

CARACTERIZAÇÃO DE HETEROJUNÇÕES VOLUMÉTRICAS DEPOSITADAS POR SPRAY-COATING PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

Glauco Castro Bezerra (bolsista do PIBIT/UFPI), Angel Alberto Hidalgo (Colaborador, – UFPI), Alexandre Miranda Pires dos Anjos (Orientador, Depto de Física – UFPI)

1. Introdução

As células solares orgânicas (CSO) despontaram como uma alternativa economicamente viável em substituição às Células Solares Inorgânicas (CSI). Essa perspectiva vem fomentando inúmeras pesquisas com estes materiais visando principalmente o aumento de eficiência e longevidade dos dispositivos orgânicos. Os precursores das atuais CSO, nos quais o conceito de heterojunções volumétricas foi apresentado^{1,2}, tinham eficiência de somente 0,04 %. O conceito básico das BHJ's consiste em combinar monômeros doadores e receptores de elétrons em uma única camada.

Nas CSO, o comprimento de difusão – DL limita as dimensões do dispositivo. Geralmente os polímeros têm um DL entre 3-10 nm. A formação de éxcitons de uma estrutura planar, portanto, é limitada a alguns nanômetros em torno da interface, tornando a eficiência destes dispositivos baixa. A arquitetura das BHJ aumentou consideravelmente a eficiência das CSO pelo aumento da interface de contato.

O uso das técnicas convencionais permite pouco controle do tamanho dos agregados doadores e receptores e da sua distribuição espacial, resultando em isometrias aleatórias em torno da concentração da solução precursora. A técnica de deposição empregada, na maioria dos casos, tem grande influência sobre as propriedades de transporte, morfológicas e estruturais do filme formado.

Neste trabalho, uma série de filmes de MEH-PPV são depositados pela técnica de *spray-coating* com diferentes parâmetros de deposição visando identificar as melhores condições para a formação de BHJ's.

2. Metodologia

Os substratos de acetato foram cortados em retângulos de dimensões de 10,0 cm de comprimento por 7,0 cm de altura. A limpeza foi realizada por imersão em solução de água e detergente à temperatura ambiente para a retirada de resíduos orgânicos. Os substratos em seguida foram enxaguados em água Milli-Q.

A solução empregada foi de 16,2 mg de MEH-PPV diluído em 4,0 ml de clorofórmio (CHCl₃). Para a deposição das amostras, utilizou-se um aerógrafo MP-1000 de ação simples de mistura externa com nitrogênio como gás propelente. A linha de nitrogênio passa por um filtro retentor de umidade com regulador de pressão.

Foram depositadas três séries de amostras. Na primeira série, foram depositadas 21 amostras com tempos que variaram entre 0,19 s até 5,12 s à pressão de 20 psi. Na segunda série, foram depositadas 12 amostras com tempos entre 0,44 e 2,14 s à pressão de 30 psi. A distância aerógrafo-substrato foi mantida em 15,0 cm. Na terceira série, foram depositadas 48 amostras com tempos de deposição nominais de 2 s, 4 s e 6 s, distâncias de aplicação de 5 cm, 10 cm, 15 cm, 20 cm, e pressões de 20 psi, 30 psi, 40 psi e 50 psi.

As características foram analisadas a partir da digitalização dos filmes. As imagens digitalizadas foram recortadas em quadrados com dimensões de 5,0 x 5,0 cm (2362 x 2362 pixels) de aresta. A digitalização é capaz de resolver padrões com dimensões maiores do que aproximadamente 21 μm .

3. Resultados e discussão

Os padrões de deposição mostram simetria radial do centro para as extremidades do substrato. Com a intenção de comparar os perfis de espessura obtidos em diferentes tempos de deposição, as curvas foram ajustadas por uma gaussiana. A partir deste ajuste, foram obtidos os parâmetros de largura à meia altura (*Full width at half maximum* - FWHM) e espessura média dos filmes. Verificou-se que tanto a largura à meia altura como a espessura média dos filmes cresceram linearmente com o tempo de deposição

A análise da rugosidade em diferentes tempos de deposição registrou crescimento deste parâmetro dentro dos tempos de deposição aplicados para a pressão de 20 psi, conforme mostra a Figura 1(a) em círculos abertos. No entanto, para a pressão de 30 psi, verificou-se a diminuição da rugosidade com o aumento do tempo de deposição (Figura 1 (a) em círculos cheios).

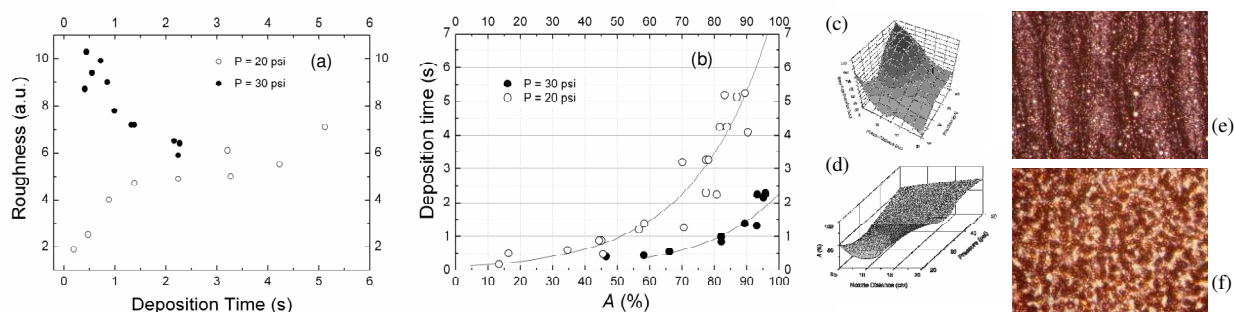


Figura 1. (a) Rugosidade em função do tempo de deposição de filmes de MEH-PPV depositados por *spray-coating*. (b) Tempo de deposição de amostras de MEH-PPV depositadas por *spray-coating* em função da porcentagem de área depositada nas pressões de 20 psi (círculos vazios) e 30 psi (círculos cheios). (c) Taxa de deposição e (d) Porcentagem de área recoberta para $t = 2,0\text{s}$. Micrografias de filmes de MEH-PPV depositados por *spray-coating* com diferentes parâmetros de deposição. (e) Distância de 5,0 cm; Pressão de 20 psi e tempo de 2 s. (f) Distância de 10,0 cm; Pressão de 40 psi e tempo de 4 s.

A evolução discordante entre as rugosidades nas pressões de 20 e 30 psi é atribuída à quantidade de material ejetado nas duas condições, uma vez que o dispositivo utilizado opera por sucção.

O tempo de deposição em função do percentual de área recoberta é mostrado na Figura 1 (b). Verifica-se, para a pressão de 20 psi (círculos vazios), que para tempos de deposição entre 0 e 1,0 s o percentual de área depositada varia entre 10 e 45 %. Para esta mesma faixa de tempo, quando aplicada uma pressão 30 psi (círculos cheios), o percentual de área depositada varia entre 45 % a 80 % aproximadamente, confirmando a maior quantidade de material ejetado na pressão mais elevada. Observa-se a tendência de crescimento exponencial do percentual de área depositada em função do tempo de deposição. Para a pressão de 20 psi, foram necessários tempos acima de 4,0 s para atingir um percentual de recobrimento entre 80 e 90 %. Com o aumento da pressão para 30 psi, o mesmo percentual foi atingido em tempos entre 1,0 e 2,0 s, e para tempos entre 2,0 e 2,5 s, o percentual de área

depositada representa entre 90 a 95% de área depositada aproximadamente. Desta forma, a taxa de deposição se mostra sensível ao aumento de pressão.

A Figura 1 (c) mostra a taxa de deposição e (d) a porcentagem de área depositada. Cada um dos gráficos é formado por um conjunto de 16 amostras, sendo que cada uma delas tem associada um par pressão-distância empregados na sua fabricação, e um parâmetro analisado no eixo y.

Diferentes características morfológicas foram observadas nos filmes depositados conforme os parâmetros de deposição aplicados. A Figura 1 (e) mostra uma superfície com porosidade da ordem de dezenas de micrometros. O filme formado mostra características interessantes para aplicações como membranas e sensores de gás. A Figura 1 (f) mostra a micrografia de outro filme com diferentes parâmetros de deposição. Percebe-se a formação de veios ao longo do filme que podem acomodar um segundo material. Os canais aumentam tanto a superfície de contato como servem como facilitadores para transporte de cargas.

4. Conclusões

A digitalização dos filmes se mostrou um meio rápido e barato de caracterizar filmes depositados por *spray-coating* e pode ser estendido para outras aplicações. A morfologia dos filmes se mostrou sensível aos parâmetros de deposição empregados. A partir da análise de micrografias obtidas por microscopia ótica num aumento de 5x, verificaram-se as condições de deposição mais favoráveis à formação de heterojunções volumétricas para aplicações em células fotovoltaicas. Concluiu-se, a partir do espectro de amostras analisadas, que distâncias entre 10 e 15 cm e pressões de 40 a 50 psi mostraram os melhores resultados para a formação de camadas ativas.

5. Apoio

CNPq, Centro de Componentes Semicondutores – CCS/Unicamp

6. Referências bibliográficas

- [1] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz and A.J. Heeger. **Photoinduced electron-transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene.** *Science* 258 1474–1476 (1992).
- [2] G. Yu., J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl and A.J. Heeger. **Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions.** *Science* 270, 1789–1791 (1995).

Palavras-chave: Células fotovoltaicas orgânicas. MEH-PPV. *spray-coating*.