

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DE MINAS GERAIS  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Lucas Phillip Zólio Gonzaga de Moraes

**ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS**

Belo Horizonte

2023

Lucas Phillip Zólio Gonzaga de Moraes

**ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup>. Antonia Sônia Alves Cardoso  
Diniz

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Machado Viana

Belo Horizonte

2023

## FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Biblioteca da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais

M827e Moraes, Lucas Phillip Zólio Gonzaga de  
Estudo da fotodegradação em células solares orgânicas / Lucas Phillip  
Zólio Gonzaga de Moraes. Belo Horizonte, 2023.  
90 f. : il.

Orientadora: Antonia Sônia Alves Cardoso Diniz  
Coorientador: Marcelo Machado Viana

Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

1. Células solares - Deterioração. 2. Fotodegradação. 3. Propriedades Físicas. 4. Propriedades Químicas. 5. Radiação solar. 6. Células fotovoltaicas. I. Diniz, Antonia Sônia Alves Cardoso. II. Viana, Marcelo Machado. III. Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. IV. Título.

SIB PUC MINAS

CDU: 620.91

Lucas Phillip Zólio Gonzaga de Moraes

## **ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr.<sup>a</sup> Antonia Sônia Alves Cardoso Diniz – PUC Minas (Orientadora)

---

Prof. Dr. Marcelo Machado Viana – UFMG (Co-orientador)

---

Dr. Diego Bagnis – ONINN (Membro Externo)

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Hallen Daniel Rezende Calado – UFMG (Membro Externo)

---

Prof. Dr. Lawrence Lee Kazmerski – University of Colorado – Boulder, CO, USA (Membro Externo)

Belo Horizonte, 07 de dezembro de 2023

*Aos meus pais,  
familiares, amigos e a Dr<sup>a</sup>  
Antônia Sônia pelo apoio,  
incentivo e paciência.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus que me guiou, me iluminou, me deu forças nos momentos mais difíceis e me deu mais essa conquista.

Aos meus queridos pais, Fernanda e Elias, que confiaram em mim e me deram amor e apoio incondicional, e ao meu irmão Raphael, que me deu amor e força.

Aos meus avós, Washington e Maria Nilza, sempre me apoiaram em novas jornadas.

À minha família que sempre me apoiou e orou por mim.

Agradeço à professora e orientadora Dr<sup>a</sup>. Antônia Sônia C. Diniz e ao Dr Lawrence L. Kazmerski, muito obrigado pela confiança, oportunidades e conselhos valiosos, essenciais esta e outras caminhadas. Também sou grato por seu carinho, apoio e preocupação nos momentos de fraqueza.

Agradeço ao Professor Dr. Marcelo pelos conhecimentos passados, pela motivação dada e pelo incentivo na busca por mais conhecimentos na área acadêmica.

Agradeço aos professores Cristiano Brito e Fernanda Troysi por me motivarem a buscar conhecimento com determinação desde a graduação.

Gostaria de agradecer a minha amiga Franciele Coimbra por estar sempre ao meu lado, confiando, me amando e me apoiando.

Aos meus amigos que entenderam minha ausência em alguns momentos importantes e nunca deixaram de me apoiar.

Agradeço a toda equipe do GREEN/PUCMinas e em especial ao Vinícius por me ajudar a superar os obstáculos encontrados.

Agradeço à ONINN, em especial à Dr<sup>a</sup>. Gabriela, pela parceria, pelo fornecimento das amostras e pela ajuda técnica que contribuiu para o avanço da pesquisa na área de energia fotovoltaica. Sou imensamente grato por essa colaboração.

Envio minha eterna gratidão a todos que de alguma forma contribuíram para esta nova fase da minha vida.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## RESUMO

A energia solar fotovoltaica tornou-se madura e competitiva para o suprimento de energia elétrica, com a capacidade instalada de 1 TW no mundo e 20 GW no Brasil, em 2023. Dentro das tecnologias de células solares emergentes, as células solares orgânicas (OPV) têm recebido recentemente renovada atenção, devido ao seu baixo custo e rapidez de fabricação, com células solares que podem ser projetadas para se adequarem as edificações urbanas, devido a possibilidade de controle da transmissão de luz (transparência) e flexibilidade. Apesar do recente progresso na eficiência destes dispositivos, a confiabilidade dos mesmos continua sendo uma preocupação. O objetivo desta pesquisa é investigar as causas da ocorrência da fotodegradação associados aos dispositivos OPV sob o clima tropical do Brasil, que impactam na sua eficiência elétrica. O objetivo desse trabalho é correlacionar as características elétricas dos módulos fotovoltaicos com células solares OPV, com as mudanças nas propriedades químicas e estruturais das mesmas, durante a exposição à irradiância solar durante a sua operação. Os parâmetros elétricos dos dispositivos OPV expostos em bancadas externas, no GREEN PUCMINAS foram medidos ao final de 30, 60, 90, 120 dias de exposição. As propriedades físicas e químicas/composicionais dos materiais foram analisadas usando testes destrutivos com microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os resultados encontrados demonstraram que os módulos fotovoltaicos OPV expostos a irradiância solar sofrem alteração nos seus parâmetros elétricos e morfológicos. Essas alterações dependem do tempo de exposição, identificados em três estágios distintos. No primeiro estágio, observa-se um ganho moderado de potência nos primeiros 30 dias de exposição, atribuível à redução da recombinação assistida por armadilhas e mudanças na morfologia. No segundo estágio, que vai de 30 a 60 dias de exposição, ocorre uma degradação gradual na potência máxima. O terceiro estágio, entre 90 e 120 dias de exposição, é caracterizado por uma degradação significativa na potência máxima, com uma queda de 29% após 120 dias. A análise da fotodegradação identificou a quebra de ligações dentro da camada ativa, indicando uma mudança na estrutura orgânica da camada.

Palavras-chave: Células Solares Orgânica (OPV), Fotodegradação, Parâmetros elétricos

## ABSTRACT

Photovoltaic solar energy has become mature and competitive for the supply of electrical energy, with an installed capacity of 1 TW in the world and 20 GW in Brazil, in 2023. Among the emerging solar cell technologies, organic solar cells (OPV) have recently received renewed attention, due to their low cost and speed of manufacture, with solar cells that can be designed to suit urban buildings, due to the possibility of controlling light transmission (transparency) and their flexibility. Despite recent progress in the efficiency of these devices, their reliability remains a concern. The objective of this study is to correlate the electrical characteristics of photovoltaic modules with OPV solar cells, with changes in their chemical and structural properties, during exposure to solar irradiance during their operation. The electrical parameters of OPV devices displayed on external benches at GREEN PUCMINAS were measured at the end of 30, 60, 90, 120 days of exposure. The physical and chemical/compositional properties of the materials were analyzed using destructive testing with scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy (EDS), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results found demonstrated that OPV photovoltaic modules exposed to solar irradiance undergo changes in their electrical and morphological parameters. These changes depend on the exposure time, identified in three distinct stages. In the first stage, a moderate gain in power output is observed in the first 30 days of exposure attributable to reduced trap-assisted recombination and changes in morphology. In the second stage, from 30 to 60 days of exposure, there is a gradual degradation in maximum power output of the device. The third stage, from 90 to 120 days of exposure, is characterized by a significant degradation in maximum power output, with a 29% drop of it after 120 days. Photodegradation analysis identified the breaking of bonds within the active layer, indicating a change in the organic structure of the layer.

Keywords: Organic solar cells (OPV), Photodegradation, Electrical parameters of OPV

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplos no Brasil de aplicações de módulos de OPV em edifícios para geração de energia elétrica: (a) Ponto de ônibus em Curitiba – PR; (b) edifício de escritórios da TOTVS em São Paulo – SP; (c) Integração de telhados da Natura em Cajamar – SP; (d) Fachada do edifício CAO A em Anápolis – Goiás; (e) área do escritório da Petrobras e (f) telhado do shopping Morumbi em São Paulo – SP .....	15
Figura 2 – Representação transversal do dispositivo OPV padrão.....	19
Figura 3 – Seção esquemática transversal de células solares de heterojunção. a) Mistura fina entre moléculas dadoras e aceitadoras, b) estrutura de bicamada, (c) morfologia ideal para células solares de heterojunção e (d) morfologia típica de uma célula solar produzida através de processos de solução.....	20
Figura 4 – Resposta espectral de diversas tecnologias solares .....	22
Figura 5 – Desempenho da OPV com os estágios de cauterização e decaimento linear	26
Figura 6 – Degradação por temperatura em módulos OPV.....	31
Figura 7 – Absorção UV-visível antes e depois da degradação .....	32
Figura 8 – (a) representação dos orbitais $sp^2$ e (b) diagrama dos orbitais ligantes ( $\pi$ e $\theta$ ) e orbitais antiligantes ( $\pi^*$ e $\theta^*$ ) .....	35
Figura 9 – Esquema da cadeia principal contendo as ligações duplas e simples. ....	35
Figura 10 – Exemplo de modificação na ligação dupla no polímero poliacetileno: (a) estado estacionário e (b) com ligação dupla após o processo de excitação. ....	36
Figura 11 – Esquema de geração de energia em uma célula solar orgânica.....	38
Figura 12 – Níveis de energia correlacionado com o processo de absorção do éxciton.....	39
Figura 13 – Áreas pertinentes à estudos relacionados a células solares orgânicas.....	40
Figura 14 – Esquema de alguns fatores de degradação de células solares orgânicas.....	43
Figura 15 – Curva I-V característica de uma célula solar orgânica.....	49
Figura 16 – Figura esquemática de uma área compartilhada Doador/Aceitador.....	52
Figura 17 – Estrutura química do P3HT utilizado em células solares orgânicas.....	53
Figura 18 - (a) Minimódulo OPV utilizado neste estudo parte frontal. (b) Minimódulo OPV utilizado neste estudo parte traseira.....	55
Figura 19 - Representação em corte transversal do dispositivo OPV padrão.....	57
Figura 20 - Fluxograma de investigação definindo a progressão da pesquisa e sua caracterização. ....	58
Figura 21 - Zoneamento climático da região metropolitana de Belo Horizonte .....	59

Figura 22 – Temperatura média mensal nos últimos 5 anos em Belo Horizonte. ....	60
Figura 23 – Medidas da curva I-V dos módulos fotovoltaicos OPV iniciais .....	63
Figura 24 – Medidas da curva I-V dos módulos OPV após o período de exposição apresentando degradação .....	65
Figura 25 – Parâmetros extraídos das curvas I-V em função do tempo de exposição da OPV	67
Figura 26 – Resistências em série extraídos das curvas I-V em função do tempo de exposição da OPV .....	68
Figura 27 – Resistências paralelo extraídos das curvas I-V em função do tempo de exposição da OPV .....	70
Figura 28 – Espectro de absorção das amostras de célula solar orgânica no ensaio de FTIR	71
Figura 29 - microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise semiquantitativa da espectroscopia de energia de dispersão (EDS) na camada fotoativa orgânica: (a) Inicial, sem condição de degradação; (b) após 120 dias de exposição, degradado .....	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Bandas mais frequentes no espectro do ensaio de FTIR.....	23
Tabela 2 – Parâmetros dos estágios de cauterização e decaimento linear .....	27
Tabela 3 – Principais tipos de degradação em células solares orgânicas.....	29
Tabela 4 – Estrutura química dos semicondutores orgânicos na camada ativa .....	33
Tabela 5 - Variação da Irradiância Solar Global, em $W/m^2$ , nos últimos 5 anos em Belo Horizonte .....	60
Tabela 6 – Medições dos dados dos módulos OPV antes do período de exposição apresentando degradação.....	64
Tabela 7 – Medições dos dados do módulo OPV após o período de exposição apresentando degradação.....	65
Tabela 8 – Razão entre os parâmetros elétricos iniciais e finais dos módulos OPV .....	65

## LISTA DE ABREVIATURAS

BHJ	Estrutura de heterojunção ( <i>Bulk Heterojunction</i> )
CT	Estado de Transferência de Carga
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
HOMO	Orbital molecular ocupado mais alto
ITO	Óxido de Índio dopado com Estanho
LUMO	Orbital molecular desocupado mais baixo
MDMO-PPV	Poli [2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloctiloxi)-1,4-fenilenevinileno]
MEH-PPV	Poli [2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxi)-p-fenilenevinileno]
OPV	Célula Solar Orgânica
P3ATs	Poli(3-alquiltiofeno)
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno)
PC <sub>70</sub> BM	[6,6]-fenil C <sub>70</sub> - ácido butírico éster metílico
PC <sub>61</sub> BM	[6,6]-fenil-C <sub>61</sub> ácido butírico éster metílico
PEDOT	Poli[3,4-etilenodioxítiofeno]
PPV – PPyV	Poli[p-fenilenevinileno-co-p-piridilenovinileno]
PSS	Poli[4-sulfonato de estireno]
PTB7	Poli[4,8bis[oxi(2-etilhexil)]benzo[1,2-b:4,5-b']dítiofeno-2,6-diil][3-fluoro-2-[(2-etilhexil)carbonila]tieno[3,4-b]tíofenodiil]
STC	<i>Standard Test Conditions</i>
TA	Espectros de absorção transiente

## LISTA DE SIMBOLOS

$\Delta E$	Diferença de energia entre o éxciton e a banda de condução
$D$	Coefficiente de difusão
$FF$	Fator de preenchimento
$I$	Corrente
$I_0$	Corrente de saturação reversa do diodo
$I_M$	Corrente Máxima
$I_{ph}$	Corrente foto gerada
$I_{sc}$	Corrente de curto-circuito
$kT$	Energia térmica
$L_D$	Comprimento de difusão do éxciton
$P_{máx}$	Potência máxima
$q$	Carga elemental
$R_s$	Resistência em Série
$R_{sh}$	Resistência em paralelo
$T_0$	Tempo de vida do éxciton
$V$	Tensão
$V_{oc}$	Tensão de circuito aberto

### Símbolos Gregos

$\eta$	Eficiência
$\mu$	Mobilidade
$\pi$	Orbitais ligantes duplas
$\pi^*$	Orbitais antiligantes duplas
$\sigma$	Orbitais ligantes simples
$\sigma^*$	Orbitais antiligantes simples

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
1.1. OBJETIVOS.....	16
1.2. MOTIVAÇÃO .....	16
1.3. DESCRIÇÃO DOS CAPÍTULOS .....	17
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>18</b>
2.1. ESTRUTURA DE UMA CÉLULA SOLAR ORGÂNICA .....	18
2.2. ABSORÇÃO ÓTICA NAS CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS (OPV) .....	22
2.3. FATORES QUE CAUSAM A DEGRADAÇÃO EM MÓDULOS FOTOVOLTAICOS COM CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS (OPV).....	24
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>33</b>
3.1. SEMICONDUTORES ORGÂNICOS E CONDUÇÃO ELETRÔNICA .....	33
3.2. EFEITO FOTOVOLTAICOS EM CÉLULAS OPV .....	36
3.3. DEGRADAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS .....	42
3.4. PARÂMETROS ELÉTRICOS DOS MÓDULOS OPV .....	47
3.5. ABSORÇÃO ÓTICA EM CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS .....	51
<b>4. METODOLOGIA .....</b>	<b>55</b>
4.1. CLASSIFICAÇÃO CLIMATOLÓGICA DE KÖPPEN-GEIGER.....	58
4.2. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA INICIAL DOS MÓDULOS OPV .....	61
4.3. CARACTERIZAÇÃO ÓTICA, QUÍMICA E MICROESTRUTURAL .....	61
<b>5. RESULTADOS .....</b>	<b>63</b>
5.1. CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS DOS MÓDULOS FOTOVOLTAICOS OPV .....	63
5.2. ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ÓTICAS DA CÉLULA SOLAR ORGÂNICA.....	71
5.3. CONCLUSÃO .....	75

## 1. INTRODUÇÃO

À medida que a população mundial cresce, a demanda por energia aumenta, necessitando aumentar a produção de eletricidade, usualmente por meio de fontes não renováveis, os quais apresentam potenciais impactos negativos ao meio ambiente. A utilização de tecnologias, como fontes renováveis, pode minimizar o impacto ambiental do uso de recursos fósseis.

A produção de energia elétrica utilizando energias renováveis têm crescido rapidamente, apresentando um crescimento, em 2022, de 9,6% comparado ao ano de 2021 (IRENA, 2023), devido à redução da geração de energia elétrica por usinas a carvão, gás natural e outras não renováveis (IEA, 2021). Embora as usinas hidrelétricas continuem sendo a tecnologia de energia renovável mais comumente usada, o uso das usinas eólicas e solar fotovoltaicas estão em ascensão, com números recordes de instalações a cada ano.

Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU) (NATIONS, 2018), as fontes de energia renováveis deverão responder por 80% do crescimento da demanda global de energia até 2050. Dentre estas tecnologias, destaca-se a energia solar fotovoltaica que atingiu 1TW de capacidade instalada. Isso contribuiu com um aumento de 191 GW em 2022.

A China lidera em implantação de geração com fontes de energia renovável. No entanto, cada vez mais países emergentes e em desenvolvimento estão seguindo este exemplo. O aumento do investimento em redes elétricas inteligentes (*smartgrid*) será essencial para a operação de parques eólicos e solares, que podem triplicar a capacidade instalada de energia renovável até 2030 (IEA, 2021). No Brasil, a capacidade instalada de usinas de energia solar fotovoltaica alcançou a 23 GW, equiparando-se à potência produzida pela usina hidrelétrica binacional de Itaipu (ABSOLAR, 2022).

A tecnologia fotovoltaica sofreu várias alterações evolutivas até a tecnologia que é atualmente comercializada podendo ser divididos em primeira, segunda e terceira geração.

As células solares de primeira geração compreendem o silício monocristalino (m-Si) e o silício policristalino (p-Si), que utilizam tecnologia consolidadas e são comercialmente viáveis. Devido à sua melhor eficiência em laboratório, atingindo cerca de 27,6%, e a vida útil de aproximadamente 25 anos, essas células solares são amplamente utilizadas (NREL, 2022).

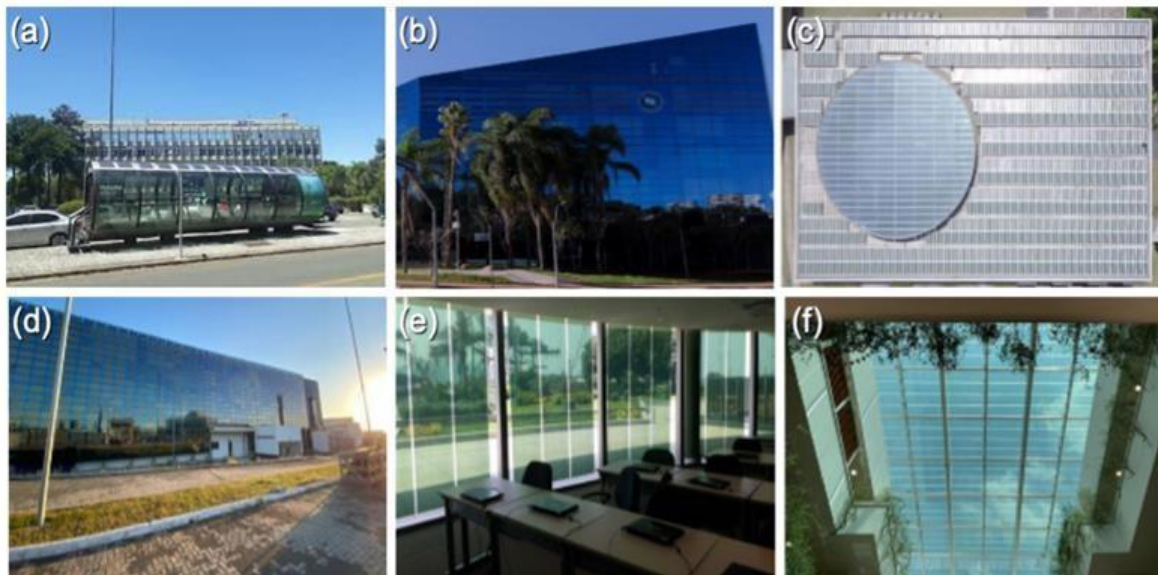
A segunda geração, conhecida comercialmente como filmes finos, inclui o silício amorfo (a-Si), telureto de cádmio (CdTe) e disseleneto de cobre índio (CIS), alcançando eficiências em laboratórios próximas a 23,6%. Essas tecnologias de filmes finos são menos eficientes que o silício cristalino e requerem uma área de instalação maior (NREL, 2022).

A terceira geração inclui as células sensibilizadas a corantes (DSSC) com eficiência de 13%, células solares orgânicas (OPV) com eficiência de 26,1%, células solares de perovskitas híbridas (CSPH) com eficiência de 19,2% e células solares de pontos quânticos (QDSSCs) com eficiência de 18,1%, todas medidas em laboratórios (Bühler e outros, 2018; NREL, 2022).

As células solares orgânicas (OPV) surgiram como uma opção tecnológica para expandir as aplicações fotovoltaicas em áreas urbanas. Esforços significativos vem sendo feitos para aumentar a eficiência, prolongar a vida útil e reduzir os custos de fabricação.

A SUNEW, pioneira na instalação de módulos fotovoltaicos orgânicos (OPV) em edificações no Brasil, se destaca como uma inovadora empresa nacional, desempenhando um papel significativo no avanço da tecnologia e sustentabilidade na área de tecnologia fotovoltaica. A Figura 1 mostra alguns sistemas fotovoltaicos instalados pela SUNEW.

Figura 1 – Exemplos no Brasil de aplicações de módulos de OPV em edifícios para geração de energia elétrica: (a) Ponto de ônibus em Curitiba – PR; (b) edifício de escritórios da TOTVS em São Paulo – SP; (c) Integração de telhados da Natura em Cajamar – SP; d) Fachada do edifício CAO A em Anápolis – Goiás; (e) área do escritório da Petrobras e (f) telhado do shopping Morumbi em São Paulo – SP.



Fonte: Imagens obtidas da SUNEW.

É muito importante reconhecer que a célula solar orgânica está sujeita a vários tipos de degradação, sendo um dos principais a fotodegradação abordada neste estudo. Muitos autores estão realizando estudos que visam minimizar os impactos causados no material semiconductor desta célula solar, possibilitando assim uma maior vida útil.

Apesar de vários estudos voltados para as células solares orgânicas, deve-se avaliar bem o local de aplicação e as condições de operação das mesmas, pois estes fatores influenciam nos diversos tipos de degradação apresentadas por elas, reduzindo sua eficiência.

## **1.1. Objetivos**

### *1.1.1. Objetivo geral*

Este trabalho tem como objetivo analisar os efeitos da fotodegradação nas propriedades elétricas, químicas e microestruturais de módulos fotovoltaicos com células solares orgânicas (OPV) como função do tempo de exposição e condições climáticas.

### *1.1.2. Objetivos específicos*

Os objetivos específicos são:

- a) Avaliar os efeitos da fotodegradação sobre as características elétricas dos módulos com células solares orgânicas (OPV) em função do tempo de exposição;
- b) Analisar os efeitos da fotodegradação sobre as características físico-químicas e microestruturais dos módulos com células solares orgânicas (OPV) em função do tempo de exposição;
- c) Correlacionar as propriedades elétricas com as mudanças químicas e microestruturais ocorridas nas células solares e módulos OPV devido a fotodegradação em função do tempo de exposição.

## **1.2. Motivação**

A energia solar tem se destacado no mundo devido à sua rápida expansão atingindo 1 TW de capacidade instalada em 2022. Sabe-se que a maior parte das células solares instaladas são módulos de silício cristalino, entretanto, as células solares orgânicas vêm ganhando espaço neste mercado a cada ano.

Como as células solares de silício cristalino são produzidas e montadas em uma estrutura rígida, sua aplicação fica limitada em áreas urbanas tornando os módulos OPV interessantes para muitas aplicações, tais como fachadas de prédios curvos, telhados, pontos de

ônibus, dentre outras.

Com isso, é possível torná-las mais atraentes em relação à aplicabilidade e ao custo de fabricação, embora sua eficiência seja menor que as células solares de silício.

Este trabalho poderá contribuir para identificar as causas da fotodegradação e possam reduzir as perdas de energia contribuindo para o aumento da eficiência e estabilidade das células solares orgânicas.

### **1.3. Descrição dos capítulos**

No capítulo 2, é abordado o estado da arte sobre células solares, os materiais semicondutores e as células solares orgânicas e a fotodegradação nas mesmas.

No capítulo 3, é apresentado os conceitos e fundamentos matemáticos necessários para o desenvolvimento do trabalho.

No capítulo 4, é apresentada a metodologia do trabalho, indicando as considerações utilizadas para estimar as perdas causadas pela fotodegradação, a partir de dados coletados nos protótipos utilizados.

No capítulo 5, são apresentados os resultados da estimativa da fotodegradação obtidos dos protótipos dos módulos OPV expostos, correlacionando as propriedades elétricas com as mudanças microestruturais.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Devido aos impactos ambientais causados por muitas tecnologias de geração de energia elétrica, surgiu a busca por alternativas mais sustentáveis. Dentre elas, destaca-se a energia solar fotovoltaica. O uso dessa tecnologia atingiu a marca de 1 Terawatt (TW) em 2022. No entanto, ela ainda enfrenta limitações relacionadas à confiabilidade e à vida útil dos equipamentos utilizados no sistema solar.

A célula solar é o componente responsável pela conversão da irradiação solar em energia elétrica através do efeito fotovoltaico. O módulo fotovoltaico é formado por um conjunto de células solares. Durante a década de 1970, a descoberta de materiais poliméricos que conduzissem eletricidade teve como consequência uma intensa pesquisa bastante motivada, visando avaliar elementos que pudessem substituir os materiais inorgânicos (como é o caso do Silício) ou metálicos em uma ampla gama de aplicações. O objetivo dessas pesquisas se resumia em combinar o comportamento metálico de sistemas p-conjugados com a leveza, processabilidade e baixo custo de produção dos polímeros.

As degradações que as células solares podem sofrer ao longo do tempo é um dos principais fatores que influenciam em sua vida útil. Por isso, é importante conhecer e entender os principais fatores que causam a degradação das células solares (TamizhMani e Kuitche, 2013). A exposição dos módulos fotovoltaicos a temperaturas elevadas e radiação ultravioleta pode contribuir para o aumento da degradação. Portanto, é fundamental compreender os mecanismos de degradação das células solares para aumentar sua confiabilidade e vida útil.

Neste contexto, a revisão bibliográfica apresentada neste capítulo tem como objetivo fornecer embasamento para a pesquisa, abordando as características da célula orgânica (OPV), os principais fatores que podem induzir o surgimento de modos de degradação e os efeitos da fotodegradação sobre as propriedades elétricas, térmicas e ópticas da célula solar orgânica.

### **2.1. Estrutura de uma célula solar orgânica**

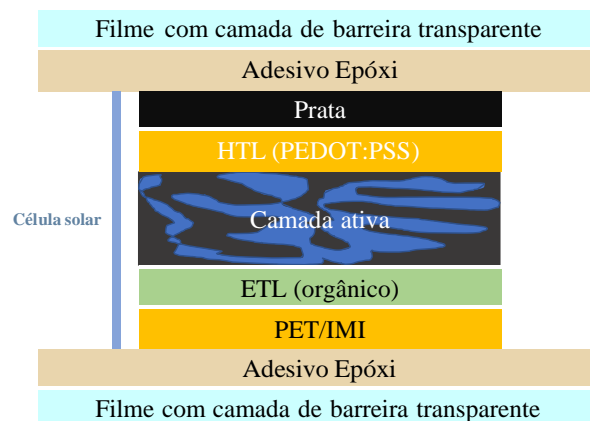
As células solares orgânicas possuem uma estrutura de heterojunção (BHJ), composta por múltiplas camadas, sendo cada uma delas depositada por meio de diversas técnicas de fabricação, sendo a mais comum a técnica de rolo (R2R – Roll-to-Roll) (Rafique e outros, 2018). A camada absorvedora é constituída por dois elementos, sendo um material doador, geralmente um polímero conjugado composto por pigmentos conjugados ou oligômeros, e um material aceitador, frequentemente composto de derivados de fulereno (Tang, 1986). A camada

fotoativa é posicionada entre o ânodo e o cátodo. Para melhorar o desempenho e a estabilidade das heterojunções das células solares orgânicas, é comum inserir camadas interfaciais, como a camada de transporte de lacunas (HTL) e a camada de transporte de elétrons (ETL), entre as interfaces ânodo-fotoativo e cátodo-fotoativo, com o objetivo de transportar os portadores para seus respectivos eletrodos (Facchetti, 2013).

Ao longo do tempo, a estrutura evoluiu para a arquitetura invertida nas BHJ das células solares orgânicas. Nessa configuração, o eletrodo transparente inferior atua como cátodo, enquanto o eletrodo superior assume o papel de ânodo. Segundo a literatura, os dispositivos nessa arquitetura são menos suscetíveis à degradação, conforme relatado por Lattante (2014).

A Figura 2 ilustra a arquitetura do dispositivo para as células solares invertidas.

Figura 2 – Representação transversal do dispositivo OPV padrão.



Fonte: Adaptado de Soares e outros (2022).

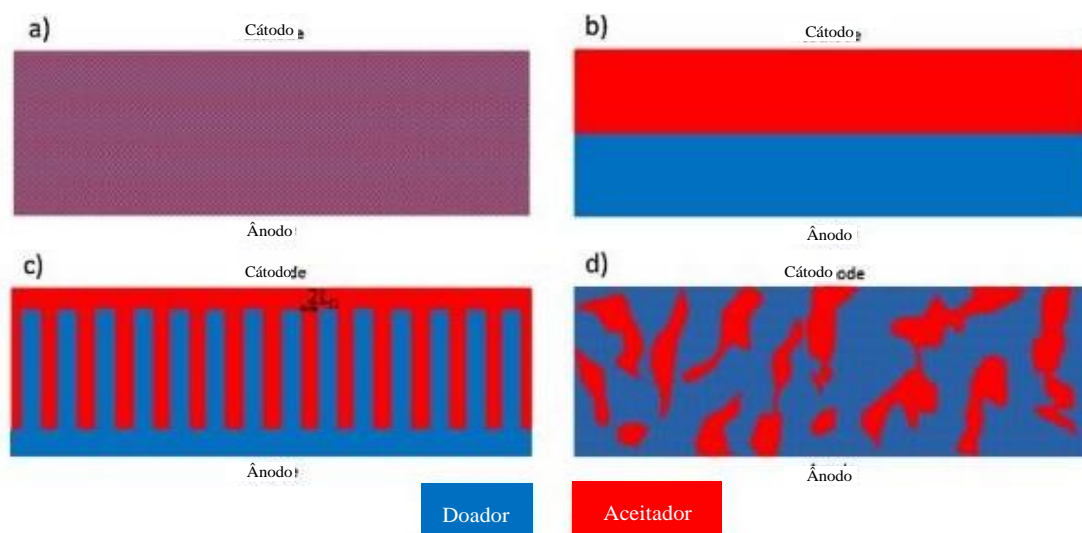
Araújo (2018) relata que a célula solar orgânica (OPV) pode possuir em sua camada ativa uma mistura de materiais ou uma combinação entre eles. Esses materiais doadores e aceptadores compõem a camada ativa, geralmente sendo constituídos por um polímero condutor e uma molécula orgânica eletronegativa, respectivamente. Ao longo dos anos, as células solares têm sido aprimoradas, o que resulta no aumento de sua eficiência, o mesmo ocorreu com as células solares orgânicas, nas quais foi desenvolvida uma camada ativa com uma mistura entre dois semicondutores (o aceitador na forma de molécula eletronegativa e um polímero que age como um semicondutor doador), formando um filme bifásico nanoestruturado (Yu e outros, 1995).

Tang (1986) constatou que a eficiência de conversão das células solares orgânicas (OPV) atingia cerca de 0,95%. Isso desencadeou pesquisas com diversos materiais e estruturas,

demonstrando ser possível criar um dispositivo de heterojunção composto por duas camadas semicondutoras diferentes em uma célula solar orgânica (OPV).

A Figura 3 exibe a representação transversal esquemática de uma célula solar orgânica (OPV). Uma dispersão extremamente fina do aceptor no material doador (Figura 3a) conduzirá a uma eficiente geração de carga, contudo, a condução de carga será fraca. O transporte de carga ideal pode ser alcançado quando o doador e o aceptor são dispostos em uma configuração de bicamada (Figura 3b). Por outro lado, a geração de carga ocorre exclusivamente na interface entre as duas camadas, resultando numa eficiência globalmente inferior. Cálculos e simulações de morfologia indicaram que a organização apresentada na Figura 3c deve resultar no desempenho ótimo (Scharber e Sariciftci, 2013). Domínios altamente organizados de doador e aceptor assegurarão um transporte de carga excelente. Uma largura de domínio duas vezes maior do que o comprimento de difusão do éxciton facilitará uma geração eficiente de carga simultaneamente. No entanto, essa morfologia nanopadronizada é bastante desafiadora de ser preparada, e a fabricação do dispositivo frequentemente depende da separação de fases dos materiais doador e aceptor durante a formação do filme absorvente. A representação transversal de uma célula solar de heterojunção "real" é mostrada na Figura 3d.

Figura 3 – Seção esquemática transversal de células solares de heterojunção. a) Mistura fina entre moléculas dadoras e aceitadoras, b) estrutura de bicamada, (c) morfologia ideal para células solares de heterojunção e (d) morfologia típica de uma célula solar produzida através de processos de solução.



Fonte: Adaptado de Scharber e Sariciftci (2013).

Para contornar o problema da baixa eficiência, foi desenvolvida a estrutura de monocamada na heterojunção. O princípio baseia-se em utilizar dois materiais na camada ativa, com diferentes valores de afinidade eletrônica e potencial de ionização (Junior, 2015).

Ultimamente, pesquisas relacionadas a estruturas de heterojunção (BHJ) têm se concentrado em solubilizar polímeros semicondutores para obter melhores eficiências. Devido a essa característica, as células OPV do tipo BHJ têm se mostrado promissoras, uma vez que sua camada ativa bifásica possui uma área interfacial maior em comparação com outras abordagens. Contudo, pesquisas visando melhorias na morfologia dessas células têm sido realizadas, seja utilizando aditivos, modificações químicas, tratamento térmico nos filmes, entre outros (Lu e outros, 2015) e (Vogelbaum e Sauvé, 2017).

O IMI<sup>1</sup> é utilizado como um óxido condutivo composto por óxido de índio dopado com estanho (Indium tin oxide – ITO), um metal (Ag) e ITO. Este filme é o eletrodo transparente, onde realiza a retirada de carga.

Para que essas cargas livres sejam coletadas, o elétron é capturado pelo material orgânico, que atua como camada de transporte de elétrons (ETL<sup>2</sup>), transportando esse elétron até o cátodo, enquanto a carga positiva é coletada pela camada de transporte de lacunas (HTL<sup>3</sup>), que a transporta até o ânodo.

E por fim, a última camada é composta por um eletrodo negativo, que funciona como um cátodo. Em geral, a escolha da espessura do cátodo em dispositivos solares orgânicos é determinada pela maximização da absorção do espectro solar e pela minimização da recombinação de portadores em excesso durante o transporte até a superfície emissora. Em outras palavras, o efeito de aquecimento induzido pela recombinação não radiativa compensa a perda de portadores em espessuras maiores, resultando em um modo de operação puramente termiônico (Rahman e Nojeh, 2021).

Portanto, é crucial selecionar uma espessura que equilibre eficientemente a absorção de luz solar e a minimização da recombinação, a fim de otimizar o desempenho das células solares orgânicas.

Muitos estudos têm buscado encontrar o equilíbrio ideal entre o tamanho do material e a mobilidade do portador de carga, como demonstrado em vários estudos de controle da morfologia do P3HT (Chiu e outros, 2008)). Na verdade, a morfologia ideal para a alta

---

<sup>1</sup> IMI → ITO/METAL/ITO

<sup>2</sup> ETL → camada de transporte de elétrons (*Electron Transport Layer*)

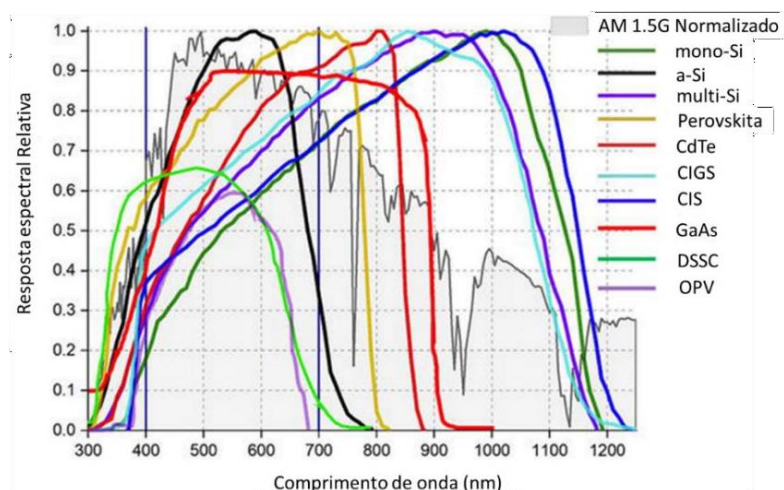
<sup>3</sup> HTL → camada de transporte de lacunas (*Hole Transport Layer*)

eficiência do filme de P3HT:PCBM é determinada pelo tamanho da interface da camada ativa, o qual varia entre 10 – 20 nm (Kim e outros, 2006) e (Mayer e outros, 2009).

## 2.2. Absorção óptica nas células solares orgânicas (OPV)

Um dos fatores que influenciam na absorção óptica é a sobreposição do espectro de absorção dos materiais que compõem a camada ativa e o espectro da irradiância solar, ou seja, o espectro de absorção dos materiais da camada ativa deve ser o mais amplo possível para que possa abranger todo o espectro da luz visível. A Figura 4 apresenta os espectros de absorção óptica de diversas tecnologias de células solares.

Figura 4 – Resposta espectral de diversas tecnologias solares



Fonte: Adaptado de ISLAM e outros (2021)

Através da Figura 4, percebe-se que a resposta espectral de absorção das células solares orgânicas é baixa quando comparada a outras tecnologias, como por exemplo as células de silício cristalino.

Durante os processos de difusão e geração do estado Transferência de Carga (CT), assim como após a dissociação, é provável que ocorra o processo de recombinação de polarons livres (Brütting e Adachi, 2012). Esse efeito é um dos mais prejudiciais para as células solares orgânicas, pois limita a corrente fotogerada e reduz a eficiência das células. A recombinação dos elétrons livres pode ser dividida em dois grupos: recombinação monomolecular ou geminiana e recombinação bimolecular ou não-geminiana, sendo que a geminiana acontece entre as cargas no início do processo de absorção dos éxcitons, enquanto a segunda ocorre durante o transporte das cargas produzidas a partir de éxcitons diferentes, sendo bastante

comuns nessas células solares (Lakhwani e outros, 2014). Contudo, na literatura, existem outros tipos de recombinação nas células solares orgânicas, mas não há uma compreensão concreta sobre este fato (Hamilton e outros, 2010), (Koster e outros, 2006), (MacKenzie e outros, 2011) e (Zhang e outros, 2016).

De acordo com os resultados encontrados por Yue e outros (2011), o espectro da amostra de P3HT:PCBM<sup>4</sup> apresenta alguns picos de absorção característicos, sendo eles em 3087 nm e entre 2843 e 2992 nm, que correspondem à vibração de estiramento da ligação C-H no anel de tiofeno (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S). Já para Shrotriya e outros (2005) e Yue e outros (2011), os picos entre 1459 e 1577 nm correspondem a vibração de estiramento de C=C, o pico em 1384 nm corresponde ao estiramento em CH<sub>2</sub> e o pico em 1091 nm pertence à vibração de estiramento do O-CH<sub>3</sub> no PCBM. O pico em 729 nm é a absorção característica do átomo de enxofre (S) no anel de politiofeno. A Tabela 1 apresenta as bandas mais frequentes no espectro de FTIR<sup>5</sup>.

Tabela 1 – Bandas mais frequentes no espectro do ensaio de FTIR

Comprimento de onda	Atribuição química
3437	Estiramento de N-H
3057	Estiramento de C-H
3037	Estiramento de C-H
2966	Estiramento Assimétrico de C-H em CH <sub>3</sub>
2928	Estiramento Assimétrico de C-H em CH <sub>2</sub>
2882	Estiramento de C-H em aldeídos
2872	Estiramento simétrico e assimétrico em CH <sub>2</sub>
1740	Estiramento de C=O
1610	Dobramento de N-H
15882	Dobramento de N-H
1513	Modo de vibração de deformação de CH <sub>3</sub>
1460	Deformação de C-H em CH <sub>2</sub>
1385	Deformação simétrica de C-H em CH <sub>3</sub>
1362	Estiramento de C-O
1298	Dobramento no plano de C-H
1246	Dobramento no plano de C-H
1084	Dobramento no plano de C-H
1035	Dobramento no plano de C-H
975	Deformação fora do plano de C-H
914	Anel epóxido <sup>6</sup>
832	Deformação fora do plano de C-H
560	Vibração fora do plano de O-H

Fonte: Adaptado de Sabu e outros (2020).

<sup>4</sup> P3HT:PCBM → poli(3-exiltiofeno-2,5-dil) dopado com [6,6] fenil C<sub>61</sub> ácido butírico éster metílico

<sup>5</sup> FTIR → Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

<sup>6</sup> Epóxido → Grupo funcional contendo três átomos de oxigênio e dois de carbono

### **2.3. Fatores que causam a degradação em módulos fotovoltaicos com células solares orgânicas (OPV)**

Por mais de dez anos, a durabilidade do semicondutor PCBM foi objeto de pesquisa visando aprimorar sua eficiência (Distler e outros, 2012; Jørgensen e outros, 2012; Mateker e Mcgehee, 2017; Schroeder e outros, 2014; Wong e outros, 2014).

Devido às características específicas dessas células OPV, que possuem semicondutores orgânicos e polímeros em sua camada ativa, elas estão susceptíveis a diversos tipos de degradação se comparadas com as células solares inorgânicas.

Grossiord e outros (2012) afirmam que os modos de degradação física e/ou química podem ser divididos em duas categorias principais:

- Degradação intrínseca: caracterizada pela alteração das características da interface entre as camadas do empilhamento devido à modificação interna dos materiais utilizados.
- Degradação extrínseca: caracterizada por mudanças no comportamento da célula induzidas por fatores externos, como água, oxigênio e radiações eletromagnéticas (UV, luz visível, IR, entre outras). Esta última está diretamente relacionada à qualidade e estabilidade das propriedades do sistema de encapsulamento, incluindo as barreiras, o substrato e o tipo de vedação de borda a ser utilizado.

Peters e outros (2012) postulam que a degradação ocorre como uma alteração entre o eletrodo e o material orgânico, resultando em um rápido declínio em seu estágio inicial, seguido por um decaimento mais gradual com o passar do tempo. Por outro lado, Reese e outros (2010) destacaram que a degradação, provocada pela adição de fulereno, é um dos principais fatores contribuintes para a redução da fotocorrente produzida a longo prazo. Outros estudos também examinam o desempenho de células solares orgânicas de filmes finos invertidos altamente duráveis (P3HT:PCBM), fabricadas sob irradiação de luz contínua no ar (Karakawa e outros, 2020).

Roncali, (1992) e McCullough (1998) relatam que, dentre os polímeros utilizados, os derivados de poli(3-alcóxiofenos) (P3ATs) têm sido o foco dos estudos devido às suas propriedades elétricas e mecânicas. Esses polímeros possuem elevada condutividade e suas cadeias principais são acompanhadas de cadeias laterais que possibilitam a solubilidade em solventes orgânicos. Como resultado, esses polímeros podem ser processados a partir de uma solução e podem ser empregados em uma ampla variedade de tecnologias, incluindo células fotovoltaicas, diodos emissores de luz, transistores de efeito de campo, entre outros.

As degradações em células solares orgânicas (OPV) podem ser causadas por vários fatores, incluindo a deterioração das moléculas orgânicas (Chambon e outros, 2011; Kawano e outros, 2006; Manceau e outros, 2009; Rivaton e outros, 2010), a oxidação nos eletrodos (Lloyd e outros, 2009), delaminação e reação da camada orgânica com o eletrodo (Davis e Pemberton, 2009; Lloyd e outros, 2011), fotobranqueamento (Wang e outros, 2014), entre outros.

A degradação da camada ativa, tanto em polímero-fulereno quanto em pequenas moléculas de fulereno, é considerada a mais prejudicial em comparação com outras formas de degradação nos demais componentes da célula solar orgânica. Dentre essas formas de degradação estão o fotobranqueamento, a alteração da morfologia, a foto-oxidação, a degradação química dos eletrodos metálicos, o inchaço na camada de transporte de lacunas e, conseqüentemente, no eletrodo transparente, a delaminação, a difusão de índio e, por fim, o acúmulo de portadores de carga (Reese e outros, 2010).

De acordo com as pesquisas realizadas, foi observado um considerável aumento na eficiência das células solares orgânicas por meio da utilização de moléculas que substituem o desempenho do fulereno. Diante disso, foram investigadas pequenas moléculas aceitadoras conjugadas. No entanto, os fatores responsáveis pela degradação no desempenho das células solares orgânicas ainda são pouco compreendidos, devido à complexidade de sua estrutura multicamada e à presença de diversos elementos envolvidos nesse processo de degradação (Karakawa e outros, 2020).

Os autores relatam que foi identificada uma redução de aproximadamente 50% no desempenho das células solares baseadas em Etilhexil rodaina benzotiadiazola acoplado com indacenoditiofeno (Ethylhexyl-rhodanine-benzothia-diazole-coupled indacenodithiophene – EH-IDTBR) como material aceitador. Essa redução ocorreu devido à exposição à irradiação solar por 100 horas, na qual foi atribuído o aumento da resistência em série no interior da camada semicondutora orgânica. Esse aumento da resistência foi originado pela redução dos portadores de cargas livres, uma vez que houve mudanças estruturais na molécula aceitadora, fator importante que afeta a degradação.

Segundo a literatura, sabe-se que a célula solar orgânica apresenta uma propensão à degradação acelerada quando submetida a um ambiente aquoso. Para estabelecer um critério confiável, utilizou-se o cálculo do limite da razão de resistência de polarização em solução aquosa, estabelecendo esse limite em 1, como parâmetro para determinar o ponto de degradação da célula. A mensuração dos valores da resistência de polarização foi realizada por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica em baixa frequência (Habib e outros, 2015).

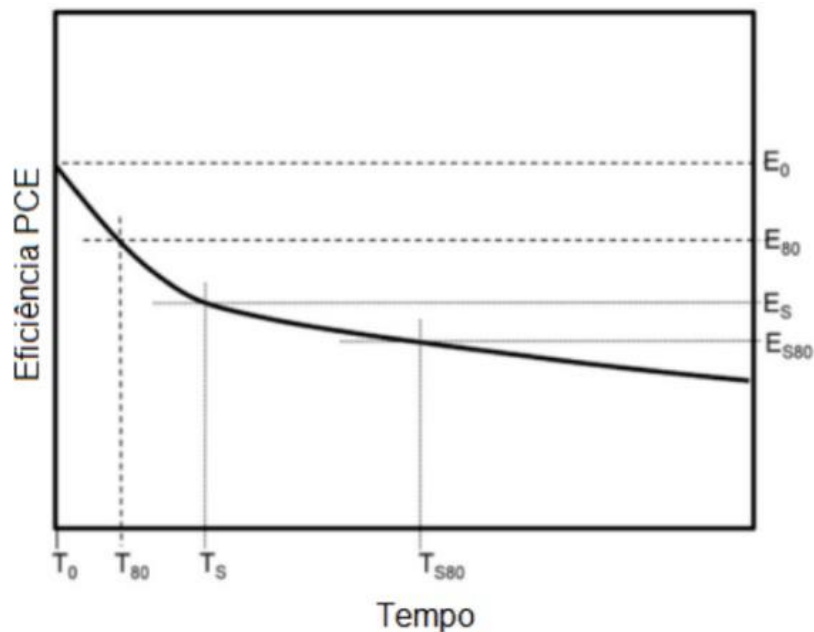
De Bettignies e outros (2006) conduziram um estudo acelerado para avaliar a vida útil de uma célula solar orgânica na qual foi utilizada uma mistura de P3HT:PCBM na camada ativa. Este estudo empregou o modelo de Arrhenius de degradação e concluiu que, para que uma célula solar orgânica tenha uma vida útil maior, é necessário que o valor da corrente de curto-circuito ( $I_{sc}$ ) esteja acima de 80% do seu valor inicial após 1000 horas de degradação.

Mateker e outros (2015) esclarecem em seu estudo, como calcular a vida útil de uma OPV:

“A inclinação da parte linear determina a vida útil de uma célula solar orgânica, que é definido como o tempo necessário para que a célula solar atinja 80% (T80) da sua eficiência após um período de cauterização (*burn in*). Se o processo de degradação continuar lentamente e o T80 não for atingido enquanto a célula solar for monitorada, então sua vida útil será determinada pela extrapolação linear da performance após o período de cauterização.”

A Figura 5 apresenta o decaimento do desempenho da célula solar orgânica ao passar do tempo, com os dois estágios relatados acima. Silva (2017) relata que existem quatro pares de parâmetros que caracterizam a estabilidade desta célula solar, sendo estes detalhados na Tabela 2.

Figura 5 – Desempenho da OPV com os estágios de cauterização e decaimento linear



Fonte: Silva (2017).

Tabela 2 – Parâmetros dos estágios de cauterização e decaimento linear

Pontos	Definição
$E_0, T_0$	$E_0$ é a primeira aferição da OPV após a sua fabricação no tempo = 0 ( $T_0$ ).
$E_S, T_S$	$E_S$ é a segunda medida, caracterizada arbitrariamente pelo usuário em um tempo $T_S$ , após a fabricação da OPV.
$E_{80}, T_{80}$	$E_{80}$ é a medida na OPV após 20% de decaimento a partir do primeiro ponto de teste ( $E_0$ ). $T_{80}$ é o tempo que houve o decaimento até $E_{80}$ .
$E_{S80}, T_{S80}$	$E_{S80}$ é a medida da OPV após 20% de decaimento a partir do segundo ponto de teste ( $E_S$ ). $T_{S80}$ é o tempo que houve o decaimento até $E_{S80}$ .

Fonte: Silva (2017).

Na próxima seção, serão listados os possíveis mecanismos de degradação da célula OPV, camada por camada, iniciando da camada fotoativa, seguindo pelos eletrodos e sistemas de barreira/encapsulamento e finalizando com as degradações mais específicas para as células solares conectadas entre si formando as interconexões e os pontos do módulo OPV.

### 2.3.1. Foto-oxidação em módulos OPV

Pacios e outros (2006) relatam que é possível identificar três tipos de fotodegradação em células solares orgânicas, sendo elas: (a) a foto-oxidação do sólido orgânico, que considera a perda de conjugação e deterioração irreversível das propriedades de absorção de luz ou transporte de cargas, (b) a degradação das propriedades condutoras na interface da célula orgânica e (c) a desintegração mecânica, como, por exemplo, a separação ao longo do tempo dos materiais doador-aceitador.

Kawano e outros (2006) relatam que houve perda nos portadores de cargas livres da célula solar orgânica, os quais foram degradados pela presença da água na interface entre o eletrodo e a camada ativa PEDOT:PSS<sup>7</sup>. Isso resultou na rápida deterioração do seu desempenho, mesmo quando a célula estava no escuro.

O desempenho óptico de qualquer material depende da radiação eletromagnética à qual está sujeito. Dentre os diversos fenômenos, destacam-se a interação entre a radiação e o

---

<sup>7</sup>PEDOT:PSS → poli[3,4-etilenodioxitiofeno] dopado com poli[4-sulfonato de estireno]

material, bem como a refletância (R), transmitância (T) e absorvância (A), com o intuito de compreender o comportamento óptico do material (Ruppert e outros, 2014).

A intensidade do feixe incidente ( $I_0$ ), transmitido ( $I_T$ ) e refletido ( $I_R$ ) são parâmetros importantes dentro da técnica de análise ótica (Pehlivan e outros, 2005), pois determinam algumas variáveis, como o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) e o coeficiente de extinção ( $k$ ), que são essenciais para a compreensão e otimização da resposta ótica (Callister e Rethwisch, 2010).

Bakr e outros (2011) e Santos-Cruz e outros (2005) observaram em seus estudos que a baixa espessura em filmes finos apresenta baixa refletividade e elevada taxa de transmitância ótica, resultando em altos valores para o coeficiente de absorção, sendo o oposto para filmes de alta espessura.

Jeranko e outros (2004) explicam que a desintegração mecânica pode ocasionar flutuações na densidade de corrente, mesmo no escuro, porém não é um problema que deva preocupar a curto prazo. Já a degradação das moléculas orgânicas pode causar danos nesses filmes desprotegidos e, em poucas horas, resultar em uma limitação fundamental na aplicação ótica-eletrônica dos materiais orgânicos

Embora a fotodegradação das células solares orgânicas tenha recebido pouca atenção, o maior interesse em sua aplicação tem sido para diodos emissores de luz orgânica, para os quais o encapsulamento complexo é a solução de curto prazo para a indústria (Pacios e outros, 2006).

Krebs e outros (2004) e Pacios e outros (2006) relatam que existem poucos estudos sobre a estabilidade das células solares orgânicas. Geralmente, esses estudos concentram-se em misturas de polímeros conjugados, sendo comum o uso de um MDMO-PPV<sup>8</sup> com fulereno (geralmente PCBM), confirmando, assim, o efeito negativo da foto-oxidação na eficiência energética da célula fotovoltaica. Essas pesquisas também evidenciaram que a perda na corrente de curto-circuito ( $I_{sc}$ ) é a principal razão para a redução na eficiência da conversão de energia ( $\eta$ ), enquanto a tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) permanece quase inalterada.

Estudos de mapeamento da fotocorrente realizados por Jeranko e outros (2004) mostraram que a degradação afeta toda a área do dispositivo, porém é mais intensa próxima das bordas dos eletrodos. Sarkas e outros (1996) demonstraram que a fotodegradação do MEH-PPV<sup>9</sup> é retardada pela adição do aceitador de elétrons (C60). Neugebauer e outros (2000) também mostraram um efeito semelhante do PCBM na fotodegradação.

---

<sup>8</sup>MDMO-PPV → poli[2-metoxi-5-(3,7-dimetillocol)]

<sup>9</sup>MEH-PPV → poli[2-metoxi-5-(2-etil-hexiloxi)-1,4-fenilenevinileno]

Ambos os estudos apontaram que o aceitador de elétrons protegeria o polímero, podendo ser atribuída a transferência dos elétrons fotoinduzidos para o aceitador, tendo como consequência a redução do tempo para o cruzamento do intersistema de tripleto-singlete, auxiliando a não formação da foto-oxidação do PPV<sup>10</sup>, pois estes não são formados. Van der Zanden e Goossens (2003) relatam que o efeito protetor de forma parecida do aceitador de elétrons pode ser descrito em heterojunções polímero-óxido metálico.

No entanto, nenhum destes estudos definiu ainda o mecanismo para a perda de corrente de curto-circuito ( $I_{sc}$ ) nas células solares. Apesar de ser amplamente aceito que a pior eficiência resulta na perda de conjugação induzida pela oxidação, nenhum estudo relacionou como isso ocorre de maneira precisa, ou seja, como a perda de corrente de curto-circuito ( $I_{sc}$ ) resulta na baixa fotogeração de energia, recombinação mais rápida das cargas, transporte de carga mais lento ou mesmo na coleta das cargas pelos eletrodos. A Tabela 3 apresenta os principais tipos de degradação que afetam as características da célula OPV.

Tabela 3 – Principais tipos de degradação em células solares orgânicas

Parâmetro afetado	Principais fatores	Principais causas
FF	-	Degradação da camada fotoativa.
Rs	-	Deterioração no transporte de cargas nas camadas.
Rsh	-	Presença de desvios e curtos-circuitos.
Voc	Diferença entre o HOMO e o LUMO	Redução entre a camada fotoativa/eletrodo. Mudança da função de trabalho do eletrodo.
$\eta_{EQI}$	$\eta_A$ – eficiência de absorção da luz	Degradação química do doador de elétrons.
	$\eta_{ED}$ – eficiência de difusão do éxciton	Redução da área da interface doador/aceitador.
	$\eta_{ECC}$ – eficiência na coleta do transportador	Perdas de caminhos de percolação devido à reorganização da mistura. Alteração nos níveis de energia dos componentes da célula solar. Fissuras.

Fonte: Adaptado de Grossiord e outros (2012).

No entanto, como pode ser visto na Tabela 3, várias causas podem levar a uma mesma tendência, o que dificulta a identificação precisa da degradação ao estudar apenas a curva I-V da célula OPV. É por isso que o diagnóstico é normalmente facilitado pelo estudo de uma

<sup>10</sup> PPV → poli(p-fenilenevinileno)

camada ou da degradação individualmente, ou pela utilização de outras técnicas de caracterização, além das medições de tensão e corrente.

### 2.3.2. *Delaminação e reação da camada orgânica com o eletrodo na OPV*

Os contatos de carga em células solares orgânicas são essenciais para diminuir a recombinação e, assim, possibilita retirar o máximo do desempenho de um determinado material da camada ativa. As células solares orgânicas convencionais possuem um contato superior em que esses são responsáveis por fazer o contato ôhmico com o LUMO do material aceitador da camada ativa. A utilização desse contato garante que o campo elétrico interno seja suficientemente grande para que a extração das cargas livres seja eficiente na camada ativa.

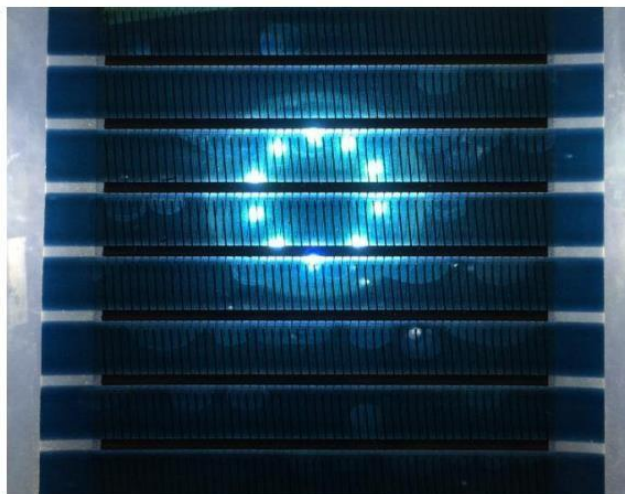
Uma grande preocupação em células solares orgânicas é romper o declínio da eficiência de conversão de energia (PCE), ao longo prazo, em razão da oxidação ou da degradação química das propriedades eletrônicas no contato superior, sendo altamente reativo (Lloyd e outros, 2011).

O ânodo (ou eletrodo coletor de lacunas) é um metal que necessita de materiais como a prata (Ag) ou ouro (Au). Uma implicação da inversão da célula solar é a baixa reatividade química das camadas de óxido de metal e a estabilidade ambiental dos contatos superiores, especialmente em contraste com a alternativa Ca/Al. Devido a estabilidade inerente das camadas constituintes, esta arquitetura é utilizada como base para a produção em escala das células solares orgânicas (Lloyd e outros, 2011).

Silva (2017) relata em seu estudo que a temperatura exerce uma grande influência no desempenho dessas células solares. De acordo com sua pesquisa, o teste acelerado de degradação mostrou que as células solares a 70° C se degradam mais gradualmente do que aquelas operando em temperaturas de 85° C e 100° C.

Outra constatação feita por Silva (2017) foi que a velocidade de degradação das células solares expostas a 85° C sofreu uma grande redução no parâmetro de tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), prejudicando sua utilização em condições ambientais em áreas com temperaturas elevadas. Já as células solares expostas a 100° C degradaram-se rapidamente e apresentaram problemas de laminação. A Figura 6 ilustra essa célula solar com vários pontos de bolhas após a degradação a 100° C.

Figura 6 – Degradação por temperatura em módulos OPV



Fonte: Silva (2017)

Rolston e outros (2017) descrevem ainda que o caminho de separação variou de forma considerável, pois a química da camada ativa foi afetada de forma diferente pela temperatura, umidade e radiação solar.

### 2.3.3. Fotobranqueamento na OPV

O fotobranqueamento pode ser causado pela formação de modificações químicas induzidas pela radiação solar na estrutura da molécula, interrompendo a interação da molécula com o PC70BM<sup>11</sup>. Essa estabilização resulta em uma rápida extinção dos éxcitons do doador. A redução da eficiência quântica externa (EQE) é bastante perceptível em comprimentos de onda abaixo de 410 nm, nos quais o PC<sub>70</sub>BM também auxilia na produção de corrente (Weu e outros, 2020).

A transferência de energia é realizada por meio da vibração e rotação das moléculas na cadeia principal (Callister e Rethwisch, 2010). A passagem mais coesa de energia pode ser interpretada como uma transferência no segmento conjugado (Collini e Scholes, 2009).

A primeira descoberta de fluorescência em um único polímero conjugado em cadeia ocorreu em um copolímero de PPV – PPyV<sup>12</sup>, onde se observou a emissão de toda a cadeia apresentando intermitência, bem como o fotobranqueamento (Maisonpierre e outros, 1997).

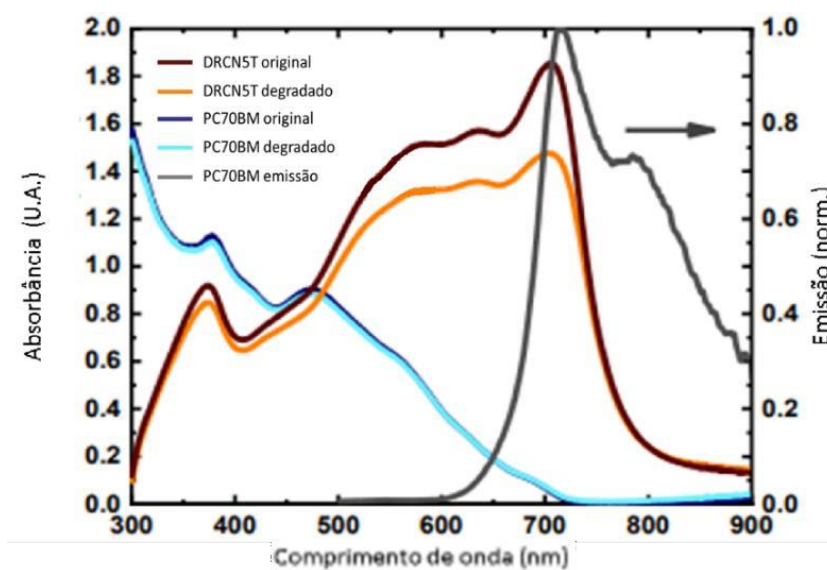
<sup>11</sup> PC70BM → [6,6]-fenil-C70 ácido butírico éster metílico

<sup>12</sup> PPV – PPyV → poli[p-fenilenevinileno-co-p-piridilenevinileno]

Essas características foram observadas anteriormente somente em moléculas pequenas de corantes simples e não era esperado que aparecessem em uma cadeia de polímero conjugado. Esta descoberta propõe que toda a cadeia pode se comportar como um único cromóforo, ou seja, apenas um segmento conjugado emite luz e a extinção da cadeia pode ser temporária ou permanente. A localização do éxciton em um único segmento é gerada através da transferência de energia dentro da cadeia do polímero; todavia, esse efeito não foi observado em experimentos de solução em massa (Vacha e Habuchi, 2010).

Na Figura 7 é apresentado o antes e depois da degradação da camada ativa de DRCN5T:PC<sub>70</sub>BM<sup>13</sup>, onde houve uma redução em sua eficiência. Entretanto, a redução geral da eficiência é bastante pequena quando comparada a outras células solares orgânicas que empregam outros materiais como aceitadores.

Figura 7 – Absorção UV-visível antes e depois da degradação



Fonte: Adaptado de Weu e outros (2020).

<sup>13</sup> DRCN5T:PC<sub>70</sub>BM → 2,2-[(3,3,3,4-etraoctilo[2,2:5,2:5,2:5,2-quinquetiofeno] -5,5-diiil):[6,6]-fenil C<sub>70</sub> - ácido butírico éster metílico

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O capítulo em questão aborda o princípio de funcionamento de uma célula solar orgânica (OPV) e suas características elétricas, ópticas e térmicas. As células solares orgânicas são dispositivos que convertem a energia solar em energia elétrica e têm despertado grande interesse em razão de suas propriedades físicas e químicas únicas. As características elétricas, ópticas e térmicas dessas células são cruciais para garantir sua eficiência, desempenho e durabilidade. O capítulo fornece uma visão geral dos fundamentos da tecnologia OPV, abordando os principais aspectos dessas características.

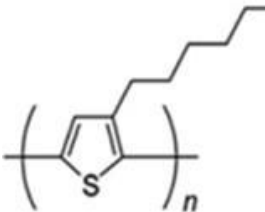
#### 3.1. Semicondutores orgânicos e condução eletrônica

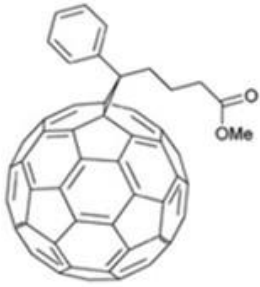
Os polímeros são constituídos por inúmeras repetições de unidades estruturais pequenas, conhecidas como monômeros. Esses monômeros são obtidos através de reações de polimerização, que, por meio de ligações interatômicas covalentes, formam uma cadeia polimérica (Callister e Rethwisch, 2010).

Os materiais orgânicos se dividem em dois grupos: pequenas moléculas semicondutoras orgânicas e semicondutores orgânicos poliméricos, ambos compostos principalmente de carbono (C) em sua estrutura atômica. Estes possuem uma banda de energia entre 1,5 e 3,5 eV. Normalmente, os sólidos orgânicos podem ser tratados como isolantes, pois possuem poucos transportadores de cargas livres à temperatura ambiente.

A Tabela 4 apresenta alguns exemplos de polímeros conjugados e as moléculas orgânicas que são utilizadas na camada ativa das células solares orgânicas. O polímero doador de elétrons é o P3HT, enquanto o aceitador de elétrons é o PCBM.

Tabela 4 – Estrutura química dos semicondutores orgânicos na camada ativa

Nome	Função na camada ativa	Representação
P3HT	Doador	

PCBM	Aceitador	
------	-----------	---

Fonte: Elaboração própria.

Outros polímeros, conhecidos como polímeros de banda proibida, têm sido objeto de estudo. Os polímeros conjugados, utilizados como doadores, apresentam coeficientes de absorção muito elevados, da ordem de  $10^7 \text{ m}^{-1}$ . No entanto, possuem uma banda proibida com valor consideravelmente alto, entre 1,5 e 2,0 eV, o que significa que absorvem luz com comprimentos de onda superiores a 650 nm.

Um desafio significativo ao utilizar polímeros conjugados é a sua instabilidade, devido às ligações alternadas em sua cadeia principal que favorecem a quebra dessas ligações. A exposição à radiação solar e aos comprimentos de onda curtos da faixa visível do espectro solar pode induzir processos fotoquímicos em diversas taxas, dependendo da estrutura do material. Isso inclui a quebra da cadeia, rearranjos, entre outros, resultando na redução das propriedades mecânicas, elétricas e de absorção do composto.

Os materiais aceitadores são os semicondutores que aceitam os elétrons doados e, desta forma, asseguram a separação das cargas. Nos últimos 5 anos, a pesquisa tem se voltado bastante para aceitadores de elétrons não fulerenos (NFA), que alcançaram as eficiências mais altas.

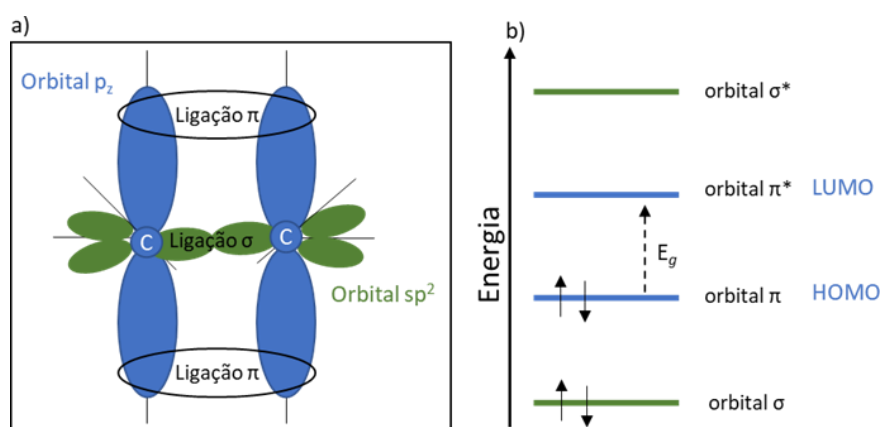
Os polímeros condutores possuem uma estrutura eletrônica baseada no sistema  $\pi$  conjugado, que é caracterizado pela alternância entre ligações simples e duplas ao longo da cadeia polimérica (Nunzi, 2002). Os estados eletrônicos das moléculas orgânicas derivam dos orbitais  $p$  dos átomos de carbono, por meio da hibridização  $sp^2 - p$ . Em um orbital hibridizado  $sp^2$ , existem três ligações  $\sigma$  com energias de ligação forte, e os elétrons nesses são chamados de elétrons  $\sigma$ .

Os orbitais  $p$  são orientados perpendicularmente à cadeia polimérica, possibilitando uma interação eletrônica entre as camadas duplas. Essa interação auxilia na condução eletrônica dos sistemas poliméricos conjugados. Os orbitais  $p$  restantes formam ligações  $\pi$ , que são mais fracas, e os elétrons nessas ligações são chamados de elétrons  $\pi$  (So, 2010).

As posições relativas de energia do eletrodo em relação ao nível de Fermi ( $E_F$ ) e ao HOMO<sup>14</sup>, bem como ao LUMO<sup>15</sup>, são utilizadas para caracterizar a energia de interface. Esses níveis predominantemente determinam o transporte de carga e as excitações ópticas. HOMO e LUMO representam os orbitais de fronteira das moléculas conjugadas que compõem os semicondutores orgânicos. No caso dos polímeros de cadeia longa, esses orbitais se deslocam ao longo das cadeias, formando assim bandas unidimensionais, análogas às bem conhecidas nos semicondutores orgânicos (Brütting e Adachi, 2012).

O valor da banda proibida é a diferença entre os níveis orbitais LUMO e HOMO, como representado nas Figuras 8 (a) e (b). Pode-se verificar a transferência de um elétron do estado  $\pi$ , localizado no orbital HOMO, para o estado  $\pi^*$  do orbital LUMO, após receber a energia do éxciton que interagiu com a molécula polimérica (Silva, 2017).

Figura 8 – (a) representação dos orbitais  $sp^2$  e (b) diagrama dos orbitais ligantes ( $\pi$  e  $\theta$ ) e orbitais antiligantes ( $\pi^*$  e  $\theta^*$ )



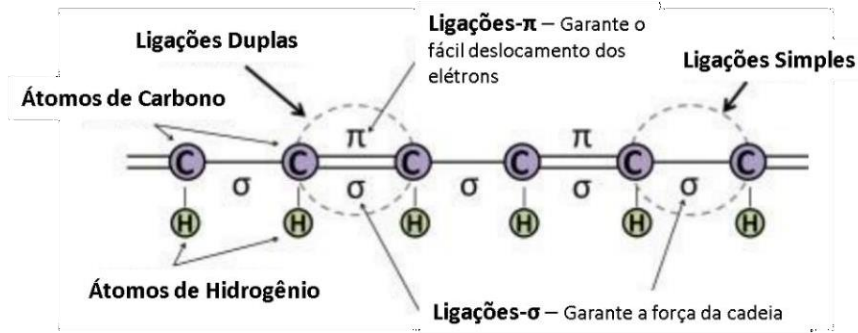
Fonte: Adaptado de Araújo (2018).

A Figura 9 apresenta um esquema simplificado de uma cadeia contendo ligações duplas e simples.

Figura 9 – Esquema da cadeia principal contendo as ligações duplas e simples.

<sup>14</sup> HOMO → orbital mais alto ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

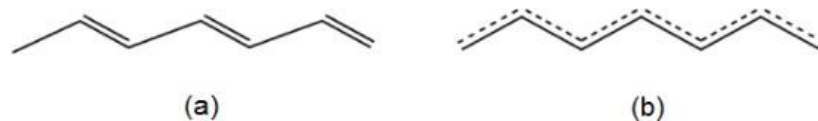
<sup>15</sup> LUMO → orbital molecular mais baixo ocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)



Fonte: Adaptado de Mattoni (2015).

A Figura 10 apresenta como exemplo o polímero poliacetileno em dois estados: (a) no estado estacionário e (b) no estado com ligações modificadas após sua excitação.

Figura 10 – Exemplo de modificação na ligação dupla no polímero poliacetileno: (a) estado estacionário e (b) com ligação dupla após o processo de excitação.



Fonte: Silva (2017)

Dentre as principais vantagens das células solares orgânicas destaca-se a possibilidade de todas as camadas dos dispositivos serem filmes finos, processados em substratos flexíveis, neste caso é utilizado o Polietileno Tereftalato (PET). Existem estudos que têm mostrado a influência da mudança do tamanho, da posição e do número de cadeias laterais nos parâmetros da célula solar.

### 3.2. Efeito fotovoltaicos em células OPV

Para os semicondutores inorgânicos, a energia do fóton é pequena quando comparada à energia térmica ( $kT$ , onde  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura em Kelvin) à temperatura ambiente. Isso significa que as cargas livres são geradas facilmente à temperatura ambiente quando o material é excitado. Por outro lado, para o semicondutor orgânico, o éxciton possui uma energia de ligação de ordem de magnitude maior que  $kT$  (na faixa de 0,5 a 2,0 eV) e é criado após a absorção de luz. Em outras palavras, pode ocorrer a recombinação, mas a

separação de cargas com a geração de portadores de carga livre é improvável de ocorrer à temperatura ambiente (Grossiord e outros, 2012).

O princípio simplificado de funcionamento de uma célula OPV pode ser descrito em pelo menos quatro etapas fundamentais: (1) absorção de fótons e formação de éxcitons, (2) difusão e separação de éxcitons, (3) transporte de cargas e, (4) coleta de cargas (Deibel e Dyakonov, 2010; Dou e outros, 2013; Facchetti, 2013). Em células solares orgânicas, a energia solar é geralmente absorvida pelo material doador, como um polímero conjugado. Ao absorver os fótons, um elétron é excitado do HOMO para o LUMO. A diferença entre a faixa do HOMO e do LUMO deve estar entre 0,1 e 1,4 eV para gerar os éxcitons.

Os éxcitons devem difundir-se até a interface do material doador-aceitador, onde há queda de energia potencial suficiente para separar os éxcitons em portadores de carga livres (Mayer e outros, 2007). Após serem separados em portadores de carga livres, cada portador deve ser transportado para o eletrodo respectivo, evitando a recombinação e captura de cargas.

Algumas limitações e perdas podem ocorrer durante o processo, como perda de absorção devido a incompatibilidade espectral, perda por termalização, insuficiência de energia para a separação de éxcitons e recombinação de cargas, entre outras (Rafique e outros, 2018). Uma descrição mais detalhada de cada etapa envolvida, desde a absorção da energia solar até a coleta de portadores de carga, é apresentada abaixo.

### *3.2.1. Absorção da energia solar e geração de éxcitons*

Como primeiro e essencial requisito para atingir alta eficiência, a camada fotoativa deve absorver o máximo de luz solar incidente. A luz é normalmente absorvida pela parte doadora da camada fotoativa. Blom e outros (2007) relata que, devido ao alto coeficiente de absorção de polímero conjugados ( $10^7 \text{ m}^{-1}$ ), eles podem absorver a luz no máximo do seu espectro de absorção com a camada fotoativa muito fina (aproximadamente até 100 nm), em comparação com seus equivalentes baseados em silício inorgânico (um semicondutor indireto), no qual espessuras de centenas de micrometros são necessárias.

Além disso, a espessura da camada fotoativa no OPV baseado em fulereno, a espessura pode chegar a 300 nm. Por outro lado, é possível observar que os semicondutores inorgânicos apresentam uma maior eficiência na absorção em todo o espectro solar visível (Blom e outros, 2007; Deibel e Dyakonov, 2010). Nesse sentido, é importante ressaltar que uma baixa absorção em polímeros conjugados pode resultar em uma menor geração de corrente fotovoltaica.

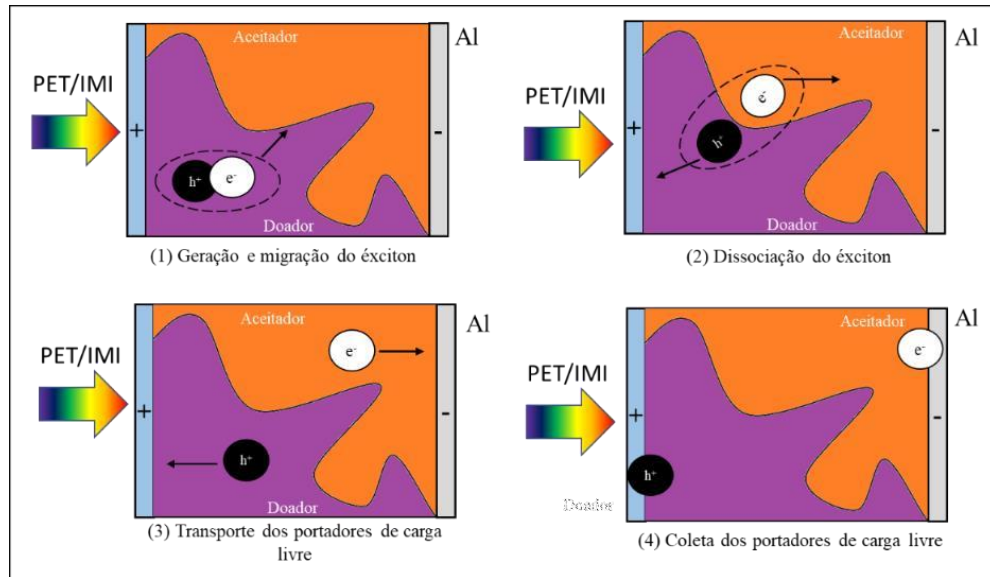
Curiosamente, a absorção de luz pode ser aumentada pela redução da banda dos polímeros doadores, resultando na absorção máxima dos fótons que levam a maiores eficiências de conversão de energia (Rafique e outros, 2018). Portanto, materiais com menor banda proibida são necessários para otimizar a captação de fótons. Por exemplo, um material com banda proibida inferior a 2eV é considerado um material de baixa banda proibida o que leva a possibilidades de melhorar a eficiência da célula de OPV devido a uma melhor sobreposição com o espectro solar. Outro exemplo é que uma banda proibida de 1,1eV pode cobrir 77% do fluxo de fótons solares, enquanto uma banda proibida de 1,9eV mal consegue cobrir 30% do fluxo de fótons em AM 1,5 (Rafique e outros, 2018). Assim, é possível afirmar que materiais com baixa banda proibida pode apresentar um aumento significativo na geração de corrente fotovoltaica.

Para que seja gerada energia, o fóton deve ser absorvido pelo IMI, onde é transportado até a camada ativa e assim ocorre a excitação do elétron do HOMO para o LUMO. Esse processo é semelhante ao observado em semicondutores inorgânicos, onde o elétron é excitado da banda de valência para a banda de condução. Consequentemente, é gerado um éxciton com energia de ligação geralmente na faixa de 0,1 a 1,4eV (Philipos e outros, 2005). Os éxcitons são, então, migrados para a interface do material doador-aceitador.

Para que o éxciton seja formado é necessário que ocorra 4 processos, iniciando pela absorção do fóton, dissociação, difusão e por fim transporte dos portadores. As Figuras 11 e 12 apresenta as uma representação esquemática das etapas na produção de energia e o respectivo diagrama de bandas de uma célula solar orgânica, respectivamente.

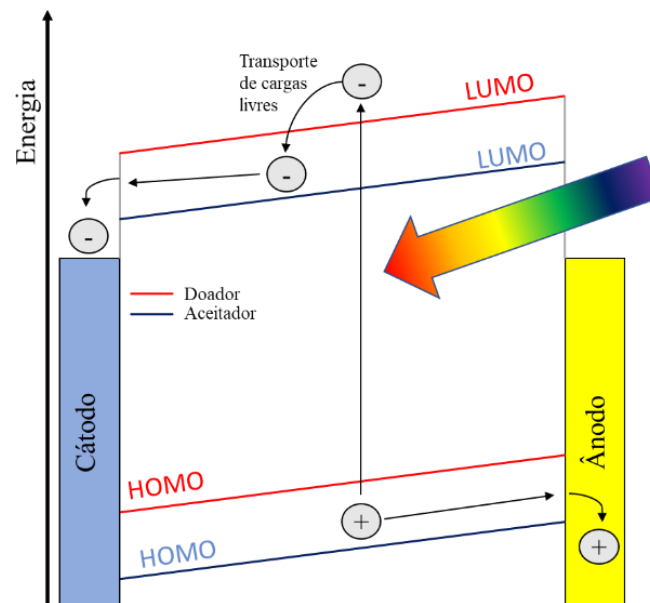
Como a energia de ligação dos éxcitons nos semicondutores orgânicos é alta, esses só podem ser dissociados na camada ativa, onde possui eletroafinidade para serem separados em cargas livres (Haruk e Mativetsky, 2015).

Figura 11 – Esquema de geração de energia em uma célula solar orgânica



Fonte: Adaptado de RAFIQUE e outros (2018).

Figura 12 – Níveis de energia correlacionado com o processo de absorção do éxciton



Fonte: Adaptado de RAFIQUE e outros (2018).

### 3.2.2. Difusão dos éxcitons e dissociação de cargas

A estabilidade é um fator de extrema importância em células solares orgânicas, sendo que a sua estabilidade inferior ainda representa um grande desafio para competir com as células solares baseadas em silício inorgânico na indústria fotovoltaica.

Além disso, é necessário que as técnicas de fabricação sejam compatíveis com a produção *Roll-to-Roll* (R2R), a fim de permitir uma comercialização ampla das células solares orgânicas. A Figura 13 mostra as principais áreas estudadas em células solares orgânicas.

Figura 13 – Áreas pertinentes à estudos relacionados a células solares orgânicas



Fonte: Adaptado de RAFIQUE e outros (2018).

Para aumentar a vida útil operacional das células solares orgânicas é um desafio complexo, já que a degradação é influenciada por vários fatores intrínsecos e extrínsecos que afetam as camadas dessas células solares. Alguns exemplos desses fatores incluem a difusão de oxigênio e água, corrosão, delaminação dos contatos metálicos e degradação térmica e fotoinduzida da camada ativa. É importante destacar que ambos os tipos de degradação são considerados processos de fluxo de massa (difusão) dentro da célula solar orgânica.

A diferença de energia no LUMO entre materiais doadores e absorvedores quebra a atração de Coulomb causando a dissociação dos éxcitons (Dimitrov e outros, 2012; Gao e Inganäs, 2014; Ohkita e Ito, 2012). Conforme as características observadas na maioria dos polímeros conjugados, é frequente que a vida útil dos éxcitons seja curta, o que leva a comprimentos de difusão limitados a alguns nanômetros (inferiores a 20 nm). Desse modo, é crucial que a geração dos éxcitons ocorra dentro do comprimento de difusão ( $L_D$ ), uma vez que a probabilidade de decaimento é alta quando eles são produzidos em uma área polimérica superior a 20 nm. Ressalta-se que esse comprimento é significativamente menor que o comprimento de passagem de absorção óptica, que se situa entre 100 a 200 nm.

O comprimento de difusão do éxciton ( $L_D$ ) é a distância percorrida por um éxciton antes da recombinação, conforme descrito Rafique e outros (2018). O valor do comprimento de difusão de éxcitons varia consideravelmente, de 5 a 20 nm, em diferentes polímeros (Halls e outros, 1996; Scherf e outros, 1999; Stübinger e Brütting, 2001). Portanto, a espessura da camada fotoativa é um fator crítico para uma geração eficiente de carga. Além disso, o tempo de vida do éxciton ( $T_0$ ) é baixo, geralmente inferior a 1 ns, como relatado por Tamai e outros

(2015). O tempo de vida do éxciton está relacionado com o comprimento da difusão, sendo assim, tem-se:

$$L_D = \sqrt{D * T_0} \quad (1)$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão e  $T_0$  é o tempo de vida do éxciton.

Em semicondutores orgânicos, os éxcitons fotogerados pela absorção da luz na interface doador-aceitador são submetidos a uma forte ligação de Coulomb (Clarke e Durrant, 2010; Deibe, Strobe e Dyakonov, 2010). A dissociação dos éxcitons ligados por Coulomb é necessária para gerar portadores de carga livres, mas estes podem recombinar ou se dissociar em portadores de cargas livres após escaparem de sua atração mútua de Coulomb (Blom e outros, 2007; Deibel e Dyakonov, 2010). Para que haja um transporte eficiente de carga, é necessária uma eficiente dissociação dos éxcitons na interface.

### 3.2.3. Transporte de portadores de carga livre

De acordo com Rafique e outros (2018), a diferença de nível de Fermi entre os eletrodos cria um campo elétrico interno que impulsiona o transporte de portadores de carga livre em direção aos seus respectivos eletrodos. Em geral, o ânodo com alto potencial de trabalho e o cátodo com baixo potencial de trabalho geram um campo elétrico interno que determina o  $V_{OC}$  da célula OPV. O transporte de portadores de carga livres pode ocorrer por meio da difusão dos portadores ou do arraste induzido por campo elétrico.

A recombinação dos portadores de carga livres antes de atingirem seus respectivos eletrodos é o principal obstáculo para o transporte eficiente. Além disso, a mobilidade dos portadores de carga na camada fotoativa é um fator determinante tanto para o transporte quanto para as perdas decorrentes da recombinação (Mandoc, Koster e Blom, 2007).

Em materiais com baixa mobilidade, os éxcitons permanecem unidos pela força de Coulomb e não conseguem superar sua atração mútua, resultando em recombinação antes que as cargas sejam coletadas pelos eletrodos (Pivrikas e outros, 2007). Essa recombinação leva a uma perda significativa na corrente fotogerada, afetando negativamente a eficiência da célula solar. É importante notar que o comprimento do caminho percorrido pelos éxcitons gerados pela luz é proporcional à espessura da camada fotoativa.

Conforme indicado por Rafique e outros (2018) e Lenes e outros (2006), à medida que a camada fotoativa é ampliada, ocorre um aumento na recombinação dos portadores de carga, o que leva a uma perda expressiva no desempenho do dispositivo. Assim, torna-se relevante a competição entre a eliminação de portadores por caminho interno e a perda de portadores fotogerados por recombinação, como desafios que precisam ser superados para viabilizar dispositivos com alta eficiência.

#### *3.2.4. Coleta dos portadores de carga livre nos eletrodos*

A extração dos portadores de carga fotogerados que não sofrem recombinação ocorre da camada fotoativa para os respectivos eletrodos. Para melhorar a extração das cargas, é necessário reduzir a barreira de potencial presente na interface entre a camada fotoativa e os eletrodos (Deibel e Dyakonov, 2010).

Conforme a literatura, é recomendado que o potencial de trabalho do ânodo esteja em concordância com o HOMO do material doador, enquanto o potencial de trabalho do cátodo esteja em concordância com o LUMO do material aceitador, os contatos são considerados ôhmicos (Rafique e outros, 2018).

Em contrapartida, caso haja uma discrepância entre as funções de trabalho do ânodo e do cátodo em relação aos níveis de energia do HOMO do doador e do LUMO do aceitador, respectivamente, não se estabelece nenhum contato ôhmico (Blom e outros, 2007).

A coleta de carga nos respectivos eletrodos é a etapa final no processo de conversão de luz em corrente fotovoltaica nas células solares, e é crucial para o desempenho delas (Blom e outros, 2007). As características de desempenho do sistema solar, tais como a corrente de curto-circuito ( $I_{SC}$ ), a tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ) e o fator de preenchimento (FF), são diretamente influenciadas pela geração da corrente fotovoltaica.

### **3.3. Degradação das células solares orgânicas**

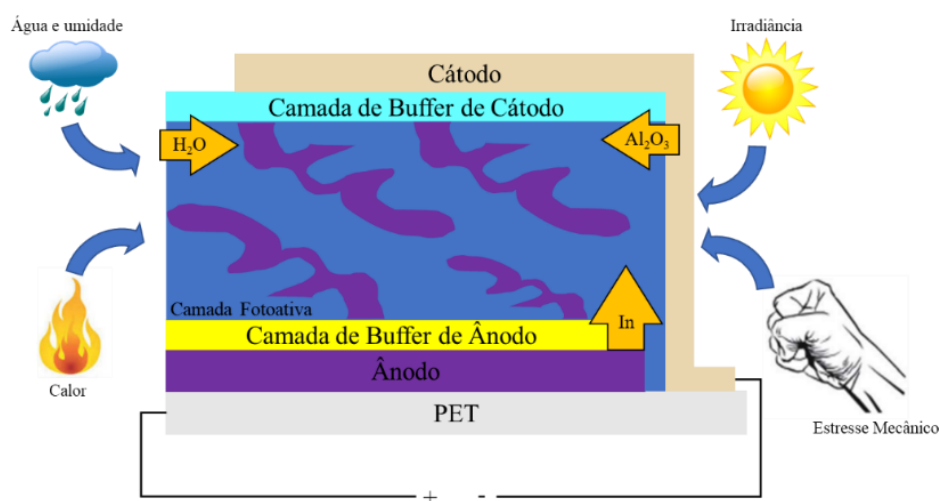
As células solares orgânicas têm apresentado uma evolução exponencial em termos de eficiência e estabilidade. Houve um aumento significativo na eficiência de conversão de energia (PCE), ultrapassando a marca de 18% (NREL, 2021; Zhang e outros, 2021; Li e outros, 2022). Apesar dessas conquistas promissoras, a estabilidade ainda é um obstáculo para a comercialização generalizada das células solares orgânicas. Além disso, é fundamental destacar que o desempenho inicial das células solares orgânicas, que é representado por uma PCE acima

de 10%, é apenas um dos aspectos a serem considerados. Isso se deve ao fato de que a degradação da célula solar ao longo do tempo é um fator crítico e de extrema importância para sua efetividade.

### 3.3.1. Degradação intrínseca

Nesta seção, serão abordados de forma breve alguns dos efeitos de degradação. A Figura 14 apresenta uma representação esquemática de alguns fatores de degradação que comprometem a estabilidade da célula solar orgânica.

Figura 14 – Esquema de alguns fatores de degradação de células solares orgânicas



Fonte: Adaptado de RAFIQUE e outros (2018).

Atualmente, as células solares orgânicas são consideradas as mais complexas e instáveis em termos de estabilidade. A maior parte das pesquisas realizadas até o momento se concentra nos efeitos dos fatores extrínsecos de degradação, tais como a temperatura, a luz, o oxigênio e a umidade, sobre a camada fotoativa, os eletrodos e as interfaces. No entanto, tem havido uma falta de atenção aos mecanismos de degradação intrínseca em células solares orgânicas.

Em geral, a degradação intrínseca é causada pela difusão térmica de materiais constituintes nas interfaces das células solares orgânicas, o que leva a mudanças nas propriedades da interface entre as camadas do empilhamento, decorrentes da modificação interna dos materiais utilizados. Conseqüentemente, mesmo após a encapsulação para evitar a entrada de oxigênio e umidade, a degradação intrínseca na camada fotoativa pode ocorrer devido à exposição contínua à luz solar ou às altas temperaturas, o que pode levar a uma perda de eficiência (Cao e outros, 2014, Kesters e outros, 2015 e Madogni e outros, 2015).

Nesse contexto, é importante mencionar que ocorrem diferentes mecanismos de degradação nas células solares orgânicas, como a interdifusão dos eletrodos (Jeon e Lee, 2012), camadas interfaciais (Ecker e outros, 2011) e separação de fases na interface orgânica-cátodo, bem como a mudança na morfologia nanoscópica dos constituintes da camada fotoativa (Cao e outros, 2014 e Motaung, Malgas e Arendse, 2011). Além disso, há a separação de fases termicamente ativa e os danos fotoquímicos nos filmes, os quais podem resultar em deterioração adicional das propriedades mecânicas, como fragilidade e rigidez, na camada fotoativa (O'Connor e outros, 2010; Savagatrup e outros, 2014).

A camada fotoativa, composta por doador, aceitador e fase mista doador/aceitador, é o componente mais crítico das células solares orgânicas. Para aumentar a eficiência, são adicionados solventes de alto ponto de ebulição à mistura fotoativa, mas estes prejudicam a estabilidade do dispositivo (Tournebize e outros, 2015; Wang e outros, 2014). Os eletrodos e as camadas interfaciais também possuem mobilidade, resultando em instabilidade do dispositivo (Elumalai e outros, 2013). O PEDOT:PSS é um material amplamente utilizado em células solares orgânicas que é altamente ácido e higroscópico. A corrosão na superfície do ânodo ITO pelo PEDOT:PSS resulta na difusão do índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) na camada fotoativa, o que captura de portadores de carga (De Jong, Van Ijzendoorn e De Voigt, 2000; Sharma e outros, 2011; Sharma, Andersson e Lewis, 2011). Além disso, o alumínio (Al) é normalmente utilizado como cátodo e pode facilmente oxidar-se para forma  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por isso, os módulos solares orgânicos são mais favoráveis.

A entrada de água pode reduzir a vida útil do dispositivo por difundir-se através de furos e vazios para as camadas inferiores, ou pelas bordas do PEDOT:PSS, que oxida o cátodo e reduz a corrente de curto-circuito ( $I_{sc}$ ). Essa difusão pode alterar os níveis de energia das camadas interfaciais e causar a captura e recombinação de portadores de carga, reduzindo drasticamente a vida útil do dispositivo (Cheng e Zhan, 2016; Feron e outros, 2013; Glen e outros, 2015; Rafique e outros, 2017; Voroshazi e outros, 2011).

### 3.3.2. *Degradação extrínseca*

Células solares orgânicas ideais devem ter desempenho consistente em diferentes condições ambientais, mas a estabilidade dessas é inferior às células solares de silício. A perda de desempenho é uma grande causa da vida útil mais curta do dispositivo e a estabilidade só pode ser garantida com a encapsulação adequada. Alguns dos fatores de degradação que afetam o desempenho da célula solar orgânica são discutidos abaixo.

### 3.3.2.1. *Água e Oxigênio*

A degradação das células solares orgânicas pode ser causada por agentes externos, como água e oxigênio, que penetram a célula e afetam todas as camadas de maneira uniforme (Kawano e outros, 2006). A exposição à atmosfera ambiente resulta na fotooxidação das camadas orgânicas, interferindo nos processos eletroquímicos essenciais para a eficiência fotovoltaica (Jørgensen e outros, 2012). Isso altera propriedades da camada fotoativa, como absorção de luz, níveis de energia e mobilidade dos portadores de carga, podendo causar a agregação de domínios de fulereno (Reese e outros, 2010; Parnell e outros, 2016).

Tais mudanças podem prejudicar significativamente o desempenho da célula solar orgânica, incluindo a redução do fator de preenchimento (FF) e da tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ) do dispositivo devido ao aumento da concentração de lacunas e à redução da densidade de armadilhas para elétrons (Schafferhans e outros, 2010; Seemann e outros, 2011). Além disso, a entrada de oxigênio pode oxidar o cátodo, criando uma barreira de transporte e causando uma curva I-V em forma de S (Glatthaar e outros, 2007). A formação de furos e espaços vazios no cátodo facilita a entrada de água e oxigênio nas camadas abaixo (Feron e outros, 2013).

O PEDOT:PSS, conhecido por ser higroscópico, absorve água, o que pode levar à separação de fases e à degradação interfacial na presença de água e oxigênio (Norrman e outros, 2010). Essa degradação interfacial pode reduzir as interfaces doador/aceitador e prejudicar a dissociação dos éxcitons, resultando em um desempenho ainda menor da célula solar orgânica (Parnell e outros, 2016).

### 3.3.2.2. *Fotodegradação causada por irradiação*

A degradação causada pela exposição à luz representa um desafio crucial em dispositivos solares, dado que esta exposição é inevitável. Pesquisas recentes conduzidas por Bhattacharya e outros (2017) demonstraram a instabilidade das células solares orgânicas quando expostas à irradiação solar, levando a uma notável deterioração na eficiência do dispositivo após 100 horas de exposição, um fenômeno conhecido como fotodegradação por perda de desempenho. Isso se torna um dos principais obstáculos para a comercialização das células solares orgânicas, conforme apontado por Tamai e outros (2016).

Infelizmente, a irradiância solar acelera a degradação das células solares orgânicas de diversas maneiras. Primeiramente, a iluminação contínua provoca o aumento da temperatura,

resultando em degradação termicamente induzida e impulsionando a degradação intrínseca dessas células solares, conforme observado por Motaung e outros (2011). Em segundo lugar, a irradiação solar degrada os componentes orgânicos e ocasiona a oxidação do material fotoativo próximo à interface do eletrodo de Al, conforme constatado por Norrman e outros em 2006. Ademais, a iluminação excessiva acelera a difusão de oxigênio e umidade na camada fotoativa, como observado por Voroshazi e outros (2011).

Estudos recentes conduzidos por Córcoles e outros (2015) e Madsen e outros (2013) evidenciaram que a influência da luz na estabilidade das células solares orgânicas não se limita à iluminação contínua, mas também envolve a variedade de comprimentos de onda e a intensidade da luz. Córcoles e outros (2015) descobriram que comprimentos de onda específicos, como azul e ultravioleta, são mais prejudiciais para a estabilidade do dispositivo. Além disso, Madsen e colaboradores demonstraram que a taxa de degradação está diretamente relacionada à intensidade da luz.

Embora a iluminação seja uma das principais causas da degradação das células solares orgânicas, relatórios confirmam que a fotooxidação na camada fotoativa é a principal razão que dificulta a degradação da célula solar, como apontado por Domínguez e outros (2015) e Tournebize e outros (2013). As consequências dessa fotooxidação incluem baixa absorção de luz devido a alterações nas estruturas do doador e do aceitador, resultando em uma redução na geração de éxcitons, conforme observado por Deschler e outros (2012), bem como a alteração dos níveis de energia. Isso interrompe o alinhamento dos níveis de energia entre as frações doador e aceitador, conforme indicado por Aygül e outros (2013). Por fim, ocorre oligomerização induzida pela fotólise do componente de fulereno e da fração doadora na camada ativa, contribuindo para a instabilidade das células solares orgânicas sob irradiação, conforme destacado por Rivaton e outros (2010).

Estudos conduzidos por Kawano e Adachi (2009) e Kumar e outros (2010) indicam que, além da degradação química, há também uma degradação física devido ao acúmulo de portadores de carga. Este acúmulo resulta em uma degradação significativa no desempenho da célula solar, estabelecendo uma relação estreita entre a quantidade de portadores de carga acumulados e o grau de degradação nas células solares orgânicas.

### 3.3.2.3. *Degradação Mecânica*

A degradação mecânica, embora menos estudada em comparação com outros tipos de degradação, é crucial para a fabricação em rolo (R2R - Roll-To-Roll) e a operação estável das

células solares orgânicas (OPV), especialmente em aplicações portáteis e ao ar livre. Módulos flexíveis de OPV estão sujeitos a flexão, corte e deformação, exigindo resistência a essas formas de degradação induzida mecanicamente. O estresse mecânico pode impactar a camada polímero-fulereno, camadas interfaciais, eletrodos e interfaces.

Ao serem instalados e expostos às condições atmosféricas reais, os módulos flexíveis de OPV podem sofrer degradação mecânica severa, incluindo delaminação, rachaduras, arranhões, perfurações e dobras. Perfurações e delaminação facilitam a entrada de água e oxigênio, levando a mais delaminação. Portanto, a penetração de água e oxigênio afeta todas as camadas e interfaces de maneira igual.

Quanto à camada fotoativa, um estudo recente de Awartani e outros (2013) ressaltou dois parâmetros mecânicos críticos: rigidez e ductilidade, diretamente relacionados ao desempenho da célula solar orgânica. É crucial compreender esses fatores para entender o desempenho, estabilidade e possíveis fenômenos de degradação ao longo da vida útil do material.

Segundo o estudo, a mistura de P3HT:PCBM aumentou o módulo elástico e reduziu a tensão de início de fissuração. Brütting e outros (2013) recentemente observaram a intercalação molecular e coesão na célula solar, destacando a fragilidade coesiva da camada polímero-fulereno, o que pode levar a falhas termomecânicas na camada fotoativa. Esse fenômeno é influenciado pela formação de uma fase cristalina bimolecular na camada fotoativa.

Dupont e outros (2012) abordaram a questão da aderência entre camadas em células solares orgânicas processadas em R2R em seu recente trabalho. Concluíram que a aderência inadequada entre camadas adjacentes pode levar à delaminação causada por tensões termomecânicas, resultando em perda de desempenho no dispositivo. Destacaram que a interface da camada fotoativa com o PEDOT:PSS foi a mais vulnerável.

### **3.4. Parâmetros elétricos dos módulos OPV**

Os parâmetros elétricos mais importantes para a caracterização elétrica de uma célula solar, são a corrente de curto-circuito ( $I_{sc}$ ), que é obtida quando os terminais estes estão em curto-circuito, e a tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), identificada quando a célula solar não está conectada a nenhuma carga e a potência nominal.

Quando a célula solar atinge a potência máxima ( $P_{máx}$ ), são originadas a corrente de máxima potência ( $I_{mp}$ ) e a tensão de máxima potência ( $V_{mp}$ ), respectivamente.

Grossiord e outros (2012) afirmam que a corrente de curto-circuito ( $I_{SC}$ ) é determinada através da eficiência quântica interna ( $\eta_{EQI}$ ), que é a eficiência de todos os princípios básicos de uma célula solar orgânica.  $\eta_{EQI}$  é definida como a fração de fótons incidentes que são efetivamente convertidos em energia elétrica e pode ser calculada pela seguinte Equação :

$$\eta_{EQI} = \eta_A * \eta_{ED} * \eta_{CC} \quad (2)$$

em que,

- $\eta_{EQI}$  é a eficiência quântica interna;
- $\eta_A$  é a eficiência de absorção de luz;
- $\eta_{ED}$  é a eficiência de difusão de elétrons;
- $\eta_{CC}$  é a eficiência da coleta pelo transportador de cargas;

Uma redução de corrente durante a operação da célula OPV significa uma redução no número de cargas coletadas nos eletrodos, o que pode ser originado por várias degradações que afetam a absorção de fótons, a dissociação de carga, a transferência das cargas livres entre a camada fotoativa e o transporte para os eletrodos.

Manda, Dhar e Dutta (2019) relatam em seu trabalho o modelo desenvolvido para evidenciar dependência da tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) com a variação de temperatura em uma célula solar orgânica, como pode ser visto na Equação a seguir:

$$V_{oc} = \frac{1}{e}(\Delta E - 0,3) \quad (3)$$

em que,

- $e$  é a carga elementar;
- $\Delta E$  é a diferença entre  $E_{HOMO}^D$  e  $E_{LUMO}^A$  ;
- 0,3 é um fator empírico;

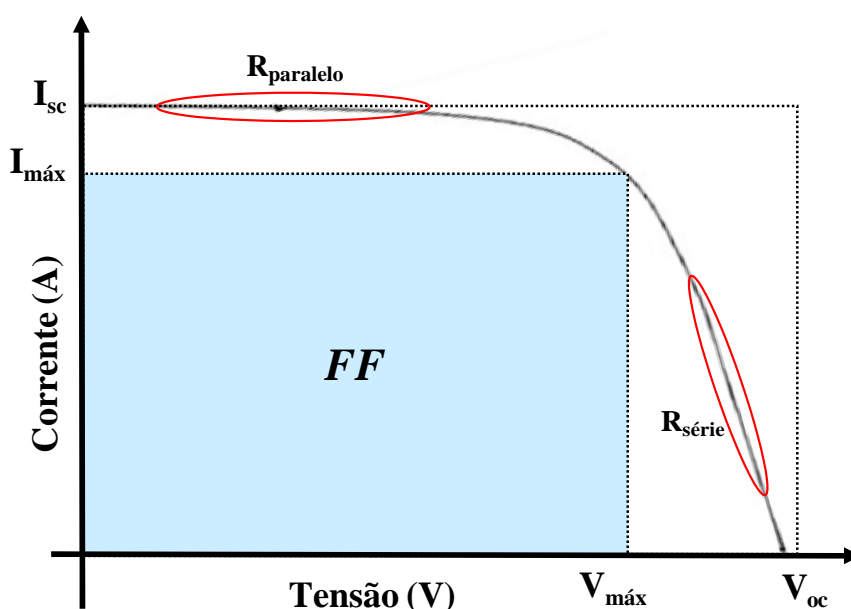
De acordo com Scharber e Sariciftci (2013), o fator empírico encontrado na Equação 4 é uma perda típica encontrada em células solares orgânicas de heterojunção. A energia do nível HOMO do doador e do nível LUMO do aceitador são fornecidos em elétron-volts (eV). Uma relação semelhante foi encontrada por Veldman e outros (2009) baseada em uma análise detalhada na emissão de transferência de carga em misturas de polímeros e fulereno.

Segundo os autores Manor e Katz (2012), vários estudos indicam que as razões físicas responsáveis por essa redução de 0,3 V, conforme apresentada na Equação 3.

Credginton e Durrant (2012) e Shuttle e outros (2008) ressaltam a influência da recombinação de portadores de carga e da microestrutura da mistura doador-aceitador na tensão de circuito aberto de células solares orgânicas. Através de análises optoeletrônicas transitórias, os autores desenvolveram um modelo abrangente que descreve a tensão de circuito aberto em células solares orgânicas. Os resultados encontrados revelaram as perdas de tensão de circuito aberto variando entre 0,225 e 0,435 V em diferentes células solares orgânicas.

A Figura 15 apresenta a curva característica I-V para as células solares orgânicas.

Figura 15 – Curva I-V característica de uma célula solar orgânica



Fonte: Adaptado de Grossiord e outros (2012).

De acordo com a Figura 15, pode-se observar que o maior valor de corrente para a curva é obtido em condições de corrente de curto-circuito,  $I_{sc}$  e o maior valor para a tensão é a tensão de circuito aberto,  $V_{oc}$ . Outra informação que pode ser retirada da Figura 15 são os valores das resistências em série ( $R_{série}$ ) e em paralelo ( $R_{paralelo}$ ). Pode-se observar que a resistência em série tangencia a tensão, indicando que está relacionada com os fatores externos. Já a resistência em paralelo tangencia a corrente, o que, por sua vez, indica os fatores internos dentro da célula solar.

A “imersão de luz” ou “absorção de luz” é observado em células solares orgânicas (OPV), assim como em outras células solares de filmes finos. No caso das células solares orgânicas degradadas, o efeito de curva em “S” na curva característica I-V, que podem ser

parcialmente removidas por iluminação UV (Jeon e Matsuo, 2015; Kim e outros, 2012; Wing, Rothschild e Tessler, 2015).

Quando uma célula solar é conectada a uma carga resistiva, a potência fornecida à resistência é dada por:

$$P = V \times I \quad (4)$$

Onde: V é a tensão e I é a corrente.

E para que esta potência fornecida seja máxima será necessário existir o ponto  $(I_M, V_M)$ , onde são coordenadas do ponto de potência máxima.

As degradações da camada fotoativa e/ou dos eletrodos pode levar a uma alteração nos valores de HOMO e LUMO, resultando variações significativas nos valores de tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ). Como pode ser visto na Equação 5, O fator de preenchimento (FF) é dado pela razão entre a potência máxima extraída e a potência máxima teórica de saída e pode ser expressa como:

$$FF = \frac{V_{m\acute{a}x} I_{m\acute{a}x}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (5)$$

em que,

- $V_{m\acute{a}x}$  representa a tensão máxima no ponto de potência máxima;
- $I_{m\acute{a}x}$  representa a corrente máxima no ponto de potência máxima;
- $V_{oc}$  é a tensão de circuito aberto;
- $I_{sc}$  é a corrente de curto-circuito.

Por meio da definição do fator de preenchimento, é possível encontrar o valor da potência máxima através da seguinte expressão:

$$P_M = FF \times I_{sc} \times V_{oc} \quad (6)$$

Esta Equação salienta a dependência da potência máxima com os parâmetros básicos da corrente de curto-circuito e tensão de circuito aberto e o fator de preenchimento.

O fator de preenchimento (FF) representa a qualidade geral do dispositivo e é determinado por processos intrínsecos como as perdas por recombinação, formação de cargas espaciais devido ao transporte desequilibrado

A resistência paralela ( $R_{\text{paralelo}}$ ), reflete o grau de corrente de fuga em todo o dispositivo e muitas vezes está relacionada às imperfeições durante o processo de fabricação, onde ela deve ter o valor alto. A resistência em paralelo muito pequena tende a reduzir o valor do fator de preenchimento (FF).

A resistência em série ( $R_s$ ) ocorre devido às grades metálicas, assim como pela resistência do contato entre os diversos materiais, especialmente entre a camada fotoativa e a interface do eletrodo. Normalmente, as resistências em série elevadas ocorrem devido a degradação da camada fotoativa (CA) ou da interface eletrodo/CA.

De acordo com Grossiord e outros (2012), a eficiência da conversão energética de uma célula solar pode ser definida através do quociente entre a máxima potência elétrica, que se pode fornecer a carga, e a potência da luz incidente ( $P_L$ ) sobre a célula solar.

$$\eta = \frac{I_M \times V_M}{P_L} = \frac{FF \times I_{sc} \times V_{oc}}{P_L} \quad (7)$$

### 3.5. Absorção ótica em células solares orgânicas

A lei de absorção, também chamada de lei de Beer-Lambert, diz que a redução na intensidade da luz depende da quantidade de substâncias absorventes presentes e da distância que a luz percorre através do material. Quando a luz passa por um meio com uma substância que absorve, a intensidade reduz à medida que a substância é estimulada. Se tivermos uma solução com uma certa concentração da substância, um caminho óptico mais longo significa que haverá mais centros de absorção no trajeto, resultando em uma maior redução da intensidade. Além disso, para um caminho ótico fixo, quanto maior a concentração de substâncias absorventes, mais pronunciada será a redução na intensidade (Skoog e outros, 2006, p. 678).

Sabe-se que na literatura, a transmitância refere-se à capacidade de um material ou superfície permitir a passagem da luz através dele. Em um módulo fotovoltaico OPV, a transmitância está relacionada à capacidade do revestimento antirreflexo, no caso desses módulos, o PET, de permitir que a luz solar atinja a camada ativa para que possa ocorrer a fotogeração. Portanto, qualquer mudança na transmitância afetará a absorção ótica das células

solares OPV, resultando em uma menor potência de saída.

A correlação entre a variação da transmitância e as mudanças nos parâmetros elétricos não é totalmente direta, ou seja, se a transmitância diminuir devido a danos na superfície do módulo fotovoltaico, como sujeira ou desgaste do revestimento antirreflexo, menor número de fótons atingirá a camada ativa das células solares. Isso resultará em uma redução na corrente de curto-circuito e na potência gerada pelo módulo, o que, por sua vez, afetará em sua eficiência.

A transmitância, ou seja, quanto da luz original passa através da substância é representada pela letra T e pode ser calculada usando a Equação 8.

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (8)$$

Às vezes, a transmitância é expressa como uma porcentagem, chamada de porcentagem de transmitância, como mostrado na Equação 9.

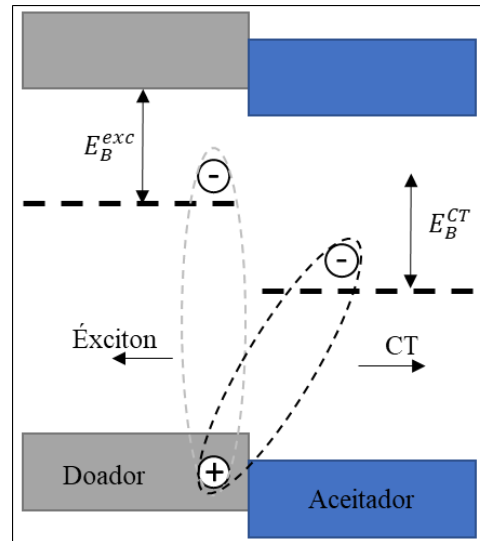
$$\%T = \frac{P}{P_0} \times 100 \quad (9)$$

A absorbância de uma solução está correlacionada à transmitância de maneira logarítmica, como mostrado na Equação 10. É importante notar que quando a absorbância de uma solução aumenta, sua transmitância reduz.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} \quad (10)$$

As células solares de heterojunção se destacam pela presença de uma camada ativa bifásica, o que possibilita uma área compartilhada maior em comparação com outras células solares. No entanto, nos estudos sobre essas células solares, têm sido utilizados aditivos como modificações químicas e tratamento térmico nos filmes, entre outras alterações (Lu e outros, 2015; Vogelbaum e Sauv e, 2017). A Figura 16 apresenta um desenho esquemático da dissociação do éxciton na área compartilhada da camada ativa da célula solar orgânica.

Figura 16 – Figura esquemática de uma área compartilhada Doador/Aceitador

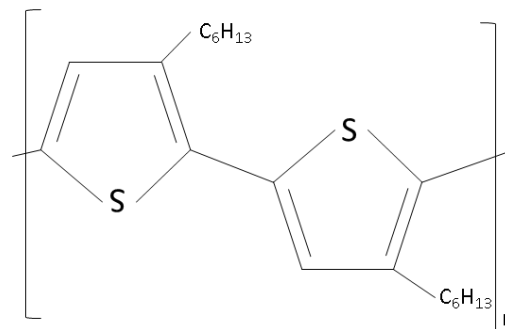


Fonte: Adaptado de Araújo (2018).

O éxciton, ao encontrar a área compartilhada entre doador/aceitador através do processo de dissociação do éxciton, onde é dividido em um elétron e uma carga positiva, permanece ligado através da interação Coulombiana.

Os materiais doadores em células solares são os materiais que absorvem a luz. Nas células solares orgânicas, onde o polímero poli[3-exiltiofeno-2,5-dil] (P3HT) é o material mais utilizado nessas células solares atualmente. A Figura 17 apresenta esse polímero P3HT.

Figura 17 – Estrutura química do P3HT utilizado em células solares orgânicas



Fonte: Adaptado de Brütting e Adachi (2012).

A absorção atômica é baseada na excitação dos elétrons de ligação de acordo com a radiação no espectro visível. Enquanto a emissão atômica é baseada na propriedade dos átomos ou íons de emitir radiações no comprimento de onda característicos nas regiões do espectro visível. Sabe-se que o P3HT absorve o violeta e emite o laranja.

A fotodegradação em módulos OPV refere-se à deterioração dos materiais orgânicos devido à exposição à radiação solar, especialmente a radiação ultravioleta. Além de levar à

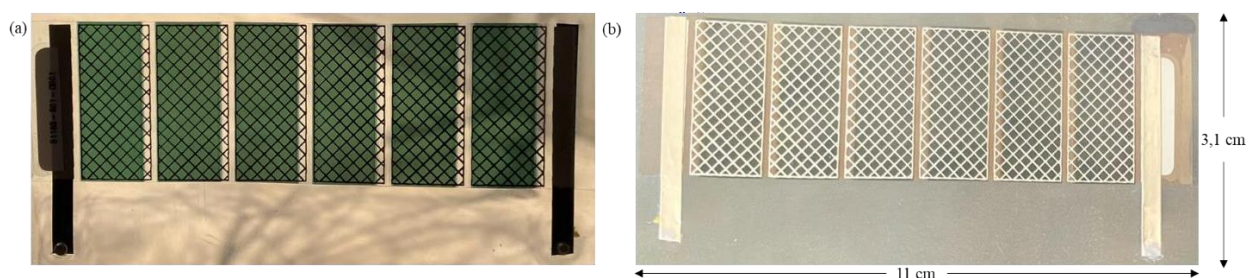
degradação dos materiais ativos na célula, resultando em uma redução na potência máxima e, conseqüentemente, na eficiência. Isso ocorre devido à alteração na estrutura molecular dos materiais orgânicos, o que pode afetar a eficácia da absorção ótica e a separação de cargas.

Em resumo, quanto mais estáveis os materiais forem à fotodegradação, mais eficientes e duráveis serão os módulos OPV ao longo do tempo. Por isso, pesquisadores e fabricantes trabalham para desenvolver materiais mais resistentes à exposição prolongada à luz, bem como técnicas de encapsulamento eficazes para proteger as células solares contra os efeitos da fotodegradação. Esses esforços são essenciais para garantir a confiabilidade e a viabilidade comercial das tecnologias de células solares orgânicas.

#### 4. METODOLOGIA

Para este estudo, foram utilizados um conjunto de cinco minimódulos com células solares orgânicas (OPV) com área ativa de  $21,6 \text{ cm}^2$ , conforme ilustrado na Figura 18, fornecidos especificamente pela ONINN, parceira neste trabalho.

Figura 18 - (a) Minimódulo OPV utilizado neste estudo parte frontal. (b) Minimódulo OPV utilizado neste estudo parte traseira.



Fonte: Fonte: Elaboração própria.

As células solares orgânicas foram processadas em atmosfera ambiente através lâminas de revestimento utilizando a Erichsen Coatmaster 500.

Segundo o trabalho de Miranda e outros (2021), um substrato de Polietileno Tereftalato (PET) coberto por uma camada múltipla de Óxido de Índio dopado com Estanho (ITO) / Prata / ITO (IMI) depositada pela técnica de Sputtering<sup>16</sup> foi utilizado como eletrodo inferior ( $10 \Omega$  por quadrado, 88% de transmitância a 570 nm, Eastman). Os substratos de PET/IMI (50x50 mm) foram padronizados por meio de arranhões mecânicos e cobertos localmente com uma faixa isolante de poliéster com 1 mm de largura.

Inicialmente, uma camada transportadora de elétrons (ETL) baseada em PEI<sup>17</sup> foi revestida com um espaço (espaço entre a lâmina e o substrato) de  $575 \mu\text{m}$  a uma velocidade de 5 mm/s e submetida a uma temperatura de  $100^\circ\text{C}$ . As espessuras da camada ativa<sup>18</sup> foram medidas usando um perfilômetro de estilete Dektak XT da Bruker. Por fim, uma película de PEDOT:PSS<sup>19</sup> de baixa condutividade, com 150 nm de espessura foi revestido com lâmina

<sup>16</sup> Sputtering → Método de deposição em que íons ou átomos são ejetados e depositados em um substrato.

<sup>17</sup> PEI → Polietilenimina

<sup>18</sup> Camada Ativa → Mistura entre um copolímero de banda de baixa energia (1,67eV) da Raynergy Tek e um aceitador derivado de fulereno (PC<sub>60</sub>BM) da Nano-C dissolvido em o-xileno anidro.

<sup>19</sup> PEDOT:PSS → poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poliestireno sulfonado

sobre a camada ativa a partir de uma solução comercialmente conhecida como CLEVIOS™ HTL Solar (Heraeus) para atuar como uma camada transportador de lacuna (HTL).

As células solares foram finalizadas com uma camada de prata de 200 nm de espessura como eletrodo superior, utilizando um sistema de evaporação térmica (Angstrom Engineering NexDep 400). Por fim, as células solares foram separadas usando gravação a laser para remover o PEDOT:PSS fora das bordas de prata, evitando a interconexão das células solares orgânicas (OPV).

Todas as camadas que constituem os minimódulos foram revestidas por uma matriz de entalhe em uma máquina de laboratório de estação única *roll-to-roll* (R2R) (Smart Coater SC09, Coatema Coating Machinery GmbH). Assim como nas células solares revestidas por lâmina, uma estrutura invertida foi preparada usando um substrato PET/IMI padronizado, composto por seis (6) faixas (cada uma com 12 mm de largura). Os mesmos materiais de ETL e camada ativa utilizados em células solares foram empregados, aplicando velocidades de web R2R de 0,5-1,5 m/min.

Uma camada de PEDOT:PSS altamente condutiva comercial, com espessura entre 400 nm e 450 nm foi utilizada como uma camada de HTL permitindo a impressão de um eletrodo superior em formato de grades. Os minimódulos com área ativa de 21,6 cm<sup>2</sup>, compostos por 6 células individuais conectadas em série, foram finalizadas pela serigrafia de uma pasta de prata (80% Ag) processada em uma máquina semiautomática de mesa plana usando uma tela de malha de poliéster de 305 polegadas.

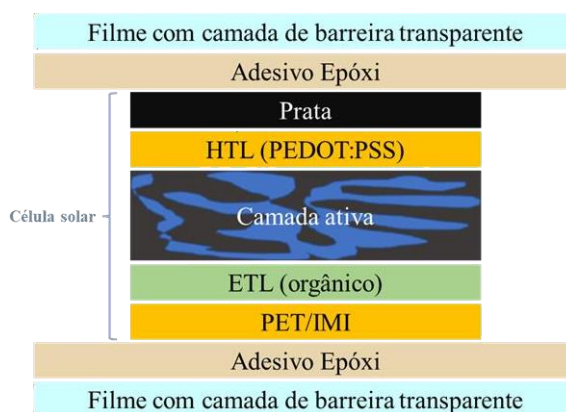
Foram aplicadas uma pressão de 1,0 bar na espátula, uma velocidade de impressão e cobertura de 190 mm/s e uma quebra de 1,0 cm, seguidos pelo tratamento térmico dos minimódulos a 120°C por 5 minutos em fornos de convecção imediatamente após a impressão. As espessuras da camada ativa foram consideradas iguais, devidos ambos os minimódulos serem impressos no mesmo rolo de impressão. As espessuras da camada ativa foram medidas usando um perfilômetro de estilete Dektak XT Stylus da Bruker.

Foram analisados os rendimentos do processo e a repetibilidade dos resultados, além dos desempenhos das amostras. Para evitar a degradação ambiental, os minimódulos fotovoltaicos foram encapsulados em ar sob condições laboratoriais ambiental (umidade relativa menor que 50%) com um filme de barreira à base de PET comercial da Mitsubishi Plastics INC., que consiste em uma multicamada de óxidos inserida entre substratos flexíveis, com taxa de transmissão de água (WVTR) da ordem de  $4,8 \times 10^{-3}$  g/cm<sup>2</sup>/dia e 88,5% de transmitância.

Um adesivo à base de epóxi de cura por UV com propriedades de barreira adicionais foi

utilizado como encapsulante, sendo aplicado por revestimento por uma matriz de entalhe diretamente sobre os filmes de barreira. Após a exposição UV a uma irradiação de pico de 395 nm, a cura das amostras encapsuladas foi finalizada por um passo térmico de 85°C durante 4 horas. A seção transversal genérica das células solares orgânicas é representada na Figura 19.

Figura 19 - Representação em corte transversal do dispositivo OPV padrão.



Fonte: Elaboração própria.

A metodologia empregada nesse estudo está descrita no fluxograma da Figura 20. Os cinco (5) minimódulos com características I-V similares mostrado na Figura 23 foram fornecidos para este estudo pela ONINN. Quatro desses minimódulos (Módulos 1-4) foram selecionados para o protocolo de teste de degradação, que envolveu exposição em bancadas externas, em condições tropicais existentes, por 30, 60, 90 e 120 dias.

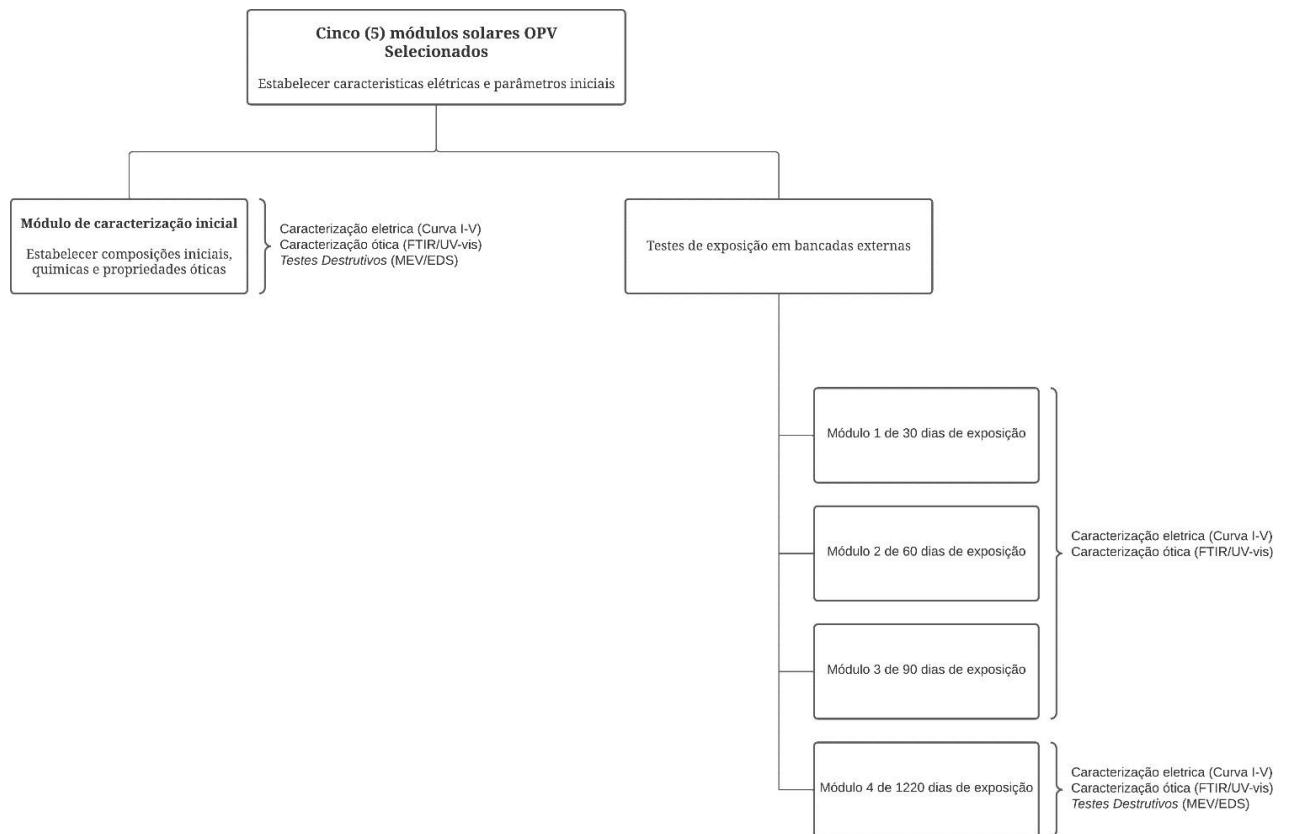
Os quatro módulos fotovoltaicos OPV selecionados para o protocolo de teste de degradação foram montados em bancadas de testes em circuito aberto no laboratório do Grupo de Estudos em Energia da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais (GREEN PUC Minas), vinculado ao Instituto Politécnico da PUC Minas (IPUC), localizado na cidade de Belo Horizonte em Minas Gerais.

Um minimódulo (Módulo 5) foi escolhido como referência e inicialmente foi submetido a avaliação da sua transmissão/absorção ótica, bem como a testes destrutivos para estabelecer as propriedades químicas e composicionais iniciais da camada fotoativa. As características elétricas de cada minimódulo exposto nas bancadas foram inicialmente medidas sob condições padrão de teste (STC)<sup>20</sup> do simulador solar pertencente a ONINN, antes do período de exposição.

<sup>20</sup> STC → Condições de teste padrão estabelecidos a 25°C e 1000 w/m<sup>2</sup>

Essas e subsequentes análises destrutivas envolveram a separação e isolamento da camada fotoativa para análise.

Figura 20 - Fluxograma de investigação definindo a progressão da pesquisa e sua caracterização.



Fonte: Elaboração própria

#### 4.1. Classificação climatológica de KÖPPEN-GEIGER

A produção de energia elétrica a partir de células solares é influenciada por diversos fatores climáticos, além da temperatura ambiente. A insolação e os níveis de radiação solar também desempenham um papel importante nesse processo. Contudo, altos níveis de irradiância e temperatura podem prejudicar o desempenho da célula solar.

##### 4.1.1. Classificação climatológica

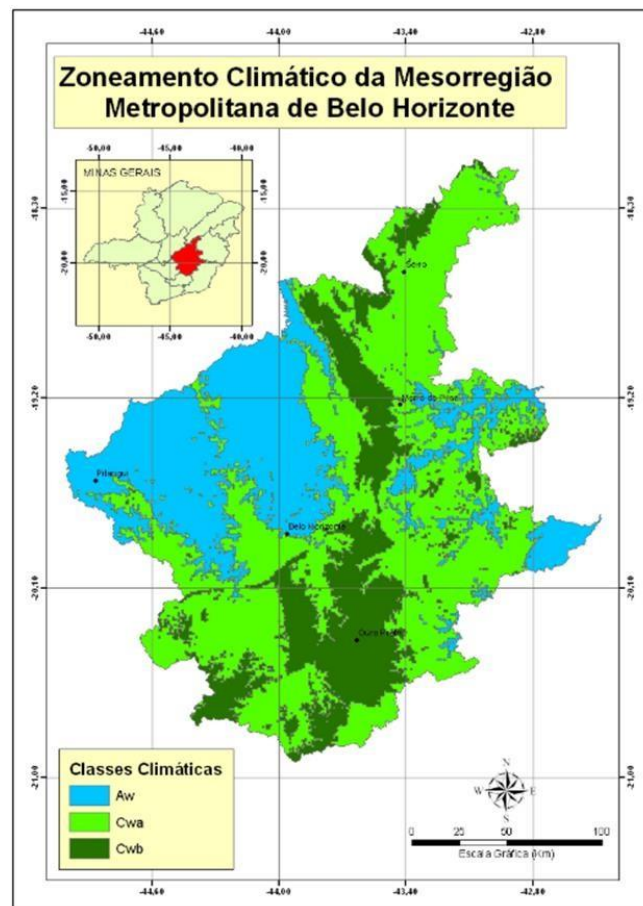
No Brasil, o mapa da classificação climatológica descrita por Köppen-Geiger (1928) foi desenvolvida por Kottek e outros (2006). Onde Peel e outros (2007) desenvolveram uma

atualização desse mapa climatológico, seguindo a metodologia mais recente de Köppen-Geiger (1936).

Segundo Costa (2018), a metodologia climática brasileira de Köppen-Geiger (1928) foi dividida em três grupos *A*, *B* e *C*. Segundo Para Júnior (2009), em Minas Gerais existem apenas três grandes grupos *A*, *B* e *C* e cinco classes climáticas *Am*, *Aw*, *Bsh*, *Cwa* e *Cwb*, respectivamente.

Na região metropolitana de Belo Horizonte foi observada três classes climáticas *Cwa*, *Aw* e *Cwb*, sendo aproximadamente 51%, 30% e 20%, respectivamente. A Figura 21 mostra a classificação climática na região metropolitana de Belo Horizonte (Júnior, 2009).

Figura 21 - Zoneamento climático da região metropolitana de Belo Horizonte



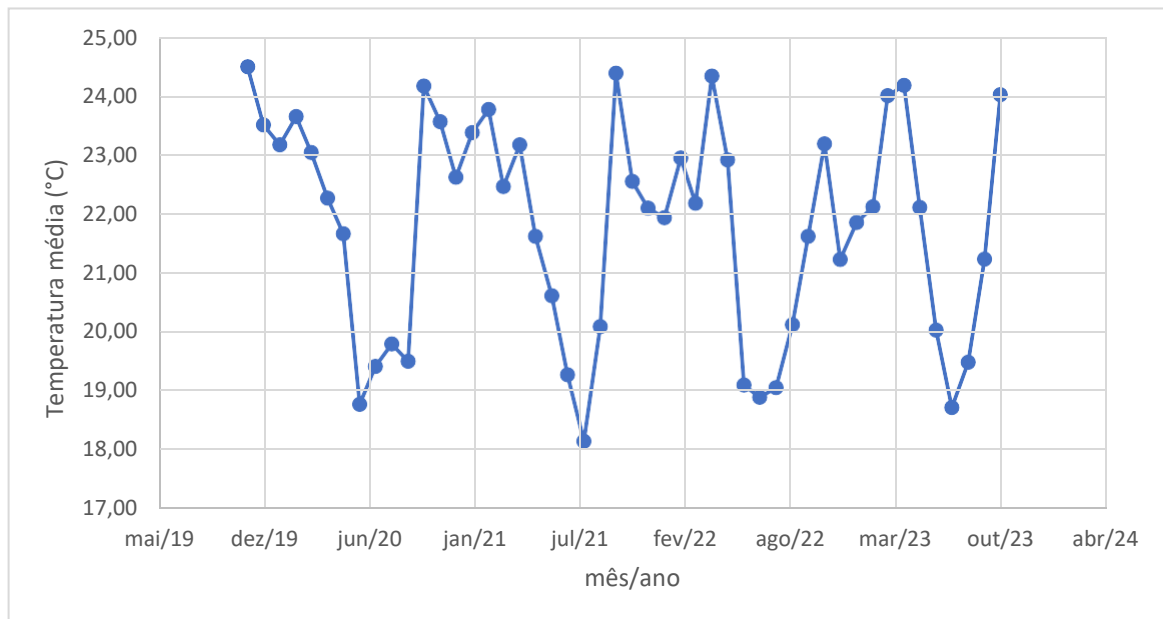
Fonte: Júnior (2009).

#### 4.1.2. Caracterização da temperatura em Belo Horizonte

A temperatura ambiente é um fator crucial que pode influenciar tanto positiva quanto negativamente o desempenho da célula solar orgânica. A temperatura adequada pode aumentar

a eficiência da célula solar, mas, por outro lado, a temperatura excessivamente elevada pode acelerar a degradação dela. Para demonstrar a variação da temperatura ambiente, a Figura 22 mostra a temperatura média dos últimos cinco anos monitorada pela estação meteorológica em Belo Horizonte.

Figura 22 – Temperatura média mensal nos últimos 5 anos em Belo Horizonte.



Fonte: INMET (2022).

A cidade de Belo Horizonte, localizada no estado de Minas Gerais, encontra-se na zona climática equatorial, onde sua temperatura é influenciada pela proximidade da linha do Equador. Durante a estação de inverno, a cidade apresenta uma estação de seca, o que pode trazer impactos para a população e o meio ambiente local.

#### 4.1.3. Caracterização da irradiância em Belo Horizonte

A estação meteorológica compacta instalada no Grupo de Estudos em Energia (GREEN/PUCMinas) coletou dados de irradiância por meio de um piranômetro que opera em conjunto com a antiga estação meteorológica do laboratório de pesquisa. A Tabela 5 mostra a variação da irradiância anual no Brasil, em Minas Gerais e em Belo Horizonte, respectivamente.

Tabela 5 - Variação da Irradiância Solar Global, em  $W/m^2$ , nos últimos 5 anos em Belo

## Horizonte.

MESES/ANO	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
2019	808,16	770,13	734,21	665,19	647,12	635,05	653,07	711,03	768,51	782,52	757,73	754,00
2020	740,00	731,35	728,15	688,45	678,08	643,38	662,59	722,10	774,13	735,98	727,23	747,85
2021	829,80	728,50	731,47	733,15	672,36	643,30	677,76	723,40	749,08	766,88	750,23	741,98
2022	752,89	750,87	744,46	725,01	671,10	640,15	651,03	720,75	750,76	748,85	-	-
2023	728,12	754,42	741,14	682,84	667,13	641,69	647,51	692,63	771,10	-	-	-

Fonte: INPE (2023).

#### 4.2. Caracterização elétrica inicial dos módulos OPV

Para obter os dados do desempenho elétrico dos módulos fotovoltaicos com células solares orgânicas, foram realizadas medições de suas características elétricas. Foi utilizado o simulador Solar da marca Waco, modelo WXS-156S-10, classe AAA.

Essas medições foram feitas com filtro AM 1,5G e iluminação de 1000 W/m<sup>2</sup>, temperatura 25°C sendo a irradiância calibrada por uma célula de referência de silício cristalino da empresa PV Measurements.

A leitura da curva I-V no simulador solar sob as condições STC envolve a preparação do equipamento e a configuração do sistema de medição, seguido pelo posicionamento do módulo fotovoltaico OPV. Ao iniciar o teste, o simulador solar gera uma luz, permitindo a medição da corrente e tensão geradas pelo módulo fotovoltaico em intervalos específicos de variação de tensão. Esses dados são registrados e utilizados para gerar a curva I-V. Após a análise dos resultados, incluindo a eficiência, potência máxima, corrente de curto-circuito e tensão de circuito aberto, os dados são documentados e interpretados para avaliar o desempenho do módulo fotovoltaico OPV.

#### 4.3. Caracterização química e microestrutural

Os métodos microestruturais são baseados em um feixe de elétrons focalizados através de uma lente magnética e percorre a superfície da amostra. Os sinais gerados são coletados e transformados em imagem de alta resolução da superfície da amostra. Os raios X emitidos são coletados por um detector e sua energia é analisada para determinar quais elementos estão presentes na amostra e sua quantidade.

As medições da microestrutura do módulo OPV foram realizadas por meio do uso do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), da marca Jeol, modelo JSM IT300. Essa técnica permite obter informações detalhadas sobre a microestrutura do material, além de possibilitar a

identificação dos componentes presentes e suas composições químicas.

A análise da superfície da célula solar é uma etapa fundamental para compreender a sua composição química e, por conseguinte, as mudanças ocorridas na microestrutura devido a fotodegradação. Com o intuito de realizar essa análise foram conduzidos ensaios utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microanálise semiquantitativa da espectroscopia de energia de dispersão (EDS).

## 5. RESULTADOS

O foco principal deste trabalho é a avaliação das características elétricas, óticas, microestruturais e químicas e a correlação entre elas, que ocorrem com o tempo de exposição dos módulos fotovoltaicos com células solares orgânicas (OPV).

Neste capítulo serão abordados os resultados dos ensaios obtidos nos módulos fotovoltaicos OPV após o período de exposição em ambiente externo durante 30, 60, 90 e 120 dias. Os ensaios realizados foram caracterização elétrica (curva I-V) e térmicas, medição físico-química dos módulos fotovoltaicos OPV, a fim de avaliar o desempenho do módulo fotovoltaico com células solares OPV.

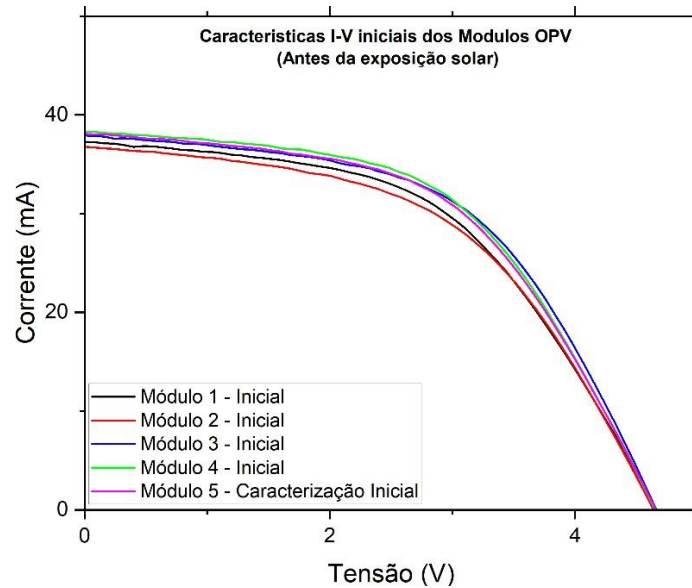
### 5.1. Caracterizações elétricas dos módulos fotovoltaicos OPV

#### 5.1.1. Caracterizações elétricas iniciais dos módulos OPV

Para avaliar o desempenho dos módulos OPV e, conseqüentemente, sua degradação ao longo do período estudado, faz-se necessário comparar as medidas elétricas iniciais com as medidas realizadas nos mesmos após o período de exposição.

É importante ressaltar que esses dados são relevantes para compreender o desempenho dos módulos OPV em diferentes períodos de exposição à irradiância solar e temperatura em condições climáticas tropicais. A Figura 23 apresenta as curvas I-V e a Tabela 6 mostra as características elétricas destas medições dos módulos fotovoltaicos OPV iniciais.

Figura 23 – Medidas da curva I-V dos módulos fotovoltaicos OPV iniciais



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 6 – Medições dos dados dos módulos OPV antes do período de exposição externa

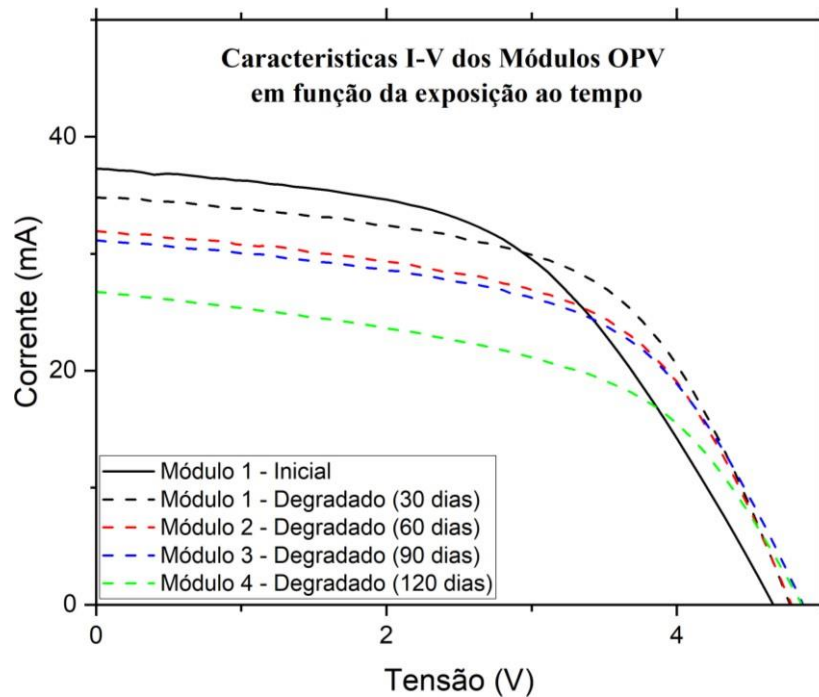
Parâmetros elétricos	<b>Módulo 1 (30 dias)</b>	<b>Módulo 2 (60 dias)</b>	<b>Módulo 3 (90 dias)</b>	<b>Módulo 4 (120 dias)</b>	<b>Módulo 5 (Caracterização inicial)</b>
	<i>Inicial</i>	<i>Inicial</i>	<i>Inicial</i>	<i>Inicial</i>	<i>Inicial</i>
<b>P<sub>máx</sub> (mW)</b>	88,58	86,62	94,26	94,22	92,64
<b>V<sub>oc</sub> (V)</b>	4,67	4,64	4,65	4,65	4,66
<b>I<sub>sc</sub> (mA)</b>	37,28	36,78	37,90	38,31	38,10
<b>V<sub>máx</sub> (V)</b>	3,01	3,08	3,16	3,07	3,06
<b>I<sub>máx</sub> (mA)</b>	29,45	28,12	29,80	30,73	30,30
<b>FF (%)</b>	50,91	50,79	53,40	52,87	52,16
<b>EFIC (%)</b>	4,10	4,01	4,37	4,36	4,29
<b>R<sub>serie</sub> (Ω)</b>	45,30	43,54	38,83	40,72	41,85
<b>R<sub>paralelo</sub> (Ω)</b>	1079,79	1008,44	1138,36	1297,40	1143,17

Fonte: Elaboração Própria.

### 5.1.2. Caracterizações elétricas dos módulos OPV em função do tempo de exposição

Segundo o protocolo de teste de degradação (Figura 20), as características elétricas dos módulos fotovoltaicos OPV foram registradas como uma função do tempo de exposição em bancadas externas. As medições foram realizadas nos períodos de 30 dias (módulo 1), 60 dias (módulo 2), 90 dias (módulo 3) e 120 dias (módulo 4). As curvas I-V e os valores dos parâmetros elétricos estão apresentados na Figura 24 e na Tabela 7, respectivamente. O módulo 5 não está apresentado na Tabela 7, pois foi destruído durante os ensaios iniciais para sua caracterização físico-química e morfológica.

Figura 24 – Medidas da curva I-V dos módulos OPV após o período de exposição apresentando degradação



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 7 – Medições dos dados do módulo OPV após o período de exposição apresentando degradação

Parâmetros elétricos	Módulo 1		Módulo 2		Módulo 3		Módulo 4	
	Inicial	30 dias	Inicial	60 dias	Inicial	90 dias	Inicial	120 dias
$P_{m\acute{a}x}$ (mW)	88,58	94,78	86,62	85,57	94,26	83,67	94,22	67,24
$V_{oc}$ (V)	4,67	4,78	4,64	4,79	4,65	4,88	4,65	4,87
$I_{sc}$ (mA)	37,28	34,88	36,78	31,92	37,90	31,12	38,31	26,74
$V_{m\acute{a}x}$ (V)	3,01	3,46	3,08	3,49	3,16	3,51	3,07	3,51
$I_{m\acute{a}x}$ (mA)	29,45	27,40	28,12	24,55	29,80	23,87	30,73	19,14
FF (%)	50,91	56,89	50,79	56,01	53,40	55,26	52,87	51,78
EFIC (%)	4,10	4,39	4,01	3,97	4,37	3,88	4,36	3,12
$R_{serie}$ ( $\Omega$ )	45,30	33,95	43,54	36,73	38,83	41,20	40,72	48,36
$R_{paralelo}$ ( $\Omega$ )	1079,79	1088,15	1008,44	1009,03	1138,36	1043,12	1297,40	781,10

Fonte: Elaboração própria.

A Tabela 8 apresenta a relação entre as medições iniciais e finais dos respectivos módulos.

Tabela 8 – Razão entre os parâmetros elétricos iniciais e finais dos módulos OPV

Módulos	$V_{oc}$ (V)	$I_{sc}$ (mA)	$V_{máx}$ (V)	$I_{máx}$ (mA)	$P_{máx}$ (mW)	FF (%)	EFIC (%)	$R_{serie}$ ( $\Omega$ )	$R_{paralelo}$ ( $\Omega$ )
<b>Módulo 1 (30 dias)</b>	3%	-6%	15%	-7%	7%	12%	7%	-19%	1%
<b>Módulo 2 (60 dias)</b>	3%	-13%	13%	-13%	-1%	10%	-1%	-16%	0%
<b>Módulo 3 (90 dias)</b>	3%	-17%	11%	-20%	-11%	3%	-11%	6%	-8%
<b>Módulo 4 (120 dias)</b>	4%	-30%	14%	-38%	-29%	-2%	-28%	19%	-40%

Fonte: Elaboração própria.

Após ser exposto durante 30 dias na bancada no ambiente externo, o módulo 1 apresentou aumento na potência máxima ( $P_{máx}$ ), na tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), na tensão máxima ( $V_{máx}$ ), no fator de preenchimento (FF), na eficiência ( $\eta$ ) e na resistência em paralelo ( $R_{paralelo}$ ).

Essas alterações podem ser explicadas pelo efeito conhecido como “absorção de luz” ou “imersão de luz” que ocorre quando a célula solar é exposta à radiação solar pela primeira vez por um determinado período, resultando em um aumento na eficiência de conversão de energia devido a um rearranjo da estrutura da célula OPV e reduzindo a densidade de armadilhas de portadores de carga e, conseqüentemente, otimizando a transferência de carga entre as moléculas (Kusumi e outros, 2017; Symonowicz e outros, 2018; Luke e outros., 2021).

No entanto, foi observado, uma redução na corrente de curto-circuito ( $I_{sc}$ ), na corrente máxima ( $I_{máx}$ ) e na resistência em série ( $R_{série}$ ) do módulo fotovoltaico OPV.

O módulo 2, exposto durante 60 dias, apresentou redução na potência máxima ( $P_{máx}$ ) de 1%, na corrente de curto-circuito ( $I_{sc}$ ) de 6%, na corrente máxima ( $I_{máx}$ ) de 13%, na eficiência ( $\eta$ ) de 1% e na resistência em série ( $R_{série}$ ) de 16%. Por outro lado, houve um aumento na tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) de 3%, na tensão máxima ( $V_{máx}$ ) de 13%, no fator de preenchimento (FF) de 10% enquanto, não houve mudança na resistência em paralelo ( $R_{paralelo}$ ).

Essas alterações, em comparação ao módulo expostos durante 30 dias, pode ser observado que houve uma estabilização na estrutura interna do módulo fotovoltaico OPV promovida após a “absorção de luz” ou “imersão de luz”. Resultados semelhante foram encontrados por Lim e outros (2015) e Al-Ahmad e outros (2022).

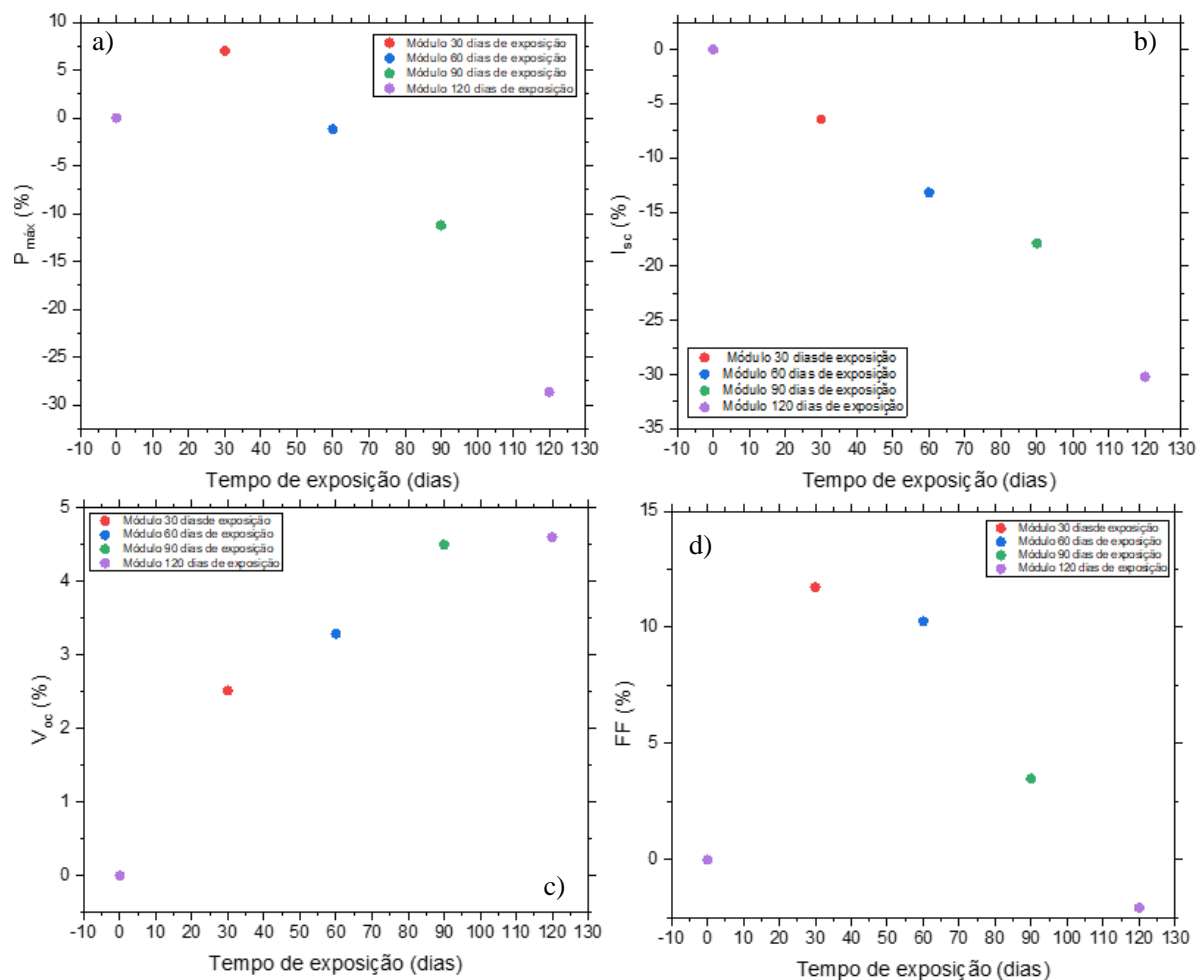
O módulo 3, exposto durante 90 dias, apresentou redução na potência máxima ( $P_{máx}$ ) de 11%, na corrente de curto-circuito ( $I_{sc}$ ) de 17%, na corrente máxima ( $I_{máx}$ ) de 20%, na eficiência ( $\eta$ ) de 11% e na resistência em paralelo ( $R_{paralelo}$ ) de 8%. Em contrapartida, houve um aumento na tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) de 3%, na tensão máxima ( $V_{máx}$ ) de 11%, no fator de preenchimento (FF) de 3% e na resistência em série ( $R_{série}$ ) de 6%. Essas alterações, em

comparação aos módulos 30 e 60 dias de exposição, indicam que o módulo deu início ao processo de degradação interna (Krebs e outros, 2004).

O módulo 4, exposto durante 120 dias, apresentou redução significativa da potência máxima ( $P_{\text{máx}}$ ) de 29%, na corrente de curto-circuito ( $I_{\text{sc}}$ ) de 30%, na corrente máxima ( $I_{\text{máx}}$ ) de 38%, no fator de preenchimento (FF) de 2%, na eficiência ( $\eta$ ) de 28% e na resistência em paralelo ( $R_{\text{paralelo}}$ ) de 40%. Em contrapartida, houve um aumento na tensão de circuito aberto ( $V_{\text{oc}}$ ) de 4%, na tensão máxima ( $V_{\text{máx}}$ ) de 14% e na resistência em série ( $R_{\text{série}}$ ) de 19%. Essas alterações, em comparação aos módulos de 30, 60 e 90 dias de exposição, indica que o módulo de 120 dias de exposição apresentou degradação maior pela exposição aos raios ultravioletas e temperaturas elevadas.

A Figura 25 apresenta as alterações ocorridas nos parâmetros de extraídos das curvas I-V em função do tempo de exposição dos módulos OPV, descritas acima.

Figura 25 – Parâmetros extraídos das curvas I-V em função do tempo de exposição da OPV



Fonte: Elaboração própria.

A partir da análise das Figuras 25b e 25d, observa-se que nos primeiros meses a variação foi positiva e reduzindo a corrente de curto-circuito ( $I_{sc}$ ) e o fator de preenchimento (FF) de forma linear nos meses subsequentes devido à irradiância solar e temperatura causando um aumento de resistência em série ( $R_{série}$ ). Essa redução pode estar relacionada à taxa de transporte de portadores de carga dentro da camada ativa P3HT:PCBM<sup>21</sup>.

As reduções no fator de preenchimento (FF) e na resistência em paralelo ( $R_{paralelo}$ ) de módulos fotovoltaicos OPV podem estar relacionados a problemas de impressão que se alargaram com a passagem de corrente elétrica. A dopagem do polímero, originada pela oxidação, resulta em um aumento na concentração de lacunas, o que cria defeitos internos tais como estados de armadilhas mais profundas (Schafferhans e outros, 2010; Seemann e outros, 2011). Esses estados de armadilha também limitam a condutividade elétrica, e por sua vez, diminui a densidade de corrente de curto-circuito ( $I_{sc}$ ).

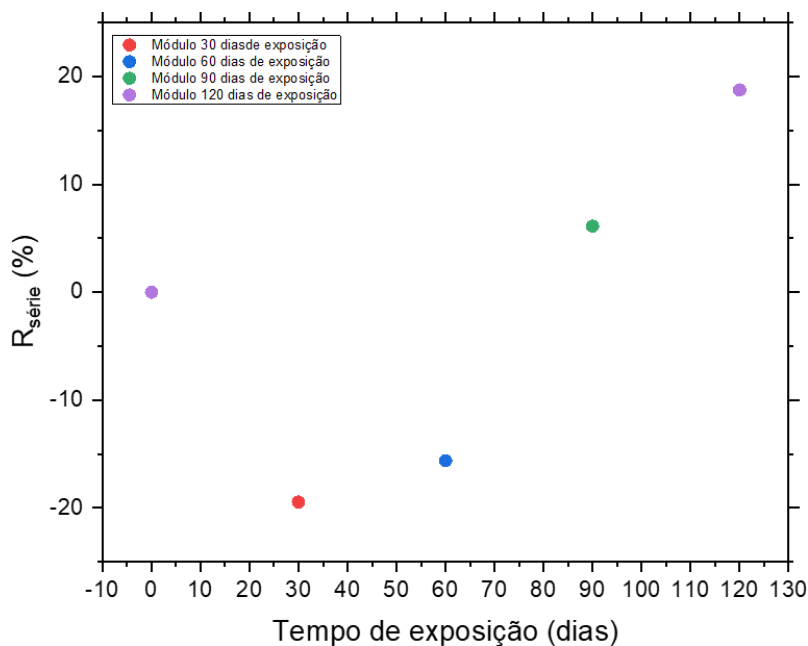
Em resumo, os efeitos apresentados são principalmente em função da exposição a radiação solar que causa mudanças na morfologia interna, causadas pela aglomeração do fulereno. Além disso, a literatura também apresenta alguns trabalhos que sugerem que essa redução pode estar relacionada à degradação da camada ativa causada pela exposição do módulo OPV à radiação ultravioleta e temperatura elevada (Lim e outros, 2015).

A Figura 26 apresenta o valor das resistências em série extraídos dos dados das curvas I-V em função do tempo de exposição dos módulos OPV.

Figura 26 – Resistências em série extraídos das curvas I-V em função do tempo de exposição da OPV

---

<sup>21</sup> P3HT:PCBM → poli(3-exiltiofeno-2,5-dil) dopado com [6,6] fenil C<sub>61</sub> ácido butírico éster metílico



Fonte: Elaboração própria.

Pode ser observado na Figura 26 que, ao expor o módulo por 30 dias, sua resistência em série ( $R_{série}$ ) diminuiu aproximadamente em 19% em relação à medição inicial. Para o módulo exposto durante 60 dias, sua resistência em série ( $R_{série}$ ) reduziu aproximadamente em 16% em relação à medição inicial. Enquanto, para os módulos expostos durante 90 e 120 dias, suas resistências em série ( $R_{série}$ ) aumentaram aproximadamente em 6% e 19%, respectivamente, em relação às suas medições iniciais.

Estudos realizados por meio de medições de capacitância-tensão (C-V) demonstraram que o aumento rápido da resistência em série em relação ao tempo de degradação pode estar relacionado a uma camada isolante que é criada entre a camada ativa e o eletrodo, tornando a resistividade do módulo OPV maior (Yang e outros, 2010). Esse tipo de efeito está relacionado à degradação dos materiais que compõem o eletrodo de prata, que são altamente reativos ao oxigênio devido à sua baixa função de trabalho, e menos suscetíveis que o eletrodo de alumínio em módulos OPV que são utilizadas em estrutura regular.

Por outro lado, um estudo realizado por Kawano e colaboradores (2009) utilizando um módulo OPV com camada ativa de MDMO-PPV:PCBM<sup>22</sup> demonstrou que o aumento da

---

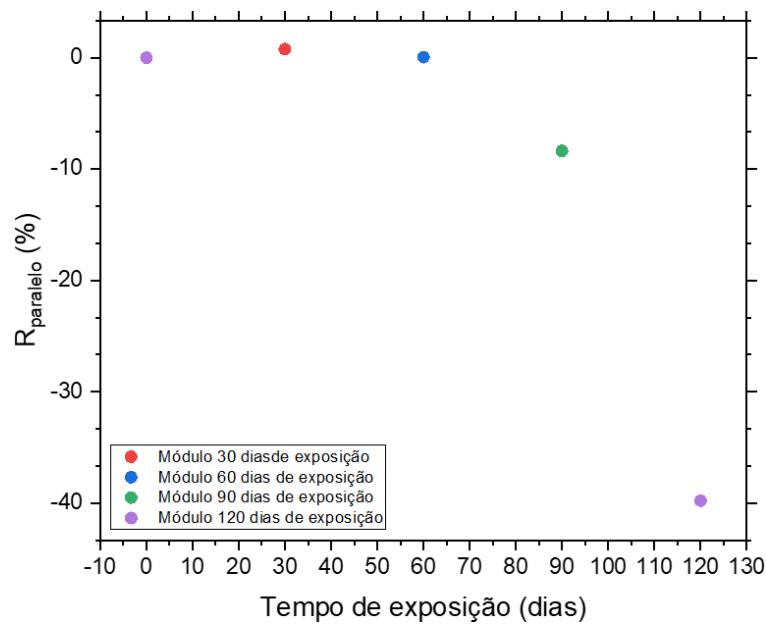
<sup>22</sup>MDMO-PPV:PCBM → poli[2-metóxi-5(30,70-dimetil-octiloxi)]-1,4-fenileno vinileno dopado com [6,6] fenil C<sub>61</sub> ácido butírico éster metílico

resistência em série está relacionado à degradação do PEDOT:PSS<sup>23</sup> e que a mobilidade de carga não sofreu alterações.

A Figura 27 apresenta os valores obtidos para a resistência em paralelo ( $R_{\text{paralelo}}$ ) em função do tempo de exposição à luz solar. Percebe-se que, ao contrário da resistência série ( $R_{\text{série}}$ ), a  $R_{\text{paralelo}}$  não sofreu alteração durante a exposição por 60 dias. Já para os módulos expostos durante 90 e 120 dias, suas  $R_{\text{paralelo}}$  diminuíram em aproximadamente 9% e 40%, respectivamente.

A Figura 27 demonstra a tendência do aumento da resistência em paralelo com o tempo de exposição, e, portanto, com o aumento da fotodegradação.

Figura 27 – Resistências paralelo extraídos das curvas I-V em função do tempo de exposição da OPV



Fonte: Elaboração própria.

Esses resultados mostraram que a redução da  $R_{\text{paralelo}}$  e aumento da  $R_{\text{série}}$  são responsáveis pela redução da corrente de curto-circuito ( $I_{\text{sc}}$ ) e pelo fator de preenchimento (FF), conforme é apresentado na Figura 25b e 25d. Vale ressaltar que um valor alto para FF é esperado quando o módulo fotovoltaico OPV possui tanto uma  $R_{\text{série}}$  baixa quanto uma  $R_{\text{paralelo}}$  alta (Voroshazi e outros, 2011).

<sup>23</sup> PEDOT:PSS → poli[3,4-etilenodioxítiofeno] dopado com poli [4-sulfonato de estireno]

Em resumo, os módulos OPV passam por três estágios distintos como pode ser identificado na Figura 24, a partir das curvas I-V. No primeiro estágio, ocorre um ganho moderado de potência nos primeiros 30 dias de exposições, podendo ser atribuído a redução da recombinação assistida por armadilhas e mudanças na morfologia.

No segundo estágio, de 30 a 60 dias de exposição, há uma degradação gradual na potência máxima, mas os parâmetros elétricos e óticos retornam aos valores iniciais. No terceiro estágio, de 90 a 120 dias de exposição, a degradação na potência máxima é significativa, com uma queda de 29% após 120 dias.

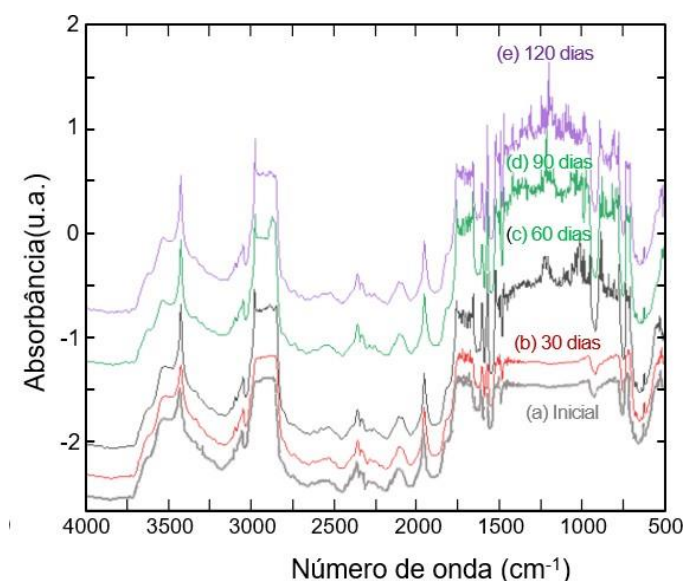
Os módulos nesse estágio apresentam eficiências reduzidas nas faixas de 2 a 3%. O aumento na resistência em série ( $R_{série}$ ) e a redução na resistência em paralelo ( $R_{paralelo}$ ) corroboram para estas reduções de eficiência ao longo do período estudado.

## 5.2. Análise das propriedades óticas da célula solar orgânica

Para investigar a natureza molecular e quaisquer mudanças na estrutura química e nas ligações da camada orgânica, a técnica de FTIR foi utilizada para avaliar o material. A Figura 29 resume os resultados, mostrando o FTIR (absorbância) em função do comprimento de onda para o conjunto de camadas ativas inicial e expostas dos módulos OPV.

Na Figura 28, é mostrado a absorbância dos módulos de 30, 90 e 120 dias em exposição, bem como do módulo inicial que serviu para a caracterização físico-química.

Figura 28 – Espectro de absorção das amostras de célula solar orgânica no ensaio de FTIR



Fonte: Elaboração própria.

A mudança mais evidente ocorre nas regiões do infravermelho próximo, especificamente na faixa entre 750 nm e 1500 nm. Novamente, a camada permanece estável ao longo do período de exposição de 30 dias. As alterações começam a ocorrer após 60 dias e se tornam evidentes após 90 dias. A aparência e os deslocamentos para comprimentos de onda menores desses picos estão associados à quebra de ligações C-H e O-H no PCBM, alterando a natureza eletrônica do material orgânico (Alkhazaili e outros, 2015; Jiang e outros, 2018). Dado que a composição do polímero doador não é conhecida, não é possível tirar conclusões adicionais. A degradação não é catastrófica, e o módulo continua operando, porém com cerca de 30% de perda de potência.

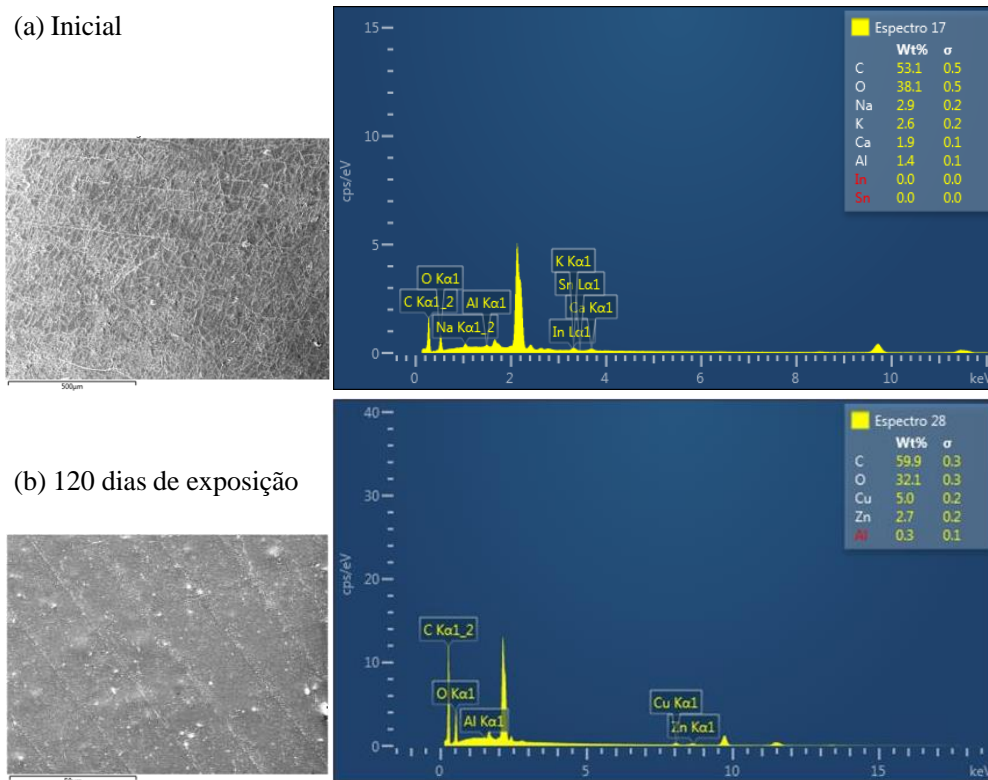
Observando a Figura 28 e comparando com a Tabela 3, podemos analisar as mudanças em algumas bandas características da célula solar orgânica. O módulo com 30 dias de exposição apresentou variação em relação ao módulo de referência, nas bandas de 2966 referente ao estiramento assimétrico de C-H em  $\text{CH}_3$ , de 2928 referente ao estiramento assimétrico de C-H em  $\text{CH}_2$ , de 2882 referente ao estiramento de C-H de aldeído, de 2872 referente ao estiramento simétrico e assimétrico de  $\text{CH}_2$ , de 1362 referente ao estiramento de C-O. Já a região correspondente a 1298-975 é uma região que se refere ao dobramento do plano de ligações C-H, sendo a banda de 975 referente à deformação fora do plano de C-H, conforme foi encontrado nos resultados de Chan e outros (2011), Chozhan e outros (2007) e Sabu e outros (2020).

Na Figura 28, é possível observar uma curva que corresponde a uma exposição de 30 dias no espectro de absorvância. Nessa curva, há uma alteração na região do infravermelho próximo (NIR – Near Infrared, do inglês), mais especificamente entre a banda de 750-1500 nm. Essa alteração pode ser influenciada por diversos fatores, dentre eles a estrutura molecular, que tem um efeito direto no espectro de absorção da molécula. As diferentes ligações químicas, como as ligações C-H, O-H, N-H e S-H, absorvem em diferentes regiões do espectro de infravermelho próximo. Além disso, a temperatura também pode afetar a posição e intensidade dos picos de absorção, podendo deslocá-los para comprimentos de onda mais curtos e diminuir sua intensidade. Por fim, outras espécies químicas presentes na amostra podem interferir no espectro de absorção, alterando a intensidade ou posição dos picos de absorção.

A morfologia e a composição elementar da camada ativa foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise semiquantitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os resultados são mostrados para o caso inicial módulo 5 que foi destruído inicialmente e para o módulo 4 (exposto por 120 dias) nas Figuras 29a e 29b, respectivamente. As morfologias para a camada ativa até 60 dias de exposição foram quase idênticas às do módulo 5 que não foi exposto a radiação luminosa.

O EDS mostra uma composição elementar esperada principalmente de carbono (C) e oxigênio (O), com baixos níveis de contaminantes de sódio (Na), cálcio (Ca) e potássio (K), como visto na Figura 29a. No entanto, em exposições mais longas, são observadas diferenças. Na Figura 30b, são mostradas partículas de tamanho micrométrico, com baixos níveis de cobre (Cu) e zinco (Zn). A camada também foi examinada em corte transversal, e os mesmos níveis dessas duas impurezas metálicas foram encontrados. As origens não são certas, uma vez que esses elementos não fazem parte da composição de nenhuma camada.

Figura 29 - microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise semiquantitativa da espectroscopia de energia de dispersão (EDS) na camada fotoativa orgânica: (a) Inicial, sem condição de degradação; (b) após 120 dias de exposição, degradado



Fonte: Elaboração própria.

É possível, que Cobre (Cu) e Zinco (Zn), estejam presentes na fita adesiva do barramento e no material da soldagem, colocados após o encapsulamento. A operação em temperaturas mais altas podem ser responsáveis pela difusão das partículas através da camada ativa. Isso também pode explicar a detecção de baixos níveis de alumínio (Al). Alternativamente, esses metais podem ser componentes do adesivo ou do condutor transparente

e terem migrado através de fissuras nas camadas da célula solar devido às diferenças na expansão térmica entre o óxido condutor transparente e a camada adesiva. Isso requer investigações adicionais para determinar a origem desses componentes metálicos.

Os resultados apresentados mostraram que os módulos fotovoltaicos OPV expostos a irradiância solar sofrem alteração nos seus parâmetros elétricos, óticos e morfológicos. Essas alterações dependem do tempo de exposição, sendo que a exposição prolongada às condições climáticas pode levar à degradação do módulo fotovoltaico OPV.

A degradação das moléculas orgânicas pode ser causada pela radiação UV, que pode causar a quebra de ligações moleculares e a formação de radicais livres. Os radicais livres podem atacar as moléculas orgânicas, causando sua quebra e degradação. O calor e o oxigênio também podem acelerar a degradação das moléculas orgânicas. Esses defeitos na estrutura molecular podem fornecer locais para que os portadores de carga se recombinem, o que reduz a quantidade de corrente e tensão da célula solar.

### 5.3. CONCLUSÃO

A aplicação de módulos fotovoltaicos OPV em janelas e fachadas de edifícios representa um avanço significativo no campo da energia sustentável e design arquitetônico. Essa tecnologia inovadora permite a integração perfeita de elementos em estruturas urbanas, transformando superfícies antes passivas em fontes ativas de geração de energia. Além de sua alta flexibilidade e adaptabilidade a diferentes formas e tamanhos, os módulos fotovoltaicos OPV oferecem uma estética atraente, conferindo uma aparência moderna e ecoconsciente aos edifícios.

Considerando isso, podemos concluir que o estudo da degradação de módulos fotovoltaicos OPV é de extrema importância para o avanço e aperfeiçoamento dessa tecnologia. Ao compreendermos melhor as propriedades físico-químicas dos módulos fotovoltaicos OPV, poderemos identificar os principais fatores que contribuem para a degradação desses dispositivos e, assim, desenvolver estratégias eficazes para mitigar tais problemas.

Os resultados obtidos nessa pesquisa evidenciam os efeitos que esses módulos fotovoltaicos OPV podem sofrer ao longo do tempo em exposição prolongada. Isso ressalta a necessidade de aprimorar a estabilidade e a durabilidade desses dispositivos, visando aumentar sua eficiência e permitir sua aplicação em larga escala.

Além disso, a compreensão dos mecanismos de degradação dos módulos fotovoltaicos OPV estudados que estavam em circuito aberto, possibilita o desenvolvimento de materiais mais resistentes e de métodos de encapsulamento mais eficientes, com o objetivo de prolongar a vida útil desses dispositivos. Dessa forma, é crucial investir em pesquisas e estudos que abordem a degradação dos módulos fotovoltaicos OPV, a fim de expandir o conhecimento nessa área e impulsionar o avanço tecnológico.

Além disso, os resultados apresentados mostraram que os módulos fotovoltaicos OPV expostos a irradiância solar sofrem alteração nos seus parâmetros elétricos, óticos e morfológicos. Essas alterações dependem do tempo de exposição, sendo que a exposição prolongada e as condições climáticas podem levar à degradação do módulo fotovoltaico OPV devido a mudanças morfológicas dos mesmos.

Durante o período que abrangeu exposições de 30, 60, 90 e 120 dias, foi observado alterações nos parâmetros elétricos e morfológicos dos módulos fotovoltaicos OPV.

As análises realizadas sobre os parâmetros elétricos, podemos concluir que os módulos fotovoltaicos OPV passam por três estágios distintos, conforme mostrado na Figura 24 pelas curvas I-V.

No primeiro estágio, observa-se um ganho moderado de potência nos primeiros 30 dias de exposição, atribuível à redução da recombinação assistida por armadilhas e mudanças na morfologia. No segundo estágio, que vai de 30 a 60 dias de exposição, ocorre uma degradação gradual na potência máxima, mas os parâmetros elétricos e óticos retornam aos valores iniciais.

O terceiro estágio, entre 90 e 120 dias de exposição, é caracterizado por uma degradação significativa na potência máxima, com uma queda de 29% após 120 dias. Nesse estágio, os módulos apresentam eficiências reduzidas na faixa de 2 a 3%. O aumento na resistência em série ( $R_{série}$ ) e a redução na resistência em paralelo ( $R_{paralelo}$ ) contribuem para essas reduções de eficiência ao longo do período estudado.

Sobre as análises realizadas sobre a morfologia dos módulos fotovoltaicos, podemos concluir que uma composição elementar é esperada, principalmente de carbono (C) e oxigênio (O), com baixos níveis de contaminantes como sódio (Na), cálcio (Ca) e potássio (K), conforme mostrado na Figura 30a.

Entretanto, exposições mais longas revelam diferenças. Na Figura 30b, são apresentadas partículas de tamanho micrométrico com baixos níveis de cobre (Cu) e zinco (Zn). Ao examinar a camada em corte transversal, foram encontrados os mesmos níveis dessas impurezas metálicas.

A origem não é clara, já que esses elementos não fazem parte da composição da camada. É possível que o cobre (Cu) e o zinco (Zn) estejam presentes na fita adesiva do barramento e no material de soldagem, aplicados após o encapsulamento. A operação em temperaturas mais altas podem ser responsáveis pela difusão das partículas através da camada ativa, explicando também a detecção de baixos níveis de alumínio (Al).

Alternativamente, esses metais podem ser componentes do adesivo ou do condutor transparente e terem migrado através de fissuras nas camadas da célula solar devido às diferenças na expansão térmica entre o óxido condutor transparente e a camada adesiva. Investigações adicionais são necessárias para determinar a origem desses componentes metálicos.

Assim, este estudo não apenas contribui para o avanço científico no campo da energia solar, mas também para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis e ecologicamente corretas. Ao superar os desafios relacionados à degradação dos módulos fotovoltaicos orgânicos, estaremos mais próximos de uma sociedade baseada em fontes renováveis de energia, o que promoverá a redução das emissões de gases de efeito estufa e uma utilização mais eficiente dos recursos naturais.

Portanto, é essencial que pesquisas futuras continuem investigando a degradação dos módulos fotovoltaicos orgânicos, expandindo ainda mais o conhecimento nessa área e impulsionando a evolução tecnológica desses dispositivos. Somente por meio de estudos aprofundados e da colaboração entre cientistas, engenheiros e indústrias será possível superar os desafios e aproveitar todo o potencial dos módulos fotovoltaicos OPV como uma alternativa sustentável e promissora no campo da energia solar.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABSOLAR. **Geração solar no Brasil atinge 14 GW , potência equivalente à usina de Itaipu.** Disponível em: <<https://www.absolar.org.br/noticia/geracao-solar-no-brasil-atinge-14-gw-potencia-equivalente-a-usina-de-itaipu/>>.

AL-AHMAD, A. et al. The Role of the Electron Transport Layer in the Degradation of Organic Photovoltaic Cells. **Coatings**, v. 12, n. 8, 1 ago. 2022.

ALKHAZAILI, A. et al. Reliability of thin films: Experimental study on mechanical and thermal behavior of indium tin oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **Microelectronics Reliability**, v. 55, n. 3–4, p. 538–546, 1 fev. 2015.

ARAÚJO, F. L. **Estudo das propriedades de transporte e recombinação de cargas em células solares orgânicas: efeitos de aditivo e de degradação.** Tese—[s.l.] Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

AWARTANI, O. et al. Correlating stiffness, ductility, and morphology of polymer:Fullerene films for solar cell applications. **Advanced Energy Materials**, v. 3, n. 3, p. 399–406, mar. 2013.

AYGÜL, U. et al. Energy level alignment of a P3HT/fullerene blend during the initial steps of degradation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 10, p. 4992–4998, 14 mar. 2013.

BAKR, N. A. et al. Determination of the optical parameters of a-Si:H thin films deposited by hot wire-chemical vapour deposition technique using transmission spectrum only. **Pramana - Journal of Physics**, v. 76, n. 3, p. 519–531, 2011.

BHATTACHARYA, J. et al. Pathway for recovery of photo-degraded polymer solar cells by post degradation thermal anneal. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 164, p. 70–79, 1 maio 2017.

BLOM, P. W. M. et al. Device physics of polymer:Fullerene bulk heterojunction solar cells. **Advanced Materials**, v. 19, n. 12, p. 1551–1566, 2007a.

BLOM, P. W. M. et al. Device physics of polymer:Fullerene bulk heterojunction solar cells. **Advanced Materials**, v. 19, n. 12, p. 1551–1566, 18 jun. 2007b.

BRUNER, C. et al. Molecular intercalation and cohesion of organic bulk heterojunction photovoltaic devices. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 22, p. 2863–2871, 13 jun. 2013.

BRÜTTING, W.; ADACHI, C. **Physics of Organic Semiconductors.** 2nd. ed. [s.l.] WILEEY-VCH, 2012.

BÜHLER, A. J.; GABE, I. J.; SANTOS, F. H. DOS. **UMA REVISÃO SOBRE AS TECNOLOGIAS FOTOVOLTAICAS ATUAIS**. Gramado: [s.n.].

CALLISTER, W. D. JR.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. [s.l: s.n.]. v. 8

CAO, H. et al. **Recent progress in degradation and stabilization of organic solar cells**. *Journal of Power Sources* Elsevier, , 15 out. 2014.

CHAMBON, S. et al. Photo- and thermo-oxidation of poly(p-phenylene-vinylene) and phenylene-vinylene oligomer. *Polymer Degradation and Stability*, v. 96, n. 6, p. 1149–1158, 2011.

CHAN, M. L. et al. Interfacial bonding characteristic of nanoclay/polymer composites. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 2, p. 860–864, 1 nov. 2011.

CHENG, P.; ZHAN, X. **Stability of organic solar cells: Challenges and strategies**. *Chemical Society Reviews* Royal Society of Chemistry, , 7 maio 2016.

CHIU, M. Y. et al. Simultaneous use of small- and wide-angle X-ray techniques to analyze nanometerscale phase separation in polymer heterojunction solar cells. *Advanced Materials*, v. 20, n. 13, p. 2573–2578, 2 jul. 2008.

CHOZHAN, C. K. et al. Thermo mechanical behaviour of unsaturated polyester toughened epoxy-clay hybrid nanocomposites. *Journal of Polymer Research*, v. 14, n. 4, p. 319–328, ago. 2007.

CLARKE, T. M.; DURRANT, J. R. Charge photogeneration in organic solar cells. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 11, p. 6736–6767, 10 nov. 2010.

COLLINI, E.; SCHOLE, G. D. Coherent Intrachain Energy Migration in a Conjugated Polymer at Room Temperature. n. January, p. 369–373, 2009.

CÓRCOLES, L. et al. Wavelength influence on the photodegradation of P3HT:PCBM organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 141, p. 423–428, 2 jul. 2015.

COSTA, S. C. S. **ESTUDO ABRANGENTE DO EFEITO DA SUJIDADE NO DESEMPENHO DE MÓDULOS E SISTEMAS FOTOVOLTAICOS**. Belo Horizonte: PUC Minas, 2018.

CREDGINGTON, D.; DURRANT, J. R. Insights from transient optoelectronic analyses on the open-circuit voltage of organic solar cells. *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 3, n. 11, p. 1465–1478, 7 jun. 2012.

DAVIS, R. J.; PEMBERTON, J. E. Surface Raman spectroscopy of the interface of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum with Mg. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 29, p. 10009–10014, 2009.

DE BETTIGNIES, R. et al. Accelerated lifetime measurements of P3HT:PCBM solar cells. **Synthetic Metals**, v. 156, n. 7–8, p. 510–513, 2006.

DE JONG, M. P.; VAN IJZENDOORN, L. J.; DE VOIGT, M. J. A. Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 14, p. 2255–2257, 2 out. 2000.

DEIBE, C.; STROBE, T.; DYAKONOV, V. Role of the charge transfer state in organic donor-acceptor solar cells. **Advanced Materials**, v. 22, n. 37, p. 4097–4111, 1 out. 2010.

DEIBEL, C.; DYAKONOV, V. Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. **Reports on Progress in Physics**, v. 73, n. 9, set. 2010.

DESCHLER, F. et al. The effect of ageing on exciton dynamics, charge separation, and recombination in P3HT/PCBM photovoltaic blends. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 7, p. 1461–1469, 10 abr. 2012.

DIMITROV, S. D. et al. On the energetic dependence of charge separation in low-band-gap polymer/fullerene blends. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 44, p. 18189–18192, 7 nov. 2012.

DISTLER, A. et al. Effect of PCBM on the photodegradation kinetics of polymers for organic photovoltaics. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 22, p. 4397–4405, 27 nov. 2012.

DOMÍNGUEZ, I. F. et al. Unravelling the photodegradation mechanisms of a low bandgap polymer by combining experimental and modeling approaches. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 4, p. 2166–2176, 29 jan. 2015.

DOU, L. et al. **25th anniversary article: A decade of organic/polymeric photovoltaic research**. **Advanced Materials**, 10 dez. 2013.

DUPONT, S. R. et al. **Interlayer adhesion in roll-to-roll processed flexible inverted polymer solar cells**. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **Anais...** fev. 2012.

ECKER, B. et al. Degradation effects related to the hole transport layer in organic solar cells. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 14, p. 2705–2711, 22 jul. 2011.

ELUMALAI, N. K. et al. Enhancing the stability of polymer solar cells by improving the conductivity of the nanostructured MoO<sub>3</sub> hole-transport layer. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 18, p. 6831–6841, 14 maio 2013.

FACCHETTI, A. **Polymer donor-polymer acceptor (all-polymer) solar cells**. **Materials Today**, abr. 2013.

FERON, K. et al. Spatially resolved photocurrent measurements of organic solar cells: Tracking water ingress at edges and pinholes. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 109, p. 169–177, 2013.

GAO, F.; INGANÄS, O. Charge generation in polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 38, p. 20291–20304, 10 set. 2014.

GLATTHAAR, M. et al. Efficiency limiting factors of organic bulk heterojunction solar cells identified by electrical impedance spectroscopy. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 5, p. 390–393, 6 mar. 2007.

GLEN, T. S. et al. Grain size dependence of degradation of aluminium/calcium cathodes in organic solar cells following exposure to humid air. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 140, p. 25–32, 1 set. 2015.

GROSSIORD, N. et al. Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices. **Organic Electronics**, v. 13, n. 3, p. 432–456, 2012a.

GROSSIORD, N. et al. **Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices. Organic Electronics** Elsevier B.V., , 2012b.

HABIB, K.; HUSAIN, A.; AL-HAZZA, A. Degradation/oxidation susceptibility of organic photovoltaic cells in aqueous solutions. **Review of Scientific Instruments**, v. 86, n. 12, 1 dez. 2015.

HALLS, J. J. M. et al. Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C60 heterojunction photovoltaic cell. **Applied Physics Letters**, v. 68, n. 22, p. 3120–3122, 1996.

HAMILTON, R. et al. Recombination in annealed and nonannealed polythiophene/fullerene solar cells: Transient photovoltage studies versus numerical modeling. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 9, p. 1432–1436, 6 maio 2010.

HARUK, A. M.; MATIVETSKY, J. M. Supramolecular approaches to nanoscale morphological control in organic solar cells. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 6, p. 13381–13406, 2015.

IEA. World Energy Outlook 2021. p. 386, 2021.

IRENA. **RENEWABLE CAPACITY STATISTICS 2023**. [s.l: s.n.].

ISLAM, M. A. et al. **Assessing the Impact of Spectral Irradiance on the Performance of Different Photovoltaic Technologies**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <[www.intechopen.com](http://www.intechopen.com)>.

JEON, I. I.; MATSUO, Y. Vertical phase separation and light-soaking effect improvements by photoactive layer spin coating initiation time control in air-processed inverted organic solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 140, p. 335–343, 1 set. 2015.

JEON, S. O.; LEE, J. Y. Improved lifetime in organic solar cells using a bilayer cathode of organic interlayer/Al. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 101, p. 160–165, jun. 2012.

JERANKO, T. et al. Patterns of efficiency and degradation of composite polymer solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 83, n. 2–3, p. 247–262, 15 jun. 2004.

JIANG, Z. et al. Light-soaking free organic photovoltaic devices with sol-gel deposited ZnO and AZO electron transport layers. **RSC Advances**, v. 8, n. 64, p. 36542–36548, 2018.

JØRGENSEN, M. et al. **Stability of polymer solar cells**. **Advanced Materials**, 2 fev. 2012.

JÚNIOR, A. D. S. **APLICAÇÃO DA CLASSIFICAÇÃO DE KÖPPEN PARA O ZONEAMENTO CLIMÁTICO DO ESTADO DE MINAS GERAIS**. [s.l: s.n.].

JUNIOR, O. D. L. **Células Solares Orgânicas Em Geometria Bicamada : Influência Da Morfologia Da Camada Polimérica Na Eficiência Do Dispositivo**. [s.l: s.n.].

KARAKAWA, M. et al. Factors contributing to degradation of organic photovoltaic cells. **Organic Electronics**, v. 76, 1 jan. 2020.

KAWANO, K. et al. Degradation of organic solar cells due to air exposure. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 20, p. 3520–3530, 15 dez. 2006.

KAWANO, K.; ADACHI, C. H. Evaluating carrier accumulation in degraded bulk heterojunction organic solar cells by a Thermally stimulated current technique. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 24, p. 3934–3940, 23 dez. 2009.

KESTERS, J. et al. Enhanced organic solar cell stability by polymer (PCPDTBT) side chain functionalization. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 4, p. 1332–1341, 24 fev. 2015.

KIM, J. et al. **Light-soaking issue in polymer solar cells: Photoinduced energy level alignment at the sol-gel processed metal oxide and indium tin oxide interface**. *Journal of Applied Physics*. **Anais...** 1 jun. 2012.

KIM, Y. et al. A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells. **Nature Materials**, v. 5, n. 3, p. 197–203, 17 mar. 2006.

KOSTER, L. J. A.; MIHAILETCHI, V. D.; BLOM, P. W. M. Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 9, 27 fev. 2006.

KOTTEK, M. et al. World map of the Köppen-Geiger climate classification updated. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 15, n. 3, p. 259–263, 2006.

KREBS, F. C. et al. Production of large-area polymer solar cells by industrial silk screen printing, lifetime considerations and lamination with polyethyleneterephthalate. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 83, n. 2–3, p. 293–300, 15 jun. 2004.

KUMAR, A. et al. Origin of radiation-induced degradation in polymer solar cells. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 16, p. 2729–2736, 23 ago. 2010.

KUSUMI, T. et al. Mechanism of Light-Soaking Effect in Inverted Polymer Solar Cells with Open-Circuit Voltage Increase. **ACS Omega**, v. 2, n. 4, p. 1617–1624, 30 abr. 2017.

LAKHWANI, G.; RAO, A.; FRIEND, R. H. Bimolecular recombination in organic photovoltaics. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 65, p. 557–581, 2014.

LATTANTE, S. **Electron and hole transport layers: Their use in inverted bulk heterojunction polymer solar cells**. **Electronics (Switzerland)**MDPI AG, , 6 mar. 2014.

LENES, M. et al. Thickness dependence of the efficiency of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 24, 12 jun. 2006.

LI, Y. et al. Recent Progress in Organic Solar Cells: A Review on Materials from Acceptor to Donor. **Molecules**, v. 27, n. 6, 1 mar. 2022.

LIM, F. J.; KRISHNAMOORTHY, A.; HO, G. W. Device Stability and Light-Soaking Characteristics of High-Efficiency Benzodithiophene-Thienothiophene Copolymer-Based Inverted Organic Solar Cells with F-TiO<sub>x</sub> Electron-Transport Layer. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 22, p. 12119–12127, 10 jun. 2015.

LLOYD, M. T. et al. **Impact of Contact Evolution on the Shelf Life of Organic Solar Cells**. [s.l: s.n.].

LLOYD, M. T. et al. Influence of the hole-transport layer on the initial behavior and lifetime of inverted organic photovoltaics. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 5, p. 1382–1388, maio 2011.

LU, L. et al. Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 23, p. 12666–12731, 2015.

LUKE, J. et al. A Commercial Benchmark: Light-Soaking Free, Fully Scalable, Large-Area Organic Solar Cells for Low-Light Applications. **Advanced Energy Materials**, v. 11, n. 9, 1 mar. 2021.

MACKENZIE, R. C. I. et al. Modeling nongeminate recombination in P3HT:PCBM solar cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 19, p. 9806–9813, 19 maio 2011.

MADOGNI, V. I. et al. Comparison of degradation mechanisms in organic photovoltaic devices upon exposure to a temperate and a subequatorial climate. **Chemical Physics Letters**, v. 640, p. 201–214, 1 nov. 2015.

MADSEN, M. V. et al. Concentrated light for accelerated photo degradation of polymer materials. **Advanced Energy Materials**, v. 3, n. 4, p. 424–427, abr. 2013.

MAISONPIERRE, P. C. et al. Angiopoietin-2, a natural antagonist for Tie2 that disrupts in vivo angiogenesis. **Science**, v. 277, n. 5322, p. 55–60, 1997.

MANCEAU, M. et al. The mechanism of photo- and thermooxidation of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) reconsidered. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 6, p. 898–907, 2009.

MANDA, P. K.; DHAR, R.; DUTTA, S. Temperature dependent open circuit voltage variation of organic solar cells. **Springer Proceedings in Physics**, v. 215, p. 111–116, 2019.

MANDOC, M. M.; KOSTER, L. J. A.; BLOM, P. W. M. Optimum charge carrier mobility in organic solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 13, 2007.

MANOR, A.; KATZ, E. A. **Open-circuit voltage of organic photovoltaics: Implications of the generalized Einstein relation for disordered semiconductors**. Solar Energy Materials and Solar Cells. **Anais...** fev. 2012.

MATEKER, W. R. et al. Minimal long-term intrinsic degradation observed in a polymer solar cell illuminated in an oxygen-free environment. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 2, p. 404–407, 27 jan. 2015.

MATEKER, W. R.; MCGEHEE, M. D. Progress in Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability in Organic Photovoltaics. **Advanced Materials**, v. 29, n. 10, 2017.

MATTONI, G. The Concept System of an Organic Solar: A terminological resource for patent translators. v. 1, n. 1, p. 1–53, 2015.

MAYER, A. C. et al. **Polymer-based solar cells**. [s.l: s.n.].

MAYER, A. C. et al. Bimolecular crystals of fullerenes in conjugated polymers and the implications of molecular mixing for solar cells. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 8, p. 1173–1179, 2009.

MCCULLOUGH, R. D. The chemistry of conducting polythiophenes. **Advanced Materials**, v. 10, n. 2, p. 93–116, 1998.

MIRANDA, B. H. S. et al. Efficient fully roll-to-roll coated encapsulated organic solar module for indoor applications. **Solar Energy**, v. 220, p. 343–353, 15 maio 2021.

MOTAUNG, D. E.; MALGAS, G. F.; ARENDSE, C. J. Insights into the stability and thermal degradation of P3HT:C60 blended films for solar cell applications. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 14, p. 4942–4952, jul. 2011.

NATIONS. Energy Transition UN Report - Towards the achievement of SDG 7 Net-zero emissions. p. 157–166, 2018.

NEUGEBAUER, H. et al. Stability and photodegradation mechanisms of conjugated polymer/fullerene plastic solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 61, n. 1, p. 35–42, 2000.

NORRMAN, K. et al. Degradation patterns in water and oxygen of an inverted polymer solar cell. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 47, p. 16883–16892, 1 dez. 2010.

NREL. **New Design Strategy Pushes Organic Photovoltaics Past 18% Efficiency**. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/news/program/2021/new-design-strategy-increases-organic-pv-efficiency.html>>. Acesso em: 29 out. 2023.

NREL. **Best Research-Cell Efficiencies: Rev. 19-01-2022**. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>>. Acesso em: 14 fev. 2022.

NUNZI, J. M. Organic photovoltaic materials and devices. **Comptes Rendus Physique**, v. 3, n. 4, p. 523–542, 2002.

O'CONNOR, B. et al. Correlations between mechanical and electrical properties of polythiophenes. **ACS Nano**, v. 4, n. 12, p. 7538–7544, 28 dez. 2010.

OHKITA, H.; ITO, S. Exciton and Charge Dynamics in Polymer Solar Cells Studied by Transient Absorption Spectroscopy. **Technology**, p. 103–137, 2012.

ONINN. **Organic Solar Cell**. Disponível em: <<https://sunew.com.br/opv/>>. Acesso em: 29 jun. 2023.

PACIOS, R. et al. Effects of photo-oxidation on the performance of poly [2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene]:[6,6]-phenyl C 61-butyric acid methyl ester solar cells. **Advanced Functional Materials**, v. 16, n. 16, p. 2117–2126, 20 out. 2006a.

PACIOS, R. et al. Effects of photo-oxidation on the performance of poly [2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene]:[6,6]-phenyl C 61-butyric acid methyl ester solar cells. **Advanced Functional Materials**, v. 16, n. 16, p. 2117–2126, 20 out. 2006b.

PARNELL, A. J. et al. Physical mechanisms responsible for the water-induced degradation of PC61BM P3HT photovoltaic thin films. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 54, n. 2, p. 141–146, 15 jan. 2016.

PEEL, M. C.; FINLAYSON, B. L.; MCMAHON, T. A. Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. **Hydrology and Earth System Sciences**, v. 11, n. 5, p. 1633–1644, 2007.

PETERS, C. H. et al. The mechanism of burn-in loss in a high efficiency polymer solar cell. **Advanced Materials**, v. 24, n. 5, p. 663–668, 2012.

PHILIPOSE, M. et al. **BRIDGE The Large-Scale Activity-Recognition Systems Science and Engineering Research That Values the Planet The Promise of Synthetic Biology Agent-Based Modeling as a Decision-Making Tool Fuel Cells: Current Status and Future Challenges Organic Semiconductors for Low-Cost Solar Cells**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.nae.edu/TheBridge>>.

PIVRIKAS, A. et al. A review of charge transport and recombination in polymer/fullerene organic solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 15, n. 8, p. 677–696, dez. 2007.

RAFIQUE, S. et al. Layer by layer characterisation of the degradation process in PCDTBT:PC71BM based normal architecture polymer solar cells. **Organic Electronics**, v. 40, p. 65–74, 1 jan. 2017.

RAFIQUE, S. et al. **Fundamentals of bulk heterojunction organic solar cells: An overview of stability/degradation issues and strategies for improvement. Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 1 mar. 2018.

RAHMAN, E.; NOJEH, A. Semiconductor thermionics for next generation solar cells: photon enhanced or pure thermionic? **Nature Communications**, v. 12, n. 1, 1 dez. 2021.

REESE, M. O. et al. Photoinduced degradation of polymer and polymer-fullerene active layers: Experiment and theory. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 20, p. 3476–3483, 2010a.

REESE, M. O. et al. Photoinduced degradation of polymer and polymer-fullerene active layers: Experiment and theory. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 20, p. 3476–3483, 22 out. 2010b.

RIVATON, A. et al. Light-induced degradation of the active layer of polymer-based solar cells. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 3, p. 278–284, 2010.

ROLSTON, N. et al. Effect of heat, UV radiation, and moisture on the decohesion kinetics of inverted organic solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 170, p. 239–245, 1 out. 2017.

RONCALI, J. **Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications** Chem. Rev. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>.

RUPPERT, C.; ASLAN, O. B.; HEINZ, T. F. Optical properties and band gap of single- and few-layer MoTe<sub>2</sub> crystals. **Nano Letters**, v. 14, n. 11, p. 6231–6236, 12 nov. 2014.

SABU, M. et al. A novel analysis of the dielectric properties of hybrid epoxy composites. **Advanced Composites and Hybrid Materials**, p. 325–335, 2020.

SANTOS-CRUZ, J. et al. Dependence of electrical and optical properties of sol-gel prepared undoped cadmium oxide thin films on annealing temperature. **Thin Solid Films**, v. 493, n. 1–2, p. 83–87, 22 dez. 2005.

SARKAS, H. W. et al. **Enhanced Photooxidative Stability of Conjugated Polymers via C 60 Doping**. **J. Phys. Chem.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>.

SAVAGATRUP, S. et al. Mechanical properties of conjugated polymers and polymer-fullerene composites as a function of molecular structure. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 8, p. 1169–1181, 26 fev. 2014.

SCHAFFERHANS, J. et al. Oxygen doping of P3HT:PCBM blends: Influence on trap states, charge carrier mobility and solar cell performance. 25 ago. 2010.

SCHARBER, M. C.; SARICIFTCI, N. S. **Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells**. **Progress in Polymer Science**, dez. 2013.

SCHERF, U. et al. Exciton diffusion and dissociation in conjugated polymer/fullerene blends and heterostructures. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 59, n. 23, p. 15346–15351, 1999.

SCHROEDER, B. C. et al. Enhancing Fullerene-Based Solar Cell Lifetimes by Addition of a Fullerene Dumbbell. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 53, n. 47, p. 12870–12875, 1 nov. 2014.

SEEMANN, A. et al. Reversible and irreversible degradation of organic solar cell performance by oxygen. **Solar Energy**, v. 85, n. 6, p. 1238–1249, jun. 2011.

SHARMA, A. et al. Effect of indium and tin contamination on the efficiency and electronic properties of organic bulk hetero-junction solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 12, p. 3251–3255, dez. 2011.

SHARMA, A.; ANDERSSON, G.; LEWIS, D. A. Role of humidity on indium and tin migration in organic photovoltaic devices. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 10, p. 4381–4387, 14 mar. 2011.

SHROTRIYA, V. et al. Absorption spectra modification in poly(3-hexylthiophene):methanofullerene blend thin films. **Chemical Physics Letters**, v. 411, n. 1–3, p. 138–143, 5 ago. 2005.

SHUTTLE, C. G. et al. Experimental determination of the rate law for charge carrier decay in a polythiophene: Fullerene solar cell. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 9, 2008.

SILVA, J. C. M. **INFLUÊNCIA DA DEGRADAÇÃO POR TEMPERATURA NO DESEMPENHO DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS ORGÂNICAS**. [s.l.] CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS (CEFET), 2017a.

SILVA, J. C. M. **INFLUÊNCIA DA DEGRADAÇÃO POR TEMPERATURA NO DESEMPENHO DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS ORGÂNICAS**. Dissertação—Belo Horizonte: CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS (CEFET), 2017b.

SO, F. **Organic Electronics: Materials, Processing, Devices and Applications**. [s.l.] CRC Press, 2010.

SOARES, G. DE A. et al. **GERAÇÃO E DEGRADAÇÃO DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS EM INSTALAÇÕES VERTICAIS E HORIZONTAIS**. Florianópolis: [s.n.].

STÜBINGER, T.; BRÜTTING, W. Exciton diffusion and optical interference in organic donor-acceptor photovoltaic cells. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 7, p. 3632–3641, 1 out. 2001.

SYMONOWICZ, J. et al. Investigation of the light-soaking effect in organic solar cells using dielectric permittivity and electric modulus approaches. **Organic Electronics**, v. 52, p. 32–41, 1 jan. 2018.

TAMAI, Y. et al. Exciton Diffusion in Conjugated Polymers: From Fundamental Understanding to Improvement in Photovoltaic Conversion Efficiency. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 17, p. 3417–3428, 2015.

TAMAI, Y. et al. Light-Induced Degradation Mechanism in Poly(3-hexylthiophene)/Fullerene Blend Solar Cells. **Advanced Energy Materials**, v. 6, n. 11, 8 jun. 2016.

TAMIZHMANI, G.; KUITCHE, J. Accelerated Lifetime Testing of Photovoltaic Modules Solar America Board for Codes and Standards. **Solar ABC**, n. July, p. 106, 2013.

TANG, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. **Applied Physics Letters**, v. 48, n. 2, p. 183–185, 1986.

TOURNEBIZE, A. et al. Impact of uv-visible light on the morphological and photochemical behavior of a low-bandgap poly(2,7-carbazole) derivative for use in high-performance solar cells. **Advanced Energy Materials**, v. 3, n. 4, p. 478–487, abr. 2013.

TOURNEBIZE, A. et al. The crucial role of confined residual additives on the photostability of P3HT:PCBM active layers. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 17, p. 9142–9148, 30 abr. 2015.

VACHA, M.; HABUCHI, S. Conformation and physics of polymer chains: A single-molecule perspective. **NPG Asia Materials**, v. 2, n. 4, p. 134–142, 2010.

VAN DER ZANDEN, B.; GOOSSENS, A. Oxygen doping of TiO<sub>2</sub>/poly(phenylene-vinylene) bilayer solar cells. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 10, p. 6959–6965, 15 nov. 2003.

VELDMAN, D.; MESKERS, S. C. J.; JANSSEN, R. A. J. The energy of charge-transfer states in electron donor-acceptor blends: insight into the energy losses in organic solar cells. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 12, p. 1939–1948, 23 jun. 2009.

VOGELBAUM, H. S.; SAUVÉ, G. Recently developed high-efficiency organic photoactive materials for printable photovoltaic cells: a mini review. **Synthetic Metals**, v. 223, p. 107–121, 2017.

VOROSHAZI, E. et al. Influence of cathode oxidation via the hole extraction layer in polymer:fullerene solar cells. **Organic Electronics**, v. 12, n. 5, p. 736–744, 2011a.

VOROSHAZI, E. et al. Influence of cathode oxidation via the hole extraction layer in polymer:fullerene solar cells. **Organic Electronics**, v. 12, n. 5, p. 736–744, 2011b.

WANG, X. et al. Morphology related photodegradation of low-band-gap polymer blends. **Advanced Energy Materials**, v. 4, n. 17, 1 dez. 2014.

WEU, A. et al. Energy Transfer to a Stable Donor Suppresses Degradation in Organic Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, v. 30, n. 5, 1 jan. 2020.

WING, D.; ROTHSCHILD, A.; TESSLER, N. Schottky barrier height switching in thin metal oxide films studied in diode and solar cell device configurations. **Journal of Applied Physics**, v. 118, n. 5, 7 ago. 2015.

WONG, H. C. et al. Morphological stability and performance of polymer-fullerene solar cells under thermal stress: The impact of photoinduced PC60BM oligomerization. **ACS Nano**, v. 8, n. 2, p. 1297–1308, 25 fev. 2014.

YANG, H. BIN et al. The degradation of indium tin oxide/pentacene/fullerene/tris-8-hydroxy-quinolinato aluminum/aluminum heterojunction organic solar cells: By oxygen or moisture? **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 94, n. 5, p. 846–849, maio 2010.

YU, G. et al. **Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.sciencemag-org.ez93.periodicos.capes.gov.br/>>.

YUE, G. T. et al. Flexible dye-sensitized solar cell based on PCBM/P3HT heterojunction. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 3, p. 325–330, 1 jan. 2011.

ZHANG, G.; CLARKE, T. M.; MOZER, A. J. Bimolecular Recombination in a Low Bandgap Polymer:PCBM Blend Solar Cell with a High Dielectric Constant. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 13, p. 7033–7043, 21 abr. 2016.

ZHANG, M. et al. Single-layered organic photovoltaics with double cascading charge transport pathways: 18% efficiencies. **Nature Communications**, v. 12, n. 1, 1 dez. 2021.