

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

CARLOS EDUARDO ZANETTI DE SOUZA

Análise fotocondutiva de estruturas
fotovoltaicas baseadas em TiO_2 e poli(3-
hexiltiofeno)

São Carlos - SP
2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

CARLOS EDUARDO ZANETTI DE SOUZA

Análise fotocondutiva de estruturas fotovoltaicas baseadas em TiO_2 e poli(3-hexiltiofeno)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Física Aplicada.
Orientador: Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

São Carlos - SP
2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Souza, Carlos Eduardo Zanetti de.

Análise fotocondutiva de estruturas fotovoltaicas baseadas em TiO₂ e poli (3-heliltiofeno) / Carlos Eduardo Zanetti de Souza; orientador Roberto Mendonça Faria.-- São Carlos, 2009.

83 p.

Dissertação (Mestrado em Ciência - Área de concentração: Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Polimeros condutores. 2. Dispositivos orgânicos. 3. Fotocondução. I. Título.

Dedico esta dissertação aos meus pais, pelo apoio permanente e pelo exemplo de caráter.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria, pela oportunidade e orientação.
- Ao Prof. Dr. Thiago Cazati, pela amizade e ajuda desde a iniciação científica.
- Ao Doutor Rogério Valaski pelos valiosos ensinamentos teóricos e à Mestre Adriana Ibaldo pela ajuda no trabalho experimental.
- Ao Prof. Dr. Antônio Carvalho (Tony), pelo auxílio com as nanopartículas.
- Aos técnicos do grupo de polímeros Ademir, Bertho, Níbio, Ronny, Felipe e Débora. À secretária Rosângela e a todos os professores do grupo.
- Aos amigos do grupo: Chicão, Washington, Alexandre, Gregório, Rafael, Giovanni, Lílian, Douglas, Marcos, Bruno, Néia e Thiers
- Aos amigos da graduação: Marcão, Magda, Rhapsody, Jader, Bottini, Lomba, Wesley, Casão, Marcelo, Militar, Marcela, Rejane e Vinícius.
- Ao amigo Robson, pelos anos de boa convivência, e à Dona Leonilda, pela hospitalidade.
- Aos meus pais, Carlos e Ângela, pelo carinho e pela confiança que eles têm em mim, ao meu irmão Rafael, pela amizade, e à minha namorada Carol, pelo incentivo e inspiração.
- À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro.

“Experiência é o nome que
todos damos aos nossos erros.”

Oscar Wilde

RESUMO

ZANETTI, C. E. **Análise fotocondutiva de estruturas fotovoltaicas baseadas em TiO₂ e poli(3-hexiltiofeno)**. 2009. 83 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

Neste trabalho investigamos o transporte eletrônico em dispositivos com estrutura ITO(óxido de estanho dopado com índio)/TiO₂(dióxido de titânio)/RRP3HT(poli(3-hexiltiofeno)-regiorregular)/Al através de medidas de resposta espectral de fotocorrente, iluminando os dispositivos ora pelo eletrodo de ITO ora pelo de alumínio. O polímero RRP3HT é um politiofeno regiorregular e exibe uma atividade fotovoltaica relativamente alta. Os filmes de TiO₂ e RRP3HT foram obtidos por *spin-coating*, sendo o óxido depositado a partir de uma dispersão coloidal de nanopartículas e o polímero a partir de uma solução de clorofórmio. O eletrodo de Al foi evaporado termicamente sobre o filme de polímero. As medidas de fotocorrente foram realizadas com o uso de uma lâmpada de Xe de 450W e de um monocromador e, depois de diversas medidas tendo a temperatura e a voltagem aplicada como parâmetros, obtivemos uma grande quantidade de importantes dados elétricos sobre os dispositivos. Dependendo das condições experimentais observamos diferentes respostas de fotocorrente: simbática ou antibática. Um modelo baseado em mecanismos de recombinação e na fotogeração de cargas, incluindo o perfil de absorção do RRP3HT, permitiu a obtenção de parâmetros elétricos importante em aplicações desse polímero a dispositivos fotodetectores e células solares.

Palavras-chave: Polímeros Condutores; Dispositivos Orgânicos; Fotocondução.

ABSTRACT

ZANETTI, C. E. **Photoconductivity analysis of photovoltaic structures based on TiO₂ and poly(3-hexylthiophene)**. 2009. 83 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

In this work we investigated electronic transport phenomena in an ITO/TiO₂/RRP3HT/Al structure using photoconductivity spectral response when devices were illuminated either by the ITO electrode or by the aluminum. RRP3HT is the regioregular poly(3-hexylthiophene), a polymer that exhibits a relatively strong photovoltaic activity. RRP3HT were dissolved in a solution of chloroform and nanoparticles of TiO₂ were used in a colloidal dispersion. Both thin films of TiO₂ and P3HT were deposited by spin coating technique over a commercial glass covered with ITO, and Al electrode was vacuum evaporated. Photoconductivity measurements were carried out making use of a Xenon lamp of 450 W and a monochromator to produce a single spectral line. After several measurements, having temperature and constant applied voltage as parameters, we obtained a great amount of important electrical data for the devices. Depending on the experimental conditions we obtained different photocurrent response, i. e. symbatic or antibatic. A model based on recombination mechanisms and photogenerated charges, including the absorption profile of the RRP3HT, allowed us to get some electrical parameters that are important for photovoltaic and photoconductive applications.

Keywords: Conductive Polymers; Organic Devices; Photoconduction

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	13
CAPÍTULO 2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS	15
2.1 PROPRIEDADES DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS CONJUGADOS	15
2.1.1 Estrutura Eletrônica de Segmentos Conjugados	16
2.1.2 Estrutura Eletrônica do Polímero na Fase Condensada	19
2.2 INTERFACE POLÍMERO/METAL	22
2.3 DIODOS POLIMÉRICOS E FOTOCORRENTE	23
2.3.1 Absorção da Radiação	26
2.3.2 Fotogeração de Cargas	26
2.3.3 Transporte das Cargas	27
2.3.4 Coleta das Cargas pelos Eletrodos	27
2.4 DIODOS COM HETEROJUNÇÃO	28
CAPÍTULO 3 MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	29
3.1 CONFECÇÃO DOS DIODOS POLIMÉRICOS	29
3.1.1 Limpeza do Eletrodo de ITO	30
3.1.2 Deposição do Filme de TiO₂	30
3.1.3 Deposição do Filme de RRP3HT	32
3.1.4 Deposição dos Eletrodos Metálicos	34
3.1.5 Níveis de Energia dos Portadores nos Dispositivos	35
3.2 CARACTERIZAÇÕES ÓPTICA E MORFOLÓGICA DOS FILMES.....	35
3.3 CARACTERIZAÇÃO ELETRO-ÓPTICA DOS DISPOSITIVOS.....	36
CAPÍTULO 4 MODELO TEÓRICO.....	38
4.1 ABSORÇÃO DOS FÓTONS.....	38
4.2 GERAÇÃO DE PORTADORES DE CARGA.....	39
4.3 TRANSPORTE E COLETA DAS CARGAS	40
CAPÍTULO 5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	43
5.1 CURVAS DE CORRENTE VS. TENSÃO.....	43
5.2 ESPECTROS DE FOTOCORRENTE.....	44
5.2.1 Espectros de Fotocorrente em Temperatura Ambiente	45
5.2.2 Espectros de Fotocorrente em Diferentes Temperaturas	49

CAPÍTULO 6 ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
6.1 CURVAS DE CORRENTE VS. TENSÃO.....	53
6.1.1 Curvas $J(V)$ com o Dispositivo no Escuro	53
6.1.2 Curvas $J(V)$ com o Dispositivo Iluminado	54
6.2 ESPECTROS DE FOTOCORRENTE.....	56
6.2.1 Modo Direto ($V > V_{ca}$).....	58
6.2.2 Modo Reverso ($V < V_{ca}$).....	59
6.3 MODELO TEÓRICO.....	61
6.3.1 Parâmetros da Equação para Fotocorrente	61
6.3.2 Deconvolução dos Espectros	62
6.3.3 Ajustes das Curvas de Fotocorrente	63
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	72
REFERÊNCIAS	74

Capítulo 1 INTRODUÇÃO

Até meados dos anos 70 os polímeros se destacavam na área de materiais pelas suas boas capacidades de isolamento elétrico e suas versáteis propriedades mecânicas. Após a descoberta da alta condutividade do poliacetileno dopado¹ os polímeros conjugados começaram a adquirir a posição de materiais com propriedades eletrônicas e, na década de 80, iniciou-se o uso desses polímeros em células solares e fotodetectores, explorando as propriedades fotovoltaica e fotocondutiva desses materiais². Fotocondutividade é o fenômeno no qual um material tem sua condutividade elétrica aumentada devido à interação com radiação eletromagnética. Em um material fotocondutor a absorção de radiação leva a geração de portadores de carga que, sob a ação de um campo, contribuem para a corrente elétrica. O primeiro artigo científico sobre fotocondutividade data da segunda metade do século XIX e relata observações do fenômeno no selênio³. No começo do século passado o efeito foi observado no antraceno, sendo esse o primeiro relato de fotocondutividade em um material orgânico⁴. Os primeiros estudos detalhados sobre o assunto foram realizados na década de 20, tendo como materiais o diamante, o sulfeto de zinco e cristais iônicos, e nas décadas de 40 e 50 os sólidos covalentes constituíram o principal foco de estudo⁵. A descoberta das propriedades semicondutoras de certos pigmentos artificiais e a observação do efeito fotovoltaico em células contendo filmes finos de pigmentos orgânicos renovaram o interesse por semicondutores orgânicos⁶. Em meados da década de 80 foram construídos os primeiros dispositivos fotovoltaicos tendo polímeros conjugados como materiais ativos^{7,8,9} e o uso desses materiais se intensificou na década seguinte, com a perspectiva da obtenção de fotodetectores e células solares de grande área e baixo custo.

A absorção de fótons pelo polímero geralmente leva à geração de éxcitons que, ao difundirem-se até uma região de campo elétrico, dissociam-se, dando origem a cargas livres. Um dos principais fatores limitantes da fotocondutividade dos materiais poliméricos é o relativamente pequeno comprimento de difusão dos éxcitons e, na tentativa de se contornar esse obstáculo, diversas arquiteturas de dispositivos têm sido propostas. Uma idéia promissora consiste em combinar o polímero com um segundo material, de maior afinidade eletrônica, formando uma interface com a função de atuar na dissociação dos éxcitons^{10,11,12,13}. Na tentativa de se aumentar a extensão da área de contato entre os materiais, aumentando com isso a eficiência de dissociação, foi proposto o uso de filmes porosos de óxidos com alta afinidade eletrônica¹⁴, de forma que o polímero, ao ser depositado sobre tais

filmes, infiltra-se nos poros, formando uma estrutura interpenetrante de área interfacial relativamente grande. No presente trabalho realizamos um estudo sobre a fotocondutividade de dispositivos formados por um filme de polímero conjugado associado a um filme poroso de óxido. Mais precisamente estudamos diodos poliméricos com estrutura ITO(óxido de estanho dopado com índio)/TiO₂(dióxido de titânio)/RRP3HT(poli(3-hexiltiofeno)-regiorregular)/Al, na qual o filme poroso de TiO₂ faz o papel de material aceitador de elétrons, auxiliando na dissociação dos éxcitons fotogerados no filme polimérico. Essa estrutura vem sendo muito estudada por sua atividade fotovoltaica, e um estudo dos processos de condução sob radiação luminosa, no caso a fotocondução, tem a virtude de esclarecer os mecanismos de geração e de transporte nesses dispositivos. Atualmente o mercado de dispositivos fotovoltaicos e fotodetectores é dominado pelos semicondutores inorgânicos. No entanto, o custo envolvido na produção desses dispositivos ainda é bastante alto e, nesse sentido, os dispositivos poliméricos aparecem como uma alternativa, com técnicas de processamento menos dispendiosas. Além disso, são flexíveis, leves e podem cobrir grandes áreas, trazendo a possibilidade de novas aplicações^{15,16}.

A presente dissertação é composta de cinco capítulos. No capítulo 1 apresentamos as idéias fundamentais que constituem as ferramentas básicas para um estudo sobre a fotocondução de dispositivos poliméricos. Partindo de uma descrição na escala microscópica, onde os conceitos da mecânica quântica se fazem necessários, chegamos a uma descrição macroscópica do filme polimérico e de sua interação com eletrodos metálicos. Tomando como base os conceitos apresentados descrevemos as etapas envolvidas no processo de fotocondução em diodos fotovoltaicos poliméricos. No capítulo 2 detalhamos as etapas da confecção dos dispositivos apresentando, além das propriedades dos materiais utilizados, os métodos de limpeza de substrato e de obtenção de filmes. Apresentamos também os procedimentos experimentais envolvidos nas medidas realizadas no laboratório. No capítulo 3 descrevemos o modelo teórico utilizado no estudo em questão. Apresentamos o modelo seguindo as etapas do processo fotocondutivo, como descritas no capítulo 1, chegando a uma equação que relaciona o espectro de fotocorrente do dispositivo com o espectro de absorção do filme polimérico. No capítulo 4 apresentamos os resultados experimentais obtidos, comentando suas características mais importantes. Finalmente, no capítulo 5 analisamos e discutimos os resultados, tanto de forma qualitativa quanto quantitativa, utilizando nesse último caso o modelo teórico previamente apresentado. A partir do presente estudo pretendemos contribuir para o entendimento dos mecanismos envolvidos no fenômeno de fotocondução em diodos poliméricos de heterojunção.

Capítulo 2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Um diodo fotovoltaico polimérico, em sua forma mais simples, é constituído por um filme de polímero situado entre dois eletrodos metálicos. Esse arranjo é mostrado esquematicamente na figura 2.1.



Figura 2.1 - Representação esquemática dos dispositivos estudados no presente trabalho: estrutura eletrodo/polímero/eletrodo, apoiada em substrato.

A seguir descrevemos as propriedades elétricas e ópticas de tais dispositivos, dando especial ênfase ao material polimérico eletronicamente ativo. Após uma apresentação dos processos fotofísicos associados aos polímeros conjugados, comentamos os mecanismos de funcionamento dos diodos fotovoltaicos poliméricos.

2.1 PROPRIEDADES DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS CONJUGADOS

Uma molécula polimérica é uma longa cadeia de átomos formada a partir da repetição de unidades idênticas chamadas monômeros. Quando os átomos da cadeia são unidos por ligações simples e duplas, de forma alternada, a molécula é dita conjugada. A figura 2.2 mostra algumas moléculas poliméricas conjugadas.

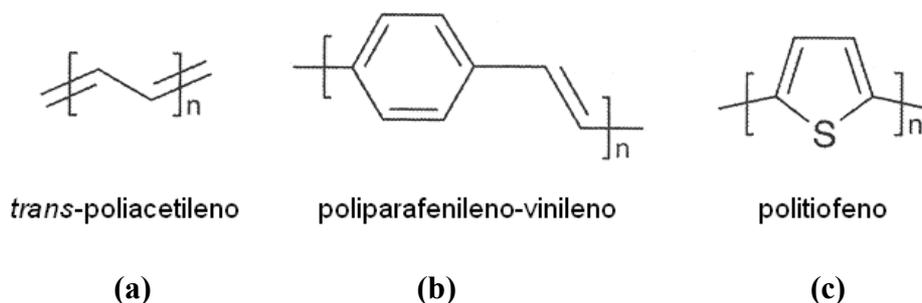


Figura 2.2 - Representação das unidades monoméricas de moléculas poliméricas conjugadas: a) *trans*-poliacetileno; b) poliparafenileno-vinileno; c) politiofeno.

No presente trabalho utilizamos filmes de materiais poliméricos e, portanto, moléculas poliméricas na fase condensada. Nesse estado, o material polimérico é constituído de moléculas de grau de polimerização e dispersividade bem determinados. Essas moléculas se entrelaçam dando origem a uma estrutura semicristalina e uma morfologia geralmente desordenada¹⁷. Os polímeros conjugados são na realidade constituídos por uma sucessão de segmentos conjugados entremeados por segmentos não-conjugados. A seguir apresentamos as principais propriedades dos materiais poliméricos conjugados.

2.1.1 Estrutura Eletrônica de Segmentos Conjugados

As propriedades elétricas e ópticas dos materiais poliméricos conjugados são determinadas pela alternância de ligações simples e duplas. Sendo assim é importante conhecer as propriedades desses arranjos e relacioná-las com as propriedades do material como um todo. Por tratar-se de uma estrutura na escala atômica, o estudo de sua dinâmica deve ser feito a partir das leis da mecânica quântica. Deve-se, em princípio, resolver uma equação de Schrödinger com um hamiltoniano contendo as coordenadas de todos os núcleos e elétrons da estrutura, levando-se em conta as interações elétricas entre todas essas partículas. Tem-se então um problema de muitos corpos, impossível de ser resolvido analiticamente¹⁸. Portanto, são necessárias aproximações que levem em conta as características essenciais do problema sem considerar todas as suas complexidades.

Devido ao fato dos elétrons se moverem muito mais rapidamente do que os núcleos costuma-se separar a dinâmica eletrônica da dinâmica nuclear. As interações dos elétrons com os núcleos são descritas em termos da absorção e emissão de fônons, que são as vibrações quantizadas do esqueleto nuclear. Uma maneira de se determinar a estrutura eletrônica consiste em se usar as funções de onda do átomo de hidrogênio, que podem ser calculadas analiticamente, adaptando esses orbitais atômicos para átomos com mais elétrons e estruturas poliatômicas. Pode-se superpor orbitais em um mesmo átomo, dando origem a orbitais híbridos, e entre diferentes átomos, dando origem a orbitais moleculares¹⁹. Em um segmento conjugado os átomos de carbono (que possuem estrutura eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$) apresentam hibridização sp^2 , na qual o orbital $2s$ e dois orbitais $2p$ combinam-se, formando três orbitais híbridos idênticos. Cada um desses orbitais é ocupado por um elétron de valência do carbono, sendo que o elétron restante ocupa o orbital p_z perpendicular ao plano formado pelos orbitais sp^2 . Esse arranjo é mostrado na figura 2.3a. O segmento conjugado é formado a partir da

superposição dos orbitais dos átomos de carbono. A superposição dos orbitais sp^2 é chamada ligação σ e dá origem aos orbitais moleculares σ . A superposição dos orbitais p_z é chamada ligação π e dá origem aos orbitais moleculares π . Essas ligações químicas estão representadas na figura 2.3b.

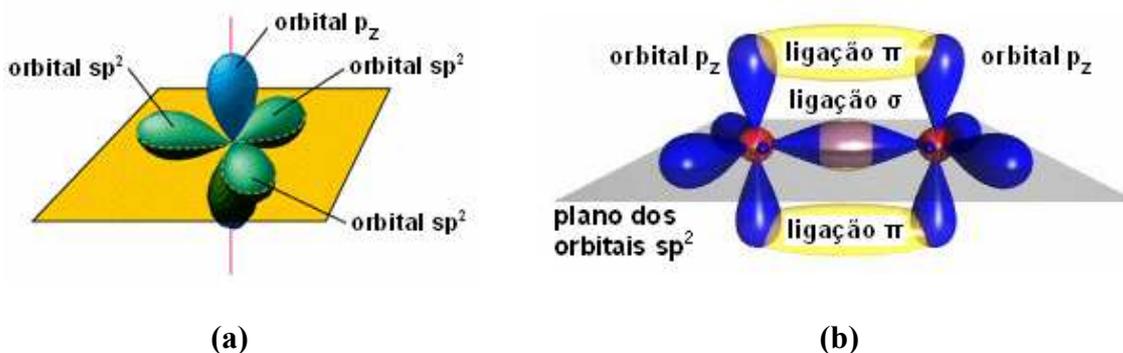


Figura 2.3 - a) Orbitais do átomo de carbono com hibridização sp^2 ; b) Formação das ligações químicas σ e π a partir da superposição de orbitais atômicos.

Os orbitais σ são localizados, concentrando-se na região entre os núcleos, enquanto que os orbitais π se estendem ao longo do segmento conjugado. As propriedades dos polímeros conjugados, importantes no funcionamento de dispositivos optoeletrônicos poliméricos, são determinadas principalmente pelo comportamento dos elétrons π . Quando dois orbitais p_z se superpõem são formados um orbital molecular ligante (π) e um orbital molecular antiligante (π^*). Em um segmento conjugado existe a superposição de muitos orbitais p_z e os níveis de energia se distribuem em duas bandas, uma formada pelos orbitais ligantes (banda π) e outra formada pelos orbitais antiligantes (banda π^*). Esses arranjos energéticos são mostrados na figura 2.4.

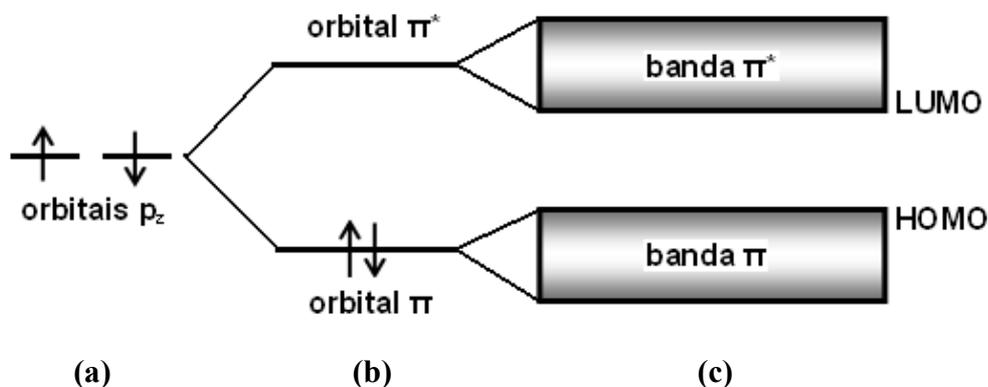


Figura 2.4 - Orbitais p_z (a) dando origem a orbitais ligantes e antiligantes (b) e formação das bandas π e π^* em um segmento conjugado (c).

No estado fundamental os elétrons ocupam os orbitais ligantes (“banda π ”), deixando vazios os orbitais antiligantes (“banda π^* ”). O orbital da banda π com energia mais elevada é chamado HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e o orbital da banda π^* com menor energia é chamado LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). A diferença entre os níveis do LUMO e do HOMO corresponde ao *gap* de energia do segmento conjugado e essa diferença energética geralmente situa-se entre 2 e 4eV. A partir das propriedades acima descritas percebemos que um segmento conjugado tem propriedades semelhantes às de um semicondutor unidimensional.

Quando um elétron é adicionado a um segmento conjugado, ocupando um orbital da banda π^* , as interações elétron-fônon causam uma deformação estrutural e uma mudança no padrão de conjugação, que se estendem por várias unidades monoméricas. O segmento conjugado adquire carga negativa e o conjunto formado pelo elétron e pela deformação é chamado pólaron negativo. De maneira análoga, quando um elétron é retirado de um segmento conjugado, deixando um buraco na banda π , a carga positiva resultante leva a uma deformação da estrutura e a uma alteração na sequência de conjugação. O conjunto formado pela carga positiva e pela deformação é chamado pólaron positivo. Na formação de um pólaron a deformação estrutural da rede leva a um auto-aprisionamento da carga, o que ocasiona uma mudança nos níveis energéticos do segmento conjugado, com o deslocamento de um nível de energia da banda de valência e um nível de energia da banda de condução para dentro do *gap*. Enquanto um portador em uma banda se encontra deslocalizado, estendendo-se ao longo de todo o segmento conjugado, um pólaron ocupa uma porção do segmento, estendendo-se por algumas unidades monoméricas. Dois pólarons de sinais opostos podem formar uma única espécie neutra, chamada éxciton. As cargas constituintes do éxciton mantêm-se ligadas por interações coulombianas e podem situar-se em um mesmo segmento conjugado ou em segmentos distintos. Os éxcitons podem ser singletos, quando os spins das cargas constituintes encontram-se emparelhados, ou tripletos, quando os spins encontram-se desemparelhados. Na figura 2.5 são mostrados os diagramas de energia dos pólarons positivo e negativo e do éxciton singleto.

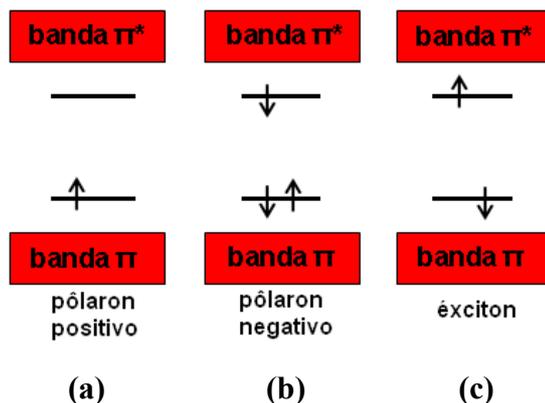


Figura 2.5 - Diagramas de energia do pólaron positivo (a), pólaron negativo (b) e éxciton singleto (c), mostrando os níveis de energia dentro do *gap*.

Quando um pólaron é formado em uma molécula com estado fundamental degenerado o seu nível de energia situa-se no centro do *gap*. Esse estado é chamado sóliton e pode ser positivo, negativo ou neutro. Dois pólarons de mesmo sinal podem agrupar-se quando a interação das cargas com os fônons superar a repulsão coulombiana entre elas. Forma-se então uma única espécie de carga dupla chamada bipólaron²⁰.

2.1.2 Estrutura Eletrônica do Polímero na Fase Condensada

Como observado acima, uma cadeia de polímero conjugado estrutura-se em uma sucessão de segmentos conjugados entremeados por segmentos não conjugados. A interrupção da conjugação está geralmente relacionada a defeitos estruturais (enovelamento, torções e isomerização cis-trans, por exemplo) e uma única molécula apresenta uma distribuição de tamanhos de segmentos conjugados. Essa estrutura é mostrada na figura 2.6a, na qual os segmentos conjugados são representados pelos cilindros claros. Ao longo de uma estrutura conjugada um caminho contínuo de orbitais p_z superpostos é formado, o que resulta na deslocalização dos elétrons π . A quebra da conjugação interrompe a superposição dos orbitais p_z , localizando os elétrons π dentro dos segmentos. Os níveis de energia do elétron π em um segmento conjugado dependem do comprimento desse segmento. Quanto maior o comprimento de conjugação, maior a proximidade dos níveis de energia e menor o *gap*. Em uma molécula real temos uma distribuição de valores de *gap* de energia, associada à distribuição de comprimentos de conjugação ao longo da cadeia. Esse arranjo está representado na figura 2.6b.

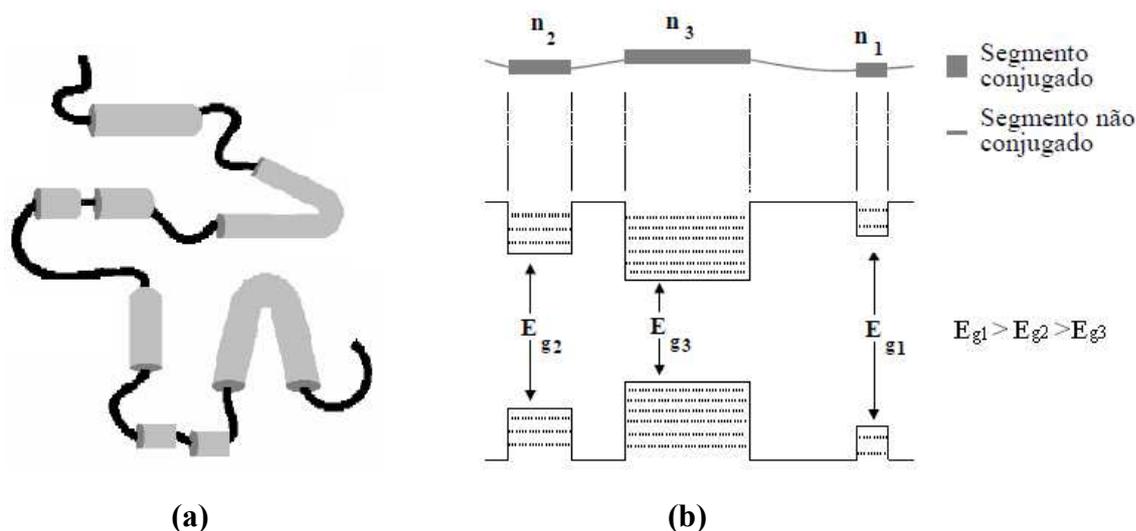


Figura 2.6 - a) Cadeia polimérica com segmentos conjugados de diferentes tamanhos; b) Níveis de energia dos elétrons em segmentos conjugados de diferentes tamanhos.

Na fase condensada, o material polimérico é constituído por moléculas de diferentes comprimentos, cada uma dessas com uma quantidade de segmentos conjugados, cada um desses com um tamanho próprio. O arranjo específico das moléculas no filme depende das características do polímero em questão e das condições de processamento do filme polimérico (método de obtenção do filme, substrato e atmosfera, por exemplo). Em certas regiões do material pode haver o agrupamento de segmentos conjugados e, nesse caso, a interação entre os elétrons de segmentos diferentes pode levar a uma alteração nos níveis eletrônicos. Essa interação entre segmentos ocorre por forças de van der Waals e, devido ao fato dessas interações serem fracas se comparadas às forças intramoleculares (ligações covalentes), os orbitais HOMO e LUMO geralmente permanecem localizados dentro dos segmentos conjugados. A figura 2.7a representa esquematicamente essa estrutura eletrônica, mostrando os níveis de energia dos orbitais no poço de potencial gerado pelos núcleos nos segmentos conjugados.

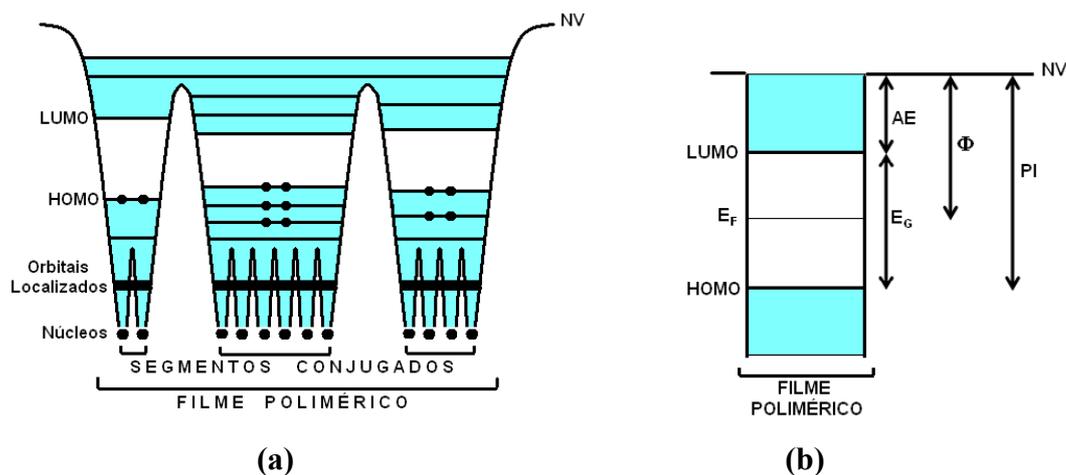


Figura 2.7 - a) Poços de potencial para os elétrons nos segmentos conjugados de um filme polimérico; b) Diagrama de bandas para o filme polimérico: AE-afinidade eletrônica, PI-potencial de ionização, E_G-energia do gap, φ-função trabalho, E_F-nível de Fermi, NV-nível de vácuo.

Os orbitais HOMO e LUMO são os principais determinantes das propriedades eletro-ópticas dos segmentos conjugados e, como na fase condensada esses orbitais são preservados nos segmentos individuais, o filme polimérico conserva, em grande medida, as propriedades desses segmentos²¹. O filme polimérico como um todo não apresenta um valor exatamente definido para o *gap* de energia, ou para os níveis de HOMO e LUMO, pois sua estrutura energética resulta de uma distribuição de tamanhos de segmentos conjugados. No entanto, costuma-se representar os níveis de energia dos elétrons no filme através de um diagrama de bandas análogo ao usado para os semicondutores inorgânicos, com um *gap* de energia bem definido separando o fundo da banda π^* (nível do LUMO) do topo da banda π (nível do HOMO). Esse diagrama é mostrado na figura 2.7b, que também indica a afinidade eletrônica (diferença entre o nível de vácuo e o LUMO) e o potencial de ionização (diferença entre o nível de vácuo e o HOMO) do material. Um conceito termodinâmico, de importância fundamental no estudo de materiais, é o potencial químico. No caso de materiais semicondutores o potencial químico é representado pelo nível de Fermi, indicado na figura 2.7b como um nível de energia dentro do *gap*. A posição energética desse nível representa o balanço entre a quantidade de portadores positivos e negativos presentes no material, indicando o tipo de condutividade que este preferencialmente apresenta (tipo-p no caso de portadores positivos ou tipo-n no caso de portadores negativos)²². A diferença entre o nível de vácuo e o nível de Fermi é chamada função trabalho do material. Em um filme polimérico real há desordem estrutural e presença de impurezas, elementos esses que levam ao aparecimento de estados localizados, com níveis de energia situados no interior do *gap*. Sendo assim é importante ter em mente que a representação dos níveis de energia apresentada na figura 2.7b é extremamente simplificada. Em um material real existem não apenas portadores

deslocalizados nas bandas, mas também pólarons, bipólarons e portadores aprisionados em estados localizados. Todos esses estados apresentam níveis de energia situados dentro do *gap*²³.

2.2 INTERFACE POLÍMERO/METAL

Quando o filme polimérico é colocado em contato com um metal os níveis de Fermi dos dois materiais tendem a se igualar, levando o sistema à condição de equilíbrio termodinâmico. Em um metal o nível de Fermi situa-se dentro da banda de condução, que nesses materiais encontra-se semipreenchida, separando os estados eletrônicos ocupados dos não-ocupados. A função trabalho dos metais é uma grandeza muito importante, que como veremos é determinante no processo de injeção de portadores. Para que os níveis de Fermi dos dois materiais se igualem deve haver transferência de cargas através da interface. A transferência de portadores cria regiões de carga espacial no metal e no polímero e o tipo de contato que se forma depende da diferença entre as funções trabalho dos dois materiais. A região de carga espacial que se forma no metal tem tamanho desprezível se comparada à região que se forma no filme polimérico, pois a densidade de portadores de carga no metal é varias ordens de grandeza maior do que no polímero. O acúmulo de cargas no filme polimérico cria um campo elétrico que altera a posição energética das bandas na região de carga espacial.

Em geral, materiais poliméricos conjugados se comportam como semicondutores do tipo-p. Uma possível causa desse fenômeno pode ser a presença de oxigênio²³ que, atuando como armadilha para os portadores negativos, aumenta a densidade relativa de portadores positivos. Quando a função trabalho do metal é menor que a função trabalho do polímero ocorre transferência de elétrons daquele para este. Essa injeção de portadores negativos no polímero forma uma região carregada negativamente próxima à interface com o metal, como esquematizado na figura 2.8a. Essa região é chamada região de depleção e o tipo de contato que se forma é chamado bloqueador. A barreira energética formada no filme polimérico é conhecida como barreira Schottky. Quando a função trabalho do metal é maior que a função trabalho do polímero ocorre transferência de elétrons deste para aquele, o que leva a um aumento relativo da quantidade de portadores positivos no filme polimérico, como pode ser visto na figura 2.8b. A região do polímero próxima à interface atua como um reservatório de

portadores positivos, sendo chamada região de acumulação, e o tipo de contato que se forma é chamado ôhmico.

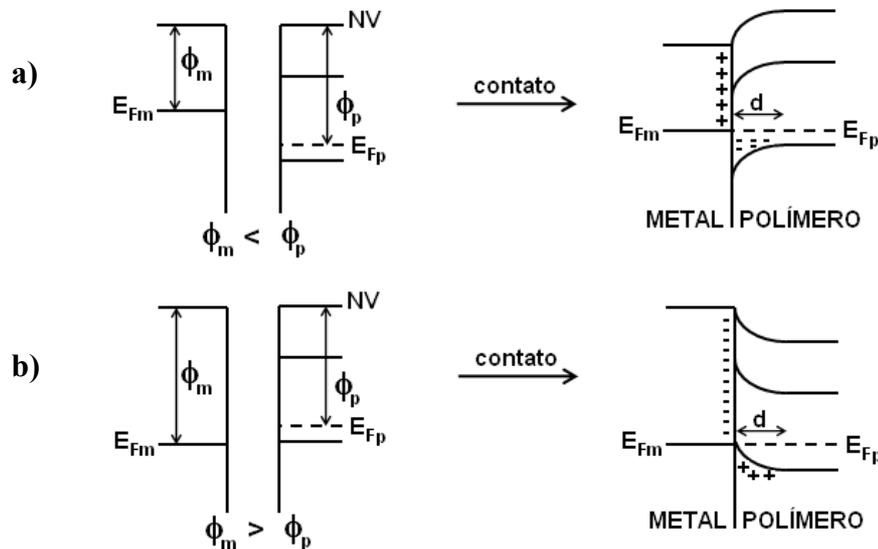


Figura 2.8 - Tipos de contato entre um filme metálico e um filme polimérico: a) contato bloqueador; b) contato ôhmico. ϕ_m -função trabalho do metal, ϕ_p -função trabalho do polímero, d -largura da região de carga espacial.

Quando a função trabalho do metal é igual à função trabalho do filme polimérico não há transferência de cargas, pois os níveis de Fermi dos dois materiais se já se encontram alinhados. Nesse caso não são formadas regiões de carga espacial e o tipo de contato que se tem é chamado neutro²⁴. A presença de estados superficiais, que podem surgir devido às impurezas e às quebras de periodicidade da estrutura molecular na interface, também pode ter grande influência sobre as propriedades de contato entre o metal e o filme polimérico²⁵.

2.3 DIODOS POLIMÉRICOS E FOTOCORRENTE

A estrutura básica de um diodo fotovoltaico polimérico consiste em um filme de polímero situado entre dois eletrodos metálicos com funções trabalho distintas. O nível de Fermi do eletrodo de maior função trabalho situa-se próximo ao nível do HOMO do polímero e o nível de Fermi do eletrodo de menor função trabalho situa-se próximo ao nível do LUMO. A seguir descrevemos o funcionamento desses dispositivos e, para simplificar a análise, supomos uniforme o campo elétrico formado dentro do filme, desconsiderando a formação de regiões de carga espacial dentro do material polimérico^{26,27}. Sendo assim, não há curvatura das bandas de energia dentro do filme de polímero. A figura 2.9 representa o diagrama de energia do dispositivo quando submetido a diferentes voltagens.

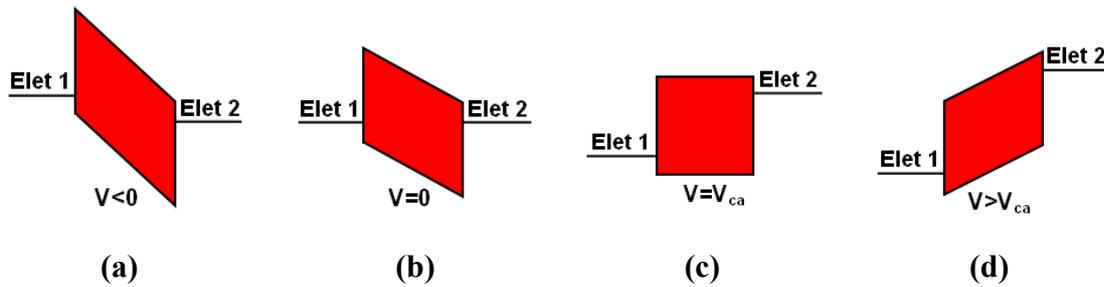


Figura 2.9 - Diagramas de bandas de energia do dispositivo quando submetido a diferentes valores de tensão: a) $V < 0$; b) $V = 0$; c) $V = V_{ca}$; d) $V > V_{ca}$.

Quando os eletrodos metálicos são colocados em contato com o filme polimérico há transferência de carga entre os materiais e seus níveis de Fermi tendem a se alinhar. Elétrons são transferidos do eletrodo de menor função trabalho para o eletrodo oposto e o acúmulo de cargas de sinais opostos nos metais resulta no aparecimento de um campo elétrico ao longo do material polimérico (figura 2.9b). Esse campo, criado devido à diferença entre as funções trabalho dos metais, é chamado intrínseco. Quando ligamos o dispositivo a um circuito externo, conectando os eletrodos metálicos a uma bateria, o campo elétrico por esta gerado se superpõe ao campo intrínseco. A tensão externa aplicada promove a injeção de cargas no filme polimérico pelos eletrodos e uma corrente flui através do dispositivo. Quando uma polaridade positiva é aplicada ao eletrodo de maior função trabalho, portadores positivos são injetados por esse eletrodo e portadores negativos pelo eletrodo oposto. Em voltagens baixas a corrente elétrica resultante é pequena, pois apesar da injeção ser favorecida pelas pequenas barreiras energéticas, o campo no interior do polímero atua no sentido de frear as cargas injetadas. Com o aumento da tensão aplicada o campo elétrico resultante é reduzido, tornando-se nulo em um valor de tensão chamada voltagem de circuito aberto (V_{ca}) (figura 2.9c). Em tensões maiores que V_{ca} (figura 2.9d) a corrente elétrica aumenta significativamente pois, além de uma injeção eficiente, o campo resultante atua no transporte das cargas injetadas. Quando uma polaridade positiva é aplicada ao eletrodo de menor função trabalho, portadores positivos são injetados por esse eletrodo e portadores negativos pelo eletrodo oposto (figura 2.9a). Nessa configuração a injeção de cargas é pequena, pois as barreiras energéticas a serem vencidas são relativamente grandes, o que resulta em baixos valores de corrente elétrica. Portanto, o dispositivo apresenta o comportamento retificador característico de um diodo, sendo a corrente elétrica em voltagens acima de V_{ca} ordens de grandeza maior que a corrente elétrica em voltagens abaixo de V_{ca} .

Quando o diodo é iluminado dois fenômenos podem ocorrer: o aumento de sua condutividade (efeito fotocondutivo) e o aparecimento de uma tensão de circuito aberto e uma corrente de curto-circuito (efeito fotovoltaico). O efeito fotovoltaico é ilustrado na figura 2.10.

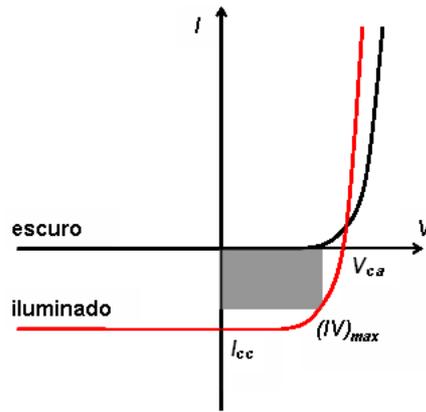


Figura 2.10 - Curvas de corrente elétrica em função da tensão aplicada ao dispositivo quando este opera no escuro (curva preta) e sob iluminação (curva vermelha).

Quando o dispositivo é iluminado sem tensão externa aplicada ($V=0$) o campo intrínseco atua na drenagem das cargas fotogeradas, o que resulta em uma corrente de curto-circuito (I_{cc}). Quando $V=V_{ca}$ a corrente através do diodo polimérico é nula e a diferença de potencial entre os seus terminais corresponde à situação de iluminação com o dispositivo em circuito aberto. No intervalo entre esses dois valores de voltagem o produto corrente por tensão ($I \times V$) é negativo e o dispositivo pode fornecer potência, operando como uma célula fotovoltaica. A razão entre a potência máxima $(I \times V)_{max}$ e o produto $I_{cc} V_{ca}$ é chamada fator de preenchimento e é diretamente proporcional à eficiência de conversão de energia do dispositivo. Em voltagens negativas a corrente de escuro é desprezível se comparada à fotocorrente, pois a taxa de injeção de portadores é relativamente baixa nessa situação. Em voltagens acima de V_{ca} o campo interno resultante muda de sentido e a fotocorrente muda de polaridade. A alta taxa de injeção de portadores pelos eletrodos, nesse caso, pode levar a uma redução da fotocorrente devido à recombinação entre portadores de sinais opostos.

A fotocondução ocorre quando a concentração de portadores fotogerados Δn é comparável ou maior que a concentração intrínseca n existente no material. A condutividade intrínseca é dada pela expressão $\sigma = ne\mu$ e a fotocondutividade por $\sigma_f = \Delta n e \mu$, onde μ é a mobilidade eletrônica do material e e é a carga elementar. No caso de σ_f ser próximo ou maior que σ , o material é considerado fotocondutor²⁸. Um aumento na condutividade devido à iluminação pode ser percebido pelo aumento na inclinação da curva de corrente vs. tensão do dispositivo. O surgimento de uma fotocorrente no dispositivo pode ser devido ao efeito fotovoltaico, ao efeito fotocondutivo, ou a uma combinação dos dois fenômenos. Existe uma forte correlação entre o espectro de absorção do material fotocondutor e o espectro de fotocorrente do dispositivo. Quando a curva de fotocorrente acompanha a curva de absorção, apresentando pontos de máximo na mesma região espectral, a resposta fotocondutiva é chamada simbática. Quando a fotocorrente é maior em regiões espectrais nas quais a absorção

é baixa, apresentando um mínimo na região de alta absorção, a resposta fotocondutiva é dita antibática. A seguir descrevemos os processos físicos envolvidos no surgimento da fotocorrente em um dispositivo polimérico.

2.3.1 Absorção da Radiação

As principais estruturas responsáveis pela absorção da radiação na região visível em materiais poliméricos conjugados são os segmentos conjugados, nos quais os fótons interagem com os elétrons da banda π , promovendo-os para orbitais da banda π^* . A transição pode ocorrer dentro de um mesmo segmento, o que geralmente leva à formação de éxcitons, ou entre segmentos diferentes. Nesse último caso o elétron removido de um orbital π de um segmento passa a ocupar um orbital π^* de outro segmento, o que leva à formação de éxcitons deslocalizados ou à geração direta de pólarons. A absorção da radiação em polímeros conjugados geralmente resulta na formação de éxcitons singleto, que podem sofrer transição para um estado tripleto, com maior tempo de vida. As cargas dos éxcitons podem se recombinar por processos radiativos, através da emissão de fótons, ou não radiativos, através da emissão de fônons.

2.3.2 Fotogeração de Cargas

A fotogeração de cargas em materiais poliméricos pode ocorrer diretamente, com a absorção do fóton dando origem a um par de pólarons de sinais opostos. Nesse caso a fotogeração é chamada intrínseca. No entanto, a maior parte dos fótons absorvidos pelo polímero leva à formação de éxcitons, que precisam ser dissociados para que haja geração de cargas. Os éxcitons são espécies neutras e se movem por difusão ao longo do material através da transferência da energia de excitação entre os segmentos conjugados. Em dispositivos a dissociação ocorre geralmente nas interfaces polímero/eletrodo, onde a carga negativa é transferida para um orbital de menor energia no eletrodo e a carga positiva permanece no material polimérico. A fotogeração que ocorre por intermédio da dissociação de éxcitons em impurezas ou interfaces é chamada extrínseca²⁹.

2.3.3 Transporte das Cargas

Em polímeros conjugados a condução elétrica é realizada principalmente por pólarons e bipólarons, portadores de carga que podem se mover ao longo do segmento conjugado e passar de um segmento a outro pelo processo de tunelamento³⁰. Os estados localizados, presentes no filme polimérico devido à presença de imperfeições estruturais e impurezas, também participam do processo de condução. Um estado localizado é chamado de armadilha se, após capturar um portador, este tiver maior probabilidade de escapar absorvendo energia térmica do que de recombinar com um portador de sinal oposto. Se a probabilidade de recombinação for maior o estado localizado é chamado de centro de recombinação. Os sítios entre os quais ocorre o tunelamento durante o transporte das cargas geralmente situam-se em diferentes níveis energéticos e o portador, ao passar de um sítio a outro, deve absorver ou emitir fônons para compensar essa diferença. Com o abaixamento da temperatura, e a conseqüente diminuição da densidade de fônons, a mobilidade efetiva dos portadores diminui. Em temperaturas não muito baixas a concentração de fônons permite que os portadores vençam grandes diferenças energéticas e, nesse caso, o fator limitante dos saltos é a distância espacial e a condução ocorre pelo processo chamado *hopping* entre os vizinhos mais próximos²³. O processo de recombinação de portadores pode ocorrer através de dois mecanismos. A recombinação é chamada monomolecular quando um dos portadores é primeiramente capturado em um estado localizado, recombinando-se em seguida com o portador de sinal oposto, e bimolecular quando ocorre através da colisão de dois portadores sem a participação de centros de recombinação²⁹.

2.3.4 Coleta das Cargas pelos Eletrodos

Os portadores de carga, após percorrerem o volume do material polimérico, precisam atravessar a interface polímero/eletrodo. A taxa de recombinação de portadores é geralmente maior nessa região devido às impurezas aí presentes, incorporadas ao dispositivo durante sua confecção. O principal contaminante é o oxigênio que, pelo fato de aprisionar elétrons, funciona como um centro de recombinação para portadores positivos. Como já foi dito, a presença de estados superficiais têm grande influência sobre as propriedades de contato entre o metal e o filme polimérico.

2.4 DIODOS COM HETEROJUNÇÃO

A dissociação dos éxcitons geralmente ocorre nas interfaces polímero/metal, onde o campo elétrico tende a ser maior. Portanto, os éxcitons gerados no volume do material devem difundir até as interfaces para que haja dissociação. Em polímeros conjugados o comprimento de difusão dos éxcitons situa-se entre 5 e 10nm e, para que uma fração considerável da radiação seja absorvida pela camada polimérica, esta deve ter uma espessura maior que 100nm. Logo, a maior parte dos éxcitons fotogerados no volume da camada polimérica não alcança a interface, se recombinando antes. Na tentativa de evitar a recombinação dos éxcitons foi proposta a idéia de uma heterojunção, na qual o polímero é combinado com um segundo material que funciona como um aceitador de elétrons, como indicado na figura 2.11.

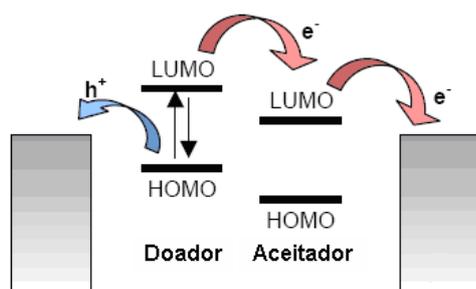


Figura 2.11 - Representação esquemática do funcionamento de uma heterojunção, com a geração dos éxcitons no material doador e a transferência dos elétrons para o material aceitador.

Uma arquitetura possível para tais dispositivos consiste em um arranjo de bicamada, com uma interface de área relativamente grande entre os materiais doador e aceitador. Esse arranjo pode ser obtido usando-se filmes porosos de óxidos com alta afinidade eletrônica, sobre os quais o polímero é depositado, formando um arranjo interfacial interpenetrante. No presente trabalho estudamos os mecanismos envolvidos na fotocondução de dispositivos formados por uma heterojunção entre um filme de poli(3-hexiltiofeno)-regiorregular e um filme poroso de dióxido de titânio.

CAPÍTULO 3 MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo é composto de três partes. Na primeira delas detalhamos as etapas envolvidas na construção de um diodo polimérico apresentando, a cada passo, as propriedades dos materiais envolvidos. Na segunda parte tratamos dos procedimentos experimentais empregados nas caracterizações óptica e morfológica dos materiais e, na terceira, descrevemos o equipamento usado nas medidas de fotocorrente, que foram as medidas principais desse trabalho.

3.1 CONFECÇÃO DOS DIODOS POLIMÉRICOS

No presente trabalho construímos dispositivos com estruturas ITO(óxido de estanho dopado com índio)/TiO₂(dióxido de titânio)/RRP3HT(poli(3-hexiltiofeno)-regiorregular)/Al e ITO/RRP3HT/Al. Esses dois arranjos estão esquematicamente representados na figura 3.1.

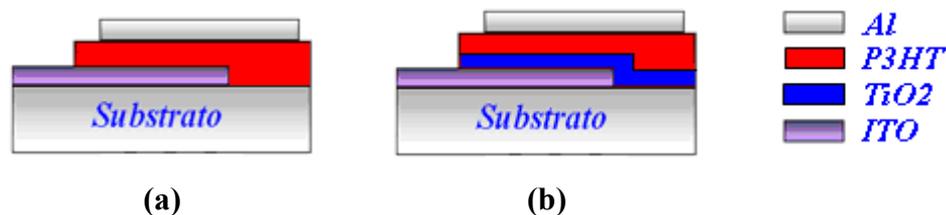


Figura 3.1 - Representação esquemática dos dispositivos com estruturas ITO/RRP3HT/Al (a) e ITO/TiO₂/RRP3HT/Al (b).

A seguir descrevemos o processo de confecção dos dispositivos com estrutura ITO/TiO₂/RRP3HT/Al. Esse processo pode ser dividido, basicamente, em quatro etapas: limpeza e preparação dos substratos com eletrodo de ITO; deposição do filme de TiO₂ sobre o filme de ITO; deposição do filme de RRP3HT sobre o filme de TiO₂; evaporação dos eletrodos de Al (metalização). O processo de construção do dispositivo com estrutura ITO/RRP3HT/Al é análogo, excluindo-se apenas a etapa referente ao filme de TiO₂.

3.1.1 Limpeza do Eletrodo de ITO

A primeira etapa de nosso trabalho consistiu na limpeza dos substratos de vidro recobertos com ITO. Utilizamos placas de vidro retangulares (12x14mm) com 1,1 mm de espessura, recobertas por uma fina camada de ITO (Delta Technologies). Primeiramente removemos uma faixa de 12x4 mm da camada de ITO (decapagem) através de um ataque ácido, utilizando uma suspensão aquosa de pó de zinco e uma solução concentrada de ácido clorídrico (37%). A remoção dessa porção tem por objetivo evitar possíveis curtos-circuitos que podem ocorrer na etapa posterior de deposição dos contatos metálicos. Em seguida as lâminas foram imersas em uma solução aquosa de Etanolamina (20% em volume) aquecida a 80°C por 20 minutos e, posteriormente, agitadas por 15 minutos no ultrassom em uma solução de água régia (H₂O:HCl:HNO₃ a 20:1:1 em volume). Finalmente as lâminas foram imersas em álcool isopropílico aquecido a 50°C por mais 10 min. Entre uma etapa e outra do processo de limpeza os substratos foram lavados com água destilada. Após serem retiradas do álcool as lâminas foram secas em fluxo de nitrogênio, ficando então prontas para a deposição dos filmes. Esses tratamentos têm o objetivo de remover impurezas da superfície do filme de ITO, melhorando suas propriedades de contato. O ITO é um semicondutor degenerado do tipo-n, com um *gap* de energia maior que 3,4eV³¹. Essas características lhe conferem uma baixa resistência elétrica e uma alta transmitância na região visível, o que torna adequado o seu uso em dispositivos optoeletrônicos.

3.1.2 Deposição do Filme de TiO₂

Na tentativa de se obter uma heterojunção que atue de maneira eficaz na dissociação de éxcitons, tem-se buscado aumentar a área efetiva de contato entre os materiais doador e aceitador. Uma arquitetura possível consiste em um arranjo de bicamada, com uma interface caracterizada pela interpenetração dos dois materiais. Foi proposto, para esse fim, o uso de filmes porosos de óxidos com alta afinidade eletrônica, sobre os quais o material doador é depositado. Esse material, ao infiltrar-se nos poros, aumenta significativamente a área de contato interfacial. Neste trabalho adotamos essa estratégia, utilizando como material poroso um filme obtido a partir de uma dispersão coloidal de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂)³². Esse óxido é um dos mais importantes produtos inorgânicos da indústria química e

pode apresentar três arranjos cristalinos distintos: rutila, anatase e broquita³³. A dispersão coloidal de TiO₂ foi preparada da seguinte maneira³⁴. Uma mistura de 30ml de tetra-n-butiltitanato (DuPont) e 30ml de 2-propanol foi lentamente gotejada em 300ml de água desionizada sob agitação. A essa mistura foram adicionados 2ml de ácido nítrico (70%) e, após duas horas de agitação em temperatura ambiente, a mistura foi aquecida até 80°C e agitada por mais quatro horas. As nanopartículas obtidas por esse método têm, predominantemente, estrutura cristalina anatase, apresentando as propriedades de um semicondutor do tipo-n, com um *gap* de energia em torno de 3,2eV^{35,36}. O filme de TiO₂ foi obtido a partir da deposição da dispersão coloidal sobre o substrato vidro/ITO previamente limpo e decapado, utilizando-se a técnica *spin-coating* (rotação de 1000 rpm por 30 segundos). Após a deposição, o filme foi tratado termicamente a 450°C por 30min. Com esse tratamento térmico esperamos reduzir a resistência do filme, diminuindo as perdas resistivas no funcionamento do dispositivo. A figura 3.2 mostra uma imagem de AFM do filme de TiO₂ termicamente tratado.

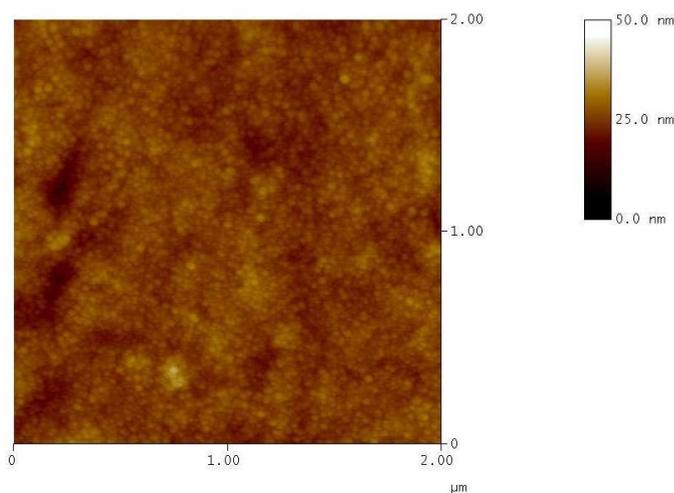


Figura 3.2 - Imagem de AFM do filme de TiO₂ termicamente tratado. As nanopartículas têm diâmetros em torno de 25 nm.

As nanopartículas têm diâmetros em torno de 25nm e se arranjam no filme produzindo uma superfície de morfologia irregular, com área superficial relativamente grande. A figura 3.3a mostra uma medida de espessura do filme de TiO₂ depositado sobre o ITO, indicando uma espessura média de 163nm. A figura 3.3b mostra medidas de transmitância da estrutura vidro/ITO/TiO₂ realizadas em diferentes temperaturas. Podemos observar que a transmitância aumenta com a diminuição da temperatura.

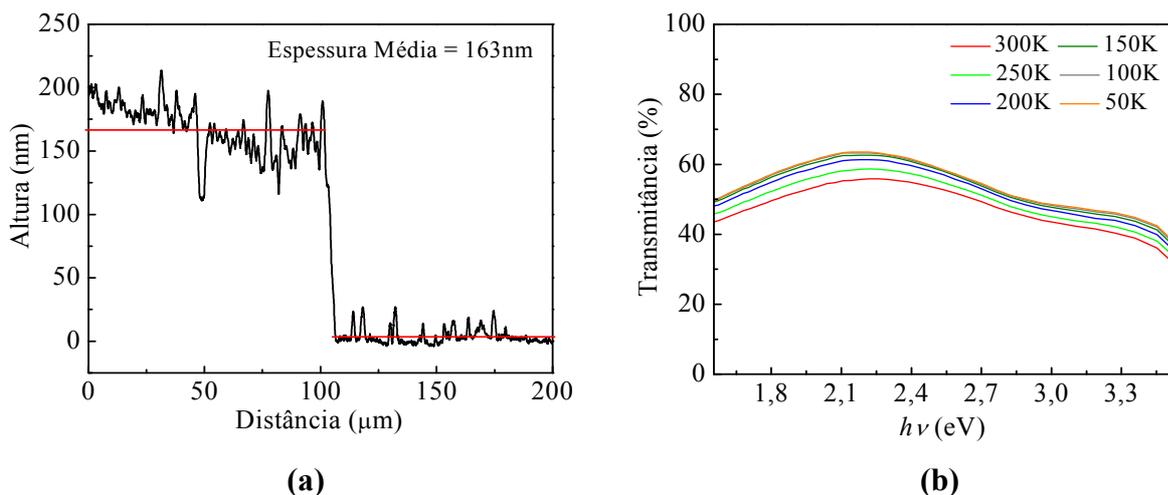


Figura 3.3 - Medidas de espessura do filme de TiO_2 depositado sobre o ITO (a) e medidas de transmitância da estrutura vidro/ITO/ TiO_2 em diferentes temperaturas.

3.1.3 Deposição do Filme de RRP3HT

Entre os polímeros conjugados, os politiofenos têm recebido especial atenção nos últimos anos, sendo objeto de intensa pesquisa³⁷. Têm-se estudado principalmente os politiofenos alquilados, que apresentam grupos laterais ligados aos anéis tiofênicos. Geralmente, esses grupos são adicionados à molécula para aumentar a solubilidade do polímero e suas posições nos anéis tiofênicos têm grande influência sobre a organização das moléculas no material polimérico. Quando os grupos ocupam posições definidas nos anéis tiofênicos, esses formam um arranjo plano e o polímero é dito regiorregular. Essa propriedade estrutural faz com que as cadeias poliméricas se organizem em uma estrutura lamelar, com a formação de planos conjugados paralelos³⁸. Esse arranjo ordenado facilita o deslocamento das cargas ao longo das moléculas e entre as cadeias poliméricas. Neste trabalho utilizamos o polímero poli(3-hexiltiofeno)-regiorregular (RRP3HT). Esse polímero tem cadeias laterais (grupos hexil) ligados em posições definidas dos anéis tiofênicos, como esquematizado na figura 3.4.

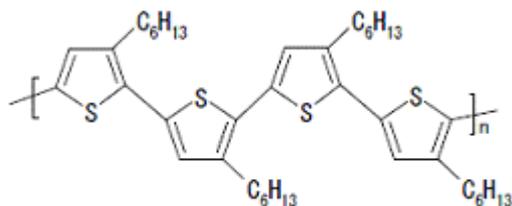


Figura 3.4 - Representação de uma porção da molécula de poli(3-hexiltiofeno)-regioregular (RRP3HT).

Preparamos as soluções poliméricas a partir da simples dissolução de uma massa conhecida do polímero (Aldrich) na forma de pó, em volumes conhecidos do solvente desejado. O filme de RRP3HT foi depositado por *spin-coating* (rotação de 1000 rpm por 30 segundos) sobre o filme de TiO₂ a partir de uma solução do polímero preparada na concentração de 17mg/ml, tendo como solvente o clorofórmio (CHCl₃). A secagem foi feita em estufa a vácuo (~1mbar) a 80°C por 3h. A figura 2.5a mostra uma medida de espessura do filme de RRP3HT depositado sobre o filme de TiO₂, indicando uma espessura média de 150nm. A figura 2.3b mostra medidas de absorção do filme de RRP3HT realizadas em diferentes temperaturas. Podemos ver que o espectro medido apresenta ombros em 2,07 e 2,26eV e um máximo em 2,39eV. Quando a temperatura diminui de 300 para 250K, o espectro de absorção apresenta um pequeno deslocamento para menores energias, mantendo-se praticamente inalterado em temperaturas mais baixas.

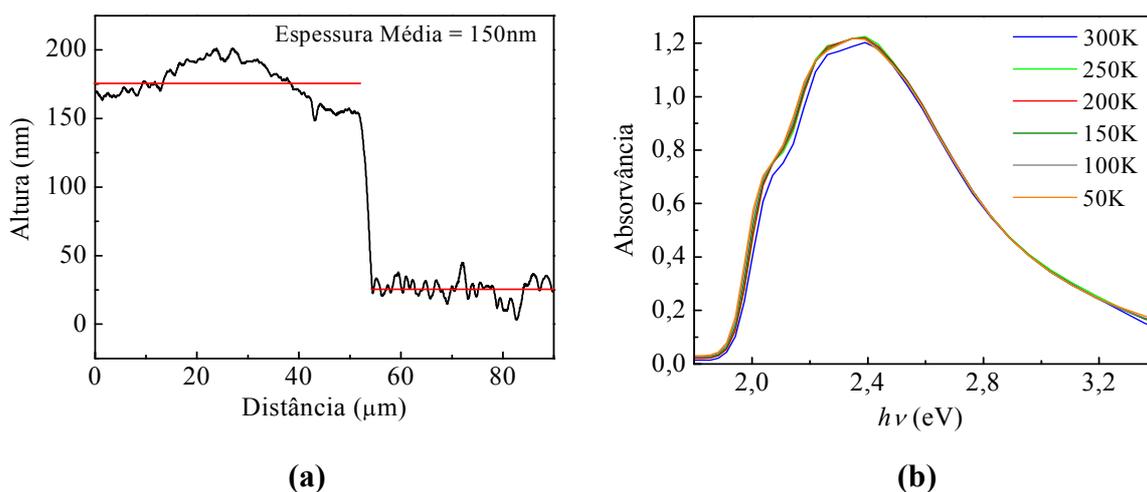


Figura 3.5 - Medidas de espessura do filme de RRP3HT depositado sobre o filme de TiO₂ (a) e medidas de absorção do filme de RRP3HT em diferentes temperaturas.

3.1.4 Deposição dos Eletrodos Metálicos

Após a formação e secagem dos filmes, eletrodos metálicos de Al foram evaporados termicamente em alto vácuo ($\sim 10^{-6}$ mbar) sobre a camada polimérica. Na deposição utilizamos máscaras mecânicas para formar eletrodos na forma de tiras e obtivemos filmes metálicos com espessura em torno de 30nm. A figura 3.6 mostra medidas de transmitância do eletrodo de Al realizadas em diferentes temperaturas.

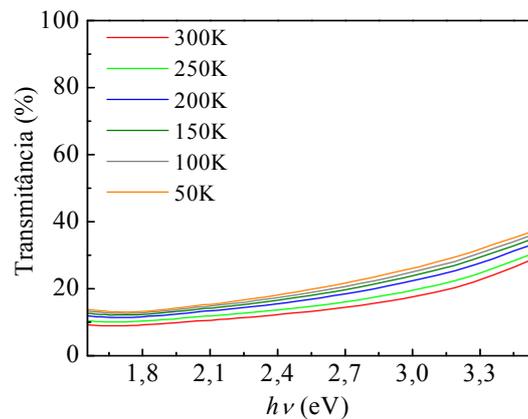


Figura 3.6 - Medidas de transmitância do eletrodo de Al em diferentes temperaturas.

Podemos observar que a transmitância aumenta com a diminuição da temperatura. Os valores de absorvância e transmitância, medidos em função da temperatura, assim como os valores médios de espessura, serão utilizados nos cálculos envolvidos no estudo da fotocondução dos dispositivos. A estrutura final do dispositivo polimérico com estrutura ITO/TiO₂/RRP3HT/Al está esquematizada na figura 3.7. As linhas pontilhadas delimitam as regiões ativas do dispositivo e, como pode ser visto, em uma única placa são montadas, simultaneamente, várias amostras. Os contatos com os eletrodos metálicos são feitos na região da placa da qual foi extraído o ITO, evitando-se, dessa forma, possíveis curtos-circuitos.

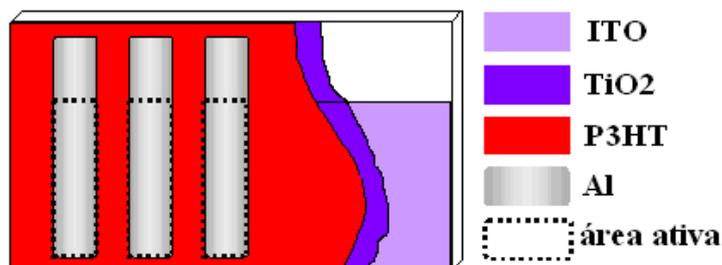


Figura 3.7 - Representação do dispositivo com estrutura ITO/TiO₂/RRP3HT/Al

3.1.5 Níveis de Energia dos Portadores nos Dispositivos

A figura 3.8 mostra os diagramas de bandas de energia para os dispositivos com estruturas ITO/RRP3HT/Al (figura 3.8a) e ITO/TiO₂/RRP3HT/Al (figura 3.8b), indicando os valores de afinidade eletrônica e energia de ionização do TiO₂ e do RRP3HT, além das funções trabalho do ITO e do Al.

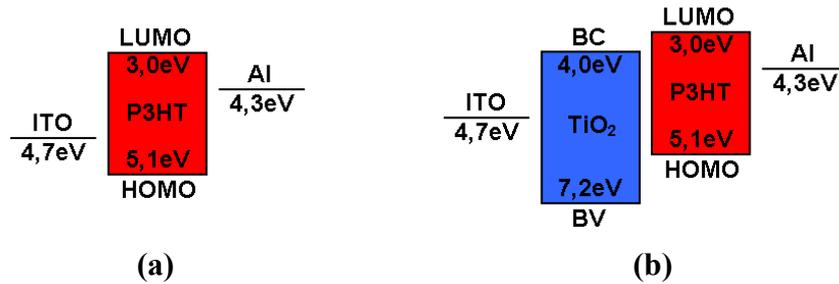


Figura 3.8 - Diagramas de bandas dos dispositivos sem (a) e com camada de TiO₂ (b), com indicação dos níveis de energia^{36,39}.

3.2 CARACTERIZAÇÕES ÓPTICA E MORFOLÓGICA DOS FILMES

Para a obtenção dos filmes de TiO₂ e RRP3HT utilizamos a técnica *spin-coating*, que se baseia em verter-se uma pequena quantidade da solução do material sobre um substrato fixo a um eixo giratório. A rotação do substrato faz com que a solução se espalhe e o solvente evapore rapidamente, restando sobre o substrato o filme do material. A caracterização óptica dos filmes foi feita através de medidas de absorção e transmissão. Os espectros de absorção do filme polimérico e a transmitância dos eletrodos foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro Hitachi modelo U-2001. Esse equipamento mede a transmitância da amostra (razão entre a intensidade da radiação transmitida e a intensidade da radiação incidente: $T=I/I_0$) e calcula a absorvância através da expressão:

$$A = -\log_{10} T \quad (3.1)$$

A morfologia da superfície dos filmes foi estudada através de imagens de Microscopia de Força atômica (AFM) obtidas com o microscópio de varredura de prova comercial Nanoscope IIIa Multimode TM da Digital Instruments. A espessura dos filmes foi medida utilizando-se um perfilômetro Dektak 150 da Veeco Instruments.

3.3 CARACTERIZAÇÃO ELETRO-ÓPTICA DOS DISPOSITIVOS

A caracterização eletro-óptica dos dispositivos foi feita através de medidas de corrente por tensão, no escuro e sob iluminação, e através de espectroscopia de fotocorrente em regime dc. Nesse último caso incidiu-se luz de diferentes comprimentos de onda, ora através do eletrodo de ITO, ora através do eletrodo de Al, tendo como parâmetros experimentais a temperatura e a tensão elétrica aplicada ao dispositivo. O aparato experimental utilizado nas medidas está esquematizado na figura 3.9.

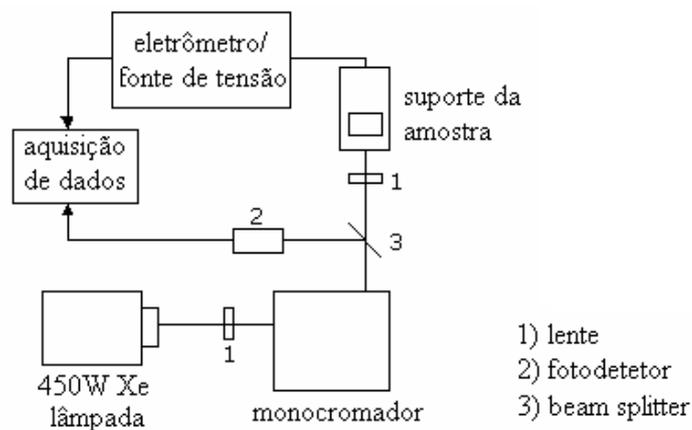


Figura 3.9 - Esquema da montagem experimental utilizada na caracterização eletro-óptica dos dispositivos.

A amostra foi acondicionada em um criostato equipado com janelas de quartzo através das quais se pôde incidir luz sobre os dispositivos. Uma bomba mecânica foi responsável pela manutenção da câmara do criostato a pressões abaixo de 1mbar, protegendo os dispositivos da umidade e do oxigênio presentes no ar. Incidiu-se sobre a amostra radiação monocromática proveniente de um monocromador, utilizando como fonte de luz uma lâmpada de xenônio de 450W. Para a determinação da irradiância espectral da fonte utilizou-se um fotodetetador de silício. A corrente medida na amostra foi monitorada por um eletrômetro Keithley modelo 617, que também foi utilizado para fornecer a voltagem externa. Para a realização das medidas com variação de temperatura contamos com o auxílio de um criostato APD, modelo DE-202. Todas as medidas eletro-ópticas foram feitas no estado estacionário. Nessas medidas a radiação incidente e a tensão aplicada ao dispositivo são mantidas constantes até a estabilização do valor da corrente e somente após esse período de transiente a corrente é medida. A fotocorrente é obtida subtraindo-se a corrente total da corrente de escuro. Em todos os espectros de fotocorrente foram descontadas as perdas devidas à reflexão da radiação pelos eletrodos. Convencionamos como positiva a voltagem aplicada ao dispositivo quando o

eletrodo de ITO é submetido à polaridade positiva da bateria. Todos os espectros de fotocorrente e curvas de corrente por tensão sob iluminação foram normalizados com relação à irradiância espectral da lâmpada em cada comprimento de onda, sendo todas as medidas referentes à intensidade de 1W/m^2 .

CAPÍTULO 4 MODELO TEÓRICO

Neste capítulo apresentamos o modelo teórico utilizado na análise dos espectros de fotocorrente dos dispositivos poliméricos. Expomos as hipóteses assumidas e as equações referentes a cada etapa do processo fotocondutivo: absorção da radiação; geração das cargas; transporte e coleta das cargas fotogeradas. O presente modelo foi apresentado na tese de doutoramento de Cazati⁴⁰ durante estudos de fotocondutividade em dispositivos contendo filmes de polímeros derivados do PPV (poliparafenileno-vinileno).

4.1 ABSORÇÃO DOS FÓTONS

A figura 4.1 mostra um dispositivo sobre o qual incide um feixe de radiação monocromática. O feixe, com intensidade I_0 , incide perpendicularmente a um dos eletrodos. Sendo T a transmitância e R a refletância do eletrodo, a intensidade da radiação que é transmitida e chega ao filme polimérico é dada por $TI_0=(1-R)I_0$.

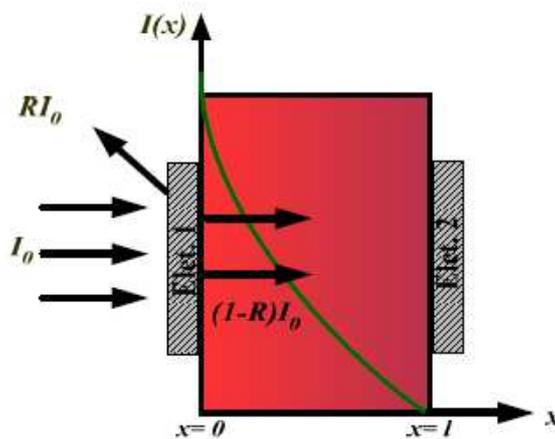


Figura 4.1 - Representação esquemática de um dispositivo polimérico sob o qual incide um feixe de radiação monocromática.

A intensidade da radiação dentro do filme polimérico pode ser escrita como $I(x,t)=hvJ(x,t)$, onde hv é a energia do fóton e $J(x,t)$ é a densidade de corrente de fótons. Sendo $n(x,t)$ a densidade de fótons e $\Phi(x,t)$ a taxa com que os fótons são absorvidos (número de fótons absorvidos por unidades de volume e de tempo), podemos escrever a seguinte equação de continuidade:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x,t)}{\partial x} - \Phi(x,t) \quad (4.1)$$

As medidas de fotocorrente foram feitas no estado estacionário, o que implica que nenhuma grandeza física envolvida no modelo deve depender diretamente do tempo. Sendo assim a dependência temporal na equação 4.1 desaparece e temos:

$$\Phi(x) = -\frac{dJ(x)}{dx} = -\frac{1}{h\nu} \frac{dI(x)}{dx} \quad (4.2)$$

Assumimos que a intensidade da radiação, ao penetrar no filme, decai exponencialmente com a distância, sendo dada pela lei de Beer-Lambert⁴¹: $I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$. O parâmetro α é chamado coeficiente de absorção e depende da energia dos fótons incidentes. Por conveniência passamos a chamar I_0 a intensidade da radiação transmitida pelo eletrodo, incidente sobre o filme polimérico. Desconsideramos reflexões na interface eletrodo/polímero. Após percorrer a distância $1/\alpha$, denominada comprimento de penetração dos fótons, a radiação incidente tem sua intensidade reduzida de I_0 para I_0/e . Substituindo a expressão para a intensidade da radiação na equação 4.2 obtemos a seguinte relação para a taxa de fótons absorvidos:

$$\Phi(x) = \frac{\alpha I_0}{h\nu} e^{-\alpha x} \quad (4.3)$$

4.2 GERAÇÃO DE PORTADORES DE CARGA

É sabido que, em polímeros conjugados, a mobilidade dos portadores positivos é, geralmente, ordens de grandeza maior que a mobilidade dos portadores negativos⁴². Com base nessa disparidade entre os valores de mobilidade consideramos apenas a contribuição dos portadores positivos para a fotocorrente. Assumimos que a taxa de fotogeração de portadores positivos $G_p(x)$ (número de portadores gerados por unidades de volume e de tempo) em uma determinada região do filme é proporcional à taxa de absorção de fótons $\Phi(x)$ naquela região, sendo dada pela expressão:

$$G_p(x) = \eta \Phi(x) \quad (4.4)$$

A constante de proporcionalidade η é chamada rendimento quântico (número de portadores gerados por fóton absorvido) e depende da energia dos fótons absorvidos.

Substituindo na equação 4.4 a relação 4.3 obtemos a seguinte expressão para a taxa de fotogeração de portadores:

$$G_p(x) = \frac{\eta \alpha I_0}{h\nu} e^{-\alpha x} \quad (4.5)$$

A figura 4.2 mostra o perfil de fotogeração de cargas para comprimentos de onda fortemente absorvidos (figura 4.2a) e fracamente absorvidos (figura 4.2b). Apesar de representadas na figura, as cargas negativas não contribuem para a fotocorrente.

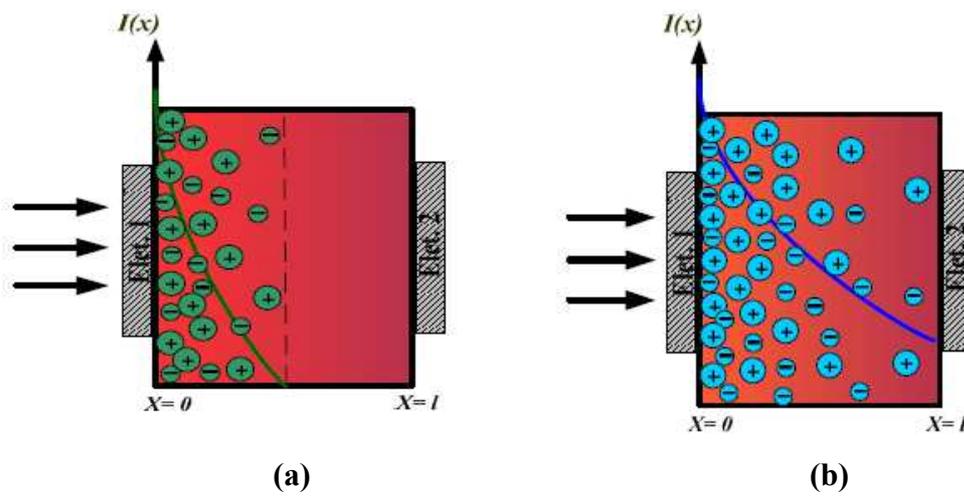


Figura 4.2 - Representação esquemática da fotogeração de cargas para comprimentos de onda fortemente absorvidos (a) e fracamente absorvidos (b).

Fótons com energia na região de forte absorção (coeficiente de absorção alto) penetram pouco no filme polimérico, sendo absorvidos próximos à interface eletrodo/polímero. Nesse caso a fotogeração de cargas é restrita a uma região próxima à interface. Fótons com energia na região de baixa absorção (coeficiente de absorção baixo) penetram consideravelmente no filme e a absorção ocorre ao longo de todo o material. Nesse caso a fotogeração de cargas ocorre praticamente em todo o filme polimérico.

4.3 TRANSPORTE E COLETA DAS CARGAS

Tendo em vista o fato de filmes poliméricos geralmente apresentarem morfologias desordenadas, consideramos que a recombinação de portadores no material ocorre, predominantemente, com a participação de estados localizados (recombinação monomolecular). Nesse caso a taxa de recombinação de portadores positivos é proporcional à

sua densidade $p(x,t)$ e inversamente proporcional a um tempo de vida médio τ , sendo dada pela expressão:

$$R_p(x,t) = \frac{p(x,t)}{\tau} \quad (4.6)$$

O tempo de vida pode ser escrito como $\tau = l/(v\sigma N)$, onde v é a velocidade térmica dos portadores, N é o número de estados localizados ocupados por portadores negativos e σ é a seção de choque desses centros de recombinação para portadores positivos²⁸. Sendo $J_p(x,t)$ a densidade de corrente de portadores positivos no filme polimérico, podemos escrever a seguinte equação de continuidade:

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J_p(x,t)}{\partial x} + G_p(x,t) - R_p(x,t) \quad (4.7)$$

No estado estacionário a dependência temporal desaparece e temos:

$$\frac{dJ_p(x)}{dx} = G_p(x) - R_p(x) \quad (4.8)$$

Substituindo as expressões 4.5 e 4.6 na equação 4.8 temos:

$$\frac{dJ_p(x)}{dx} = \frac{\eta\alpha I_0}{h\nu} e^{-\alpha x} - \frac{p(x)}{\tau} \quad (4.9)$$

Assumimos que a densidade de corrente de portadores positivos no material é proporcional ao campo elétrico E , sendo dada pela lei de Ohm:

$$J_p(x) = \mu E p(x) \quad (4.10)$$

O campo elétrico é considerado uniforme em todo o filme e a mobilidade μ é definida como $\mu = v_d/E$, onde v_d é a velocidade com que a partícula se desloca na direção do campo. Sendo τ o tempo de vida médio do portador, a quantidade $\mu E \tau$ pode ser interpretada como o seu alcance, a distância média que o portador percorre na direção do campo após ser gerado, antes de sofrer recombinação. Pode-se mostrar que, após percorrer a distância $\mu E \tau$ em uma região onde não existe fotogeração de cargas, a corrente de portadores tem seu valor reduzido pelo fator $1/e$ devido à recombinação. O presente modelo assume que a corrente de condução, devida ao campo elétrico, é muito maior que a corrente de difusão, devida ao gradiente da densidade de portadores, desconsiderando esta última. Substituindo na equação 4.9 a relação 4.10 temos a seguinte equação diferencial para a densidade de portadores positivos:

$$\frac{dp(x)}{dx} + \frac{1}{\mu E \tau} p(x) - \frac{1}{\mu E} \frac{\eta \alpha I_0}{h \nu} e^{-\alpha x} = 0 \quad (4.11)$$

Considerando que o campo elétrico é eficiente na drenagem dos portadores fotogerados, supomos que a densidade destes é praticamente nula próxima à interface com o eletrodo em $x=0$, de forma que $p(0)=0$. Utilizando essa condição de contorno na integração da equação 4.11 temos:

$$p(x) = \frac{\eta \alpha I_0 \tau}{h \nu (\mu E \tau \alpha - 1)} \left(e^{-x/\mu E \tau} - e^{-\alpha x} \right) \quad (4.12)$$

Substituindo essa expressão para a densidade de portadores na equação 4.10 chegamos à seguinte equação para a densidade de corrente de portadores positivos no material:

$$J_p = \frac{\eta \alpha I_0}{h \nu \left(\alpha - \frac{1}{\mu E \tau} \right)} \left(e^{-x/\mu E \tau} - e^{-\alpha x} \right) \quad (4.13)$$

A fotocorrente que efetivamente chega ao eletrodo em $x=l$, sendo coletada no circuito externo, é dada pela seguinte expressão:

$$J_{FOT}(h\nu) = \frac{e \eta \alpha (h\nu) I_0}{h \nu \left(\alpha (h\nu) - \frac{1}{\mu E \tau} \right)} \left(e^{-l/\mu E \tau} - e^{-\alpha (h\nu) l} \right) \quad (4.14)$$

O fator e é a carga elementar e o argumento $h\nu$ foi escrito para evidenciar a relação funcional da fotocorrente e do coeficiente de absorção com a frequência da radiação. Desta forma obtivemos uma equação que relaciona o espectro de fotocorrente do dispositivo com o espectro de absorção do filme polimérico. Essa equação é adequada para descrever situações em que a radiação, incidindo sobre um dos eletrodos, gera, ao longo do filme polimérico, cargas que são coletadas no eletrodo oposto. Utilizamos a equação 4.14 no ajuste das curvas de fotocorrente, o que nos permitiu obter valores para o rendimento quântico de fotogeração de cargas no filme polimérico.

CAPÍTULO 5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo apresentamos os resultados das medidas realizadas de corrente por tensão, no escuro e sob iluminação, para os dispositivos com estruturas ITO/P3HT/Al e ITO/TiO₂/P3HT/Al, e medidas dos espectros de fotocorrente da estrutura ITO/TiO₂/P3HT/Al. Para essas últimas medidas variamos a voltagem aplicada ao dispositivo sob temperatura ambiente, e para diferentes temperaturas realizamos medidas com voltagem fixa.

5.1 CURVAS DE CORRENTE VS. TENSÃO

A seguir apresentamos as curvas de corrente elétrica em função da voltagem aplicada ao dispositivo à temperatura ambiente. Fizemos medidas com o dispositivo no escuro e iluminado por radiação monocromática incidindo através do eletrodo de ITO. O espectro usado variou de 2.07 eV a 3,11 eV. A figura 5.1 mostra as curvas dos dispositivos sem (figura 5.1a) e com o filme de TiO₂ (figura 5.1b), no escuro e sob iluminação.

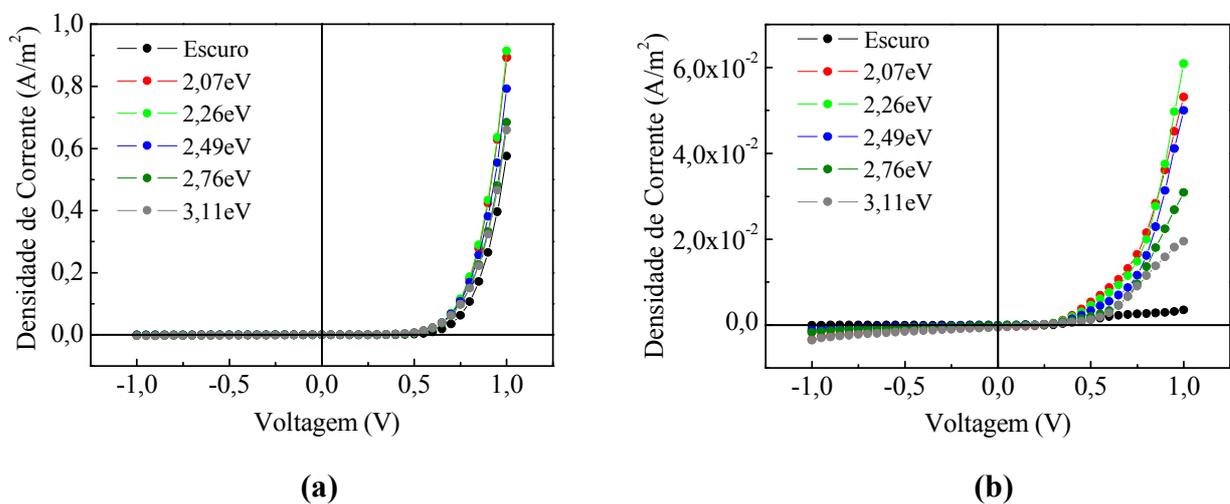


Figura 5.1 - Curvas de corrente por tensão dos dispositivos com estruturas ITO/P3HT/Al (a) e ITO/TiO₂/P3HT/Al (b), no escuro e sob iluminação

Podemos ver que as curvas de corrente por tensão de ambos os dispositivos têm um comportamento retificador, característico de um diodo. Sob iluminação a corrente direta do dispositivo sem TiO₂ mostra um ligeiro aumento. Já no dispositivo com TiO₂ o aumento da corrente direta é significativo, sendo maior para radiações com maior comprimento de onda. Comparando as duas curvas na região de correntes positivas podemos perceber que a presença

da camada de TiO_2 entre o ITO e o polímero reduz, em quase duas ordens de grandeza, a corrente do dispositivo. Esse efeito é mais sensível para a medida no escuro. Por outro lado, as correntes reversas de ambos os dispositivos têm comportamentos semelhantes, como mostram os gráficos da figura 5.2. Nessa figura pode-se observar que, além do efeito da fotocondução, aparece o efeito fotovoltaico, o qual gera uma tensão de circuito aberto em torno de 0,25 V e uma corrente de curto-circuito variando entre 0,1 e 0,7 mA/m^2 , dependendo do comprimento de onda da radiação. Os fatores de preenchimento têm valor em torno de 0,25.

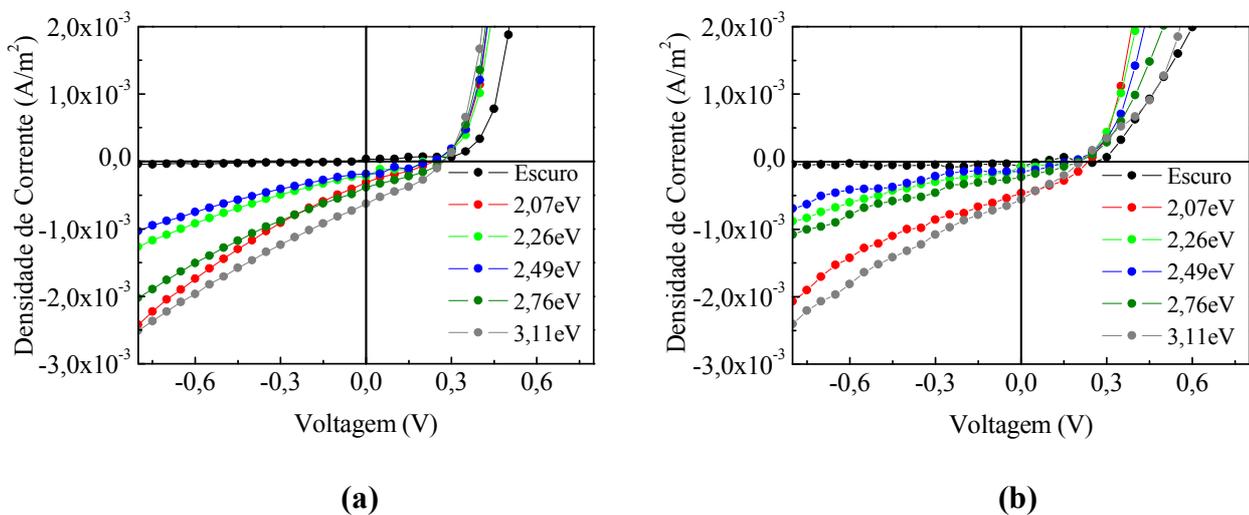


Figura 5.2 - Curvas de corrente por tensão dos dispositivos com estruturas ITO/P3HT/Al (a) e ITO/ TiO_2 /P3HT/Al (b), na região de correntes negativas.

5.2 ESPECTROS DE FOTOCORRENTE

Nesta seção apresentamos as respostas espectrais de fotocorrente do dispositivo com estrutura ITO/ TiO_2 /P3HT/Al. Medimos os espectros de fotocorrente em temperatura ambiente, variando a voltagem aplicada ao dispositivo, e em diferentes temperaturas, mantendo fixa a voltagem aplicada. Em cada caso o dispositivo foi iluminado ora através do eletrodo de ITO, ora através do eletrodo de Al. Como a polaridade da fotocorrente para voltagens abaixo de V_{ca} (modo reverso) é oposta à polaridade da fotocorrente para voltagens acima de V_{ca} (modo direto) os resultados foram separados em duas seções, cada uma referente a uma polaridade. Por conveniência representamos a fotocorrente sempre com sinal positivo, embora para a situação em que $V < V_{ca}$ o sinal da corrente seja negativo.

5.2.1 Espectros de Fotocorrente em Temperatura Ambiente

A seguir apresentamos os espectros de fotocorrente obtidos em temperatura ambiente ($\sim 300\text{K}$). Foram feitas medidas com o dispositivo submetido a diferentes tensões, abaixo e acima de V_{ca} .

a) $V > V_{ca}$

A figura 5.3 mostra as curvas de fotocorrente medidas com o dispositivo submetido a voltagens maiores que V_{ca} e iluminado através do ITO (figura 5.3a) o do Al (figura 5.3b). Podemos perceber que para todas as medidas foi observado que a fotocorrente aumenta com o aumento da tensão aplicada.

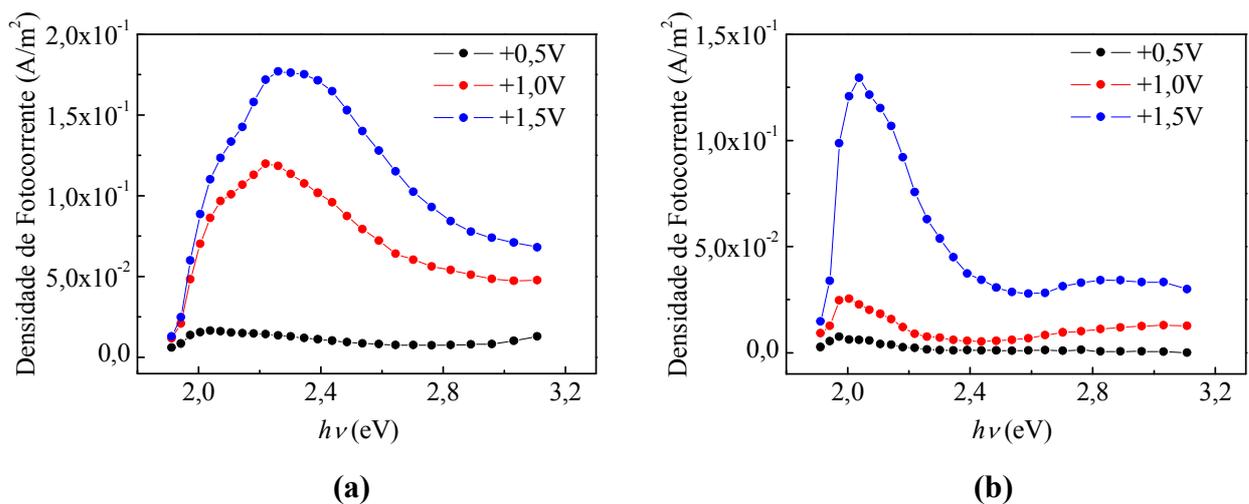


Figura 5.3 - Espectros de fotocorrente do dispositivo com estrutura ITO/TiO₂/P3HT/Al submetido a diferentes tensões ($V > V_{ca}$), iluminado através do ITO (a) e do Al (b).

A figura 5.4 apresenta as curvas de fotocorrente normalizadas, agrupadas por voltagem, e o espectro de absorção do filme polimérico. Quando o dispositivo é iluminado através do eletrodo de ITO os espectros de fotocorrente referentes às tensões +1,0V e +1,5V seguem, aproximadamente, o espectro de absorção do filme polimérico (resposta simbiótica). As curvas apresentam um ombro em torno de 2,07eV, que coincide com o primeiro ombro da curva de absorção, e um máximo em torno de 2,24eV, próximo ao segundo ombro da curva de absorção. Além disso, apresentam um ombro em torno de 2,40eV, na região de maior absorção do filme polimérico. A curva de fotocorrente referente à tensão +0,5V apresenta os

maiores valores em energias nas quais a absorção do filme polimérico é baixa (resposta antibática). Esse espectro apresenta um máximo em 2,04eV, próximo ao primeiro ombro da curva de absorção, um ombro em 2,22eV, próximo ao segundo ombro da curva de absorção, e um mínimo em 2,76eV.

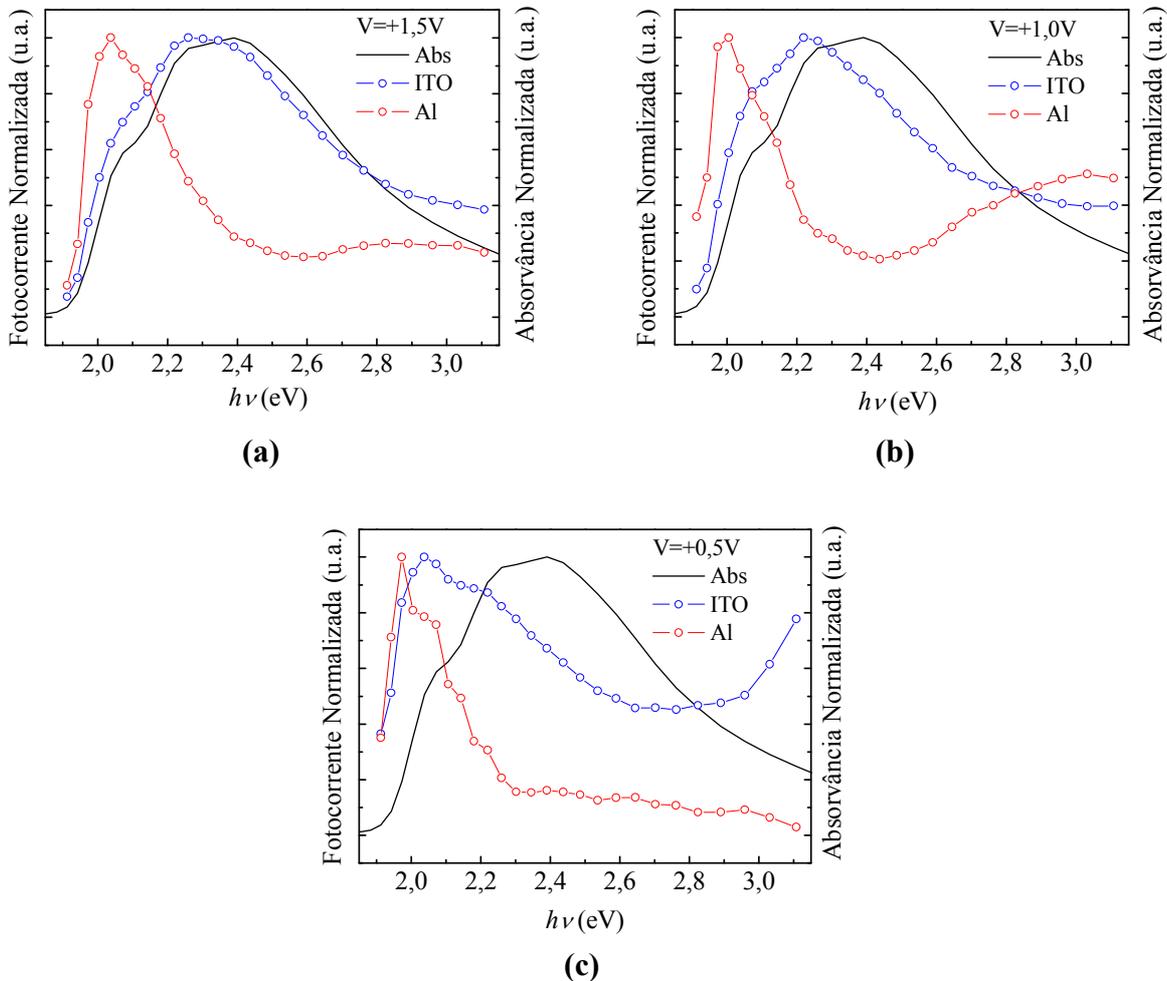


Figura 5.4 - Espectro de absorção do filme polimérico e espectros de fotocorrente do dispositivo medidos em diferentes tensões: a) +1,5V; b) +1,0V; c) +0,5V. Todos os espectros foram normalizados.

Quando o dispositivo é iluminado através do eletrodo de Al o espectro de fotocorrente apresenta picos nas regiões de baixas energias, onde a absorção do filme polimérico é baixa (resposta antibática). A curva de fotocorrente referente à tensão +1,5V apresenta um máximo em 2,04eV, próximo ao primeiro ombro da curva de absorção, um ombro em 2,14eV e um mínimo em 2,59eV. A curva referente à tensão +1,0V tem um aspecto similar e apresenta um máximo em 2,00eV, um ombro em 2,11eV, próximo ao primeiro ombro da curva de absorção, e um mínimo em 2,44eV, energia essa situada na região de maior absorção do filme polimérico. A curva referente à tensão +0,5V apresenta um máximo em 1,97eV e um ombro em 2,07eV, que coincide com o primeiro ombro da curva de absorção. Podemos notar que,

com iluminação através do ITO ou do Al, o aumento da voltagem aplicada ao dispositivo leva a um deslocamento dos picos de fotocorrente para maiores energias.

b) $V < V_{ca}$

A figura 5.5 mostra as curvas de fotocorrente medidas com o dispositivo submetido a voltagens menores que V_{ca} e iluminado através do ITO (figura 5.5a) o do Al (figura 5.5b). Nesse caso também observamos que o aumento da voltagem aplicada leva a um aumento considerável da fotocorrente. Se compararmos os valores de fotocorrente obtidos para tensões aplicadas menores que V_{ca} com os valores obtidos para tensões maiores que V_{ca} , vemos que esses últimos são mais de uma ordem de grandeza maiores.

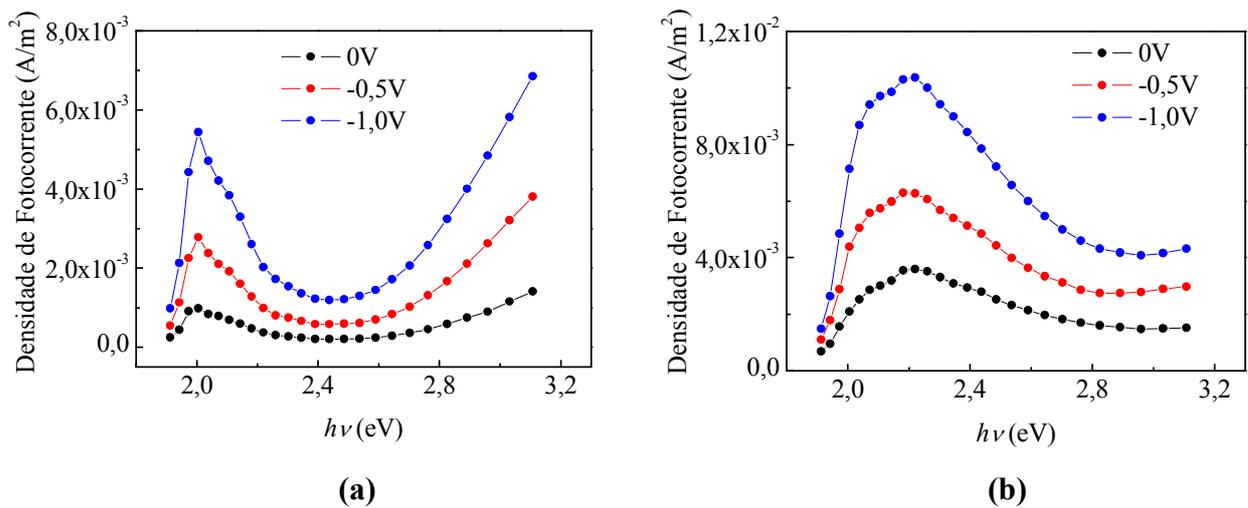


Figura 5.5 - Espectros de fotocorrente do dispositivo com estrutura ITO/TiO₂/P3HT/Al submetido a diferentes tensões ($V < V_{ca}$), iluminado através do ITO (a) e do Al (b).

A figura 5.6 apresenta as curvas de fotocorrente normalizadas, agrupadas por voltagem, e o espectro de absorção do filme polimérico. Quando o dispositivo é iluminado através do eletrodo de ITO o espectro de fotocorrente apresenta os maiores valores nas regiões de menor absorção do filme polimérico e um mínimo na região de maior absorção (resposta antibática). O aspecto das curvas de fotocorrente é o mesmo para os três valores de tensão. As curvas apresentam um máximo em torno de 2,00eV, e um ombro em torno de 2,07eV, energia que corresponde ao primeiro ombro da curva de absorção. Todas as curvas apresentam um mínimo em torno de 2,40eV, energia essa que corresponde ao máximo do espectro de absorção do filme polimérico.

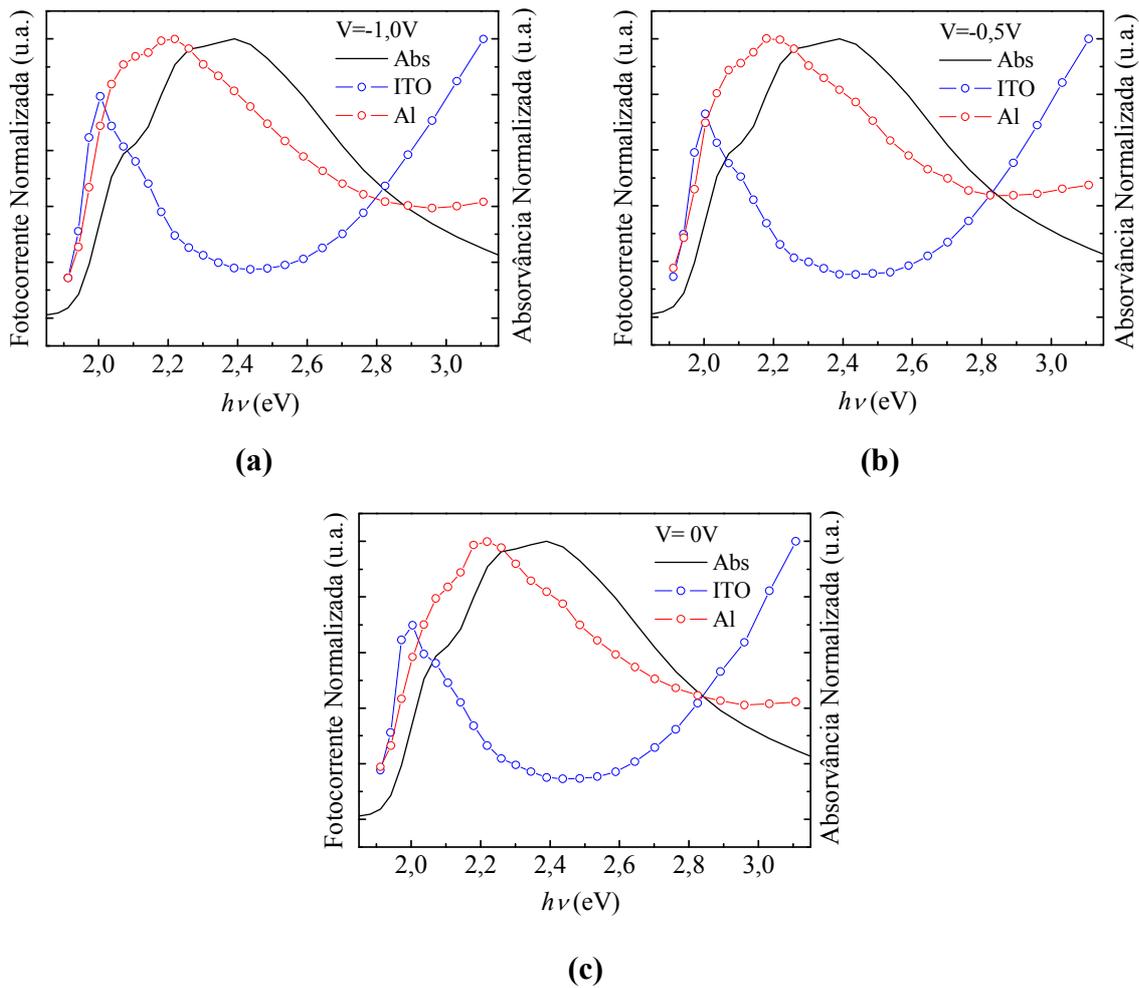


Figura 5.6 - Espectro de absorção do filme polimérico e espectros de fotocorrente do dispositivo medidos em diferentes tensões: a) $-1,0\text{V}$; b) $-0,5\text{V}$; c) 0V . Todos os espectros foram normalizados.

Quando o dispositivo é iluminado através do eletrodo de Al o espectro de fotocorrente segue, aproximadamente, o espectro de absorção do filme polimérico (resposta simbática). O aspecto das curvas de fotocorrente é o mesmo para os três valores de tensão aplicados ao dispositivo. As curvas apresentam um ombro em torno de $2,07\text{eV}$, que coincide com o primeiro ombro da curva de absorção, e um máximo em torno de $2,22\text{eV}$, próximo ao segundo ombro da curva de absorção. Na curva de fotocorrente referente à tensão $-1,0\text{V}$ pode-se notar um ombro em torno de $2,35\text{eV}$ e nas curvas referentes às tensões $-0,5\text{V}$ e 0V vemos um ombro em torno de $2,44\text{eV}$. Esses últimos estão situados na região de maior absorção do filme polimérico.

5.2.2 Espectros de Fotocorrente em Diferentes Temperaturas

A seguir apresentamos os espectros de fotocorrente obtidos em diferentes temperaturas. Foram feitas medidas no intervalo de 50 a 300K, com o dispositivo submetido a duas voltagens, uma acima e outra abaixo da V_{ca} .

a) $V = +1,0V$

A figura 5.7 mostra as curvas de fotocorrente medidas com o dispositivo em diferentes temperaturas, submetido à tensão de +1,0V e iluminado através do ITO (figura 5.7a) o do Al (figura 5.7b). Podemos perceber que o aumento da temperatura leva a um aumento da fotocorrente do dispositivo, tanto no caso de iluminação através do ITO quanto através do Al.

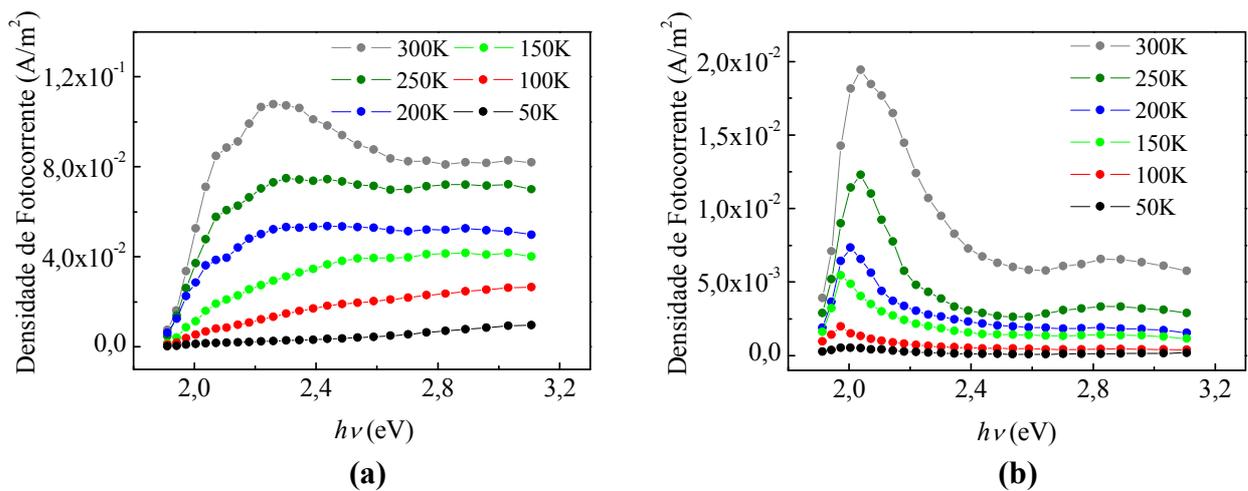


Figura 5.7 - Espectros de fotocorrente do dispositivo com estrutura ITO/TiO₂/P3HT/Al iluminado através do ITO (a) e do Al (b), submetido à tensão de +1,0V em diferentes temperaturas.

A figura 5.8 apresenta as curvas de fotocorrente normalizadas, agrupadas em função dos valores de temperatura, e o espectro de absorção do filme polimérico. Quando o dispositivo é iluminado através do eletrodo de ITO a variação da temperatura altera de maneira significativa o aspecto da curva de fotocorrente. Nas temperaturas mais baixas (50 a 150K) a fotocorrente cresce de forma monotônica com o aumento da energia dos fótons. Para temperaturas maiores, o ombro em torno de 2,07eV se mostra mais pronunciado e as curvas referentes a 200 e 250K apresentam um platô, com um valor aproximadamente constante de fotocorrente para energias maiores que 2,25 eV. A curva de fotocorrente referente a 300K apresenta um máximo nesse valor de energia. Todas as curvas de fotocorrente obtidas quando

o dispositivo é iluminado através do eletrodo de Al têm o mesmo perfil. Em todos os valores de temperatura a fotocorrente apresenta um pico em baixas energias e uma variação muito pequena para energias a partir de 2,5eV. O aumento da temperatura desloca a posição do máximo para maiores energias.

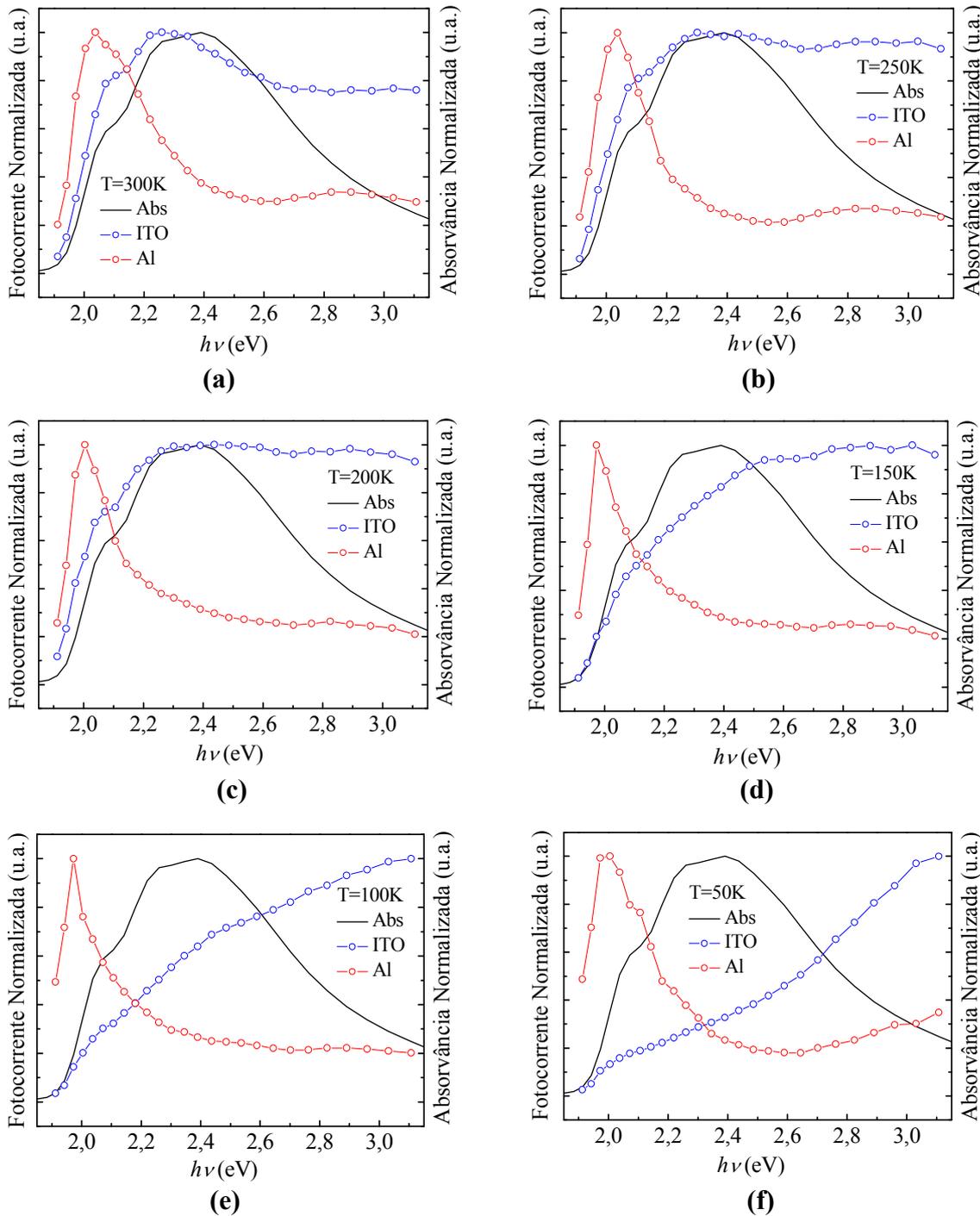


Figura 5.8 - Espectro de absorção do filme polimérico e espectros de fotocorrente do dispositivo medidos em diferentes temperaturas: a) 300K; b) 250K; c) 200K; d) 150K; e) 100K; f) 50K. Todos os espectros foram normalizados.

b) $V = -1,0V$

A figura 5.9 mostra as curvas de fotocorrente medidas com o dispositivo em diferentes temperaturas, submetido à tensão de $-1,0V$ e iluminado através do ITO (figura 5.9a) o do Al (figura 5.9b). Nesse caso também percebemos que o aumento da temperatura leva a um aumento da fotocorrente do dispositivo, tanto no caso de iluminação através do ITO quanto através do Al.

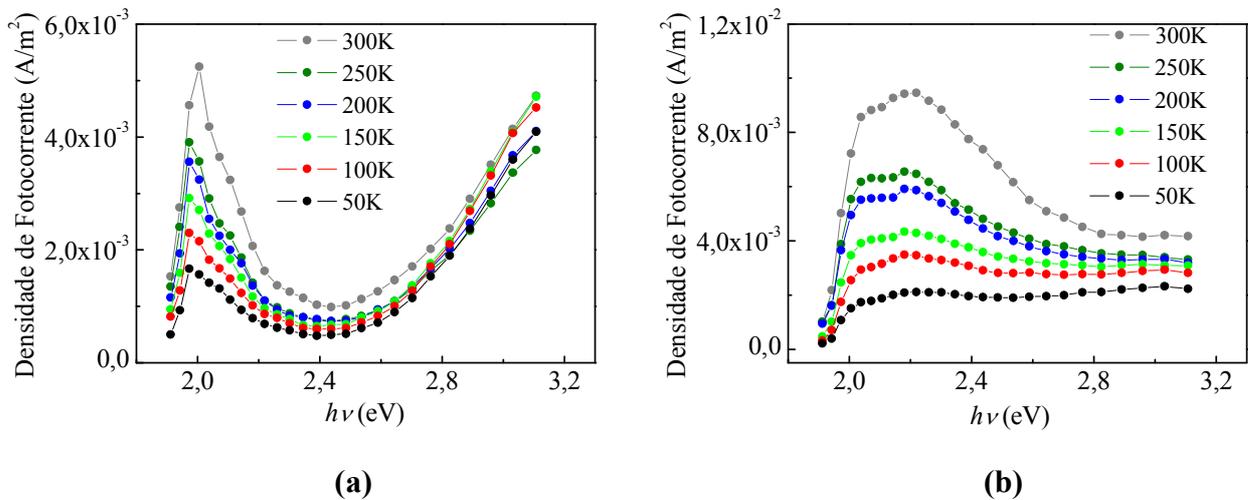


Figura 5.9 - Espectros de fotocorrente do dispositivo com estrutura ITO/TiO₂/P3HT/Al iluminado através do ITO (a) e do Al (b), submetido à tensão de $-1,0V$ em diferentes temperaturas.

A figura 5.10 apresenta as curvas de fotocorrente normalizadas, agrupadas em função dos valores de temperatura, e o espectro de absorção do filme polimérico. Quando o dispositivo é iluminado através do eletrodo de ITO a fotocorrente apresenta um pico em baixas energias, um mínimo em torno de $2,4eV$, e cresce consideravelmente para maiores energias. O aumento da temperatura desloca a posição do pico para maiores energias. As curvas de fotocorrente obtidas, quando o dispositivo é iluminado através do eletrodo de Al, apresentam um ombro em $2,07eV$ e um máximo em torno de $2,2eV$. Tanto no caso de iluminação através do ITO quanto do Al, a fotocorrente referente à região espectral de menor energia é mais sensível à mudança de temperatura, apresentando uma variação maior se comparada à fotocorrente em altas energias.

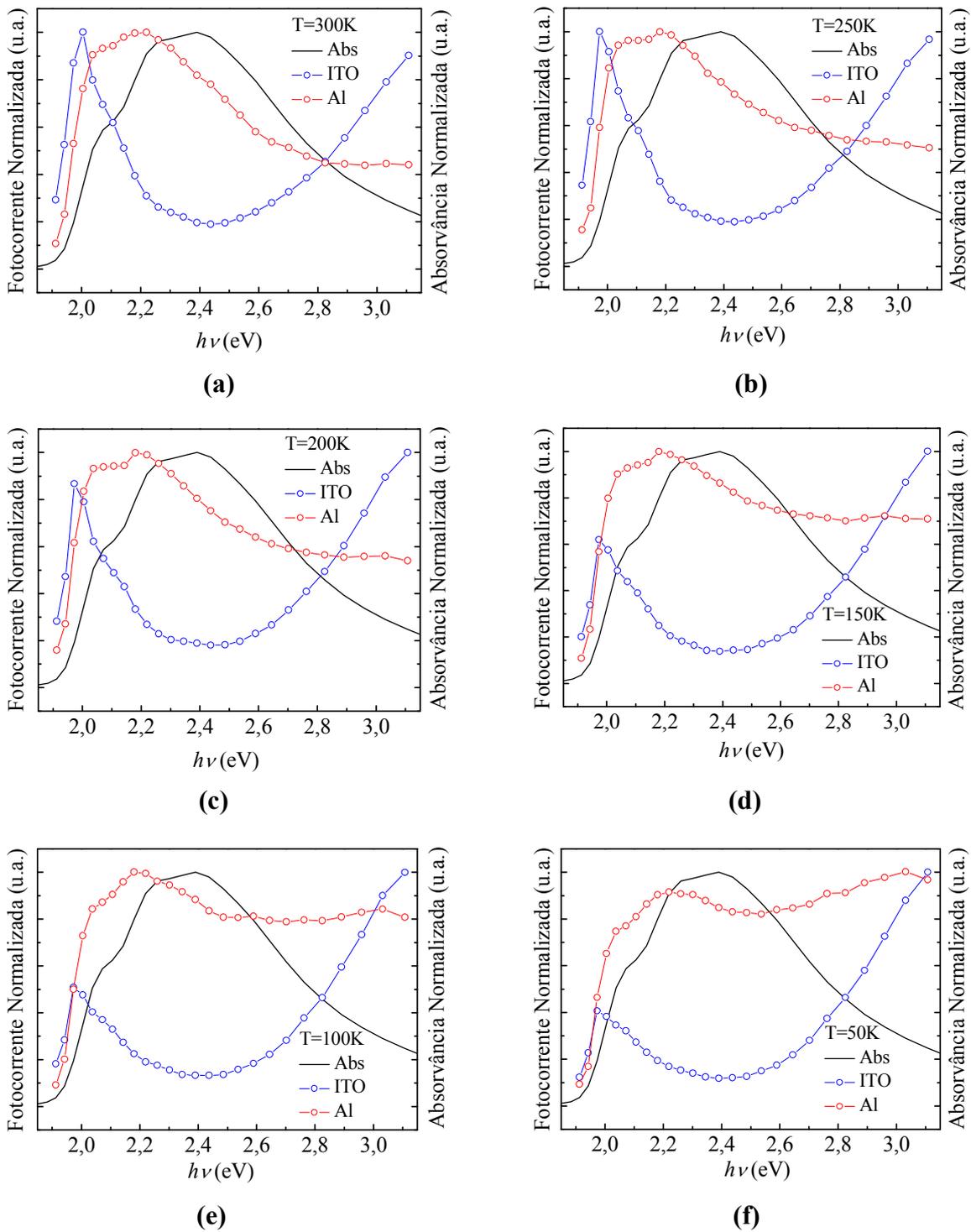


Figura 5.10 - Espectro de absorção do filme polimérico e espectros de fotocorrente do dispositivo medidos em diferentes temperaturas: a) 300K; b) 250K; c) 200K; d) 150K; e) 100K; f) 50K. Todos os espectros foram normalizados.

CAPÍTULO 6 ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo analisamos os resultados apresentados no capítulo anterior, procurando explicar os mecanismos físicos subjacentes aos fenômenos observados. A partir das curvas de corrente por tensão e dos espectros de fotocorrente pudemos obter informações a respeito dos processos de fotogeração e transporte de cargas que ocorrem nos dispositivos.

6.1 CURVAS DE CORRENTE *VS.* TENSÃO

A seguir analisamos os resultados obtidos nas medidas de corrente por tensão, no escuro e sob iluminação, dos dispositivos sem e com camada de TiO₂. Essas medidas são muito informativas e revelam, além de detalhes sobre o transporte das cargas, a influência da camada de TiO₂ sobre a injeção e a fotogeração de portadores no dispositivo.

6.1.1 Curvas $J(V)$ com o Dispositivo no Escuro

O comportamento retificador dos dispositivos, na ausência de iluminação, pode ser explicado pela presença de uma barreira Schottky na interface RRP3HT/Al^{43,44}. No caso do dispositivo sem camada de TiO₂ o comportamento retificador é reforçado pelo fato do eletrodo de ITO ter o nível de Fermi próximo ao nível do HOMO do polímero (figura 3.8a), o que resulta na formação de um contato ôhmico e favorece a injeção de portadores positivos no material polimérico em voltagens acima de V_{ca} . A corrente de escuro dos dispositivos é formada principalmente por portadores positivos, pois a mobilidade dos portadores negativos no polímero é relativamente muito pequena. Chamamos de corrente de escuro a corrente elétrica devida aos portadores termicamente gerados no polímero e/ou injetados pelos eletrodos na ausência de iluminação.

Quando o dispositivo sem camada de TiO₂ opera no modo direto, portadores positivos são facilmente injetados pelo ITO no polímero, atravessando o filme e a barreira Schottky, antes de serem coletados pelo eletrodo de Al. A altura da barreira diminui com o aumento da tensão, permitindo que mais portadores sejam coletados pelo eletrodo, o que resulta em um aumento substancial da corrente elétrica. Quando o dispositivo opera no modo reverso

portadores positivos são injetados pelo eletrodo de Al no polímero. Nesse caso existe uma barreira energética relativamente alta a ser vencida, o que resulta em uma corrente elétrica que é ordens de grandeza menor que a corrente no modo direto.

As curvas de corrente por tensão dos dispositivos sem e com camada de TiO_2 na região de voltagens positivas (figura 5.1) mostram que a presença da camada de óxido entre o eletrodo de ITO e o polímero reduz, em mais de duas ordens de grandeza, a corrente de escuro do dispositivo. Isso sugere que a resistência da camada de TiO_2 , quando o dispositivo opera no modo direto, é mais de duas ordens de grandeza maior do que a resistência do filme polimérico. Sendo assim a queda de voltagem concentra-se praticamente toda na camada de óxido. O diagrama de energia do dispositivo com camada de TiO_2 (figura 3.8b) mostra que a barreira para injeção de portadores positivos, que corresponde à diferença entre o nível de Fermi do ITO e o topo da banda de valência do TiO_2 , é relativamente alta. Esse fato, somado à baixa mobilidade dos portadores positivos no TiO_2 ^{35,45}, explica a alta resistência elétrica dessa camada e os baixos valores de corrente de escuro do dispositivo quando operando no modo direto⁴⁶.

6.1.2 Curvas $J(V)$ com o Dispositivo Iluminado

Nas medidas realizadas com o dispositivo sob iluminação foi utilizada radiação monocromática, com fótons de energia na faixa de 1,9 a 3,1eV, valores esses abaixo da largura do gap do TiO_2 (~3,2eV). Desta forma, em nossa análise, desprezamos a absorção da radiação pelo filme de óxido e qualquer contribuição desse material para a fotocorrente do dispositivo. A absorção de radiação por filmes de RRP3HT na região do visível leva à geração de éxcitons singlete e à geração direta de pólarons⁴⁷, com um rendimento quântico maior (~85%) para a geração de éxcitons⁴⁸. Sendo assim a fotogeração de cargas em dispositivos com filmes de RRP3HT pode ser intrínseca, devida à geração direta de pólarons, ou extrínseca, causada pela dissociação de éxcitons em impurezas e nas interfaces polímero/eletrodo. A figura 6.1 mostra uma representação simplificada dos diagramas de bandas dos dispositivos sem (figura 6.1a) e com camada de TiO_2 (figura 6.1b) operando no modo direto, sob iluminação.

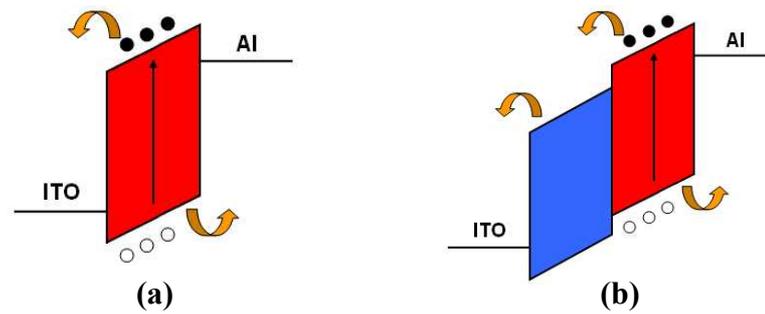


Figura 6.1 - Diagramas de bandas dos dispositivos sem (a) e com camada de TiO_2 (b) operando no modo direto sob iluminação.

Nessa situação os portadores positivos são drenados pelo eletrodo de Al e os negativos pelo eletrodo de ITO. Observando as curvas de corrente por tensão (figura 5.1) no modo direto ($V > V_{ca}$) percebemos que o dispositivo com camada de TiO_2 apresenta uma resposta fotocondutiva bastante pronunciada, enquanto o dispositivo sem TiO_2 praticamente não apresenta fotocondução. Conforme já mencionado a fotocondução ocorre quando a concentração de portadores fotogerados Δn é comparável ou maior que a concentração intrínseca n existente no material. No dispositivo sem a camada de TiO_2 a taxa de injeção de portadores positivos é alta, o que torna n muito maior que Δn , tornando praticamente imperceptível a fotocondução. No dispositivo com TiO_2 , essa camada de óxido age como um filtro elétrico, bloqueando a injeção de portadores positivos, o que reduz substancialmente a concentração intrínseca n de portadores no polímero. Além disso, como já foi dito, essa camada adicional pode atuar na dissociação dos éxcitons fotogerados no polímero, o que contribui para um aumento da concentração de portadores fotogerados Δn no material polimérico. Sendo assim passamos de uma situação em que $n \gg \Delta n$, no caso do dispositivos sem TiO_2 , para uma situação em que $n \ll \Delta n$, no caso do dispositivo com a camada de óxido. Isso explica a grande diferença entre as respostas fotocondutivas dos dois dispositivos quando operando no modo direto. A figura 6.2 mostra uma representação dos diagramas de bandas dos dispositivos sem (figura 6.2a) e com (figura 6.2b) camada de TiO_2 operando no modo reverso, sob iluminação.

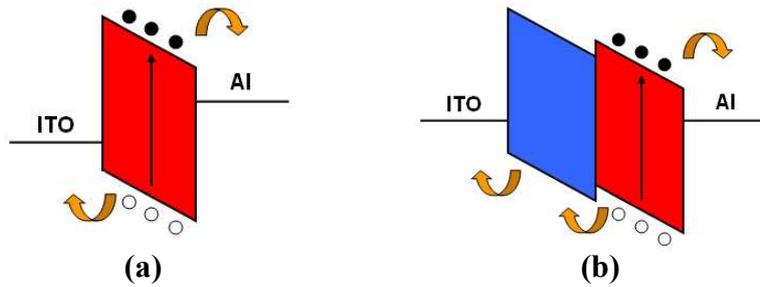


Figura 6.2 - Diagramas de bandas dos dispositivos sem (a) e com camada de TiO_2 (b) operando no modo reverso sob iluminação.

Nesse caso os portadores positivos são drenados pelo eletrodo de ITO e os negativos pelo eletrodo de Al. Como a incidência de radiação ocorre através do ITO a fotogeração é maior próximo à interface $\text{TiO}_2/\text{RRP3HT}$ e, para serem coletados, os portadores negativos devem atravessar o filme polimérico. No caso do dispositivo com camada de TiO_2 os portadores positivos devem atravessar a barreira introduzida pela camada adicional de óxido. Observando as curvas de corrente por tensão em voltagens menores que V_{ca} (figura 5.2) percebemos que a camada de TiO_2 não tem influência significativa sobre a fotocorrente do dispositivo nessa faixa de tensão. Isso sugere que, apesar da barreira imposta ao fluxo de portadores positivos, a fotocorrente no dispositivo é limitada pela baixa mobilidade dos portadores negativos no filme polimérico.

6.2 ESPECTROS DE FOTOCORRENTE

Os comportamentos simbiótico e antibático dos espectros de fotocorrente podem ser explicados qualitativamente através do chamado “efeito filtro”, que pode ocorrer tanto no caso de fotogeração intrínseca quanto extrínseca⁴⁹. A fotogeração intrínseca ocorre ao longo do material, pois a radiação, ao penetrar no volume, gera diretamente portadores positivos e negativos. A figura 6.3 mostra um esquema do transporte dos portadores fotogeradas no volume do material em um dispositivo submetido a campo elétrico.

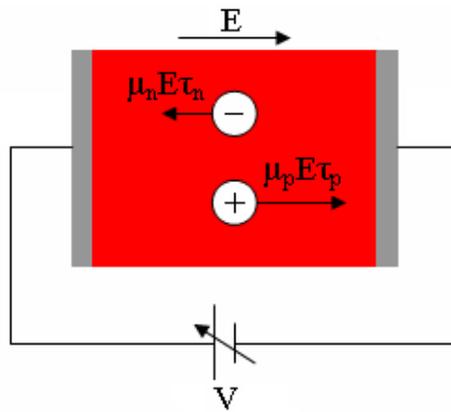


Figura 6.3 - Representação esquemática do transporte das cargas fotogeradas no volume do material em um dispositivo polimérico.

Ao serem fotogerados os portadores positivos são drenados por um eletrodo e os negativos pelo eletrodo oposto. A distância média que um portador percorre sob campo desde o momento em que é gerado até o momento de sua captura por um estado localizado é dada por $\mu E\tau$, sendo μ a mobilidade livre do portador, τ seu tempo de vida livre médio e E a intensidade do campo elétrico (considerado uniforme). Essa mesma expressão pode ser utilizada para o decaimento do fluxo de portadores (positivos e negativos) ao longo da amostra, considerando, entretanto, não mais a mobilidade e o tempo de vida livres, mas a mobilidade efetiva do material e o tempo de vida médio do portador. Este corresponde ao intervalo de tempo entre a geração do portador e sua recombinação, incluindo o tempo que o portador permanece aprisionado em estados localizados. Levando em conta essas definições para μ e τ podemos interpretar $\mu E\tau$ como o alcance médio do portador, a distância média que o portador percorre na direção do campo após ser gerado, antes de sofrer recombinação²⁸.

Em polímeros conjugados os portadores negativos, devido à sua relativa baixa mobilidade, apresentam um alcance pequeno, se comparado aos portadores positivos. Sendo assim a fotocorrente em um dispositivo polimérico, no caso de fotogeração intrínseca, tende a ser maior quando a fotogeração ocorre próxima ao eletrodo responsável pela drenagem dos portadores negativos, pois desta forma estes podem ser coletados de forma mais eficiente. Os portadores positivos, de maior alcance, podem atravessar todo o filme, sendo coletados no eletrodo oposto⁴². A fotogeração extrínseca ocorre principalmente nas interfaces, onde os éxcitons são dissociados transferindo a carga negativa para o eletrodo metálico. Já que na dissociação dos éxcitons os eletrodos capturam a carga negativa a fotocorrente tende a ser maior quando a fotogeração ocorre próxima ao eletrodo polarizado positivamente, de forma que os portadores positivos possam ser drenados pelo eletrodo oposto⁵⁰. Sendo assim percebemos que em dispositivos poliméricos a fotocorrente, tanto para fotogeração intrínseca quanto extrínseca, é favorecida quando a geração de cargas ocorre próxima ao eletrodo

responsável pela drenagem dos portadores negativos. A seguir comentamos o efeito filtro levando em conta tanto a fotogeração intrínseca quanto a extrínseca, com o dispositivo operando no modo direto e no modo reverso.

6.2.1 Modo Direto ($V > V_{ca}$)

Quando o dispositivo opera no modo direto os portadores negativos são drenados pelo eletrodo de ITO, conforme esquematizado na figura 6.4a. Nessa situação, conforme discutido acima, a fotocorrente é favorecida quando a fotogeração ocorre próxima à interface $\text{TiO}_2/\text{RRP3HT}$.

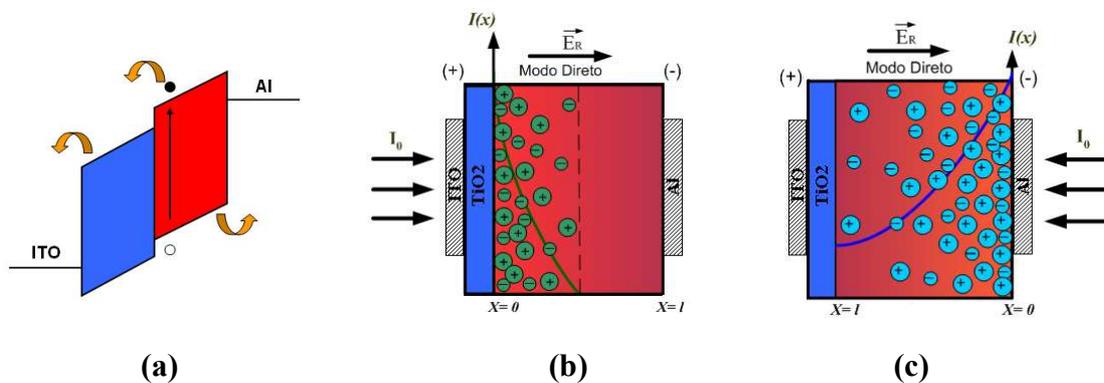


Figura 6.4 - Representação do dispositivo com camada de TiO_2 operando no modo direto: a) diagrama de bandas; b) iluminação através do ITO; c) iluminação através do Al.

Quando o dispositivo é iluminado através do ITO a fotocorrente tende a ser maior para fótons com energia na região de forte absorção (coeficiente de absorção alto), pois nesse caso a fotogeração de cargas e/ou éxcitons se concentra próxima à interface $\text{TiO}_2/\text{RRP3HT}$ (figura 6.4b). Nesse caso o espectro de fotocorrente apresenta um comportamento simbiótico. Quando o dispositivo é iluminado através do Al, os fótons com energia na região de forte absorção penetram pouco no filme e praticamente não ocorre fotogeração de cargas e/ou éxcitons próxima à interface $\text{TiO}_2/\text{RRP3HT}$. No entanto, fótons com energia na região de baixa absorção (coeficiente de absorção baixo) penetram consideravelmente no material e a fotogeração de cargas e/ou éxcitons ocorre ao longo de todo o filme, inclusive nas proximidades da interface $\text{TiO}_2/\text{RRP3HT}$ (figura 6.4c). Sendo assim a fotocorrente é maior em comprimentos de onda fracamente absorvidos, o que dá origem a um comportamento fotocondutivo antibático.

É interessante notar que, quando o dispositivo é iluminado através do ITO, operando no modo direto, a diminuição da voltagem aplicada faz com que a resposta fotocondutiva passe de simbática à antibática (figura 5.4). Essa situação pode ser explicada se considerarmos que, em baixas voltagens, o alcance $\mu E \tau$ dos portadores positivos torna-se menor que a espessura do filme polimérico. Nesse caso, se a fotogeração de cargas se concentra próxima à interface $\text{TiO}_2/\text{RRP3HT}$ os portadores positivos não alcançam o eletrodo oposto e a fotocorrente é relativamente pequena. Para radiação com fótons na região de baixa absorção a fotogeração ocorre em praticamente todo o filme polimérico e uma fração dos portadores, apesar do pequeno alcance, é coletada pelo eletrodo de Al. Logo, a fotocorrente é maior em comprimentos de onda fracamente absorvidos, o que caracteriza um comportamento fotocondutivo antibático.

6.2.2 Modo Reverso ($V < V_{ca}$)

Quando o dispositivo opera no modo reverso os portadores negativos são drenados pelo eletrodo de Al, conforme esquematizado na figura 6.5a. Nessa situação, conforme discutido acima, a fotocorrente é favorecida quando a fotogeração ocorre próxima à interface RRP3HT/Al.

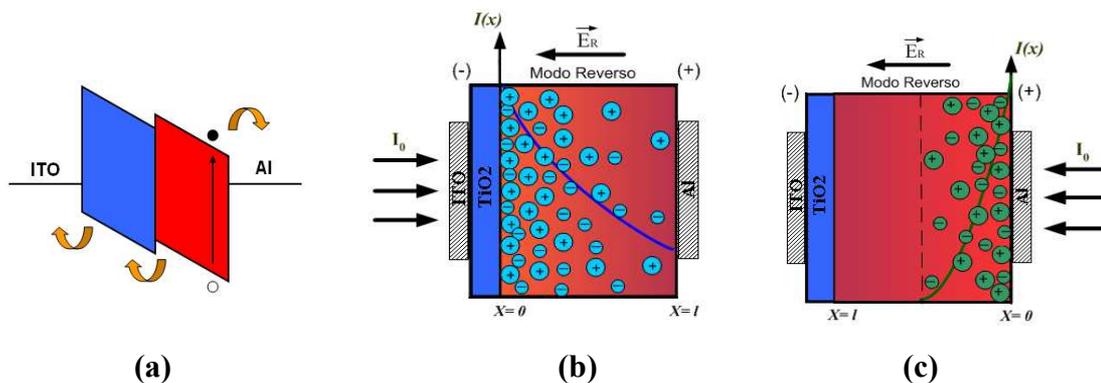


Figura 6.5 - Representação do dispositivo com camada de TiO_2 operando no modo reverso: a) diagrama de bandas; b) iluminação através do ITO; c) iluminação através do Al.

Quando o dispositivo é iluminado através do ITO, os fótons com energia na região de forte absorção penetram pouco no filme e praticamente não ocorre fotogeração de cargas e/ou éxcitons próxima à interface RRP3HT/Al. No entanto, fótons com energia na região de baixa absorção penetram consideravelmente no material e a fotogeração de cargas e/ou éxcitons ocorre ao longo de todo o filme, inclusive nas proximidades da interface RRP3HT/Al (figura 6.5b). Sendo assim a fotocorrente é maior em comprimentos de onda fracamente absorvidos,

o que dá origem a um comportamento fotocondutivo antibático. Quando o dispositivo é iluminado através do Al a fotocorrente tende a ser maior para fótons com energia na região de forte absorção, pois nesse caso a fotogeração de cargas e/ou éxcitons se concentra próxima à interface RRP3HT/Al (figura 6.5c). Nesse caso o espectro de fotocorrente apresenta um comportamento simbiótico.

A resposta espectral de fotocorrente do dispositivo depende não somente do efeito filtro, mas também dos mecanismos envolvidos na absorção e na fotogeração de cargas no material polimérico. A dependência do espectro de absorção do filme de RRP3HT com a energia dos fótons costuma ser explicada com base nos diferentes graus de ordenamento das moléculas do polímero no filme⁵¹. Regiões mais ordenadas tendem a apresentar moléculas com maior comprimento de conjugação, o que leva à diminuição do *gap* e favorece a absorção em menores energias. Inversamente, espera-se que a absorção em maiores energias esteja associada a estruturas com comprimentos de conjugação menores, características de regiões mais desordenadas. O deslocamento do espectro para menores energias, com a diminuição da temperatura, pode ser explicado a partir da mesma idéia. Com o abaixamento da temperatura os movimentos moleculares ficam menos intensos, o que resulta em um maior ordenamento das moléculas e em comprimentos de conjugação efetivos maiores⁵². Da mesma forma que o grau de ordenamento das moléculas em uma determinada região do filme influencia suas propriedades de absorção, a fotogeração de cargas nessa região também pode ser influenciada pelo seu grau de ordenamento molecular.

As curvas de fotocorrente mostram que, com o aumento do campo elétrico e da temperatura, a fotocorrente aumenta em todas as regiões espectrais. Esse aumento pode estar associado a uma maior eficiência na dissociação de éxcitons e/ou a um aumento do alcance dos buracos dentro do material polimérico, ocasionados pelo aumento do campo e da temperatura. Quando o dispositivo opera no modo reverso, tanto no caso de iluminação através do ITO quanto do Al, a fotocorrente referente à região espectral de menor energia é mais sensível à mudança de temperatura, apresentando uma variação maior se comparada à fotocorrente em altas energias. Esse fato pode estar associado à fotogeração de portadores nas regiões de maior grau de ordenamento molecular, relacionadas à absorção e à fotogeração em menores energias. Os éxcitons gerados nessas regiões tendem a ser mais deslocalizados e variações na temperatura podem afetar de maneira mais pronunciada essas espécies, influenciando na sua dissociação. Quando o dispositivo opera no modo direto a mudança no perfil da curva de fotocorrente com a variação da temperatura é muito pronunciado no caso de iluminação através do ITO. No entanto, no caso de iluminação através do Al, não se observa

mudança significativa no perfil do espectro. Esse fato pode estar associado aos mecanismos envolvidos na fotogeração de cargas próxima à interface $\text{TiO}_2/\text{RRP3HT}$, pois essa é a principal região de geração de portadores quando o dispositivo opera no modo direto.

6.3 MODELO TEÓRICO

Nesta seção aplicamos o modelo previamente desenvolvido na análise dos espectros de fotocorrente. A partir do ajuste de curvas aos dados experimentais foi possível obter valores para o rendimento quântico de fotogeração de cargas no filme polimérico.

6.3.1 Parâmetros da Equação para Fotocorrente

Abaixo temos a equação principal do modelo, que relaciona o espectro de fotocorrente do dispositivo com o espectro de absorção do filme polimérico:

$$J_{FOT} = \frac{e\eta\alpha I_0}{h\nu\left(\alpha - \frac{1}{\mu E\tau}\right)} \left(e^{-1/\mu E\tau} - e^{-\alpha d} \right) \quad (6.1)$$

O campo elétrico (E) dentro do dispositivo, levando-se em conta a espessura dos filmes e os valores de tensão utilizados, deve ser da ordem de 10^5V/cm . No entanto, por se tratar de um dispositivo de bicamada, a voltagem total aplicada fica dividida entre as duas camadas. Tendo em vista a baixa mobilidade dos portadores positivos na camada de TiO_2 e a queda de mais de duas ordens de grandeza da corrente elétrica devida à presença da camada de óxido, estimamos que o campo dentro do polímero é da ordem de 10^3V/cm . Fizemos a correção da voltagem tomando V_{ca} como referência, pois o campo aplicado externamente se superpõe ao campo intrínseco do dispositivo. Estimamos um tempo de vida médio (τ) para os portadores positivos da ordem de milissegundos, sendo dessa ordem de grandeza os tempos de vida observados em estudos sobre a dinâmica de recombinação dos pólarons de vida longa fotogerados em filmes de RRP3HT⁵³. A mobilidade (μ) dos buracos em filmes de RRP3HT cai rapidamente com a diminuição da temperatura, sendo da ordem de $10^{-3} \text{cm}^2/\text{V.s}$ em temperatura ambiente⁵⁴. Na aplicação do modelo às curvas de fotocorrente com variação de temperatura utilizamos valores de mobilidade entre 10^{-3} e $10^{-6} \text{cm}^2/\text{V.s}$. O valor da intensidade

da radiação incidente sobre o filme polimérico (I_0) é de 1W/m^2 e a espessura média (l) da camada polimérica é de 150nm .

6.3.2 Deconvolução dos Espectros

Para obter ajustes satisfatórios optamos por decompor os espectros de absorção e de fotocorrente, representando-os como a soma de curvas mais simples, centradas em diferentes energias. A figura 6.6 mostra a deconvolução gaussiana dos espectros de absorção do filme de RRP3HT medidos nas temperaturas de 250 (figura 6.6a) e 300K (figura 6.6b).

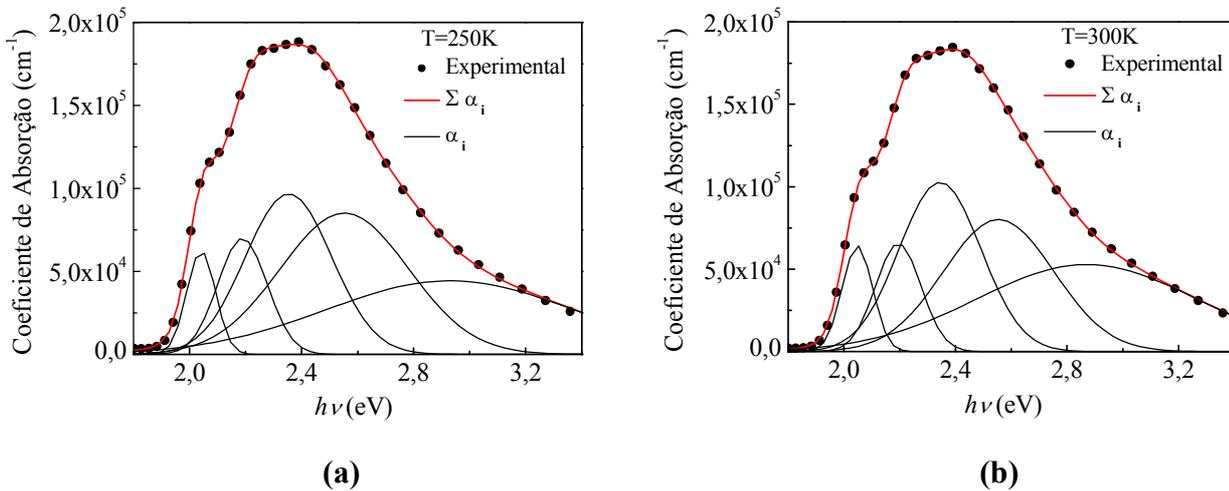


Figura 6.6 - Espectros de absorção do filme de RRP3HT (pontos pretos) em (a) 250 e (b) 300K e curva formada pela soma de cinco gaussianas (linha vermelha).

Os pontos pretos correspondem às medidas experimentais e a linha vermelha à soma de cinco gaussianas, também mostradas na figura. O coeficiente de absorção α é dado pela expressão:

$$\alpha = (\ln 10) \frac{A}{l} \quad (6.2)$$

Nessa relação A é a absorvância do filme e l sua espessura. A equação 6.2 pode ser obtida a partir da lei de Beer-Lambert e da equação 3.1. O coeficiente de absorção do filme é dado pela soma:

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 \quad (6.3)$$

Cada termo α_i corresponde a uma gaussiana, sendo a numeração realizada da esquerda para a direita com relação à figura 6.6. O espectro de fotocorrente também é representado como a soma de cinco curvas:

$$J_{FOT} = J_{FOT}^1 + J_{FOT}^2 + J_{FOT}^3 + J_{FOT}^4 + J_{FOT}^5 \quad (6.4)$$

Cada termo J_{FOT}^i se relaciona com α_i através da equação:

$$J_{FOT}^i = \frac{e\eta_i\alpha_i I_0}{h\nu\left(\alpha_i - \frac{1}{\mu E \tau}\right)} \left(e^{-l/\mu E \tau} - e^{-\alpha_i l} \right) \quad (6.5)$$

Para cada uma das cinco componentes temos um valor de rendimento quântico (η_i). Nas regiões de maiores energias o rendimento quântico tende a aumentar com a energia do fóton e, para conseguir melhores ajustes, utilizamos a expressão^{50,55} $(h\nu - E_G)^2$ para o rendimento η_5 na equação da fotocorrente J_{FOT}^5 . O parâmetro E_G é a energia do *gap* do polímero. Os valores de η_5 abaixo tabelados correspondem ao rendimento quântico na energia referente à posição central da gaussiana α_5 . Já que o espectro de absorção mantém-se praticamente inalterado para temperaturas menores que 250K, os valores de coeficiente de absorção usados, para tais temperaturas, são todos referentes a 250K.

6.3.3 Ajustes das Curvas de Fotocorrente

A seguir apresentamos os ajustes das curvas de fotocorrente realizados a partir da equação 6.5. Como já foi dito essa equação é adequada para descrever situações em que a radiação, incidindo sobre um dos eletrodos, gera, ao longo do filme polimérico, cargas que são coletadas no eletrodo oposto. Como estamos levando em conta apenas a condução por portadores positivos essa condição é satisfeita em duas situações: a) quando o dispositivo é iluminado através do ITO e opera no modo direto; b) quando o dispositivo é iluminado através do Al e opera no modo reverso.

a) Iluminação Através do ITO no Modo Direto

A figura 6.7 mostra os ajustes das curvas de fotocorrente para temperatura ambiente, com o dispositivo submetido a diferentes tensões. Os pontos pretos correspondem às medidas experimentais e a linha vermelha à soma das cinco curvas dadas pela equação 6.5, também mostradas na figura. A tabela 6.1 lista os valores de rendimento quântico obtidos a partir dos ajustes.

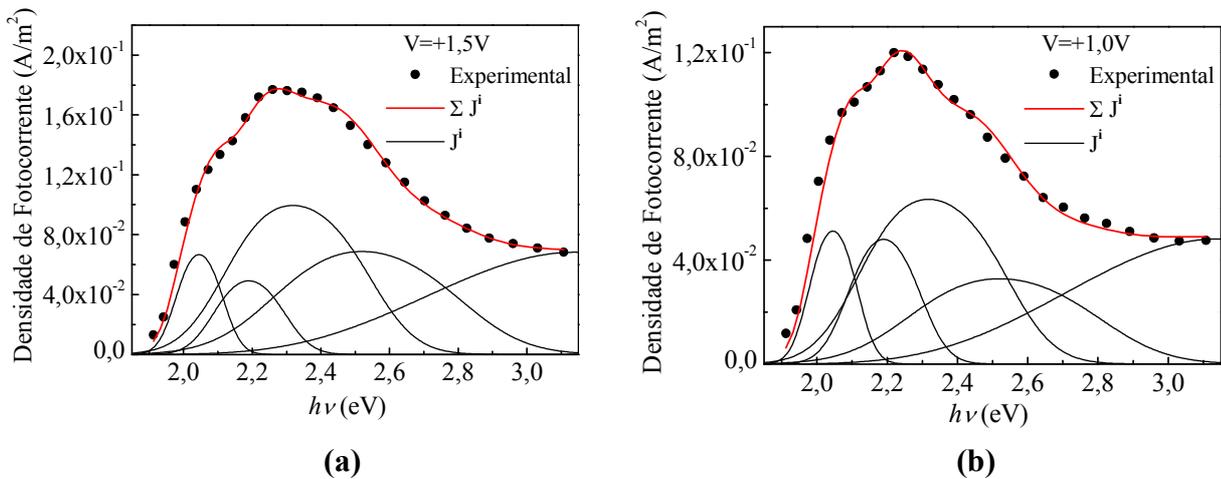


Figura 6.7 - Resultado dos ajustes obtidos das curvas de fotocorrente para temperatura ambiente e diferentes tensões: a) +1,5V; b) +1,0V.

Tabela 6.1 - Valores de rendimento quântico obtidos a partir dos ajustes para o dispositivo operando em temperatura ambiente e submetido a diferentes tensões.

V	$\eta_1(\%)$	$\eta_2(\%)$	$\eta_3(\%)$	$\eta_4(\%)$	$\eta_5(\%)$
+1,0V	16,90	16,36	18,60	11,95	20,39
+1,5V	22,00	16,75	29,17	25,03	28,88

A figura 6.8 mostra os ajustes das curvas de fotocorrente medidas em diferentes temperaturas, com o dispositivo submetido à tensão de +1,0V. A tabela 6.2 lista os valores de rendimento quântico obtidos a partir dos ajustes.

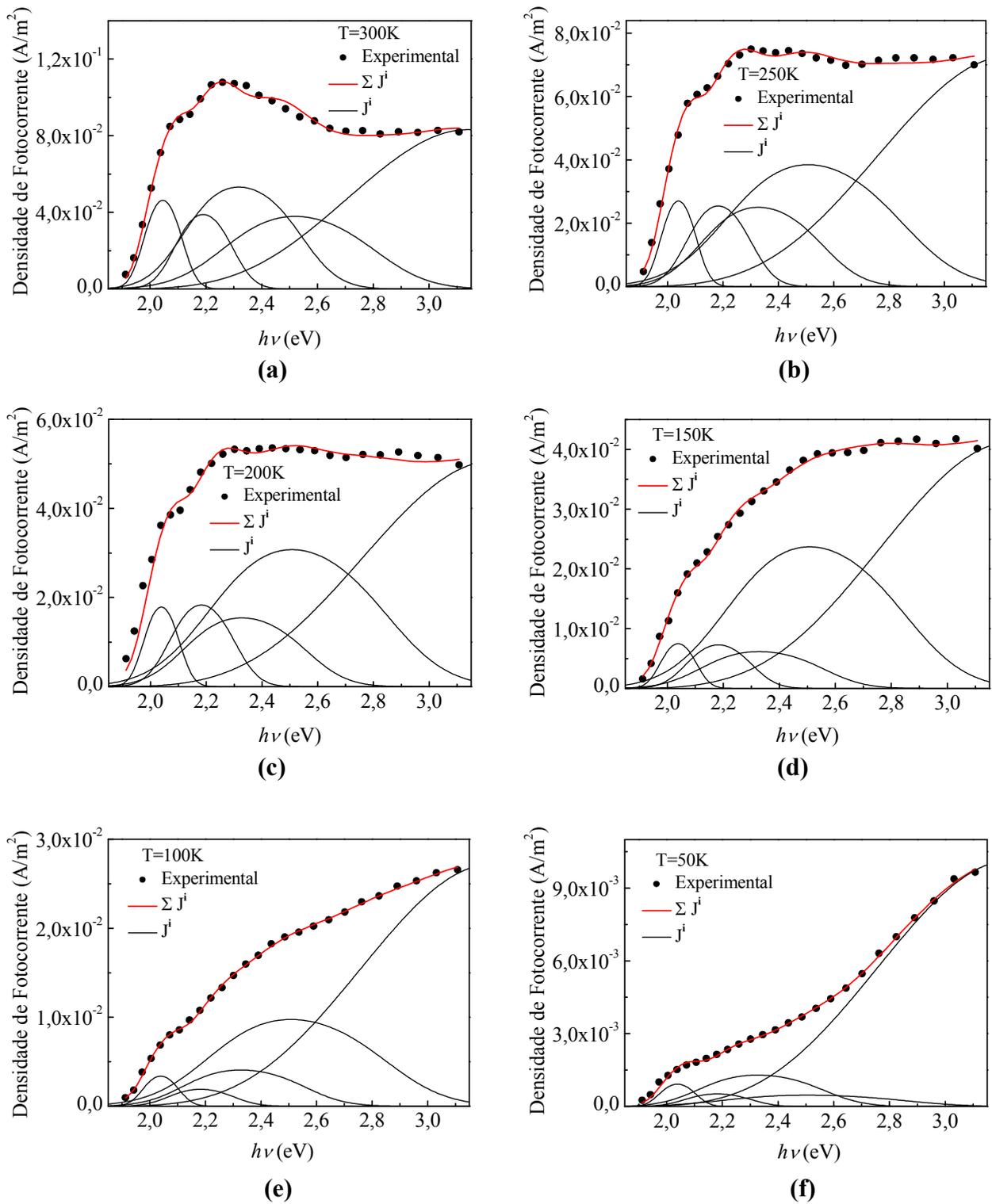


Figura 6.8 - Resultado dos ajustes obtidos das curvas de fotocorrente para tensão de +1,0V e diferentes temperaturas: a) 300K; b) 250K; c) 200K; d) 150K; e) 100K; f) 50K.

Tabela 6.2 - Valores de rendimento quântico obtidos a partir dos ajustes para o dispositivo operando sob tensão de +1,0V em diferentes temperaturas.

<i>T</i>	$\eta_1(\%)$	$\eta_2(\%)$	$\eta_3(\%)$	$\eta_4(\%)$	$\eta_5(\%)$
<i>300K</i>	<i>15,27</i>	<i>13,25</i>	<i>15,63</i>	<i>13,85</i>	<i>34,49</i>
<i>250K</i>	<i>9,22</i>	<i>7,69</i>	<i>9,01</i>	<i>13,00</i>	<i>33,82</i>
<i>200K</i>	<i>6,00</i>	<i>6,27</i>	<i>4,76</i>	<i>10,79</i>	<i>24,49</i>
<i>150K</i>	<i>2,52</i>	<i>2,50</i>	<i>1,91</i>	<i>8,35</i>	<i>20,02</i>
<i>100K</i>	<i>1,16</i>	<i>0,67</i>	<i>1,29</i>	<i>3,52</i>	<i>13,49</i>
<i>50K</i>	<i>0,37</i>	<i>0,21</i>	<i>0,48</i>	<i>0,20</i>	<i>5,74</i>

b) Iluminação Através do Al no Modo Reverso

A figura 6.9 mostra os ajustes das curvas de fotocorrente medidas em temperatura ambiente, com o dispositivo submetido a diferentes tensões. A tabela 6.3 lista os valores de rendimento quântico obtidos a partir dos ajustes.

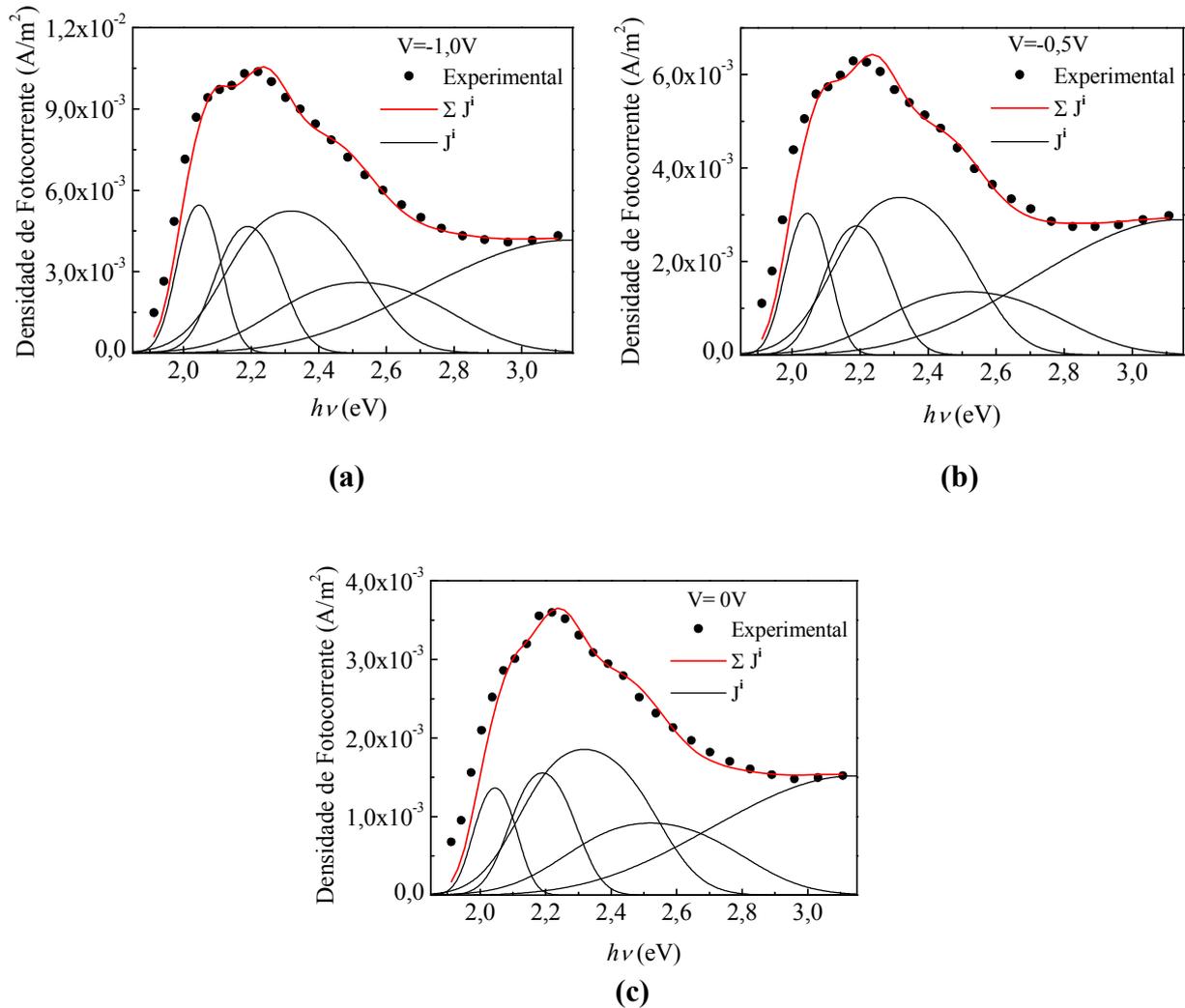


Figura 6.9 - Resultado dos ajustes obtidos das curvas de fotocorrente para temperatura ambiente e diferentes tensões: a) -1,0V; b) -0,5V; c) 0V.

Tabela 6.3 - Valores de rendimento quântico obtidos a partir dos ajustes para o dispositivo operando em temperatura ambiente e submetido a diferentes tensões.

V	$\eta_1(\%)$	$\eta_2(\%)$	$\eta_3(\%)$	$\eta_4(\%)$	$\eta_5(\%)$
0V	0,45	0,53	0,54	0,33	0,64
-0,5V	1,00	0,94	0,99	0,49	1,23
-1,0V	1,80	1,59	1,54	0,95	1,76

A figura 6.10 mostra os ajustes das curvas de fotocorrente medidas em diferentes temperaturas, com o dispositivo submetido à tensão de -1,0V. A tabela 6.4 lista os valores de rendimento quântico obtidos a partir dos ajustes.

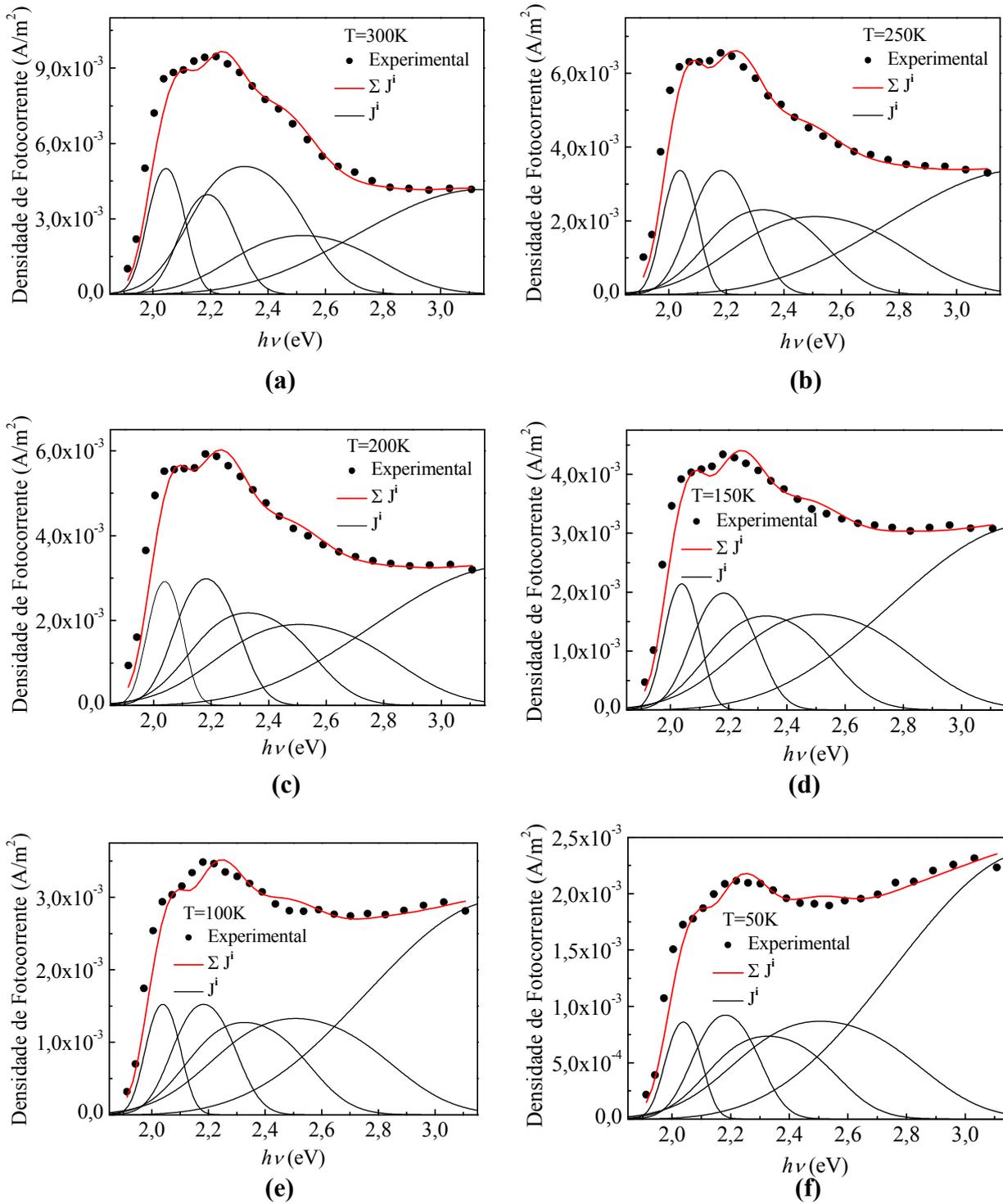


Figura 6.10 - Resultado dos ajustes obtidos das curvas de fotocorrente para tensão de $-1,0V$ e diferentes temperaturas: a) 300K; b) 250K; c) 200K; d) 150K; e) 100K; f) 50K.

Tabela 6.4 - Valores de rendimento quântico obtidos a partir dos ajustes para o dispositivo operando sob tensão de -1,0V em diferentes temperaturas.

T	$\eta_1(\%)$	$\eta_2(\%)$	$\eta_3(\%)$	$\eta_4(\%)$	$\eta_5(\%)$
300K	1,65	1,35	1,49	0,85	1,76
250K	1,13	1,15	0,71	0,74	1,64
200K	0,98	1,02	0,67	0,67	1,58
150K	0,72	0,68	0,49	0,57	1,52
100K	0,52	0,53	0,40	0,47	1,45
50K	0,32	0,35	0,25	0,34	1,26

Observando os valores de rendimento quântico obtidos através dos ajustes percebemos que a taxa de fotogeração de portadores, quando o dispositivo opera no modo direto, é aproximadamente uma ordem de grandeza maior do que quando o dispositivo opera no modo reverso. Esse fato pode estar associado a uma maior taxa de fotogeração na interface $\text{TiO}_2/\text{RRP3HT}$, pois no modo direto a fotogeração ocorre principalmente próxima a essa interface. Esse maior rendimento quântico de fotogeração de cargas pode estar associado a uma maior eficiência de dissociação de éxcitons nessa região^{46,56}. A partir dos valores tabelados observamos que o rendimento quântico apresenta uma forte dependência com relação ao campo elétrico e à temperatura. Estudos detalhados de fotocondução (intrínseca e extrínseca) no estado estacionário, realizados com dispositivos a base de polímeros derivados do PPV^{55,57}, mostraram que o rendimento quântico, tanto na fotocondutividade intrínseca quanto na extrínseca, aumenta, tanto com o aumento do campo elétrico quanto com o aumento da temperatura. O modelo proposto para explicar tal comportamento foi o modelo de Onsager²⁹, que atribui o aumento da fotogeração a uma diminuição da taxa de recombinação geminada, que é a recombinação entre as cargas do mesmo par fotogerado. A recombinação geminada diminui com o aumento do campo devido à diminuição da barreira de potencial que as cargas têm de vencer para se libertarem uma da outra e com o aumento da temperatura devido ao crescimento da densidade de fônons que, interagindo com as cargas, fornecem-lhe energia e auxiliam na dissociação.

A variação do perfil da curva de fotocorrente com a diminuição do campo elétrico, resultando na mudança de um comportamento simbático para antibático (como observado quando o dispositivo opera no modo direto, sendo iluminado através do ITO), pode ser

melhor compreendida a partir do modelo proposto. Com o intuito de analisar o comportamento da fotocorrente em função do comprimento de penetração dos fótons (l/α) e do alcance dos portadores ($\mu E\tau$) escrevemos uma versão simplificada da equação 6.1, dada pela equação 6.6.

$$J(x) = \frac{A(x)}{A(x) - B} \left(e^{-B} - e^{-A(x)} \right) \quad (6.6)$$

Nessa equação desconsideramos os fatores e , η e I_o e os termos $A(x)$ e B são dados por $A(x) = \alpha(x) \cdot l$ e $B = l/\mu E\tau$. A variável x faz o papel da energia $h\nu$ dos fótons incidentes. A omissão do fator $h\nu$ no denominador pode ser justificada se considerarmos J a fotocorrente normalizada pelo número de fótons incidentes e não pela intensidade da radiação. O menor comprimento de penetração dos fótons em nossos filmes é de aproximadamente 55nm e corresponde ao valor máximo de A . Esse valor é de aproximadamente 2,75, já que os filmes têm espessura em torno de 150nm. A figura 6.11a mostra as curvas da função $J(A)$, tendo B como parâmetro. A linha vermelha tracejada indica o valor máximo de A .

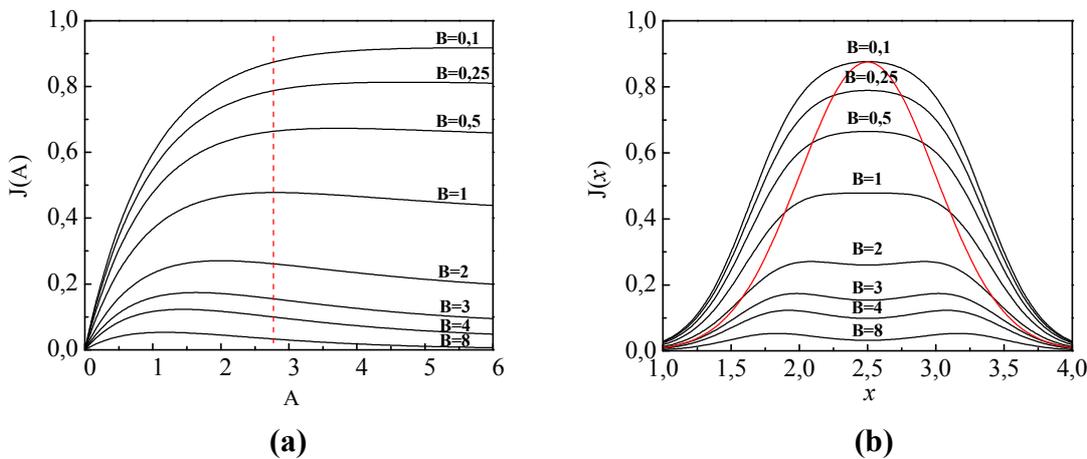


Figura 6.11 - Gráficos das funções $J(A)$ (a) e $J(x)$ (b) para diferentes valores do parâmetro B .

A figura 6.11b mostra as curvas da função $J(x)$, tendo B como parâmetro. Para simplificar a análise consideramos o espectro de absorção $A(x)$ uma gaussiana, centrada em $x_{max} = 2,5$ e com valor máximo $A_{max} = 2,75$. Essa gaussiana é representada normalizada na figura 6.11b pela curva vermelha. Quando o alcance dos portadores é menor que a espessura do filme temos $B > l$ e as curvas $J(A)$ apresentam um ponto de máximo à esquerda da linha tracejada. Nesse caso, quando o comprimento de penetração dos fótons é mínimo, a corrente de portadores que chega ao eletrodo oposto ao da iluminação é relativamente pequena. Essa situação é representada pelos vales das curvas $J(x)$ para $B > l$, e ilustrada na figura 6.12a. Quando x se afasta de x_{max} e A começa a diminuir, o aumento do comprimento de penetração

dos fótons faz com que mais portadores sejam coletados, o que resulta em um aumento da fotocorrente. Essa situação é representada na figura 6.12b. Para valores muito pequenos de A a fotocorrente volta a cair, nesse caso devido à pequena taxa de fotogeração associada à baixa absorção. Isso explica os pontos de máximo à esquerda da linha tracejada na figura 6.11a para $B > l$.

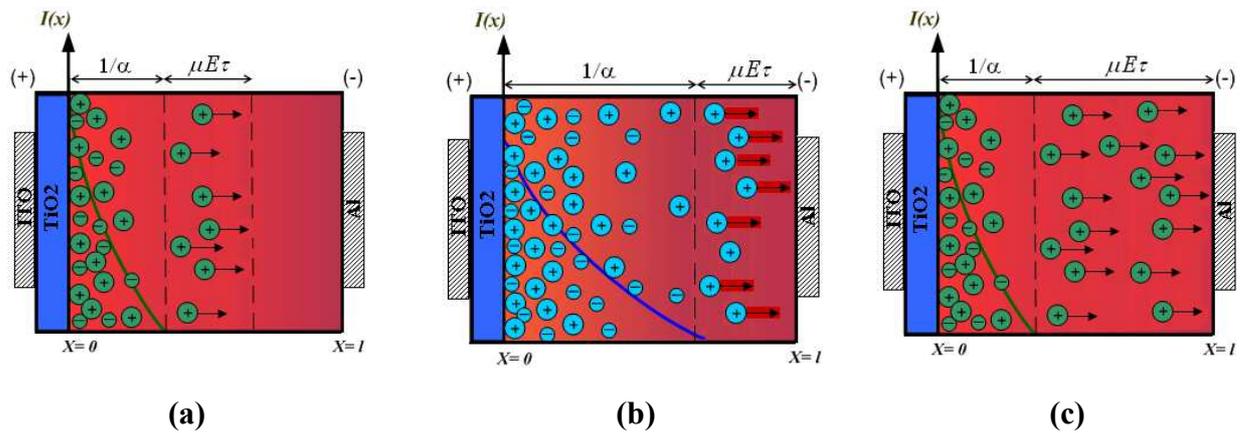


Figura 6.12 - Esquemas representando a dependência da fotocorrente com relação ao comprimento de penetração dos fótons e ao alcance médio dos portadores positivos.

Quando o alcance dos portadores é maior que a espessura do filme temos $B < l$ e as curvas $J(A)$ deixam de apresentar pontos de máximo à esquerda da linha tracejada. Nesse caso, mesmo quando o comprimento de penetração dos fótons é mínimo, a corrente que chega ao eletrodo oposto ao da iluminação é relativamente alta, pois os portadores podem atravessar toda a espessura do filme. Essa situação é representada pelos pontos de máximo das curvas $J(x)$ para $B < l$, e ilustrada na figura 6.12c. Quando x se afasta de x_{max} e A começa a diminuir, a queda da fotogeração de cargas, associada à diminuição da absorção, leva a uma queda da fotocorrente. Observando as curvas $J(x)$ para $B < l$ percebemos que o espectro de fotocorrente acompanha o espectro de absorção, apresentando um comportamento simbiótico. Quando o campo elétrico é reduzido até valores em que $B > l$ surge um ponto de mínimo no espectro de fotocorrente, que corresponde ao ponto de máximo do espectro de absorção, o que caracteriza um comportamento antibático. Desta forma podemos compreender como a variação do alcance dos portadores e do comprimento de penetração dos fótons determina o perfil do espectro de fotocorrente do dispositivo.

CAPÍTULO 7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Estruturas envolvendo a combinação de polímeros conjugados com nanopartículas de dióxido de titânio têm sido muito utilizadas em dispositivos fotovoltaicos. Esse trabalho dá uma contribuição ao entendimento dos processos de fotogeração e transporte de cargas nessas estruturas através de estudos de fotocondutividade. Esse estudo foi realizado através de medidas de corrente por tensão, no escuro e sob iluminação, e através de espectroscopia de fotocorrente em regime dc. Nesse último caso incidiu-se luz de diferentes comprimentos de onda, ora através do eletrodo de ITO, ora através do eletrodo de Al, tendo como parâmetros experimentais a temperatura e a tensão elétrica aplicada ao dispositivo. Além das caracterizações eletro-ópticas essa dissertação proporcionou um trabalho completo, que envolveu desde o preparo das soluções até a deposição dos filmes e dos eletrodos metálicos. Trabalhando na construção dos dispositivos pudemos perceber as dificuldades de processamento, principalmente as envolvidas no controle da morfologia dos filmes.

Observamos que a presença da camada de TiO_2 no dispositivo resulta em um aumento significativo do efeito fotocondutivo, não observado nas estruturas sem TiO_2 . Isso se dá muito provavelmente devido ao fato de que o número de portadores injetados na presença de TiO_2 cai muito, o que torna o dispositivo mais sensível às variações na condutividade devido à fotogeração de cargas. Verificamos que, dependendo da orientação do campo e do eletrodo iluminado, duas repostas espectrais de fotocorrente podem ser observadas: simbática e antibática. Esse comportamento pode ser atribuído sobretudo ao efeito filtro. Os resultados sugerem também que os processos intrínsecos e extrínsecos de fotogeração somam-se para a fotocondutividade total e que há uma distribuição de segmentos cromóforos que formam a banda de absorção do material, todos contribuindo para a fotocondução. Vimos que a fotocorrente dos dispositivos apresenta uma forte dependência com o campo elétrico e com a temperatura. A partir da análise dos dados, com a ajuda do modelo proposto, verificamos que esse comportamento está relacionado a variações da taxa de fotogeração e do alcance médio dos portadores.

Esse trabalho vem, portanto, dar uma contribuição efetiva à área de transporte eletrônico em estruturas fotovoltaicas. Existem diversos modelos teóricos que relacionam o espectro de fotocorrente do dispositivo e o espectro de absorção do filme polimérico. Esses modelos divergem em suas hipóteses básicas sobre os mecanismos de fotogeração e transporte de cargas e, atualmente, ainda existem muitas controvérsias e questões abertas

relacionadas a essa área de pesquisa. Do ponto de vista comercial, o entendimento desses mecanismos é essencial para que se possa projetar dispositivos mais eficientes e duráveis. As melhores células fotovoltaicas poliméricas produzidas atualmente ainda são economicamente inviáveis e muito trabalho tem sido feito, tanto no âmbito científico quanto tecnológico, na tentativa de se construir dispositivos que atendam aos padrões exigidos pelo mercado.

Como perspectivas futuras pretendemos aprofundar o modelo para realizar os ajustes das curvas antibáticas. Além disso, estudar o efeito da fotocondutividade em regime ac, realizada através da espectroscopia de foto-impedância limitada para frequências até 10^4 Hz, visto que acima dessa frequência a fotocondutividade não se faz presente. Através dessa técnica, é possível determinar o comportamento da fotocondutividade em função da frequência do campo elétrico e os processos de relaxação, assim como analisar a distribuição de cargas nas interfaces metal/polímero dos dispositivos com incidência de diferentes comprimentos de onda e para diferentes temperaturas. A mobilidade dos portadores fotogerados é uma grandeza de fundamental importância para a melhor compreensão do comportamento dos espectros de fotocorrente. Através das medidas de fotocorrente no transiente (resolução temporal) é possível determinar não somente a mobilidade dos portadores fotogerados como também verificar o tempo de vida e a dinâmica das recombinações.

REFERÊNCIAS

1 CHIANG, C. K. ; FINCHER, C. R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C.; MACDIARMID, A. G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098-1101, 1977.

2 SPANGGAARD, H.; KREBS, F. C. A brief history of the development of organic and polymeric fotovoltaics. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 83, n. 2-3, p. 125-146, 2004.

3 SMITH, W. Effect of light on selenium during the passage of an electric current. **Nature**, v. 7, n. 173, p. 303, 1873.

4 POCHETTINO, A. Sul comportamento foto-elettrico dell' antracene. **Accademia di Lincei. Rendiconti della classe di scienze fisiche, matematiche e naturali**, v. 15, n. 1, p. 355, 1906.

5 MORT, J.; PAI, D. M. **Photoconductivity and related phenomena**. Amsterdam: Elsevier Scientific Pub. Co., 1976.

6 HALLS, J. J. M. **Photoconductive properties of conjugated polymers**. 1997. 228 p. Thesis (Ph. D) St John's College, Cambridge, 1997.

7 WEINBERGER, B. R.; AKHTAR, M.; GAU, S. C. Polyacetylene photovoltaic devices. **Synthetic Metals**, v. 4, n. 3, p. 187-197, 1982.

8 GLENIS, S.; TOURILLON, G.; GARNIER, F. Influence of the doping on the photovoltaic properties of thin films of poly(3-methylthiophene). **Thin Solid Films**, v. 139, n. 3, p. 221-231, 1986.

9 HOROWITZ, G. Organic semiconductors for new electronic devices. **Advanced Materials**, v. 2, n. 6, p. 287-292, 1990.

10 YU, G.; HEEGER, A. J. Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions. **Journal of Applied Physics**, v. 78, n. 7, p. 4510-4515, 1995.

11 BRABEC, C. J.; DYAKONOV, V.; SARICIFTCI, N. S.; GRAUPNER, W.; LEISING, G.; HUMMELEN, J. C. Investigation of photoexcitations of conjugated polymer/fullerene composites embedded in conventional polymers. **Journal of Chemical Physics**, v. 109, n. 3, p. 1185-1195, 1998.

12 GREENHAM, N. C.; XIAOGANG, P.; ALIVISATOS, A. P. Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity. **Physical Review B**, v. 54, n. 24, p. 17628-17637, 1996.

13 HALLS, J. J. M.; WALSH, C. A.; GREENHAM, N. C.; MARSEGLIA, E. A.; FRIEND, R. H.; MORATTI, S. C.; HOLMES, A. B. Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. **Nature**, v. 376, n. 6540, p. 498-500, 1995.

14 GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical Cells. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 338-344, 2001.

15 BRABEC, C. J. Organic photovoltaics: technology and market. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 83, n. 2-3, p. 273-292, 2004.

16 BRABEC, C. J.; DYAKONOV, V.; PARISI, J.; SARICIFTCI, N. S. **Organic photovoltaics: concepts and realization**. Berlin: Springer-Verlag, 2003.

17 CALLISTER Jr., W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 3rd ed. New York: John Wiley, 1994.

18 KIESS, H. G. **Conjugated conducting polymers**. Berlin: Springer-Verlag, 1992.

19 ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. **Molecular quantum mechanics**. 3rd ed. Oxford: Oxford University Press, 1997.

20 BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, n. 10, p. 309-315, 1985.

21 ISHII, H.; SUGIYAMA, K.; ITO, E.; SEKI, K. Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces. **Advanced Materials**, v. 11, n. 8, p. 605-625, 1999.

22 YEPIFANOV, G. **Physical principles of microelectronics**. Moscow: Mir Publishers, 1974.

- 23 MOLITON, A. **Optoelectronics of molecules and polymers**. New York: Springer, 2006.
- 24 SIMMONS, J. G. Conduction in Thin Dielectric Films. **Journal of Physics D**, v. 4, n. 5, p. 613-657, 1971.
- 25 SZE, S. M. **Physics of semiconductor devices**. 2nd ed. New York: Wiley, 1981.
- 26 BRABEC, J. C.; SARICIFTCI, N. S.; HUMMELEN, J. C. Plastic solar cells. **Advanced Functional Materials**, v. 11, n. 1, p. 15-26, 2001.
- 27 HOPPE, H.; SARICIFTCI, N. S. Organic solar cells: an overview. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 7, p. 1924-1945, 2004.
- 28 BUBE, R. H. **Photoconductivity of solids**. New York: John Wiley & Sons, 1960.
- 29 KAO, K. C.; HWANG, W. **Electrical transport in solids**: with particular reference to organic semiconductors. Oxford: Pergamon Press, 1981.
- 30 CONWELL, E. M. Transport in conducting polymers. In: NALWA, H. S. **Organic conductive molecules and polymers**. New York: Wiley, 1997. cap. 1, p. 1-45.
- 31 ALAM, M. J.; CAMERON, D. C. Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol-gel process. **Thin Solid Films**, v. 377, n. 1, p. 455-459, 2000.
- 32 O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, v. 353, n. 6346, p. 737-740, 1991.
- 33 KNAUTH, P.; BOUCHET, R.; SCHÄF, O.; WEIBEL, A.; AUER, G. Functionalized TiO₂ nanoparticles for pigments, photoelectrochemistry, and solid state chemical sensors. In: BARATON, M. I. **Synthesis, functionalization and surface treatment of nanoparticles**. Stevenson Ranch, Calif.: American Scientific Publishers, 2003. cap. 8, p. 127-146.
- 34 HUGUENIN, F.; ZUCOLOTTI, V.; CARVALHO, A. J. F.; GONZALEZ, E. R.; OLIVEIRA Jr, O. N. Layer-by-layer hybrid films incorporating WO₃, TiO₂, and chitosan. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 26, p. 6739-6745, 2005.

35 FORRO, L.; CHAUVET, O.; EMIM, D.; ZUPPIROLI, L.; BERGER, H.; LÉVI, F. High mobility n-type charge carriers in large single crystals of anatase (TiO₂). **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 1, p. 633-635, 1994.

36 SALAFSKY, J. S. Exciton dissociation, charge transport, and recombination in ultrathin, conjugated polymer-TiO₂ nanocrystal intermixed composites. **Physical Review B**, v. 59, n. 16, p. 10885-10894, 1999.

37 OSAKA, I.; MCCULLOUGH, R. D. Advances in molecular design and synthesis of regioregular polythiophenes. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, n. 9, p. 1202-1214, 2008.

38 SIRRINGHAUS, H.; BROWN, P. J.; FRIEND, R. H.; NIELSEN, M. M.; BECHGAARD, K.; LANGEVELD-VOSS, B. M. W.; SPLERING, A. J. H.; JANSSEN, R. A. J.; MEIJER, E. W.; HERWIG, P.; de LEEUW, D. M. Two dimensional charge transport in self organized, high mobility conjugated polymers. **Nature**, v. 401, n. 6754, p. 685-688, 1999.

39 CHIGURAVE, Z.; DYAKONOV, V. Trap-limited hole mobility in semiconducting poly(3-hexylthiophene). **Physical Review B**, v. 70, n. 23, p. 235207, 2004.

40 CAZATI, T. **Efeito da fotocondução em diodos com camada ativa de derivados de poli(p-fenileno vinileno) (PPV)**. 2008. 129 p. Tese (Doutorado) Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

41 ATKINS, P. W. **Physical chemistry**. 6th ed. Oxford: Oxford University Press, 1998.

42 MARKS, R. N.; HALLS, J. J. M.; BRADLEY, D. D. C.; FRIEND, R. H.; HOLMES, A. B. The photovoltaic response in poly(p-phenylene vinylene) thin-film devices. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 6, n. 7, p. 1379-1394, 1994.

43 ANTONIADIS, H.; HSIEH, B. R.; ABKOWITZ, M. A.; JENEKHE, S. A.; STOLKA, M. Photovoltaic and photoconductive properties of aluminum/poly(p-phenylene vinylene) interfaces. **Synthetic Metals**, v. 62, n. 3, p. 265-271, 1994.

44 KANETO, K.; TAKASHIMA, W. Fabrication and characteristics of Schottky diodes based on regioregular poly(3-hexylthiophene)/Al junction. **Current Applied Physics**, v. 1, n. 4-5, p. 355-361, 2001.

45 XIE, Z.; BURLAKOV, V. M.; HENRY, B. M.; KIROV, K. R.; SMITH, H. E.; GROVENOR, C. R. M.; ASSENDER, H. E.; BRIGGS, G. A. D.; KANO, M.; TSUKAHARA, Y. Intensity-dependent relaxation of photoconductivity in nanocrystalline titania thin films. **Physical Review B**, v. 73, n. 11, p. 113317, 2006.

46 ARANGO, A. C.; CARTER, S. A.; BROCK, P. J. Charge transfer in photovoltaics consisting of interpenetrating networks of conjugated polymer and TiO₂ nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 74, n. 12, p. 1698-1700, 1999.

47 COOK, S.; FURUBE, A.; KATOH, R. Analysis of the excited states of regioregular polythiophene P3HT. **Energy and Environmental Science**, v. 1, n. 2, p. 294-299, 2008.

48 PIRIS, J.; DYKSTRA, T. E.; BAKULIN, A. A.; LOOSDRECHT, P. H. M.; KNULST, W.; TRINH, M. T.; SCHINS, J. M. S.; SIEBBELES, L. D. A. Photogeneration and ultrafast dynamics of excitons and charges in P3HT/PCBM blends. **Journal of Physical Chemistry C**, v.113, n. 32, p. 14500-14506, 2009.

49 PETRITSCH, K. **Organic solar cells architectures**.2002. 159 p. Thesis (Ph. D) Technisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Technischen Universität Graz, 2002.

50 LEE, S. B.; YOSHINO, K.; PARK, J. Y.; PARK, Y. W. Extrinsic photoconductivity in poly(3-dodecylthiophene) sandwich cells. **Physical Review B**, v. 61, n. 3, p. 2151-2158, 2000.

51 McCULLOUGH, R. D.; EWBANK, P. C. Regioregular, head-to-tail coupled poly(3-alkylthiophene) and its derivatives. In: SKOTHEIM, T. A.; REYNOLDS, J. R. **Handbook of conducting polymers**. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. cap. 9, p. 225-257.

52 SCHOPF, G.; KOBMEHL, G. **Polythiophenes**: electrically conductive polymers. Berlin: Springer-Verlag, 1997.

53 WESTERLING, M.; ÖSTERBACKA, R.; STUBB, H. Recombination of long-lived photoexcitations in regioregular polyalkylthiophenes. **Physical Review B**, v. 66, n. 16, p. 165220, 2002.

54 MOZER, A.J.; SARICIFTCI, N.S. Negative electric field dependence of charge carrier drift mobility in conjugated, semiconducting polymers. **Chemical Physics Letters**, v. 389, n. 4-6, p. 438-442, 2004.

55 BARTH, S.; BÄSSLER, H.; ROST, H.; HÖRHOLD, H. H. Extrinsic and intrinsic dc photoconductivity in a conjugated polymer. **Physical Review B**, v. 56, n. 7, p. 3844-3851, 1997.

56 BREEZE, A. J.; SCHLESINGER, Z.; CARTER, S. A.; BROCK, P. J. Charge transport in TiO₂/MEH-PPV polymer photovoltaics. **Physical Review B**, v. 64, n. 12, p. 125205, 2001.

57 BARTH, S.; BÄSSLER, H. Intrinsic photoconduction in PPV-type conjugated polymers. **Physical Review Letters**, v. 79, n. 22, p. 4445-4448, 1997.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)