

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR  
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE**

**Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares**

**CARACTERIZAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICOS E  
ELÉTRICOS DE MÓDULOS SOLARES ORGÂNICOS EM  
CONDIÇÕES REAIS DE RADIAÇÃO SOLAR**

**Olavo Dhyán de Farias Cardozo**

**Orientador: Prof. Dr. Naum Fraidenraich**

**Co-orientador: Profa. Dra. Olga Vilela**

**Recife, PE**

**Junho, 2017**

**Olavo Dhyan de Farias Cardozo**

**CARACTERIZAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICOS E  
ELÉTRICOS DE MÓDULOS SOLARES ORGÂNICOS EM  
CONDIÇÕES REAIS DE RADIAÇÃO SOLAR**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares para obtenção do título de Mestre em Ciências, Área de Concentração: Fontes renováveis de energia.

**Orientador: Prof. Dr. Naum Fraidenraich**

**Co-orientadora: Profa. Dra. Olga Vilela**

**Recife, PE**

**Junho, 2017**

Catálogo na fonte  
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

C268c Cardozo, Olavo Dhyan de Farias.

Caracterização dos parâmetros físicos e elétricos de módulos solares orgânicos em condições reais de radiação solar. / Olavo Dhyan de Farias Cardozo. - Recife: O Autor, 2017.

104 f. : il., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Naum Fraidenaich.

Coorientadora : Prof. Dra. Olga de Castro Vilela.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2017.

Inclui referências bibliográficas.

1. Fotovoltaico. 2. Módulo. 3. Orgânico. I. Fraidenaich, Naum, orientador. II. Vilela, Olga de Castro, coorientadora. III. Título.

CDD 621.47 (21. ed.)

UFPE

BDEN/2017-24

# **CARACTERIZAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICOS E ELÉTRICOS DE MÓDULOS SOLARES ORGÂNICOS EM CONDIÇÕES REAIS DE RADIAÇÃO SOLAR**

**Olavo Dhyan de Farias Cardozo**

**APROVADA EM: 16.06.2017**

**ORIENTADOR : Prof. Dr. Naum Fraidenraich**

**CO-ORIENTADORA : Profa. Dra. Olga de Castro Vilela**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

**Prof. Dr. Luis Arturo Gómez Malagón – UPE**

---

**Prof. Dr. Denis Gilbert Francis David  
– IF/UFBA**

---

**Profa. Dra. Eielza Moura de Souza Barbosa –  
DEN/UFPE**

**Visto e permitida a impressão**

---

**Coordenador(a) do PROTEN/DEN/UFPE**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Federal de Pernambuco por me acolher para este mestrado, à CAPES por me conceder uma bolsa de estudos, à SUDENE por colaborar com o projeto e ao CSEM pela parceria no trabalho.

Agradeço à Nilvânia, Kalidia e aos membros do PROTEN pela colaboração tão importante.

Agradeço aos amigos Andreas Stingl e Raquel Milani, que tiveram participação direta neste trabalho.

Aos amigos: Caique, Janis, Rodrigo, Emerson, Homero, Milton, Marcelo e Guilherme, que me acompanharam no CER-UFPE, durante esse processo.

Ao amigo Hugo Antunes, que projetou e realizou vários experimentos deste trabalho comigo.

A Rinaldo Oliveira, coordenador da área de testes do CER-UFPE, pela colaboração, sem a qual, não seria possível realizar os experimentos contidos neste trabalho.

Agradeço ao meu orientador Naum Fraidenraich, pela paciência, pelos ensinamentos e pelas inúmeras contribuições para o trabalho.

Agradeço ao meu filho Vinícius, que há 8 anos me ensina a ser mais altruísta, a ter mais paciência e me dá forças e alegria para seguir em frente.

Agradeço ao meu pai, Oswaldo Cardozo, e à minha mãe, Patrícia Farias, por todos os ensinamentos de vida, humildade, saúde e por sempre estarem presentes na minha vida. Ao meu pai, por ter me incentivado a jogar xadrez, despertando interesse por arte e raciocínio lógico. À minha mãe, por despertar em mim o interesse pela ciência, área à qual tanto se dedica.

Agradeço a Carmelita Cardozo, minha avó Caíta, que foi uma segunda mãe para mim e, infelizmente, faleceu durante este trabalho, porém que, decerto, sua energia e alma, permanecerão comigo para sempre. Por ter contribuído tanto para a minha educação e por, apesar de toda disciplina, nunca ter deixado de me apoiar.

## RESUMO

Neste trabalho foi estudado o comportamento de um módulo solar orgânico operando em condições reais de radiação solar. Com a revisão da literatura e com os experimentos realizados, foi possível compreender os mecanismos envolvidos na geração fotovoltaica orgânica e entender quais os parâmetros que limitam a eficiência de um dispositivo orgânico e de que maneira. A caracterização dos módulos orgânicos de camada ativa P3HT:PCBM foi feita a partir de curvas instantâneas de tensão e corrente, curvas no escuro e análise do módulo operando continuamente com tensão fixa. Foram realizados modelamentos do dispositivo utilizando a equação de Shockley (SHOCKLEY, 1949) e a função de Lambert, a fim de extrair os parâmetros do circuito equivalente do módulo, como: corrente de saturação do diodo ( $I_0$ ), fator de idealidade ( $a$ ), resistência série ( $R_s$ ) e resistência paralelo ( $R_{sh}$ ). Os modelamentos também permitiram entender a influência da mudança de radiação e temperatura sobre tais parâmetros. Os testes contínuos com tensão fixa, foram feitos com o objetivo de entender como o módulo orgânico operaria em condições reais de uso, ou seja, uso contínuo e para diversos níveis de radiação e temperatura, diferentemente da maioria dos estudos, onde são feitos testes instantâneos em laboratório. Com os testes contínuos foi possível demonstrar qual a geração diária média do módulo em Wh/m<sup>2</sup>, e também verificar que o módulo que foi estudado apresenta melhor desempenho para radiação difusa. Foi possível entender a relação do nível de radiação e temperatura com os parâmetros do circuito equivalente do módulo e demonstrar similaridades e divergências entre a geração fotovoltaica em um módulo orgânico e em um módulo de Silício convencional.

**Palavras-chave:** Fotovoltaico. Módulo. Orgânico

## ABSTRACT

In this work the behavior of an organic solar module operating under real solar radiation conditions is presented. With the review of the literature and the experiments carried out, it was possible to understand the mechanisms behind organic photovoltaic generation. This allows to understand which parameters limit the efficiency of an organic device and how they work. The characterization of the organic module, with active layer P3HT:PCBM, was made from instantaneous voltage and current curves, dark current curves and analysis of the module operating continuously with fixed voltage. This allows to extract the parameters of the equivalent circuit of the module, such as diode reverse saturation current ( $I_0$ ), ideality factor ( $a$ ), series resistance ( $R_s$ ) and shunt resistance ( $R_{sh}$ ) as well as to understand the influence of different levels of radiation and temperature on such parameters. The continuous tests with fixed tension were made with the objective of understanding how the organic module would operate under real conditions of use. The work presented is based in continuous use and for several levels of radiation and temperature, unlike most studies, which present instantaneous tests in the laboratory only. With the continuous tests it was possible to demonstrate the average daily generation of the module in  $\text{Wh/m}^2$ , and also to verify that the module that was studied presents better performance for diffuse radiation. The parameters measured at different levels of radiation and temperature are in excellent agreement with the model based on the equivalent circuit of the module. As a conclusion, similarities and differences between photovoltaic generation in an organic module and in a conventional Silicon module are presented.

**Keywords:** Photovoltaic. Module. Organic.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Preço do módulo fotovoltaico nos últimos anos. ....	17
Figura 2 – Custo de um módulo orgânico. ....	18
Figura 3 – Recordes de eficiência para células orgânicas nos últimos 15 anos. ....	19
Figura 4 - Célula de alta eficiência do Hong Kong UST. (a) estrutura molecular do material doador. (b) curva característica da célula. ....	20
Figura 5 - Processo de conversão fotovoltaica. ....	22
Figura 6 - Processo de difusão através da junção p-n. ....	22
Figura 7 – Limite de densidade de corrente em função do <i>bandgap</i> . ....	24
Figura 8 - Célula orgânica de arquitetura convencional (a) e invertida (b). ....	26
Figura 9 - (a) Mistura entre as moléculas do doador e aceitador. (b) Arranjo bicamada (c) Morfologia ideal para <i>bulk</i> heterojunção. (d) Morfologia típica utilizada em dispositivos. ....	27
Figura 10 – Espectro de absorção para ITO. ....	27
Figura 11 – Espectro de absorção para PEDOT:PSS. ....	28
Figura 12 - Estrutura molecular do PCBM. ....	29
Figura 13 - Estrutura molecular do P3HT. ....	29
Figura 14 – Espectro de absorção para uma célula solar orgânica típica. ....	30
Figura 15 - Espectro de absorção para materiais da camada ativa. ....	30
Figura 16 - Diagrama de nível de energia para um sistema doador/aceitador. ....	31
Figura 17 – Irradiância espectral solar para AM = 1,5 e AM = 1. ....	31
Figura 18 – Irradiância espectral para radiações total, direta e difusa. ....	32
Figura 19 - Fótons absorvidos em função da espessura da camada ativa da CSO. ....	33
Figura 20 – EQE em função do comprimento de onda e da espessura da camada ativa (P3HT:PCBM). ....	34
Figura 21 - Densidade de corrente de curto circuito em função da espessura da camada ativa (P3HT:PCBM) para diferentes espessuras de TiOx (camada <i>buffer</i> ). ....	34
Figura 22 - Densidade de fluxo de potência através de cada camada da célula. ....	35
Figura 23 - Fluxo de densidade de potência em função do comprimento de onda e posição. O comprimento de onda varia de 310 a 770 nm. ....	35
Figura 24 - Densidade de corrente de curto-circuito calculada com iluminação superior e inferior para várias espessuras da camada de metal. ....	36

Figura 25 - Processo de impressão <i>roll to roll</i> .....	37
Figura 26 - Equipamento de impressão <i>roll to roll</i> . ....	38
Figura 27 - Princípio de funcionamento do <i>spin coater</i> . (a) Deposição. (b) Aceleração. (c) Fluxo controlado. (d) Evaporação controlada.....	38
Figura 28 – Técnicas de <i>coating</i> .....	39
Figura 29 - Separação de cargas em um dispositivo orgânico e inorgânico. A carga positiva (buraco) está na origem e a negativa (elétron) na distância indicada.....	40
Figura 30 - Diferentes mecanismos na geração de portadores em (a) IPV e (b) OPV.....	41
Figura 31 - Simulação da taxa de recombinação vs distância no curto-circuito. A recombinação ocorre principalmente no <i>bulk</i> no IPV e predominantemente na interface para o OPV. .	42
Figura 32 - Circuito equivalente para célula fotovoltaica. ....	43
Figura 33 - Curva característica de uma célula/módulo fotovoltaico.....	43
Figura 34 - Dependência dos fatores da CSO em função da temperatura.....	45
Figura 35 – Curva no escuro em função da variação na temperatura para células inorgânicas. ....	47
Figura 36 – Energia do <i>bandgap</i> em função da temperatura para diferentes materiais. ....	47
Figura 37 - Absorção e emissão de uma célula solar. ....	49
Figura 38 - Fótons com $E$ menor que o $E_g$ são transmitidos.....	50
Figura 39 – Espectro de absorção para uma célula solar orgânica típica. ....	51
Figura 40 – (a) Espectros UPS e IPS combinados para P3HT (azul) e PCBM (vermelho). (b) Estrutura eletrônica correspondente com as posições dos níveis moleculares.....	51
Figura 41 - Distribuição eletrônica calculada antes e depois da termalização.....	52
Figura 42 - Absorção e emissão, variando-se concentração, voltagem e temperatura para um material com $E_g = 1,32$ eV.....	54
Na Figura 43 estão representados os processos de perda e sua influência sobre a curva I-V do dispositivo.....	54
Figura 43 - Processos de perdas e curva característica, para um dispositivo com $E_g = 1,32$ eV. ....	55
Figura 44 - Eficiência em função de $E_g$ . Máxima eficiência de 0,31 para um $E_g$ de 1,32 eV.	55
Figura 45 - Estrutura de uma célula solar de tripla junção.....	56
Figura 46 - Arquitetura das células que integram o módulo ensaiado. ....	57
Figura 47 - Módulo orgânico utilizado nos experimentos, (a) frente e (b) verso.....	57
Figura 48 – Estrutura utilizada para ensaios <i>outdoor</i> . ....	58
Figura 49 – Circuito utilizado para aquisição das curvas I-V. ....	58

Figura 50: Calibração do <i>shunt</i> .....	60
Figura 51 – Estrutura para experimento de curva no escuro em diferentes temperaturas.....	61
Figura 52 – Circuito elétrico utilizado para extrair curva no escuro. ....	61
Figura 53 – Curvas I-V para diferentes condições de radiação e temperatura. ....	62
Figura 54 - Resultados que serão discutidos na dissertação. ....	63
Figura 55 - Curva característica para irradiância de 993 W/m <sup>2</sup> e temperatura de módulo de 45,5°C.....	64
Figura 56 – Curva característica (azul), curva de potência (laranja). ....	64
Figura 57 - Curva característica obtida em laboratório. ....	65
Figura 58 - Tensão de circuito aberto de uma célula orgânica em função da temperatura. ....	66
Figura 59 - Relação entre a corrente de curto-circuito e a radiação solar incidente.....	67
Figura 60 - Variação da tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), por célula, em função da radiação solar incidente. ....	67
Figura 61 - Variação do valor de potência máxima para diferentes valores de irradiância. ....	68
Figura 62 - Eficiência estimada por meio de resultados dos ensaios, em função da radiação incidente. ....	69
Figura 63 – Comparação entre curvas características frente e verso.....	70
Figura 64 - Relação entre a corrente de curto-circuito e a radiação solar incidente (módulo invertido). ....	71
Figura 65 - Tensão de circuito aberto em função de $\ln$ da radiação (módulo invertido).....	71
Figura 66 - Relação entre a potência máxima gerada e a radiação incidente, para o módulo invertido.....	72
Figura 67 - Relação entre a eficiência e a radiação incidente, para o módulo invertido.....	72
Figura 68 – Curvas características para diferentes temperaturas e níveis próximos de radiação. ....	73
Figura 69 – Curva no escuro a 25,5°C. ....	75
Figura 70 – Curvas no escuro para 45,05°C, 47,10°C, 50,40°C e 76,25°C. ....	75
Figura 71 – Comparação entre curvas no escuro para diferentes temperaturas. ....	76
Figura 72 – Comparação entre curvas no escuro para diferentes temperaturas com nível de corrente fixo.....	77
Figura 73 – Tensões extraídas a partir de níveis de corrente fixos.....	77
Figura 74 – Extrapolação de $V_{oc}$ em função da temperatura até temperatura de zero Kelvin. ....	78
Figura 75 - Extrapolação de $V_{oc}$ em função da temperatura até temperatura de 0K. ....	78
Figura 76 – Ajuste exponencial para curva no escuro.....	79

Figura 77 - Extração de parâmetros a partir da curva de S.....	80
Figura 78 – Comparação entre curvas $\ln$ de I versus V em função da temperatura. ....	80
Figura 79 – $\ln$ de I vs V (curva no escuro). ....	81
Figura 80 – Derivada de $\ln$ de I vs V. ....	81
Figura 81 – Fatores de idealidade extraídos de curva no escuro. ....	82
Figura 82 - Circuito equivalente para célula fotovoltaica. ....	83
Figura 83 – Função de Lambert.....	85
Figura 84 - Curva experimental a 582 W/m <sup>2</sup> e 45,8°C, utilizando parâmetro $a = 1,57$ . ....	87
Figura 85 - Curva experimental a 626 W/m <sup>2</sup> e 42°C, utilizando parâmetro $a = 1,57$ . ....	87
Figura 86 - Curva experimental a 981 W/m <sup>2</sup> e 43,5°C, utilizando parâmetro $a = 1,57$ . ....	88
Figura 87 - Curva experimental a 1147 W/m <sup>2</sup> e 37°C, utilizando parâmetro $a = 1,57$ . ....	88
Figura 88 - Curva experimental a 1160 W/m <sup>2</sup> e 40,6°C, utilizando parâmetro $a = 1,57$ . ....	88
Figura 89 – Curvas I-V para diferentes condições de radiação e temperatura. ....	90
Figura 90 – Corrente de máxima potência vs irradiância. ....	90
Figura 91 – Comparação entre curvas I-V e teste de tensão fixa ( $I_{mp}$ ). ....	91
Figura 92 – Comparação entre curvas I-V e teste de tensão fixa ( $P_{max}$ ). ....	91
Figura 93 – Eficiência de operação em função da irradiância.....	92
Figura 94 – Temperatura do módulo em função da irradiância. ....	93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características físicas dos materiais que compõem a camada ativa da CSO. ....	28
Tabela 2 – Parâmetros fotovoltaicos de células solares transparentes sob 1.5 AM e uma iluminação solar simulada em uma intensidade de 100 mW/cm <sup>2</sup> . ....	36
Tabela 3 – Parâmetros extraídos em laboratório para 1000 W/m <sup>2</sup> e 37°C; Parâmetros extraídos para irradiância de 993 W/m <sup>2</sup> e temperatura de módulo de 45,5°C. ....	66
Tabela 4 – Comparação entre parâmetros de curvas características frente e verso.....	71
Tabela 5 – Parâmetros extraídos das curvas com diferentes temperaturas.....	74
Tabela 6 – Valores dos parâmetros calculados em cada modelamento.....	89
Tabela 7 – Parâmetros do circuito equivalente em função da irradiância. ....	90
Tabela 8 – Comparação de eficiência para iguais valores de radiação em diferentes horários. .....	93
Tabela 9 – Energia gerada e energia solar diária.....	94

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

OSC	<i>Organic Solar Cell</i>
CSO	Célula Solar Orgânica
NREL	<i>National Renewable Energy Laboratory</i>
CSEM	<i>Centre Suisse d'Électronique et Microtechnique</i>
CER	Centro de Energias Renováveis
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
ITO	Óxido de Índio-Estanho
PEDOT	Poli (3,4-etilendioxítiofeno)
PSS	Poli (4-estireno sulfonato)
PCBM	Ácido Butírico Metil Ester Fenil-C61 Metano Fulereo
PCE	<i>Power Conversion Efficiency</i>
EQE	Eficiência Quântica Externa
AM	Massa de Ar
$V_{oc}$	Tensão de Circuito Aberto
$I_{cc}$	Corrente de Curto Circuito
FF	<i>Fill Factor</i>
$V_{mp}$	Tensão de Máxima Potência
$I_{mp}$	Corrente de Máxima Potência
$R_s$	Resistência Série
$R_{sh}$	Resistência Paralelo
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
OPV	<i>Organic Photovoltaic</i>
IPV	<i>Inorganic Photovoltaic</i>

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>17</b>
2.1 Atualidades e Estado da Arte .....	17
2.2 Processo de Conversão Fotovoltaica .....	21
2.2.1 Eficiência de um Dispositivo Fotovoltaico .....	23
2.3 Descrição da Célula Orgânica .....	25
2.3.1 Materiais Constitutivos da CSO .....	27
2.3.2 Propriedades Óticas em Células Orgânicas .....	29
2.4 Método de Fabricação .....	37
2.5 Comparação IPV - OPV.....	40
2.6 Dependência dos Parâmetros em Função da Radiação e Temperatura.....	43
2.7 Processos de Perdas .....	48
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>57</b>
3.1 Curva Característica .....	57
3.2 Curva no Escuro .....	61
3.3 Teste Contínuo com Tensão Fixa .....	62
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>63</b>
4.1 Curvas I-V em condições naturais .....	63
4.1.1 Comparação com curva obtida em laboratório.....	63
4.2 Dependência dos parâmetros (frente e verso) em função da irradiância.....	66
4.2.1 Dependência dos parâmetros (frente) .....	66
4.2.2 Dependência dos parâmetros (verso).....	69
4.3 Dependência dos Parâmetros em Função da Temperatura .....	73
4.4 Curva no Escuro .....	74
4.5 Modelamento e Extração de Parâmetros .....	82
4.6 Ensaio Diários.....	89
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>95</b>

<b>6. PERSPECTIVAS .....</b>	<b>97</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>98</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O interesse suscitado pelas CSOs (Células Solares Orgânicas) deve-se aos materiais utilizados para sua fabricação, polímeros orgânicos, de baixo custo e que apresentam um grande potencial de desenvolvimento. De acordo com o Laboratório Nacional de Energias Renováveis - NREL, EUA, (NREL, 2017) as células orgânicas são as que tiveram maior crescimento, em termos de eficiência, nos últimos anos. A maior eficiência obtida em laboratório foi de 11,5%, pelo instituto de pesquisa chinês, Hong Kong UST em 2015, para uma célula de poucos milímetros quadrados. Para uma produção industrial o valor ainda é bem menor e não atinge ainda os 2 dígitos (SCHARBER & SARICIFTCI, 2013). Apesar de ter experimentado uma grande evolução, a célula solar orgânica apresenta como principais dificuldades: baixa eficiência, curto tempo de vida útil e degradação com a exposição à água (VIGNAU, 2010).

O estudo da tecnologia orgânica é, portanto, uma forma promissora de desenvolver a energia fotovoltaica, visto que a tecnologia do silício já está, de certa forma, no seu limite de eficiência (NREL, 2017). Outro fator motivador para o estudo das CSOs, é que, ao contrário da tecnologia convencional (Silício), as células orgânicas já possuem produção nacional, que ocorre no CSEM (*Centre Suisse d'Electronique et Microtechnique*) em Belo-Horizonte – MG, onde existe uma colaboração com o CER (Centro de Energias Renováveis – UFPE).

A caracterização das células orgânicas tem sido reportada com resultados de ensaios em laboratório, com fontes artificiais conforme em Coutinho et al., (2015). Em geral, existe pouca experiência com ensaios em condições reais de iluminação (radiação solar). Neste trabalho, propõe-se estudar o comportamento das células orgânicas, determinando-se os parâmetros operacionais com iluminação natural (*outdoor*), condição em que efetivamente as células e módulos irão operar.

A influência da temperatura sobre os parâmetros operacionais das células fotovoltaicas é bastante conhecida, porém interessa determinar a forma específica em que esta grandeza física se manifesta em células orgânicas. Entretanto, a influência da iluminação natural é particularmente importante em células orgânicas devido ao intervalo do espectro solar passível de ser absorvido pela célula. Enquanto células inorgânicas (Si) são afetadas por fótons com energia maior do que 1,1 eV, as células orgânicas apresentam um limiar mais elevado, entre 1,7 e 2,1 eV, o que se traduz na produção de um número de portadores de corrente, e consequentemente corrente de curto circuito, bem mais limitado nas células orgânicas que inorgânicas. Devido a que a interação célula-radiação se modifica devido: a) modificação ao

longo do dia do perfil de radiação espectral do sol e b) alteração do aspecto do céu (nuvens, radiação difusa), espera-se que o desempenho da célula coloque em evidência a existência deste fenômeno.

O objetivo central deste trabalho é determinar e analisar o comportamento dos parâmetros físicos e elétricos das CSOs para diferentes condições de temperatura e radiação solar. É importante conhecer o comportamento do módulo em condições reais para que se possa ter uma ideia do efetivo potencial das células fotovoltaicas orgânicas no, ainda imprevisível, mercado fotovoltaico.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Atualidades e Estado da Arte

A energia solar fotovoltaica se apresenta como uma forma de energia renovável e cada vez mais rentável. O preço do módulo fotovoltaico tem diminuído constantemente e novas tecnologias, alternativas ao Silício, vêm aparecendo com cada vez mais eficiência (OGBOMO *et al.*, 2016). Por enquanto, o mercado fotovoltaico é dominado pelo Silício policristalino e monocristalino, porém novas tecnologias, sobretudo as produzidas em filmes finos, se mostram bastante promissoras para disputar o mercado fotovoltaico já existente e criar outros, até então não explorados, devido à sua flexibilidade, baixo peso, transparência e facilidade de produção. A Figura 1 mostra o preço do módulo de Silício por Watt (W) nos últimos anos.

Figura 1 – Preço do módulo fotovoltaico nos últimos anos.

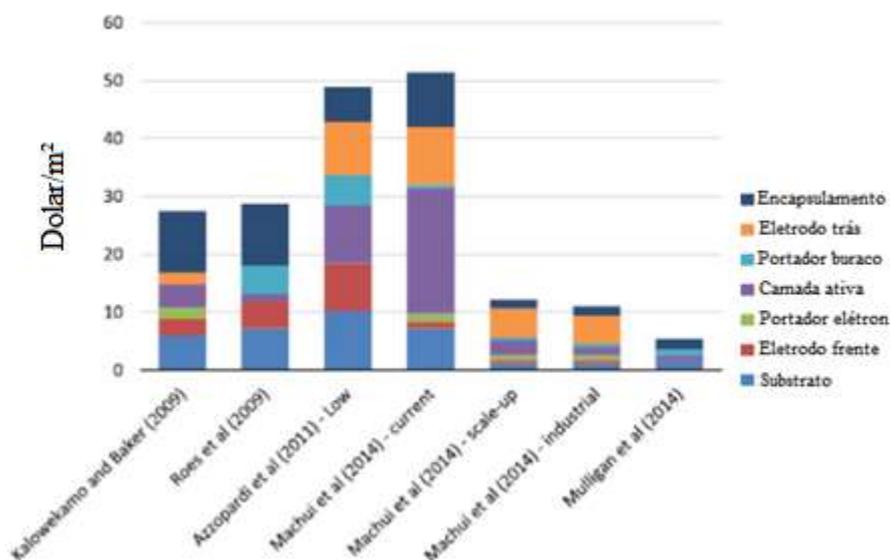


Fonte: Adaptado de OGBOMO *et al.*, 2016.

A célula orgânica é considerada a terceira geração de células fotovoltaicas, sendo a primeira e a segunda o silício e os filmes finos, respectivamente. Entre os argumentos favoráveis à utilização da tecnologia orgânica, podem ser apontados: grande facilidade de produção, se comparado à dos módulos de silício, custo de produção inferior, com possibilidade de diminuir ainda mais, com o aprimoramento da tecnologia e dos processos de fabricação. Com relação ao custo das células orgânicas, pode ser citado o trabalho de Gambhir *et al.* (2016), onde é mostrado (Figura 2), o preço de cada componente envolvido no processo de fabricação da CSO, bem como a queda no preço do módulo, já atingindo um patamar de 5 dólares por m<sup>2</sup>. Considerando-se uma eficiência de 5% para tal dispositivo temos, 50 Wp por m<sup>2</sup>, ou seja, 1 Wp custaria 0,1 Dólar. Porém é claro que esse valor não pode ser alcançado para módulos comerciais atualmente. Segundo o trabalho de Mulligan *et al.* (2014) o custo de 0,21

Dólares/Wp já pode ser alcançado para módulos orgânicos comerciais de camada ativa P3HT:PCBM.

**Figura 2 – Custo de um módulo orgânico.**



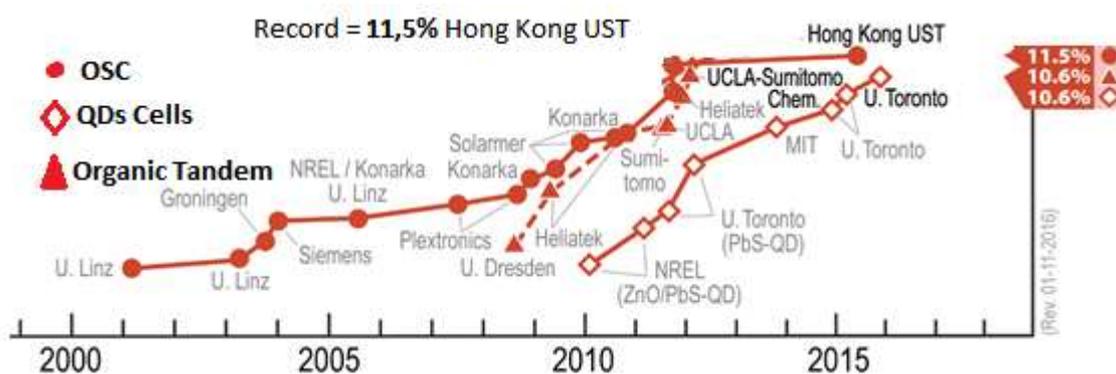
Fonte: Adaptado de: Gambhir et al., 2016.

Células solares de filmes finos, baseados em solução processável de semicondutores orgânicos, tem atraído bastante atenção como uma possível alternativa à tecnologia convencional fotovoltaica inorgânica. As principais vantagens da tecnologia orgânica são as seguintes (SCHARBER & SARICIFTCI, 2013):

1. Baixo peso e boa flexibilidade dos módulos.
2. Semi-transparente.
3. Fácil integração a outros produtos.
4. Novas oportunidades de mercado (exemplo: *wearable PV*).
5. Custos de produção significativamente mais baixos, comparados à tecnologia convencional.
6. Fabricação de dispositivos em processo contínuo, utilizando o estado da arte de técnicas gráficas de impressão.
7. Rápido tempo de retorno do investimento e baixo impacto ambiental durante o processo de fabricação e operação.

O fotovoltaico orgânico tem se desenvolvido rapidamente nos últimos 15 anos, devido ao seu potencial de alcançar rapidamente baixo custo e grande volume de processos de produção se comparado à tecnologia do silício (KALOWEKAMO & BAKER, 2009).

**Figura 3 – Recordes de eficiência para células orgânicas nos últimos 15 anos.**



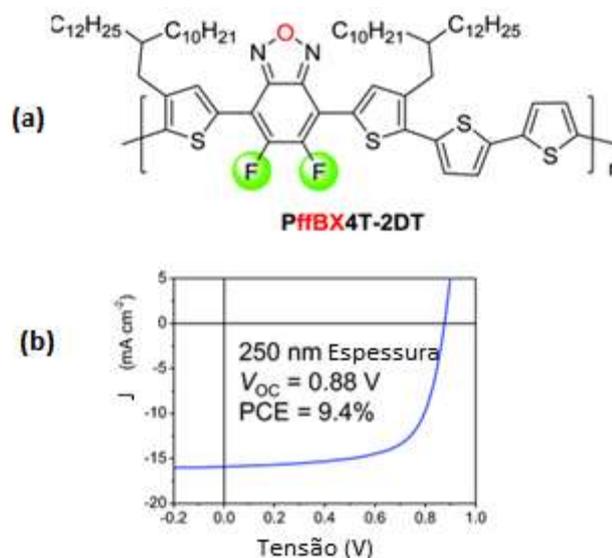
Fonte: Adaptado de NREL.

Na Figura 3, os valores correspondentes à célula orgânica estão representados por bolas vermelhas. O valor recorde para a eficiência obtida em laboratório, 11,5%, foi certificado em dezembro de 2015 pelo NREL e foi obtido por um grupo de pesquisadores da *University of Science and Technology* de Hong Kong, do grupo de pesquisa em fotovoltaico orgânico.

No entanto, esse recorde foi obtido para uma célula em laboratório. Para células comerciais não foi ainda alcançado o valor de 10% de eficiência, porém, espera-se que com 10% de eficiência comercial e 10 anos de vida útil a tecnologia solar orgânica, possa se integrar de uma vez ao mercado fotovoltaico (PHOTOVOLTAIQUE-ORGANIQUE, 2012; SCHARBER & SARICIFTCI, 2013).

Um exemplo de célula de alta eficiência produzido no mesmo laboratório, onde foi utilizado o “*difluorobenzoxadiazole building block*” na camada ativa (ZHAO *et al.*, 2016) pode ser visto na Figura 4.

**Figura 4 - Célula de alta eficiência do Hong Kong UST. (a) estrutura molecular do material doador. (b) curva característica da célula.**



Fonte: Adaptado de Zhao *et al.*, 2016.

Nessa célula de alta eficiência foi utilizado o PffB4T-2DT como material doador, que apresenta absorção até a faixa dos 747 nm, o que significa um *bandgap* ótico de 1,66 eV (ZHAO *et al.*, 2016). A arquitetura da célula é composta pelos seguintes materiais: ITO/ZnO/ PffB4T-2DT:PC<sub>71</sub>BM/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al. É possível perceber pela curva apresentada na Figura 4 que o dispositivo apresenta uma boa tensão de circuito aberto e um bom nível de densidade de corrente de curto-circuito.

A eficiência (PCE – *Power Conversion Efficiency*), o tempo de vida útil e a produção em larga escala são três problemas que ainda precisam ser resolvidos nesta tecnologia para poder competir com as tecnologias já presentes no mercado (DENNLER *et al.*, 2009). O tempo de vida útil de uma célula orgânica depende muito do material utilizado em sua fabricação, camada ativa e substrato protetor, bem como do ambiente ao qual ela será exposta, porém já existem células orgânicas que apresentam tempo de vida útil de 8 anos (LEO, 2013). De acordo com Leo, (2013) para poder disputar o mercado com as células convencionais de silício seria necessário alcançar uma eficiência de 15% e um tempo de vida útil entre 15 e 20 anos.

As células orgânicas podem também estar sujeitas a processos de degradação quando expostas à água. Para isso são desenvolvidos materiais de encapsulamento, que devem ser flexíveis para que não percam uma de suas características mais atrativas (VIGNAU, 2010).

Células fotovoltaicas orgânicas vêm atraindo bastante atenção, sobretudo em centros de pesquisa e desenvolvimento de tecnologia. As CSO foram responsáveis por 27% das patentes depositadas entre 1990 e 2005 no que se refere à área fotovoltaica (VIGNAU, 2010).

## 2.2 Processo de Conversão Fotovoltaica

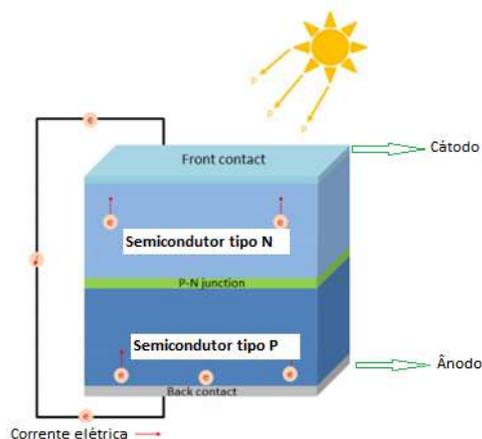
Para compreender o mecanismo por trás da geração de eletricidade com células solares orgânicas é necessário investigar sobre como o efeito fotovoltaico ocorre de uma maneira geral, e depois entender as particularidades das células orgânicas, que têm, por definição, a sua camada ativa (junção p-n) constituída por polímeros orgânicos semicondutores.

O conceito de estados de energia para os elétrons de um material, banda de valência, banda de condução e banda proibida, é fundamental para a compreensão do efeito fotovoltaico. Pelo princípio de exclusão de Pauli, cada nível de energia pode estar ocupado por dois elétrons de “spin” opostos. Quando o material se encontra a uma temperatura de zero Kelvin, os diversos níveis de energia estarão ocupados por dois elétrons até o máximo nível de energia, que é o nível de Fermi ( $E_f$ ). Com o aumento da temperatura, os elétrons são excitados termicamente e podem passar para a banda de condução, tornando-se móveis, e ao mesmo tempo deixando um buraco (lacuna) na camada de valência. A quantidade de energia mínima para que isso ocorra é a energia do *bandgap*, que é uma constante para cada material (FRAIDENRAICH & LYRA, 1995).

Para que ocorra o efeito fotovoltaico é necessário ter dois tipos de semicondutores, um do tipo p e um do tipo n. O material do tipo p tem carga positiva, ou seja, ausência de elétrons ou abundância de lacunas em sua estrutura, enquanto o tipo n tem carga negativa, ou seja, excesso de elétrons. Ambos os tipos de semicondutores são obtidos geralmente a partir da dopagem com um material. Um caso típico é o Silício (Si) dopado com Boro (B) para gerar um semicondutor do tipo p, ou ainda dopado com Fósforo (P) para gerar um semicondutor do tipo n (TIWARI *et al.*, 2013).

Ao juntar ambos os materiais do tipo p e n, será constituída a junção p-n, que é onde irá ocorrer o efeito fotovoltaico, tal como mostrado na Figura 5.

**Figura 5 - Processo de conversão fotovoltaica.**

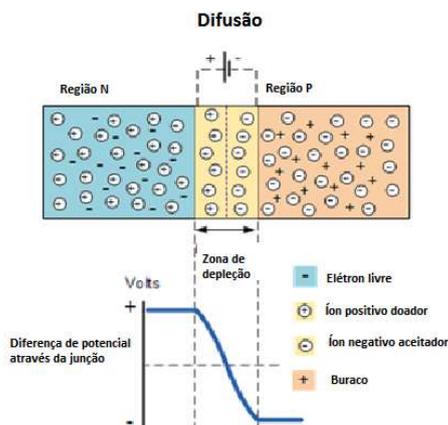


Fonte: Adaptado de OGBOMO et. al., 2016.

É de se esperar que elétrons deverão de fluir da região de alta concentração (tipo n) para a região de baixa concentração (tipo p) e similarmente para lacunas. Porém, os elétrons que deixam a região (n) geram uma camada de excesso de cargas positivas não neutralizadas pelos elétrons correspondentes. Da mesma maneira acontece com lacunas fluindo da região com excesso destes portadores na direção da região (n), gerando um excesso de cargas elétricas negativas. As cargas expostas, não neutralizadas, criam desta forma um campo elétrico dirigido da região (n) para (p) que se opõe ao processo de difusão de cargas descrito. Atinge-se assim uma situação de equilíbrio. Um campo elétrico e conseqüentemente uma diferença de potencial elétrico gerado na interface dos materiais (p) e (n) que haverá de atuar em presença de novos portadores, gerados desta vez pela incidência de radiação solar (GREEN, 1982).

A interface das regiões (p) e (n) denomina-se região de depleção devido à ausência relativa de portadores, expressa pela diferença entre cargas positivas e negativas, variável ao longo da região (Figura 6).

**Figura 6 - Processo de difusão através da junção p-n.**



Fonte: Adaptado de Eletronic-tutorials.

A partir do fenômeno exposto, pode-se então, utilizar a energia fotovoltaica gerada, conectando-se, um circuito (carga) externo. Existem vários mecanismos físicos a serem analisados para estimar quanto pode gerar de energia o material e a junção *p-n* em questão. Para a luz ser absorvida e gerar um éxciton (par elétron-buraco), é necessário que o fóton que atinge o material tenha energia superior à energia do *bandgap*, que é a energia necessária para levar um elétron da camada de valência para a camada de condução em um semiconductor, a energia do fóton é definida pelo seu comprimento de onda através da Equação 1.

$$E_f = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1)$$

Onde,  $h$  representa a constante de Planck ( $4,135 \cdot 10^{-15}$  ev.s) e  $C$  a velocidade da luz ( $3 \cdot 10^8$  m/s) e  $\lambda$  o comprimento de onda do fóton.

### 2.2.1 Eficiência de um Dispositivo Fotovoltaico

A eficiência de uma célula ou modulo pode ser calculada como

$$\eta = \frac{I_{cc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{I_{col} \cdot A} \quad (2)$$

Onde  $I_{col}$  é intensidade da radiação solar coletada pela célula e  $A$  sua área,  $I_{cc}$  a corrente de curto-circuito,  $V_{oc}$  a tensão de circuito aberto e  $FF$  o *fill factor*.

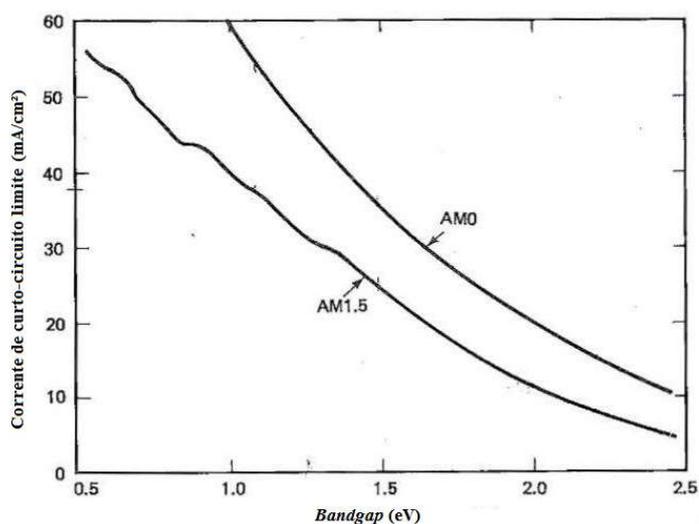
Um parâmetro ilustrativo das limitações das células solares orgânicas é a corrente de curto circuito  $I_{cc}$ , determinada pelo máximo número de portadores que a radiação que ingressa na célula é capaz de gerar. Geração de portadores no material ativo da célula só acontece quando a energia dos quanta de luz supera a barreira de potencial do material absorvente ( $E_{min}$ ) para constituir um par elétron –buraco, eletrostaticamente associados. Este par denomina-se éxciton e deverá dar origem a portadores separados (elétrons e buracos) na interface entre os materiais da camada ativa da célula. Um cálculo que fornece uma ordem de grandeza adequada para estimar a corrente de curto circuito pode se expressar como (GREEN, 1982):

$$J_{cc} = q \int_{E_{min}}^{\infty} S(\lambda) EQE(\lambda) d(\lambda) \quad (3)$$

Onde,  $J_{sc}$  é a densidade de corrente de curto circuito ( $mA/cm^2$ ),  $S(\lambda)$  o fluxo solar de fótons de comprimento de onda ( $\lambda$ ) em (fótons/m<sup>3</sup>.s),  $EQE$  a eficiência quântica externa da célula, ou seja a fração do número de fótons absorvidos que, após vários processos físicos, conseguem gerar portadores de carga, expressa por unidade de comprimento de onda. Integrando para todos

os comprimentos de onda possíveis, a partir do valor da energia mínima necessária para absorver a radiação, obtém-se uma estimativa da densidade de corrente  $J_{SC}$ . Assumindo que a eficiência quântica externa seja igual a um (todos os fótons incidentes geram portadores de carga),  $J_{SC}$  pode ser obtido em função do espectro solar e o limiar do espectro de absorção, que indica a mínima energia de fótons que podem ser absorvidos. Para um espectro AM (massa de ar) = 1,5 e  $\lambda = 700$  nm, comprimento de onda a partir do qual o material orgânico começa a absorver a radiação solar incidente, encontramos  $J_{sc} = 15$  mA/cm<sup>2</sup> (Figura 7). A título de comparação, células de silício que absorvem radiação a partir de 1,1 eV ( $\lambda = 1130$  nm), apresentam um valor limite da corrente de curto circuito igual a 38 mA/cm<sup>2</sup> (GREEN, 1982).

**Figura 7 – Limite de densidade de corrente em função do *bandgap*.**



Fonte: Adaptado de Green, 1982.

- Tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ )

A tensão a circuito aberto está vinculada a diferença de energia entre a banda de valência do material doador e a banda de condução do material aceitador. Esta diferença é denominada intervalo de energia da interface, região do material onde ocorrem os processos de geração de portadores (material ativo). Valor típico, a temperatura ambiente, para essa diferença em um material usado com frequência como P3HT e Fulereno C60 (PCBM) é da ordem de (0,7 V). Este valor não é muito diferente dos valores observados em células de silício.

- Fator de forma ( $FF$ )

O fator de forma está relacionado com as perdas internas da célula particularmente com a resistência série e um valor típico para células orgânicas em ensaios de laboratório é 0,55. Células solares de silício apresentam valores da ordem de 0,72.

Do exposto verificamos que a corrente  $I_{cc}$  é significativamente menor em células orgânicas que em células inorgânicas,  $V_{oc}$  da mesma ordem e  $FF$ , devido às maiores resistências série presentes nas células orgânicas, é da ordem de 75% do valor das células inorgânicas. Levando em consideração estes números pode se concluir que o limite de eficiência das células orgânicas é da ordem de 31% das células inorgânicas, ou seja para uma eficiência da ordem de 30 % das inorgânicas pode se esperar uma eficiência da ordem de 9,3 % nas orgânicas (P3HT:PCBM).

O fator que mais incide na limitação dessa eficiência é a corrente de curto circuito. Ensaio de laboratório são habitualmente realizados ou com luz monocromática ou com fontes artificiais que apresentam uma composição espectral fixa.

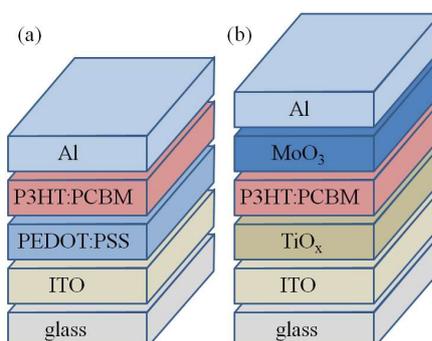
A iluminação com radiação solar pode mostrar como os parâmetros característicos da célula solar orgânica variam com a maior ou menor absorção da radiação espectral do sol. A composição espectral da radiação solar varia com sua intensidade e particularmente com a maior ou menor presença da radiação difusa. Por tais motivos o foco desta dissertação é a caracterização dos módulos orgânicos em condições reais de radiação solar.

### 2.3 Descrição da Célula Orgânica

Uma célula solar orgânica (CSO) típica é composta por várias camadas de materiais que podem ser orgânicos ou inorgânicos. A célula é definida como célula orgânica se a camada ativa do dispositivo é composta apenas por material orgânico. A CSO está constituída por dois eletrodos, um deles transparente, com uma camada ativa entre os mesmos, onde a geração de cargas livres (portadores) irá ocorrer. É comum adicionar ao dispositivo uma camada condutora (*buffer*) entre cada eletrodo e a camada ativa, para assegurar um bom transporte das cargas livres, prevenindo assim a recombinação de cargas que reduz a performance do dispositivo (NOTARIANNI *et al.*, 2013).

Os módulos orgânicos mais fabricados atualmente utilizam principalmente dois tipos de arquitetura: convencional e invertida (Figura 8).

**Figura 8 - Célula orgânica de arquitetura convencional (a) e invertida (b).**



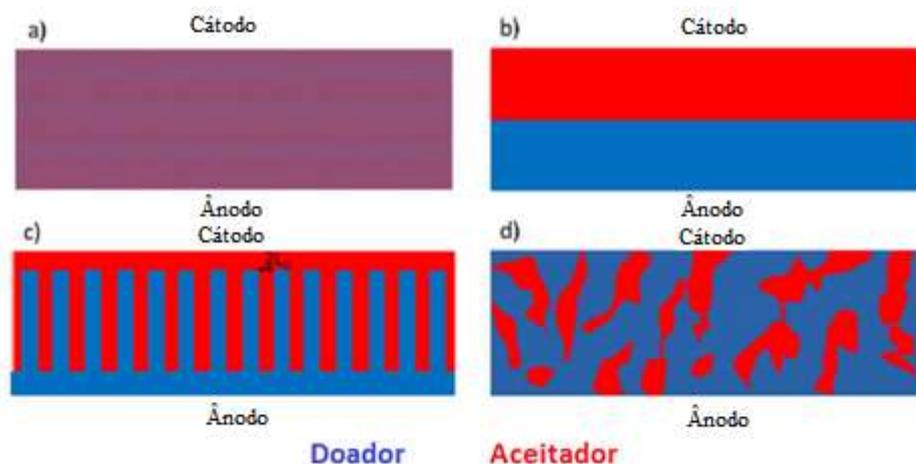
Fonte: Adaptado de Zhang *et al.*, (2013)

Na Figura 8 (a) está representada a CSO convencional, enquanto em (b) está o tipo invertido. Em (a), o ITO atua como ânodo; A blenda de PEDOT com PSS atua como *buffer*; A blenda de P3HT com PCBM é a camada ativa da célula, onde ocorre a geração de cargas; O alumínio atua como cátodo. Na Figura 8 (b) está representada a ICSO (*inverted*) onde a polaridade está invertida e o ITO/TiO<sub>x</sub> atua como cátodo e o Al como ânodo (ZHANG *et al.*, 2013).

Em relação à morfologia da camada ativa, o mais usado é a *bulk heterojunction* (DENNLER *et al.*, 2009), pois assim, a interface entre o material do tipo *p* e o material do tipo *n* é otimizada, dessa maneira a eficiência de dissociação dos éxcitons torna-se maior e a eficiência de conversão é melhorada. Controlando a espessura dos materiais depositados, dispositivos de alta performance podem ser fabricados, no entanto detalhes nesses mecanismos ainda não estão suficientemente claros para a comunidade científica.

Na Figura 9 está representada a morfologia típica e ideal para a junção *p-n* em uma célula solar. A situação ideal se encontra em (c) pois há maior área de interface entre os materiais e o caminho para os portadores de carga é otimizado para chegar ao eletrodo de coleta evitando recombinações.

Figura 9 - (a) Mistura entre as moléculas do doador e aceitador. (b) Arranjo bicamada (c) Morfologia ideal para *bulk* heterojunção. (d) Morfologia típica utilizada em dispositivos.



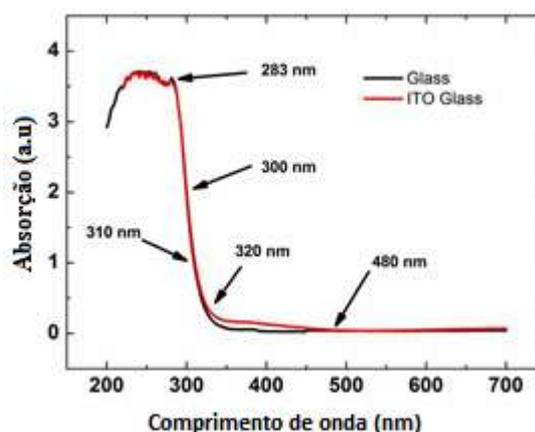
Fonte: Adaptado de Scharber & Sariciftci (2013).

### 2.3.1 Materiais Constitutivos da CSO

A arquitetura típica da CSO apresenta os seguintes materiais:

- ITO: Óxido de Índio-Estanho, como ânodo, que apresenta o seguinte espectro de absorção (Figura 10):

Figura 10 – Espectro de absorção para ITO.

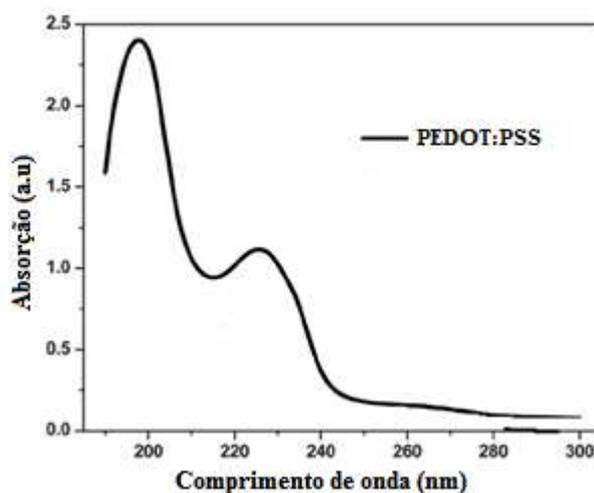


Fonte: Straue *et al.*, (2011).

- PEDOT:PSS : PEDOT, é um material condutor orgânico que possui alta estabilidade. É condutor, possuindo condutividade na faixa de 400 a 600 S/cm. Entretanto o PEDOT não é solúvel. Para atingir este estado é adicionado um outro material o poli (4-estireno

sulfonato) ou PSS. Contudo, uma grande taxa de condutividade é perdida no processo de dopagem. Entretanto, a combinação do PEDOT:PSS, resulta num polímero com características e condições favoráveis, facilitando a deposição dos filmes. O composto então formado, chamado de PEDOT:PSS, é um condutor na forma de filme polimérico, possuindo condutividade de 0,05 a 10 S/cm (DONATO, 2015). O PEDOT:PSS apresenta o seguinte espectro de absorção (Figura 11):

**Figura 11 – Espectro de absorção para PEDOT:PSS.**



Fonte: Adaptado de Alemu *et al.*, (2012).

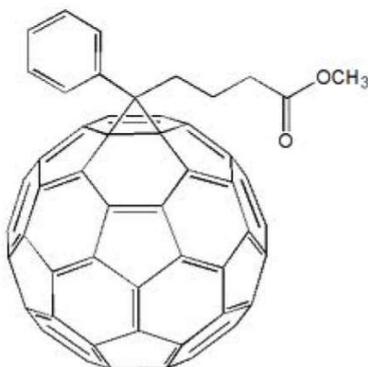
- P3HT:PCBM: *Methanofullerene Phenyl-C61-Butyric-Acid-Methyl-Ester* ([60]PCBM) é uma solução processável de semicondutor orgânico do tipo *n*. Pode ser composto (*blended*) com um polímero conjugado do tipo *p* (P3HT) para formar a camada ativa da célula orgânica. P3HT (HOMO) = -5eV; P3HT (LUMO) = -3,3eV; PCBM (HOMO) = -6,1eV; PCBM (LUMO) = -3,7eV (SIGMA ALDRICH).

**Tabela 1 – Características físicas dos materiais que compõem a camada ativa da CSO.**

P3HT	PCBM
Tipo P	Tipo N
Doador	Aceitador
HOMO = -5,0eV	HOMO = -6,1eV
LUMO = -3,3eV	LUMO = -3,7eV

Composição molecular do PCBM:

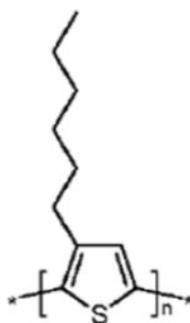
**Figura 12 - Estrutura molecular do PCBM.**



Fonte: Yengel, (2010).

Composição molecular do P3HT:

**Figura 13 - Estrutura molecular do P3HT.**



Fonte: Yengel (2010).

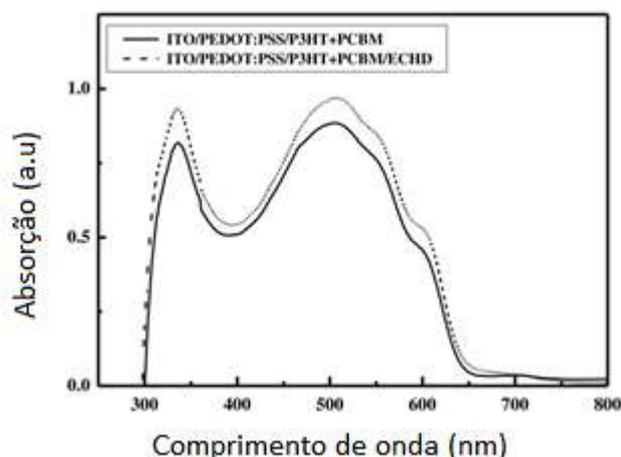
- Al : Alumínio atuando como cátodo.

Há também outras formas de fazer o “sanduíche” da CSO. A maioria dos artigos sobre o tema investigam propriedades óticas e eletrônicas dos materiais envolvidos no sanduíche da CSO, bem como espessura de cada camada do dispositivo (JUNG *et al.*, 2013).

### 2.3.2 Propriedades Óticas em Células Orgânicas

O espectro de absorção de uma célula solar orgânica típica deve ter um aspecto semelhante ao mostrado pela linha preta na Figura 14.

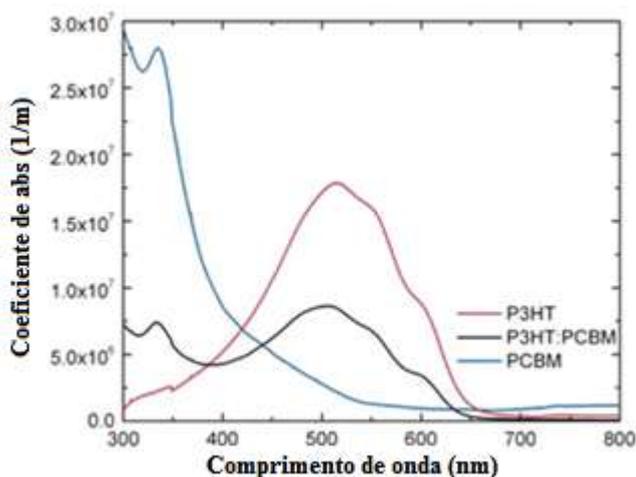
Figura 14 – Espectro de absorção para uma célula solar orgânica típica.



Fonte: Adaptado de Park *et al.* (2012).

O valor mínimo de energia para o fóton ser absorvido, levando-se em consideração o comprimento de onda de corte de 650 nm é de 1,9 eV. Esse valor está relacionado ao *bandgap* do material doador (P3HT), como pode ser visto pelo espectro de absorção dos materiais separados (Figura 15).

Figura 15 - Espectro de absorção para materiais da camada ativa.

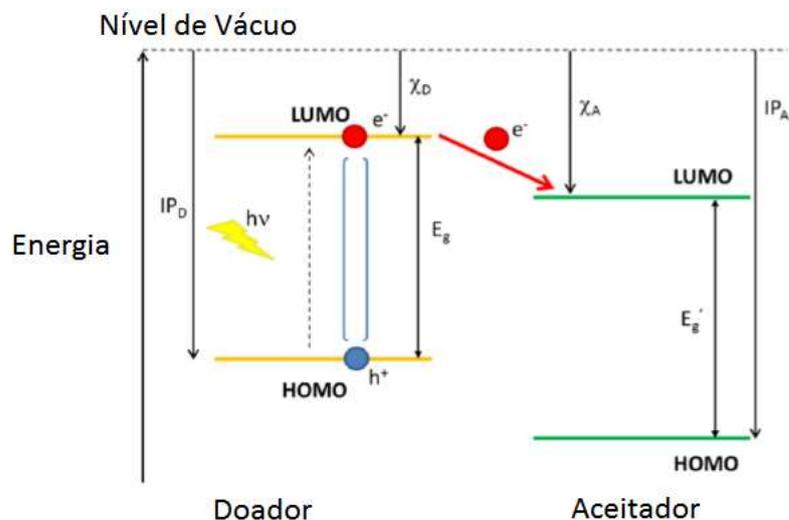


Fonte: Adaptado de Falke *et al.* (2011).

O espectro de absorção mostra que o composto P3HT:PCBM tem espectro de absorção equivalente à sobreposição entre os espectros de absorção de cada material, sendo o fulereno (PCBM) responsável pelo primeiro pico (330nm) e o P3HT pelo segundo (520nm).

A absorção de um fóton em um dispositivo fotovoltaico pode ser entendida através da Figura 16.

**Figura 16 - Diagrama de nível de energia para um sistema doador/aceitador.**

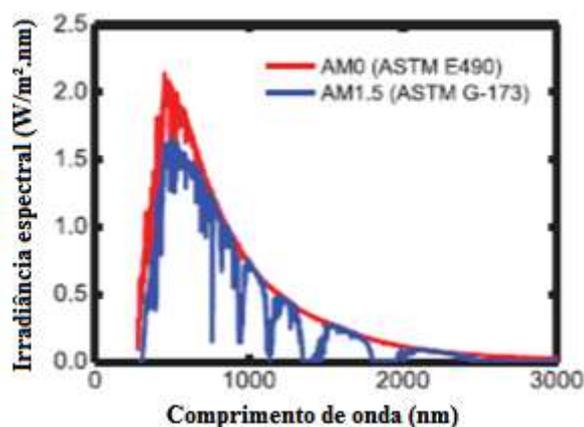


Fonte: Adaptado de Scharber & Sariciftci (2013).

Onde,  $IP$  é o potencial de ionização,  $E_g$  é a energia do *bandgap*. A seta entre os níveis LUMO indica a transferência fotoinduzida do elétron que é o primeiro passo para a geração de portadores livres.

Para saber quais fótons serão absorvidos pelo dispositivo é necessário sobrepor o espectro de absorção do dispositivo com a irradiância espectral do sol, mostrada na Figura 17.

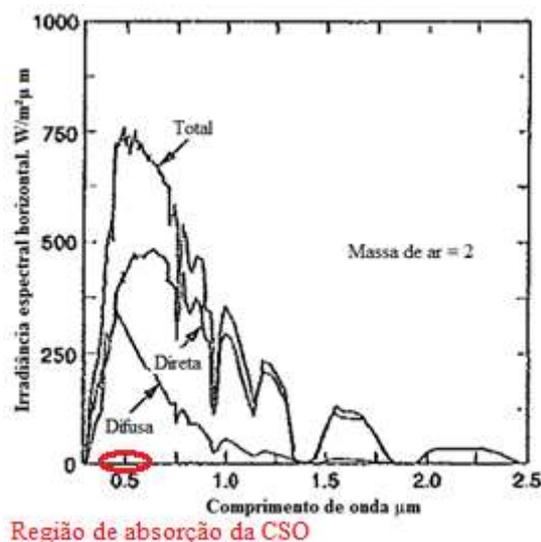
**Figura 17 – Irradiância espectral solar para AM = 1,5 e AM = 1.**



Fonte: Adaptado de Jung *et al.*, (2013).

Através do gráfico (Figura 18) de emissão espectral do solar, para radiações total, direta e difusa (DUFFIE & BECKMAN, 2006), pode-se entender por que o módulo orgânico apresenta melhor rendimento para radiação difusa.

Figura 18 – Irradiância espectral para radiações total, direta e difusa.



Fonte: Adaptado de Duffie & Beckman (2006).

É possível perceber na Figura 18, que a interseção entre a irradiância espectral e o espectro de absorção da CSO é maior para radiação difusa. Tal resultado será mostrado experimentalmente na sessão de resultados.

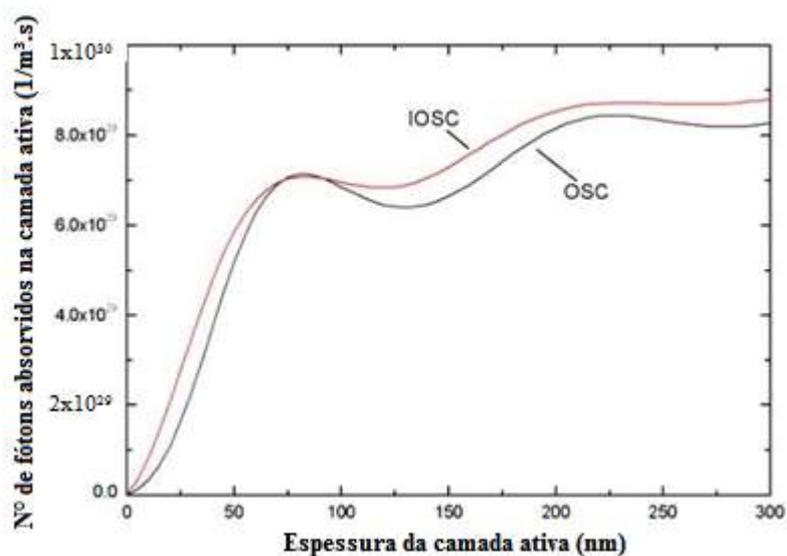
A eficiência de uma célula solar orgânica, é basicamente controlada pela absorção da luz solar e a coleta de cargas nos eletrodos. A tensão em um dispositivo fotovoltaico está intimamente associada com o intervalo de energia da interface dos materiais que compõem a camada ativa, enquanto que a corrente fotogerada está intimamente relacionada com o espectro de absorção, ou seja, quantos fótons emitidos pelo sol o dispositivo é capaz de absorver, menos a quantidade de pares elétron-buraco que recombinaram antes de chegar ao eletrodo.

Um aumento na absorção é essencial para uma melhora na eficiência do dispositivo. O aumento na absorção pode se dar através do “aprisionamento de luz” (em inglês *light trapping*), que pode ser alcançado através da deposição de estruturas cujas dimensões sejam similares ou menores do que o comprimento de onda da luz de interesse (solar), e com materiais específicos que interagem fortemente com a luz, tal como semicondutores e metais (MOKKAPATI & CATCHPOLE, 2012).

Para fabricar dispositivos fotovoltaicos orgânicos é necessário controlar bem a espessura de cada camada que compõe o módulo, sobretudo a camada ativa, que é constituída por uma blenda entre um polímero semiconductor do tipo *p* e outro do tipo *n*. O gráfico da Figura

19, mostra a quantidade de fótons absorvidos (No. de fótons absorvidos/m<sup>3</sup>.s) em função da espessura da camada ativa, para CSO de arquitetura convencional (OSC) e invertida (IOSC) (ZHANG *et al.*, 2013).

**Figura 19 - Fótons absorvidos em função da espessura da camada ativa da CSO.**



Fonte: Adaptado de Zhang *et al.*, (2013).

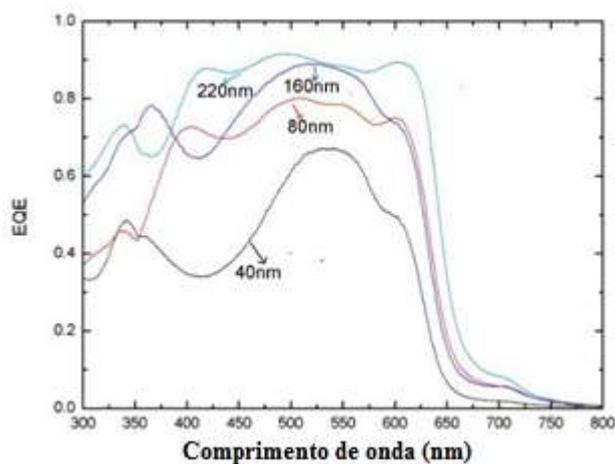
No entanto, a espessura da camada ativa deve ser pensada em função da recombinação de portadores, que ocorre quando o portador de carga (elétron ou buraco) recombina, de maneira que o fóton é absorvido, porém o portador de carga não consegue chegar ao eletrodo, que é onde a corrente elétrica finalmente é coletada. Se a espessura da camada ativa for muito grande isso pode significar uma maior recombinação e uma menor quantidade de energia elétrica gerada. O estudo de Jung *et al.* (2013), mostra bons resultados para diferentes espessuras para a camada ativa de uma célula orgânica (P3HT:PCBM).

Dispositivos fotovoltaicos com grandes espessuras (centenas de nanômetros) comprometem seu desempenho em função da grande resistência de contato que o material orgânico apresenta à movimentação dos portadores de carga e o aumento de recombinação, impedindo assim que os elétrons e buracos sejam coletados pelos eletrodos. Contorna-se este empecilho criando-se éxcitons em regiões próximas da interface metal/polímero, sendo os mesmos assim sujeitos aos efeitos de altos campos e à consequente dissociação. Assim, a

camada ativa orgânica deve possuir espessura de algumas dezenas de nanômetros para ser coerente com o comprimento de difusão do éxciton (DONATO, 2015).

A Figura 20 mostra a eficiência quântica de uma CSO de arquitetura invertida.

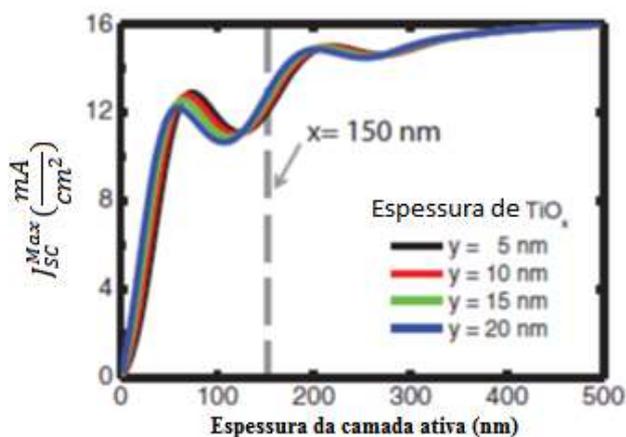
**Figura 20 – EQE em função do comprimento de onda e da espessura da camada ativa (P3HT:PCBM).**



Fonte: Adaptado de Zhang *et al.*, (2013).

A Figura 21 mostra a densidade de corrente de curto-circuito em função da espessura da camada ativa e da camada condutora, nesse caso  $\text{TiO}_x$ . É possível observar que a densidade de corrente é máxima para 200 nm de espessura da camada ativa, que é a mesma espessura que maximiza a absorção de fótons (Figura 19). A relação é esperada pois a corrente elétrica nada mais é do que o movimento de elétrons que foram liberados a partir da absorção de fótons que não se recombinaram até chegar ao eletrodo.

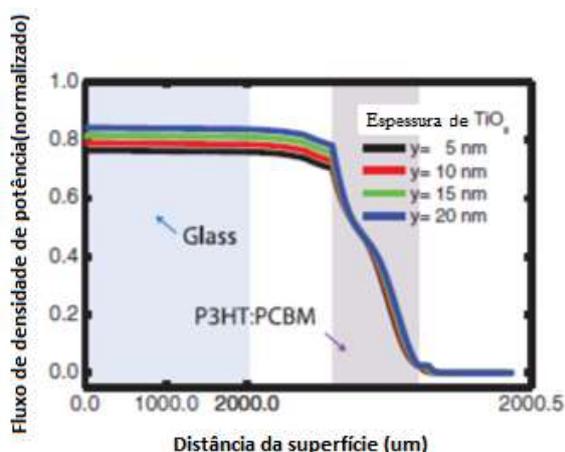
**Figura 21 - Densidade de corrente de curto circuito em função da espessura da camada ativa (P3HT:PCBM) para diferentes espessuras de  $\text{TiO}_x$  (camada *buffer*).**



Fonte: Adaptado de Jung *et al.*, (2013).

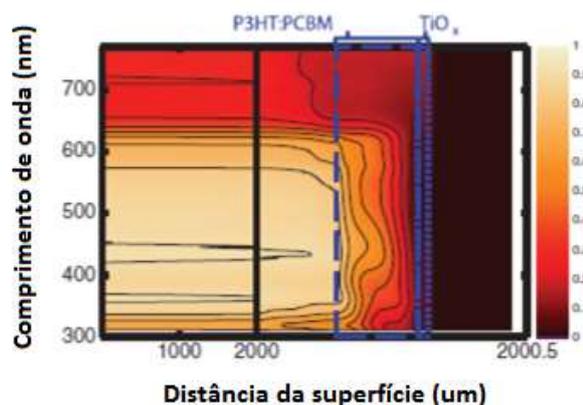
Em Jung *et al.* (2013), é também mostrado como varia a densidade de fluxo de potência através de cada camada da célula, (Figura 22). Bem como, em função do comprimento de onda da luz incidente, (Figura 23).

**Figura 22 - Densidade de fluxo de potência através de cada camada da célula.**



Fonte: Adaptado de Jung *et al.*, (2013).

**Figura 23 - Fluxo de densidade de potência em função do comprimento de onda e posição. O comprimento de onda varia de 310 a 770 nm.**

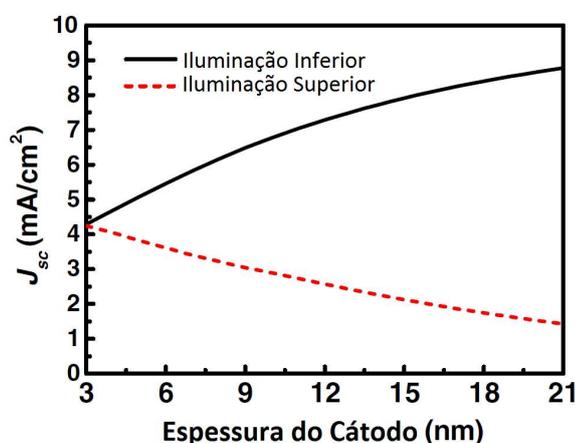


Fonte: Adaptado de Jung *et al.*, (2013).

É possível perceber que a região onde há maior absorção é na camada ativa e que alguns fótons são absorvidos antes mesmo de chegar à camada ativa. Em relação à estabilidade fotoquímica de semicondutores orgânicos, a afinidade eletrônica do aceitador (PCBM) determina a taxa de degradação da camada semicondutora (SCHARBER & SARICIFTCI, 2013).

Um fator importante para ser estudado, é a espessura da grade metálica por trás das células, como mostra a Figura 24. A camada do cátodo de metal reflete a luz para fora das células, de modo que as camadas mais espessas resultam em valores inferiores de densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ). No entanto, a espessura dessa camada é um fator dominante para determinar a condutividade lateral. Do ponto de vista da condutividade elétrica, uma camada de metal com uma espessura  $>12$  nm é essencial para reduzir as perdas de foto-corrente devido à resistência em série (LIN *et al.*, 2012).

**Figura 24 - Densidade de corrente de curto-circuito calculada com iluminação superior e inferior para várias espessuras da camada de metal.**



Fonte: Adaptado de Lin *et al.* (2012)

No estudo realizado por Lin *et al.* (2012), além da variação da espessura da camada do cátodo, também são realizados testes iluminando a célula na parte superior e inferior, fazendo a utilização de espelhos externos. Foi achada uma maior eficiência quando se ilumina a célula pela parte inferior, utilizando um espelho externo, como mostra a Tabela 2.

**Tabela 2 - Parâmetros fotovoltaicos de células solares transparentes sob 1.5 AM e uma iluminação solar simulada em uma intensidade de 100 mW/cm<sup>2</sup>.**

Dispositivo	Direção da iluminação	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
DTDCTB:C <sub>60</sub>	Frente	5.50	0.779	0.494	2.11
	Frente (com espelho)	6.53	0.784	0.483	2.47
	Verso	2.85	0.743	0.510	1.08
	Verso (com espelho)	4.73	0.765	0.449	1.81
DTDCTB:C <sub>70</sub>	Frente	7.68	0.805	0.524	3.24
	Frente (com espelho)	8.92	0.802	0.519	3.71
	Verso	4.20	0.769	0.514	1.66
	Verso (com espelho)	6.71	0.788	0.517	2.73

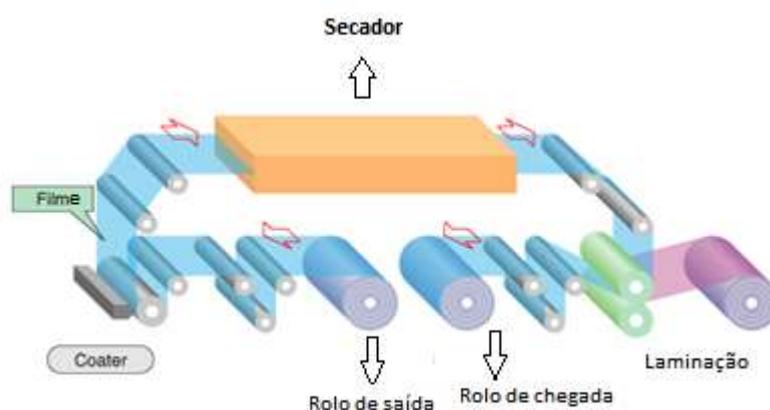
Fonte: Adaptado de Lin *et al.* (2012).

## 2.4 Método de Fabricação

O processo de impressão e recobrimento (*coating*), *roll to roll* ou R2R, é o método mais usado para produzir filmes finos de grande área de superfície, facilitando um baixo custo e a produção em larga escala. Este método tem sido amplamente utilizado para a fabricação de dispositivos orgânicos. Através desse processo podem ser produzidos os módulos orgânicos flexíveis e/ou semitransparentes (VAK *et al.*, 2016). O fato de poder fabricar as células orgânicas a partir do processo *roll to roll* é uma das grandes vantagens da tecnologia orgânica em relação à tecnologia convencional do Silício, e faz o fotovoltaico orgânico muito atrativo para uma futura produção em larga escala (KREBS *et al.*, 2009).

A Figura 25, ilustra o processo de impressão *roll to roll*.

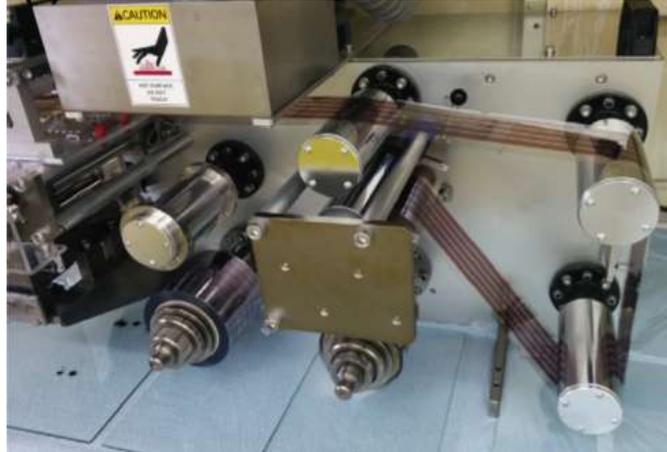
**Figura 25 - Processo de impressão *roll to roll*.**



Fonte: Adaptado de Nitto Innovation for Customers.

A Figura 26 mostra um equipamento de impressão *roll to roll* produzindo módulos fotovoltaicos flexíveis.

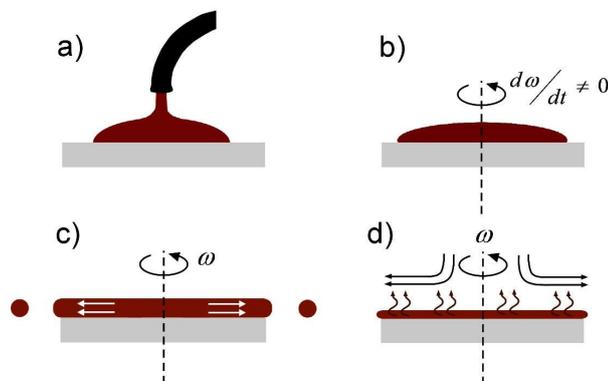
**Figura 26 - Equipamento de impressão *roll to roll*.**



Fonte: Adaptado de VAK *et al.*, (2016).

Geralmente os materiais que irão compor a célula estão na forma líquida e passam por um processo de *coating*, para gerar um filme fino homogêneo de espessura controlada. Controlar a espessura de cada camada é essencial para um bom desempenho do dispositivo. O processo de *coating* pode ser dividido em 4 etapas: dispersão, aceleração, fluxo contínuo e secagem, como mostra a Figura 27; o filme é então acoplado ao material seguinte da célula, que pode ser visto como uma fatia superior do sanduiche. O processo de composição da célula geralmente se dá do ITO (ânodo) até o cátodo, que geralmente é uma grade metálica impressa de Prata ou Alumínio.

**Figura 27 - Princípio de funcionamento do *spin coater*. (a) Deposição. (b) Aceleração. (c) Fluxo controlado. (d) Evaporação controlada.**



Fonte: Adaptado de Hellstrom (2007).

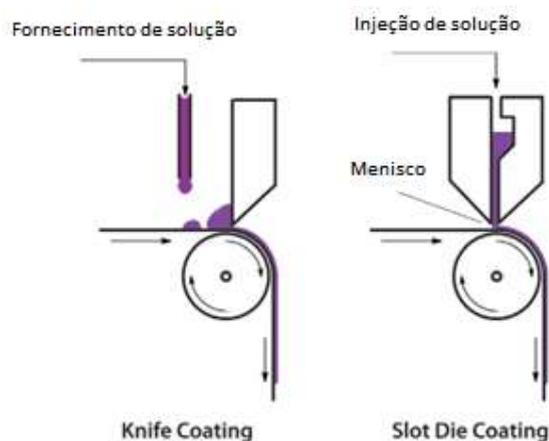
O método de fabricação é uma das vantagens da célula orgânica em relação às células tradicionais de Silício monocristalino e policristalino, que têm processo de fabricação extremamente mais complexo e danoso ao meio ambiente. Isso reflete na estimativa de preço para a célula orgânica, que segundo o site do CSEM –BR, custa 2 dólares/W atualmente e em 2022 deverá custar 0,5 dólares/W (CSEM BRASIL, 2017).

Além de facilidade para a produção em pequenos espaços, o método de fabricação *roll to roll*, pode ser usado para a modificação da estrutura da célula a fim de obter melhor desempenho, por exemplo com a deposição de um filme de nanopartículas entre as camadas, ou até mesmo integrado a alguma das camadas da célula, como a camada ativa por exemplo.

Existem condições de contorno envolvidas no processo *roll to roll* (velocidade, temperatura, secagem, processamento multicamadas, solventes, materiais). Além disso, não se sabe qual método de impressão ou revestimento (*coating*) será a melhor escolha para cada camada na célula solar orgânica, que é tipicamente constituída por cinco ou mais camadas. Pode haver métodos que são ótimos para determinada camada na célula. Para enfrentar o desafio de forma construtiva é necessário ser confrontado com esses fatos e usá-los como um guia. Deve-se considerar que para uma determinada seleção de materiais existe uma escolha racional de métodos de formação e parâmetros operacionais (SONDERGAARD *et al.*, 2012).

O método *roll to roll* tem duas etapas principais impressão (*printing*) e recobrimento (*coating*). As quatro principais técnicas de impressão são: *gravure printing*, *flexographic printing*, *screen printing* e *rotary screen printing*. As duas principais técnicas de recobrimento são *knife coating* e *slot die coating* mostradas na Figura 28, a diferença entre os métodos está na forma de controlar a espessura do filme, sendo ou através da faca (*knife*) ou da injeção de solução.

**Figura 28 – Técnicas de *coating*.**



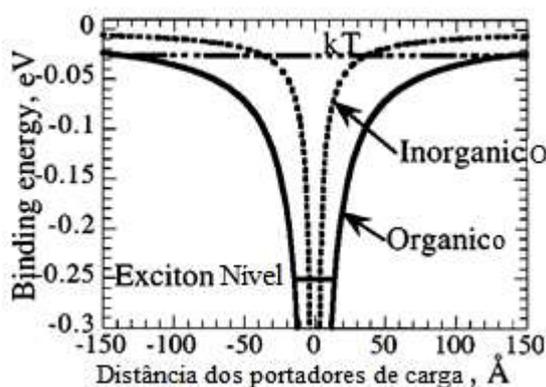
Adaptado de Søndergaard *et al.*, (2012).

## 2.5 Comparação IPV - OPV

O processo de conversão fotovoltaica para dispositivos orgânicos (OPV) possui bastante similaridade com o processo em dispositivos inorgânicos (IPV), porém existem também algumas diferenças entre os dois processos. De uma maneira geral, a diferença está na geração e separação dos portadores de cargas.

A absorção de luz no dispositivo orgânico, resulta primeiramente na produção de éxcitons e só depois um par elétron-buraco “livre”. Por isso as células orgânicas são chamadas de células excitônicas. Campos elétricos internos, geralmente não são fortes o suficiente para causar a dissociação do éxciton, dados os típicos valores para diâmetro do éxciton de 1nm e *binding energy* (energia necessária para dissociação do éxciton) de 0,25eV, um campo elétrico  $> 10^6$  V/cm seria necessário para gerar a dissociação (BRIAN & MARK, 2003). Na Figura 29 está mostrado o processo de separação de cargas para dispositivos orgânicos e inorgânicos.

**Figura 29 - Separação de cargas em um dispositivo orgânico e inorgânico. A carga positiva (buraco) está na origem e a negativa (elétron) na distância indicada.**

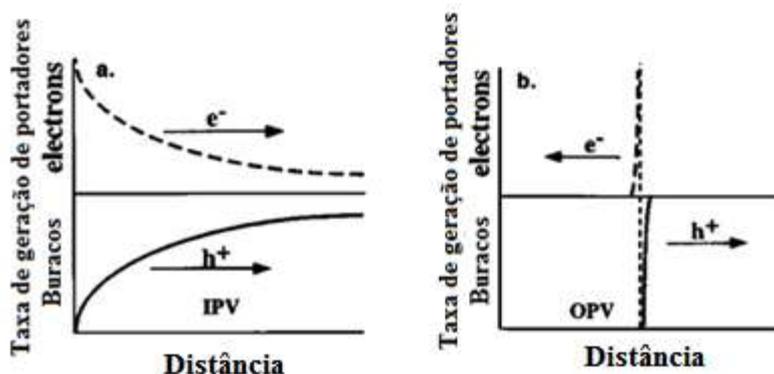


Fonte: Adaptado de Brian & Mark, (2003).

A diferença fundamental entre OPV e IPV (Si) é a relativa importância dos processos de interface. Essa diferença é relacionada ao mecanismo de geração de cargas. No IPV o par elétron-buraco é gerado imediatamente, uma vez que a luz foi absorvida, em condições normais, ou seja, eles são gerados através da *bulk heterojunction*, de acordo com o decaimento exponencial da intensidade de luz incidente. Por outro lado, a absorção de luz no OPV quase sempre leva à geração de um estado excitado móvel (éxciton) e depois um par elétron-buraco livre.

O processo de maior importância e que determina o desempenho do OPV é a dissociação de éxcitons na heterointerface, em um “elétron livre” em um material e “um buraco livre” no outro lado da interface, como mostrado na Figura 30.

Figura 30 - Diferentes mecanismos na geração de portadores em (a) IPV e (b) OPV.



Fonte: Adaptado de Brian & Mark. (2003).

Em uma célula convencional (IPV) elétrons e buracos são gerados juntos, onde quer que a luz seja absorvida, então, o gradiente de energia potencial química fotoinduzida  $\Delta\mu_{hv}$  representado por flechas, conduz ambos os portadores na mesma direção. Em uma célula excitônica (OPV) elétrons são fotogerados em uma fase, enquanto buracos são gerados em outra via dissociação interfacial de éxciton. Geração e separação de cargas são processos simultâneos e idênticos em células orgânicas,  $\Delta\mu_{hv}$ , logo, conduz elétrons e buracos em direções opostas. Devido ao baixo equilíbrio de densidade de portadores, células excitônicas (OPV) sob iluminação, são quase sempre dispositivos de portadores majoritários enquanto células convencionais (IPV) são dispositivos de portadores minoritários. (BRIAN & MARK, 2003)

A energia do éxciton termalizado (bandgap ótico) é menor do que a energia do par elétron-buraco livre (bandgap elétrico), a diferença é denominada éxciton *binding energy*. A geração e separação dos portadores no IPV é também um processo de várias etapas, porém as etapas são diferentes. A absorção da luz no IPV leva diretamente à produção de pares elétron-buraco juntos no mesmo material (BRIAN & MARK, 2003).

A maior diferença de potencial possível em uma célula fotovoltaica é definida pela diferença máxima dos níveis de quase-Fermi em qualquer lugar da célula em circuito aberto, como mostra a Equação 4.

$$q \cdot V_{oc,max}(I) = (E_{Fn} - E_{Fp})_{max} \quad (4)$$

Onde,  $q$  é a carga do elétron e  $(E_{Fn} - E_{Fp})_{max}$ , é a maior diferença entre os níveis de quase-Fermi da célula.

A real voltagem em uma célula fotovoltaica é geralmente menor do que  $V_{oc,max}(I)$ , por conta dos processos de recombinação, limitação na transferência de massa, etc. Assumindo-se contatos ôhmicos, temos a Equação 5.

$$q \cdot V_{oc}(I) = E_{Fn,x=0} - E_{Fp,x=d} \quad (5)$$

Onde,  $x = 0$  e  $x = d$ , correspondem aos contatos negativo e positivo da célula respectivamente.

O nível de quasi (i.e., não equilíbrio) Fermi para elétrons em um semiconductor é definido como:

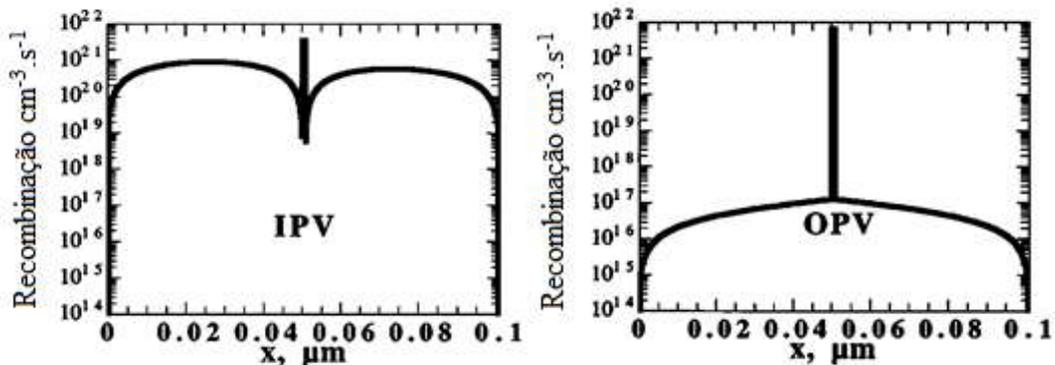
$$E_{fn}(x) = E_{cb}(x) + k \cdot T \cdot \ln\left\{\frac{n(x)}{N_c}\right\} \quad (6)$$

Onde,  $E_{cb}(x)$  é a energia potencial elétrica da banda de condução,  $E_{cb}(x) = U(x) + \text{CONSTANTE}$  ( $U(x)$  = Energia potencial elétrica),  $k$  é a constante de Boltzmann,  $N_c$  é a densidade de estados eletrônicos na banda de condução e  $n(x)$  é a concentração de elétrons.

Através dessa relação pode ser compreendida a relação logarítmica entre a tensão de circuito aberto e a radiação incidente em uma célula fotovoltaica.

O processo de recombinação em células orgânicas ocorre principalmente na interface da junção enquanto nas células inorgânicas ocorre por toda a junção, de maneira semelhante ao processo de formação de pares, como mostra a Figura 31.

**Figura 31 - Simulação da taxa de recombinação vs distância no curto-circuito. A recombinação ocorre principalmente no *bulk* no IPV e predominantemente na interface para o OPV.**



Fonte: Adaptado de Brian & Mark. (2003).

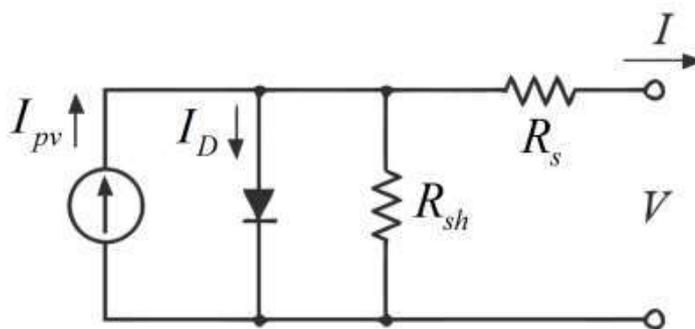
A geração “fotoinduzida” de um par elétron buraco livre em células OPV é simultânea e idêntica à separação inicial do par elétron buraco na interface. Essa é uma diferença

fundamental no mecanismo de geração entre OPV e IPV, onde a geração e separação são dois processos distintos espacialmente e temporalmente.

## 2.6 Dependência dos Parâmetros em Função da Radiação e Temperatura

É sabido que uma célula fotovoltaica se comporta como uma fonte de corrente, conectada em paralelo com um diodo (CUBAS *et al.*, 2014). Esse modelo ideal é conectado, então, com dois resistores que representam as perdas, e, as vezes com outros diodos que levam em conta outros fenômenos. A Figura 32 mostra o circuito equivalente do modelo.

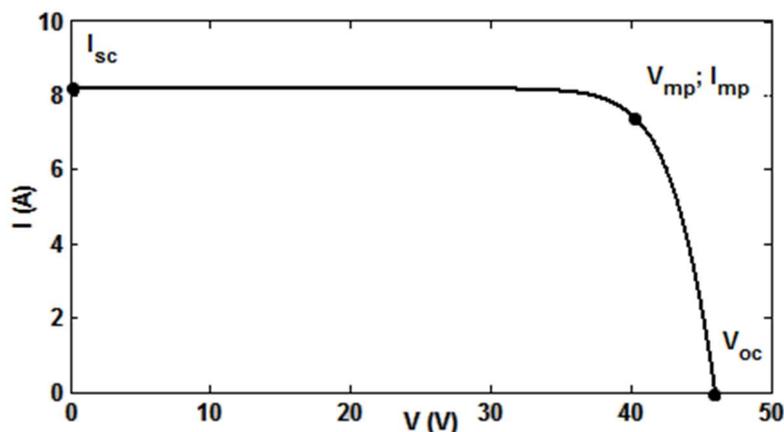
Figura 32 - Circuito equivalente para célula fotovoltaica.



Fonte: Cubas *et al.*, (2014).

A curva característica (Figura 33) é formada pela leitura da tensão e corrente de saída do circuito equivalente, variando-se o valor da carga conectada à sua saída.

Figura 33 - Curva característica de uma célula/módulo fotovoltaico.



Fonte: Cubas *et al.*, (2014).

A Equação 7 representa a corrente de saída do circuito equivalente, em função dos demais parâmetros.

$$I = I_{pv} - I_0 \left[ \exp\left(\frac{V+IR_s}{aV_T}\right) - 1 \right] - \frac{V+IR_s}{R_s} \quad (7)$$

A Equação 7 representa a corrente de saída do circuito e pode ser obtida a partir da análise nodal do circuito equivalente. Onde,  $I_{pv}$  é a corrente da fonte de corrente,  $I_0$  é a corrente reversa de saturação do diodo e o termo  $I_0(\exp(\cdot) - 1)$ , representa a corrente que passa pelo diodo. O último termo representa a corrente que passa pelo resistor shunt, que idealmente deve ter resistência muito alta.  $R_s$  representa a resistência série,  $R_{sh}$ , a resistência paralelo, “ $a$ ” o fator de idealidade do diodo, e  $V_T$  a tensão térmica (Equação 8).

$$V_T = n \frac{kT}{q} \quad (8)$$

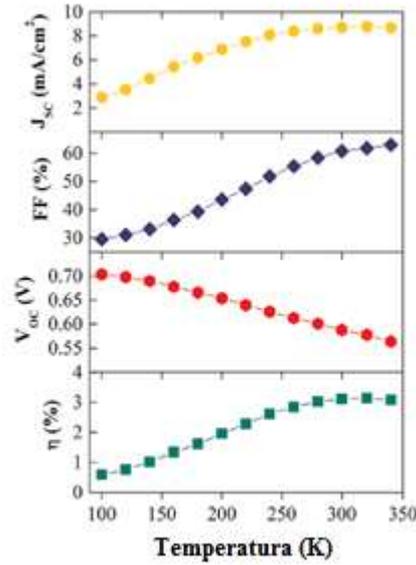
Onde,  $n$  é o número de células em série do módulo,  $k$  a constante de Boltzman,  $T$  a temperatura absoluta e  $q$  a carga do elétron (CUBAS *et al.*, 2014).

Para fazer comparações entre células distintas foram estabelecidas as condições padrão ou STC (*Standard Test Conditions*), que são as seguintes: radiação total incidente = 1000 W/m<sup>2</sup>; temperatura da célula = 25°C; massa de ar = 1,5 (SHROTRIYA *et al.*, 2006).

Os parâmetros da curva característica variam de acordo com a irradiância e a temperatura. Em relação à irradiância, o dispositivo orgânico parece apresentar comportamento similar ao do dispositivo inorgânico (Si), apresentando uma relação linear com a corrente de curto-circuito (CARDOZO *et al.*, 2016). O aumento linear da corrente de curto-circuito em função da irradiância pode ser entendido, pois, a corrente de curto-circuito é proporcional à quantidade de fótons absorvidos.

É necessário, também, verificar como a célula orgânica responde a diferentes temperaturas. Pode ser citado como um importante estudo nesse sentido o trabalho realizado por Coutinho *et al.* (2015), onde foi estudado também a dependência da performance das células com relação à mobilidade e tempo de vida dos portadores (Figura 34).

Figura 34 - Dependência dos fatores da CSO em função da temperatura.



Fonte: Coutinho *et al.* (2015).

Quando a temperatura aumenta, a corrente aumenta (até um determinado patamar) e a tensão diminui, como resultado, o ponto de máxima potência da curva característica também diminui. Essas variações são aproximadamente lineares com a temperatura e a maioria dos fabricantes inclui a taxa de variação em I-V no *datasheet*. Seja como aumento absoluto, ou como variação percentual. No segundo caso, variações de temperatura para I-V, em circuito aberto, ponto de máxima potência e curto-circuito podem ser expressos como (CUBAS *et al.*, 2014):

$$V_{oc,T} = V_{oc,T_r} \left( 1 + \frac{(\beta V_{oc}(T - T_r))}{100} \right) \quad (9)$$

$$V_{mp,T} = V_{mp,T_r} \left( 1 + \frac{(\beta V_{mp}(T - T_r))}{100} \right) \quad (10)$$

$$I_{sc,T} = I_{sc,T_r} \left( 1 + \frac{(\alpha I_{sc}(T - T_r))}{100} \right) \quad (11)$$

$$I_{mp,T} = I_{mp,T_r} \left( 1 + \frac{(\alpha I_{mp}(T - T_r))}{100} \right) \quad (12)$$

Onde,  $T_r$  é a temperatura de referência,  $\beta Voc$  e  $\beta Vmp$  são respectivamente a variação percentual da tensão de circuito aberto e tensão na máxima potência, quando a temperatura aumenta um grau. Já  $\alpha Isc$  e  $\alpha Imp$ , representam a variação percentual na corrente de curto circuito e corrente de máxima potência, quando a temperatura aumenta um grau. Alguns fabricantes incluem o percentual de variação da máxima potência em função da temperatura ( $\gamma$ ). Se estiver faltando  $\alpha Imp$  ou  $\beta Vmp$  a variação na potência pode ser calculada em termos de  $\gamma$  e  $\beta Vmp$ , a partir da Equação 13 (CUBAS *et al.*, 2014):

$$P_{mp,T} = I_{mp,T} V_{mp,T} = P_{mp,T_r} \left( 1 + \frac{(\gamma(T - T_r))}{100} \right) \quad (13)$$

$$I_{mp,T} = I_{mp,T_r} \frac{100 + \gamma(T - T_r)}{100 + \beta V_{mp}(T - T_r)} \quad (14)$$

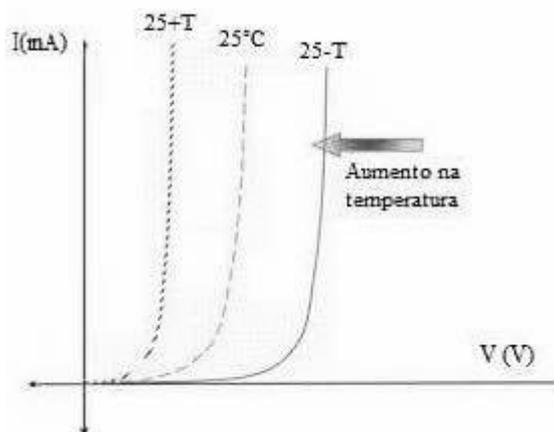
Por outro lado, se nem  $\alpha Imp$  nem  $\beta Vmp$  são informados, a equação acima pode ser utilizada assumindo-se que  $\beta Vmp \approx \beta Voc$  (CUBAS *et al.*, 2014).

É também, possível avaliar a relação de parâmetros do dispositivo em função da temperatura através da curva obtida no escuro. Parâmetros como energia do gap e tensão de circuito aberto podem ser extraídos de curvas no escuro em diferentes condições de temperatura e serão discutidos nos resultados deste trabalho.

Para células inorgânicas é observado uma queda de 2,5mV, em média, para cada acréscimo de 1 grau na temperatura (CONCEPT ELETRONICS).

A Figura 35 mostra a variação da curva no escuro em função da temperatura para células de Silício.

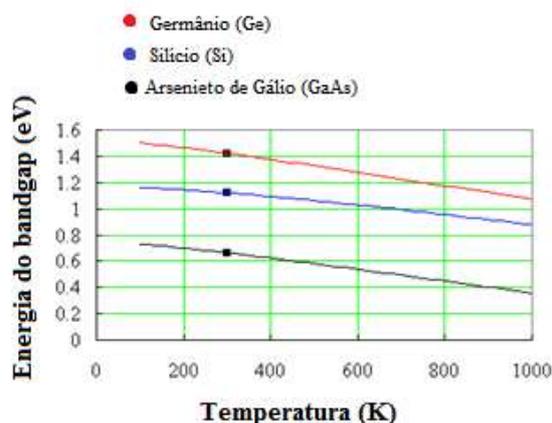
Figura 35 – Curva no escuro em função da variação na temperatura para células inorgânicas.



Fonte: Adaptado de Concept Eletronics.

Para dispositivos orgânicos a variação na tensão é consideravelmente maior com relação à temperatura, como será discutido mais à frente nos resultados. Essa variação linear da tensão com relação à temperatura pode ser entendida, pois a energia do gap em um semiconductor diminui proporcionalmente com o aumento da temperatura (VAN ZEGHBROECK, 2011), como mostra a Figura 36.

Figura 36 – Energia do *bandgap* em função da temperatura para diferentes materiais.



Fonte: Adaptado de Van Zeghbroeck, 2011.

Uma vez que a energia do gap em um semiconductor apresenta relação linear com a temperatura, a tensão gerada pelo mesmo também apresentará esta relação, visto que a tensão de circuito aberto é diretamente proporcional ao *bandgap* do material.

## 2.7 Processos de Perdas

Todo fóton incidente com energia acima do *bandgap* é absorvido. O fóton é absorvido e sua energia promove um elétron da banda de valência à banda de condução do material absorvedor, gerando um “buraco” na banda de valência (VAN ZEGHBROECK, 2011). O primeiro processo de perda ocorre neste estágio, quando a energia do fóton é menor do que o *bandgap*, então a energia deste fóton não será utilizada.

Elétrons excitados inicialmente formam uma distribuição de energia correspondente aos fótons absorvidos, porém eles rapidamente perdem energia para o material sob a forma de calor, equilibrando-se com o material absorvedor num processo conhecido como termalização. Os elétrons possuem energia cinética de acordo com a temperatura do material. Uma vez que temperatura não gera corrente, termalização é um significativo processo de perda.

Se o único mecanismo de recombinação é radiativa a corrente gerada pela célula pode ser expressa como a diferença entre a radiação incidente, convertida em portadores de carga e corrente elétrica, e a radiação emitida (Equação 15).

$$I = q * N_{\text{fotons incidente}} - q * N_{\text{fotons emitidos por recombinação radiativa}} \quad (15)$$

O segundo termo da Equação 15 é conhecido como o fenômeno de luminescência.

Quanto maior for a perda por luminescência, menor será a corrente elétrica gerada pela célula. O ponto onde a luminescência é equivalente à radiação absorvida é conhecido como  $V_{oc}$  (tensão de circuito aberto) ( $I=0$  (Equação 15)). Nesta tensão, todos os elétrons se recombinam radiativamente e nenhuma corrente pode ser extraída. A operação de um dispositivo com voltagem menor que  $V_{oc}$  permite extrair corrente do mesmo.

O processo de perda associado à operação de uma célula no ponto de máxima potência é referido como perda do *fill factor*. A fração de energia remanescente corresponde ao limite de eficiência do dispositivo (HIRST & DAUKES, 2010).

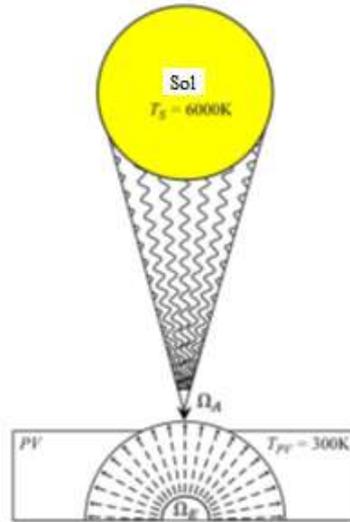
Os mecanismos de perdas em uma CSO são similares aos mecanismos de perda em uma célula convencional de silício (HOPPE & SARICIFTCI, 2004). Tendo em vista que o *bandgap* das CSO é maior (entre 1,4 e 3eV), por conservação de energia ela deve esquentar menos que a célula convencional que tem *bandgap* = 1,1eV. Para melhor compreensão dos mecanismos de perdas ôhmicas é necessário estudar o circuito equivalente referente a CSO que tem componentes equivalentes ao de uma célula convencional de silício. Assim sendo, as variáveis

mais relevantes para se conhecer as perdas que ocorrem em uma CSO são: *bandgap*, resistência série e resistência paralelo.

Quantificando Perdas:

A corrente que pode ser extraída de uma célula solar pode ser calculada como a diferença entre a radiação absorvida pelo dispositivo e a radiação luminescente emitida (Figura 37). Este método assume que o número de partículas é conservado, que todas as recombinações geram radiação e que a resistência série é zero.

**Figura 37 - Absorção e emissão de uma célula solar.**



Fonte: Adaptado de Hirst & Daukes (2010).

Outros processos como reflexão e resistência interna são também processos de perda importante, porém são evitáveis e por isso não são considerados no modelo teórico do limite fundamental de eficiência do dispositivo.

A distribuição generalizada de Planck pode ser usada para calcular a absorção e emissão de uma célula (Equação 16).

$$GP(E, \Omega, T, \mu) = \frac{2\Omega}{c^2 h^3} \cdot \frac{E^2}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) - 1} \quad (16)$$

Onde,  $c$  é a velocidade da luz,  $h$  a constante de Planck,  $k$  a constante de Boltzmann. A distribuição depende de 4 variáveis:  $E$  é a energia do fóton,  $T$  é a temperatura do corpo emissor,  $\Omega$  é o ângulo de emissão ou absorção,  $\mu$  é o potencial químico da radiação emitida. A radiação de corpo negro consiste no equilíbrio estabelecido no interior de uma cavidade entre a radiação

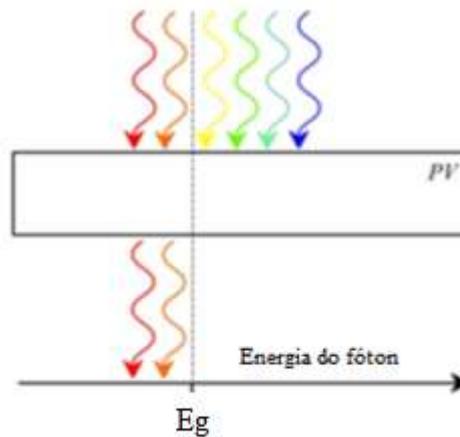
e as paredes do sólido que a constituem. O potencial químico  $\mu$  é igual a diferença dos níveis de Fermi das paredes da cavidade. Entretanto, quando a radiação solar tem origem exclusivamente térmica, um corpo em ignição por exemplo,  $\mu$  é igual a zero.

Perdas por  $E < E_g$ :

Boa parte da radiação solar possui fótons com energia menor que o *bandgap* (Figura 38). A Equação 17 é utilizada para quantificar essa perda.

$$Perda = \int_0^{E_g} E \cdot GP(E, \Omega_A, T_s, \mu = 0) dE \quad (17)$$

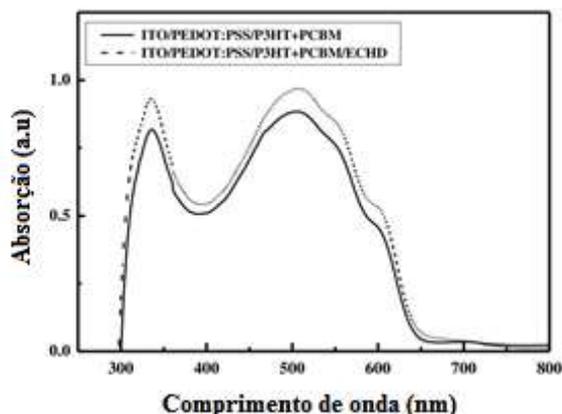
**Figura 38 - Fótons com  $E$  menor que o  $E_g$  são transmitidos.**



Fonte: Adaptado de Hirst & Daukes (2010).

É possível ter uma ideia do *bandgap* de uma CSO através de seu espectro de absorção (Figura 39). O último comprimento de onda, onde ainda existe absorção deve ser usado para calcular a energia limite, ou seja, a energia mínima que um fóton precisa para ser absorvido pelo material.

Figura 39 – Espectro de absorção para uma célula solar orgânica típica.

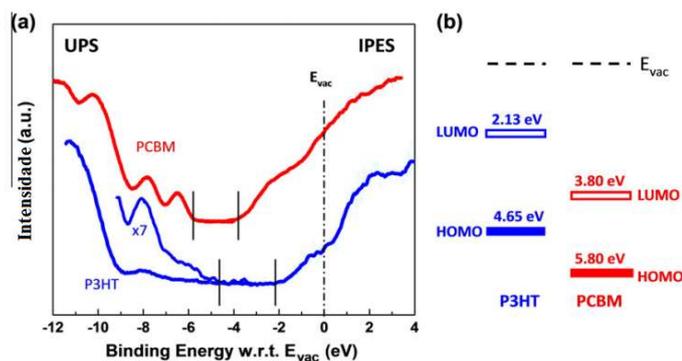


Fonte: Adaptado de Park *et al.* (2012).

Para o dispositivo mostrado na Figura 39, célula orgânica de camada ativa P3HT:PCBM, o comprimento de onda limite, ou até onde existe absorção, é 650nm. Através da equação para energia do fóton, verificamos que a energia mínima que um fóton precisa para ser absorvido é de 1,9 eV, que representa, na realidade, a diferença entre as bandas de energia HOMO e LUMO do doador (P3HT).

Cada material da camada ativa da célula possui seu *bandgap*. Alguns métodos podem ser utilizados para investigar o *bandgap* de um material, que é comumente informado pelo fabricante/vendedor do material. É possível utilizar UPS (espectroscopia fotoelétrica de ultravioleta), que usa a energia cinética de elétrons ionizados para determinar a energia do orbital molecular na camada de valência (HOMO). E IPS (espectroscopia de fotoemissão invertida) para determinar o orbital molecular LUMO (GUAN *et al.*, 2010). A Figura 40, mostra ambos os testes feitos para P3HT puro e PCBM puro.

Figura 40 – (a) Espectros UPS e IPS combinados para P3HT (azul) e PCBM (vermelho). (b) Estrutura eletrônica correspondente com as posições dos níveis moleculares.

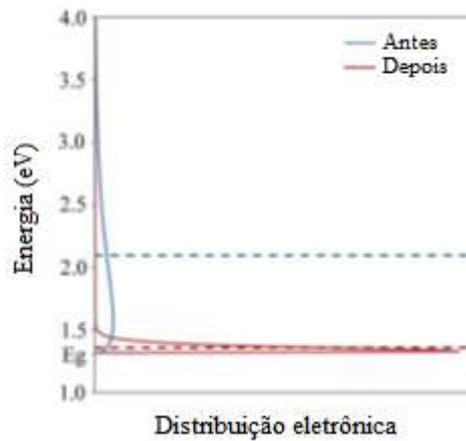


Fonte: Adaptado de GUAN *et al.* (2010).

### Perdas Térmicas:

Elétrons são excitados para a banda de condução com a energia do fóton incidente. Os elétrons vão formar uma distribuição térmica com uma temperatura inicialmente muito maior do que a temperatura do dispositivo. Os elétrons fornecem, então, energia ao material absorvedor até atingir o equilíbrio. A distribuição de energia dos elétrons é calculada considerando a densidade de estados eletrônicos na banda de condução e usando o método estatístico de Fermi-Dirac para calcular a probabilidade de os elétrons ocuparem esse estado.

**Figura 41 - Distribuição eletrônica calculada antes e depois da termalização.**



Fonte: Hirst & Daukes, (2010).

Na Figura 41, as linhas pontilhadas mostram a energia média de cada estado. A diferença entre as linhas pontilhadas fornece a energia média perdida por cada elétron. A perda por termalização pode ser calculada através da Equação 18.

$$\begin{aligned}
 & \text{Perda}(\text{termalização}) \\
 &= \int_{E_g}^{\infty} E \cdot GP(E, \Omega_A, T_s, \mu = 0) dE - \left( E_g + \frac{3}{2} kT_c \right) \cdot \int_{E_g}^{\infty} GP(E, \Omega_A, T_s, \mu = 0) dE \quad (18)
 \end{aligned}$$

Onde  $T_c$  é a temperatura da célula. Ou seja, uma vez que o gás de elétrons relaxa, resta uma energia igual a  $E_g + \frac{3}{2} kT_c$ . Toda energia acima deste valor é transferida ao material absorvente (ativo) e convertido em calor.

### Perdas Termodinâmicas:

A máxima energia que pode ser extraída da distribuição eletrônica após o processo de termalização é a energia livre disponível no sistema. A energia cinética dos elétrons não pode

ser extraída como energia útil, e é calculada considerando um elétron com energia média de  $kT/2$  por grau de liberdade.

$$Perda \text{ (Energia cinética por elétron)} = \frac{3}{2} kT_c \quad (19)$$

Perda por redução da densidade de energia:

O fluxo de radiação emitido pelo sol é igual a  $\Gamma_S$ .

$$\Gamma_S = 4\pi R_S^2 \sigma T_S^4 \quad (20)$$

A densidade de radiação capturada, distribuída numa esfera de raio igual à distância Sol-Terra ( $R_{S-T}$ ), resulta:

$$\Gamma_A = (4\pi R_S^2 \sigma T_S^4) / (4\pi (R_{S-T}^2)) \quad (21)$$

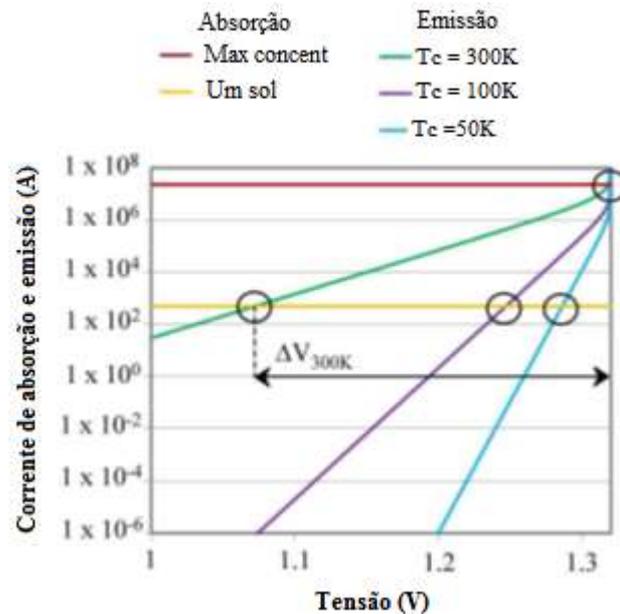
A densidade de energia ( $\sigma T_S^4$ ) experimenta uma diluição na relação  $(R_S/R_{S-T})^2$ . Energia com maior densidade ( $W/m^2$ ) tem efeitos benéficos sobre a eficiência da conversão fotovoltaica. Pode ser recuperada por meio de um processo de concentração da radiação incidente na célula e conseqüente aumento na densidade de corrente. O aumento da densidade de corrente se traduz num aumento da voltagem ( $V_{oc}$ ) e na eficiência da célula. O limite superior da concentração, em sistemas tridimensionais (3D) é igual a:

$$C_{max} = \frac{1}{\text{sen}(\vartheta_s)^2} \quad (22)$$

Com ( $\theta_S \cong 4,65 \text{ mrad}$ ),  $C_{max}$  resulta ser igual a 46.250 vezes. Na figura 42 indica-se a variação de  $V_{oc}$  com a concentração e a temperatura da célula. Nas ordenadas são indicadas a radiação incidente e a radiação emitida, que são iguais quando a célula se encontra em circuito aberto. A corrente externa da célula, igual a sua diferença, é nula. Como ilustração, pode se verificar que para uma célula com temperatura de 300 K o valor de  $V_{oc}$ , quando a concentração passa de um valor normal na superfície da terra, para o máximo possível, acima indicado, aumenta de 1,08 V para 1,32 V. Por conseguinte, radiação não concentrada ou concentrada parcialmente considera-se fonte de perdas no processo de geração fotovoltaica. Na literatura

denominam-se perdas por **étendue**, já que esta grandeza só se conserva se a densidade de energia que incide na célula é a mesma que existe na superfície do Sol. Em termos práticos quando a concentração é igual ao valor máximo (Equação 22). Caso contrário o etendue diminui e a voltagem de circuito aberto  $V_{oc}$  é menor que a máxima possível.

**Figura 42 - Absorção e emissão, variando-se concentração, voltagem e temperatura para um material com  $E_g = 1,32$  eV.**



Fonte: Adaptado de Hirst & Daukes (2010).

Para menores temperaturas do dispositivo  $V_{oc}$  aumenta e o efeito das perdas termodinâmicas é reduzido (HIRST & DAUKES, 2010).

Perdas do *Fill Factor*:

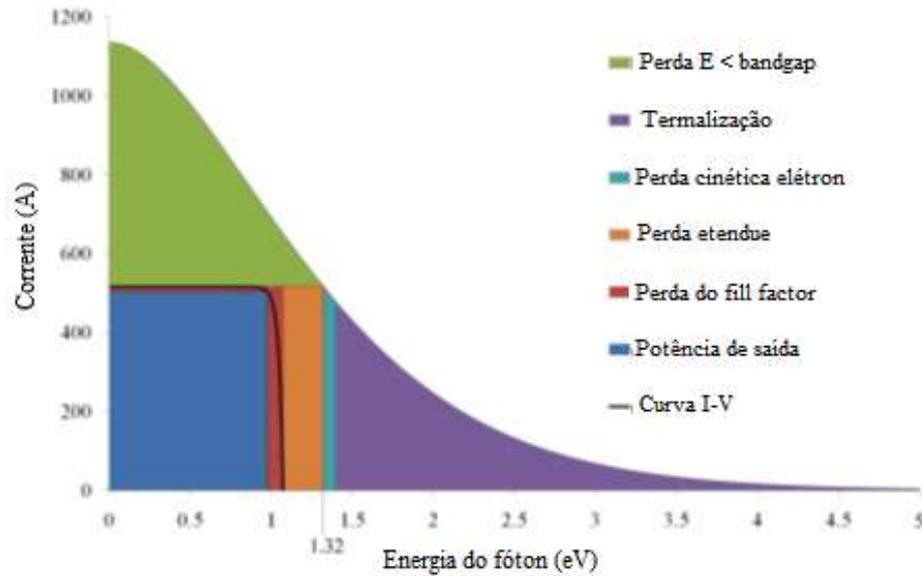
As perdas relativas ao *Fill Factor* ocorrem quando o sistema está operando no ponto de máxima potência e podem ser calculadas através da Equação 23.

$$\text{Perda (fill factor)} = I_{sc}V_{oc} - I_{mp}V_{mp} \quad (23)$$

Representação gráfica das perdas:

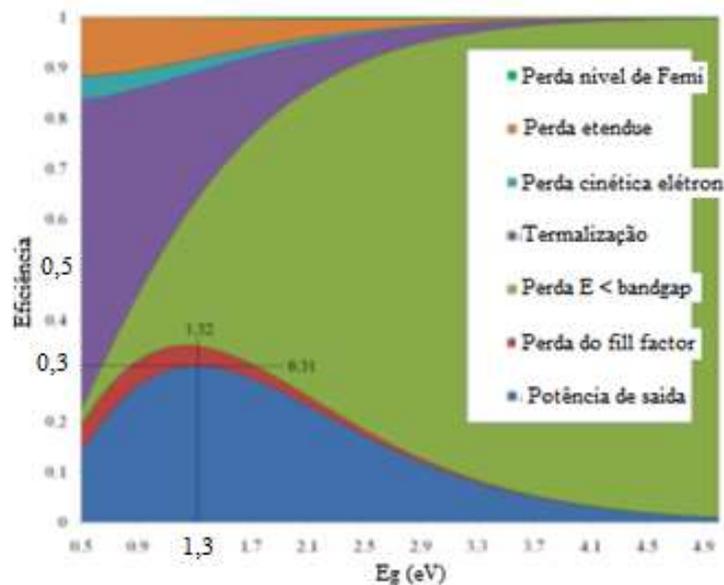
Na Figura 43 estão representados os processos de perda e sua influência sobre a curva I-V do dispositivo.

Figura 43 - Processos de perdas e curva característica, para um dispositivo com  $E_g = 1,32$  eV.



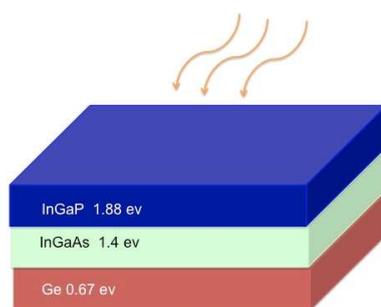
Na Figura 44 estão representados os processos de perda e sua influência sobre a eficiência do dispositivo.

Figura 44 - Eficiência em função de  $E_g$ . Máxima eficiência de 0,31 para um  $E_g$  de 1,32 eV.



Uma alternativa para melhorar a eficiência das células reduzindo alguns mecanismos de perda apresentados, são as células de múltiplas junções, ou *tandem cells* (Figura 45), que possuem mais de uma junção cada uma com um *bandgap* diferente, dessa forma aproveitando-se melhor o espectro solar.

**Figura 45 - Estrutura de uma célula solar de tripla junção.**



Fonte: Esfandyarpour, 2012.

Resistência série:

A transmissão de corrente elétrica produzida pela célula solar envolve perdas ôhmicas. Estas perdas podem ser agrupadas e incluídas como uma resistência em série no circuito equivalente. Nota-se que a resistência série afeta a operação da célula principalmente diminuindo o *fill factor* (WOLF & RAUSCHENBAC, 1961; TROMHOLT *et al.*, 2010).

A resistência em paralelo,  $R_{sh}$ , é resultado das perdas por recombinação dos portadores de carga junto à interface doador/aceitador ou durante o transporte entre os elétrodos. Isto ocorre para pequenas tensões aplicadas, quando ( $V \leq V_{oc}$ ), o diodo não conduz. Assim, após a absorção do fóton, a densidade de corrente é determinada por  $R_s$  e  $R_{sh}$ , sendo que  $R_{sh}$  é tipicamente muito maior do que  $R_s$ . Nas condições ideais,  $R_{sh}$  deve ser a maior possível, de modo que a corrente seja transferida aos contatos, não sendo assim dissipada por perdas internas (BOUZIDI *et al.*, 2007).

A resistência  $R_s$  representa as propriedades de transporte dos portadores (elétrons e buracos) em cada um dos seus meios específicos, que pode ser afetada pela existência de armadilhas, pela morfologia do filme ou outras barreiras. A resistência série aumenta também com o aumento da distância que os portadores têm que percorrer, ou seja, um aumento da espessura das camadas que constituem o dispositivo. A resistência série é responsável pela perda de energia em forma de calor nos contatos elétricos e no interior do dispositivo, e leva ao comportamento linear das curvas I-V, para  $V \gg V_{oc}$ .

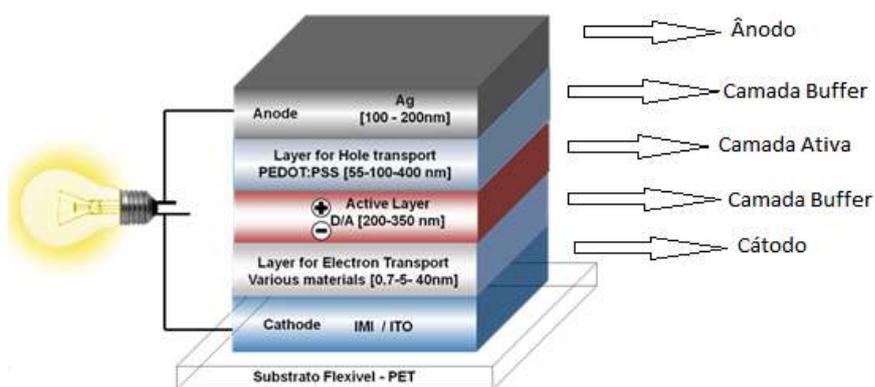
O valor de  $R_s$  pode ser estimado determinando a inclinação da curva quando  $V = V_{oc}$ . Isto se deve ao fato de que para tensões superiores a  $V_{oc}$ , a corrente que passa no diodo se torna muito maior do que a corrente que passa em  $R_{sh}$  de forma que  $R_s$  passa a dominar a forma da curva I-V (BOUZIDI *et al.*, 2007).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Curva Característica

As curvas I-V, ou curvas características foram o objeto dos primeiros testes a serem feitos, com módulos orgânicos no CER. Os testes começaram a ser feitos em fevereiro de 2016 na área de testes do grupo FAE (Fontes Alternativas de Energia). Os experimentos foram feitos com o módulo orgânico de número A150121A-7 produzido pelo CSEM Brasil em Belo Horizonte – MG. Trata-se de um módulo orgânico de arquitetura invertida, com seis células em série e área ativa de 72 cm<sup>2</sup>. A arquitetura do dispositivo está mostrada na Figura 46.

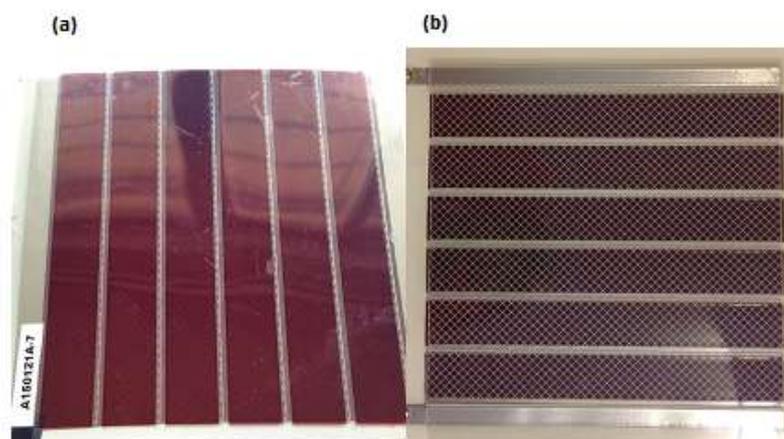
**Figura 46 - Arquitetura das células que integram o módulo ensaiado.**



Fonte: Adaptado de CSEM Brasil.

A Figura 47 mostra o módulo utilizado nos experimentos.

**Figura 47 - Módulo orgânico utilizado nos experimentos, (a) frente e (b) verso.**



Fonte: O autor.

Para realizar os testes foi projetada uma estrutura de ferro (Figura 48) para sustentar o módulo. O módulo foi então colocado em uma moldura branca de poliestireno, tendo ao seu lado um piranômetro fotovoltaico (LICOR/LI200), calibrado semestralmente, utilizado para medir a radiação incidente no mesmo plano. Foram conectados pinos do tipo banana aos eletrôdos metálicos já fixados pelo fabricante. Embaixo do módulo foram fixados 3 sensores de temperatura LM35, para estimar a temperatura do módulo, sendo utilizada a média entre os 3 sensores como valor de temperatura.

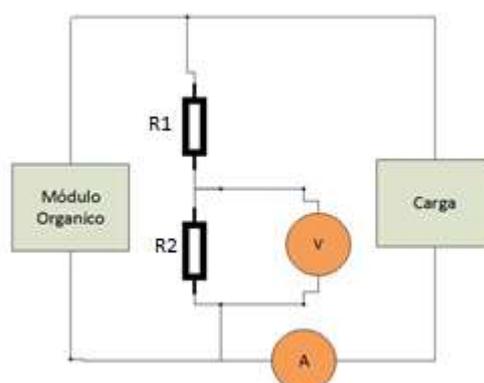
**Figura 48 – Estrutura utilizada para ensaios *outdoor*.**



Fonte: O autor.

O circuito de aquisição para extração da curva característica está mostrado na Figura 49, onde “*V*” representa a leitura de tensão e “*A*”, a leitura de corrente. A leitura de tensão, corrente e temperatura são então enviadas ao *datalogger*, que é um sistema de aquisição de dados que converte sinais analógicos em sinais digitais. Depois os dados fornecidos pelo *datalogger* são coletados em uma planilha do Excel e posteriormente analisados.

**Figura 49 – Circuito utilizado para aquisição das curvas I-V.**



Fonte: O autor.

Para poder extrair a curva característica a carga deve variar entre a corrente de curto-circuito (carga mínima) e a tensão de circuito aberto (carga máxima). Foram utilizados os seguintes materiais:

- Carga variável (KEPCO – BOP 500M);
- Módulo orgânico de 72 cm<sup>2</sup> de área ativa (P3HT:PCBM);
- Circuito divisor de tensão (entrada do datalogger);
- Resistencia Shunt (10 A – 150 mV) (entrada da carga);
- Sistema de aquisição de dados datalogger CR1000 da Campbell (software loggernet);
- Soprador térmico (*heat gun*);
- Três CIs para medir temperatura do painel (LM35).

Após a aquisição de várias curvas, foram elaborados os gráficos expostos na seção de resultados, onde serão analisadas as variações dos parâmetros que foram extraídos da curva I-V, em função do nível de radiação, para ambos os lados da célula. A partir da curva característica, podem-se extrair os seguintes parâmetros:

- $V_{oc}$  – Tensão de circuito aberto
- $I_{cc}$  – Corrente de curto-circuito
- $I_{mp}$  – Corrente na máxima potência
- $V_{mp}$  – Tensão na máxima potência
- $P_{max}$  – Potência máxima

$$P_{max} = I_{mp} \cdot V_{mp} \quad (24)$$

- $FF$  – Fator de preenchimento (*Fill Factor*)

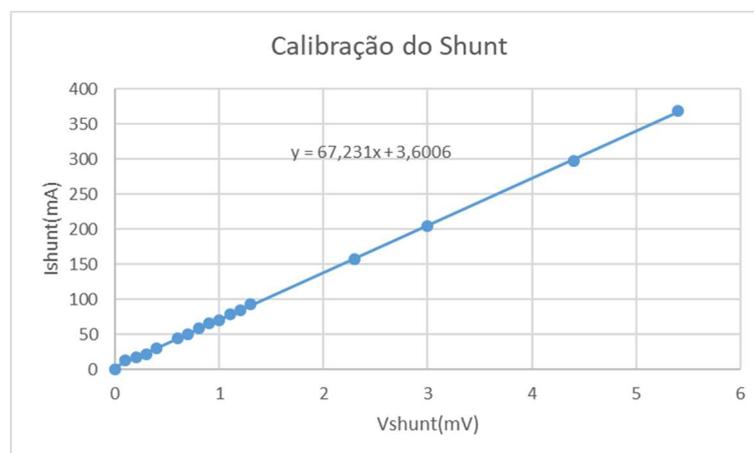
$$FF = \frac{I_{mp} \cdot V_{mp}}{I_{cc} \cdot V_{oc}} \quad (25)$$

- $\eta$  – Eficiência

$$\eta = \frac{P_{max}}{I_{col} \cdot A_{cel}} \cdot 100\% \quad (26)$$

A caracterização dos instrumentos de *setup*: divisor de tensão e resistência shunt pode ser observada na Figuras 50, onde foram medidos tensão e corrente de entrada e saída de cada instrumento.

**Figura 50: Calibração do shunt.**



Foi realizada a calibração do Shunt medindo a diferença de tensão entre seus contatos e a corrente que circula pelo mesmo. O resultado está mostrado na Figura 50, conjuntamente com a reta de regressão obtida no processo de calibração. A dispersão dos valores de corrente medidos em relação à reta de regressão resulta ser igual a 1,115 mA. O erro relativo à média da corrente medida ( $\sigma$ ) é igual 1,7 %.

Procedimento similar foi utilizado para calibrar o divisor de tensão no processo de obtenção das curvas I-V. Foi encontrado o resultado de 2,12 como razão entre a tensão gerada pelo módulo e a tensão registrada pelo *datalogger*.

Para calibrar o divisor de tensão e a resistência shunt, foram utilizados dois multímetros de precisão Klein Tools MM2000, cujo *datasheet* encontra-se nas referências desse trabalho (KLEIN TOOLS).

A curva característica densidade de corrente vs voltagem (J-V) de semicondutores orgânicos de heterojunção é similar à característica densidade de corrente vs voltagem da junção de semicondutores inorgânicos. Conseqüentemente o tratamento teórico, originalmente desenvolvido para materiais inorgânicos, modelo de Shockley (1949-1950), tem sido estendido para modelizar células orgânicas (GIEBINK *et al.*, 2010). Como será mostrado neste trabalho, esta abordagem permite obter resultados razoáveis, embora os fenômenos físicos inerentes a células orgânicas sejam substancialmente diferentes aos fenômenos físicos que explicam o funcionamento das células inorgânicas.

A incidência de radiação luminosa em materiais inorgânicos resulta na formação de portadores elétron-buraco no mesmo material semiconductor, Si por exemplo. Em contraste, materiais orgânicos iluminados por radiação solar resultam na formação de éxcitons, par de

cargas associadas por forças coulombianas, que se difundem até atingir descontinuidades onde podem se dissociar, já não no mesmo material mas em materiais diferentes, doador e aceitador.

Neste trabalho, e como uma primeira abordagem, foi utilizado sistematicamente o modelo de Shockley, desenvolvido originalmente para materiais inorgânicos.

### 3.2 Curva no Escuro

Para realizar os testes no escuro o módulo foi colocado dentro do laboratório no interior de uma caixa fechada, apenas com um orifício em cima para a entrada do soprador térmico que irá esquentar o módulo em diferentes níveis de temperatura, para que se possa avaliar o efeito da temperatura sobre a curva no escuro (Figura 51). Um sensor LM35 foi colocado embaixo do módulo para medir a temperatura. Após a caixa ser fechada, foi acompanhado em modo *on line*, o valor da temperatura do módulo, até que essa se estabilizasse e fossem então realizadas as medidas de tensão e corrente.

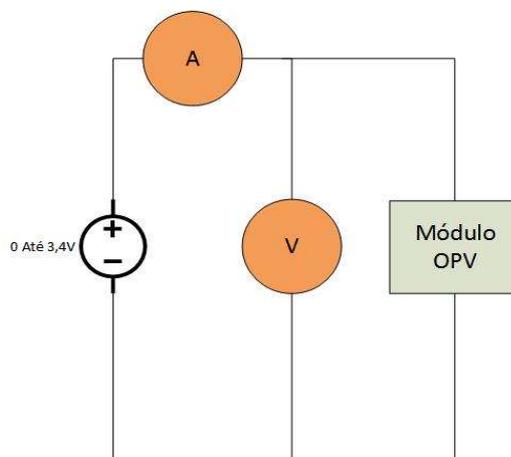
**Figura 51 – Estrutura para experimento de curva no escuro em diferentes temperaturas.**



Fonte: O autor.

Para extrair a curva no escuro o módulo estará agora atuando como carga e o circuito montado para o experimento está mostrado na Figura 52.

**Figura 52 – Circuito elétrico utilizado para extrair curva no escuro.**



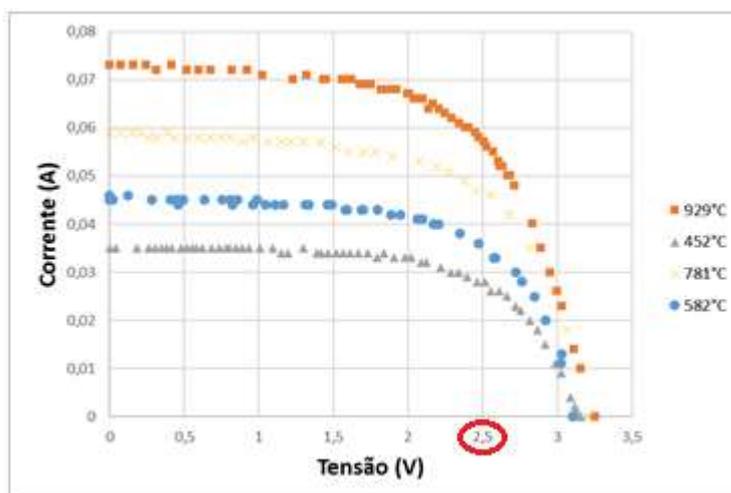
Fonte: O autor.

Foi utilizada uma fonte de tensão (KEPCO – BOP 500M), variando a tensão entre 0 e 3,4V. Os blocos “A” e “V” representam a leitura da corrente e da tensão, que para este experimento foram medidas com dois multímetros, ponto a ponto.

### 3.3 Teste Contínuo com Tensão Fixa

Para realizar o teste contínuo com tensão fixa o módulo foi colocado em operação contínua *outdoor*, entre os dias 18 e 27 de outubro de 2016. Como não se dispunha de um seguidor de máxima potência (MPPT) para potências muito baixas, foi escolhida uma tensão fixa de operação a fim de extrair o máximo de energia ao longo do teste. Para escolher a tensão fixa de operação, foram analisadas as curvas I-V já antes obtidas para diferentes condições de operação (Figura 53).

Figura 53 – Curvas I-V para diferentes condições de radiação e temperatura.



A tensão de 2,5 V foi escolhida por ser uma tensão central na região dos pontos de máxima potência, dessa maneira garante-se uma boa extração da energia gerada pelo dispositivo.

O *datalogger* foi programado para realizar uma leitura por minuto, de maneira que cada linha representa a média por minuto da radiação, temperatura, corrente extraída, potência, etc. Os pontos anômalos foram filtrados, e foi então realizada a análise do desempenho do módulo para teste contínuo em tensão fixa. Os resultados mostrados neste trabalho mostram a eficácia do método com tensão fixa para extrair energia do dispositivo.

Para estimar a energia em Wh/dia foi calculada a potência média do dia e, supondo 12 horas de sol, por dia, com esta média foi calculada a energia gerada pelo módulo em Wh/dia. Raciocínio similar foi empregado para calcular a energia coletada por metro quadrado

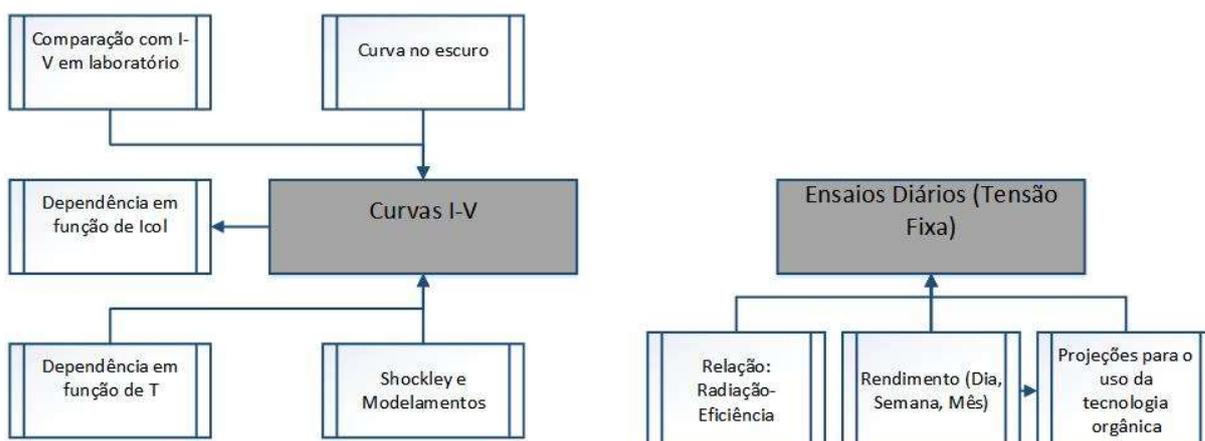
(Wh/m<sup>2</sup>.dia) pelo piranômetro utilizado. Como o módulo tem 72 cm<sup>2</sup> foi calculado o rendimento para 1m<sup>2</sup>. Todos os resultados estão expostos na seção de resultados.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizados, dois tipos de teste: Testes instantâneos, ou seja, extração de curvas características (I-V), outdoor em momentos de irradiância constante, para ambos os lados do módulo e curvas no escuro; Testes contínuos, com tensão fixa, a fim de verificar qual o comportamento e rendimento do dispositivo ao longo de um dia, semana, mês e etc.

Os resultados que são apresentados na dissertação estão sumarizados na Figura 54.

**Figura 54 - Resultados que serão discutidos na dissertação.**



Os resultados serão apresentados na seguinte ordem:

- Comparação com curva obtida em laboratório;
- Dependência dos parâmetros (frente e verso) em função da irradiância;
- Dependência dos parâmetros em função da temperatura;
- Curva no escuro;
- Modelamento e extração de parâmetros;
- Ensaio diários.

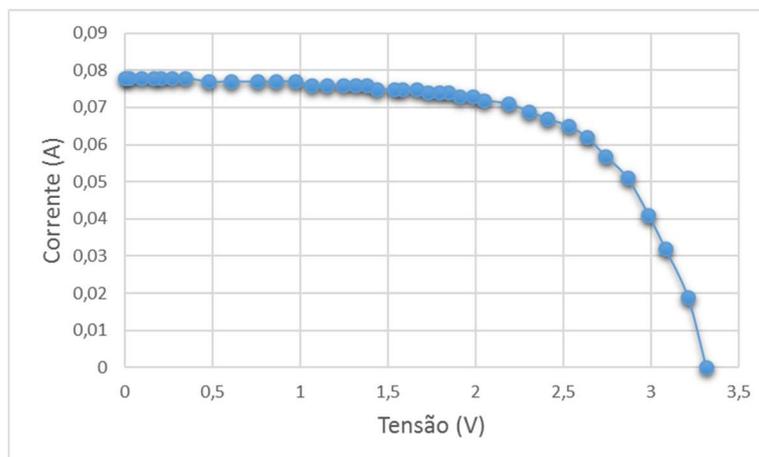
### 4.1 Curvas I-V em condições naturais

#### 4.1.1 Comparação com curva obtida em laboratório

A curva característica é o que pode-se chamar de cédula de identidade do módulo, pois através dela pode-se conhecer a respeito dos principais parâmetros do módulo, para

determinadas condições de radiação e temperatura. Para a curva característica ser traçada, uma carga (resistência) é modificada, entre os pontos de curto-circuito, carga nula ou muito pequena, e circuito aberto, carga muito elevada. A Figura 55 mostra uma curva característica obtida.

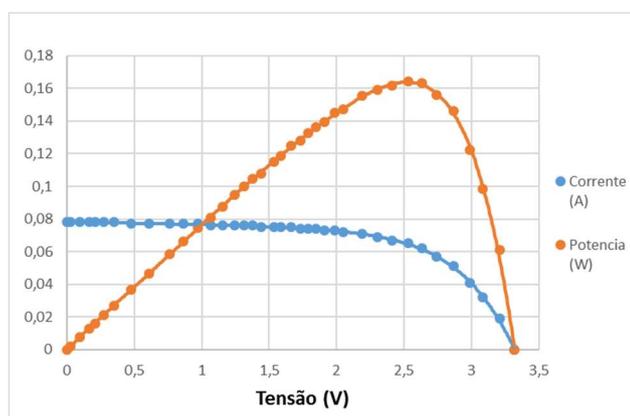
**Figura 55 - Curva característica para irradiância de 993 W/m<sup>2</sup> e temperatura de módulo de 45,5°C.**



A partir da curva característica, serão extraídos os seguintes parâmetros:

- $V_{oc}$  – Tensão de circuito aberto
- $I_{cc}$  – Corrente de curto-circuito
- $I_{mp}$  – Corrente na máxima potência
- $V_{mp}$  – Tensão na máxima potência
- $P_{max}$  – Potência máxima
- $FF$  – Fator de preenchimento (*Fill Factor*)
- $\eta$  – Eficiência

**Figura 56 – Curva característica (azul), curva de potência (laranja).**

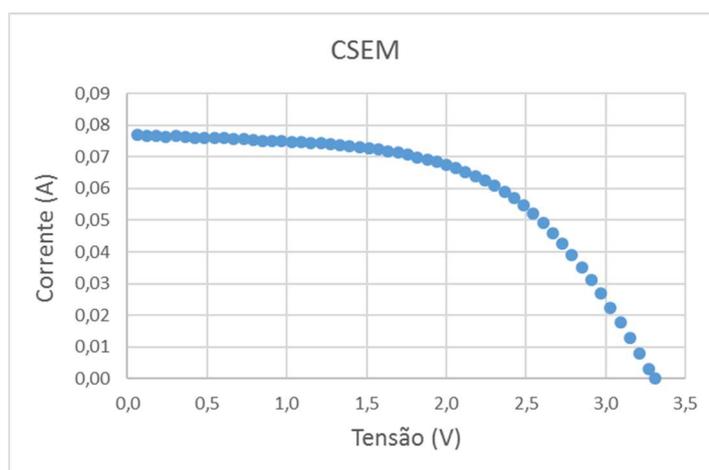


Pela curva de potência (Figura 56), percebe-se que a potência máxima, ou seja, o melhor ponto em termos de geração de energia encontra-se na parte onde a curva característica se flexiona antes da descida.

Para que seja feita a comparação entre tecnologias diferentes e mesmo entre diferentes produtores de uma mesma tecnologia, costuma-se extrair a curva característica nas condições padrão ou STC (*Standard Test Conditions*): Irradiância de  $1000\text{W/m}^2$ ; Temperatura do módulo de  $25^\circ\text{C}$  e Massa de ar de 1,5.

A Figura 57, mostra um exemplo de caracterização do mesmo módulo em laboratório, fornecido pelo fabricante.

**Figura 57 - Curva característica obtida em laboratório.**



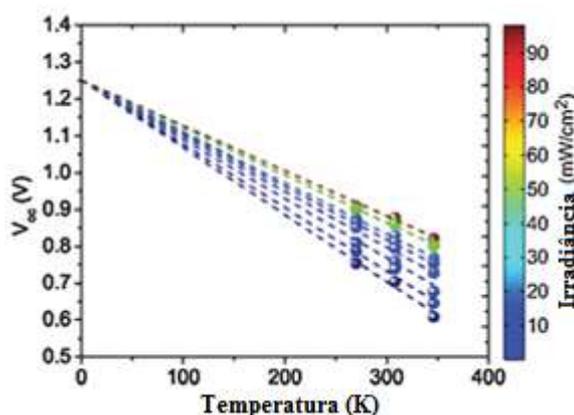
Os resultados extraídos de ambas as curvas podem ser analisados a partir da Tabela 3.

**Tabela 3 - Parâmetros extraídos em laboratório para  $1000\text{ W/m}^2$  e  $37^\circ\text{C}$ ; Parâmetros extraídos para irradiância de  $993\text{ W/m}^2$  e temperatura de módulo de  $45,5^\circ\text{C}$ .**

	Indoor		Outdoor	
<b>Voc</b>	3,31	Volts	<b>Voc</b>	3,31 Volts
<b>Icc</b>	0,077	Amp	<b>Icc</b>	0,078 Amp
<b>Pmax</b>	0,14	Watts	<b>Pmax</b>	0,16 Watts
<b>Vmp</b>	2,3	Volts	<b>Vmp</b>	2,53 Volts
<b>Imp</b>	0,061	Amp	<b>Imp</b>	0,065 Amp
<b>A</b>	0,0072	$\text{m}^2$	<b>A</b>	0,0072 $\text{m}^2$
<b>Icol</b>	1000	$\text{W/m}^2$	<b>Icol</b>	993 $\text{W/m}^2$
<b>T</b>	37,0	$^\circ\text{C}$	<b>T</b>	45,5 $^\circ\text{C}$
<b>FF</b>	55,0%		<b>FF</b>	63,6%
<b><math>\eta</math></b>	1,94%		<b><math>\eta</math></b>	2,30%

É possível verificar que a curva outdoor apresenta melhor eficiência do que a curva extraída em laboratório. A diferença entre o *fill factor* de ambos os ensaios é nítida, onde o ensaio realizado outdoor apresenta *fill factor* consideravelmente melhor. Essa diferença não pode ser explicada pela diferença de 8,5°C na temperatura, pois o aumento da temperatura tende a baixar a eficiência (ELUMALAI & UDDIN, 2016), do módulo, diminuindo linearmente a tensão de circuito aberto do módulo (Figura 58), o que também não é observado, comparando-se ambos os ensaios. Provavelmente a diferença se deva aos métodos de caracterização, *outdoor* e *indoor*, ou mesmo a uma melhora do dispositivo a partir de seu uso constante *outdoor*.

**Figura 58 - Tensão de circuito aberto de uma célula orgânica em função da temperatura.**



Fonte: Adaptado de Elumalai e Uddin (2016).

Para uma melhor comparação entre os dois métodos (*outdoor* e *indoor*) deve-se transladar a curva obtida outdoor para as condições padrão.

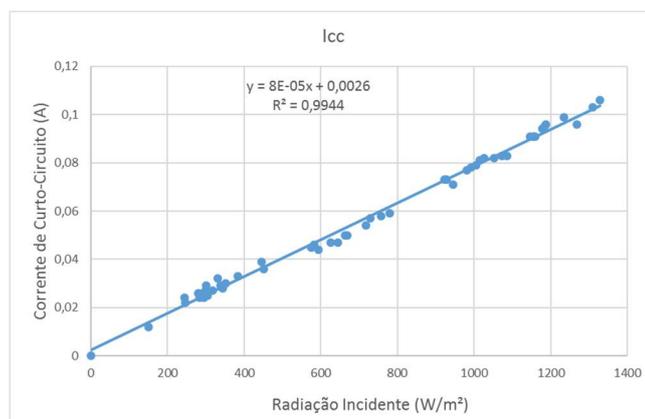
## 4.2 Dependência dos parâmetros (frente e verso) em função da irradiância

Foram realizadas curvas características para o módulo de ambos os lados, pois o módulo é transparente e permite a extração de energia de ambos os lados, apresentando melhor rendimento na parte frontal, naturalmente.

### 4.2.1 Dependência dos parâmetros (frente)

A Figura 59, mostra a relação entre a corrente de curto-circuito e a radiação solar incidente para uma faixa de irradiância variando entre 149 W/m<sup>2</sup> e 1329 W/m<sup>2</sup>.

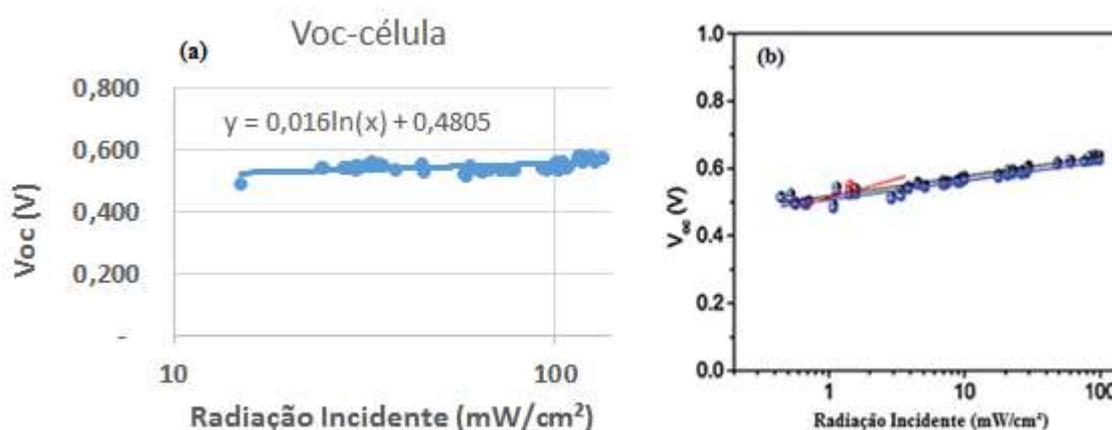
**Figura 59 - Relação entre a corrente de curto-circuito e a radiação solar incidente.**



Pode ser observado na Figura 59 que a corrente de curto-circuito apresenta uma relação linear com a radiação incidente, na faixa de radiação medida. Esse comportamento é similar ao das células e os módulos inorgânicos de Silício. Isso ocorre, pois, a corrente de curto-circuito, que é a corrente máxima que o módulo pode gerar em determinadas condições de operação, é proporcional à quantidade de fótons absorvidos. Manor *et al.* (2011) mostra que para valores elevados de irradiância (sistemas com concentração) esse comportamento deixa de ser linear devido à intensificação das taxas de recombinação. O valor de  $R^2$  (coeficiente de correlação) da curva de tendência mostrada na Figura 59 é superior a 0,99, mostrando a adequação do modelo linear ao comportamento observado, no intervalo de irradiância incidente.

A Figura 60 (a), mostra a variação da tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) em função da radiação solar incidente obtida experimentalmente (a) e, a título de comparação, as curvas apresentadas por Elumalai e Uddin (2016) (b).

**Figura 60 - Variação da tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), por célula, em função da radiação solar incidente.**

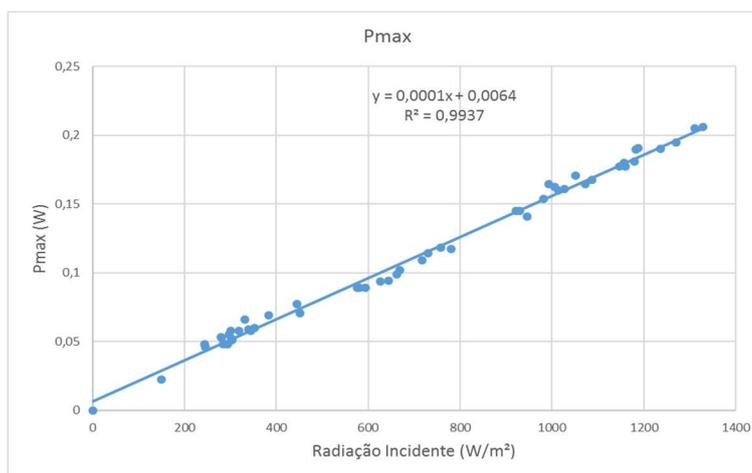


Fonte: (b) Adaptado de Elumalai & Uddin (2016).

Verifica-se que os valores experimentais mostrados na Figura 60 (a), embora estejam em uma região mais restrita de valores de  $I_{col}$ , encontram-se na mesma faixa de valores representados pela linha preta na Figura 60 (b) apresentando comportamento similar.

A Figura 60 mostra a variação do valor de potência máxima para diferentes valores de radiação incidente.

**Figura 61 - Variação do valor de potência máxima para diferentes valores de irradiância.**



A potência máxima é resultado da Equação 27.

$$P_{max} = V_{mp} \cdot I_{mp} \quad (27)$$

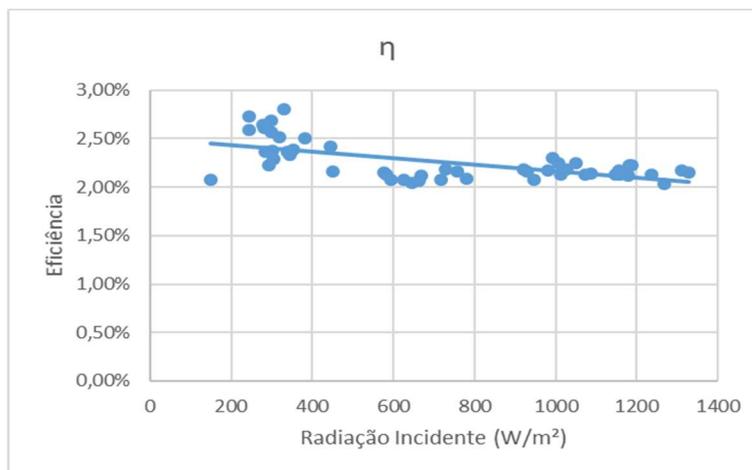
Onde:  $V_{mp}$  e  $I_{mp}$  representam a tensão e corrente no ponto de máxima potência.

Observa-se um comportamento linear da potência máxima em relação à radiação incidente, com coeficiente de correlação superior a 0,99.  $I_{mp}$  aumenta de maneira praticamente linear em função da radiação incidente, já  $V_{mp}$  não apresenta grandes variações.

Uma vez que a potência máxima que pode ser extraída de um módulo apresenta relação linear em função da irradiância, é possível calcular qual a potência gerada para qualquer valor de radiação, utilizando-se a equação representada na Figura 61, e dessa forma pode-se prever, também, qual a energia gerada para um dia, semana ou mês, desde que se conheça o perfil de radiação correspondente e assumindo-se que o módulo estará operando nas condições de máxima potência.

A eficiência de um módulo fotovoltaico é calculada conforme mencionado na seção Metodologia (Equação 26). Na Figura 62, mostra-se a eficiência estimada por meio de resultados dos ensaios, em função da radiação incidente.

**Figura 62 - Eficiência estimada por meio de resultados dos ensaios, em função da radiação incidente.**



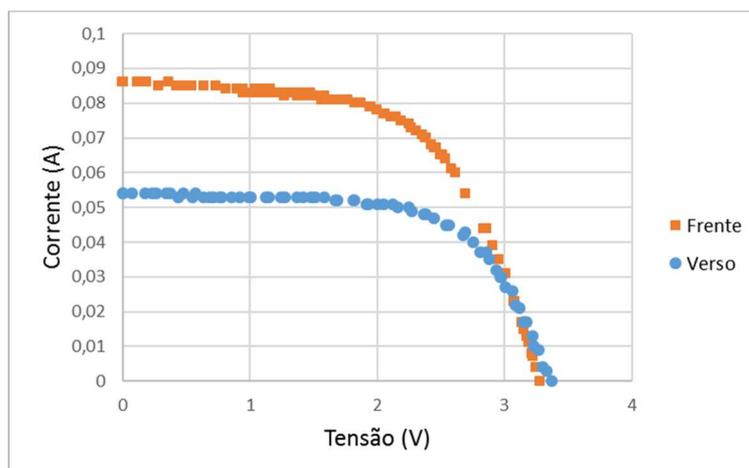
A dispersão dos valores de eficiência obtidos, encontra-se entre 2,0% e 2,8%, com média de 2,17%. Diferentes temperaturas e ângulos de incidência, durante a realização das medidas (estes últimos afetam a transmitância e eficiência ótica do módulo fotovoltaico) podem ser identificados como causas possíveis dessa dispersão. Observa-se, também, uma tendência de diminuição na eficiência com o aumento da irradiância, o que sugere que não seja uma boa ideia utilizar sistemas de concentração de radiação para esse tipo de dispositivo.

#### 4.2.2 Dependência dos parâmetros (verso)

Com o módulo orgânico utilizado, é possível extrair energia dos dois lados. Por isso, realizamos também a sua caracterização pelo verso, ou seja, a parte iluminada agora é a parte que estava virada para baixo antes. Foram extraídas 64 curvas características para diferentes condições de radiação e temperatura.

A Figura 63 mostra a comparação entre uma curva característica que foi extraída com o módulo invertido, para uma radiação de 1115W/m<sup>2</sup> e uma temperatura de 45,1 °C e uma curva característica para o módulo de frente para uma radiação de 1086W/m<sup>2</sup> e uma temperatura de 42,8 °C. A partir desta curva, já pode se perceber diversas diferenças entre os dois modos de operação, frente e verso. Uma parte da diminuição da corrente gerada deve-se ao sombreamento provocado pela grade metálica (Ag) no verso do módulo.

**Figura 63 – Comparação entre curvas características frente e verso.**



Os valores extraídos das curvas características estão expressos na Tabela 4.

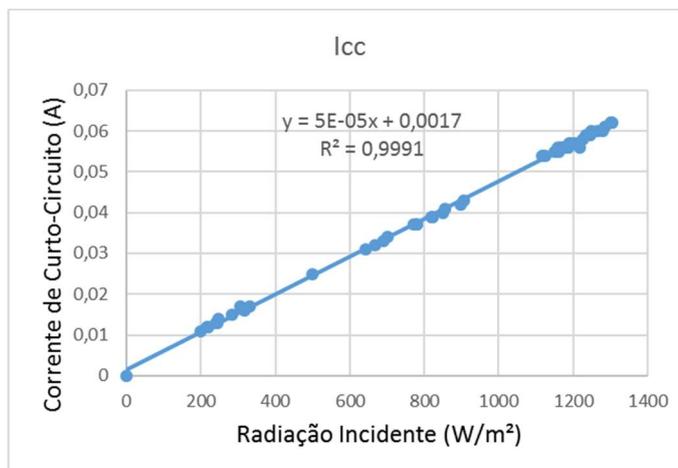
**Tabela 4 – Comparação entre parâmetros de curvas características frente e verso.**

	Frente		Verso		
<b>Voc</b>	3,28	Volts	<b>Voc</b>	3,37	Volts
<b>Icc</b>	0,083	Amp	<b>Icc</b>	0,054	Amp
<b>Pmax</b>	0,17	Watts	<b>Pmax</b>	0,12	Watts
<b>Vmp</b>	2,35	Volts	<b>Vmp</b>	2,56	Volts
<b>Imp</b>	0,071	Amp	<b>Imp</b>	0,045	Amp
<b>A</b>	0,0072	m <sup>2</sup>	<b>A</b>	0,0072	m <sup>2</sup>
<b>Icol</b>	1086	W/m <sup>2</sup>	<b>Icol</b>	1115	W/m <sup>2</sup>
<b>T</b>	42,8	°C	<b>T</b>	45,1	°C
<b>FF</b>	61,5%		<b>FF</b>	63,4%	
<b>η</b>	2,14%		<b>η</b>	1,44%	

Como se pode perceber, a eficiência cai sensivelmente para o módulo invertido. A tensão de circuito aberto não apresenta grandes alterações, porém a corrente de curto-circuito é consideravelmente mais baixa e na mesma proporção da diminuição da eficiência. A corrente de curto-circuito é a máxima corrente que pode ser gerada pelo dispositivo, desta maneira, esse resultado sugere que o dispositivo invertido absorve uma parcela menor do espectro solar incidente.

A relação entre a corrente de curto-circuito e a radiação incidente para o módulo invertido é mostrada na Figura 64.

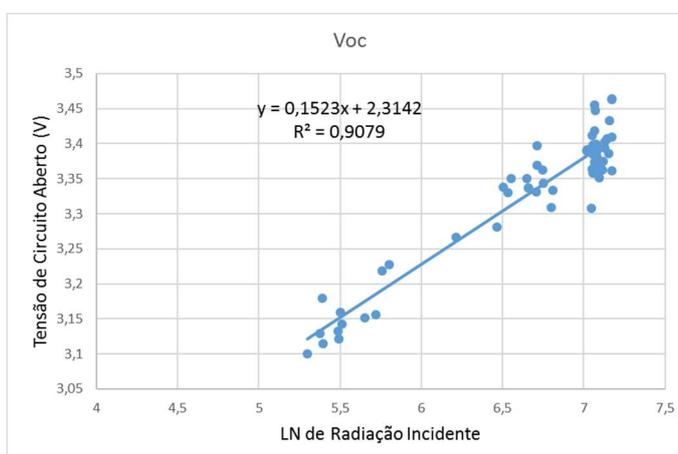
**Figura 64 - Relação entre a corrente de curto-circuito e a radiação solar incidente (módulo invertido).**



Observa-se que, ainda com o módulo invertido, o comportamento linear da corrente de curto-circuito em função da radiação se mantém, com um valor de coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,999, que é muito alto. Ainda que exista diferenças de temperatura nos ensaios, que variou entre 33 °C e 50 °C, a radiação é nitidamente o fator que controla a corrente de curto-circuito do módulo, similar ao que ocorre para o módulo de frente e em módulos convencionais de silício.

A Figura 65, mostra o comportamento da tensão de circuito aberto em função da radiação.

**Figura 65 - Tensão de circuito aberto em função de  $\ln$  da radiação (módulo invertido).**

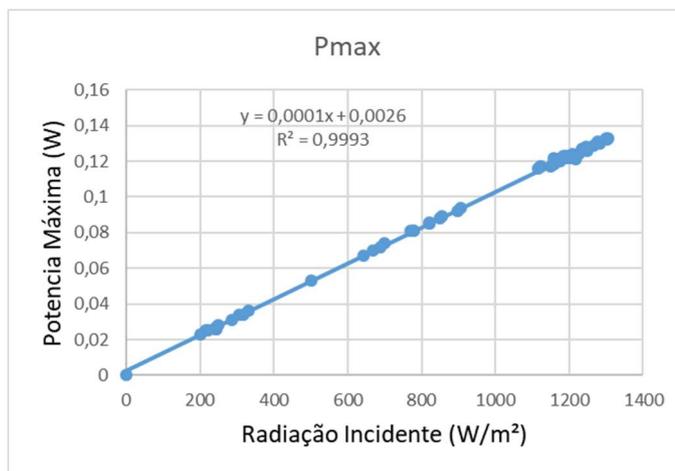


Como pode ser observado, a tensão de circuito aberto cresce proporcionalmente com o  $\ln$  da radiação. A dispersão observada se deve provavelmente às mudanças de temperatura entre as medidas, que podem modificar sensivelmente a tensão de circuito aberto. Ainda assim,

apresentam coeficiente de correlação de 0,9. Percebe-se que o  $V_{OC}$  do módulo no verso é muito similar ao  $V_{OC}$  do módulo de frente para um mesmo nível de radiação e temperatura.

A relação entre a potência máxima gerada e a radiação incidente, para o módulo invertido é mostrada na Figura 66.

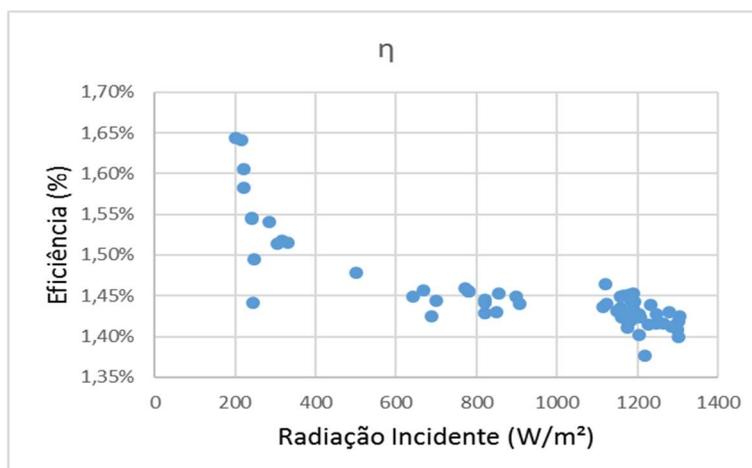
**Figura 66 - Relação entre a potência máxima gerada e a radiação incidente, para o módulo invertido.**



Assim como para o verso pode-se perceber uma relação de linearidade muito grande entre a potência máxima e a radiação incidente. A partir da equação da reta, pode-se então, calcular quanto seria a potência e energia gerada pelo módulo invertido, para qualquer dia, uma vez conhecidos os valores de radiação incidente.

A Figura 67 mostra a relação entre a eficiência e a radiação incidente, para o módulo invertido.

**Figura 67 - Relação entre a eficiência e a radiação incidente, para o módulo invertido.**



Como pode ser observado, e de maneira análoga ao módulo de frente, apesar da dispersão, é nítido que a eficiência do módulo diminui sensivelmente para irradiâncias mais elevadas. Possivelmente, devido a uma maior taxa de recombinação, como é mostrado em Tromholt *et al.*, (2010). A eficiência para o módulo invertido está variando entre 1,38% e 1,64%, e tem média de 1,44%. Se comparada com a média para a frente do módulo de 2,17%, representa uma queda percentual de 33%. A diminuição na eficiência para nosso experimento é percentualmente menor que a encontrada por Lin *et al.* (2012), de aproximadamente 50% de queda na eficiência para o módulo invertido.

### 4.3 Dependência dos Parâmetros em Função da Temperatura

É sabido através da literatura, que altas temperaturas prejudicam o desempenho de um dispositivo fotovoltaico. Na Figura 68 estão mostradas curvas feitas para uma mesma faixa de irradiância (929-946 W/m<sup>2</sup>), porém para diferentes temperaturas. Os valores dos parâmetros podem ser vistos na Tabela 5.

Figura 68 – Curvas características para diferentes temperaturas e níveis próximos de radiação.

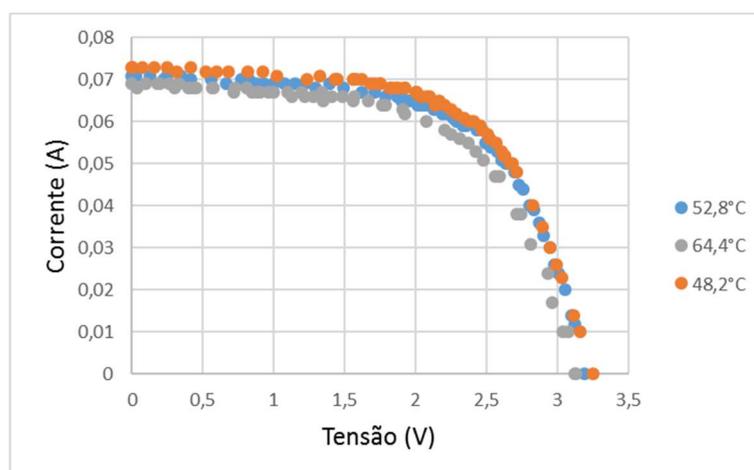


Tabela 5 – Parâmetros extraídos das curvas com diferentes temperaturas.

	48,2 °C		52,8 °C		64,4 °C			
Voc	3,25	Volts	Voc	3,19	Volts	Voc	3,12	Volts
Icc	0,073	Amp	Icc	0,071	Amp	Icc	0,069	Amp
Pmax	0,145	Watts	Pmax	0,141	Watts	Pmax	0,130	Watts
Vmp	2,453	Volts	Vmp	2,432	Volts	Vmp	2,372	Volts
Imp	0,059	Amp	Imp	0,058	Amp	Imp	0,055	Amp
A	0,0072	m <sup>2</sup>	A	0,0072	m <sup>2</sup>	A	0,0072	m <sup>2</sup>
Icol	929	W/m <sup>2</sup>	Icol	946	W/m <sup>2</sup>	Icol	942	W/m <sup>2</sup>
T	48,2	°C	T	52,8	°C	T	64,4	°C
FF	60,93%		FF	62,22%		FF	60,43%	
η	2,16%		η	2,07%		η	1,92%	

A temperatura de 64,4° C no terceiro experimento foi alcançada com o uso de um soprador térmico, para aquecer o módulo. Pode ser observada uma queda na tensão de circuito aberto, que será melhor quantificada com as curvas no escuro. Tais experimentos (*outdoor*), tem a dificuldade de não se conseguir isolar os parâmetros, de maneira que existe uma pequena variação de radiação que deve influenciar também nos parâmetros do módulo.

Entre o primeiro experimento ( $T=48,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $I_{col} = 929\text{ W/m}^2$ ) e o segundo ( $T = 52,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $I_{col} = 946\text{ W/m}^2$ ), houve uma variação de 13,2 mV/°C na tensão de circuito aberto. Entre o segundo e o terceiro ( $T = 64,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $I_{col} = 942\text{ W/m}^2$ ), houve uma variação de 5,5 mV/°C. Entre o primeiro e o terceiro experimento houve uma variação de 7,7 mV/°C. A média, considerando-se os três casos é de 8,8 mV/°C, ou seja, uma diminuição de 8,8mV a cada aumento de 1 grau na temperatura do painel. Esse valor será posteriormente confirmado através das curvas no escuro com variação de temperatura. Visto que o módulo tem seis células em série, onde suas tensões são somadas, temos que a queda de tensão por célula a cada acréscimo de 1°C é de aproximadamente 1,5 mV.

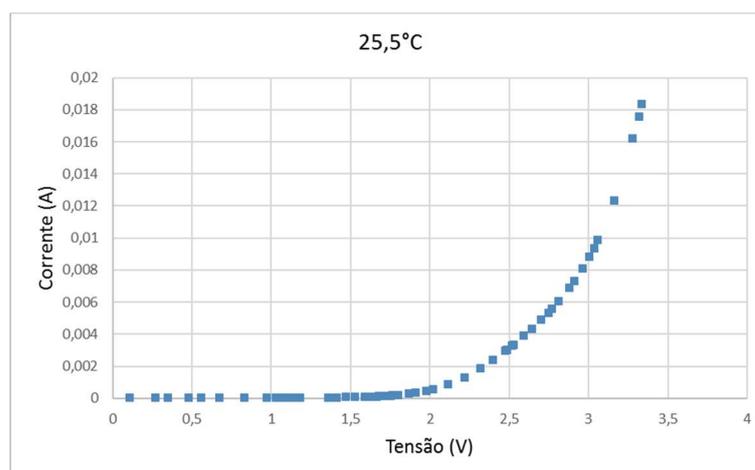
Para dispositivos inorgânicos, com o aumento da temperatura ocorre uma diminuição na tensão de circuito aberto e um leve aumento na corrente de curto circuito. O aumento na corrente de curto circuito não pode ser observado nos experimentos, porém os resultados estão de acordo com o estudo de Coutinho *et al.*, (2015) (Figura 34), com células orgânicas, para a faixa de temperatura que os experimentos foram feitos.

#### 4.4 Curva no Escuro

Foram obtidas, várias curvas no escuro para o mesmo módulo. As curvas foram feitas em diferentes temperaturas, para que se possa avaliar qual é o efeito da temperatura nas características da curva no escuro em um módulo orgânico.

A Figura 69 mostra uma curva no escuro obtida para temperatura do módulo de 25,5 °C.

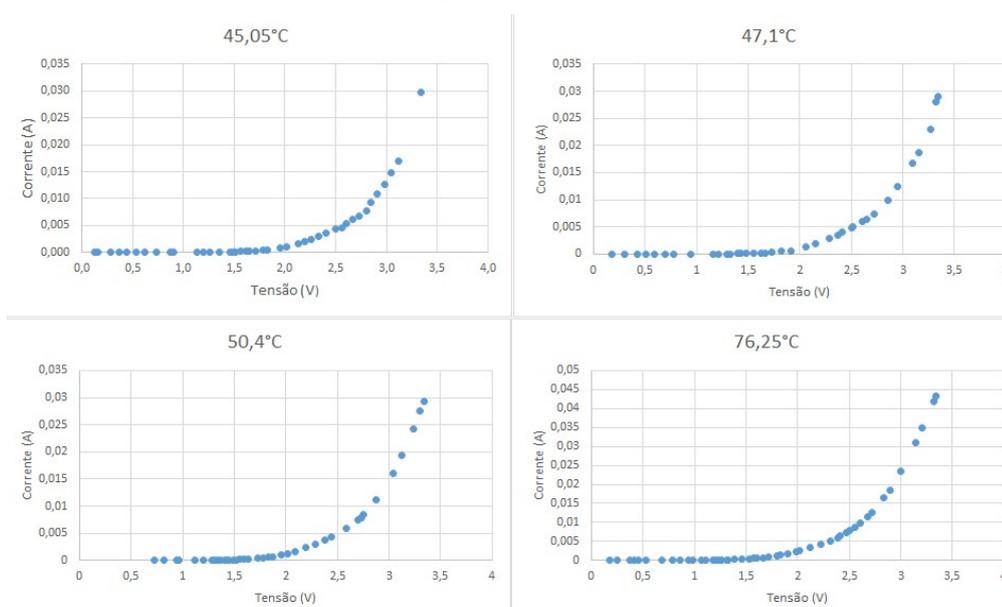
**Figura 69 – Curva no escuro a 25,5°C.**



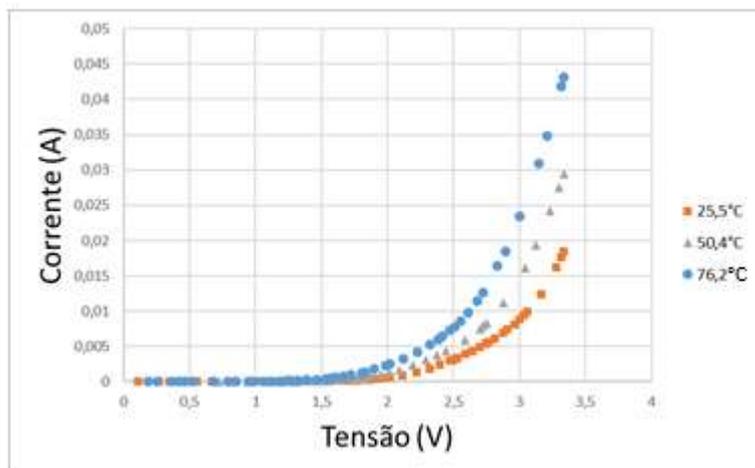
A curva apresenta aspecto similar à curva de um diodo. É possível perceber que o material está sendo submetido a uma tensão e se comporta como isolante, ou seja, não permite a passagem de corrente por ele. A partir de uma determinada tensão aplicada, nesse caso 1,157 V o material muda suas propriedades e começa a atuar como um condutor, permitindo a passagem de corrente. Essa tensão está relacionada à diferença entre o valor de HOMO do doador menos o valor de LUMO do aceitador.

As Figuras 70 e 71 mostram curvas no escuro obtidas para diferentes temperaturas do módulo. O intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ) é de 50,75 °C, entre 25,50 °C e 76,25 °C.

**Figura 70 – Curvas no escuro para 45,05°C, 47,10°C, 50,40°C e 76,25°C.**



**Figura 71 – Comparação entre curvas no escuro para diferentes temperaturas.**

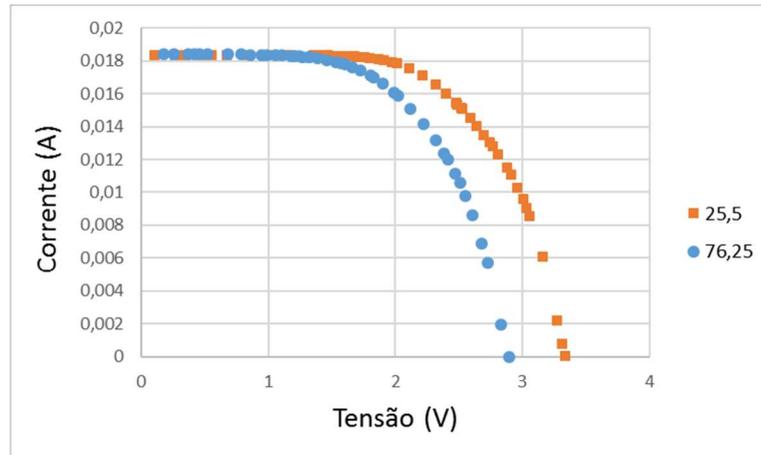


A partir da curva no escuro, podem ser extraídos diversos parâmetros do dispositivo, como a corrente de saturação do diodo, o fator de idealidade do diodo e o intervalo de energia da interface. A curva no escuro apresenta o mesmo comportamento da curva de um diodo. Pode-se perceber que a tensão de descolamento do eixo “x” ou o valor de tensão para o qual o dispositivo começa a permitir a passagem de corrente é mais baixo para temperaturas elevadas. O valor onde a curva desloca do eixo “x” para 25,50 °C é aproximadamente 1,150 V, já para 76,25 °C é aproximadamente 0,685 V. Essa tensão de deslocamento representa o momento onde o diodo começa a conduzir. Pode-se perceber, então, que o diodo começa a conduzir com uma tensão menor para temperaturas mais elevadas.

É possível observar pelas curvas no escuro obtidas que o valor de tensão apresenta também uma queda proporcional à temperatura. O  $\Delta V/\Delta T$  foi calculado estabelecendo níveis de corrente fixos (Figura 73). Entre 25,50°C e 76,25° o  $\Delta V/\Delta T = 1,46 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ , por célula, ou seja, o dispositivo orgânico testado apresenta menor sensibilidade à temperatura do que dispositivos convencionais de Si, em relação à tensão. O valor de  $\Delta V/\Delta T$  extraído a partir das curvas no escuro pode sofrer uma ligeira modificação dependendo do nível de corrente que será utilizado, para um nível de corrente de 2 mA, por exemplo, o valor de  $\Delta V/\Delta T$  encontrado a partir desse experimento é 1,26 mV/°C.

A Figura 72 mostra a comparação entre duas curvas no escuro invertidas para diferentes temperaturas e para uma corrente (nível de radiação) fixa.

**Figura 72 – Comparação entre curvas no escuro para diferentes temperaturas com nível de corrente fixo.**



Assim como em dispositivos convencionais de Si, o dispositivo orgânico também apresenta queda proporcional de tensão em função da temperatura. Para gerar o gráfico da Figura 74, foram utilizadas as 5 curvas no escuro, e traçado a linha de tendência polinomial de quarta ordem para cada curva. Com isso podemos simular qual é a tensão de circuito aberto para cada corrente escolhida. As correntes escolhidas foram: 2, 5, 10, 14 e 17mA, cada corrente fixada representa uma linha, ou nível de radiação no gráfico abaixo.

O nível de corrente fixada, não é igual a um nível de radiação, porém devido aos resultados já aqui apresentados (sessão 4.2.1), sabemos que corrente de curto circuito e radiação são proporcionais. A Figura 73 mostra o método utilizado.

**Figura 73 – Tensões extraídas a partir de níveis de corrente fixos.**

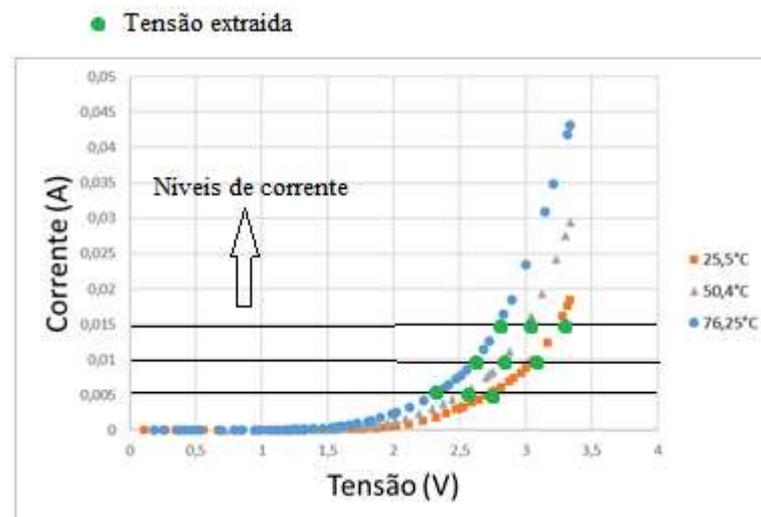


Figura 74 – Extrapolação de  $V_{oc}$  em função da temperatura até temperatura de zero Kelvin.

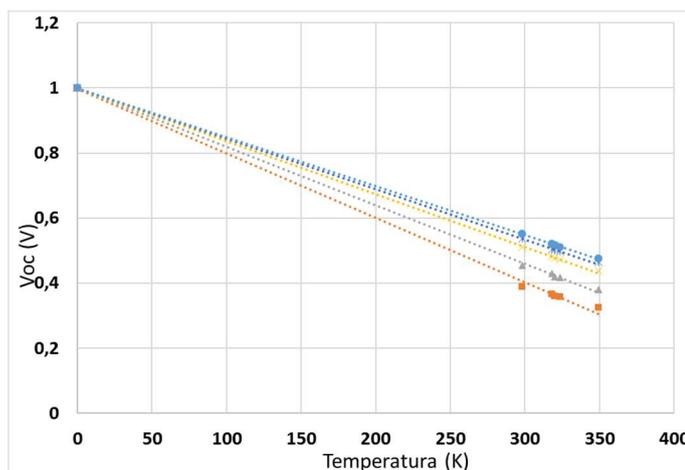
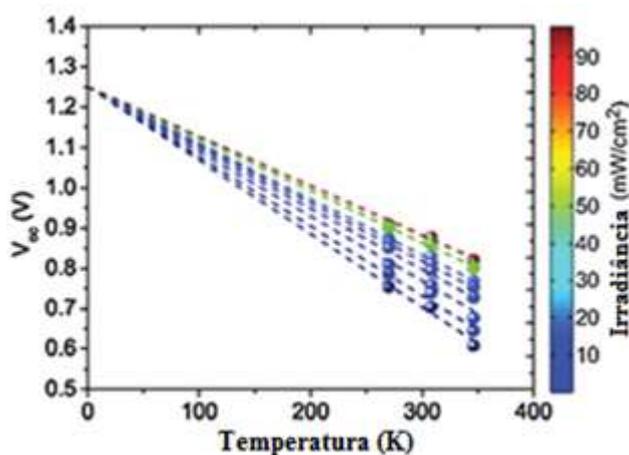


Figura 75 - Extrapolação de  $V_{oc}$  em função da temperatura até temperatura de 0K.



Fonte: Adaptado de Elumalai e Uddin (2016).

O gráfico da Figura 74 foi elaborado a partir das 5 curvas no escuro e cada linha representa um “nível de radiação” escolhido ou uma corrente fixa. A extrapolação foi feita até a temperatura de 0 K para aferir a respeito do intervalo de energia da interface do dispositivo, tal como é utilizado em Elumalai e Uddin (2016) (Figura 75).

Em células orgânicas a tensão de circuito aberto é linearmente dependente com o nível HOMO do doador e o nível LUMO do aceitador. Por outro lado, esta relação somente é válida quando os eletrodos formam contatos ôhmicos com o HOMO do doador e o LUMO do aceitador. Essa relação pode ser descrita pela Equação 28 (YENGEL, 2010).

$$V_{oc} = HOMO(D) - LUMO(A) - \frac{kT}{q} \ln\left[\frac{(1-P)\gamma Nc^2}{PGm}\right] \quad (28)$$

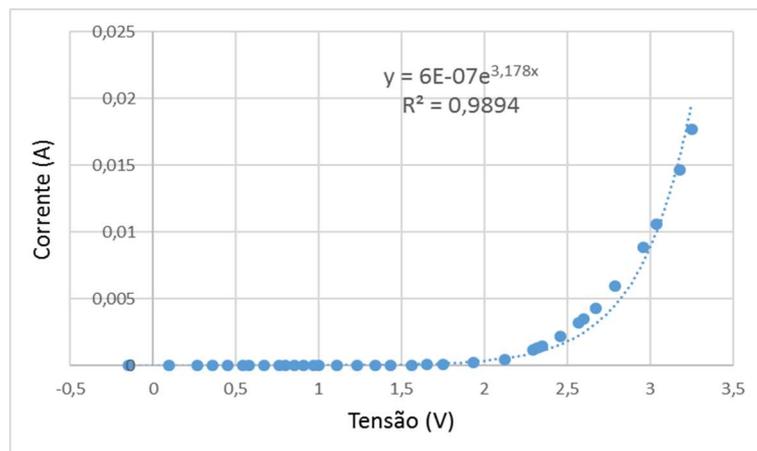
Onde,  $q$  é a carga do elétron,  $P$  é a probabilidade de dissociação do par elétron-buraco em cargas livres,  $Gm$  é a taxa de geração do pares elétron-buraco,  $\gamma$  é a constante de recombinação de Langevin,  $Nc$  é a densidade efetiva de estados,  $k$  é a constante de Boltzman e  $T$  a temperatura.

Uma vez que o nosso experimento é com o módulo no escuro não temos  $V_{oc}$  e sim a voltagem  $V$  aplicada. Consequentemente, no lugar de  $Gm$ , propomos substituí-lo por  $\frac{J}{q.d}$ , a quantidade de portadores de corrente resultante do fenômeno de injeção dividido pela espessura da camada ativa da célula ( $d$ ), que ocorre quando são determinadas as curvas no escuro. Onde  $J$  é a densidade de corrente ( $A/m^2$ ),  $q$  é a carga do elétron (C) e  $d$  a espessura da camada ativa (tipicamente 200 nm).

Dessa maneira, quando é feita a regressão até a temperatura de 0K o último termo da equação vale zero, e então, a tensão encontrada é correspondente ao valor de HOMO (D) – LUMO (A), que vale 1,3 de acordo com os valores fornecidos pela Sigma Aldrich. Em Elumalai & Uddin (2016), é somado ao valor de tensão encontrado após a extrapolação o valor de 0,3V que representa a energia de ligação do éxciton (*binding energy*). O valor de 1,3 encontrado através desse método representa o intervalo de energia da interface da célula, enquanto que o valor de energia mínima que o fóton precisa para ser absorvido, obtido através do espectro de absorção, representa o *bandgap* ótico da célula, que deverá ser mais elevado.

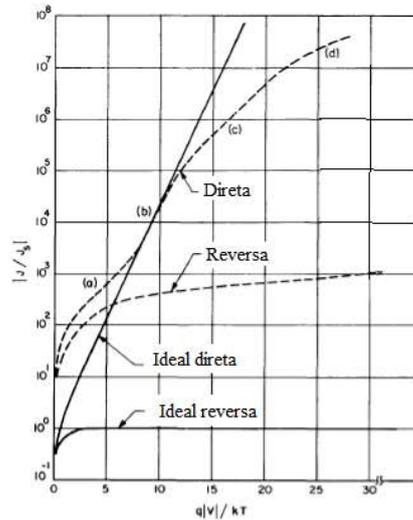
A partir da curva no escuro podem ser realizados tratamentos a fim de investigar parâmetros da célula como fator de idealidade ( $a$ ), corrente de saturação ( $I_0$ ) e resistência paralelo ( $Rsh$ ). Realizando um ajuste exponencial à curva no escuro (25°C), podemos ter uma ideia da corrente de saturação ( $I_0$ ). Como pode ser observado na equação da Figura 76, o valor de  $I_0$  neste caso é  $6.10^{-7}$  A.

**Figura 76 – Ajuste exponencial para curva no escuro.**



Ao plotar a curva de  $\ln(I)$  versus  $V$ , é possível ter uma ideia do fator de idealidade “ $a$ ” do módulo. O objetivo é obter a “curva de S”, assim como é mostrado em Sze, (1969) (Figura 77).

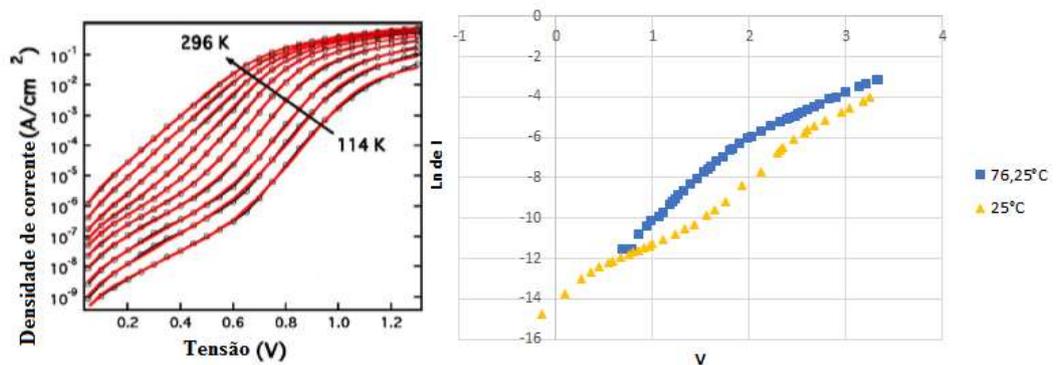
**Figura 77 - Extração de parâmetros a partir da curva de S.**



Fonte: Adaptado de Sze, 1969.

Na Figura 78, (a) é a região de geração-recombinação de corrente; (b) região de difusão de corrente; (c) região de alta injeção; (d) efeito da resistência série.

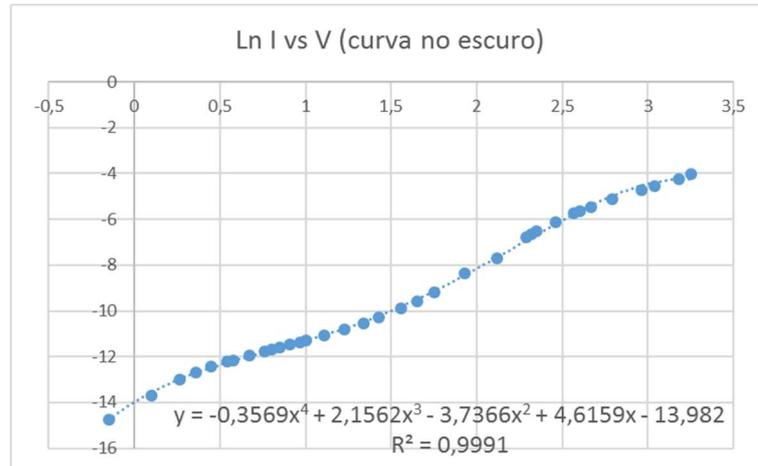
**Figura 78 – Comparação entre curvas  $\ln$  de  $I$  versus  $V$  em função da temperatura.**



Fonte: Adaptado de Giebink et al., 2010.

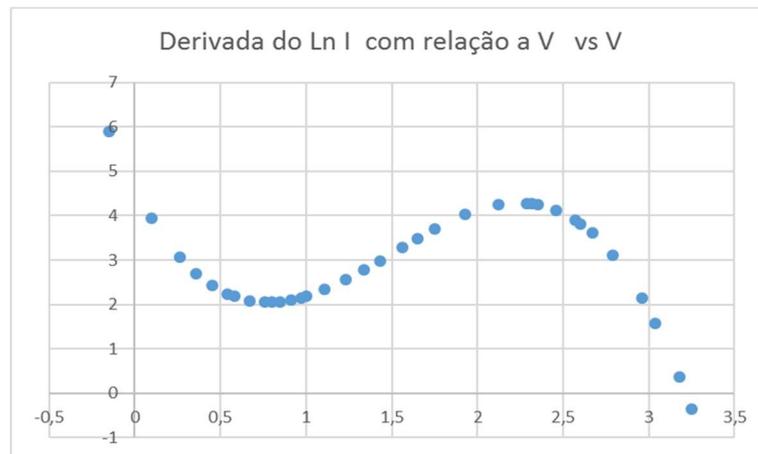
Após plotar o gráfico com o logaritmo da corrente, pode ser extraída uma equação polinomial de quarto grau do ajuste da curva (Figura 79).

**Figura 79 –  $\ln$  de I vs V (curva no escuro).**



Ao realizar a derivada da equação de ajuste, temos a curva da Figura 80.

**Figura 80 – Derivada de  $\ln$  de I vs V.**

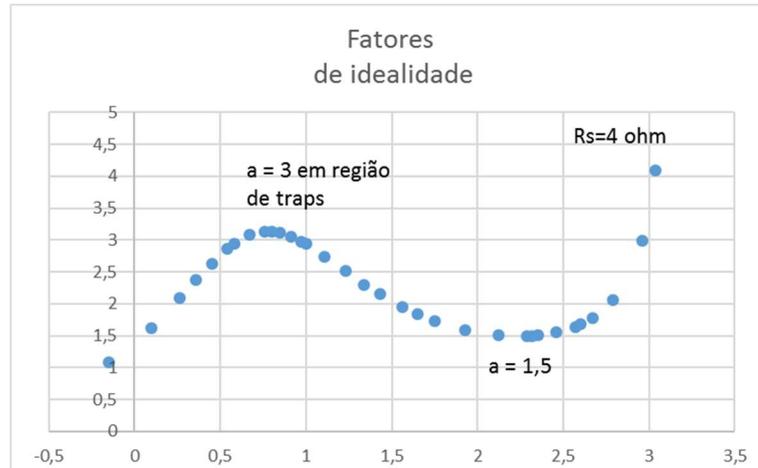


A partir da derivada de  $\ln$  de  $I$  com relação a  $V$ , podemos ter uma ideia do fator de idealidade “ $a$ ” através da expressão, que resulta da equação de Shockley:

$$a = \frac{1/\text{Derivada}}{n.V_T} \quad (29)$$

Onde  $n$  é o número de células em série do módulo (=6) e  $V_T$  a tensão térmica (=26 mV).

**Figura 81 – Fatores de idealidade extraídos de curva no escuro.**



#### 4.5 Modelamento e Extração de Parâmetros

Deseja-se obter um modelo para simular o comportamento de um dispositivo fotovoltaico orgânico. Como é mostrado no trabalho de Giebink et al., 2010, a equação de Shockley (SHOCKLEY, 1949), pode ser utilizada para entender o comportamento de dispositivos orgânicos sem grandes distorções.

Equação de Shockley:

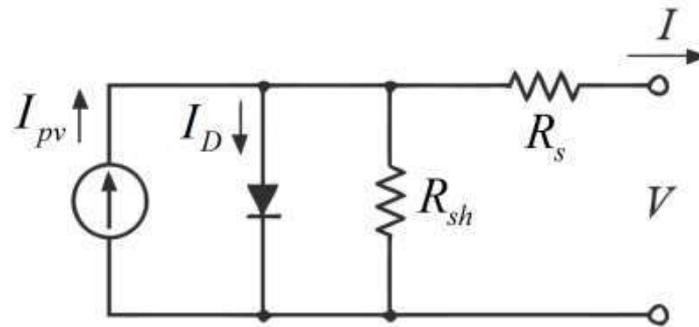
$$I = I_{pv} - I_0 \left[ \exp\left(\frac{V + IR_s}{a \cdot V_T}\right) - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_{sh}} \quad (30)$$

- $I_0$  = corrente de saturação do diodo;
- $V_T$  = Tensão térmica ( $kT/q$ , onde  $k$  é a constante de Boltzman,  $T$  a temperatura em kelvin da célula e  $q$  a carga do elétron);
- $a$  = fator de idealidade do diodo;
- $I_{pv}$  = Corrente fotogerada;
- $R_s$  = Resistência série;
- $R_{sh}$  = Resistência paralelo;
- $I$  = Corrente coletada;
- $V$  = Tensão coletada;

A equação de Shockley (30), da maneira exposta, deve ser usada para simular o comportamento de células. Para módulos, o termo “ $aV_T$ ” deve ser multiplicado por “ $n$ ” que é o número de células em série do módulo.

A equação de Shockley é o resultado da análise nodal do circuito equivalente de uma célula solar típica, como ilustra a Figura 82.

**Figura 82 - Circuito equivalente para célula fotovoltaica.**



Fonte: Cubas et al., (2014).

Após conhecer o circuito equivalente (modelo de um diodo) e a equação, são simuladas condições específicas de operação, para remodelar a equação.

- Curto Circuito

$$I_{sc} = I_{pv} - I_0 \left[ \exp\left(\frac{I_{sc}R_s}{aV_T}\right) - 1 \right] - \frac{I_{sc}R_s}{R_{sh}} \quad (31)$$

- Circuito Aberto

$$0 = I_{pv} - I_0 \left[ \exp\left(\frac{V_{oc}}{aV_T}\right) - 1 \right] - \frac{V_{oc}}{R_{sh}} \quad (32)$$

- Máxima Potência

$$I_{mp} = I_{pv} - I_0 \left[ \exp\left(\frac{V_{mp} + I_{mp}R_s}{aV_T}\right) - 1 \right] - \frac{V_{mp} + I_{mp}R_s}{R_{sh}} \quad (33)$$

- Derivada igual a zero da eq. de máx. Potência

$$-\frac{I_{mp}}{V_{mp}} = -\frac{I_0}{aV_T} \left(1 - \frac{I_{mp}}{V_{mp}} R_s\right) \left[ \exp\left(\frac{V_{mp} + I_{mp} R_s}{aV_T}\right) \right] - \frac{1}{R_{sh}} \left(1 - \frac{I_{mp}}{V_{mp}} R_s\right) \quad (34)$$

- Equação para  $R_s$  (\*)

$$\frac{aV_T V_{mp} (2I_{mp} - I_{sc})}{(V_{mp} I_{sc} + V_{oc} (I_{mp} - I_{sc})) (V_{mp} - I_{mp} R_s) - aV_T (V_{mp} I_{sc} - V_{oc} I_{mp})} \quad (35)$$

$$= \exp\left(\frac{V_{mp} + I_{mp} R_s - V_{oc}}{aV_T}\right)$$

- Equação para  $R_{sh}$

$$R_{sh} = \frac{(V_{mp} - I_{mp} R_s)(V_{mp} - R_s(I_{sc} - I_{mp}) - aV_T)}{(V_{mp} - I_{mp} R_s)(I_{sc} - I_{mp}) - aV_T I_{mp}} \quad (36)$$

- Equação para  $I_0$

$$I_0 = \frac{(R_{sh} + R_s) I_{sc} - V_{oc}}{R_{sh} \exp\left(\frac{V_{oc}}{aV_T}\right)} \quad (37)$$

- Equação para  $I_{pv}$

$$I_{pv} = \frac{R_{sh} + R_s}{R_{sh}} I_{sc} \quad (38)$$

A equação de Shockley é uma equação implícita, pois apresenta a variável “ $T$ ” dos dois lados da equação. Para evitar métodos iterativos Cubas *et al.*, 2014 sugere o uso da função de Lambert associada à equação de Shockley para modelar um dispositivo fotovoltaico. O objetivo é simplificar as equações (com sofisticadas ferramentas matemáticas, como a função de Lambert) e mostrar como esses algoritmos podem ser usados em uma aplicação prática, para modelar um módulo solar comercial em diferentes condições de radiação e temperatura. (CUBAS *et al.*, 2014).

Estimando o parâmetro “ $a$ ” e resolvendo o sistema acima, é possível determinar os valores dos parâmetros do circuito equivalente de maneira simples. No entanto, o sistema da equação para  $R_s$  é ainda implícito.

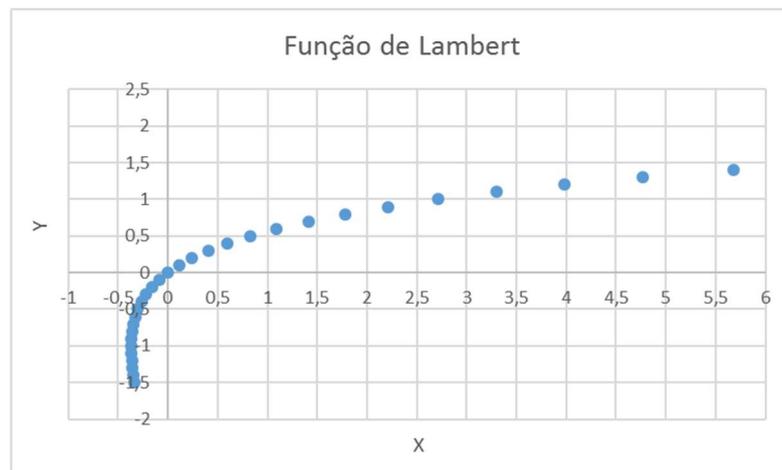
Essa equação não é difícil de ser resolvida com programas de cálculo numérico (ex: Matlab). Entretanto, é possível transformar essa equação em uma equação explícita, usando a função  $W$  de Lambert. A função  $W$  de Lambert é definida da seguinte maneira:

$$Z = W(Z)e^{W(Z)} \quad (39)$$

Onde,  $z$  é qualquer número complexo. Essa função é não injetiva; na variável real  $x$  a relação  $W$  é definida somente para  $x \geq -1/e$ , e possui dois valores no intervalo  $[1/e, 0]$ , as duas expressões para a função sendo:  $W_0(x)$  para  $W(x) \geq -1$ ; e  $W_{-1}$  para  $W(x) \leq -1$ .

A função de Lambert apresenta comportamento tal como é mostrado na Figura 83.

**Figura 83 – Função de Lambert.**



A estratégia geral, aplicando-se a função de Lambert para resolver equações exponenciais, é utilizar a seguinte equivalência:

$$X = Ye^Y \rightarrow Y = W(X) \quad (40)$$

Voltando para as equações do circuito equivalente, a equação para  $R_s$  pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\frac{V_{mp}(2I_{mp}-I_{sc})}{(V_{mp}I_{sc}+V_{oc}(I_{mp}-I_{sc}))} \exp\left(\frac{2V_{mp}-V_{oc}}{aV_T} + \frac{(V_{mp}I_{sc}-V_{oc}I_{mp})}{V_{mp}I_{sc}+V_{oc}(I_{mp}-I_{sc})}\right) = \left(\frac{I_{mp}R_s-V_{mp}}{aV_T} + \frac{(V_{mp}I_{sc}-V_{oc}I_{mp})}{(V_{mp}I_{sc}+V_{oc}(I_{mp}-I_{sc}))}\right) \exp\left(\frac{I_{mp}R_s-V_{mp}}{aV_T} + \frac{(V_{mp}I_{sc}-V_{oc}I_{mp})}{(V_{mp}I_{sc}+V_{oc}(I_{mp}-I_{sc}))}\right) \quad (41)$$

Utilizando a equivalência matemática apresentada acima, a equação pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} & \frac{I_{mp}R_s - V_{mp}}{aV_T} + \frac{(V_{mp}I_{sc} - V_{oc}I_{mp})}{V_{mp}I_{sc} + V_{oc}(I_{mp} - I_{sc})} \quad (42) \\ = & W_{-1} \left( -\frac{V_{mp}(2I_{mp} - I_{sc})}{(V_{mp}I_{sc} + V_{oc}(I_{mp} - I_{sc}))} \exp \left( -\frac{2V_{mp} - V_{oc}}{aV_T} + \frac{(V_{mp}I_{sc} - V_{oc}I_{mp})}{V_{mp}I_{sc} + V_{oc}(I_{mp} - I_{sc})} \right) \right) \end{aligned}$$

Onde  $W_{-1}$  é a parte negativa da função  $W$  de Lambert (como a parte esquerda da equação acima é menor do que -1 para células e painéis típicos). Então, uma expressão explícita para  $R_s$  é obtida (CUBAS *et al.*, 2014):

$$R_s = A \left( W_{-1}(B \exp(C)) - (D + C) \right) \quad (43)$$

Onde:

$$A = \frac{aV_T}{I_{mp}} \quad (44)$$

$$B = -\frac{V_{mp}(2I_{mp} - I_{sc})}{(V_{mp}I_{sc} + V_{oc}(I_{mp} - I_{sc}))} \quad (45)$$

$$C = \left( -\frac{2V_{mp} - V_{oc}}{aV_T} + \frac{(V_{mp}I_{sc} - V_{oc}I_{mp})}{V_{mp}I_{sc} + V_{oc}(I_{mp} - I_{sc})} \right) \quad (46)$$

$$D = \frac{V_{mp} - V_{oc}}{aV_T} \quad (47)$$

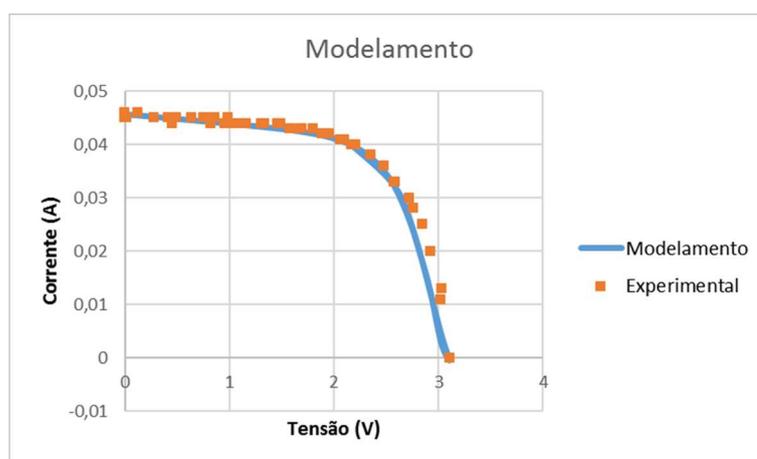
Para realizar o modelamento assim como em Cubas *et al.*, (2014), são necessários os seguintes passos:

- Estimar o valor do parâmetro  $a$  (fator de idealidade do diodo), nesse método esse parâmetro é considerado como uma constante, independente de temperatura e irradiância.
- Calcular  $V_t$  para o painel para o nível de temperatura com a equação (8).

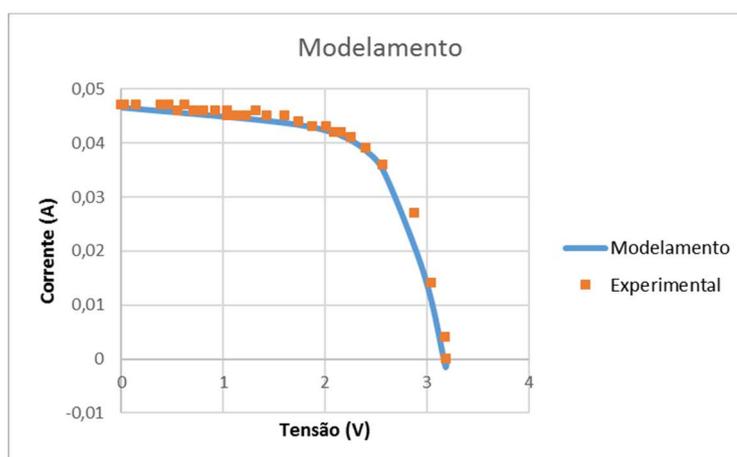
- Calcular  $R_s$  com a equação (43).
- Calcular  $R_{sh}$  com a equação (36).
- Calcular  $I_0$  com a equação (37).
- Calcular  $I_{pv}$  com a equação (38).

Utilizando-se o método exposto foram modeladas curvas obtidas experimentalmente.

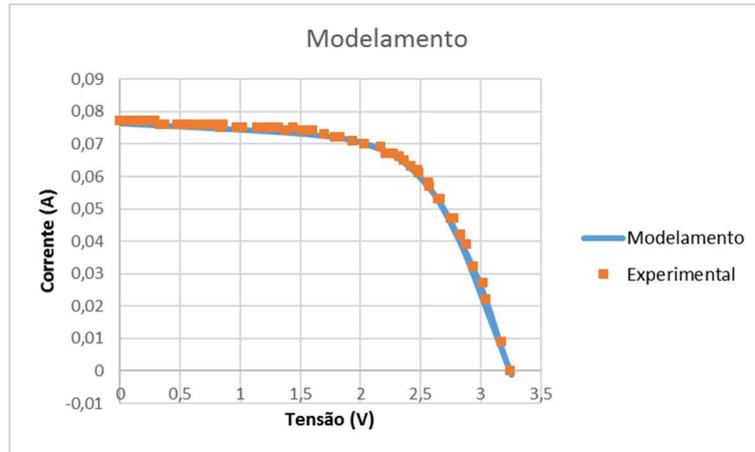
**Figura 84 - Curva experimental a 582 W/m<sup>2</sup> e 45,8°C, utilizando parâmetro  $a = 1,57$ .**



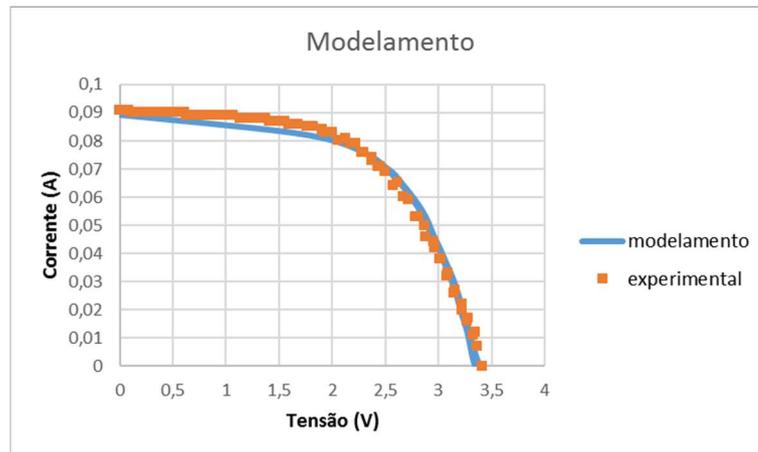
**Figura 85 - Curva experimental a 626 W/m<sup>2</sup> e 42°C, utilizando parâmetro  $a = 1,57$ .**



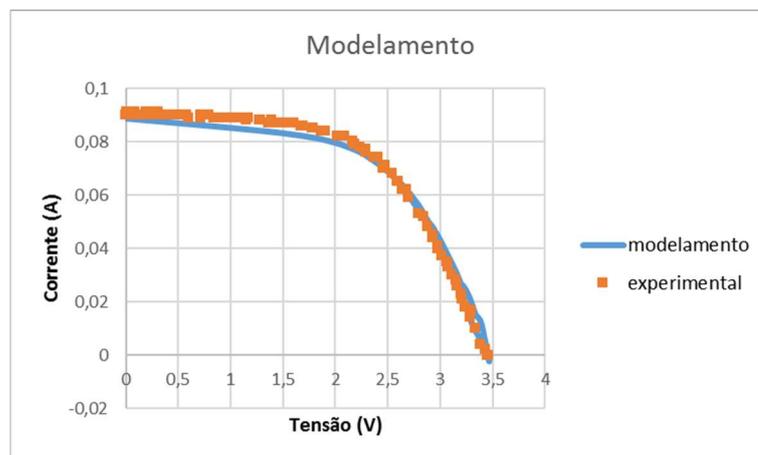
**Figura 86 - Curva experimental a 981 W/m<sup>2</sup> e 43,5°C, utilizando parâmetro  $a = 1,57$ .**



**Figura 87 - Curva experimental a 1147 W/m<sup>2</sup> e 37°C, utilizando parâmetro  $a = 1,57$ .**



**Figura 88 - Curva experimental a 1160 W/m<sup>2</sup> e 40,6°C, utilizando parâmetro  $a = 1,57$ .**



A partir dos modelamentos, foram extraídos os valores para resistência série, resistência paralelo e corrente de saturação do diodo, que são mostrados na Tabela 6.

**Tabela 6 – Valores dos parâmetros calculados em cada modelamento.**

Radiação (W/m <sup>2</sup> )	Temperat. °C	a	Rs (Ω)	Rsh (Ω)	I0 (A)
582	45,8	1,57	4,45	571	1,79x10(-7)
626	42,1	1,57	5,22	597	1,32x10(-7)
981	43,6	1,57	5	517	1,76x10(-7)
1147	37	1,57	5,6	270	1,02x10(-7)
1160	40,6	1,57	6,81	283	8,61x10(-8)

Na Tabela 7, estão mostrados os valores encontrados por Schilinsky & Waldauf, (2004), extraídos a partir de simulações, para uma célula de camada ativa P3HT:PCBM.

**Tabela 7 – Parâmetros do circuito equivalente em função da irradiância.**

OD Filtro	a	I <sub>0</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )
0.0	1.84	1.3 × 10 <sup>-7</sup>	2.2
0.6	1.84	9.3 × 10 <sup>-8</sup>	2.5
1.0	1.81	8.1 × 10 <sup>-8</sup>	2.5
3.0	1.82	5.7 × 10 <sup>-8</sup>	2.6
Escuro	1.82	5.7 × 10 <sup>-8</sup>	2.4

Fonte: Adaptado de Schilinsky & Waldauf, 2004.

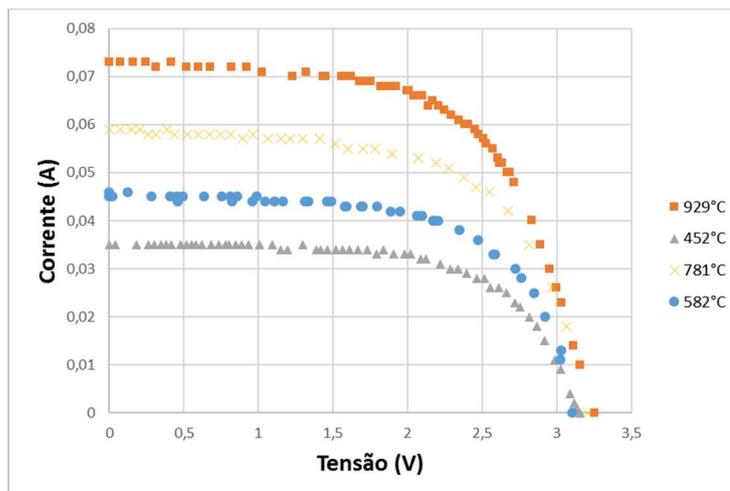
Onde, OD é a densidade ótica e OD = 0.0 = 110mW/cm<sup>2</sup>.

É possível verificar que os valores estão em conformidade com os valores por nós encontrados, porém nossos experimentos divergem da simulação feita por Schilinsky & Waldauf (2004) em relação à influência da radiação sobre esses parâmetros.

## 4.6 Ensaios Diários

Os ensaios diários foram realizados com o mesmo módulo orgânico, para avaliar o comportamento do dispositivo ao longo dos dias e semanas. O módulo ficou exposto à radiação solar na área de testes do Centro de Energias Renováveis – UFPE, alimentando uma carga operando na tensão fixa de 2,5 V que foi escolhida por estar na região de máxima potência para diversos níveis de radiação, como mostra a Figura 88. Os testes foram realizados entre o dia 18 e 27 de outubro de 2016.

**Figura 89 – Curvas I-V para diferentes condições de radiação e temperatura.**

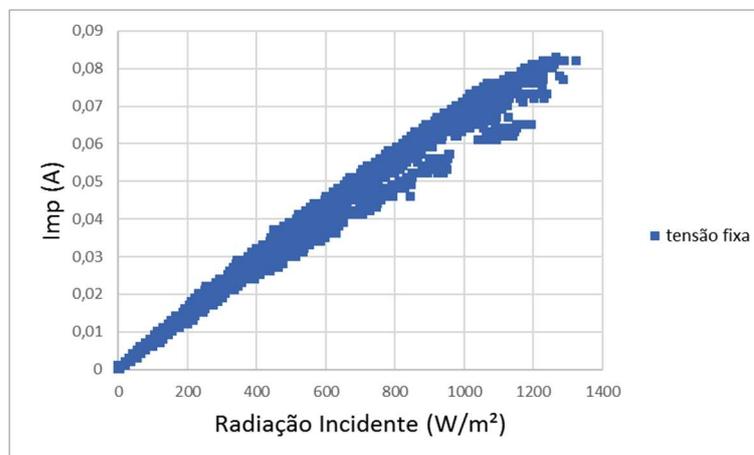


O gráfico da Figura 89, mostra a curva característica para diferentes níveis de radiação e temperatura. Pode ser notado que o ponto de máxima potência do módulo está sempre próximo à tensão de 2,5V, que foi, por esse motivo, escolhida como tensão fixa de operação.

Os resultados com o método de tensão fixa se apresentaram muito satisfatórios em relação à extração de energia do dispositivo, pois o gráfico de potência é muito similar ao gráfico gerado pelas curvas instantâneas, como será mostrado à frente.

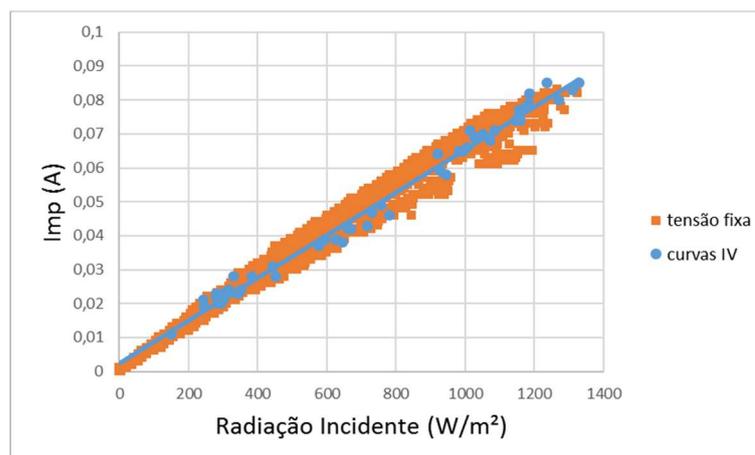
É possível avaliar com esses testes, qual a eficiência de operação do dispositivo ao longo do dia, bem como fazer dimensionamentos em termos de geração e consumo de energia através da tecnologia orgânica. A corrente que é aferida neste caso é similar à corrente de máxima potência, pois, supomos que nesta tensão escolhida (2,5V) o módulo estará sempre próximo ao ponto de máxima potência.

**Figura 90 – Corrente de máxima potência vs irradiância.**

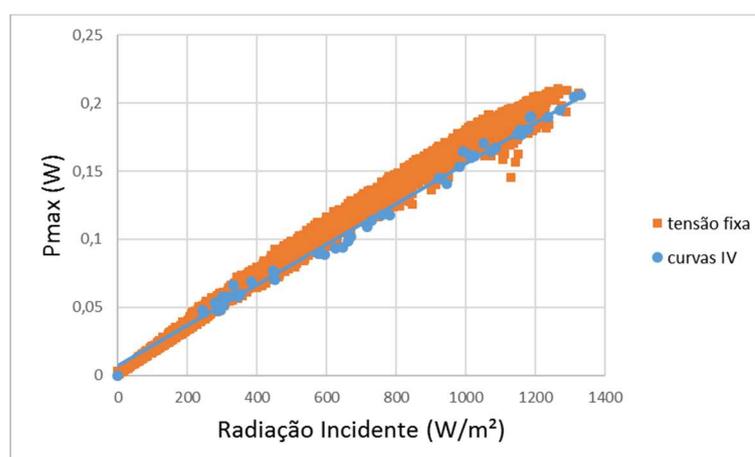


É possível verificar que a linha de tendência do gráfico (Figura 90), que foi gerado por testes contínuos entre 18 e 27 de outubro de 2016, coincide com o gráfico de  $I_{mp}$  vs irradiância gerado a partir de curvas características instantâneas. O que mostra que o método de tensão controlada fixa se aproxima bastante do rendimento que se teria utilizando um MPPT de baixa potência.

**Figura 91 – Comparação entre curvas I-V e teste de tensão fixa ( $I_{mp}$ ).**



**Figura 92 – Comparação entre curvas I-V e teste de tensão fixa ( $P_{max}$ ).**

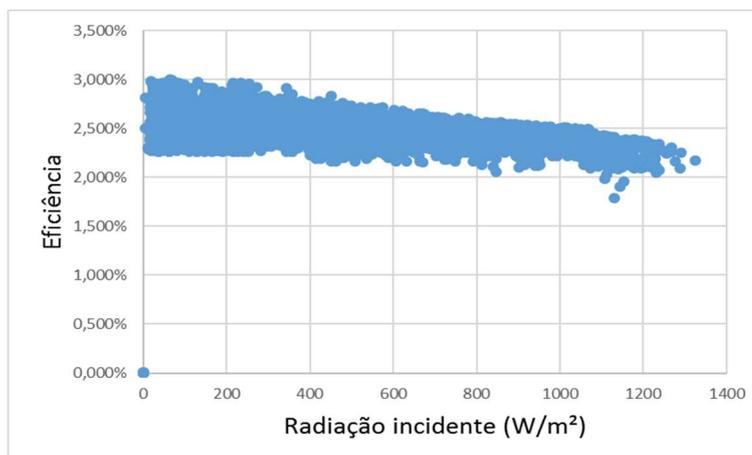


O gráfico de potência máxima mostra que o método de tensão fixa e a tensão escolhida proporcionam um bom rendimento ao sistema, onde se pretende a máxima extração de energia elétrica possível.

Entender o comportamento da potência em função da radiação é importante pois, uma vez esse comportamento conhecido, o mesmo pode ser usado para estimar a geração do módulo para qualquer período, desde que seja conhecido o perfil de radiação deste período, não havendo também grandes mudanças de temperatura.

A partir do gráfico de eficiência de operação versus radiação incidente, é possível perceber que o sistema opera com melhor eficiência para níveis mais baixos de radiação.

**Figura 93 – Eficiência de operação em função da irradiância.**

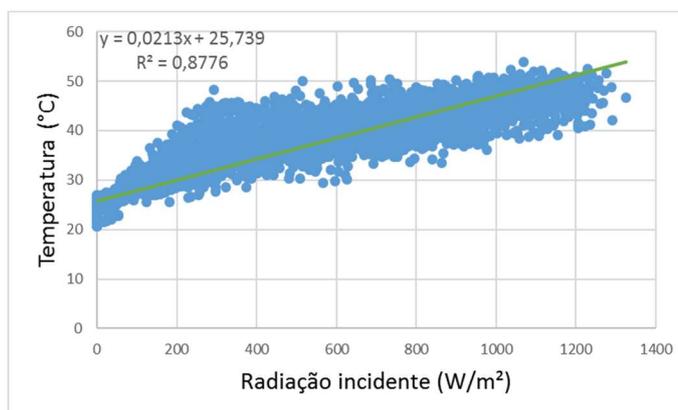


É possível perceber através do gráfico de eficiência, que existe uma maior incerteza na eficiência para baixos valores de irradiância. Observando a planilha dos testes contínuos fica claro que os valores de eficiência são maiores, para uma mesma radiação, ao meio dia, do que pela manhã. Ou seja, o módulo orgânico parece funcionar com eficiência de operação mais alta para radiação difusa. Como pode ser observado na Tabela 8.

**Tabela 8 – Comparação de eficiência para iguais valores de radiação em diferentes horários.**

Dia e Hora	Tensão (V)	Irradiância (W/m <sup>2</sup> )	Potência (W)	Corrente (A)	Temp.(°C)	Eficiência
19/10/2016 06:51	2,50	225	0,038	0,015	30,6	2,346%
19/10/2016 12:58	2,50	224	0,04	0,016	31,8	2,480%
20/10/2016 06:56	2,51	436	0,071	0,028	33,7	2,262%
20/10/2016 12:33	2,51	458	0,089	0,035	42,7	2,699%
20/10/2016 06:50	2,50	322	0,054	0,021	31,9	2,329%
20/10/2016 12:39	2,51	336	0,067	0,027	45,45	2,770%

O gráfico da Figura 94 mostra a variação de temperatura em função da irradiância para o teste de exposição contínua. Apesar de existir dispersão é possível perceber uma tendência proporcional, visto que a equação da reta tem a forma  $y = Ax + B$ .

**Figura 94 – Temperatura do módulo em função da irradiância.**

Alguns pontos da dispersão na Figura 94, podem ser explicados por conta de mudanças súbitas de irradiância (uma nuvem), onde a temperatura não cai imediatamente. Porém, uma vez que a irradiância se estabiliza a temperatura tende a se aproximar da linha de tendência. É possível perceber que a temperatura da célula parece se estabilizar a partir dos 50°C, ou seja, ainda com o aumento da irradiância, a temperatura se mantém nesse limiar.

Foi também calculado o rendimento, em termos de Wh/dia para o módulo, que possui 72cm<sup>2</sup>. Os valores encontrados estão mostrados na Tabela 9.

**Tabela 9 – Energia gerada e energia solar diária.**

Dia(Outubro)	20	21	22	23	24	25
Energia Gerada(Wh/dia)	1,08	1,05	0,98	0,93	1,12	1,05
Energia Solar (Wh/m <sup>2</sup> .dia)	6021	5741	5579	5238	6494	5938

Para um dia típico (em Recife), com radiação de 5.500 Wh/m<sup>2</sup>.dia, o sistema de 72cm<sup>2</sup> está gerando aproximadamente 1Wh/dia, ou seja, para um sistema com 1m<sup>2</sup> de área, a geração seria de 139Wh/dia, o que corresponde a um rendimento diário de 2,5%. O consumo médio em uma residência brasileira é de 157 kWh/mês, portanto, dentro dos valores obtidos por este experimento, seriam necessários 37 m<sup>2</sup> de módulos para suprir essa demanda.

Tal resultado expõe a inadequação da tecnologia orgânica utilizada, para fins de geração de energia residencial, porém é importante ressaltar que a tecnologia orgânica está melhorando substancialmente nos últimos anos, e tende a criar outros mercados para o fotovoltaico, devido às características do módulo e de seu processo de fabricação, extremamente simplificado em relação ao módulo de silício.

É um resultado interessante para efeito de comparação do rendimento e do custo real da tecnologia com outras já estabelecidas no mercado do fotovoltaico flexível, como o silício amorfo, por exemplo, que também tem eficiência de funcionamento abaixo dos 10%. Outro fator que deve ser analisado para o entendimento do custo real da tecnologia orgânica é o tempo de vida do dispositivo e a queda de sua eficiência com o tempo, porém através de nossos testes, não foi possível verificar nenhuma diminuição no rendimento do módulo e o dispositivo apresentou um desempenho muito bom para os testes diários, com eficiência média de operação superior à fornecida pelo fabricante, medida em laboratório de 1,94%.

## 5. CONCLUSÕES

Os módulos orgânicos produzidos através do método de impressão e recobrimento, *roll to roll*, se apresentam atualmente como uma possibilidade de ampliar a aplicabilidade da tecnologia fotovoltaica.

Com o estudo e experimentação da tecnologia, foi possível esclarecer vários mecanismos do processo de conversão fotovoltaica em módulos orgânicos, como: absorção da luz, processo de separação de cargas, mecanismos de perdas e aproveitamento de energia. Através do presente trabalho, pode-se obter informações sobre os materiais e métodos utilizados na fabricação de células e módulos orgânicos, bem como as vantagens e desvantagens de cada modificação em sua arquitetura, em termos de absorção e tensão e corrente extraídas.

De acordo com os resultados obtidos e metodologias adotadas, pode-se ter uma ideia do potencial e das limitações de um módulo orgânico, além do seu real desempenho sendo utilizado em condições naturais de radiação, temperatura e espectro solar.

As inúmeras curvas características realizadas evidenciam diferenças entre os parâmetros de um módulo orgânico e um módulo convencional de Silício (Si). Através das curvas I-V podemos aferir a respeito da influência da irradiância e temperatura sobre parâmetros importantes do módulo como: Tensão de circuito aberto, corrente de curto-circuito, corrente na máxima potência, tensão na máxima potência, fator de preenchimento (*Fill Factor*) e eficiência, verificando assim, convergências e divergências entre os processos de conversão fotovoltaica em material orgânico e inorgânico.

Com os experimentos de curva no escuro foi possível chegar à energia de interface da junção p-n na camada ativa, assim como entender a relação entre tensão extraída e temperatura, que mostrou ser menos sensível do que células convencionais de Si. Foi também possível com os experimentos de curva no escuro encontrar valores para parâmetros como corrente de saturação do diodo ( $I_0$ ) e fator de idealidade do diodo ( $a$ ). Pôde-se perceber também que, em células orgânicas, a curva no escuro apresenta fatores como ( $I_0$ ) e ( $a$ ) diferentes em relação à curva iluminada e que tais parâmetros variam em função da irradiância.

Com os testes de exposição continuada e tensão fixa controlada, chegamos à conclusão que o método de tensão fixa utilizada é um bom método para extração de energia do dispositivo orgânico de baixa potência utilizado.

Foi também possível com os testes contínuos demonstrar experimentalmente que o dispositivo apresenta melhor rendimento para baixos valores de irradiância e para radiação difusa. Foram obtidos valores para a geração de energia do dispositivo em Wh/dia.

As informações e resultados contidos neste trabalho, têm relevância para projetos que envolvam fabricação de módulos orgânicos, assim como modificações e inovações em sua estrutura, visando melhores rendimentos. Os resultados obtidos para testes contínuos com tensão fixa servem de apoio para projetos que envolvam novas soluções de geração de energia através da tecnologia fotovoltaica orgânica. Os resultados das curvas I-V e curvas no escuro fornecem importantes informações para o desenvolvimento de novos métodos e novas tecnologias, visando um melhor rendimento da célula orgânica, que está entre as tecnologias fotovoltaicas que apresentam melhor crescimento em relação à sua eficiência nos últimos 15 anos.

## 6. PERSPECTIVAS

Como perspectiva para um futuro trabalho, visamos continuar o estudo dos parâmetros envolvidos no processo de conversão fotovoltaica orgânica e de semicondutores em geral. Entender os detalhes do processo de separação de cargas em junções p-n de materiais orgânicos e estabelecer relações entre este processo e o processo de fotossíntese. Fabricar em laboratório dispositivos fotovoltaicos e realizar mudanças na arquitetura do dispositivo através de incorporação de nanopartículas metálicas e outros materiais à estrutura do módulo orgânico, visando aumentar o seu rendimento através do efeito de ressonância localizada de plasmon de superfície, tal como é mostrado em Notarianni *et al.*, (2013).

Conhecendo os parâmetros que influenciam em sua eficiência de conversão, pretende-se sugerir novos materiais para composição da camada ativa, sobretudo do material doador (P3HT) e de outras camadas do dispositivo. Pretende-se estabelecer parcerias com grupos de pesquisa que possam sintetizar novos materiais orgânicos para finalidades fotovoltaicas e dessa maneira contribuir para o desenvolvimento da energia fotovoltaica no Brasil.

## REFERÊNCIAS

ALEMU, D.; WEI, H.; HO, K.; CHU, C. Highly conductive PEDOT:PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells. **Energy & Environmental Science**. v. 5, p. 9662-9671, 2012.

BOUZIDI, K.; CHEGAAR, M.; A. BOUHEMADOU. Solar cells parameters evaluation considering the series and shunt resistance. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 18, p. 1647-1651, 2007.

BRIAN A.; MARK, C. Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation. **Journal of Applied Physics**. v. 93, p. 3605-3614, 2003.

CARDOZO, O.; CARVALHO, H.; OLIVEIRA, R.; VILELA, O. C.; FRAIDENRAICH, N.; VILAÇA, R.; BAGNIS, D.; LIMA, F. Caracterização de Módulos Fotovoltaicos Orgânicos (P3HT:PCBM) com Radiação Solar. **Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente**. v. 20, p. 04.93-04.102, 2016.

CONCEPT ELETRONICS. **The Effect of Temperature on Diode Characteristics**. Disponível em <<http://conceptselectronics.com/diodes/effect-temperature-diode-characteristics/>>. Acesso em 10 fev. 17.

COUTINHO, D; FARIA, G.C.; BALOGH, D.T.; FARIA, R.M. Influence of charge carriers mobility and lifetime on the performance of bulk hetero junction organic solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 143, p. 503-509, 2015.

CUBAS, J.; PINDADO, S.; MANUEL, C. Explicit Expressions for Solar Panel Equivalent Circuit Parameters Based on Analytical Formulation and the Lambert W-Function. **Energies**. v. 7, p. 4098-4115, 2014.

CSEM BRASIL. Disponível em <<http://www.csembrasil.com.br/>>. Acesso em 24 mai. 17.

DENNLER, G.; SCHARBER, M. C.; BRABEC, C J. Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells, **Advanced Materials**. v. 21, p. 1323–1338, 2009.

DONATO, O. **Células Solares Orgânicas em Geometria Bicamada: Influência da Morfologia da Camada Polimérica na Eficiência do Dispositivo**. 2015, 29P. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

DUFFIE, J. A.; BECKMAN, W. A. **Solar Engineering of Thermal Processes**. p. 63. 3a Edição, 2006.

ELUMALAI, N. K.; UDDIN, A. Open circuit voltage of organic solar cells: an in-depth review. **Energy & Environmental Science**. v. 9, p. 391-410, 2016.

ESFANDYARPOUR, R. **Multi-Junction Solar Cells**. Coursework for Physics 240, Stanford University, 2012. Disponível em <<http://large.stanford.edu/courses/2012/ph240/esfandyarpour-r2/>>. Acesso 20 mar. 17.

FALKE, S.; LIENAU, C.; ERAVUCHIRA, P.; MATERNY, A. Raman spectroscopic identification of fullerene inclusions in polymer/fullerene blends. **Journal of Raman Spectroscopy**. v. 42, p. 1897-1900, 2011.

FRAIDENRAICH, N.; LYRA, F. **Energia Solar: Fundamentos de Conversão Heliotermoeletrica e Fotovoltaica**. p. 315, 1995.

GAMBHIR, A.; SANDWELL, P.; NELSON, J. The future costs of OPV – A bottom-up model of material and manufacturing costs with uncertainty analysis. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 156, p. 49-58, 2016.

GREEN, M. A. **Solar Cells: Operating Principles, Technology, and System Applications** 1ed, p. 85-90, 1982.

GIEBINK, N. C.; WIEDERRECHT, G. P.; WASIELEWSKI, M. R.; FORREST, S. R. Ideal diode equation for organic heterojunctions. I. Derivation and application. **Physical Review B**. v. 155, p. 155-305, 2010.

GUAN, Z.; KIM, J.; WANG, H.; JAYE, C.; FISCHER, D. A.; LOO, Y.; KAHN, A. Direct determination of the electronic structure of the poly(3-hexylthiophene):phenyl-[6,6]-C61 butyric acid methyl ester blend. **Organic Electronics**. v. 11, p. 1779-1785, 2010.

HELLSTROM, S. L. **Basic Models of Spin Coating**. Coursework for Physics 210, Stanford University, 2007. Disponível em: <<http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/>>. Acesso em: 5 abr. 17.

HIRST, L. C.; DAUKES, N. J. Fundamental Losses in Solar Cells. **Progress in Photovoltaics**. v. 19, p. 286-293, 2010.

HOPPE, H.; SARICIFTCI, N. Organic solar cells: An overview. **Journal of Material Research**. v. 19, p. 1924-1945, 2004.

JUNG, S.; LEE, Y.; YOUN, J.; MOON, H.; JANG, J.; KIM, J. Effect of the active-layer thickness on the shortcircuit current analyzed using the generalized transfer matrix method. **Journal of Information Display**. v. 14, p. 7-11, 2013.

KALOWEKAMO, J; BAKER, E. Estimating the manufacturing cost of purely organic solar cells. **Solar Energy**. v. 83, p. 1224-1231, 2009.

KHANNA, V.; DAS, B.K.; BISHT, D.; SINGH, V. A three diode model for industrial solar cells and estimation of solar cell parameters using PSO algorithm. **Renewable Energy**. v. 78, p. 105-113, 2014.

KLEIN TOOLS. Disponível em <[https://www.kleintools.com/sites/kleintools/files/instructions/MM2000\\_Digital-Multimeter-TrueRms-LowImpedance-Instructions.pdf](https://www.kleintools.com/sites/kleintools/files/instructions/MM2000_Digital-Multimeter-TrueRms-LowImpedance-Instructions.pdf)>. Acesso em 4 set. 17.

KREBS, F.C. All solution roll-to-roll processed polymer solar cells free from indium-tin-oxide and vacuum coating steps, **Organic Electronics**. v.10, p. 761–768, 2009.

LEO, K. **Recent progress in organic solar cells: From a lab curiosity to a serious photovoltaic technology**. Institut für Angewandte Photophysik, 2013. Disponível em <[http://www.easac.eu/fileadmin/docs/Low\\_Carbon/KVA\\_workshop/Renewables/2013\\_09\\_Easac\\_Stockholm\\_Leo.pdf](http://www.easac.eu/fileadmin/docs/Low_Carbon/KVA_workshop/Renewables/2013_09_Easac_Stockholm_Leo.pdf)>. Acesso 26 abr. 17.

LIN, H.; CHEN, Y.; HUANG, Z.; CHEN, C.; LIN, L.; LIN, F.; WONG, K. Highly efficient bifacial transparent organic solar cells with power conversion efficiency greater than 3% and transparency of 50%. **Organic Electronics**. v. 13, p. 1722-1728, 2012.

MANOR, A.; KATZ, E.; TROMHOLT, T.; HIRSCH, B.; KREBS, F. Origin of size effect on efficiency of organic photovoltaics. **Journal of Applied Physics**. v. 109, p. 074508-074509, 2011.

MOKKAPATI, S; CATCHPOLE, K. Nanophotonic light trapping in solar cells. **Journal of Applied Physics**. v. 112, p. 101101-101101-19, 2012.

MULLIGAN, C. J; WILSON, M; BRYANT, G; VAUGHAN, B; ZHOU, X; BELCHER, W; DASTOOR, P. A projection of commercial-scale organic photovoltaic module costs. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 120, p. 9-17, 2014.

NOTARIANNI, M; VERNONA, K.; CHOU, A.; ALJADAB, M.; LIU, J.; MOTTA, N. Plasmonic effect of gold nanoparticles in organic solar cells. **Solar Energy**. v. 106, p. 23-37, 2013.

NREL, **Best Research Cell Efficiencies**. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>>. Acesso em 22 mai. 17.

OGBOMO, O. O.; AMALU, E. H.; EKERE, N.N.; OLAGBEGI, P.O. A review of photovoltaic module technologies for increased performance in tropical climate. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 75, p. 1225-1238, 2016.

PARK, K.; OH, S.; JUNG, D.; CHAE, H.; KIM, H.; BOO, J. Hafnium metallocene compounds used as cathode interfacial layers for enhanced electron transfer in organic solar cells. **Nanoscale Research Letters**. v. 7, 2012.

PHOTOVOLTAIQUE-ORGANIQUE, 2012. Disponível em: <<http://www.photovoltaique-organique.com/>>. Acesso em 24/07/15.

SCHARBER, M; SARICIFTCI, N. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. **Progress in Polymer Science**. V. 38, p. 1929-1940, 2013.

SCHILINSKY, P.; WALDAUF, C. Simulation of light intensity dependent current characteristics of polymer solar cells. **Journal of Applied Physics**. V. 95, p. 2816-2819, 2004.

SHROTRIYA, V.; LI, G.; YAO, Y.; MORIARTY, T.; EMERY, K.; YANG, Y. Accurate Measurement and Characterization of Organic Solar Cells. **Advanced Functional Materials**. v. 16, p. 2016-2023, 2006.

SIGMA ALDRICH. **PCBM-Based n-Type Semiconductors**. Disponível em <<http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/organic-electronics/pcbm-n-type-semiconductors.html>>. Acesso em 26 abr. 17.

SONDERGAARD, R.; HOSEL, M.; ANGMO, D.; LARSEN-OLSEN, T. T.; KREBS, F. C. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. **Materials Today**, v. 15, p. 36-49, 2012.

STRAUE, N.; RAUSCHER, M.; DRESSLER, M.; ROOSEN, A. Tape Casting of ITO Green Tapes for Flexible Electroluminescent Lamps, **The American Ceramic Society**. v. 95, p. 684–689, 2011.

SZE, S. M. **Physics of Semiconductor Devices**. p. 105, 1969.

TIWARI, R.; CHANDRA, S.; CHAKRABORTY, B.R. Preparation, characterization and application of RF sputter deposited boron doped silicon dioxide thin films. **Materials Science in Semiconductor Processing**. v. 16, p. 2013-2020, 2013.

TROMHOLT, T; KATZ, E A.; HIRSCH, B.; VOSSIER, A.; KREBS, F. C. Effects of Concentrated Sunlight on Organic Photovoltaics. **Applied Physics Letters**, v. 96, p. 073-501, 2010.

VAK, D.; WEERASINGHE, H.; RAMAMURTHY, J.; SUBBIAH, J.; BROWN, M.; JONES, D. Reverse gravure coating for roll-to-roll production of organic photovoltaics. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 149, p. 154-161, 2016.

VAN ZEGHBROECK, B. **Principles of Semiconductor Devices**. 2011. Disponível em <<http://ecee.colorado.edu/~bart/book/eband5.htm>>. Acesso 20 mar. 17.

VIGNAU, L. **Les cellules photovoltaïques organiques**. École Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux, 2010. Disponível em <<http://archive.ims-bordeaux.fr/IMS/ressources/fichiers/NGE1Y2JIOTc4OWM3OA==/Vignau-PV-CoursED.pdf>>. Acesso em 26 abr. 17.

WOLF, M.; RAUSCHENBAC, H. Series Resistance Effects on Solar Cell Measurements. **Advanced Energy Conversion**. v. 3, p. 455-479, 1961.

YENGEL, E. **Fabrication and Characterization of Organic Solar Cells**. 2010, 15,16P. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica). University of California Riverside.

ZHANG, C.; HAO, Y.; CHEN, D.; WANG, Z.; LIN, Z. **Investigation of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells from Optical Aspect**. 2013. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/solar-cells-research-and-application-perspectives/investigation-of-organic-bulk-heterojunction-solar-cells-from-optical-aspect>>. Acesso em: 5 abr. 17.

ZHAO, J.; LI, Y.; HUNT, A.; ZHANG, J.; YAO, H.; LI, Z.; ZHANG, J.; HUANG, F.; ADE, H.; YAN, H. A Difluorobenzoxadiazole Building Block for Efficient Polymer Solar Cells. **Advanced Materials**. v, 28, p. 1868-1873, 2016.

SHOCKLEY, W. The Theory of p-n Junctions in Semiconductors and p-n Junction Transistors. **The Bell System Technical Journal**. v, 28 (3): 435–489, 1949.