

INSTITUTO DE TECNOLOGIA PARA O DESENVOLVIMENTO

EDUARDO HENRIQUE DOS SANTOS ROSA

**SIMULAÇÃO DE EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO DE POTÊNCIA DE
CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS**

Curitiba

2021

EDUARDO HENRIQUE DOS SANTOS ROSA

**SIMULAÇÃO DE EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO DE POTÊNCIA DE
CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia, Área de Concentração: Tecnologia em Materiais do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, em parceria com o Instituto de Engenharia do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Desenvolvimento de Tecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Felipe Ribeiro Barrozo
Toledo

Coorientador: Prof. Dr. Edemir Luiz Kowalski

Curitiba

2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

- R788 Rosa, Eduardo Henrique dos Santos
Simulação de eficiência de conversão de potência de células solares orgânicas / Eduardo Henrique dos Santos Rosa – Curitiba, 2021.
69 p. : il. [color] : 30 cm.
- Dissertação (Mestrado profissional) – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), Instituto de Engenharia do Paraná (IEP), Programa de Pós-graduação em Desenvolvimento de Tecnologia.
- Orientador: Prof. Dr. Luiz Felipe Ribeiro Barrozo Toledo
Coorientador: Prof. Dr. Edemir Luiz Kowalski
1. Células solares. 2. Poli (3-hexiltiofeno). I. Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC). II. Instituto de Engenharia do Paraná (IEP). III. Toledo, Luiz Felipe Ribeiro Barrozo. IV. Kowalski, Edemir Luiz. V. Título.

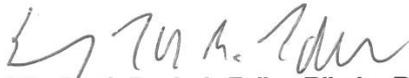
CDD: 621.31244

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585

TERMO DE APROVAÇÃO

EDUARDO HENRIQUE DOS SANTOS ROSA
SIMULAÇÃO DE EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO DE POTÊNCIA DE
CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

Trabalho de conclusão de curso aprovado como requisito para obtenção do grau de Mestre, no Mestrado Profissional do Programa de Pós-graduação em Desenvolvimento de Tecnologia, realização do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC) em parceria com o Instituto de Engenharia do Paraná (IEP), pela seguinte banca examinadora:



ORIENTADOR: Prof. Dr. Luiz Felipe Ribeiro Barrozo Toledo
Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC)



Prof.ª. Dra. Joseane Valente Gulmine
Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC)



Prof. Dr. José Pedro Mansueto Serbena
Universidade Federal do Paraná (UFPR)

Curitiba, 25 de janeiro de 2021.

Dedico este trabalho aos meus pais.

“A humildade é o primeiro degrau para a sabedoria”

São Tomás de Aquino

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade de poder desenvolver este trabalho e pela saúde durante meus estudos, possibilitando o alcance deste objetivo.

Agradeço a todos que contribuíram para a realização deste trabalho, em especial:

- Meus pais (Claudia e Marcelo), minhas irmãs (Marjorie e Maureen), sobrinho (Vicente), namorada (Vívian) e cunhado (Paolo) pelo constante apoio, momentos de descontração e pelo estímulo do estudo.
- Meu orientador Luiz Felipe e coorientador Edemir Kowalski pela atenção dada durante as orientações e paciência para sanar minhas dúvidas durante este período.
- Meu amigo e grande pesquisador Wilson que desde a graduação me incentiva a continuar no caminho da ciência com suas valiosas palavras.
- Professores do LACTEC pelo conhecimento entregue durante as aulas.
- Colegas de mestrado pela ajuda e troca de conhecimento e informações.

RESUMO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um simulador de eficiência de conversão de potência para células solares orgânicas, utilizando um modelo matemático óptico disponível na literatura baseado no cálculo de matriz de transferência. É possível verificar todo o formalismo matemático para a simulação de eficiência de conversão de potência, a partir do modelo óptico utilizado que leva em consideração o índice de refração complexo dos materiais para a simulação do campo elétrico óptico do sistema. O simulador fornece a possibilidade de otimizar a espessura das camadas do dispositivo simulado para atingir a melhor eficiência dentro da estrutura selecionada. Além da eficiência de conversão de potência simulada, o modelo óptico possibilita que o simulador forneça as informações de distribuição da intensidade do campo elétrico no dispositivo, a quantidade de luz absorvida pelas camadas e reflexão total da luz no dispositivo.

Palavras-chave: Células solares orgânicas, simulação óptica, P3HT:PCBM, simulação numérica.

ABSTRACT

This work presents the development of a power conversion efficiency simulator for organic solar cells, using an optical mathematical model available in the literature based on the calculation of the transfer matrix. It is possible to verify all the mathematical formalism for the simulation of power conversion efficiency, from the optical model used that considers the complex refractive index of the materials for the system's optical electric field calculation. The simulator provides the possibility to optimize the thickness of the simulated layers to achieve the best efficiency within the selected structure. In addition to the simulated power conversion efficiency, the optical model allows the simulator to provide information such as distribution of the intensity of the electric field in the device, the amount of light absorbed by the layers and total reflection of light in the device.

Keywords: Organic solar cells, optical simulation, P3HT: PCBM, numerical simulation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - PROGRESSO DA EFICIÊNCIA ENERGÉTICA EM CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS.....	15
FIGURA 2 – ESPECTROS DE MASSA AR	19
FIGURA 3 - VARIAÇÃO DA INTENSIDADE LUMINOSA PELO COMPRIMENTO DE ONDA.....	20
FIGURA 4 - DOPAGEM TIPO P E TIPO N DO SILICIO	23
FIGURA 5 - CADEIAS POLIMÉRICAS, (A) POLIETILENO E (B) CLORETO DE POLIVINILA.....	24
FIGURA 6 - EXEMPLOS DE CADEIAS DE POLÍMEROS CONJUGADOS, (A) POLIACETILENO, (B) POLITIOFENO, (C) POLIFLUORENO	25
FIGURA 7 - HIBRIDIZAÇÃO DO CARBONO.....	25
FIGURA 8 - LIGAÇÃO DUPLA EM DOIS ÁTOMOS DE CARBONO COM HIBRIDIZAÇÃO SP ²	26
FIGURA 9 – NÍVEIS ENERGÉTICOS DOS ORBITAIS LIGANTES E ANTILIGANTES	27
FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO DO HOMO E DO LUMO	27
FIGURA 11 - TRANSPORTE DE CARGAS.....	29
FIGURA 12 - ESTRUTURAS DE OSCS. (A) MONOCAMADA. (B) BICAMADA. (C) HETEROJUNÇÃO.....	30
FIGURA 13 - NÍVEIS ENERGÉTICOS EM UM DISPOSITIVO MONOCAMADA (A) E BICAMADA (B).....	31
FIGURA 14 - ESTRUTURA QUÍMICA DO FULERENO C ₆₀	32
FIGURA 15 - ESTRUTURA HETEROJUNÇÃO DE VOLUME	32
FIGURA 16 - ESTRUTURA QUÍMICA DA CAMADA ATIVA (P3HT:PCBM) DAS CÉLULAS SOLARES SIMULADAS. P3HT (A) PCBM (B)	33
FIGURA 17 - EXEMPLO DE ESTRUTURA DE UMA OSC COM CAMADA TAMPÃO (PEDOT:PSS)	34
FIGURA 18 - ESTRUTURA QUÍMICA DO PEDOT:PSS.....	34
FIGURA 19 - COMPORTAMENTO DE UM FEIXE DE LUZ AO ENTRAR EM CONTATO COM UM MATERIAL.....	35
FIGURA 20 - CONFIGURAÇÃO DE UM DISPOSITIVO COM M CAMADAS (FILMES FINOS) DE ESPESSURA D. CADA CAMADA POSSUI UM CAMPO ELÉTRICO COM	

DIREÇÃO POSITIVA E NEGATIVA EM RELAÇÃO AO EIXO X ($E + (x)$ E $E - (x)$)	38
FIGURA 21 - COMPARAÇÃO DA CURVA CARACTERÍSTICA $J \times V$, HIPOTÉTICA, DE UM DISPOSITIVO NO ESCURO E SOB ILUMINAÇÃO	43
FIGURA 22 - INTERFACE PARA INSERÇÃO DE PARÂMETROS ELÉTRICOS NO SIMULADOR	45
FIGURA 23 - SELEÇÃO DE MATERIAIS E ALTERAÇÃO DA ESPESSURA DAS CAMADAS	46
FIGURA 24 – TELA DE OTIMIZAÇÃO AVANÇADA ONDE ESTÁ SENDO VARIADA A ESPESSURA DAS CAMADAS 4 E 5	47
FIGURA 25 - ACOMPANHAMENTO EM TEMPO REAL DA OTIMIZAÇÃO	48
FIGURA 26 - FLUXOGRAMA - SIMULAÇÃO SIMPLES (A) E OTIMIZAÇÃO AVANÇADA (B)	49
FIGURA 27 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DA CÉLULA SOLAR ORGÂNICA SIMULADA	51
FIGURA 28 - PARÂMETROS ELÉTRICOS ALCANÇADOS PELO DISPOSITIVO CONSTRUÍDO NO ESTUDO 2	53
FIGURA 29 - ÍNDICE DE REFRAÇÃO COMPLEXO DA CAMADA ATIVA (P3HT:PCBM) POR COMPRIMENTO DE ONDA. N = ÍNDICE DE REFRAÇÃO; K = COEFICIENTE DE EXTINÇÃO	54
FIGURA 30 - LUZ ABSORVIDA PARA CADA ESPESSURA DE CAMADA ATIVA DO ESTUDO 1 POR COMPRIMENTO DE ONDA	55
FIGURA 31 - COMPARAÇÃO DE RESULTADOS REAIS E SIMULADOS PARA O ESTUDO 1	55
FIGURA 32 - LUZ ABSORVIDA PARA A CAMADA ATIVA DO ESTUDO 2	56
FIGURA 33 - OTIMIZAÇÃO DA CAMADA ATIVA COM VARIAÇÃO DE 30 – 110 NM	57
FIGURA 34 - INTENSIDADE DE LUZ ABSORVIDA E REFLETIDA PELO DISPOSITIVO COM CAMADA ATIVA DE 86 NM	58
FIGURA 35 - OTIMIZAÇÃO DA CAMADA ATIVA COM VARIAÇÃO DE 35 – 300 NM	59
FIGURA 36 – INTENSIDADE DE LUZ ABSORVIDA E REFLETIDA PELO DISPOSITIVO COM CAMADA ATIVA DE 300 NM	59

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - GERAÇÕES DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.....	22
TABELA 2 - COMPARAÇÃO DE PÂMETROS ELÉTRICOS DE ACORDO COM A VARIÇÃO DA ESPESSURA DA CAMADA ATIVA (P3HT:PCBM).....	52
TABELA 3 - ESTRUTURA DAS OSCS COSTRUÍDAS NO ESTUDO 1	52
TABELA 4 - ESTRUTURA DA OSC COSTRUÍDA NO ESTUDO 2.....	53
TABELA 5 - COMPARAÇÃO DE RESULTADOS REAIS E SIMULADOS PARA O ESTUDO 2	56

LISTA DE SIGLAS

AM	– Massa ar (<i>Air mass</i>)
BHJ	– Heterojução de volume (<i>Bulk heterojunction</i>)
E_{gap}	– Banda de energia proibida (<i>Band gap</i>)
E_{F}	– Energia de Fermi
eV	– Elétron-volt
FTO	– Óxido de estanho dopado com flúor (<i>Tin Oxide doped with Fluorine</i>)
ITO	– Óxido de índio-estanho (<i>Indium tin oxide</i>)
TO	– Óxido de estanho (<i>Tin Oxide</i>)
HOMO	– Orbital molecular ocupado de mais alta energia (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
LUMO	– Orbital molecular desocupado de mais baixa energia (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
OSC	– Células solares orgânicas (<i>Organic solar cell</i>)
PCBM	– Fenil-C60 butirato de metila
PEDOT	– Poli(3,4-etileno dioxitiofeno)
PSS	– Poli(4-estireno sulfonado)
P3HT	– Poli(3-hexiltiofeno)
R	– Distância entre os estados eletrônicos
W	– Distância energética dos estados eletrônicos
$h\nu$	– Energia do fóton
η_{A}	– Eficiência de absorção
η_{ED}	– Eficiência de difusão de éxcitons
η_{CT}	– Eficiência de transporte de carga
η_{CC}	– Eficiência de coleta de carga
e	– Elétron

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	CONTEXTO	14
1.2	OBJETIVOS	15
1.3	JUSTIFICATIVA	16
1.4	ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1	ENERGIA SOLAR	19
2.2	CÉLULAS SOLARES - HISTÓRICO	20
2.3	CÉLULAS SOLARES	21
2.3.1	DISPOSITIVOS FOTOVOLTAÍCOS INORGÂNICOS	22
2.3.2	DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS	23
2.4	POLÍMEROS CONJUGADOS	24
2.5	GERAÇÃO DE CARGAS LIVRES E TRANSPORTE DE CARGAS	28
2.6	ESTRUTURA DE UMA CÉLULA SOLAR ORGÂNICA	29
2.6.1	ESTRUTURAS BICAMADA	30
2.6.2	ESTRUTURAS HETEROJUNÇÃO DE VOLUME	32
2.6.3	CAMADAS TAMPÃO	33
2.7	CONCEITOS ÓPTICOS	35
2.8	MODELO ÓPTICO	36
2.9	CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES	43
3	MATERIAIS E MÉTODO	45
3.1	MATERIAIS	45
3.2	MÉTODO	49
4	COMPARAÇÃO ENTRE RESULTADOS REAIS E SIMULADOS	51
4.1	ESTUDO 1	51
4.2	ESTUDO 2	52

4.3	SIMULAÇÕES.....	53
4.3.1	SIMULAÇÃO – ESTUDO 1.....	54
4.3.2	SIMULAÇÃO – ESTUDO 2.....	56
5	OTIMIZAÇÃO DA ESPESSURA DA CAMADA ATIVA.....	57
5.1	OTIMIZAÇÃO – ESTUDO 1.....	57
5.2	OTIMIZAÇÃO – ESTUDO 2.....	58
6	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	61
	REFERÊNCIAS	62
	ANEXO 1 – MELHORES EFICIÊNCIAS ALCANÇADAS POR CÉLULAS SOLARES.....	69

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO

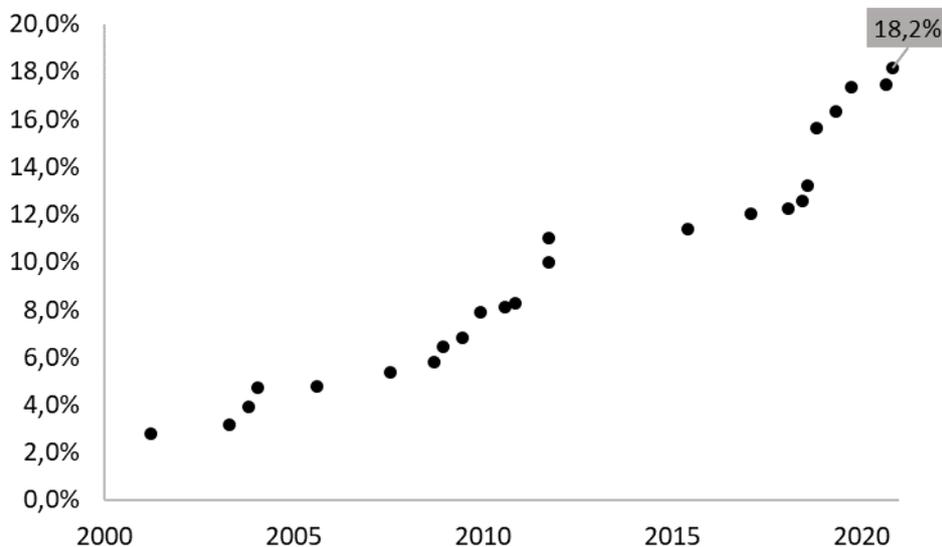
A utilização de combustíveis fósseis para geração de energia elétrica ao longo dos anos contribuiu para os crescentes indicativos de degradação ambiental, Bogdanov (2019, p. 1077). Os malefícios causados pela utilização de fontes poluentes demandam pesquisas para a utilização de novas fontes alternativas e renováveis de produção de eletricidade além da otimização das tecnologias já existentes. Trabalhos com este foco têm obtido destaque no mundo, recebendo apoio da comunidade científica, nas políticas públicas e até mesmo recebendo benefícios fiscais (LEWIS, 2016, p. aad1920).

Um exemplo de fonte renovável de produção de eletricidade é a fotovoltaica através da utilização de células solares. Dispositivos fotovoltaicos são muito atrativos devido à utilização da radiação solar para gerar energia elétrica, sendo a energia solar um recurso natural, livre e abundante. Para quantificar a magnitude do poder energético que o Sol proporciona para a Terra, Carvalho (2010, p. 192–203) comenta que em uma hora do dia, o Sol nos fornece energia suficiente para suprir as necessidades humanas durante um ano. É inegável que a energia solar deve ser mais explorada e para isso é necessário obter grandes avanços na ciência e tecnologia a fim de desenvolver dispositivos fotovoltaicos com um melhor rendimento para que se aproveite ainda mais esse potencial energético, além de contribuir para a diminuição no uso de fontes poluentes para geração de eletricidade.

As células solares podem ser divididas em 3 gerações. A primeira e segunda gerações utilizam materiais inorgânicos como camada ativa e são as mais utilizadas para uso comercial. A terceira geração, foco deste trabalho, se concentra no estudo de células solares orgânicas, que vem sendo amplamente estudada e alcança bons resultados em laboratório. Um comparativo mais amplo das três gerações é apresentado na seção 2.3. As células solares orgânicas mais avançadas já alcançam eficiência na ordem de 18% em laboratório, como visto na FIGURA 1 onde é ilustrado o avanço da eficiência das células solares orgânicas ao longo do tempo, de acordo com os dados fornecidos pelo National Renewable Energy Laboratory (NREL, 2020). O progresso alcançado na eficiência desses dispositivos nos últimos anos aliado ao seu conjunto avantajado de propriedades optoeletrônicas justifica as massivas

pesquisas para otimização dessa classe de células solares. Como comentado por Liu et al (2020, p. 272-275), características como flexibilidade e leveza são um exemplo das boas propriedades que as células solares orgânicas podem alcançar.

FIGURA 1 - PROGRESSO DA EFICIÊNCIA ENERGÉTICA EM CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS



FONTE: Adaptado de NREL (2020).

O gráfico completo do progresso de eficiência ao longo do tempo é apresentado no ANEXO 1.

Com o avanço da tecnologia de dispositivos fotovoltaicos, pesquisas voltadas à criação de ferramentas que auxiliem os pesquisadores no desenvolvimento de novos dispositivos possuem importância significativa. Pesquisas nesta área auxiliam para a utilização de métodos matemáticos e computadorizados para simulações de novos dispositivos. As simulações proporcionam uma forma de aperfeiçoar as tecnologias existentes no que tange o seu desempenho (LI, et al, 2012, p. 320-340). Lewis (2016, p. aad1920) ainda comenta que projetos de pesquisa e desenvolvimento nesta área contribuem para a criação de materiais “ultraleves, flexíveis, robustos e eficientes”.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é desenvolver um programa de computador que simule a eficiência de conversão de potência de células solares orgânicas e otimize o

resultado de eficiência a partir dos parâmetros elétricos e físicos dos materiais selecionados para compor a estrutura simulada. Tendo como objetivos específicos:

- Introduzir um modelo óptico no simulador para simulação do campo elétrico do dispositivo;
- Inserção de uma base de dados no programa que contenha as propriedades dos materiais que compõe a estrutura das células solares orgânicas;
- Comparar os resultados obtidos no simulador com valores disponíveis na literatura para validação de resultados.

1.3 JUSTIFICATIVA

A utilização de simulações computacionais para o desenvolvimento de células solares orgânicas é uma importante ferramenta para o auxílio na criação de novos dispositivos, norteando o comportamento da célula solar que se deseja construir. Simuladores contribuem para tornar o processo de criação de novos dispositivos fotovoltaicos mais viáveis economicamente, podendo fornecer alternativas à utilização de materiais pouco eficientes do ponto de vista energético. A simulação computadorizada possibilita a otimização de dispositivos sem custos adicionais como em experimentos de otimização de tentativa e erro. Desta forma, a utilização de simuladores contribui de forma expressiva para que ocorra grandes avanços científicos. Como comentado por Kim et al (2016, p.1095-1102), a habilidade de simular o desempenho de dispositivos a partir da modelagem computacional auxilia na otimização e na análise do comportamento destes dispositivos.

Li et al (2012, p. 320-340) comentam que apesar de as células solares orgânicas, também chamadas de OSCs (*organic solar cells*), já alcançarem uma eficiência energética com valores acima de 10% em laboratório, é comum que em muitos experimentos essa eficiência não ultrapasse 5%. Existem muitos fatores que limitam a eficiência desses dispositivos que vão desde a qualidade dos polímeros utilizados para a camada ativa e dos métodos de síntese das camadas até a falta da utilização de ferramentas computacionais que auxiliem os pesquisadores durante o projeto destes dispositivos.

Existem modelos matemáticos ópticos e elétricos para simular a performance de células solares. O modelo elétrico de circuitos equivalente (JAIN, KAPOOR, 2005, p. 197-205) utiliza a função W de Lambert para simulação das características elétricas

de uma célula solar, simulando a curva $J-V$ a partir do cálculo dos parâmetros de tensão de circuito aberto (V_{oc}) e densidade de corrente (J_{sc}), entretanto, como comentado por Agnihotri et al (2017, p. 314), esse modelo não leva em consideração diretamente os parâmetros físicos das células solares. Outros modelos como o modelo cinético de Monte Carlo (*kinetic* Monte Carlo - kMC) (WATKINS, WALKER, VERSCHOOR, 2005) simulam a morfologia microscópica da célula, como relatado por Neupane et al (2017, p.128-137), mas demandam um grande esforço computacional para serem utilizados. O modelo matemático óptico desenvolvido por Petterson et al (1999, p. 487-496) utiliza o método de matriz de transferência a partir das características físicas das camadas da célula solar simulada, utilizando o índice de refração complexo dos materiais, e vem sendo utilizado com frequência para modelagem de células solares.

O presente trabalho utiliza o modelo matemático óptico desenvolvido por Petterson et al (1999, p. 487-496) para a simulação da eficiência de células solares orgânicas e busca fornecer uma ferramenta computacional capaz de auxiliar os pesquisadores, direcionando a performance de OSCs que se deseja construir em laboratório.

1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O capítulo a seguir trata da fundamentação teórica. Neste capítulo são apresentados fatos históricos de relevância para o estudo de células solares, seguido pela apresentação das diferentes gerações de células solares bem como um comparativo entre elas. Este capítulo trata desde o detalhamento das estruturas de camada ativa de células solares orgânicas, passando pela explicação de como um polímero conjugado contribui para a geração de cargas livres até a apresentação do modelo matemático utilizado para simulação do campo elétrico óptico da célula solar orgânica simulada.

O terceiro capítulo trata dos materiais e métodos utilizados durante o desenvolvimento do trabalho. Neste capítulo é apresentado o simulador e suas funções.

O quarto capítulo detalha como foi feita a comparação de resultados reais e simulados para a validação do simulador, apresentando os dois trabalhos presentes na literatura que foram escolhidos para esta comparação.

No quinto capítulo é possível verificar a otimização das células solares orgânicas simuladas, a partir da variação da espessura da camada ativa.

O sexto capítulo apresenta as conclusões dos resultados alcançados bem como uma sugestão para trabalhos futuros.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

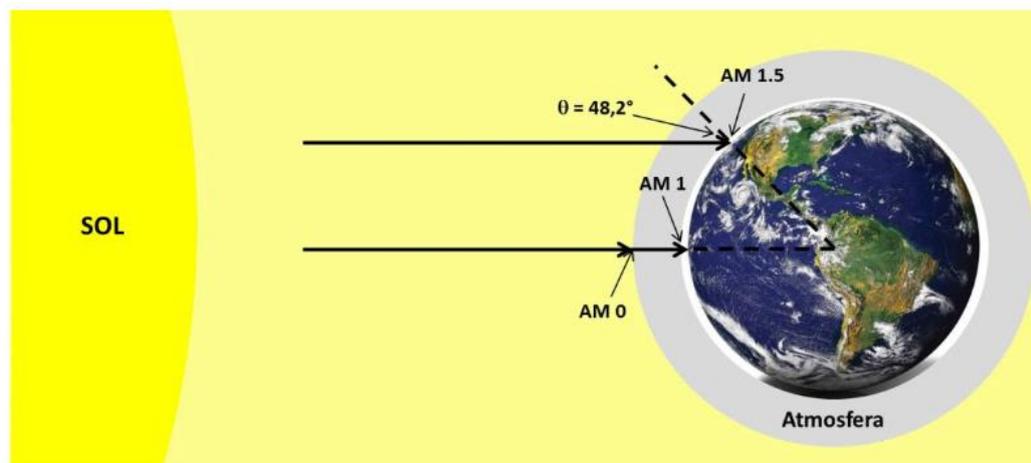
2.1 ENERGIA SOLAR

O Sol fornece para a terra uma grande quantidade de energia de forma constante e é de interesse da comunidade científica fazer proveito deste poder energético. Isto se deve principalmente pelo fato de a energia solar ser uma fonte ilimitada e sem custos para ser captada, (SHAIKH, 2017, p. 1884-1889).

Os fótons emitidos pelo sol são absorvidos pelas células solares que necessitam da energia emitida pelo astro para gerar energia elétrica. Como forma de padronizar a intensidade luminosa nos testes em células solares, é utilizado o espectro chamado de massa ar (*Air mass* – AM x) sendo x a razão entre a distância do Sol até o ponto avaliado e o menor caminho que a luz do Sol pode percorrer quando está no zênite. Conforme pode ser visto na FIGURA 2, podem ser definidos diferentes espectros AM que dependem da direção que a luz incide sobre a terra, sendo o AM 0 quando a radiação não atinge a atmosfera da terra, AM 1 quando a radiação solar adentra a atmosfera da terra com incidência direta e AM 1.5 quando a radiação atinge a terra com um ângulo de $48,2^\circ$.

Para este trabalho foi utilizado o espectro AM 1.5 que é o espectro padrão para caracterização de células solares e que possui uma intensidade luminosa (I_0) de 100 mW/cm^2 , (COUTINHO, 2015, p. 44).

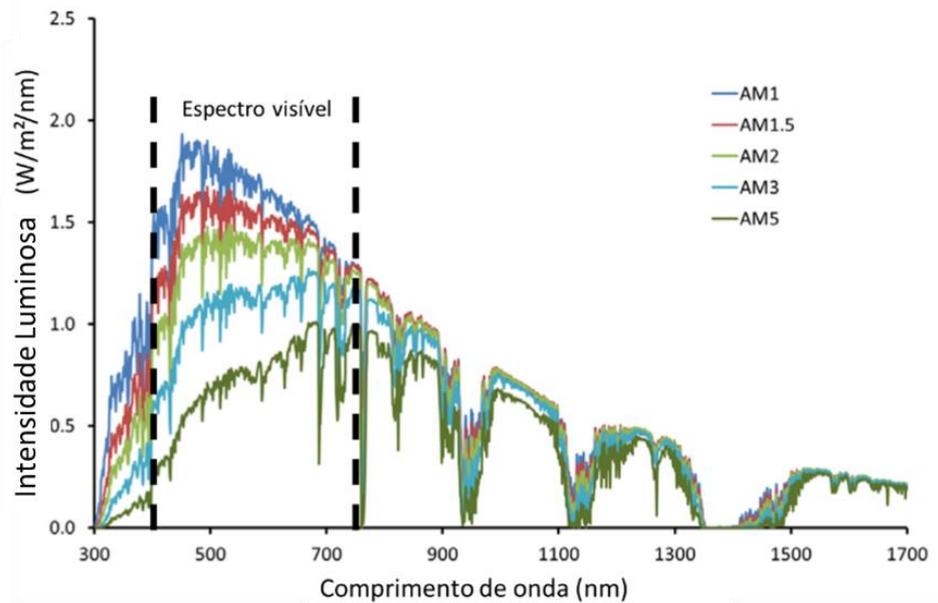
FIGURA 2 – ESPECTROS DE MASSA AR



FONTE: HOFF (2017).

A FIGURA 3 apresenta o espectro de irradiância pelo comprimento de onda (λ) da luz para diferentes espectros AM.

FIGURA 3 - VARIAÇÃO DA INTENSIDADE LUMINOSA PELO COMPRIMENTO DE ONDA



FONTE: Adaptado de EELES (2016).

As maiores emissões do espectro variam em uma faixa de comprimento de onda de 400 a 750 nm, ou seja, no espectro de luz visível, (YAMAMOTO, 2014, p.23). Portanto, é de interesse utilizar como camada ativa (camada absorvedora de luz) em OSCs, polímeros conjugados que absorvam luz neste intervalo de comprimento de onda.

2.2 CÉLULAS SOLARES - HISTÓRICO

A descoberta do efeito fotovoltaico por Becquerel em 1839, a partir da observação da diferença de potencial de um eletrodo exposto à luz em uma solução condutora, foi o marco inicial dos estudos para células solares. Após este grande feito, Albert Einstein em 1905, explicou o efeito fotoelétrico em sua publicação “On the Quantum Theory of Radiation”, sendo este fato determinante para a ciência como um todo. Fraas (2014, p. 1-11) comenta outros fatos históricos de grande relevância para os estudos de células solares, como:

- O desenvolvimento de uma célula solar em 1883 por Charles Fritts, que possuía uma eficiência abaixo de 1%;
- Desenvolvimento da teoria de bandas por Bloch em 1928;
- Desenvolvimento da teoria de semicondutores em 1931 por Wilson;
- Criação de células solares para fins espaciais em 1950;

- Criação de células solares de silício com junção p-n em 1958;
- Em 1960 foi criada uma célula solar com eficiência de 14% pela empresa Hoffman Electronics;

Outro fato marcante ocorreu em 1986 quando o pesquisador Tang utilizou pela primeira vez dois materiais orgânicos como camada ativa em uma célula solar, (TANG, 1986, p. 183-185).

2.3 CÉLULAS SOLARES

Para diferenciar as características e evoluções de cada classe de células solares, é possível dividir esses dispositivos fotovoltaicos em 3 gerações, sendo objeto de estudo deste trabalho as células solares orgânicas classificadas como de 3ª geração.

A primeira e segunda gerações são as células solares baseadas em materiais inorgânicos. A primeira geração é composta por células solares baseadas em silício (Si) e são atualmente responsáveis pela maior parcela da produção de células solares, (SHARMA, JAIN, SHARMA, 2015, p. 1145-1155). Lewis (2016, p. aad1920), apresenta dados de 2013 onde as células solares à base de silício representaram 90% da produção mundial de dispositivos fotovoltaicos daquele ano. Células solares baseadas em silício já alcançam eficiências na ordem de 26% em laboratório (NREL, 2020) e apresentam boa eficiência para uso comercial, em torno de 15%-20% (Raphael, et al, 2018, p.61-74). Podem ser produzidas em larga escala, entretanto é uma tecnologia cara devido ao alto grau de pureza que se deve alcançar no Silício, processo este que demanda muita energia para ocorrer, (ZOU et al, 2019, p. 5772).

A segunda geração é conhecida como filmes finos inorgânicos. São células solares baseadas em silício amorfo (Si-a), Cobre-Índio-Gálio-Selênio (CIGS) e Telureto de cádmio (CdTe). Com esta geração foi possível criar dispositivos fotovoltaicos mais finos e flexíveis. Entretanto, possuem baixa eficiência quando comparadas com a geração anterior. Em laboratório, a segunda geração alcança eficiência na ordem de 23% (NREL, 2020).

A terceira geração é a mais promissora até então devido à suas propriedades optoeletrônicas e estão sendo amplamente estudadas para viabilizar sua produção em larga escala. São compostas por células solares orgânicas, baseadas em perovskitas, nano cristais, sensibilizadas por corantes e híbridas orgânico-inorgânico

(SAHLI et al, 2018, p.820-826). Atualmente a terceira geração já alcança eficiência de 29% em laboratório com as células solares baseadas em perovskita (NREL, 2020).

TABELA 1 - GERAÇÕES DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

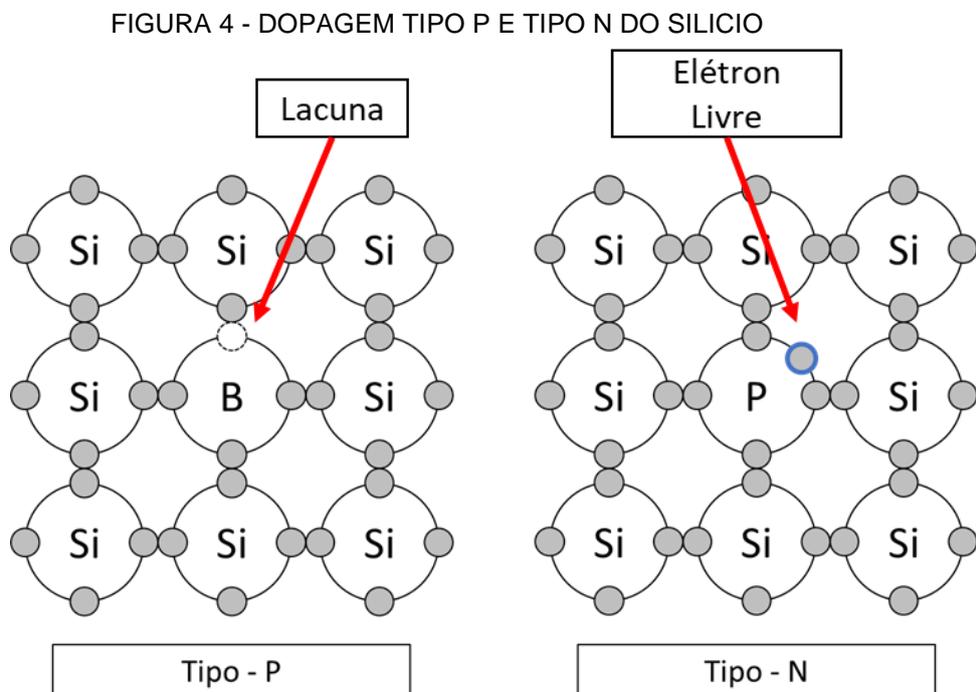
Gerações de células solares	Camada ativa	Principais características
1°	- Si cristalino;	- Possibilitam produção em larga escala; - Rígidas; Custo alto de produção; - Boa eficiência para uso comercial;
2°	- Si amorfo (Si-a); - Cobre-índio-Gálio-Selênio (CIGS); - Telureto de cádmio (CdTe);	- Possibilitam produção em larga escala; - Rígidas ou Flexíveis; - Filmes finos;
3°	- Polímeros conjugados (OSCs); - Híbridas orgânico-inorgânico; - Perovskita; - Sensibilizadas por corantes; - Nano cristais;	- Custo reduzido de produção; - Flexíveis; - Transparentes; Leveza; Necessitam de estudos para viabilizar sua produção em larga escala;

FONTE: O autor (2020).

2.3.1 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAÍCOS INORGÂNICOS

Dispositivos fotovoltaicos inorgânicos utilizam dois semicondutores dopados como camada ativa. A dopagem, ilustrada na FIGURA 4, tem o objetivo de modificar as propriedades eletrônicas dos materiais. Assim como nos diodos, as células solares inorgânicas necessitam de semicondutores tipo-p, semicondutor com uma lacuna a ser preenchida, e semicondutores tipo-n, semicondutor com um elétron livre em sua banda de valência. No caso da dopagem do silício, são acrescentadas impurezas com átomos trivalentes ou pentavalentes, ou seja, átomos com 3 ou 5 elétrons em sua camada de valência, respectivamente, para fornecer ao material dopado propriedades semicondutoras de forma específica. O silício, possui 4 elétrons na banda de valência. Caso ele seja dopado com impurezas trivalentes, como o boro (B), por exemplo, ele

ficará com uma lacuna a ser preenchida em sua última camada, o que o tornará um cristal chamado de tipo-p com característica de receber elétrons. Caso o Si seja dopado com átomos pentavalentes, como o fósforo (P), irá existir um elétron livre, tornando-se um cristal tipo-n com característica de doar elétrons. O contato físico de um semiconductor tipo-p com um tipo-n cria a chamada junção p-n. Na junção p-n ocorre a formação da zona de depleção onde os elétrons no cristal tipo-n mais próximos à junção preenchem as lacunas presentes no cristal tipo-p próximas à junção. Ao receber estímulo de fótons, os elétrons presentes na zona de depleção saltam para o cristal tipo-n formando um ciclo de dissociação e recombinação de cargas, gerando corrente elétrica no dispositivo.



FONTE: O autor (2020).

2.3.2 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS

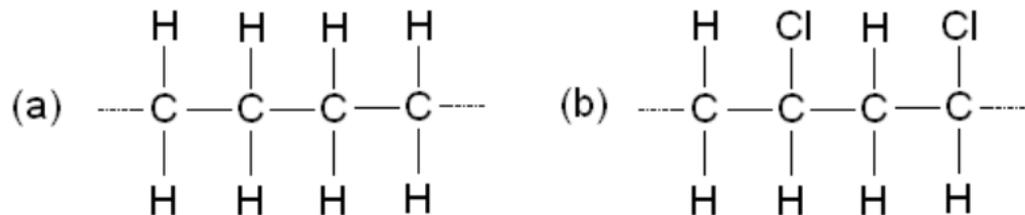
Estudos de otimização de dispositivos fotovoltaicos envolvem mudanças na estrutura física, como variações de espessura, nos materiais e na estrutura da camada ativa, além de diferentes métodos de síntese dos materiais, como forma de se obter uma boa relação entre custo de produção e o aumento de eficiência de conversão de potência (η), que é a eficiência de conversão da energia solar absorvida pelo dispositivo fotovoltaico em energia elétrica.

Com o avanço das pesquisas, foi constatado um grande potencial na utilização de polímeros conjugados, um semiconductor orgânico, para uso em camada ativa de células solares. Os motivos para o grande potencial do uso dessa classe de polímeros como camada ativa de células solares é que a utilização de semicondutores orgânicos fornece um custo reduzido de produção Bagher (2014, p.53-58), proporciona a criação de dispositivos fotovoltaicos flexíveis Liang et al (2014, p.67-86) e ainda podem apresentar transparência Battersby (2019, p. 7-10; Husain et al, 2018, p.779-791).

2.4 POLÍMEROS CONJUGADOS

Os polímeros são macromoléculas com estruturas repetitivas em sua composição, denominadas meros. Simples mudanças estruturais na cadeia polimérica fazem com que ocorram mudanças significativas nas características do polímero. Silva (2009, p.10), exemplifica esta afirmação com dois polímeros, o polietileno e o cloreto de polivinila, conhecido pelo nome de PVC. Ao se substituir o átomo de hidrogênio por um de cloro em cada mero (FIGURA 5), obtêm-se polímeros com características diferentes. Neste exemplo, uma das mudanças que ocorre é na densidade desses materiais.

FIGURA 5 - CADEIAS POLIMÉRICAS, (A) POLIETILENO E (B) CLORETO DE POLIVINILA



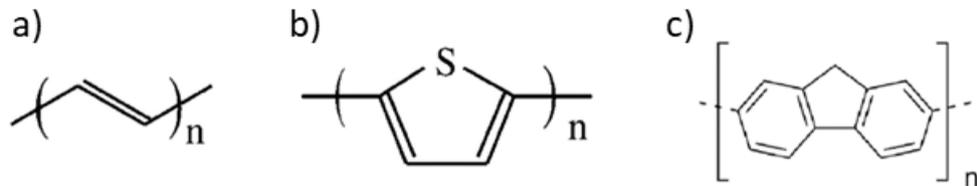
FONTE: SILVA (2009).

Em 1977, Hideki Shirakawa e sua equipe de pesquisadores descobriram que polímeros poderiam apresentar características semicondutoras quando doparam com iodo o polímero poliacetileno. Fato este que resultou no prêmio Nobel de Química no ano 2000. Polímeros com esta característica são denominados de polímeros condutores e são da classe dos polímeros conjugados (SILVA, 2016, p.7).

Os polímeros conjugados têm como característica ligações duplas (contendo uma ligação π e uma ligação σ) alternadas entre átomos de carbono, como visto na

FIGURA 6. É este tipo de polímero que é utilizado como camada ativa em uma célula solar orgânica.

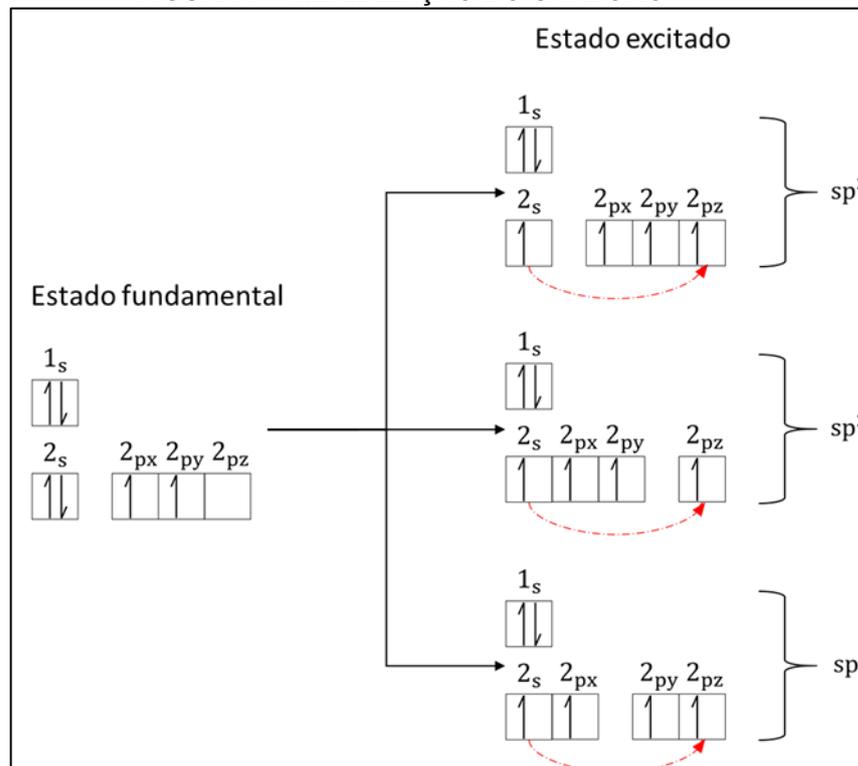
FIGURA 6 - EXEMPLOS DE CADEIAS DE POLÍMEROS CONJUGADOS, (A) POLIACETILENO, (B) POLITIOFENO, (C) POLIFLUORENO



FONTE: Adaptado de LIMA (2016).

O átomo de carbono possui em seu estado fundamental a seguinte distribuição eletrônica: $1s^2 2s^2 2p^2$, sendo que possui 4 elétrons em sua última camada (camada de valência). A acomodação de um elétron da camada 2s na camada 2p, após um recebimento externo de energia (estado excitado), cria orbitais híbridos em um processo chamado de hibridização do carbono, (NODARI, 2005, p.12). A FIGURA 7 ilustra as três formas distintas de hibridização, são elas: sp , sp^2 e sp^3 .

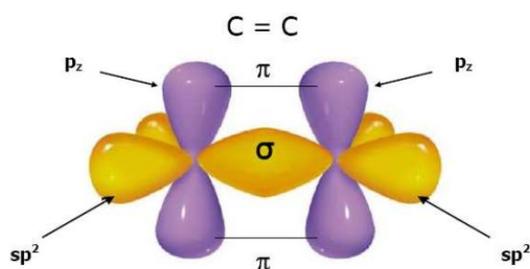
FIGURA 7 - HIBRIDIZAÇÃO DO CARBONO



FONTE: O autor (2020).

Para polímeros orgânicos conjugados a configuração que possui menor energia é a sp^2 (YAMAMOTO, 2014, p.24), nesta configuração os átomos de carbono possuem 3 elétrons da camada de valência em orbitais sp^2 fazendo ligações σ e o elétron restante da camada de valência em um orbital p_z , perpendicular ao plano que acomoda os orbitais sp^2 . Quando ocorre a ligação de dois átomos de carbono com hibridização sp^2 , o orbital p_z de cada átomo de carbono se sobrepõe formando uma ligação π , conforme pode ser visto na FIGURA 8. Silva (2009, p. 11) comenta que o fato de haver essa ligação π fornece ao polímero conjugado a característica de semicondutor.

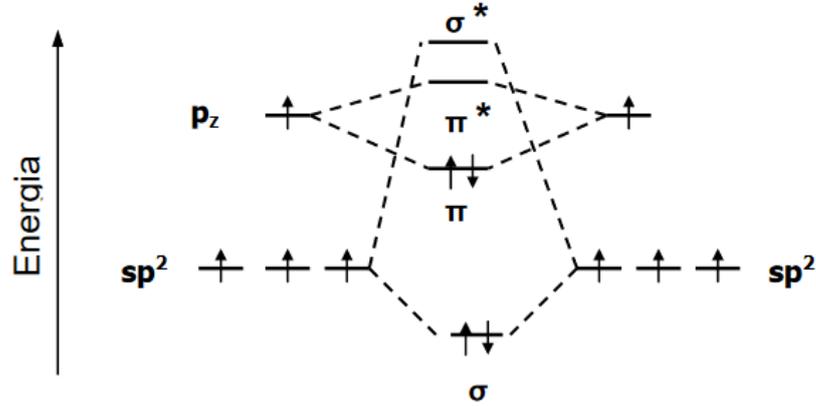
FIGURA 8 - LIGAÇÃO DUPLA EM DOIS ÁTOMOS DE CARBONO COM HIBRIDIZAÇÃO sp^2



FONTE: SILVA (2009).

Simas (2010, p.19) comenta que a sobreposição dos orbitais p_z , em seu estado fundamental, gera orbitais moleculares ocupados, chamados de ligantes (π) e desocupados chamados de antiligantes (π^*), conforme ilustrado na FIGURA 9. A diferença de energia desses orbitais é chamada de banda proibida ou “*gap*”. O orbital π é chamado de orbital molecular ocupado de mais alta energia, também chamado de HOMO (do inglês - *Highest Occupied Molecular Orbital*) e o orbital π^* é chamado de o orbital molecular desocupado de mais baixa energia, chamado de LUMO (do inglês - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), (SILVA, 2009, p.11).

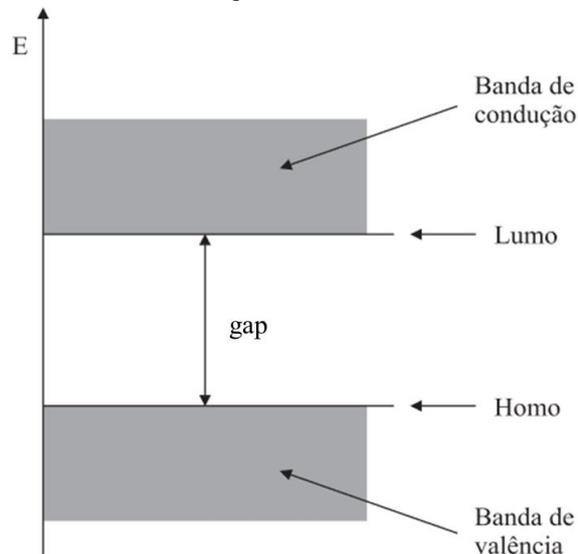
FIGURA 9 – NÍVEIS ENERGÉTICOS DOS ORBITAIS LIGANTES E ANTILIGANTES



FONTE: CANESTRARO (2010).

É possível fazer uma analogia do HOMO e do LUMO como sendo a banda de valência e a banda de condução, respectivamente, em materiais inorgânicos, como visto na FIGURA 10. Giro (2000, p.5) destaca que para grande parte dos polímeros conjugados o *gap* varia de 1,5 eV à 3 eV. Em dispositivos com mais de um material na camada ativa, a diferença entre o HOMO do doador e LUMO do aceitador é conhecida como *band gap* efetivo (E_{gap}) do semiconductor (LIANG et al, 2014, p. 67–86).

FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO DO HOMO E DO LUMO



FONTE: Adaptado de HÜMMELGEN, ROMAN, LIMA (1998).

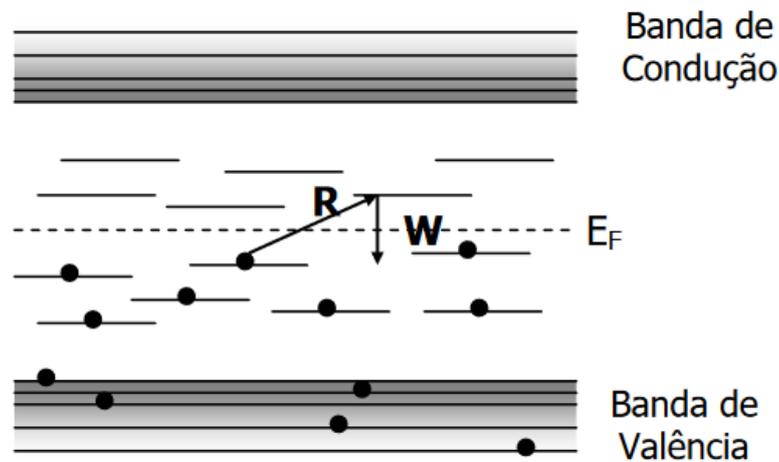
2.5 GERAÇÃO DE CARGAS LIVRES E TRANSPORTE DE CARGAS

A incidência de um fóton sobre um elétron cria um estado excitado que possibilita ao elétron ocupar um estado de maior energia. Caso a energia do fóton seja maior ou igual que o *gap* do material, ocorre a migração do elétron do HOMO para o LUMO, criando uma lacuna na região do HOMO, ou seja, a falta de um elétron. Este processo cria o par elétron-buraco, denominado éxciton.

Silva (2009, p.17) destaca que o transporte de cargas ocorre através de um mecanismo conhecido por "*hopping*" que consiste no "salto" dos elétrons que estão em um determinado estado eletrônico para outro com nível energético diferente ao do estado inicial. Para casos específicos onde os estados eletrônicos estão distribuídos de forma aleatória no *gap* dos polímeros conjugados, é possível verificar a ilustração na FIGURA 11, onde "*R*" representa a distância entre os estados eletrônicos, "*W*" é a distância energética dos estados eletrônicos, " E_F " é a energia de Fermi.

O par elétron-buraco está fortemente ligado por forças de coulomb. Após a criação do éxciton, podem ocorrer duas situações distintas: dissociação e recombinação. Caso ocorra a recombinação o elétron pode decair emitindo um fóton com energia menor à que foi absorvida ou decair sem emitir fóton, fornecendo energia ao sistema na forma de vibração molecular, como pontuado por Canestraro (2010, p. 45). No caso da dissociação, ocorre a geração de cargas livres, sendo esta última situação a responsável pela geração de corrente elétrica nos dispositivos fotovoltaicos. Para que se produza corrente elétrica no dispositivo, é necessário que o elétron excitado que está no LUMO seja rapidamente dissociado do buraco (ausência de elétron) formando uma carga móvel e desta forma seja capturado pelo eletrodo.

FIGURA 11 - TRANSPORTE DE CARGAS



FONTE: POSSAGNO (2005).

A criação de uma carga móvel com o processo de dissociação não garante que o elétron seja capturado pelo cátodo e gere corrente elétrica no dispositivo. A carga móvel pode recombinar com outras lacunas após o processo de dissociação durante seu deslocamento até o cátodo. É necessário encontrar um bom equilíbrio entre espessura da camada ativa e a geração de corrente elétrica no dispositivo. A correta espessura da camada ativa minimiza o processo de recombinação de cargas móveis geradas e garante uma boa absorção da luz.

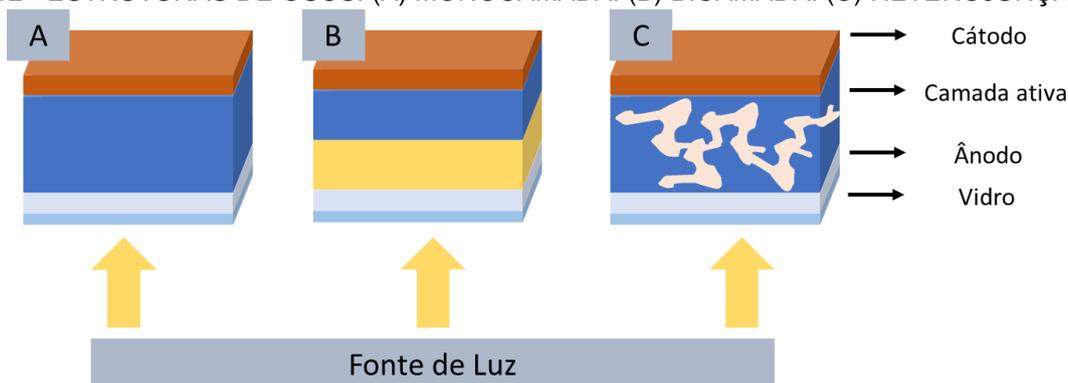
2.6 ESTRUTURA DE UMA CÉLULA SOLAR ORGÂNICA

Para o funcionamento de uma OSC é necessário pelo menos um material como camada ativa (polímero conjugado) disposto entre dois eletrodos (ânodo e cátodo). Geralmente utiliza-se vidro ou plástico em frente ao primeiro eletrodo como forma de isolar as demais camadas do ambiente externo. Os eletrodos têm como objetivo criar um campo elétrico interno no dispositivo e auxiliar na coleta de cargas. Este campo elétrico é criado a partir da diferença da função trabalho entre os eletrodos. O primeiro eletrodo (ânodo) do dispositivo deve ser transparente para que seja possível a passagem de luz até a camada ativa. Esse eletrodo possui a função de capturar os buracos (lacunas) formados no processo de criação dos éxcitons (par elétron-buraco) gerados na camada ativa. Geralmente são utilizados como ânodo o óxido de índio estanho, conhecido como ITO (do inglês - *Indium tin oxide*), óxido de estanho, chamado TO (do inglês - *Tin Oxide*) e óxido de estanho dopado com flúor,

chamado de FTO (do inglês - *Tin Oxide doped with Fluorine*), (NODARI, 2005, p.22). O segundo eletrodo (cátodo) é metálico e possui a característica de refletir a luz não absorvida na camada ativa, desta forma, aumentando as chances dessa luz ser absorvida pela camada ativa e gerar cargas livres. A principal função do segundo eletrodo é fazer a captura das cargas móveis (elétrons) geradas.

A camada ativa é responsável pela absorção da luz incidente e geração de éxcitons. Quanto à estrutura da camada ativa, é possível ter a seguinte classificação: monocamada (FIGURA 12a), apenas um material como camada ativa; bicamada (FIGURA 12b), onde dois polímeros, ou polímero/molécula, como camada ativa são superpostos e heterojunção de volume (FIGURA 12c), camada ativa na forma de uma blenda polimérica, que é o processo da mistura física de polímeros, sem que haja ligação química entre eles.

FIGURA 12 - ESTRUTURAS DE OSCS. (A) MONOCAMADA. (B) BICAMADA. (C) HETEROJUNÇÃO



FONTE: O autor (2020).

Yamamoto (2014, p.32), comenta que dispositivos com estruturas monocamada possuem baixa eficiência devido à uma alta taxa de recombinação do par elétron-buraco. Devido à baixa eficiência de dispositivos monocamada, estudos com diferentes estruturas evoluíram para se obter uma melhor eficiência de conversão de potência.

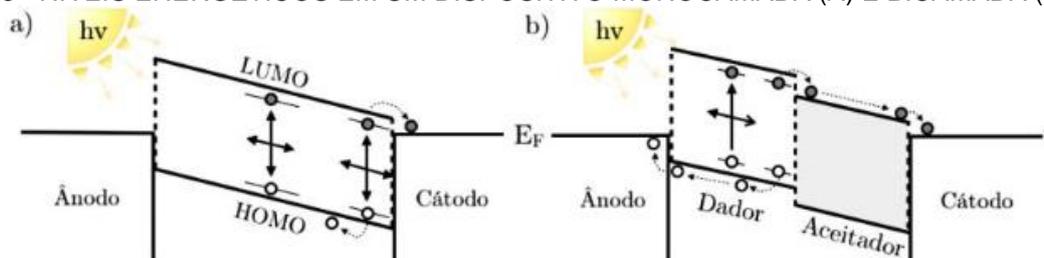
2.6.1 ESTRUTURAS BICAMADA

Quanto melhor for a morfologia para que a dissociação do par elétron-buraco ocorra, mais eficiente será o dispositivo. Como comentado na seção 2.2, a descoberta

de Tang em 1986 ao utilizar dois materiais como camada ativa trouxe uma melhora significativa no rendimento de OSCs.

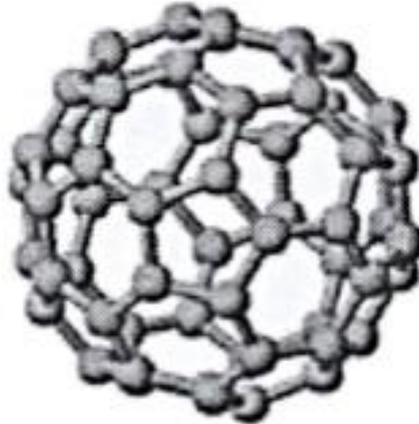
Dispositivos bicamada, como apresentado na FIGURA 12b possuem na camada ativa um material doador de elétrons e outro aceitador de elétrons. Esta disposição faz com que seja facilitada a dissociação dos éxcitons devido à diferença de eletroafinidade dos materiais (FIGURA 13), no caso, a diferença entre o LUMO do material doador e do LUMO do material aceitador. Canestraro (2010, p.67) comenta que a diferença de eletroafinidade do doador e aceitador é suficiente para superar a energia de ligação entre o par elétron buraco, tornando o processo de dissociação mais eficiente. Desta forma, os elétrons migram do material doador para o aceitador, ocorrendo a dissociação e a geração de cargas livres que podem ser capturadas pelos eletrodos.

FIGURA 13 - NÍVEIS ENERGÉTICOS EM UM DISPOSITIVO MONOCAMADA (A) E BICAMADA (B)



FONTE: BETTIOL (2014).

Uma molécula muito utilizada como camada aceitadora é a do Fulereno C_{60} , (BENATTO, 2015, p.26). Isso se deve pelo fato de o C_{60} , representado na FIGURA 14, ter boas propriedades aceitadoras devido sua eletroafinidade e pelo fato de ter uma boa aderência no polímero doador de elétrons ao ser sublimado sobre a camada doadora, (Borges, 2015, p.19).

FIGURA 14 - ESTRUTURA QUÍMICA DO FULERENO C₆₀

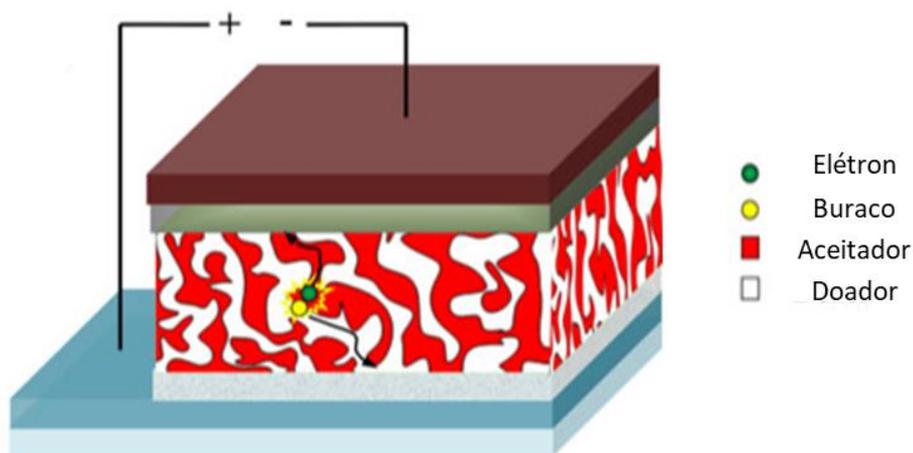
FONTE: Adaptado de NODARI (2005).

2.6.2 ESTRUTURAS HETEROJUNÇÃO DE VOLUME

A utilização de blendas poliméricas em camada ativa, utilizando polímeros com eletroafinidades adequadas, aumenta o número de interfaces entre doador e aceitador facilitando a geração de cargas livres. Este tipo de camada ativa é conhecida como heterojunção de volume, também conhecida como BHJ (do inglês, *bulk heterojunction*) e têm alcançado bons valores de eficiência de conversão de potência, (SUN, 2018, p. 1-10).

Neste trabalho será utilizada uma camada ativa com estrutura BHJ (representado na FIGURA 15) para geração de resultados.

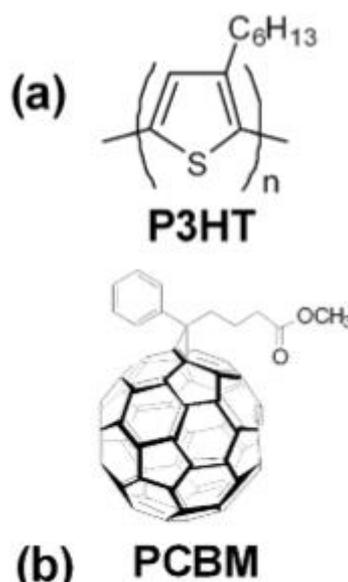
FIGURA 15 - ESTRUTURA HETEROJUNÇÃO DE VOLUME



FONTE: Adaptado de LI et al (2012).

Derivados do Fulereno C_{60} , como o PCBM (fenil-C60 butirato de metila), também possuem boas características e são amplamente utilizados como camada aceitadora de elétrons. A camada ativa das células solares simuladas neste trabalho apresenta o polímero PCBM (fenil-C60 butirato de metila) como material aceitador junto com o P3HT (poli(3-hexiltiofeno)) como material doador de elétrons, ilustrado na FIGURA 16.

FIGURA 16 - ESTRUTURA QUÍMICA DA CAMADA ATIVA (P3HT:PCBM) DAS CÉLULAS SOLARES SIMULADAS. P3HT (A) PCBM (B)

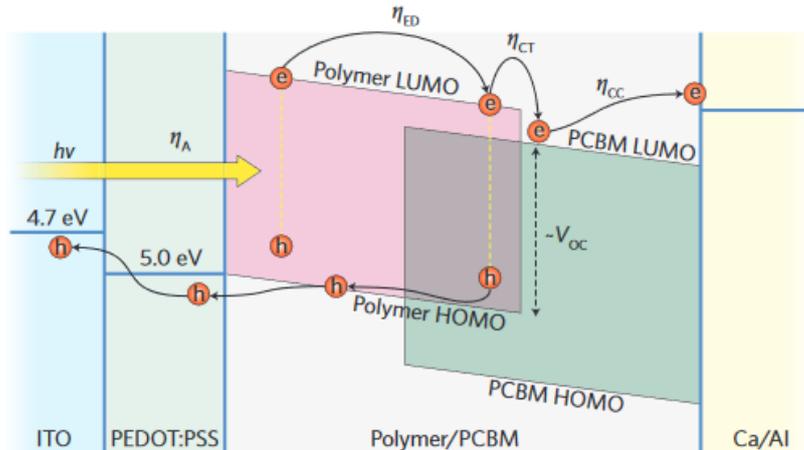


FONTE: Adaptado de CHUANG, CHIEN, CHEN (2012).

2.6.3 CAMADAS TAMPÃO

Além dos eletrodos e da camada ativa, algumas OSCs podem conter outros materiais que auxiliam no processo de geração de cargas livres, são as chamadas camadas tampão, que podem ser dispostas entre o ânodo e a camada ativa para auxílio na coleta de buracos e/ou entre a camada ativa e o cátodo para auxílio na coleta de elétrons. As camadas tampão auxiliam no processo de captura de cargas livres pela diferença de eletroafinidade entre as camadas tampão e camada ativa. Liang et al (2014, p.67-86), comentam que a utilização de camadas tampão é essencial para obter OSCs com alta eficiência. A FIGURA 17 ilustra uma OSC com camada tampão auxiliando na coleta de cargas positivas, onde: $h\nu$ = energia do fóton; η_A = eficiência de absorção; η_{ED} = eficiência de difusão de éxcitons; η_{CT} = eficiência de transporte de carga; η_{CC} = eficiência de coleta de carga; e = elétron; h = buraco.

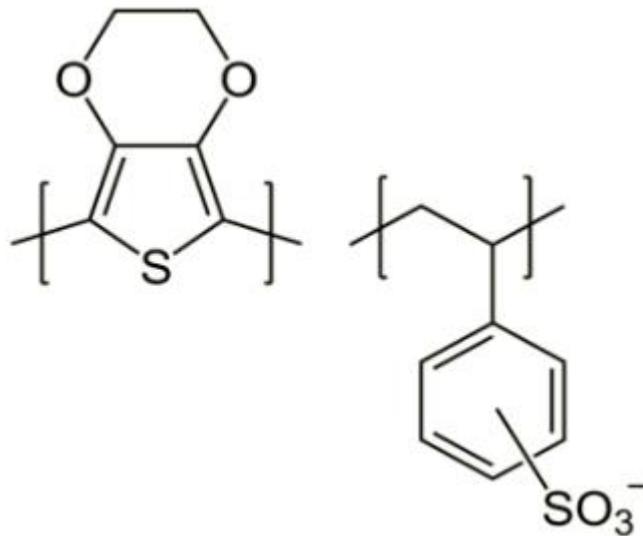
FIGURA 17 - EXEMPLO DE ESTRUTURA DE UMA OSC COM CAMADA TAMPÃO (PEDOT:PSS)



FONTE: Adaptado de LI, ZHU, YANG (2012).

Neste trabalho, a camada tampão utilizada para simulações é o polímero condutor poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poli(4-estireno sulfonado), conhecido como PEDOT:PSS, ilustrado na FIGURA 18. Este polímero é utilizado em diversas aplicações em eletrônica orgânica (TSEGHAI, 2020, p. 1-18) e possui uma alta condutividade para captura de buracos.

FIGURA 18 - ESTRUTURA QUÍMICA DO PEDOT:PSS



FONTE: TSEGHAI (2020).

2.7 CONCEITOS ÓPTICOS

Para relatar o modelo matemático óptico utilizado neste trabalho (seção 2.8), é necessário abordar alguns conceitos relacionados à óptica em materiais sólidos. Para isso, os conceitos de reflexão, propagação e transmissão da luz através da matéria tornam-se fundamentais.

Quando um feixe de luz incidente entra em contato com a superfície de um material, na ausência de absorção total da luz, parte dela pode ser refletida, parte se propaga pelo material e outra parte pode ser transmitida, conforme FIGURA 19.

FIGURA 19 - COMPORTAMENTO DE UM FEIXE DE LUZ AO ENTRAR EM CONTATO COM UM MATERIAL



FONTE: Adaptado de FOX (2001).

Fox (2001, p. 1-7), relata as particularidades dos fenômenos descritos na FIGURA 19. O fenômeno da refração demonstra a mudança de velocidade de propagação da onda ao incidir em um meio com índice de refração diferente. Após ocorrer a propagação da onda através do meio, parte desta onda pode ser absorvida pelo material e o restante ser transmitido através dele.

Para quantificar os fenômenos descritos acima, são utilizados os coeficientes ópticos dos materiais que traduzem o quanto um material pode reduzir a velocidade da luz (índice de refração), transmitir a luz (coeficiente de transmissão) e absorver a luz (coeficiente de absorção).

O índice de refração n é calculado pela razão da velocidade da luz (c) no vácuo e a velocidade da luz no meio (v) em questão:

$$n = \frac{c}{v}, \quad (1)$$

É possível descrever o índice de refração em sua forma complexa (índice de refração complexo), representado por $\tilde{\eta}$ que é descrito como o somatório das partes real (n), índice de refração, e imaginária (k) que é o coeficiente de extinção e está diretamente ligado ao coeficiente de absorção (equação 5) (Fox, 2001, p. 1-7):

$$\tilde{\eta} = n + ik, \quad (2)$$

O coeficiente de transmissão T quantifica a parcela de luz que não é refletida, descrito como:

$$T = 1 - R, \quad (3)$$

Onde R é o coeficiente de reflexão de um ambiente 1 para um ambiente 2 e é descrito como:

$$R = \left| \frac{\tilde{n}_2 - \tilde{n}_1}{\tilde{n}_2 + \tilde{n}_1} \right|^2, \quad (4)$$

O coeficiente de absorção é descrito como:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}. \quad (5)$$

2.8 MODELO ÓPTICO

O simulador computacional desenvolvido neste trabalho foi feito a partir do modelo matemático óptico desenvolvido por Pettersson et al (1999, p. 487 - 496) que simula o campo elétrico óptico do dispositivo. Este modelo matemático foi feito utilizando o método de matriz de transferência considerando a interferência da luz em todas as camadas. O método de matriz de transferência relaciona a porção de energia que atinge um determinado sistema com a porção resultante. A importância de se obter o perfil do campo elétrico óptico do dispositivo é pela relação direta que este tem com a energia dissipada, comentada mais à frente na equação 30. A descrição do modelo utiliza como base um dispositivo fotovoltaico em estrutura com m camadas

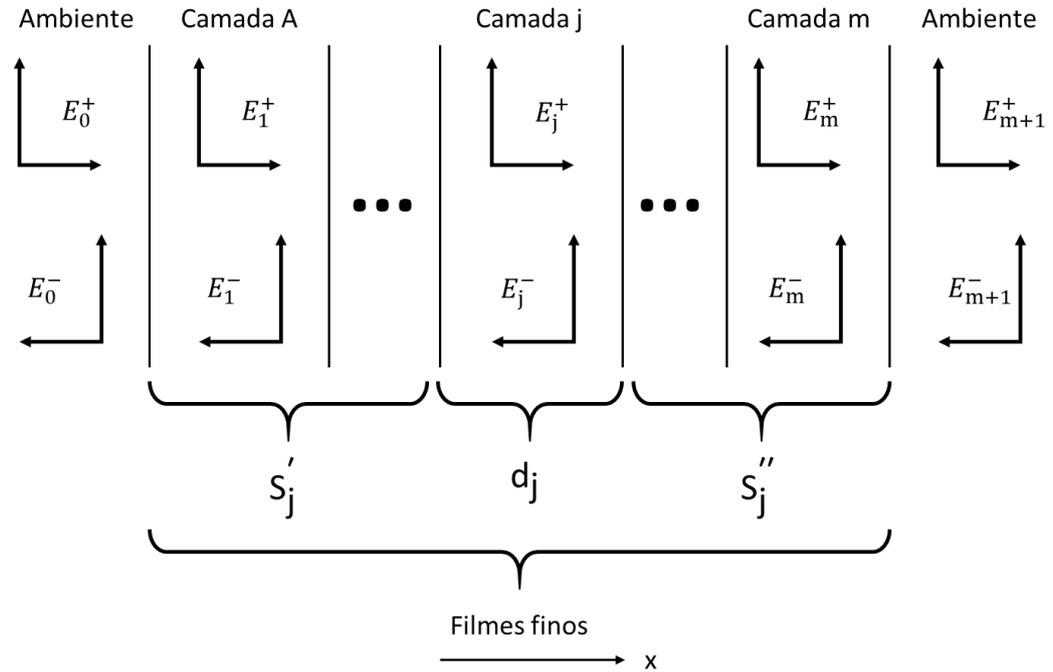
superpostas de espessura d , conforme ilustrado na FIGURA 20. Este modelo óptico tornou-se referência desde a sua publicação e tem sido utilizado em diversos trabalhos. A seguir, alguns exemplos de trabalhos que citaram o modelo óptico utilizado neste trabalho:

- CHO, et al (2020, p. 611);
- KHANAM e FOO (2019, p. 1-16);
- BENATTO (2015, p. 34);
- BERGQVIST (2015, p. 5);

O modelo toma as seguintes premissas no seu desenvolvimento, conforme relatado por Pettersson et al (1999, p. 487 - 496):

- Todas as camadas do dispositivo são consideradas isotrópicas e homogêneas, onde suas propriedades ópticas podem ser descritas através do índice de refração complexo;
- As interfaces entre camadas são planas e paralelas em relação ao comprimento de onda da luz;
- A luz incidente no dispositivo pode ser descrita por ondas planas;
- Excitons que contribuem para a fotocorrente se dissociam em portadores de carga em interfaces que atuam como locais de dissociação;
- Não ocorrem aprisionamentos de cargas no dispositivo, todas as cargas geradas contribuem para a fotocorrente.

FIGURA 20 - CONFIGURAÇÃO DE UM DISPOSITIVO COM M CAMADAS (FILMES FINOS) DE ESPESSURA D. CADA CAMADA POSSUI UM CAMPO ELÉTRICO COM DIREÇÃO POSITIVA E NEGATIVA EM RELAÇÃO AO EIXO X ($E^+(x)$ E $E^-(x)$)



FONTE: Adaptado de PETERSSON et al (1999).

Devido ao aspecto da primeira camada (vidro) anterior aos filmes finos ser diferente das demais camadas pelo fato de sua espessura ser maior que o comprimento de onda da luz visível, a transmissão através dessa camada ocorre de forma incoerente. Além deste fato, é desconsiderada a absorção da luz através do vidro por ser muito baixa. Desta forma os cálculos de reflexão e transmissão na primeira interface (ar-vidro), são feitos de maneira separada do restante das camadas, com sua espessura sendo desprezada. No cálculo de campo elétrico total (equação 26), a transmissão do campo elétrico através do vidro é utilizada para determinar o quanto de luz chegará nas demais camadas, conforme visto na equação 29. Desta forma, o cálculo da taxa de luz refletida e transmitida na interface ar-vidro é dado por, respectivamente (GRIFFITHS, 2014, p. 405):

$$R_{ar/vidro} = \left(\frac{1-n_{vidro}}{1+n_{vidro}} \right)^2, \quad (6)$$

$$T_{ar/vidro} = \frac{4*n_{vidro}}{(1+n_{vidro})^2}, \quad (7)$$

Sendo o índice de refração do ar = 1.

Os cálculos a seguir são utilizados apenas para os filmes finos. As propriedades ópticas de cada camada são descritas pelo índice de refração complexo \tilde{n} dos materiais que é utilizado para o cálculo da matriz de interface entre as camadas. A matriz de interface é dada por (PETTERSSON et al, 1999, p. 487 - 496):

$$I_{jk} = \frac{1}{t_{jk}} \begin{bmatrix} 1 & r_{jk} \\ r_{jk} & 1 \end{bmatrix}, \quad (8)$$

Onde r_{jk} e t_{jk} são os coeficientes de reflexão e transmissão, respectivamente, nas interfaces jk considerando a luz com campo elétrico perpendicular ao plano de incidência (PETTERSSON et al, 1999, p. 487 - 496):

$$r_{jk} = \frac{(\tilde{n}_j - \tilde{n}_k)}{(\tilde{n}_j + \tilde{n}_k)}, \quad (9)$$

$$t_{jk} = \frac{(2 \tilde{n}_j)}{(\tilde{n}_j + \tilde{n}_k)}, \quad (10)$$

A propagação da luz através das camadas é descrita pela matriz de fase (PETTERSSON et al, 1999, p. 487 - 496):

$$L_j = \begin{bmatrix} e^{-i\xi_j d_j} & 0 \\ 0 & e^{i\xi_j d_j} \end{bmatrix}, \quad (11)$$

$\xi_j d_j$ representa a mudança de fase da onda ao atravessar a camada j , sendo ξ_j (PETTERSSON et al, 1999, p. 487 - 496):

$$\xi_j = \frac{2\pi}{\lambda} q_j, \quad (12)$$

Sendo q_j :

$$q_j = \tilde{n}_j \cos \phi_j, \quad (13)$$

Onde n_0 e ϕ_j , são respectivamente: índice de refração no ambiente transparente e o ângulo de refração na camada j .

O modelo demonstra que o campo elétrico óptico em cada ponto do sistema pode ser descrito em duas componentes, uma componente de campo elétrico positiva em relação ao eixo x e outra negativa (PETTERSSON et al, 1999, p. 487 - 496):

$$E_j(x) = E_j^+(x) + E_j^-(x), \quad (14)$$

Relacionando o campo elétrico no ambiente com o campo elétrico nas camadas do dispositivo, temos a matriz total do sistema (PETTERSSON et al, 1999, p. 487 - 496):

$$\begin{bmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{bmatrix} = S \begin{bmatrix} E_{m+1}^+ \\ E_{m+1}^- \end{bmatrix}, \quad (15)$$

Utilizando as equações 7 e 11, podemos descrever a matriz de espalhamento como sendo (PETTERSSON et al, 1999, p. 487 - 496):

$$S = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} = \left(\prod_{u=1}^m I_{(u-1)u} L_u \right) I_{m(m+1)}, \quad (16)$$

Para o cálculo de campo elétrico interno na camada j é possível dividir o sistema em duas partes, onde S'_j representa a porção anterior à camada j e S''_j a porção após a camada j , como visto na FIGURA 20. Desta forma a matriz de espalhamento, que considera o campo elétrico da onda eletromagnética se propagando no dispositivo, pode ser descrita como (PETTERSSON et al, 1999, p. 487 - 496):

$$S = S'_j L_j S''_j, \quad (17)$$

Onde:

$$S'_j = \begin{bmatrix} S'_{j11} & S'_{j12} \\ S'_{j21} & S'_{j22} \end{bmatrix} = \left(\prod_{u=1}^{j-1} I_{(u-1)u} L_u \right) I_{(j-1)j}, \quad (18)$$

$$S''_j = \begin{bmatrix} S''_{j11} & S''_{j12} \\ S''_{j21} & S''_{j22} \end{bmatrix} = \left(\prod_{u=j+1}^m I_{(u-1)u} L_u \right) I_{m(m+1)}, \quad (19)$$

Onde $\begin{bmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{bmatrix} = S_j' \begin{bmatrix} E_j'^+ \\ E_j'^- \end{bmatrix}$ e $\begin{bmatrix} E_j''^+ \\ E_j''^- \end{bmatrix} = S_j'' \begin{bmatrix} E_{m+1}^+ \\ E_{m+1}^- \end{bmatrix}$. Desta forma, utilizando os

coeficientes de reflexão e transmissão por camada em termos de matriz de elementos, é possível relacionar a onda plana incidente ao campo elétrico interno com a propagação na direção positiva (eq. 20) e negativa (eq. 21) de x na camada, para derivar o coeficiente de transferência interno (PETTERSSON et al, 1999, p. 487 - 496):

$$t_j^+ = \frac{E_j^+}{E_0^+} = \frac{t_j'}{1 - r_j' r_j'' e^{i2\xi_j d_j'}} \quad (20)$$

$$t_j^- = \frac{E_j^-}{E_0^+} = \frac{t_j' r_j'' e^{i2\xi_j d_j}}{1 - r_j' r_j'' e^{i2\xi_j d_j'}} = t_j^+ r_j'' e^{i2\xi_j d_j}, \quad (21)$$

Onde:

$$r_j' = \frac{S_{j21}'}{S_{j11}'}, \quad (22)$$

$$t_j' = \frac{1}{S_{j11}'}, \quad (23)$$

$$r_j'' = \frac{S_{j21}''}{S_{j11}''}, \quad (24)$$

$$t_j'' = \frac{1}{S_{j11}''}, \quad (25)$$

Utilizando as equações 14, 20-25, podemos descrever o campo elétrico óptico como sendo (PETTERSSON et al, 1999, p. 487 - 496):

$$E_j(x) = t_j^+ [e^{i\xi_j x} + r_j'' e^{i\xi_j (2d_j - x)}] E_0^+, \quad (26)$$

Escrevendo a equação 26 em termos de matriz de elementos, temos (PETTERSSON et al, 1999, p. 487 - 496):

$$E_j(x) = \frac{S_{j11}'' e^{-i\xi_j (d_j - x)} + S_{j21}'' e^{i\xi_j (d_j - x)}}{S_{j11}' S_{j11}'' e^{-i\xi_j d_j} + S_{j12}' S_{j21}'' e^{i\xi_j d_j}} E_0^+, \quad (27)$$

Para o cálculo de transmissão do campo elétrico através do vidro (E_0^+), que atinge os filmes finos, é necessário calcular a reflexão nos filmes finos e na interface ar/vidro para cada λ , onde são utilizados os elementos da matriz S (Benatto, 2015, p.41):

$$R(\lambda) = \left(\frac{S(2,1)}{S(1,1)} \right)^2, \quad (28)$$

$$E_0^+ = T_{vidro}(\lambda) = \frac{\left(\frac{2}{1 + n_{vidro}(\lambda)} \right)}{\sqrt{1 - R_{ar/vidro} R(\lambda)}}, \quad (29)$$

A energia dissipada do campo elétrico em um ponto ($Q_j(x)$) da estrutura é de interesse visto que para determinar a quantidade de estados excitados é necessário saber a quantidade de energia que foi absorvida pelo material (PETTERSON et al, 1999, p. 487-496). Este cálculo se aplica à camada ativa:

$$Q_j(x, \lambda) = \frac{1}{2} c \epsilon_0 \alpha_j \eta_j |E_j(x)|^2, \quad (30)$$

Onde ϵ_0 é a permissividade no vácuo, c é a velocidade da luz, α_j é o coeficiente de absorção e η_j o índice de refração. Com a equação 31 é possível determinar a taxa de geração de éxcitons para cada posição e comprimento de onda por segundo·cm³·nm na camada ativa (KOSYACHENKO, 2011, p.3):

$$G(x, \lambda) = Q_j(x, \lambda) \frac{\lambda}{hc}, \quad (31)$$

Onde h é a constante de Planck. Com G é possível calcular a densidade de corrente de curto-circuito J_{sc} , que é a corrente gerada pelo dispositivo apenas pela absorção dos fótons incidentes, sem nenhuma tensão aplicada, considerando que todos os fótons absorvidos pela camada ativa geram elétrons no dispositivo, ou seja, assumindo uma eficiência quântica interna (IQE) de 100% (KHANAM, FOO, 2019, p.3):

$$J_{sc} = \sum G(x) * q, \quad (32)$$

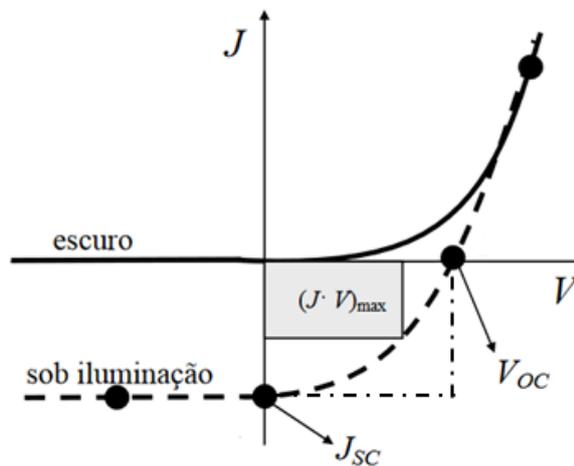
Onde q é a carga elétrica elementar.

Desta forma, o modelo óptico utilizado para simulação fornece os resultados de taxa de geração de éxcitons e de densidade de corrente curto-circuito (J_{sc}), além da distribuição do campo elétrico.

2.9 CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES

A determinação dos parâmetros elétricos de dispositivos fotovoltaicos auxilia em um melhor entendimento de seu funcionamento. Quando uma OSC é colocada sob iluminação é possível verificar sua resposta espectral e extrair alguns parâmetros, como J_{sc} (equação 29), Fator de forma (FF), e tensão de circuito aberto (V_{oc}). Estes parâmetros são retirados da curva característica $J \times V$ (densidade de corrente pela tensão aplicada), conforme visto na FIGURA 21.

FIGURA 21 - COMPARAÇÃO DA CURVA CARACTERÍSTICA $J \times V$, HIPOTÉTICA, DE UM DISPOSITIVO NO ESCURO E SOB ILUMINAÇÃO



FONTE: Adaptado de CANESTRARO (2010).

O fator de forma é a razão entre a potência máxima que o dispositivo fornece pela sua potência nominal, descrito como:

$$FF = \frac{(JV)_{max}}{V_{oc} J_{sc}} = \frac{P_{max}}{V_{oc} J_{sc}}, \quad (33)$$

Canestraro (2010, p.64) comenta que camadas ativas com espessuras muito altas fazem o papel de resistor em uma célula solar, aumentando a resistência interna do dispositivo, apresentando uma relação linear entre V_{oc} e J_{sc} . Essa situação diminui FF para 25%, limitando a eficiência do dispositivo.

Yamamoto (2014, p.36) descreve que a tensão de circuito aberto (V_{oc}), para dispositivos monocamada, é a diferença de potencial criada pelos eletrodos e, para dispositivos bicamada ou heterojunção de volume, está relacionado ao HOMO do material doador de elétrons e o LUMO do material aceitador de elétrons, descrito como:

$$V_{oc} = \frac{1}{q} (\text{HOMO}_{\text{doador}} - \text{LUMO}_{\text{aceitador}}) - 0,3, \quad (34)$$

Sendo q a carga elétrica elementar.

Utilizando as equações 32-34 é possível realizar o cálculo de eficiência de conversão de potência:

$$\eta = FF \frac{V_{oc} J_{sc}}{I_0}. \quad (35)$$

A eficiência de conversão de potência fornece a relação da potência máxima gerada pelo dispositivo pela potência incidente sobre o dispositivo.

3 MATERIAIS E MÉTODO

3.1 MATERIAIS

O simulador criado durante este trabalho é uma ferramenta com o intuito de auxiliar os pesquisadores durante a fase de projeto de células solares orgânicas, possibilitando a simulação de eficiência de conversão de potência (η) de acordo com o índice de refração complexo dos materiais que compõe a OSC simulada. O simulador trabalha a partir da inserção das espessuras de cada camada e fornece como resultado a eficiência de conversão de potência, gráficos de intensidade do campo elétrico de acordo com a posição do dispositivo, a quantidade de luz absorvida por cada material, bem como a luz refletida e a taxa de geração de éxcitons na camada ativa. O programa também fornece a opção de otimização, retornando a melhor eficiência que se pode obter para a estrutura simulada de acordo com a variação da espessura para cada uma das camadas, dentro de um intervalo de espessura pré-definido pelo usuário.

Para o desenvolvimento do simulador foi utilizada a linguagem de programação VB.NET. Para o cálculo de eficiência de conversão de potência foi necessário a criação de uma interface para a inserção dos parâmetros elétricos (FIGURA 22).

FIGURA 22 - INTERFACE PARA INSERÇÃO DE PARÂMETROS ELÉTRICOS NO SIMULADOR

Bem-vindo ao Simulador!

Selecione os parâmetros abaixo para prosseguir

Tipo de estrutura	Parâmetros elétricos	Variação do comprimento de onda	Intensidade luminosa
<input type="radio"/> Monocamada	Voc <input type="text" value="0,29"/> (Volt)	Inicial <input type="text" value="350"/> (nm)	I0 <input type="text" value="100"/> (mW/cm ²)
<input type="radio"/> Bicamada	FF <input type="text" value="1"/>	Final <input type="text" value="800"/> (nm)	
<input checked="" type="radio"/> Blenda			

Iniciar

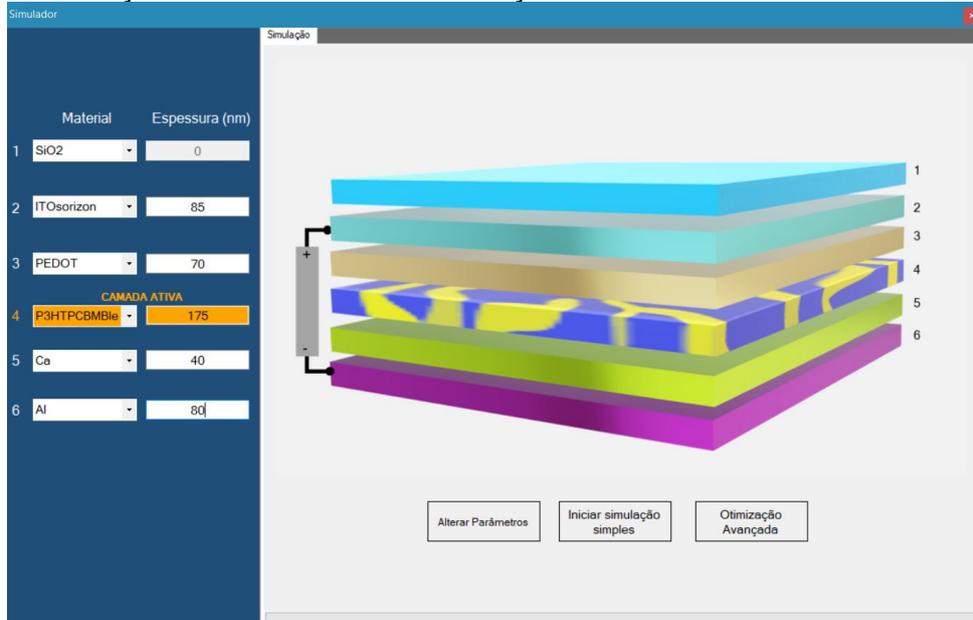
FONTE: O autor (2020).

A base de dados com os índices de refração complexo dos materiais e a base auxiliar com a energia do espectro AM 1.5 em mW/cm²nm inserida no programa é a mesma desenvolvida e disponibilizada pelo grupo de pesquisa Mcgehee (MCGEHEE GROUP, 2020). A base de dados com os índices de refração complexo dos materiais possui uma variação de varredura do comprimento de onda de 300 – 800 nm. Mesmo

com o espectro padrão AM 1.5 ter uma intensidade luminosa no valor de 100 mW/cm^2 , esse valor é utilizado no cálculo da eficiência do dispositivo (equação 35). Entretanto, é necessário a utilização da base auxiliar com o valor da intensidade luminosa para cada nm para o cálculo da quantidade de energia que foi absorvida pelo material (equação 30).

A interface principal do programa, apresentada na FIGURA 23, fornece ao usuário a possibilidade de selecionar os materiais presentes na base de dados e fazer a alteração da espessura de cada camada. Desta forma, é possível gerar a denominada “simulação simples” que fornece o resultado de eficiência de conversão de potência.

FIGURA 23 - SELEÇÃO DE MATERIAIS E ALTERAÇÃO DA ESPESSURA DAS CAMADAS



FONTE: O autor (2020).

Também é possível utilizar a opção “Otimização Avançada” onde o usuário seleciona o intervalo de variação de espessura para uma ou mais camadas e o programa retorna qual a melhor eficiência dentre todas as combinações possíveis a partir dos dados inseridos. Todas as combinações possíveis são calculadas a partir do produto cartesiano entre os vetores com o intervalo das espessuras inicial até a final.

A tela de otimização avançada é ilustrada na FIGURA 24. O passo da variação da espessura das camadas para otimização é de 1 nm. A otimização utiliza

o método de “força bruta”, onde são calculadas todas as eficiências das combinações possíveis e é retornada a maior eficiência dentre todas.

FIGURA 24 – TELA DE OTIMIZAÇÃO AVANÇADA ONDE ESTÁ SENDO VARIADA A ESPESSURA DAS CAMADAS 4 E 5.

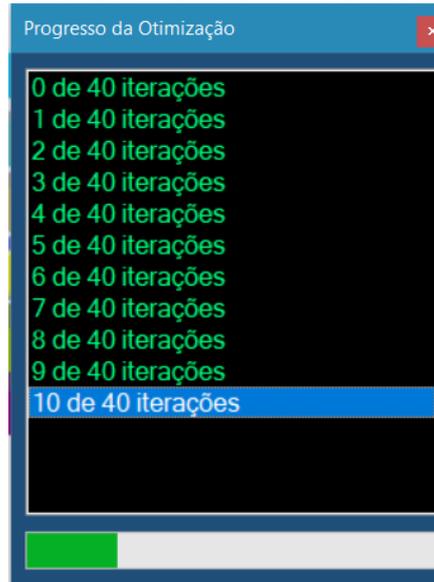
Parâmetros otimização avançada				
Espessura (nm)				
	Material	Inicial	Final	Passo da otimização
1	SiO2	0	0	1
2	ITOsorizon	85	85	
3	PEDOT	70	70	
4	P3HTPCBMBle	175	220	
5	Ca	40	80	
6	Al	80	80	

Iniciar Otimização

FONTE: O autor (2020).

Para otimizar o tempo de processamento e possibilitar a função de otimização do simulador, foi utilizado o conceito de *multithreading* na programação do código. A linguagem de programação VB.NET possui uma função dedicada para a implantação deste conceito. O uso de *multithreading* possibilita a utilização de mais de um núcleo do processador do computador para distribuir as tarefas que estão sendo executadas. Desta forma, otimizou-se o tempo levado para finalizar a função de otimização do simulador, bem como foi possível adicionar uma tela de acompanhamento em tempo real da otimização que está sendo realizada, demonstrada na FIGURA 25.

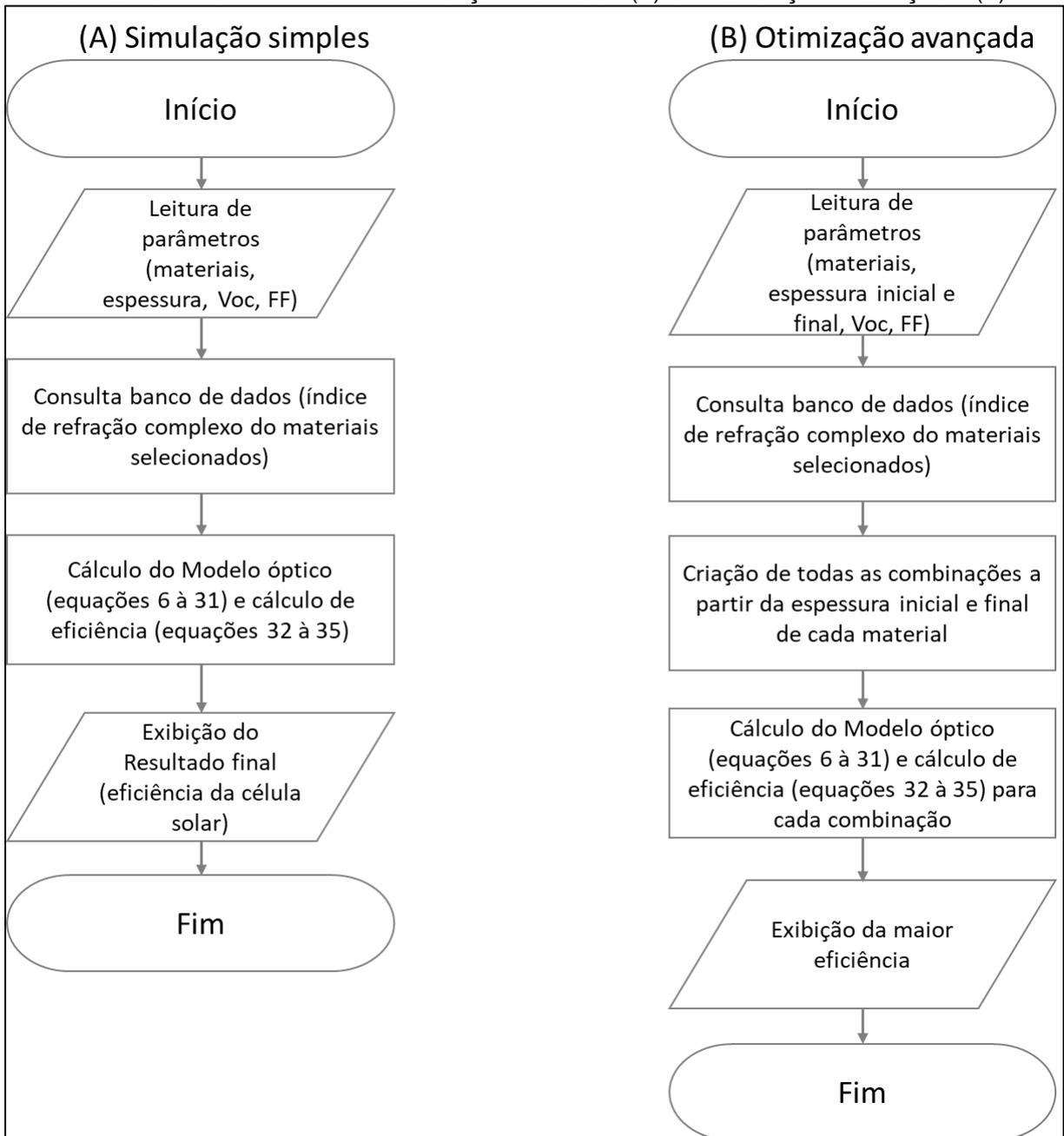
FIGURA 25 - ACOMPANHAMENTO EM TEMPO REAL DA OTIMIZAÇÃO



FONTE: O autor (2020).

O fluxograma da simulação simples e da otimização avançada é apresentado na FIGURA 26.

FIGURA 26 - FLUXOGRAMA - SIMULAÇÃO SIMPLES (A) E OTIMIZAÇÃO AVANÇADA (B)



FONTE: O autor (2020).

3.2 MÉTODO

O método utilizado para a geração de uma simulação no programa criado neste trabalho consiste nas seguintes etapas:

- Determinar os materiais que serão utilizados para cada camada, dentre os que estão na base de dados;
- Determinar a espessura de cada camada;

- Inserir parâmetros de fator de forma (FF) e tensão de circuito aberto (V_{oc}) para a camada ativa (retirados da literatura).

É possível verificar na terceira etapa descrita acima, que o programa não simula o fator de forma e a tensão de circuito aberto. Esses valores são facilmente encontrados na literatura de referências com valores similares às simulações que estão sendo feitas, como os valores encontrados no livro Organic and Hybrid Solar Cells (HUANG; HUANG, 2014, p.128 – 129). Para o cálculo de FF é necessário obter os valores de P_{max} a partir de informações do dispositivo construído, como os valores das resistências internas, por exemplo. As resistências interferem no formato da curva $J-V$ e ditam o valor de FF (HUANG; HUANG, 2014, p.128 – 129). Ao considerar a OSC simulada como uma célula solar ideal, desconsidera-se as resistências do dispositivo, fazendo com que FF seja maior do que realmente é (QI; WANG, 2013, p.8972-8982). Desta forma, na simulação são utilizados valores de FF e V_{oc} extraídos da literatura.

Uma pesquisa foi feita com o intuito de buscar trabalhos presentes na literatura que apresentassem resultados reais de OSCs construídas em laboratório. A referência escolhida da literatura deve conter os mesmos materiais presentes na base de dados do simulador para que seja possível simular a mesma estrutura no programa. O resultado da comparação entre valores simulados e reais é apresentado no próximo capítulo.

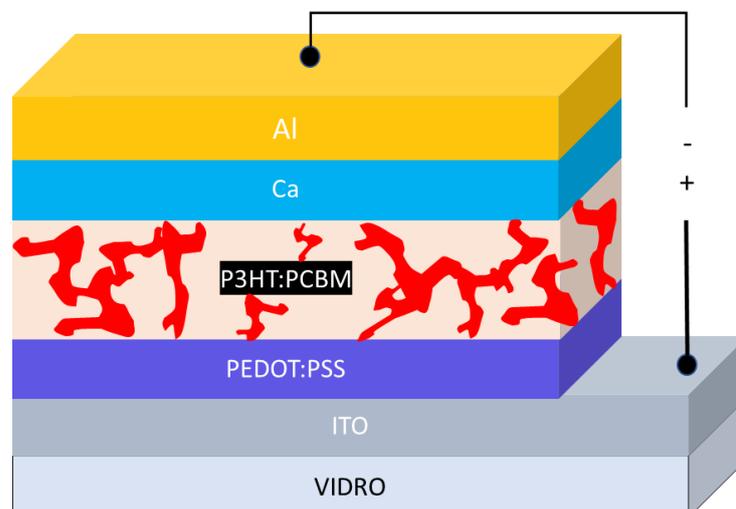
4 COMPARAÇÃO ENTRE RESULTADOS REAIS E SIMULADOS

Neste capítulo, serão comparados os resultados de eficiência de conversão de potência simulados com resultados reais. As comparações serão feitas com dois trabalhos presentes na literatura que relatam a eficiência de células solares orgânicas produzidas em laboratório.

4.1 ESTUDO 1

A primeira referência escolhida para comparação é o artigo científico de Li, et al (2005, p. 043704) que no presente trabalho é citado como “Estudo 1”. Este artigo demonstra as performances do dispositivo proposto para diferentes temperaturas de recozimento durante a produção da camada ativa (P3HT:PCBM). Além disso, é feita a comparação de eficiência para 11 variações de espessura de camada ativa do dispositivo para um tratamento térmico pós-produção à uma temperatura de recozimento de 110°C durante 10 min. A estrutura da célula solar orgânica proposta têm a seguinte configuração: ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al, conforme representação na FIGURA 27. A variação do comprimento de onda para análise da absorção da camada ativa e cálculos de simulação do campo elétrico foi de 300-800 nm, dado retirado do Estudo 1 ao apresentar a absorção da camada ativa utilizando um espectroscópio. A tabela 2 apresenta os parâmetros elétricos para cada uma das espessuras da camada ativa.

FIGURA 27 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DA CÉLULA SOLAR ORGÂNICA SIMULADA



FONTE: O autor (2020).

TABELA 2 - COMPARAÇÃO DE PÂMETROS ELÉTRICOS DE ACORDO COM A VARIAÇÃO DA ESPESSURA DA CAMADA ATIVA (P3HT:PCBM)

Espessura (nm)	η(%)	Voc (V)	FF
155	1,94	0,594	0,502
140	1,84	0,592	0,476
125	1,99	0,595	0,464
110	2,35	0,599	0,467
82	3,20	0,605	0,553
63	4,00	0,607	0,617
55	3,85	0,620	0,625
48	3,19	0,610	0,671
43	3,10	0,610	0,629
39	2,51	0,595	0,632
35	1,87	0,575	0,597

FONTE: Adaptado de LI et al (2005).

A TABELA 3 apresenta a configuração das OSCs criadas durante o Estudo 1 e que foram utilizadas para simulação e comparação de resultados.

TABELA 3 - ESTRUTURA DAS OSCS COSTRUÍDAS NO ESTUDO 1

Materiais	Espessura (nm)
ITO	150
PEDOT:PSS	30
P3HT:PCBM	35/39/43/48/55/63/82/110/125/140/155
Ca	25
Al	100

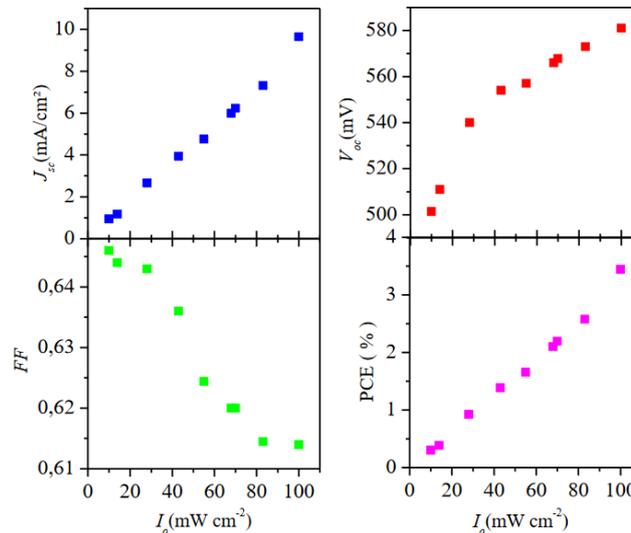
FONTE: O autor (2020).

4.2 ESTUDO 2

A segunda referência, citada neste trabalho como “Estudo 2”, escolhida para a comparação de resultados foi a tese de doutorado denominada “Análise teórico-experimental sobre mecanismos de transporte em células solares orgânicas de P3HT e PCBM” (AMORIM, 2018), onde o autor apresenta o desenvolvimento de um modelo analítico para fotocorrente de uma OSC. Neste trabalho, são apresentados os parâmetros elétricos alcançados pelo dispositivo construído bem como sua eficiência. Estes dados foram retirados dos gráficos apresentados (FIGURA 28), portanto, considerando valores aproximados para o espectro AM 1.5 ($I_0 = 100 \text{ mW/cm}^2$). Foi

assumido uma variação de 400 - 750 nm no comprimento de onda para a simulação, que é a faixa do espectro referente à luz visível, (YAMAMOTO, 2014, p.23).

FIGURA 28 - PARÂMETROS ELÉTRICOS ALCANÇADOS PELO DISPOSITIVO CONSTRUÍDO NO ESTUDO 2



FONTE: AMORIM (2018).

Desta forma, os valores utilizados para FF e V_{oc} foram, respectivamente, 0,614 e 0,58 V, que resultam em uma eficiência de aproximadamente 3,5%.

TABELA 4 - ESTRUTURA DA OSC COSTRUÍDA NO ESTUDO 2

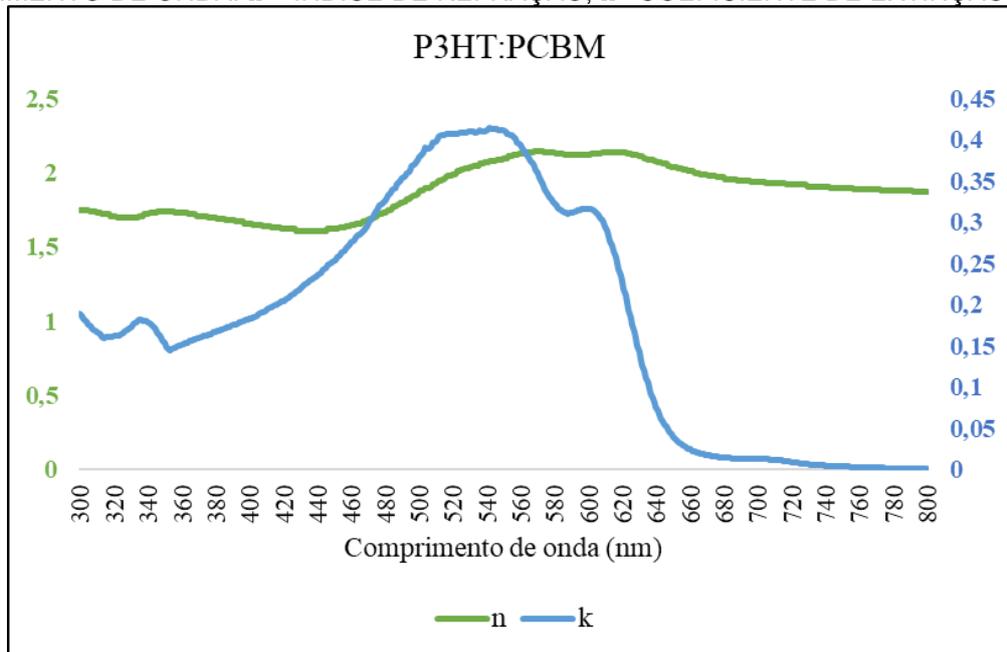
Materiais	Espessura (nm)
ITO	110
PEDOT:PSS	40
P3HT:PCBM	250
Ca	40
Al	70

FONTE: O autor (2020).

4.3 SIMULAÇÕES

Para os cálculos da simulação, foi utilizada a base de dados com o índice de refração complexo dos materiais fornecida no site do grupo Mcgehee (MCGEHEE GROUP, 2020). A FIGURA 29 apresenta os dados de índice de refração e coeficiente de extinção para a camada ativa (P3HT:PCBM) por comprimento de onda presente nesta base de dados.

FIGURA 29 - ÍNDICE DE REFRAÇÃO COMPLEXO DA CAMADA ATIVA (P3HT:PCBM) POR COMPRIMENTO DE ONDA. n = ÍNDICE DE REFRAÇÃO; k = COEFICIENTE DE EXTINÇÃO



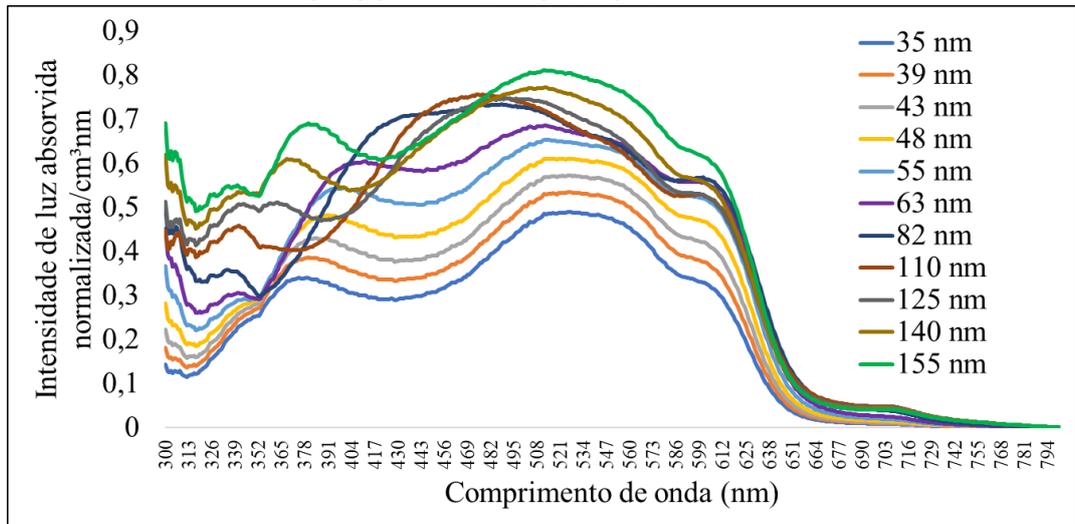
FONTE: O autor (2020).

4.3.1 SIMULAÇÃO – ESTUDO 1

Após inserir os dados do Estudo 1 no simulador, é possível comparar a intensidade de luz absorvida pela camada ativa demonstrando como a espessura influencia na absorção da luz.

A FIGURA 30 demonstra que conforme ocorre o aumento da espessura da camada ativa, maior é sua absorção, o que contribui para a produção de fotocorrente (corrente-elétrica gerada pelo efeito fotovoltaico), conseqüentemente podendo contribuir para o aumento de eficiência dos dispositivos.

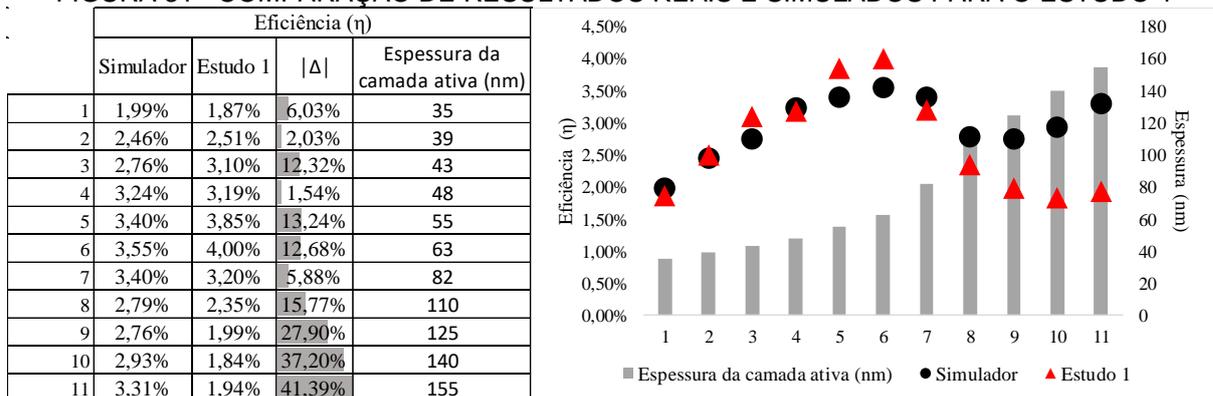
FIGURA 30 - LUZ ABSORVIDA PARA CADA ESPESSURA DE CAMADA ATIVA DO ESTUDO 1 POR COMPRIMENTO DE ONDA



FONTE: O autor (2020).

Quando comparados os resultados de eficiência das OSCs simuladas com os dados reais do Estudo 1, verifica-se que houve uma baixa variação entre os resultados para a maioria dos casos. Para as simulações com até 110 nm de camada ativa, a variação máxima entre resultado real e simulado foi de 15,77%, como visto na FIGURA 31.

FIGURA 31 - COMPARAÇÃO DE RESULTADOS REAIS E SIMULADOS PARA O ESTUDO 1



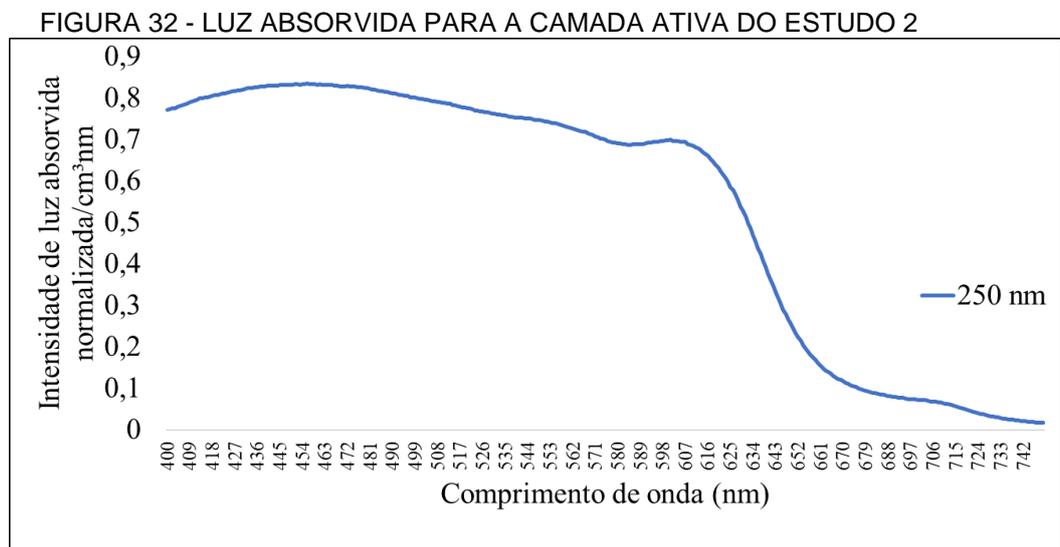
FONTE: O autor (2020).

Espessuras de camada ativa > 110 nm tiveram maiores variações entre resultados reais e simulados. O aumento da espessura da camada ativa resulta em um aumento da resistência em série da OSC, resultando em baixos valores de fator de forma e consequentemente diminuindo a eficiência do dispositivo. Isso acontece, pois, o aumento da resistência interna do dispositivo está relacionado ao aumento da

distância percorrida pelas cargas dentro da OSC. Moulé; Bonekamp; Meerholz (2006, p. 094503) também comentam que valores mais altos de espessura de camada ativa resultam na diminuição de V_{oc} pelo mesmo motivo.

4.3.2 SIMULAÇÃO – ESTUDO 2

O mesmo procedimento descrito no tópico anterior foi realizado para as simulações do estudo 2. A camada ativa (P3HT:PCBM) possui uma espessura de 250 nm. Para esta espessura, através do simulador, é possível analisar na FIGURA 32 o resultado para a luz absorvida pela camada ativa.



FONTE: O autor (2020).

A faixa do espectro de luz visível apresenta as maiores absorções para a camada ativa composta por P3HT:PCBM, como também visto na simulação 1.

Comparando o resultado obtido na simulação com o apresentado no estudo 2 verifica-se que a variação de eficiência simulada e real foi de 15,87%.

TABELA 5 - COMPARAÇÃO DE RESULTADOS REAIS E SIMULADOS PARA O ESTUDO 2

Eficiência (η)			
Simulador	Estudo 2	$ \Delta $	Espessura da camada ativa (nm)
4,16%	3,50%	15,87%	250

FONTE: O autor (2020).

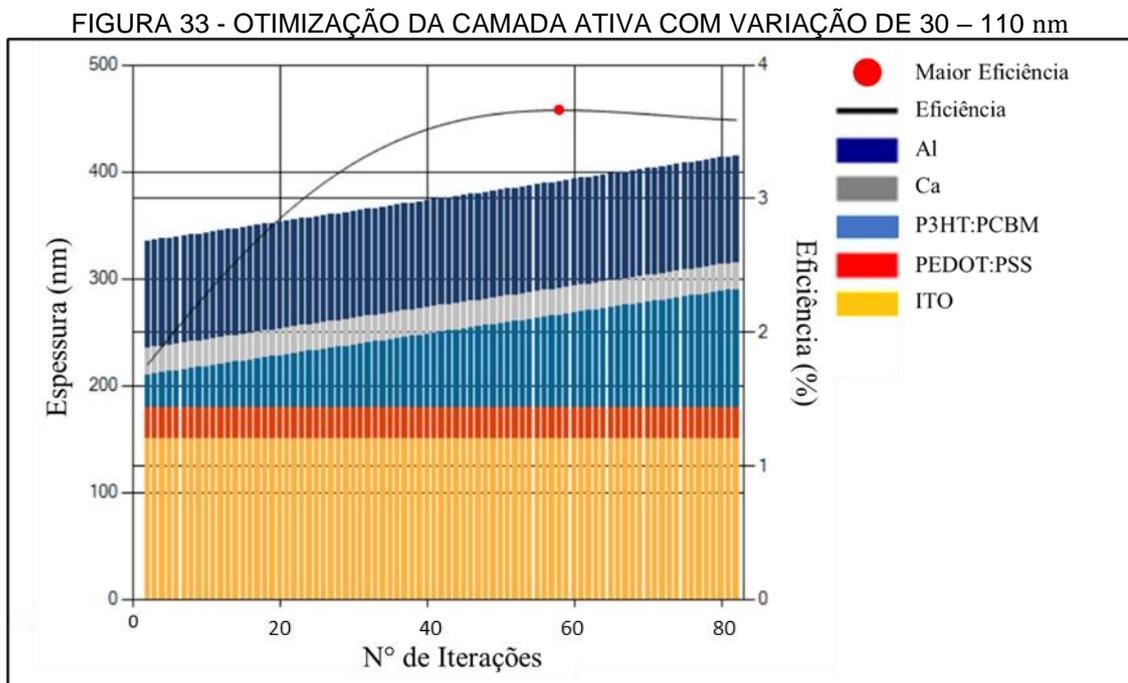
5 OTIMIZAÇÃO DA ESPESSURA DA CAMADA ATIVA

Neste capítulo, é apresentada a otimização da camada ativa dos estudos 1 e 2, considerando um intervalo pré-definido de variação para o P3HT:PCBM, no qual o simulador retornará qual a espessura gera uma maior eficiência para a OSC simulada.

5.1 OTIMIZAÇÃO – ESTUDO 1

Como visto no capítulo anterior, a variação entre resultados reais e simulados para o Estudo 1, indica que para espessuras maiores que 110 nm presentes neste trabalho foram maiores se comparadas às espessuras até 110 nm. Devido a isso, esse foi o limite máximo utilizado na faixa definida para a variação da espessura da camada ativa, de 30 nm a 110 nm.

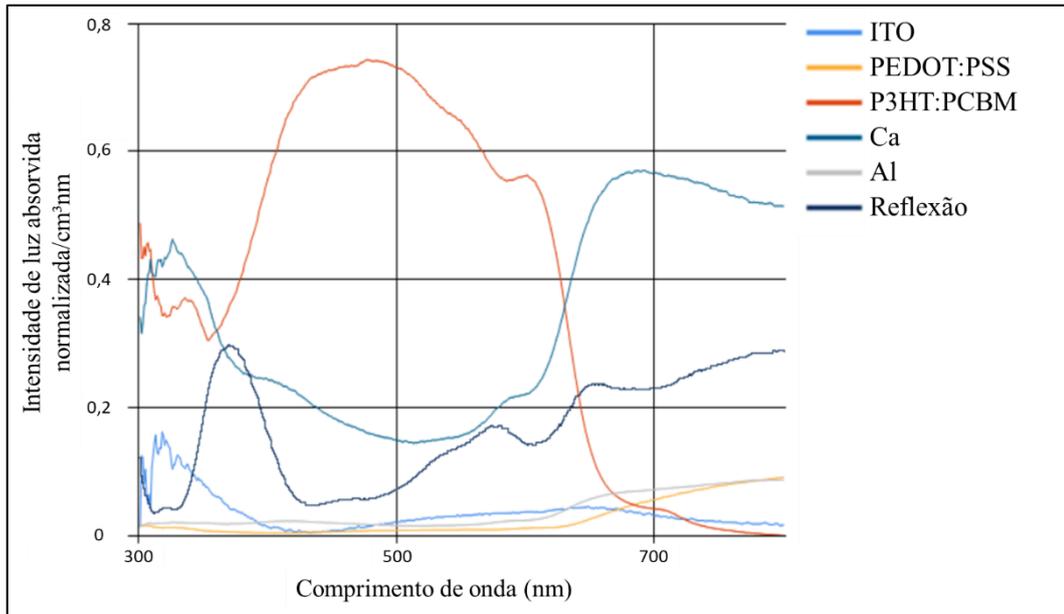
A otimização feita no estudo 1 sugere que a espessura de 86 nm retornaria uma melhor eficiência para o dispositivo simulado, conforme visto na FIGURA 33. Para valores de FF e de V_{oc} foram utilizadas a média entre os valores fornecidos no Estudo 1 para até 110 nm. Desta forma, verifica-se: $V_{oc} = 0,6$ V e $FF = 0,6$. A otimização apresentou uma eficiência de 3,67% para 86 nm de espessura da camada ativa.



FONTE: O autor (2020).

A reflexão da luz e a distribuição da absorção de luz nas camadas, para o dispositivo que apresentou maior eficiência na simulação, ou seja, com camada ativa de 86 nm, pode ser visto na FIGURA 34.

FIGURA 34 - INTENSIDADE DE LUZ ABSORVIDA E REFLETIDA PELO DISPOSITIVO COM CAMADA ATIVA DE 86 nm



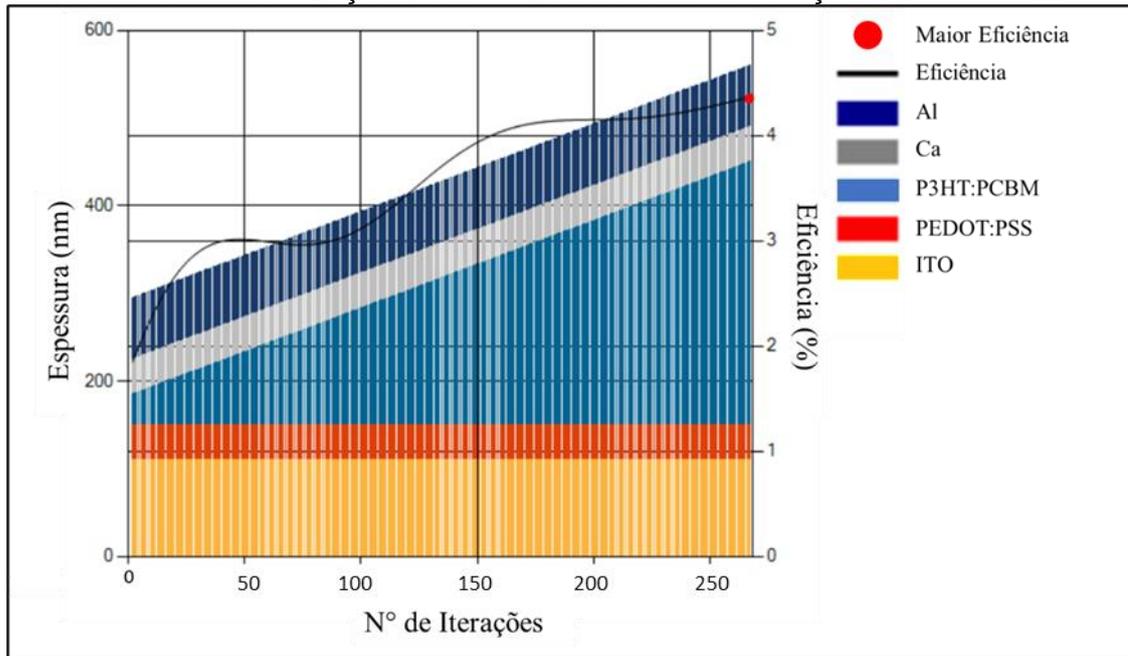
FONTE: O autor (2020).

É possível verificar como a camada ativa absorve uma quantidade de luz expressivamente maior que as demais camadas, seguido pelo cátodo que apresenta uma alta absorção, pois, diferentemente do ânodo (ITO) que apresenta baixa absorção, não é transparente.

5.2 OTIMIZAÇÃO – ESTUDO 2

Para a otimização do Estudo 2 foi escolhida a variação da camada ativa foi de 35 – 300 nm. Para os valores de FF e Voc foram utilizados os mesmos obtidos no experimento do Estudo 2 (0,614 e 0,58 V). A otimização retornou uma melhor eficiência para a camada ativa de 300 nm, com um valor de 4,36%.

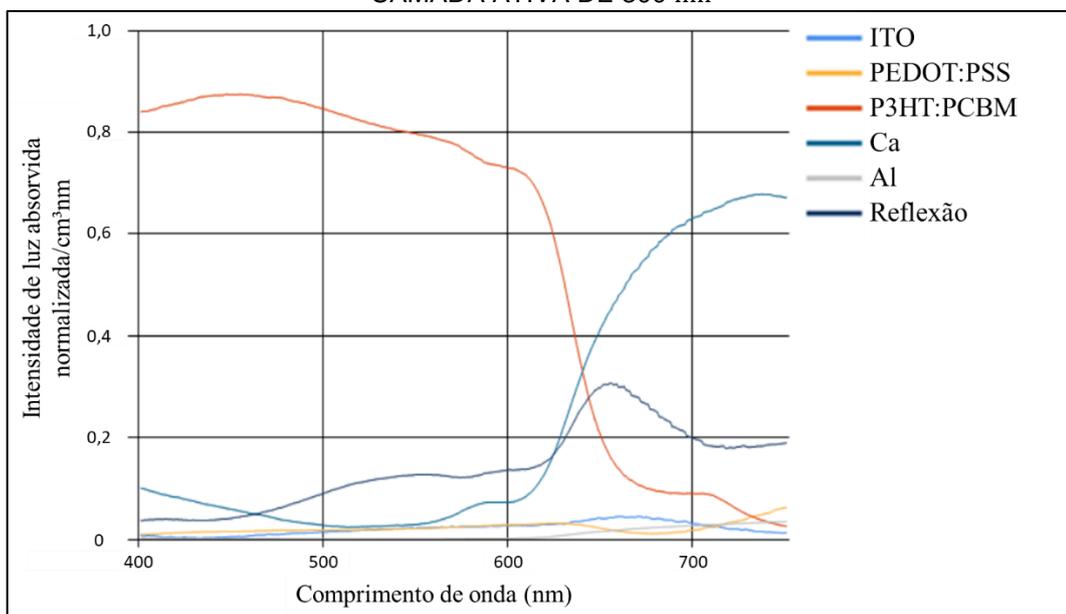
FIGURA 35 - OTIMIZAÇÃO DA CAMADA ATIVA COM VARIAÇÃO DE 35 – 300 nm



FONTE: O autor (2020).

A FIGURA 36 apresenta o comportamento das camadas no tange a absorção da luz e a reflexão total do dispositivo. Como na FIGURA 34, também é possível verificar a expressiva diferença de absorção da luz pela camada ativa, mais acentuada na otimização do estudo 2 devido à maior espessura da camada ativa em relação à otimização do estudo 1.

FIGURA 36 – INTENSIDADE DE LUZ ABSORVIDA E REFLETIDA PELO DISPOSITIVO COM CAMADA ATIVA DE 300 nm



FONTE: O autor (2020).

Durante a otimização, uma premissa adotada na simulação é considerar valores estáticos de FF para cada espessura na otimização, o que não é realidade, visto que para cada espessura esses valores variam. Isso ocorre, pois, na simulação sugerida são desconsideradas as resistências internas do dispositivo simulado. Com o aumento da espessura da camada ativa o efeito das resistências sobre a eficiência do dispositivo fica mais evidente, acrescentando uma variação maior entre resultados simulados e reais. Outro fator que pode influenciar na variação entre resultados reais e simulados são os diferentes métodos utilizados para deposição das camadas e até mesmo a origem dos polímeros utilizados para a síntese da OSC. Essas características podem variar entre os materiais presentes na base de dados e as camadas sintetizadas nos estudos 1 e 2.

6 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

O simulador desenvolvido neste trabalho apresentou valores aderentes à realidade de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, fornecendo aos pesquisadores uma ferramenta computacional capaz de nortear a performance de OSCs. A variação entre os resultados reais e simulados ocorrem devido às premissas adotadas no modelo óptico. A relação direta entre o campo elétrico óptico simulado com a eficiência de OSCs demonstra a importância que este tema possui em estudos de otimização dessa classe de dispositivos fotovoltaicos. Com este trabalho é possível verificar como a variação da espessura das camadas de uma OSC pode influenciar na eficiência destes dispositivos.

Para estudos futuros, sugere-se:

- Implantação de uma base de dados mais ampla com outros materiais e com outros métodos de síntese para que seja possível selecionar o que mais se adequa à situação de laboratório;
- Incluir na simulação parâmetros de recombinação de cargas para que a eficiência quântica interna utilizada se aproxime mais da realidade;
- Desenvolver métodos de simulação para FF de acordo com a variação da espessura da camada ativa;
- Desenvolver e implantar método que relacione o modelo óptico com as resistências internas do dispositivo.

O simulador se mostrou condizente apresentando valores aceitáveis para todas as simulações realizadas, norteadando o comportamento do dispositivo simulado com valores realistas e a implantação das melhorias sugeridas para trabalhos futuros forneceria resultados mais aderentes, além de possibilitar a simulação de uma gama maior de dispositivos.

REFERÊNCIAS

AGNIHOTRI, P; PATEL, M.; VERMA, A.; SAHU, S.; PATHAK, S.; TIWARI, S. **Advancement in simulation and modeling of organic solar cells**. Millersville: MRF, 2017.

AMORIM, D. R. B. **Análise teórico-experimental sobre mecanismos de transporte em células solares orgânicas de P3HT e PCBM**. 127 f. Tese (Doutorado em Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

BAGHER, A. M. Comparison of Organic Solar Cells and Inorganic Solar Cells. **International Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v.3, n.3, p.53-58, Mai. 2014.

BATTERSBY, S. News Feature: The solar cell of the future. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 116, n. 1, p. 7–10, Jan. 2019.

BENATTO, L. **Simulação do processo óptico em dispositivos fotovoltaicos orgânicos na estrutura heterojunção em bicamada**. 83 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

BERGQVIST, J. **Optoelectrical imaging methods for organic photovoltaic materials and modules**. 73 f. Tese (Doutorado em Física Aplicada) – Departamento de Física, Química e Biologia, Linköping University, Linköping, 2015.

BETTIOL, A. D. **Avaliação das Propriedades Fotoquímicas de Moléculas Impregnadas em Resinas Poliester**. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Unidade acadêmica de Ciências, Engenharias e Tecnologia, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2014.

BORGES, B. G. A. L. **Estudo da estrutura eletrônica e transferência de carga de polímeros derivados do tiofeno com aplicação em dispositivos fotovoltaicos.**

141 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

BOGDANOV, D. et al. Radical transformation pathway towards sustainable electricity via evolutionary steps. **Nat Commun**, v. 10, n. 1, p.1077, Mar. 2019.

CANESTRARO, C. D. **Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos.** 193 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

CARVALHO, E. F. A.; CALVETE, M. J. F. Energia Solar: Um passado, um presente... um futuro auspicioso. **Revista Virtual de Química**, v. 2, n. 3, p. 192–203, Dez. 2010.

CHO, C. et al. The role of photon recycling in perovskite light-emitting diodes. **Nat Commun**, v. 11, n. 1, p. 611, Jan. 2020.

CHUANG, S.; CHIEN, S.; CHEN, F. Extended spectral response in organic photomultiple photodetectors using multiple near-infrared dopants. **Appl. Phys. Lett.**, v.100, n.1, p. 013309, Jan. 2012.

COUTINHO, D. J. **Estudos sobre fotogeração, efeitos de interfaces e de transporte de portadores em células solares orgânicas.** 129 f. Tese (Doutorado em Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

DUARTE, D. A. P. **Otimização de células solares orgânicas do tipo P3HT:PCBM.** 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Física) – Departamento de Física, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2013.

EELES, A. **Performance characterisation of photovoltaic devices: managing the effects of high capacitance and metastability.** 155 f. Tese (Doutorado) - Loughborough University, Loughborough, 2016.

FRAAS, L. M. **Low-Cost Solar Electric**. Nova York: Springer, 2014.

FOX, M. **Optical Properties of Solids**. Nova York: Oxford University Press, 2001.

GIRO, R. **Estudo da estrutura eletrônica de Copolímeros de Polianilina**. 142 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

GRIFFITHS, D. J. **Introduction to Electrodynamics**. Londres: Pearson Education, 2014.

HOFF, A. **Fabricação e caracterização de células solares baseadas em ligas de Ga_xSe_{1-x}**. 111 f. Tese (Doutorado em Física) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

HUANG, H.; HUANG J. **Organic and Hybrid Solar Cells**. Nova York: Springer, 2014.

HÜMMELGEN, I. A.; ROMAN, L. S.; LIMA, J. R. Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. **Polímeros**, v.8, n.3, p. 55-63, Set. 1998.

HUSAIN, A. A. F. et al. A review of transparent solar photovoltaic technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, p. 779–791, Out. 2018.

KHANAM, J. J.; FOO, S. Y. Modeling of High-Efficiency Multi-Junction Polymer and Hybrid Solar Cells to Absorb Infrared Light. **Polymers**, v.11, n.2, Fev. 2019.

JAIN, A.; KAPOOR, A. A new approach to study organic solar cell using Lambert W-function. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 86, n.2, p. 197-205, Mar. 2005.

KIM, C. et al. Simplified numerical simulation of organic photovoltaic devices. **Journal of Computational Electronics**, v.15, n.3, p.1095-1102, Set. 2016.

KOSYACHENKO, L. A. **Solar Cells - New Aspects and Solutions**. Londres: IntechOpen, 2011.

LEWIS, N. S. Research opportunities to advance solar energy utilization. **Science**, v. 351, n. 6271, p. aad1920, Jan. 2016.

LIANG, C. et al. Modeling and simulation of bulk heterojunction polymer solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 127, p. 67–86, Ago. 2014.

LI, G. et al. Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene). **Journal of Applied Physics**, v.98, n.4, p. 043704, Ago. 2005.

LI, G. et al. Recent Progress in Modeling, Simulation, and Optimization of Polymer Solar Cells. **IEEE, Journal of Photovoltaics**, v.2, n.3, p. 320-340, Jul. 2012.

LI, G.; ZHU, R.; YANG, Y. Polymer solar cells. **Nature Photonics**, v.6, n.3, p. 153-161, Mar. 2012.

LIMA, L. F. **Eletrodos transparentes e flexíveis baseados em compósitos de grafeno oxidado: preparação, caracterização e aplicação em células solares orgânicas**. 116 f. Dissertação (Mestrado e Física) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

LIU, Q. et al. 18% efficiency organic solar cells. **Science Bulletin**, v.65, n. 4, p. 272-275, Jan. 2020.

MATSUMOTO, A. **Desenvolvimento de Células Solares Fotovoltaicas Orgânicas e Flexíveis**. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

MCGEHEE GROUP. Disponível em: <
<https://web.stanford.edu/group/mcgehee/transfermatrix/>>. Acesso em: 25 de julho de 2020.

MINEMOTO, T. et al. Numerical reproduction of a perovskite solar cell by device simulation considering band gap grading. **Optical Materials**, v.116, n. 2, p. 60-66, 2019.

MOULÉ, A. J.; BONEKAMP, J. B.; MEERHOLZ, K. The effect of active layer thickness and composition on the performance of bulk-heterojunction solar cells. **J. Appl. Phys.**, v.100, n.9, p. 094503, 2006.

NEUPANE, U. et al. Kinetic Monte Carlo modeling on organic solar cells: Domain size, donor-acceptor ratio and thickness. **Nano Energy**, v.35, p. 128-137, Mai. 2017.

NREL - National Renewable Energy Laboratory. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html/>>. Acesso em: 31 de dezembro de 2020.

NODARI, F. M. **Propriedades opto-elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em bicamadas**. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

PETTERSSON, L. A. A. et al. Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films. **J. Appl. Phys.**, v.86, n.1, p. 487-496, Jul. 1999.

POSSAGNO, R. **Transistores de efeito de campo e dispositivos de memória baseados em polímeros e compósitos de polímeros e nanotubos de carbono**. 80 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

QI, B.; WANG, J. Fill factor in organic solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 23, p. 8972–8982, Abr. 2013.

RAPHAEL, E. et al. Células solares de perovskitas: uma nova tecnologia emergente. **Quím. Nova**, 41, n. 1, p. 61-74, Jan. 2018.

SAHLI, F. et al. Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency. **Nature, Nature Materials**, v.17, n.9, p. 820-826, Set. 2018.

SHAIKH, M. R. S. et al. A Review Paper on Electricity Generation from Solar Energy. **International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology**, v.5, n.9, p. 1884-1889, Set. 2017.

SHARMA, S.; JAIN, K.; SHARMA, A. Solar Cells: In Research and Applications - A Review. **Materials Sciences and Applications**, v.6, n.12, p. 1145-1155, Dez. 2015.

SILVA, P. P. B. **Célula Fotovoltaica Orgânica de Heterojunção de Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e P(NDI20D-T2) (N2200): Preparação e Caracterização**. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Sistemas Eletrônicos e Automação) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

SILVA, W. J. **Transistores Híbridos com Base Pseudo-Metálica Quimicamente Depositada**. 105 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

SIMAS, E. R. **Fotoquímica de polímeros conjugados contendo centros de transferência de carga e migração de energia**. 107 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

SUN, C. et al. A low cost and high-performance polymer donor material for polymer solar cells. **Nat Commun**, v. 9, n.1, p. 1-10, Dez. 2018.

TANG, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. **Appl. Phys.**, v. 48, n.2, p.183-185, Jan. 1986.

TSEGHAI, G. B.; MENGISTIE, D. A.; MALENGIER, B.; FANTE, K. A., VAN LANGENHOVE, L. PEDOT:PSS-Based Conductive Textiles and Their Applications. **Sensors (Basel)**, v.20, n.7, Mar. 2020.

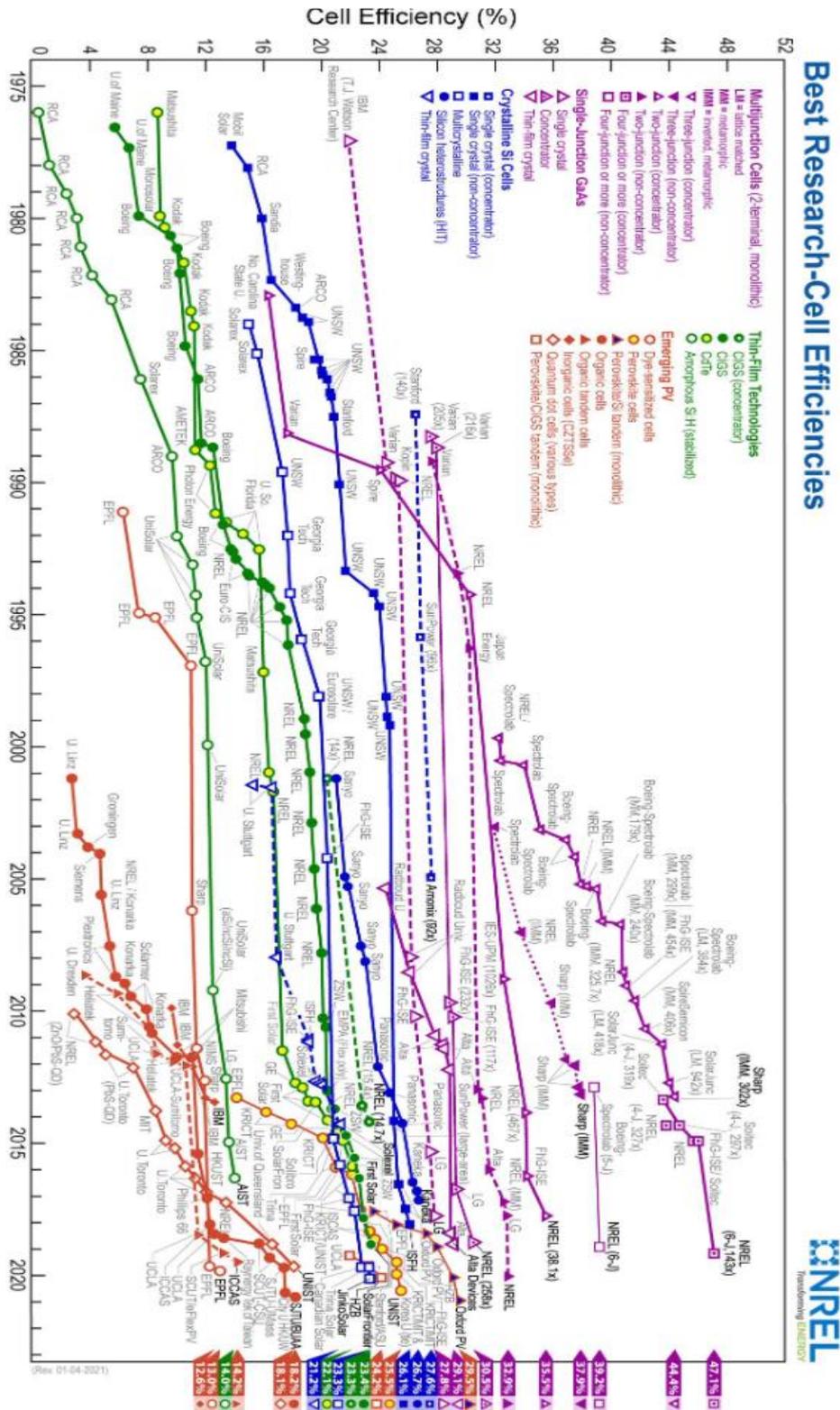
WATKINS, P. K. WALKER, A. B. VERSCHOOR, G. L. Dynamical Monte Carlo modelling of organic solar cells: the dependence of internal quantum efficiency on morphology. **Nano Lett.**, v.5, n.9, p. 1814-1818, Set. 2005.

YAMAMOTO, N. A. D. **Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume**. 133 f. Tese (Doutorado em Física) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

ZOU, X. et al. Electrodeposition of crystalline silicon films from silicon dioxide for low-cost photovoltaic applications. **Nat Commun**, v. 10, n.1, p. 5772, Dez. 2019.

ANEXO 1 – MELHORES EFICIÊNCIAS ALCANÇADAS POR CÉLULAS SOLARES

O gráfico a seguir apresenta as melhores eficiências alcançadas até então por cada tipo de célula solar no decorrer do tempo.



FONTE: National Renewable Energy Laboratory (2020).