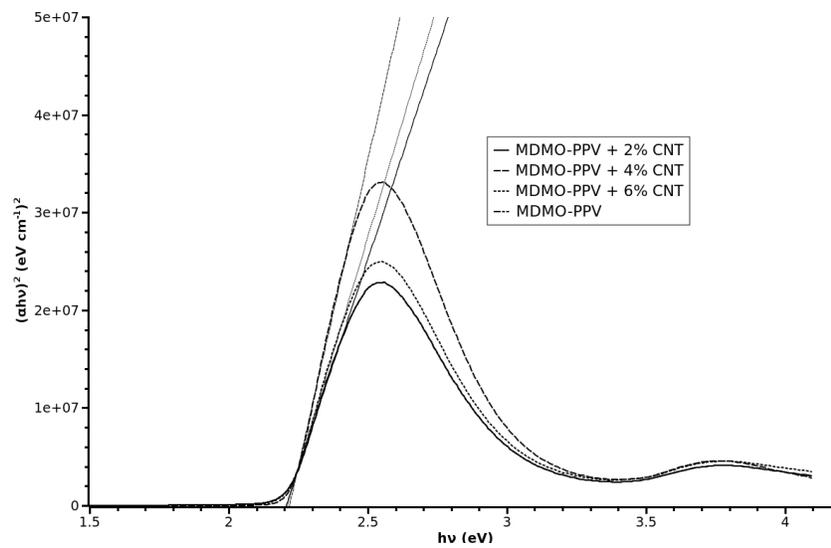


Fig. 5.13: Determinação da banda ótica das amostras.

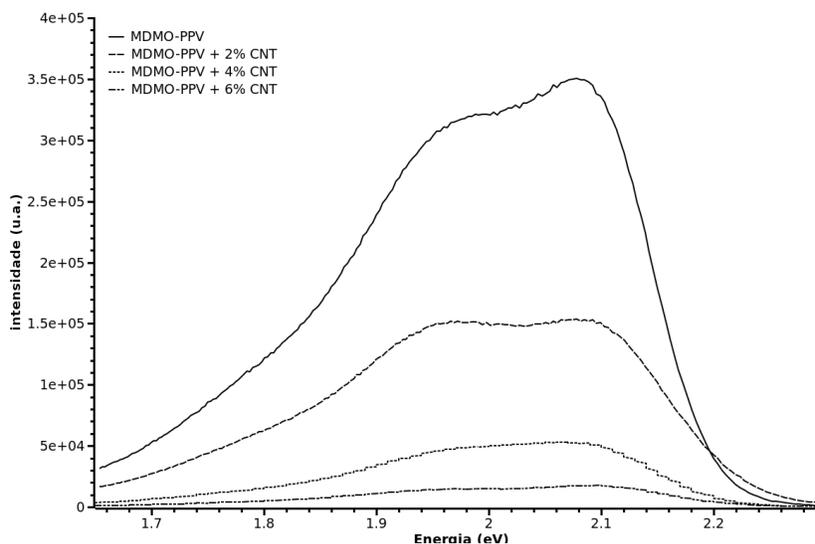


Fig. 5.14: Espectro de Fluorescência das amostras.

O gráfico 5.13 está na forma da equação 5.2 e a extrapolação da curva até o eixo da abscissa nos fornece o valor da energia da banda ótica.

A energia de transição da banda ótica para todas as amostras é de $2,2 eV$ valor que concorda com os da literatura (44; 45). Esse fato é um indício de que não ocorre interação dos nanotubos de carbono com o estado fundamental do polímero (35).

5.3 Espectroscopia de Fluorescência

O espectro de fluorescência apresentou emissão em torno de $2,1 eV$ e um ombro em $1,94 eV$.

A emissão de todas as amostras de polímero contendo nanotubos de carbono apresentou uma supressão de sua intensidade.

Como não obtemos uma redução na absorção, na análise de espectroscopia UV-VIS, não consideramos que essa supressão é devida a uma maior reflectância das amostras.

Essa supressão está associada a uma interação dos nanotubos de carbono com o estado excitado do polímero que pode estar relacionada com a transferência de energia ou mesmo a uma transferência de elétrons.

5.4 Microscopia de Força Atômica

A rugosidade é um importante parâmetro para se obter um bom contato entre o eletrodo de alumínio e o polímero. Com a técnica de microscopia de força atômica, podemos analisar a topografia da superfície de nossas amostras.

Mostramos nas figuras 5.15, 5.16, 5.17 e 5.18 as imagens obtidas para nossos filmes.

Todas as amostras possuíam pequena rugosidade, entretanto era esperado que uma variação fosse obtida ao acrescentar os nanotubos de carbono.

Talvez pelo fato de não termos tido uma boa dispersão dos nanotubos em nossas soluções os nanotubos não modificaram a superfície de nossas amostras.

Filme	Rugosidade (nm)
MDMO-PPV+ 2% CNT	0,49
MDMO-PPV+ 4% CNT	0,46
MDMO-PPV+ 6% CNT	1,14
MDMO-PPV	0,473

Tab. 5.6: Rugosidade dos filmes

A tabela 5.6 mostra os valores obtidos das rugosidades. A amostra C apresentou uma maior rugosidade, mas atribuímos isso a interferências na imagem obtida, o que pode ser comprovado visualmente.

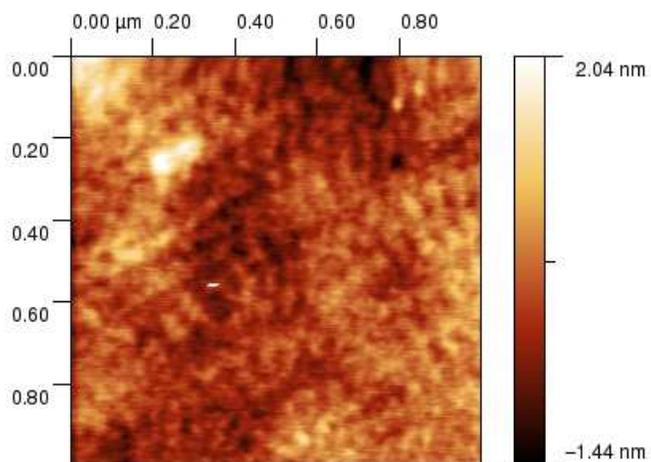


Fig. 5.15: Topografia dos filmes de MDMO-PPV+ 2% de CNT

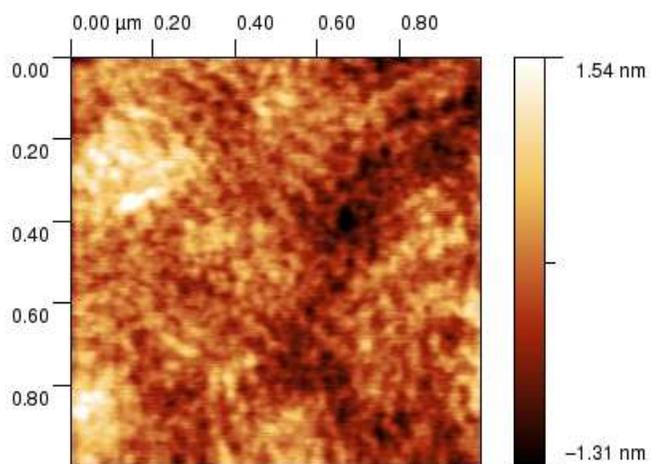


Fig. 5.16: Topografia dos filmes de MDMO-PPV+ 4% de CNT

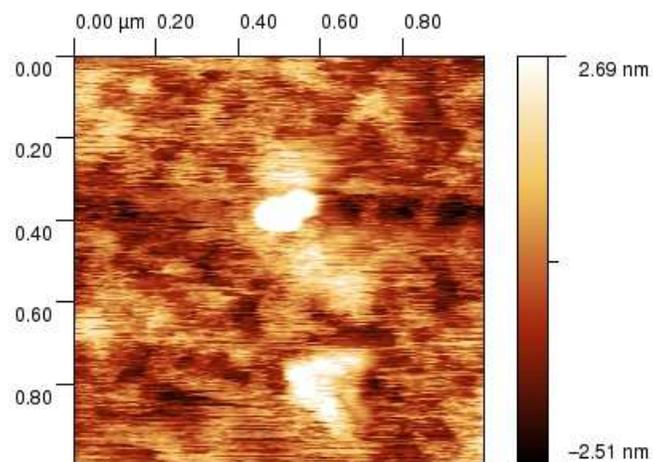


Fig. 5.17: Topografia dos filmes de MDMO-PPV+ 6% de CNT

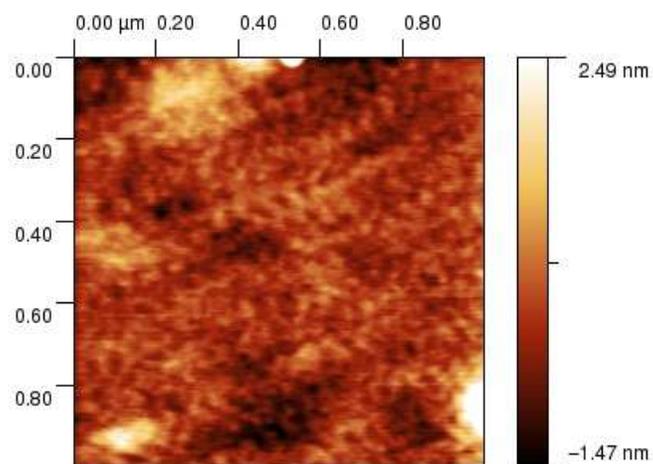


Fig. 5.18: Topografia dos filmes de MDMO-PPV

5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Vemos na imagem 5.19 que o nanotubo possui um comprimento pequeno ($\sim 30\text{nm}$) e diâmetro próximo ao dos encontrados por espectroscopia Raman.

Outras imagens de microscopia eletrônica de transmissão (figuras 5.20 e 5.21) revelam que nossos tubos não estão totalmente dispersos em nossas soluções, estes estão aglomerados entre carbono amorfo e outras impurezas.

É evidente que uma melhora na dispersão e purificação dos nanotubos precisa ser alcançada.

5.6 Voltametria Cíclica

Através da voltametria cíclica conseguimos obter informações sobre a energia do HOMO e do LUMO das amostras (44; 45). Todas as varreduras foram feitas no sentido horário.

Através do início da corrente de oxidação podemos obter a energia do HOMO e pelo pico de redução catódico obtemos o LUMO (46). Para isso sabemos que o eletrodo de Ag/AgCl varia seu potencial em relação ao vácuo de 4,4V.

Para o LUMO podemos obter o pico de redução inspecionando visualmente as figuras 5.22, 5.23 e 5.24 para as amostras A,C e D respectivamente.

E para determinar o HOMO é preciso traçar uma tangente no início da corrente anódica, pelos gráficos abaixo determinamos esses valores.

A tabela 5.7 mostra todos os valores obtidos.

Amostra	LUMO(eV)	HOMO(eV)	Energia proibida(eV)
MDMO-PPV+ 2% CNT	2,6	5,1	2,5
MDMO-PPV+ 6% CNT	2,6	5,1	2,5
MDMO-PPV	2,6	5,0	2,4

Tab. 5.7: Parametros do LUMO, HOMO e energia proibida dos filmes

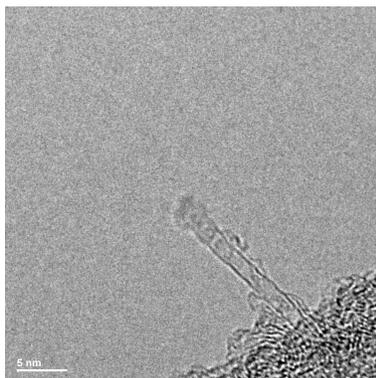


Fig. 5.19: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão(escala 5nm).

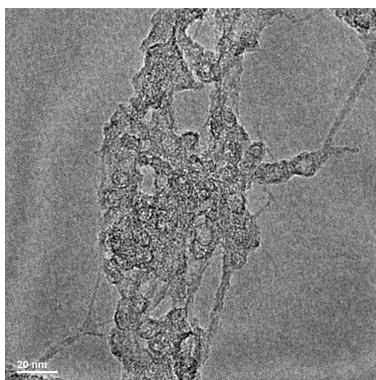


Fig. 5.20: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (escala 20nm).

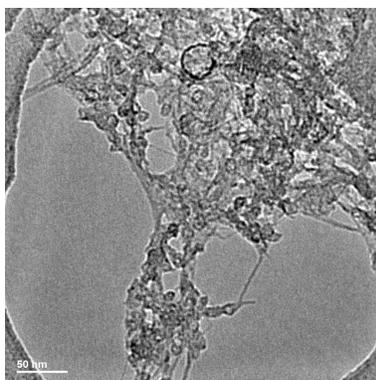


Fig. 5.21: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão(escala 50nm).

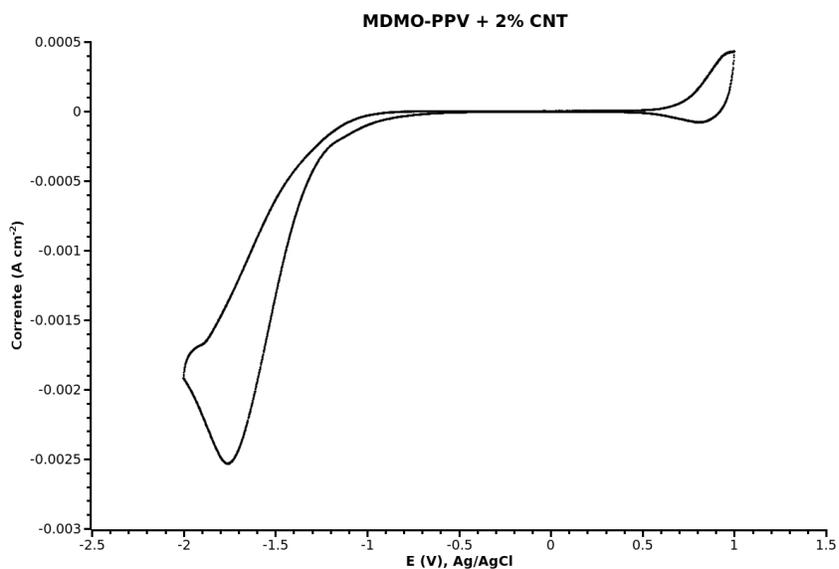


Fig. 5.22: Voltametria Cíclica dos filmes de MDMO-PPV+ 2% de CNT.

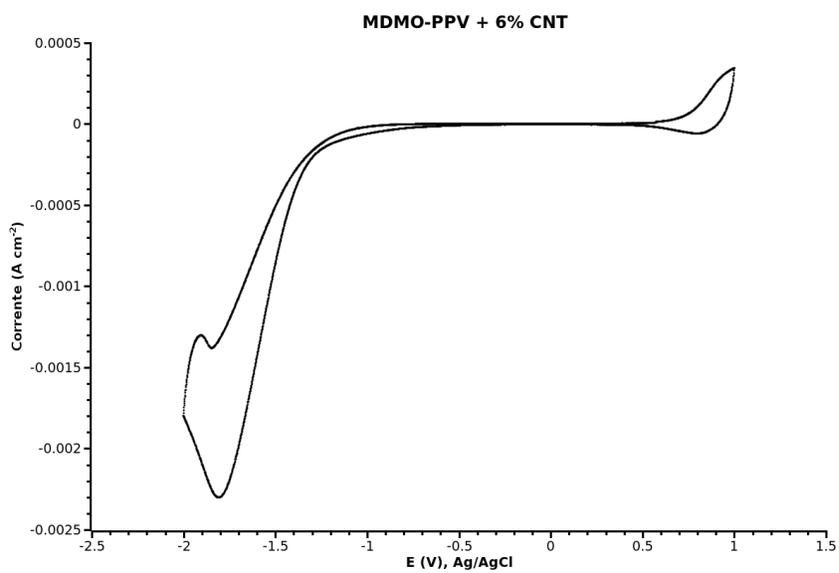


Fig. 5.23: Voltametria Cíclica dos filmes de MDMO-PPV+ 6% de CNT.

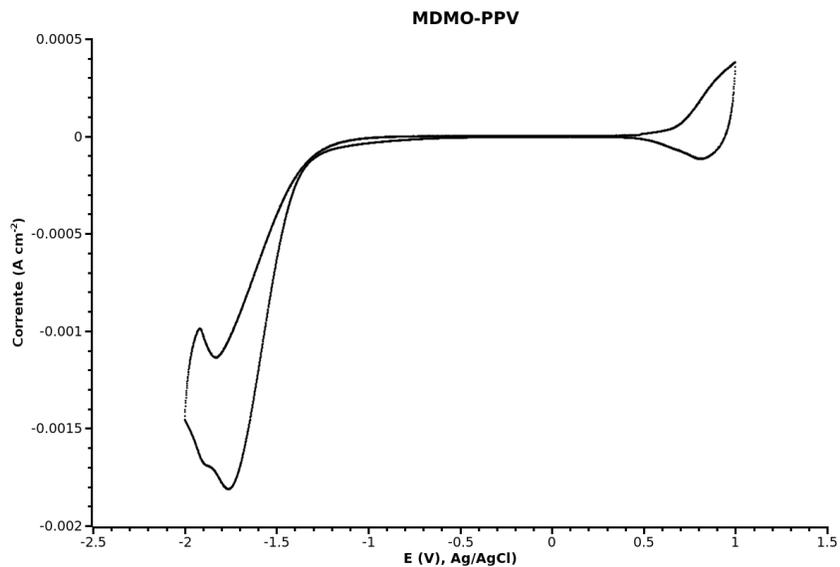


Fig. 5.24: Voltametria Cíclica dos filmes de MDMO-PPV.

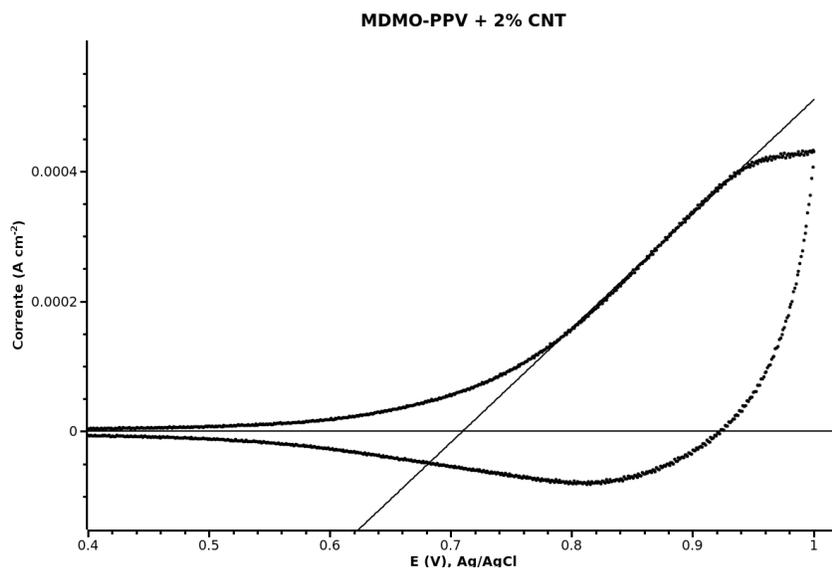


Fig. 5.25: Voltamograma Cíclico dos filmes de MDMO-PPV+ 2% de CNT, para o potencial de oxidação.

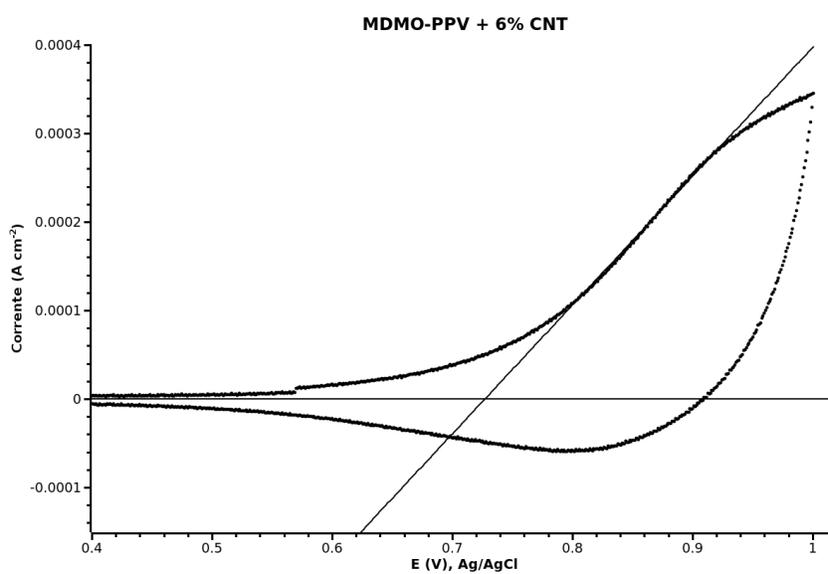


Fig. 5.26: Voltamograma Cíclico dos filmes de MDMO-PPV+ 6% de CNT, para o potencial de oxidação.

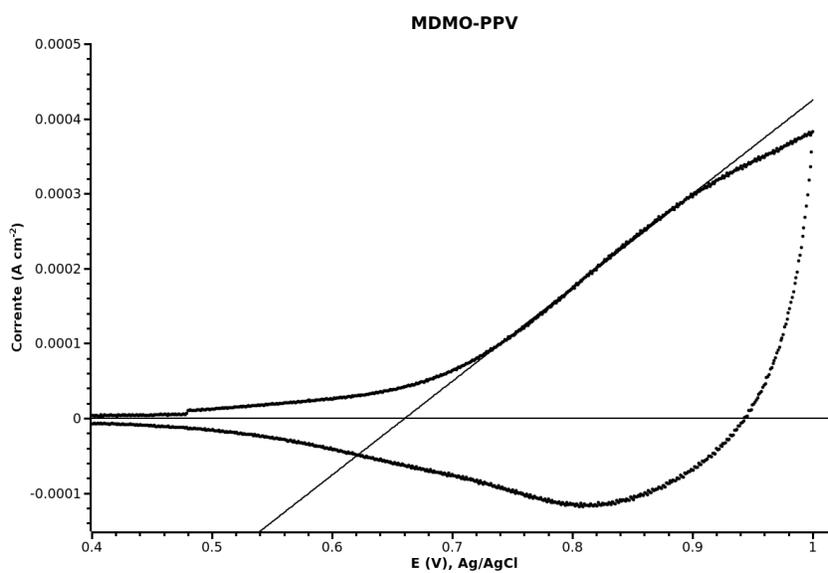


Fig. 5.27: Voltamograma Cíclica dos filmes de MDMO-PPV, para o potencial de oxidação.

5.7 Células Solares

Com os dados da tabela 5.7 obtemos o diagrama de bandas para nosso dispositivo, feito apenas com o polímero, mostrado na figura 5.28. Obviamente os níveis de Fermi se ajustam quando os materiais entram em contato e barreiras formam na interface.

A célula é construída seguindo os passos da parte experimental (seção 4.1.5).

O uso do PEDOT:PSS serve para melhorar o transporte dos buracos para o eletrodo de ITO (47; 48).

A curva obtida para a célula formada apenas pelo polímero é mostrado na figura 5.29.

A curva no escuro se assemelha a curva de um diodo ideal. Para a célula com iluminação obtemos um alto valor para o V_{OC} , aproximadamente 1 Volt e corrente na ordem de micro-amperes.

Percebemos que, para valores negativos de tensão com a célula iluminada, começamos a obter uma corrente negativa. A corrente devido à geração fotovoltaica deveria apenas acrescentar corrente para toda a curva, deixando esta com o mesmo formato da curva no escuro. O que possivelmente pode estar acontecendo é que nossas células não possuem a característica de um diodo, mas sim de uma barreira Schottky introduzida pelos contatos (10; 13).

Na figura 5.30 observamos as curvas para as células com nanotubos de carbono. Não obtemos nenhuma melhora quando acrescentamos os nanotubos e, possivelmente isto ocorre devido à má dispersão ou a impureza desses tubos, ou ambos, fatos que não proporcionam uma melhora do caminho de percolação entre os tubos e o eletrodo de alumínio.

Possíveis curtos-circuitos causados pelos nanotubos também podem ser as causas da não melhora ao se incorporar estes materiais nas células solares.

É interessante notar a variação da curva em um mesmo contato de alumínio ou entre contatos de uma mesma célula. Essas curvas são mostradas nas figuras 5.31 e 5.32

A fabricação das células foram feitas em atmosfera ambiente o que resulta em alta resistividade devido a formação de óxidos de alumínio, afetando assim o desempenho destas.

Os parâmetros obtidos das curvas do gráfico 5.30 é mostrado na tabela 5.8

Célula	$I_{sc}(\mu A/cm^2)$	$V_{oc}(V)$	FF(%)	$\eta(\%)$
2% CNT	0,161	0,98	22,7	0,00005
4% CNT	0,156	0,63	23,2	0,00004
6% CNT	0,138	0,18	25,0	0,00001
MDMO-PPV	0,149	0,5	23,4	0,00003

Tab. 5.8: Parâmetros I_{sc} , V_{oc} , FF e η das células solares.

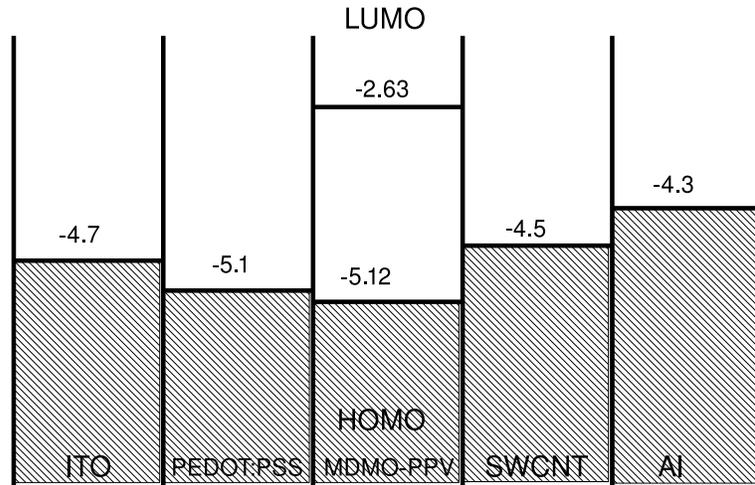


Fig. 5.28: Diagrama de bandas simplificado da célula solar.

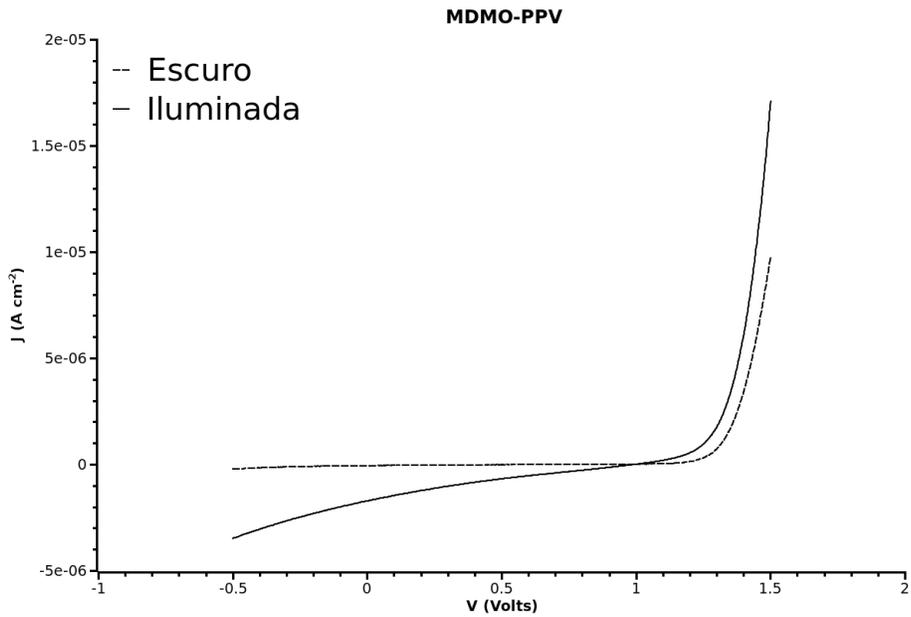


Fig. 5.29: Curva J x V do dispositivo apenas com o polímero.

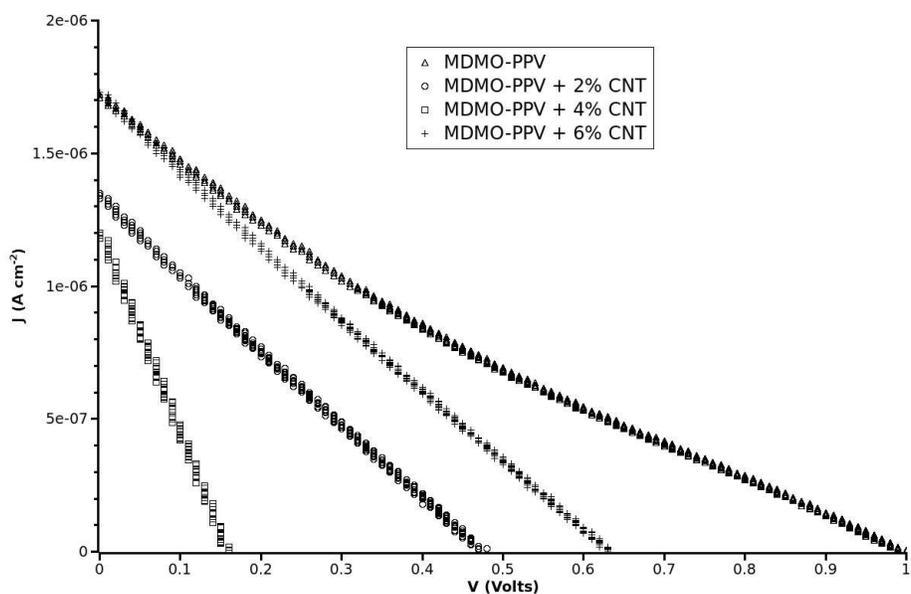


Fig. 5.30: Curva J x V dos dispositivos com nanotubos de carbono.

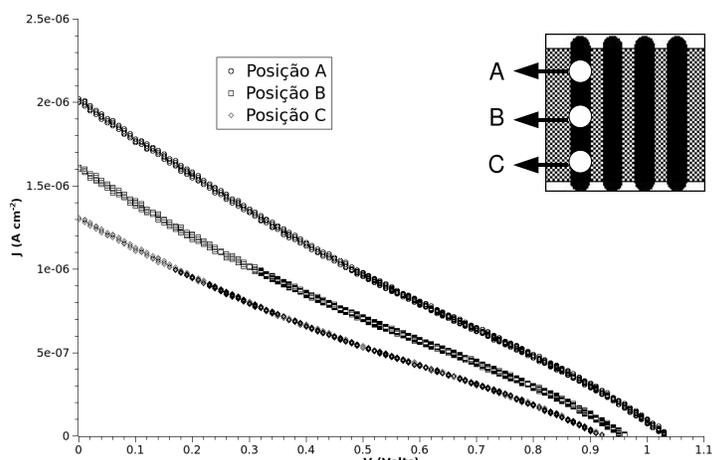


Fig. 5.31: Curva J xV dos dispositivos para um mesmo contato de alumínio.

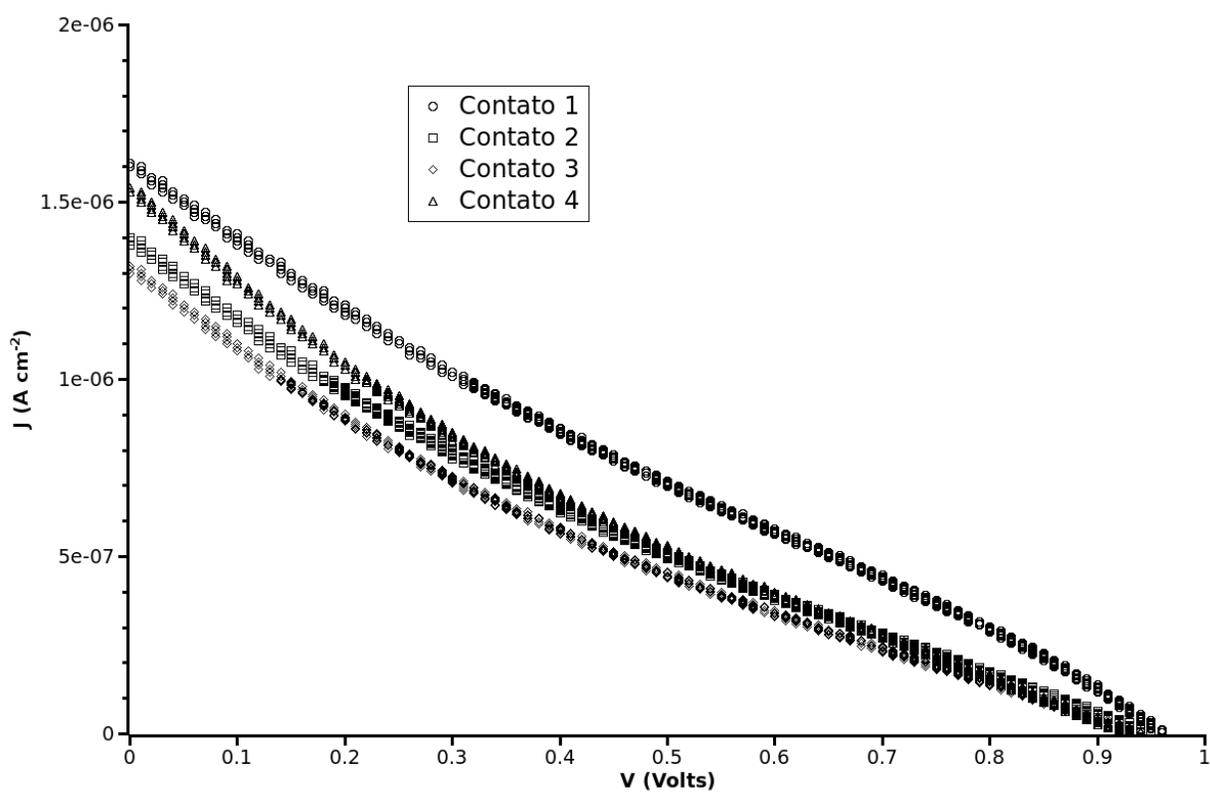


Fig. 5.32: Curva $J \times V$ dos dispositivos para diferentes contatos de alumínio em uma mesma célula.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas Futuras

Apresentamos nesta dissertação, a construção de células solares orgânicas de heterojunção, usando-se MDMO-PPVe nanotubos de carbono.

Vimos que o material ideal para a fotogeração de pares elétrons - buraco tem um máximo de eficiência para energia da banda proibida em torno de $1,1 eV$, sendo que o nosso polímero possui valor em torno de $2,5 eV$.

A diminuição dos valores de banda proibida usando outros materiais ou modificando os já estudados têm sua importância para o desempenho das células solares. Sendo este um caso de estudo para o futuro.

O estudo sistemático dos nanotubos de carbono mostra que possuímos ambos os tipos de tubos, i.e., metálicos e semicondutores. Estes tubos estão na forma de aglomerados, o que reduz o desempenho das células solares. No entanto a espectroscopia de fluorescência mostra uma interação entre os dois materiais utilizados.

A separação e o alinhamento dos nanotubos são medidas necessárias para um melhor rendimento de nossas células, o que já é etapa para estudos posteriores.

A fabricação das células em atmosfera ambiente precisa ser evitada para que não ocorra a formação de óxido de alumínio no contato. Uma caixa com atmosfera inerte onde todos os passos da fabricação sejam feitos no seu interior é necessária para a melhor fabricação e caracterização das células.

Referências Bibliográficas

- [1] M. A. Green; K. Emery; Y. Hisikawa e W. Warta. *Progress In Photovoltaics: Research And Applications*, v. 15,p. 425, (2007).
- [2] M. K. Hubbert. *Americam Journal of Physics*, v. 49(n. 11),p. 1007, (1981).
- [3] C. J. Campbell. *Populational Enviroment*, v. 24,p. 193, (2002).
- [4] E. Williams; R. Lotstein; C Galik e Hallie Knuffman. *Climate Change Policy Partnership*. 2007.
- [5] P. V. Kamat. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111,p. 2834, (2007).
- [6] Report of the Basic Emergy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization. Basic research needs for solar energy utilization. Relatório técnico, www.sc.doe.gov/bes/reports/files/SEU_rpt.pdf. site.
- [7] Energy Information Administration. International energy outlook. Relatório técnico, www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html. site.
- [8] J. Nelson. *The Physics of Solar Cells*. Imperial College Press, London, 1ª edição, 2003.
- [9] S. Sun e N. S. Sariciftci. *Organic photovoltaics : mechanisms, materials, and devices*. Taylor & Francis Group, 1ª edição, 2005.
- [10] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. 1981.
- [11] D. J. Griffiths. *Introduction to Quantum Mechanics*. Prentice Hall, Inc., 1995.
- [12] W. Shockley e H. J. Queisser. *Journal of Applied Physics*, v. 32(3),p. 510, (1961).
- [13] S. M. Sze. *Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Inc., 2ª edição, 2002.
- [14] J. J. Liou. *Advanced Semiconductor Device Physics and Modeling*. Artech House, Inc., 1994.

- [15] B. P. Rand; J. Genoe; P. Heremans e J. Poortmans. *Progress In Photovoltaics: Research And Applications*, v. 15,p. 659, (2007).
- [16] M. J. O'Connell. *Carbon Nanotubes Properties and Applications*. Taylor & Francis Group, 2006.
- [17] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Harcourt College Publish, Inc., 1ª edição, 1976.
- [18] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., 1986.
- [19] R. Saito; G. Dresselhaus e M. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 1999.
- [20] R. Bacon. *Journal of Applied Physics*, v. 31,p. 283, (1960).
- [21] S. Iijima. *Nature*, v. 354,p. 56, (1991).
- [22] Z. L. Li; P. Dharap; S. Nagarajaiah; E. V. Barrera e J. D. Kim. *Advanced Materials*, v. 16,p. 640, (2004).
- [23] R. H. Baughman et al. Carbon nanotube actuators. , v. 284,p. 1340, (1999).
- [24] K. E. Drexler. *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*. John Wiley & Sons, 1992.
- [25] B. Bhushan. *Springer Handbook of Nanotechnology*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [26] A. Loiseau et. al. *Understandig Carbon Nanotubes from Basics to Application*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [27] J. W. Mintmire e C. T. White. *Carbon*, v. 33,p. 893, (1995).
- [28] W. R. Salaneck; S. Stafström e J. L. Brédas. *Conjugated Polymer Surfaces and Interfaces*. Cambridge University Press, 1ª edição, 1996.
- [29] H. Kallmann e M. Pope. *Journal of Chemical Physics*, v. 30,585, (1959).
- [30] Felix Gutmann e Lawrence E. Lyons. *Organic Semiconductors*. John Wiley & Sons, Inc., 1967.
- [31] R. N. Marks; J. J. m. Halls; D. D. C. Bradley; R. H. Friend e A. B. Holmes. *Journal of Physcs: Condensed Matter*, v. 6,p. 1379, (1994).

- [32] C. W. Tang. *Applied Physics Letters*, v. 48,p. 183, (1986).
- [33] J. J. M. Halls; K. Pichler; R. H. Friend; S. C. Moratti e A. B. Holmes. *Applied Physics Letters*, v. 68(n. 22),p. 3120, (1996).
- [34] G. Li; V. Shrotriya; J. Huang; Y. Yao; T. Moriarty; K. Emery e Y. Yang. *Nature Materials*, v. 4,p. 864, (2005).
- [35] E. Kymakis e G. A. J. Amaratunga. *Applied Physics Letters*, v. 80(1),p. 112, (2002).
- [36] U. J. Kim; C. A. Furtado; X. Liu; G. Chen e P. C. Eklund. *Journal of American Chemistry Society*, 127(44),15437, (2005).
- [37] B. S. Lomba. Nanocompósitos de polímeros condutores e nanotubos de carbono e sua aplicação em células solares orgânicas. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2007.
- [38] M. S. Dresselhaus; G. Dresselhaus e A. Jorio. *Journal of Physical Chemistry C*, (2007).
- [39] C. A. Furtado; U. J. Kim; H. R. Gutierrez; L. Pan; E. C. Dickey e P. C. Eklund. *Journal of American Chemistry Society*, 126(19),6095, (2004).
- [40] S. D. M. Brown; A. Jorio; P. Corio; M. S. Dresselhaus; G. Dresselhaus; R. Saito e K. Kneipp. *Physical Review B*, v. 63(15),155414, (2001).
- [41] A. Kukovecz; Ch. Kramberger; V. Georgakilas; M. Prato e H. Kuzmany. *The European Physical Journal B*, v. 28,223, (2002).
- [42] G. P. Joshi; N. S. Saxena; R. Mangal; A. Mishra E T. P. Sharma. *Bulletim Material Science.*, v. 26(4),387, (2003).
- [43] S. Sirohi e T.P. Sharma. *Optical Materials*, v. 13,267, (1999).
- [44] F. Montilla e R. Mallavia. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110(51),p. 25791, (2006).
- [45] F. Montilla; L. M. Frutos; C. R. Mateo e R. Mallavia. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111(49),p. 18405, (2007).
- [46] S. C. Veenstra; W. J. H. Verhees; M. Kroon; M. M. Koetse; J. Sweelssen; J. J. A. M. Bastiaansen; H. F. M. Schoo; X. Yang; A. Alexeev; J. Loos; U. S. Schubert e M. M. Wienk. *Chemical Materials.*, v. 16,p. 2503, (2004).

- [47] Fengliang Xue; Yi Su e Kody Varahramyan. *IEEE Transactions On Electron Devices*, v. 52(n. 9),p. 1982, (2005).
- [48] Jian-Ging Chena; Hung-Yu Weib e Kuo-Chuan Hoa. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 91,p. 1472, (2004).