

ESTUDO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS DE HETEROJUNÇÃO INVERTIDAS

Gerson Santos – gerson@iee.usp.br

Tadeu O. Oliveira – tosano@iee.usp.br

Givaldo Reis – greis@iee.usp.br

Roberto Zilles – zilles@iee.usp.br

Universidade de São Paulo - Instituto de Energia e Ambiente – Laboratório de Sistemas Fotovoltaicos, São Paulo, SP

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

Anderson Lima – anderson.lima@csembrasil.com.br

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

Jeferson Freitas – jeferson.freitas@csembrasil.com.br

Centro Suíço de Microeletrônica do Brasil, Belo Horizonte, MG

Resumo. No presente trabalho são apresentados resultados relativos ao estudo do processo de degradação em células solares orgânicas de heterojunção invertidas, cujas amostras são submetidas a um processo de degradação acelerada utilizando-se câmara climática a 85 graus Celsius e 85% de umidade relativa por um período superior a 1000 horas, seguido de caracterização elétrica realizada em simulador solar. Com os resultados obtidos observa-se que após um período superior a 1000 horas de exposição as amostras apresentam decréscimo relativo na eficiência do módulo de aproximadamente 15%, que por sua vez enquadra-se em valores apontados na literatura, porém com melhoras levando-se em consideração que praticamente não houve redução significativa nos níveis de tensão de circuito aberto e corrente de curto-circuito.

Palavras-chave: Células Solares Orgânicas de Heterojunção, Eletrônica Orgânica, Caracterização elétrica, Extração de Parâmetros, Deposição roll-to-roll, Degradação acelerada.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente a demanda por fontes renováveis de energia é significativa e crescente, levando-se em consideração problemas relacionados ao meio ambiente gerados por fontes derivadas de recursos fósseis. Neste contexto, dentre as fontes renováveis disponíveis, existe uma tendência de aumento no uso da energia solar nos próximos anos no Brasil e no mundo. Especificamente, as células solares de terceira geração (Tang, 1986; Barnham, 1990; O'Regan 1991), que englobam as células solares sensibilizadas por corante *DyeCells*, células solares orgânicas (OSCs), células solares de pontos quânticos, células solares de pequenas moléculas, dentre outras em desenvolvimento atualmente, são dispositivos fotovoltaicos promissores, que em teoria, podem superar o limite Shockley-Queisser (Shockley, 1961). As células solares de terceira geração compõe uma tecnologia ainda em amadurecimento, com potencial para enquadrar-se, em um primeiro momento, em aplicações em que as células tradicionais baseadas em silício, não se inserem adequadamente, como em superfícies irregulares ou mesmo mesclando-se em tecidos com aplicações, por exemplo, em dispositivos vestíveis (Krebs *et al.*, 2006). Além disso, possuem vantagens como o processo de fabricação simples e de baixo custo (Tang, 1986). Dentre as células de terceira geração, as mais proeminentes são as *DyeCells* (Grätzel, 2003), as quais podem atingir eficiências próximas a 13% (Grätzel, 2014), porém contam com a desvantagem de possuir eletrólito líquido. Ainda na categoria de dispositivos fotovoltaicos de terceira geração, encontram-se as células solares orgânicas de heterojunção (do inglês, *Bulk Heterojunction Organic Solar Cells* – BH-OSCs), que possuem estrutura de filmes finos simples com eletrodo transparente, filme transportador de lacunas, filme ativo, que é composto por um polímero semicondutor em conjunto com um fulereno modificado e um eletrodo metálico (Santos *et al.*, 2015). As BH-OSCs, apresentam eficiência em laboratório superior a 10%, porém protótipos comerciais contam com valores na ordem de 1,5 a 2,5% (Sariciftci, 2013), as quais podem ser direcionadas a aplicações com demanda de baixa potência, entretanto, para este fim tais dispositivos necessitam de estabilidade ao longo do tempo. Com o objetivo de aumento da estabilidade química e elétrica em conjunto com a eficiência as BH-OSCs invertidas são estudadas. Nesta classe de dispositivos fotovoltaicos a captação de portadores de carga é invertida e para este fim metais com elevada função trabalho são empregados na estrutura de filmes finos e, além disso, elimina-se a necessidade de um filme para transporte de lacunas, que por sua característica estrutural química contribui para uma rápida degradação do dispositivo (Lattane, 2014).

Assim, com o propósito de se compreender melhor os processos de degradação, neste trabalho estudou-se BH-OSCs do tipo invertida, produzidas pelo Centro Suíço de Microeletrônica do Brasil (CSEM) em condições de degradação acelerada, utilizando-se câmara climática e caracterização elétrica em simulador solar. Nestas condições, parâmetros como a Tensão de circuito aberto (V_{oc}), Corrente de curto-circuito (I_{sc}), Fator de Forma (FF) e Eficiência de Conversão Energética (PCE), foram monitorados ao longo do tempo. Adicionalmente, parâmetros relacionados ao modelo elétrico como as resistências série e paralela também foram monitorados.

2. METODOLOGIA DE FABRICAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS DE HETEROJUNÇÃO E SUA CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

As BH-OSCs produzidas estão na configuração invertida, a qual mostra-se menos susceptível a degradação (Lattane, 2014). Nesta configuração o dispositivo fotovoltaico é produzido a partir de um substrato flexível de politereftalato de etileno (PET) com um filme de um óxido transparente condutor (do inglês *Transparente Conductive Oxide* – TCO). Neste caso, o TCO utilizado é o óxido de índio-estanho (ITO) sobre o qual são depositados os filmes para transporte de elétrons, ativo e o eletrodo metálico, sendo os dois primeiros depositados pela técnica *roll-to-roll* e o último impresso por *screen printing* (Krebs, *et al.* 2012). O encapsulamento do dispositivo, é formado por uma estrutura multicamadas de filmes de barreira de PET, conforme método já apresentado na literatura (Brabec *et al.*, 2008). A Fig. 1a apresenta o registro fotográfico da BH-OSC invertida produzida no CSEM com indicação de polaridade de seus terminais. Na Fig. 1b são apresentadas as estruturas químicas dos materiais utilizados no filme ativo, o poli(3-exiltiofeno-2,5-dil) regioregular (P3HT) em conjunto com o fulereno modificado, o [6,6]-fenil-C60-ácido butírico-metil éster (PCBM), respectivamente. A área de cada célula solar é de 12,36 cm² e cada módulo conta com 6 células.

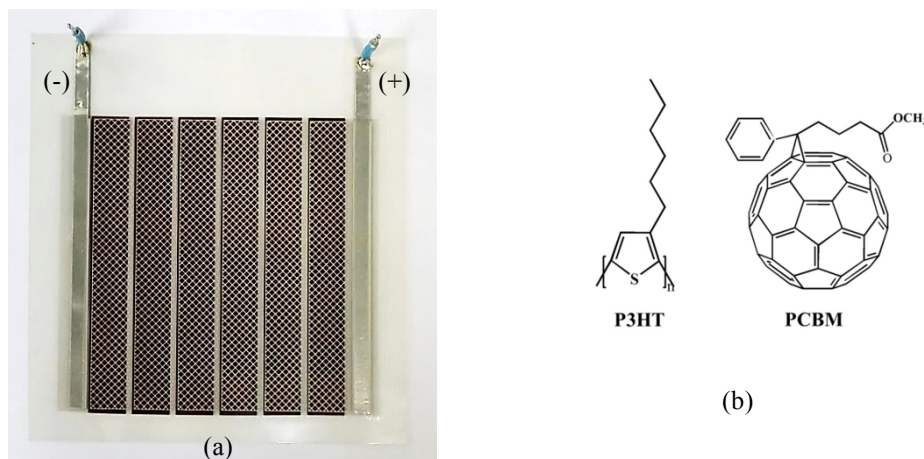


Figura 1- a) Célula Solar Orgânica de Heterojunção produzida no Centro Suíço de Microeletrônica do Brasil com indicação de polaridade nos terminais e b) estruturas químicas dos materiais utilizados no filme ativo.

Para os ensaios de degradação acelerada utilizou-se a câmara climática da MECALOR modelo EC/1,8/AR-URC com umidade relativa e temperatura ajustadas para 85% e 85 graus Celsius, respectivamente. As amostras foram submetidas a esta condição por um período superior a 1000 horas, com aquisição periódica de parâmetros por meio de caracterização elétrica, baseando-se na norma IEC 61646 de 2008. Para a aquisição de dados utilizou-se o simulador solar PASAN A+A+A+ modelo HighLIGHT 3LMT, configurado para operar nas condições padrão com massa de ar (AM) 1,5 com irradiância de 1000 W/m². A Fig. 2a apresenta o diagrama esquemático que engloba todo o aparato experimental para a caracterização da BH-OSC invertida e a Fig. 2b apresenta o registro fotográfico da amostra alocada no simulador.

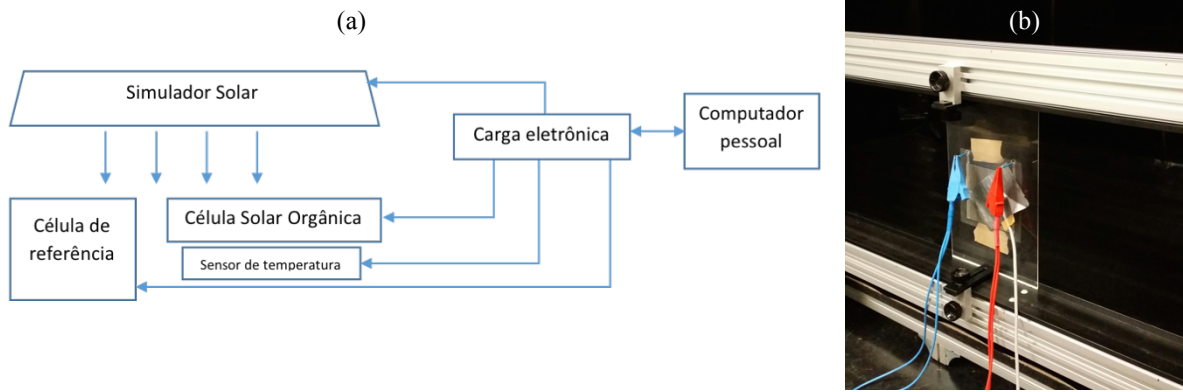


Figura 2- a) Diagrama esquemático para a caracterização da Célula Solar Orgânica de Heterojunção Invertida utilizando o simulador solar PASAN classe A+A+A+ com lâmpada de Xenônio e acionada por uma carga eletrônica interfaceada com um computador pessoal e b) registro fotográfico das conexões físicas para a medição.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Fig. 3 apresenta as curvas da densidade de corrente em função da tensão aplicada (curvas J-V) obtidas com uso do simulador solar PASAN. Foram obtidas curvas J-V em intervalos de tempo por um período superior a 1000 horas de exposição das amostras em ambiente de degradação acelerada, conforme sugere a norma IEC 61646. Na Fig. 3 são apresentadas as curvas com varredura completa de tensão de -5 a 5 volts e na Fig. 4 as mesmas curvas são iniciadas a partir de zero para a fácil identificação dos valores de Voc e Jsc.

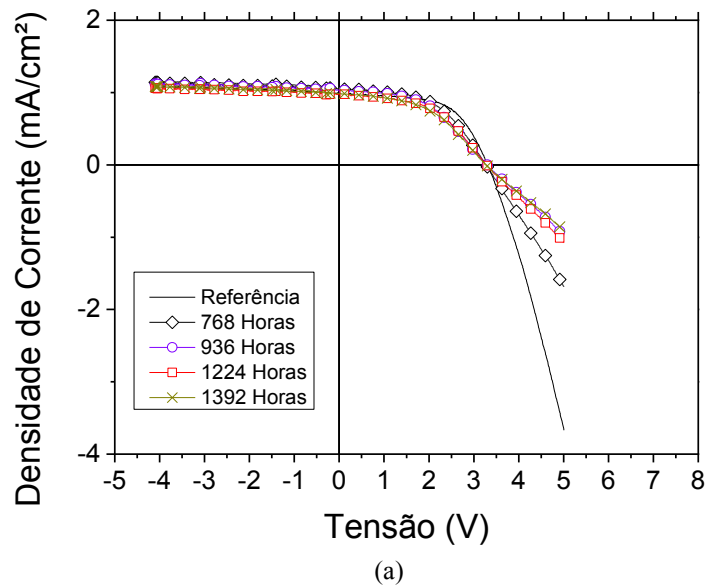
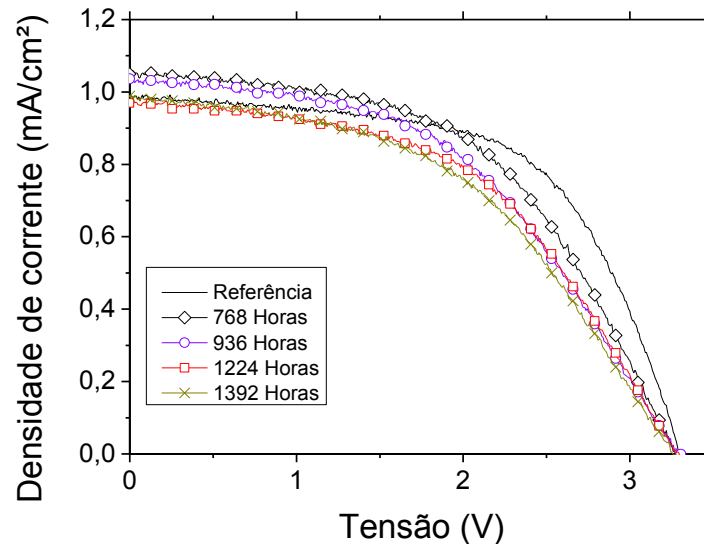


Figura 3 – Varredura completa de tensão de -5 a 5 volts para a curva da densidade de corrente em função da tensão aplicada para Células Solares Orgânicas de Heterojunção após exposição em câmara climática com 85% de umidade relativa e 85 graus Célsius com medições por mais de 1000 horas.



(b)

Figura 4 – Curvas da densidade de corrente em função da tensão aplicada iniciadas em zero para direta identificação de valores de Voc e Isc.

Com base nas curvas da Figs. 3 e 4 foi possível extrair e calcular os parâmetros apresentados na Tab. 1. Os valores de Voc e Isc foram obtidos através de regressão linear no próprio *software* do simulador solar. Verifica-se, com base nos dados obtidos, que praticamente não houve alteração tanto na tensão de circuito aberto como na corrente de curto-circuito, porém a potência máxima ao longo do tempo foi reduzida de 142 mW para 119 mW, acompanhado de um decréscimo relativo percentual de 19,2%, 15,7% e 15,9% para o fator de preenchimento, eficiência da célula e do módulo, respectivamente. Os resultados obtidos estão em conformidade com a literatura (De Bettignies *et al.*, 2006), porém com relativa melhora, levando-se em consideração que a literatura aponta a manutenção de até 80% da corrente de curto-circuito após 1000 horas. A esta melhora atribui-se a utilização de materiais com melhor régio-regularidade no filme ativo, cuja morfologia contribui para uma maior estabilidade química e elétrica ao longo do tempo. Adicionalmente destaca-se novos processos de encapsulamento (Krebs, 2006) que por sua vez reduz a degradação por difusão de oxigênio.

Tabela 1 – Parâmetros médios calculados e extraídos das Células Solares Orgânicas de Heterojunção Invertidas expostas em ambiente para degradação acelerada por mais de 1000 horas.

Tempo entre medições realizadas	Voc (V)	Isc (mA)	Potência máxima (W)	FF (%)	PCE célula (%)	PCE módulo (%)
Referência	3,221	73	0,142	60,05	1,91	1,32
768 horas	3,333	79	0,138	52,62	1,86	1,29
936 horas	3,278	77	0,123	48,60	1,65	1,14
1224 horas	3,291	72	0,121	50,80	1,63	1,13
1392 horas	3,346	73	0,119	48,50	1,61	1,11

Embora praticamente não haja alteração significativa nos valores de Voc e Isc, verifica-se o decréscimo na eficiência, ocasionada pelas condições de degradação acelerada. Os parâmetros que estão correlacionados ao decréscimo da eficiência são as resistências série (R_s) e paralela (R_{sh}), considerando-se o modelo elétrico para dispositivos fotovoltaicos. Os valores obtidos para R_s e R_{sh} , respectivamente, são apresentados na Tab. 2.

Tabela 2 – Valores calculados para a resistência série e paralela ao longo do tempo com base no modelo elétrico para células solares.

Tempo entre medições realizadas	Rs (k Ω)	Rsh (k Ω)
Referência	9,355	385,843
768 horas	13,814	321,825
936 horas	17,948	281,837
1224 horas	17,116	294,332
1392 horas	18,459	261,509

A Tab. 2 identifica primeiramente os valores para a Rs, cujo aumento relativo é da ordem de 49% no período de medição, bem como a Rsh, a qual apresentou redução relativa de aproximadamente 32%. Tais parâmetros estão correlacionados com o decréscimo no Fator de Forma do dispositivo e, conseqüentemente em sua eficiência. A Fig. 5 apresenta graficamente os resultados normalizados com base nos dados apresentados na Tab. 1. Através da análise deste gráfico observa-se que depois de quase 1400 horas as amostras ainda não atingiram o T_{80} , que é definido como o tempo necessário para que a eficiência de conversão solar-elétrica seja 80% de seu valor inicial, cuja análise inicial indica que provavelmente o Fator de Forma esta atuando de modo preponderante na redução da eficiência.

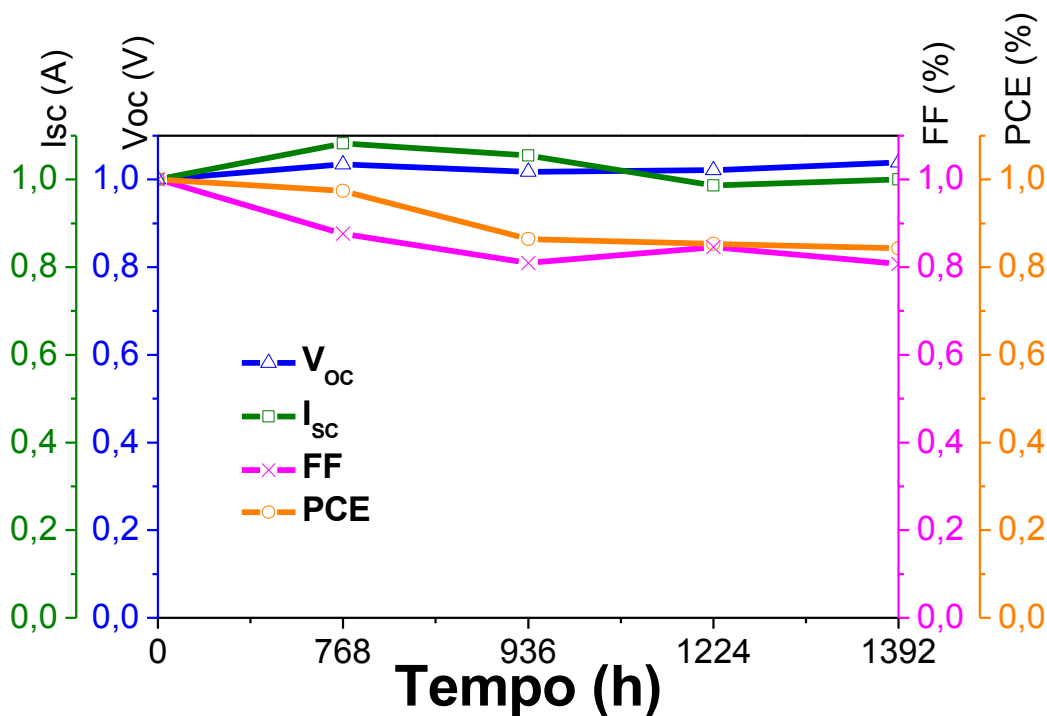


Figura 5 – Parâmetros extraídos e calculados normalizados em função do tempo.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudadas células solares orgânicas de heterojunção do tipo invertidas, produzidas pelo Centro Suiço de Microeletrônica da Brasil. As amostras foram submetidas a um processo de degradação acelerada em câmara climática utilizando-se umidade relativa e temperatura de 85% e 85 graus Celsius, respectivamente, por um período superior a 1000 horas, com base na norma IEC 61646. Durante o período de degradação acelerada, foram realizadas caracterizações elétricas e curvas J-V foram obtidas, a partir das quais foi possível calcular e extrapolar valores de Voc, Isc, FF, PCE, Rs e Rsh. Com os resultados obtidos, observou-se que os valores de Voc e Isc praticamente não sofreram alterações significativas, porém a eficiência tanto da célula quanto do módulo foi reduzida em aproximadamente 15%. O decréscimo na eficiência foi evidenciado pela alteração nos parâmetros de Rs, com aumento de 49% e Rsh com redução de 32%, respectivamente e, a análise dos parâmetros e figuras de mérito normalizados indicam que a redução na eficiência esta correlacionada à redução do FF. Testes com mais ciclos térmicos e com diferentes patamares de temperatura e amostras com diferentes tipos de encapsulamentos serão testados para fundamentar os patamares obtidos de degradação ao longo do tempo.

REFERÊNCIAS

- Barnham, K. W. J., Duggan, G., 1990, A new approach to high-efficiency mult-band-gap solar cells, *Journal of Applied Physics*, v. 67(7), p.340-
- De Bettignies, R., Leroy, F., Firon, M., Sentein, C., 2006, Accelerated lifetime measurements of P3HT:PCBM solar cells, *Synthetic Metals*, v. 156, p. 510-513.
- Grätzel, M. *et al.*, 2014, Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers, *Nature Chemistry*, v. 6, p. 242-247.
- Grätzel, M., 2003, Dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 4, p. 145-153.
- IEC 61646, 2008, Thin-film terrestrial photovoltaic (PV) modules—design qualification and type approval, Ed. 2.
- Krebes, C. F., 2012, Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells, *Materials Today*, v. 15, p. 36-49.
- Krebs, F. C., *et al.*, 2006, Strategies for incorporation of polymer photovoltaics into garments and textiles, *Solar Energy and Solar Cells*, v. 90, p. 1058-1067.
- Lattane, S., 2014, Electron and hole transport layers: their use in inverted bulk heterojunction polymer solar cells, *Electronics*, v. 3, p. 132-164.
- O'Regan B., Grätzel, M., 1991, A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, v.353, p.737-740.
- Santos, G., Cavallari, M. R., Fonseca, F., 2015, A comparative study on the optimization of ternary p3ht:pcbm:pentacene active layer in bulk heterojunction organic solar cell, *Journal of Solar Energy Engineering*, v. 137, p. 044502-044506.
- Scharber, M. C., Sariciftci, N. S., 2013, Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells, *Progress in Polymer Science*, v. 38, p. 1929-1940.
- Shockley, W., Queisser, H. J., 1961, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, *Journal of Applied Physics*, v. 32, p. 510-519.
- Tang, C. W., 1986, Two-layers organic photovoltaic cell, *Applied Physics Letters*, v. 48, p. 183-185.

STUDY OF DEGRADATION PROCESS OF INVERTED BULK HETEROJUNCTION ORGANIC SOLAR CELL

Abstract: *This study shows the main results related to the degradation process of Inverted Bulk Heterojunction Organic Solar Cells (OSC) based on poly(3-hexylthiophene-2,5-dyl) regioregular:Phenyl-C60-butyric acid methyl ester (P3HT:PCBM) photoactive blend. The large area modules were fabricated via roll-to-roll (R2R) process in ambient atmosphere and laminated using flexible barrier. The samples were submitted to accelerated degradation through the climatic chamber at 85°C and 85% of relative humidity for a period of 1000 hours followed by electrical characterization in solar simulator system. With obtained results, we noticed a 15% decrease in organic cell efficiency as already reported elsewhere. However, there are not significant changes in the parameters such as open-voltage circuit and short-current circuit; therefore, to the best of our best knowledge the aged devices exhibit higher stability in comparison with reported data in literature.*

Keywords: *Inverted Bulk Heterojunction Organic Solar Cells, Organic Electronics, Electrical Characterization, R2R coating, Accelerated aging*