

# OTIMIZAÇÃO DA CAMADA TRANSPORTADORA DE BURACOS PARA UM AUMENTO DO DESEMPENHO DE DISPOSITIVOS ORGÂNICOS FOTOVOLTAICOS

Aaron Downward – downward@mit.edu

Massachusetts Institute of Technology

Tatiana Augusto – tatiana.augusto@csembrasil.com.br

Grzegorz Potoczny – grzegorz.potoczny@csembrasil.com.br

Barbara Miranda – barbara.miranda@csembrasil.com.br

Jair Rodrigues – jair.rodrigues@csembrasil.com.br

Diego Bagnis – diego.bagnis@csembrasil.com.br

CSEM Brasil

**Resumo.** Energia solar tem alcançado uma importância global. E neste cenário, se destaca os dispositivos fotovoltaicos, que são de grande interesse científico como geração de energia de baixo custo, devido à flexibilidade, boa capacidade de cobertura, baixo custo, leveza, transparência e de fácil integração com diferentes aplicações. Para promover a conversão de luz solar em eletricidade, necessita-se um certo arranjo entre camadas de polímeros: Camadas transportadora de elétrons, ativa e transportadora de buracos. A estrutura chamada de invertida desse arranjo é a mais estável e com maior desempenho, porém implica no depósito de PEDOT:PSS sob a camada ativa, que são incompatíveis. Neste trabalho avaliamos o uso de aditivos para facilitar a interação entre camada ativa e PEDOT:PSS, afim de melhorar a adesão entre as camadas impactando em maior rendimento e durabilidade do dispositivo.

**Palavras-chave:** dispositivos orgânicos fotovoltaicos, PEDOT:PSS, camada transportadora de buracos

## 1. INTRODUÇÃO

Energia renovável e sustentabilidade tem sido um assunto global (Nayak, 2012) (Lizin, 2013). Neste sentido, o uso de células solares para conversão luz solar em energia elétrica tem aumentado cada vez mais e o mercado de energia solar mostra-se muito promissor no Brasil, por ter uma grande capacidade de produção energética utilizando esta técnica (Martins, 2007), tal potencial atraiu a atenção da CSEM Brasil.

A CSEM Brasil é uma empresa criada em 2006 com o objetivo de transformar tecnologias de ponta em produtos, criando uma ponte entre pesquisa científica e indústria. Na área de eletrônica orgânica, trabalha trazendo a tecnologia de orgânicos fotovoltaicos (OPV do inglês “organic photovoltaics”), melhorando o desempenho, testando diferentes metodologias com o objetivo de levar a manufatura desses dispositivos da escala de laboratório à escala industrial.

Orgânicos fotovoltaicos (OPVs) são de grande interesse científico como geração de energia de baixo custo (Nicholson, 2010). As vantagens de células solares orgânicas são: flexibilidade, soluções com boa capacidade de cobertura, baixo custo, leveza, transparência e de fácil integração com diferentes aplicações (Kumar, 2012) (Nicholson, 2010) (Krebs, 2010).

Esses dispositivos convertem luz solar diretamente em eletricidade através de uma complexa sequência de eventos, começando com absorção da luz, seguido por criação, separação, transporte e recolhimento de cargas. Para isso, possuem a seguinte estrutura: um eletrodo transparente, normalmente se usa ITO (“Índio tin oxide”, óxido de índio dopado com estanho), uma camada ativa, outra transportadora de elétrons. A estrutura invertida a essa tem uma maior estabilidade e permite o uso de prata como eletrodo, podendo ser depositada através de pasta usando a técnica de *screen printing* (Nicholson, 2010). Para aplicação em larga escala a estrutura invertida é mais apropriada por estes motivos.

O arranjo entre as camadas em um dispositivo orgânico fotovoltaico de estrutura invertida e os materiais usados neste experimento é mostrado na Fig. 1.

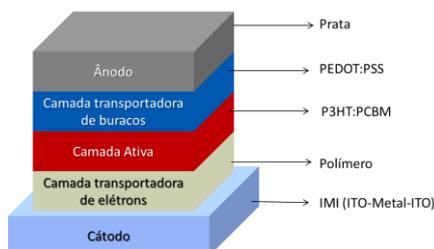


Figura 1- Esquema do dispositivo orgânico fotovoltaico de estrutura invertida preparado neste experimento.

Dispositivos com arquitetura invertida requerem uma seleção da camada transportadora de elétrons e transportadora de buracos para que ocorra efetivamente a conversão de energia. PEDOT:PSS (poli(3,4-

etilenodioxítiofeno) poliestireno sulfonato) é usado, normalmente, como camada transportadora de buracos. Embora o notável desempenho do dispositivo com estrutura invertida, a deposição de PEDOT:PSS ainda é um dos principais desafios na fabricação destes dispositivos devido, principalmente, a natureza hidrofóbica da camada ativa que produz alta tensão superficial em contato com a solução hidrofílica de PEDOT:PSS. Essas duas camadas possuem baixa interação e capacidade de cobertura do PEDOT:PSS sobre a camada ativa é muito prejudicada. Desta forma, sem a adição de surfactantes e outros aditivos, a deposição de PEDOT:PSS não seria possível sobre a camada ativa que é de característica hidrofóbica (Lim, et al., 2012). A Fig. 2 mostra imagens de filmes de PEDOT:PSS sobre a camada ativa sem aditivos e com aditivos melhorando a cobertura.

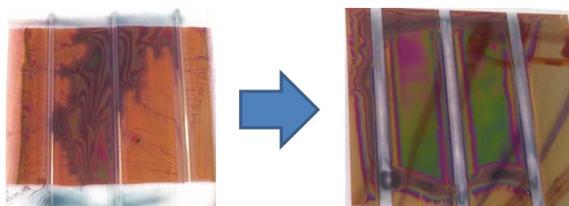


Figura 2- Filmes utilizando a solução de PEDOT:PSS sem aditivos e com aditivos para melhorar a molhabilidade do filme de PEDOT:PSS sobre a camada ativa.

Neste sentido, um dos grandes desafios para o melhoramento do processo de fabricação de dispositivos orgânicos fotovoltaicos em larga escala, está em encontrar soluções processáveis em todas as camadas e diminuir etapas de recobrimento, produção de camadas estáveis de baixo custo e com menor impacto ambiental, com possibilidade de reciclagem (Krebs, 2010)

Esse trabalho tem como proposta melhorar o desempenho de dispositivos orgânicos fotovoltaicos, melhorando a adesão entre as camadas ativa e transportadora de buracos.

Existem muitas formulações comerciais de PEDOT:PSS para aplicação em dispositivos fotovoltaicos, principalmente para estruturas regulares, onde o PEDOT:PSS é depositado sobre o ITO (carácter hidrofílico). Para estrutura invertida deve-se depositar sobre a camada ativa que tem um maior carácter hidrofóbico. As soluções ideais para estrutura invertida são preparadas para a camada ativa mais comumente utilizado nesses dispositivos que consiste no compósito de P3HT:PCBM. Mas há outras composições de camada ativa em fase de pesquisa que prometem maior desempenho.

Entender as modificações das formulações de PEDOT:PSS visando garantir uma maior durabilidade e adesão entre a camada ativa é de fundamental importância, para preparação de dispositivos mais estáveis e com boa eficiência. A fig. 3 mostra um dispositivo onde a camada ativa é P3HT:PCBM e outro onde a camada ativa é um novo compósito e a solução de PEDOT:PSS é a mesma. No Caso da figura B a delaminação é muito maior. A delaminação causa uma menor performance e menor durabilidade do dispositivo como é possível observar na Fig. 3.

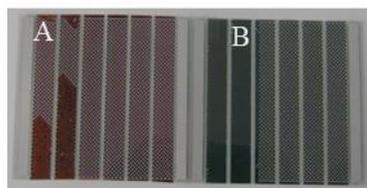


Figura 3- Dispositivos fotovoltaicos onde A, a camada ativa é constituída pelo compósito de P3HT: PCBM e B a camada ativa é um compósito de PCBM e um novo polímero.

A fraca interação entre interfaces conduz a fácil delaminação, diminuindo a integridade mecânica e do desempenho do dispositivo (Fleury, 2013).

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Preparação dos dispositivos

Os substratos usados para preparação de dispositivos foram IMI (ITO-Metal-ITO) sob PET (Politereftalato de etileno), padronizados previamente para a finalidade. A camada transportadora de elétrons e a ativa foram depositadas pelo método rolo a rolo.

A camada ativa consistiu na blenda P3HT:PCBM (Poli (3-hexiltiofeno):[6,6]-fenil-C61-ácido butírico-metil éster) em o-xileno.

As formulações de PEDOT:PSS utilizadas foram compradas da empresa Heraeus e modificadas ou não com os seguintes aditivos: Triton X-100 (Sigma Aldrich), Surfynol 104 PA (Air Products), Silquest A187 ou  $\gamma$ -glicidoxipropiltrimetoxisilano (Momentive)

A camada transportadora de buracos foi depositada sobre a camada ativa por blade coating cujo, os parâmetros de deposição foram otimizados dependendo das características da solução.

## 2.1 Teste de adesão

Os testes de adesão foram realizados utilizando uma fita adesiva, onde foi observada, visualmente, a facilidade de remoção do filme através deste procedimento.

## 2.2 Caracterização da superfície

Para se verificar melhor a adesão foram realizadas imagens de microscopia de força atômica utilizando o equipamento MFP-3D-SA ASYLUM RESEARCH em modo de contato intermitente, onde foi possível a comparação entre as rugosidades dos filmes com diferentes concentrações de Silquest A187.

## 2.3 Caracterização do desempenho

Para caracterização do desempenho foi feita medidas corrente usando o simulador solar Wacom modelo WXS-156S-10, AM 1.5G, com iluminação de 100 mW/cm<sup>2</sup> conectada a fonte.

## 3. EXPERIMENTAL

Utilizando a formulação de PEDOT:PSS da Heraeus com baixa concentração de PEDOT (baixa condutividade) e comprada da Agfa de maior concentração de PEDOT:PSS (alta condutividade), foi primeiramente observado o efeito da adição de álcool isopropílico (IPA) com o intuito de ajudar da molhabilidade do filme. Onde observamos a melhora da capacidade de cobertura do filme, porém um aumento de resistividade e da espessura. A concentração maior que 20 % de IPA poderia levar a uma ruim cobertura, como é possível observar na fig. 4.

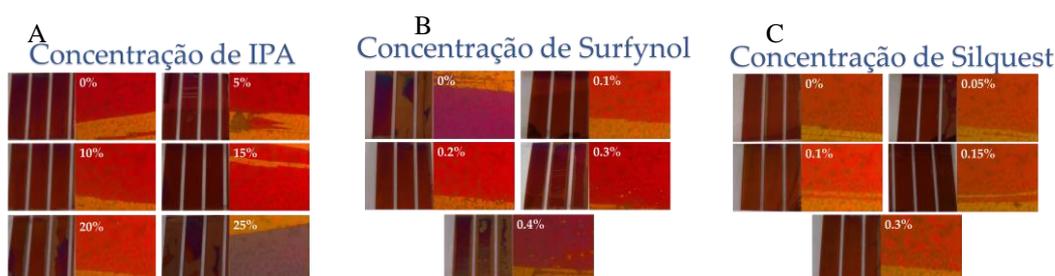


Figura 4- Imagens dos filmes obtidos com as diferentes formulações produzidas e imagens de microscopia óptica na magnitude de 50X.

O Surfynol 104 PA é um surfactante de característica anfifílica que facilita a interação entre a camada ativa hidrofóbica e camada transportadora de buracos, hidrofílica. O seu uso melhora o desempenho dos dispositivos reduzindo a resistência série e aumentando resistência shunt (Heo, 2013). Os testes de adesão realizados não apresentaram nenhuma influência, não contribuindo para uma melhora da adesão, porém a concentração maior que 0.4% levou a um filme de baixa qualidade.

O Silquest A187 atua como reticulador, formando ligações cruzadas, e a ausência leva a muito baixa adesão, a presença, em baixas concentrações, melhora a adesão, concentrações altas levar a formação de partículas no filme.

O aumento da concentração de Triton X100 levou a melhora de adesão, exemplificado na fig. 5.

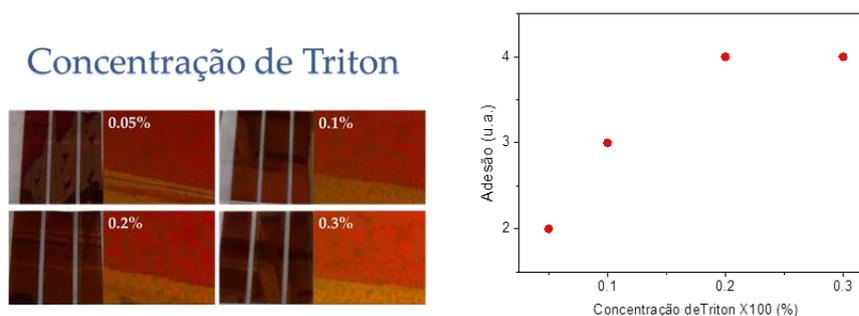


Figura 5- Imagens dos filmes por fotografia e microscopia óptica obtidos com as diferentes formulações na magnitude de 50X. Gráfico de Adesão versus concentração de Triton X-100.

A superfície do filme foi caracterizada por microscopia de força atômica (AFM), como mostrado na Fig. 6, onde se observou que uma maior concentração de Silquest A187 aumentaria a rugosidade do filme. Rugosidade mais alta leva a uma pobre interação entre as camadas.

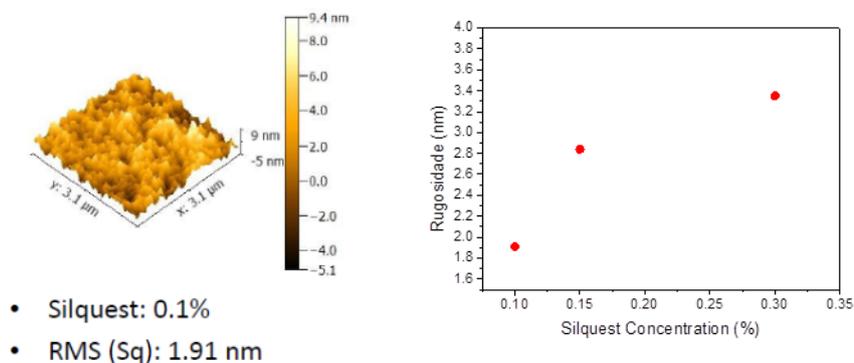


Figura 6- A) Imagens de microscopia de força atômica (AFM) da superfície do filme de PEDOT:PSS sobre a camada ativa; B) Gráfico de rugosidade, medida através das imagens de AFM.

Usando a formulação com as melhores características, foram realizados testes de desempenho onde observou-se desempenhos comparáveis a formulações disponíveis comercialmente para tal finalidade.

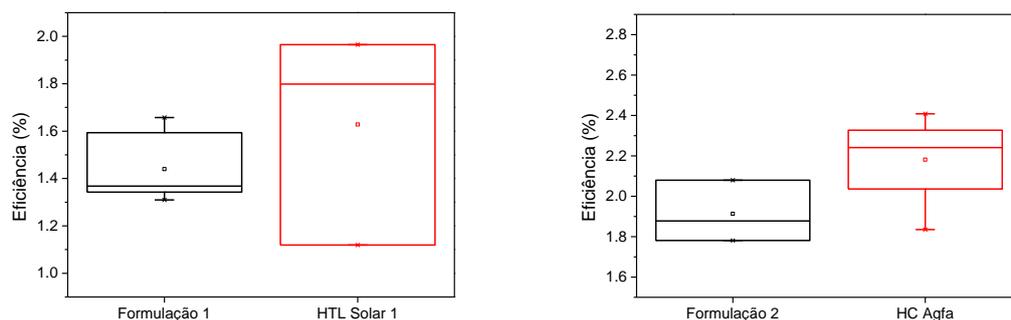


Figura 7- Gráfico de comparação do desempenho da formulação preparada para PEDOT:PSS de baixa condutividade com a formulação obtida pela Heraeus (A) e para de alta condutividade com a formulação da Agfa (B).

#### 4. CONCLUSÃO

Com o conhecimento das formulações e características de principais aditivos podemos modificar a solução de PEDOT:PSS para deposição sobre outras composições de camada ativa. Para esta composição de camada ativa, foi observado que a adição de IPA na solução da camada transportadora de buracos pode levar a uma melhor molhabilidade da solução, conduzindo a bons filmes. Porém observa-se um aumento da resistividade do filme e, adicionando-se mais do que 20% de solvente, há um efeito negativo no filme.

O surfactante Surfynol 104 PA, de acordo com os testes de adesão, não apresentou influencia no filme, nas concentrações de 0 até 0.4%. Já o surfactante Triton X100 na concentração de 0.2% conduziu a uma melhora na adesão.

O Silquest A187 atua como reticulador e a ausência leva a muito baixa adesão, a presença, em baixas concentrações, melhora a adesão, concentrações altas levar a formação de partículas no filme.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem a CSEM Brasil e BNDS pela infraestrutura e suporte financeiro, e ao MISTI (MIT International Science and Technology Initiatives).

#### REFERÊNCIAS

- Fleury, E. P. G., Deribew, D., Cousin, F., Geoghegan, M., Hadziioannou, G. 2013. Phase separation-driven stratification in conventional and inverted P3HT:PCBM organic solar cells. *Organic Electronics*. 2013, Vol. 14, 5, pp. 1249–1254.
- Heo, S. W., Baek, K. H., Lee, T. H., Lee, J. Y., Moon, D. K. 2013. Enhanced performance in inverted polymer solar cells via solution process: Morphology controlling of PEDOT:PSS as anode buffer layer by adding surfactants. *Organic Electronics*. 2013, Vol. 14, pp. 1629–1635.
- Krebs, F. C., Tromholt, T., Jorgensen, M. 2010. Upscaling of polymer solar cell fabrication using full roll-to-roll processing. *Nanoscale*. 2010, Vol. 2, p. 873.
- Kumar, P., Chand, S. 2012. Recent progress and future aspects of organic solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2012, Vol. 20, p. 377.
- Lim, F. J., et al. 2012. Influence of a novel fluorosurfactant modified PEDOT:PSS hole transport layer on the performance of inverted organic solar cells. *Journal of Material Chemistry*. 2012, Vol. 22, pp. 25057-25064.
- Lizin, S., Van Passel, S., De Schepper, E., Maes, W., Lutsen, L., Manca, J., Vanderzande, D. 2013. Life cycle analyses of organic photovoltaics: a review. *Energy and Environmental Science*. 2013, Vol. 6, p. 3136.
- Martins, F. R., Pereira, E. B., Abreu, S.L. 2007. Satellite-derived solar resource maps for Brazil under SWERA project. *Solar Energy*. 2007, Vol. 81, p. 517.
- Nayak, P. P., Garcia-Belmonte, G., Kahn, A., Bisquert, J., Cahen, D. 2012. Photovoltaic efficiency limits and material disorder. *Energy and Environmental Science*. 2012, Vol. 5, p. 6022.
- Nicholson, P. G., Castro, F. A. 2010. Organic photovoltaics: principles and techniques for nanometre scale characterization. *Nanotechnology*. 2010, Vol. 21, p. 492001 (26pp).

#### **OPTIMIZATION OF HOLE TRANSPORT LAYER TO ENHANCE THE PERFORMANCE OF ORGANIC PHOTOVOLTAICS DEVICES**

**Abstract.** *Solar energy has a global importance. The new generation of photovoltaics devices are organic photovoltaics (OPV) and their advantages are flexibility, solution coatibility, low cost, low weight, semi-transparent and easily integratable into different applications. The conversion of sunlight directly into electricity follow a complex sequence of events, happening by electron transport layer, active layer, hole transport layer. The inverted structure is more stable the regular structure, but it shows a great challenge in hole transport layer coating. In this work we evaluated the effect of surfactants and aditivies in hole transport layer, in order to improve the adhesion between active layer and hole transport layer.*

**Key words:** *Organic photovoltaics devices, PEDOT:PSS, Hole Transport layer*