



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DIEGO FERNANDO SILVA SOUSA

**BLENDA DOADORA CONTENDO CRISTAL LÍQUIDO
(P3HT:CoPc) PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS
FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS**

Florianópolis

2021

Diego Fernando Silva Sousa

**BLENDA DOADORA CONTENDO CRISTAL LÍQUIDO
(P3HT:CoPc) PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS
FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold.
Coorientadora: Profa. Dra. Marta Elisa Rosso Dotto.

Florianópolis

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Silva Sousa, Diego Fernando

Blenda Doadora contendo Cristal Líquido (P3HT:CoPc) para aplicação em Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos / Diego Fernando Silva Sousa ; orientador, Ivan Helmuth Bechtold, coorientadora, Marta Elisa Rosso Dotto, 2022.

124 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Física. 2. Cristal líquido discótico. 3. Mobilidade dos portadores de carga. 4. Heterojunção de volume. 5. Blenda doadora. I. Helmuth Bechtold, Ivan. II. Rosso Dotto, Marta Elisa . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

Diego Fernando Silva Sousa

Blenda Doadora Contendo Cristal Líquido (P3HT:CoPc) para Aplicações em Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria
Universidade de São Paulo (USP/IFSC)

Prof.(a) Dr.(a) Françoise Toledo Reis
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC/FSC)

Prof. Dr. Leonardo Negri Furini
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC/FSC)

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutor em Física.

Prof. Dr. Paulo Henrique Souto Ribeiro
Coordenador do Programa

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
Orientador

Florianópolis, 2022.

Dedicado este trabalho a minha mãe (*in memoriam*).

Apesar de ter partido tão cedo, me ensinou muito sobre amar.

AGRADECIMENTOS

Adupé aos Orixás, que abençoaram a minha trajetória e me ensinaram a agradecer à ancestralidade. Estou aqui hoje pelos que antecederam, por aqueles que estão comigo e pelos que virão. Meus passos vêm de longe. Agradeço aos meus ancestrais que suportaram as mais diversas violências e escolheram viver para que hoje eu possa estar aqui e reivindicar minha igualdade e a minha humanidade.

Agradeço à minha mãe Mary Lucia (*in memoriam*) por ser a minha motivação para continuar estudando, e abriu os caminhos para que eu pudesse chegar até aqui. Espero ainda te dar muito orgulho.

Agradeço às minhas tias Linda, Mirivalda, Mirivânia, Nilce e Dirce (*in memoriam*) por todo o carinho e cuidado, mesmo que distante, sempre tiveram à sua maneira de demonstrar todo amor e afeto. Ao meu irmão Diogo e a minha prima Marina agradeço pelo amor incondicional, pelo colo, conselhos e ouvidos sempre disponíveis.

Agradeço aos orientadores Prof.Dr. Ivan Bechtold e Prof^a.Dr^a Marta pela oportunidade de realização deste trabalho e por toda dedicação, confiança, ensinamentos, incentivos e paciência ao longo destes anos.

Agradeço à Prof^a.Dr^a Juliana Eccher pelas experiências e conhecimentos compartilhados e principalmente por todo amor e dedicação à pesquisa. É muito bonito acompanhar a sua motivação e os seus trabalhos de perto.

Agradeço aos integrantes do Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) pelas discussões, colaborações, boa convivência e trocas de experiência. Especialmente, ao meu amigo Pablo, pelos excelentes pedais e vivências além do laboratório.

Agradeço ao professor Dr. Roberto Mendonça Faria, à Mariana Cunha e ao Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross” do Instituto de Física de São Carlos, pela disponibilização da infraestrutura e pela ajuda no laboratório durante o tempo em São Carlos.

Aos professores membros da banca examinadora por terem aceitado o convite e pelas contribuições e discussões que enriqueceram a minha formação e o conteúdo deste trabalho.

Ao Dr. Harald Bock do CRPP- Bordeaux - França pela síntese do composto CoPc.

Aos integrantes do grupo de Síntese de Cristais Líquidos e do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS) pela disponibilidade e convivência e colaboração nos experimentos.

Agradeço aos integrantes do Laboratório de Sistemas Nanoestruturados (LABSIN), pela disponibilidade dos equipamentos, amizades e boa convivência.

A infraestrutura do Programa de Pós-Graduação em Física, laboratórios multiusuários do Departamento de Física, em especial do Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) e do LOOSA.

Agradeço aos amigos que me acompanham desde a graduação, aos integrantes do grupo “Roda do X”. Dos risos aos debates da vida adulta, eu cresço muito com vocês. Gostaria de agradecer especialmente ao José Carlos pela motivação e conversas.

Aos meus presentes adquiridos em Floripa: a Carla com quem tenho a honra de conviver, crescer e aprender durante o doutoramento; ao Jona, meu namorado, pelo amor, companheirismo e todo apoio disponível; ao Felipe que tive a oportunidade de partilhar o aluguel durante todos estes anos, obrigado pelas excelentes conversas e risos.

Agradeço ao meu psicólogo Danilo e ao coletivo Abayomi por serem meus espaços de cura. Obrigado a todas as pessoas que me motivaram ao longo desta trajetória, e foram muitos, ganhei muita força através desta coletividade.

Aos amigos adquiridos ao longo desta trajetória, Louis, Raimunda, Everton, Caio, Thaís, Lia, Gabriela, Sândalo e Arelly, obrigado pelos excelentes risos e tantos momentos ao lado de vocês. Vocês inspiram o que há de melhor em mim.

Aos professores da UFU e do Programa de Pós-Graduação em Física da UFSC que contribuíram para a minha formação acadêmica.

Ao EXCELENTE ex-secretário do Programa de Pós-Graduação em Física da UFSC Antônio Machado, pelos diálogos, atenção e qualidade no atendimento.

Ao CNPQ, pela concessão da bolsa de doutorado através do processo 140188/2016-9 e ao INEO, pelo suporte financeiro.

Gostaria de agradecer ao Projeto Integrar e a Educação Escolar Quilombola por me mostrarem na prática, em meio a tantos retrocessos, que a educação é uma ferramenta de transformação social extremamente importante. Ela mudou a minha vida e estes projetos mostram o quanto é rico e necessário lutar por uma sociedade mais justa. Ao participar destes espaços, vejo a fala de Ângela Davis, o direito é algo a ser conquistado todos os dias e as pequenas conquistas coletivas nos potencializam muito.

Por fim, gostaria de agradecer à toda a minha big família por sempre acreditarem nos meus sonhos e depositarem toda confiança. Durante a pandemia fiquei com muito medo de perder vocês. Obrigado família Silva, por ser este espaço de tanto carinho pra mim. Vocês me curam e são a minha fartura de vida.

“Por um mundo onde sejamos socialmente iguais, humanamente diferentes e totalmente livres”.

Rosa Luxemburgo

RESUMO

Nas últimas décadas, as células solares orgânicas, ou dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs), apresentaram um rápido desenvolvimento devido ao seu baixo custo, à sua fabricação simples, flexibilidade, a facilidade de processamento e o progresso na eficiência de conversão de energia (PCE). Recentemente o PCE das OPVs ultrapassou 18%. Dentre as estratégias utilizadas para o aumento da eficiência se destacam as células solares em heterojunção de volume na estrutura ternária, novos materiais fotoativos e a otimização da morfologia. OPVs baseadas em estrutura ternária são geralmente compostas de um segundo material doador na camada ativa, para aumentar a densidade de corrente através da absorção de fótons, melhorando as propriedades de transporte de cargas dos dispositivos e a inibição dos processos de recombinação de cargas. Estas propriedades complementares são encontradas em cristais líquidos discóticos (CLDs). Neste contexto, esta tese tem como objetivo a caracterização da ftalocianina líquido cristalina de cobalto (CoPc) misturada com o polímero regioregular poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), para aplicação como blenda doadora em uma célula ternária. Para isto, foram investigadas as propriedades ópticas, estruturais, morfológicas, e elétricas dos filmes CoPc, P3HT e das blendas P3HT:CoPc, estas últimas nas diferentes proporções e sob a influência do tratamento térmico. Os compostos CoPc e P3HT apresentaram espectro de absorção complementar, característica importante para aplicação como blenda doadora. Além disso, eles apresentaram boas propriedades estruturais, morfológicas e elétricas. As blendas P3HT:CoPc foram investigadas nas proporções de 10%, 15%, 25%, 50% e 75% de CoPc em sua composição. Os resultados mostraram que as blendas mantiveram a complementariedade no espectro de absorção. A caracterização estrutural das blendas sugere que o cristal líquido atuou como um agente de cristalização do P3HT, característica intensificada com o tratamento térmico, contribuindo para o ordenamento do polímero. Com as caracterizações morfológicas, foi estudado o efeito de agregação nas diferentes proporções e influência do tratamento térmico. As medidas elétricas forneceram informações sobre as propriedades de transporte de carga da camada ativa. O dispositivo com 25% de CoPc, com tratamento térmico, obteve o melhor desempenho elétrico, uma mobilidade dos portadores de carga de $8,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$, um aumento de aproximadamente duas ordens de grandezas em relação aos compostos individuais. Este resultado foi correlacionado com os parâmetros estruturais e morfológicos, assim como o tratamento térmico.

Palavras-chave: Cristal líquido discótico. Mobilidade dos portadores de carga. OPV. Heterojunção de volume. Célula solar ternária. Blenda doadora. P3HT.

ABSTRACT

In the last decade, organic solar cells, or organic photovoltaic devices (OPVs), have presented a fast development due to its low cost, simple fabrication, flexibility, processing facility, and progress in conversion efficiency of energy (PCE). Recently the PCE of OPVs has exceeded 18%. Among the strategies used to increase efficiency, solar cells in bulk heterojunction with ternary structure stand out, as well as new photo-active materials and the optimization of morphology. Ternary structure-based active layer for OPVs are generally composed of a second donor material to increase current density through photon absorption, improving charge transport properties and inhibiting charge recombination processes. These complementary properties are found in discotic liquid crystals (DCLs). In this context, the main objective of this thesis is to characterize liquid crystalline cobalt phthalocyanine (CoPc) mixed with the regioregular polymer poly(3-hexylthiophene) (P3HT), for application as a donor blend in a ternary solar cell. For this purpose, the optical, structural, morphological and electrical properties of CoPc, P3HT films and P3HT:CoPc blends were investigated, the latter in different proportions and under the influence of thermal treatment. The CoPc and P3HT compounds presented a complementary absorption spectrum, an important characteristic for application as a donor blend. Furthermore, the compounds presented good structural, morphological and electrical properties. The blends were investigated in the proportions of 10%, 15%, 25%, 50% and 75% of CoPc in their composition. The results showed the blends preserved the complementarity in the absorption spectrum. The structural characterization of the blends suggests that the liquid crystal acted as a crystallization agent for P3HT, a characteristic intensified with the thermal treatment, contributing to the polymer ordering. With the morphological measurements, the effect of aggregation in different proportions and influence of thermal treatment was studied. The electrical measurements provided information about the charge transport properties of the active layer. The device with 25% CoPc, with thermal treatment, obtained the best electrical result, a charge carrier mobility of $8.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$, representing an increase of approximately two orders of magnitude over the individual compounds. This result was correlated with structural and morphological parameters, as well as thermal treatment.

Keywords: Discotic liquid crystal. Charge carrier mobility. OPV. Bulk heterojunction. Ternary solar cell. Donor Blend. P3HT.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** a) Exemplificação dos orbitais sp^2 , p_z e das ligações π na molécula de eteno C_2H_4 ; b) Estrutura da molécula poliacetileno, com ênfase na alternância das ligações simples e duplas. É mostrado o *band gap* E_g e a sua semelhança com as bandas presentes nos semicondutores inorgânicos; c) degenerescência dos orbitais ligantes e antiligantes dependente da quantidade de átomos de carbono e d) Excitação do HOMO para o LUMO (dos orbitais $\pi-\pi^*$) no intervalo energético da excitação óptica.23
- Figura 2.** Representação esquemática dos dois tipos éxcitons: a) éxciton de Frenkel e b) éxciton de Mott-Wannier. Os éxcitons de Frenkel são fortemente localizados enquanto os éxcitons de Wannier-Mott possuem deslocalização de longa distância.25
- Figura 3.** a) Materiais doadores utilizados em OPVs. Os polímeros PTB7 e PTB7-Th são exemplos de copolímeros (esquerda). b) Materiais aceitadores utilizados em OPVs (direita). C_{60} , PCBM e $PC_{71}BM$ são os aceitadores comumente utilizados em células solares. As moléculas Y6 e ITIC-F são exemplos de aceitadores não fulerenos.28
- Figura 4.** Representação do comportamento líquido cristalino. São exemplificadas as fases sólidas, líquido cristalina e líquidas e as mudanças possíveis com aquecimento (resfriamento).30
- Figura 5.** Representação esquemática de um CL a) calamítico e b) discótico. Na figura são exemplificados os eixos a, b e c, o núcleo e as cadeias que constituem essas moléculas.32
- Figura 6.** Figura representativa das mesofases calamíticas Todas as moléculas estão orientadas segundo a direção do vetor diretor \mathbf{n} . a) mesofase nemática (N), b) mesofase colestérica c) mesofase emética A (SmA), d) mesofase esmética B (SmB) e e) mesofase esmética C (SmC).33
- Figura 7.** Ilustração de mesofases presentes em CLDs, em a) nemática, b) hexagonal (Col_h), c) retangular (Col_r), d) oblíqua (Col_{ob}) e) hexagonal plástica ($Col_{h,p}$) e f) helicoidal.34
- Figura 8.** Representação da migração de carga unidirecional em um cristal líquido discótico retangular (Col_r). São exemplificadas as distâncias intra e intercolunar, assim como o centro condutor e as cadeias isolantes.35
- Figura 9.** Exemplo de CLDs alinhados em a) um CLD alinhando homeotrópicamente (*face-on*) e em b) um CLD com alinhamento planar (*edge-on*).37
- Figura 10.** Estruturas utilizadas na construção de uma OPV; (a) estrutura do tipo bicamada e (b) estrutura do tipo heterojunção de volume (BHJ), onde D representa o material doador de

elétrons e A representa o material aceitador de elétrons. Nas duas estruturas é possível ver as camadas utilizadas na fabricação de uma célula solar, como os eletrodos (ITO e Al), camada transportadora de buraco (CTB) e camada ativa. O vidro é revestido com uma camada de ITO (óxido de índio dopado com estanho). O ITO é utilizado comumente como eletrodo transparente..... 39

Figura 11. a) Etapas de funcionamento de uma célula solar orgânica na estrutura de heterojunção de volume. Etapa 1: absorção de fótons e formação do éxciton. Etapa 2: difusão do éxciton e dissociação das cargas. Etapa 3: transporte das cargas. Etapa 4: coleta das cargas. b) Diagrama de banda de energia que ilustra a geração de fotocorrente de uma célula solar. 41

Figura 12. Curvas características de uma célula solar ($J \times V$) sob iluminação e no escuro. São ilustrados os parâmetros V_{OC} , J_{SC} , FF e os valores de $V_{MÁX}$ e $J_{MÁX}$ que representam o ponto de potência máxima ($P_{MÁX}$). A proporção entre a área tracejada e a área em amarelo no gráfico indica o FF do dispositivo. 46

Figura 13. Estruturas moleculares dos compostos CoPc e P3HT. 50

Figura 14. Esquema representativo da montagem dos dispositivos na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CA/Al, sendo CA a abreviação da camada ativa. Foi utilizado como camada ativa os compostos P3HT, CoPc e as blendas P3HT:CoPc com 10%, 15%, 25% 50% e 75% de CoPc. (b) Diagrama dos níveis de energia dos materiais utilizados..... 56

Figura 15. Curva em escala logarítmica da densidade de corrente em função da tensão aplicada para um diodo ideal, esta figura ilustra os regimes de condução. Os quatro regimes são enumerados na seguinte ordem: (I) regime ôhmico, (II) regime SCLC com armadilhas rasas, (III) regime TFL onde todas as armadilhas são preenchidas e em (IV) o regime SCLC livre de armadilhas..... 63

Figura 16. a) Termograma do composto CoPc obtido durante o segundo ciclo de aquecimento/resfriamento (vermelho/azul) com uma taxa de 10 °C/min. b). Temperaturas de transição de fase do CoPc durante os ciclos de aquecimento e resfriamento..... 66

Figura 17. Texturas ópticas observadas para o composto CoPc confinado em duas lamínulas de vidro e ampliação de 100×. As imagens foram capturadas entre os polarizadores cruzados do microscópio óptico de luz polarizada, durante o ciclo de resfriamento a partir da fase isotrópica. As texturas foram registradas às temperaturas de 285 °C (fase isotrópica), 230 °C, 160 °C e 30 °C, sobe a taxa de resfriamento de 5 °C/min. A barra de escala corresponde a 50 μm..... 67

Figura 18. Difratograma obtido para o CL CoPc em pó na temperatura ambiente..... 68

| | |
|---|----|
| Figura 19. Espectro de absorção em solução (a) e em filme (b) dos compostos CoPc e P3HT. Em solução os compostos foram misturados com o solvente ortodichlorobenzene (ODCB). No espectro em solução foi realizada a mistura dos compostos na proporção de 50% (1:1), o mesmo no gráfico é nomeado de P3HT:CoPc (1:1). Nos espectros de absorção em que o filme foi submetido a um tratamento térmico, os resultados estão tracejados em (b) e são acompanhados com a letra T na legenda..... | 69 |
| Figura 20. Difratomogramas obtidos para os filmes <i>spin-coating</i> dos compostos CoPc e P3HT na temperatura ambiente. Os resultados acompanhados com T foram submetidos a um tratamento térmico de 160 °C durante 10 min..... | 71 |
| Figura 21. Imagens morfológicas obtidas por microscopia de força atômica dos dispositivos nas estruturas de dispositivo (A) ITO/PEDOT:PSS/CoPc e (B) ITO/PEDOT:PSS/P3HT. O tamanho lateral das imagens dos dispositivos é de 10µm×10µm. Em (C) é mostrado o degrau na amostra para medir a espessura do filme P3HT. | 72 |
| Figura 22. Caracterização elétrica dos dispositivos com os compostos (a) CoPc e (b) P3HT na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CoPc(P3HT)/Al. Os gráficos em escala logarítmica mostram as curvas J×V dos dispositivos utilizadas para realizar o ajuste teórico. Os gráficos inseridos mostram as curvas em escala semilogarítmica. As linhas em azul e vermelho indicam a região de ajuste teórico realizado no regime SCLC trap-limited. | 74 |
| Figura 23. Mobilidade elétrica dos portadores de carga em função do campo elétrico aplicado $\mu(E)$ para os compostos CoPc e P3HT, na região do ajuste teórico. São mostrados os valores de mobilidade encontrados para os compostos, no campo elétrico de $1,30 \times 10^6$ V/cm..... | 76 |
| Figura 24. Espectro de absorção em filme das blendas P3HT:CoPc nas proporções de 10%, 15%, 25%, 50% e 75% de CoPc. Os resultados com tratamento térmico estão tracejados nos gráficos e são acompanhados com a letra T na legenda. | 77 |
| Figura 25. Difratomogramas obtidos para: (a) CoPc e P3HT puros e as (b) blendas P3HT:CoPc nas proporções 10%, 15%, 25%, 50% e 75%. Foi realizado um tratamento térmico nas amostras, os resultados com tratamento térmico são mostrados em vermelhos e acompanhados pela letra T..... | 79 |
| Figura 26. Imagens de AFM (10 µm×10 µm) das blendas P3HT:CoPc depositadas na estrutura de dispositivo. As colunas A, B e C representam 10%, 25% e 75% de CoPc em relação ao P3HT, respectivamente. Primeira linha: dispositivos sem tratamento térmico (s/T); Segunda linha: dispositivos com tratamento térmico à temperatura de 160 °C no intervalo de 10 min. | 82 |

Figura 27. Caracterização elétrica na escala logarítmica da densidade de corrente (J) \times voltage (V) das blendas P3HT:CoPc nas proporções de (a) 25% e (b) 25% T. As linhas coloridas indicam o modelo teórico dentro do regime SCLC limitado por armadilhas. Dentro das figuras foram inseridas as curvas elétricas semilogarítmicas dos respectivos dispositivos. 84

Figura 28. (a) Ilustração da mobilidade elétrica dos portadores de carga (μ) em função do campo elétrico aplicado (E). (b) Mobilidade elétrica das blendas P3HT:CoPc e dos compostos P3HT:CoPc em função do da porcentagem do CoPc, com e sem o tratamento térmico. As mobilidades foram calculadas para o campo elétrico de $1,30 \times 10^6$ V/cm. 85

Figura 29. Diagrama esquemático do sistema P3HT:CoPc. No diagrama é exemplificado a contribuição do CoPc (em azul) para ordenamento molecular do P3HT (em vermelho). Com o tratamento térmico há um maior ordenamento no sistema nanoestruturado binário e como consequência há um aumento na mobilidade efetiva dos portadores de carga, exemplificado nos blocos em azul. 88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AFM – Microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy*)
- BHJ – Heterojunção de volume (*Bulk Heterojunction*)
- CCL – Comprimento de Correlação (*Correlation Length*)
- CDLs – Cristais líquidos discóticos
- CELIV – Extração de carga por incremento linear da tensão (*Current Extraction by Linear Increasing Voltage*)
- CLs – Cristais líquidos
- CLLs – Cristais líquidos liotrópicos
- CLTs – Cristais líquidos termotrópicos
- Col_h – Mesofase Colunar Hexagonal
- Col_r – Mesofase Colunar Retangular
- CoPc – Ftalocianina de cobalto líquido cristalina
- CT – Estado de transferência de carga – (*Charge Transfer State*)
- CTB – Camada transportadora de buraco
- CTE – Camada transportadora de elétron
- DRX – Difração de Raios X
- DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura (*Differential Scanning Calorimetry*)
- DSSCs – Células solares sensibilizadas por corante
- E_g – Intervalo de energia proibida (*Band gap*)
- FWHM – Largura à meia altura do pico de difração de raio X (*Full width at half maximum*)
- FF – Fator de preenchimento (*Fill Factor*)
- HOMO – Orbital Molecular mais alto ocupado (*Highest occupied molecular orbital*)
- I – Corrente elétrica
- Iso – Isotrópico
- ITO – Óxido de índio e estanho (*Indium Tin Oxide*)
- J – Densidade de corrente
- J_{SC} – Densidade de corrente de curto circuito
- LOOSA – Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos
- LUMO – Orbital molecular mais baixo desocupado (*Lowest unoccupied molecular orbital*)
- MOLP – Microscopia Óptica de Luz Polarizada

NFA – Aceitadores não fulerenos (*Non-fullerene acceptor*)

Pc – Ftalocianina

PCBM – Derivado de fulereno [6,6]-fenil-C₆₁-ácido butírico-metil ester

PCE – Eficiência de Conversão de Energia (*Power Conversion Efficiency*)

PEDOT:PSS – Poli(3,4-etilenodioxido-tiofeno):poliestireno-sulfonado

P3HT – Polímero regio regular poli(3-hexiltiofeno)

PVSCs – Células solares de perovskitas (*Perovskite Solar Cells*)

OFETs – Transistores Orgânicos de Efeito de Campo (*Organic field-effect-transistors*)

OLEDs – Diodos Orgânicos Emissores de Luz (*Organic light-emitting diodes*)

OPV – Célula solar orgânica (*Organic photovoltaic*)

R_{RMS} – Rugosidade através da Raiz Quadrática Média da Superfície (*Root Mean Square*)

SCLC – Corrente limitada por carga espacial (*Space Charge Limited, Current*)

TGA – Análise Termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis*)

TOF – Tempo de Voo (*Time of flight*)

UV – Ultravioleta

V – Tensão

V_{BI} – Diferença de potencial relacionada com as funções de trabalho dos dois eletrodos e os níveis energéticos HOMO/LUMO dos semicondutores orgânicos presentes na camada ativa, potencial de “*build-in*”.

V_{OC} – Tensão de circuito aberto

V_{TFL} – Regime de tensão para os estados de armadilhas preenchidas (*Trap Filled Limit*)

V_Ω – Tensão de transição entre o regime ôhmico e o regime SCLC

e – Carga do elétron

ϵ – Constante dielétrica do semicondutor

ϵ_0 – Constante dielétrica do vácuo

r – Distância de Separação entre o par elétron-buraco

n – Vetor Diretor

λ_{em} – Comprimento de onda pra o qual a emissão foi coletada

ΔH – Entalpia

μ – Mobilidade dos portadores de carga

γ – Coeficiente de Poole-Frenkel

μ_0 – Mobilidade elétrica para o campo elétrico nulo

x – Posição

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 15 |
| 1.1 | Objetivos gerais | 18 |
| 1.1.1 | Objetivos Específicos..... | 18 |
| 2 | FUNDAMENTOS TEÓRICOS | 21 |
| 2.1 | Materiais semicondutores orgânicos | 21 |
| 2.2 | Materiais Doadores e Aceitadores Comumente Utilizados em OPVs | 27 |
| 2.3 | Cristais líquidos | 29 |
| 2.3.1 | Cristais Líquidos Discóticos | 33 |
| 2.4 | Células Solares Orgânicas (OPVs)..... | 38 |
| 2.4.1 | Fundamentos das células solares orgânicas na estrutura BHJ | 40 |
| 2.4.2 | Funcionamento de uma célula solar orgânica (BHJ)..... | 45 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 49 |
| 3.1 | Materiais..... | 49 |
| 3.1.1 | Semicondutores orgânicos utilizados na camada ativa..... | 49 |
| 3.1.2 | ITO – Eletrodo transparente..... | 50 |
| 3.1.3 | PEDOT:PSS..... | 51 |
| 3.1.4 | Eletrodo Metálico | 52 |
| 3.2 | Preparo das soluções e deposição dos filmes..... | 52 |
| 3.2.1 | Produção dos Filmes | 53 |
| 3.2.2 | Deposição por <i>drop casting</i> | 54 |
| 3.2.3 | Deposição por <i>spin coating</i> | 54 |
| 3.3 | Fabricação dos dispositivos com CoPc, P3HT e das blendas P3HT:CoPc na camada ativa | 55 |
| 3.3.1 | Deposição do PEDOT:PSS | 55 |

| | | |
|-------|--|----|
| 3.3.2 | Deposição da camada ativa..... | 56 |
| 3.3.3 | Evaporação do alumínio | 56 |
| 3.4 | Métodos de Caracterização | 57 |
| 3.4.1 | Caracterização Mesomórfica..... | 57 |
| 3.4.2 | Espectroscopia de Absorção UV-vis | 58 |
| 3.4.3 | Caracterização Morfológica | 59 |
| 3.4.4 | Caracterização Elétrica | 60 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 65 |
| 4.1 | Caracterização dos compostos CoPc e P3HT | 65 |
| 4.1.1 | Caracterização Mesomórfica do CoPc | 65 |
| 4.1.2 | Caracterização Óptica | 68 |
| 4.1.3 | Caracterização Estrutural | 71 |
| 4.1.4 | Caracterização morfológica..... | 72 |
| 4.1.5 | Caracterização elétrica | 73 |
| 4.2 | Caracterização da heterojunção de volume P3HT:CoPc | 76 |
| 4.2.1 | Caracterização Óptica | 76 |
| 4.2.2 | Caracterização Estrutural..... | 78 |
| 4.2.3 | Caracterização morfológica..... | 81 |
| 4.2.4 | Caracterização elétrica | 83 |
| 5 | CONCLUSÃO | 89 |

1 INTRODUÇÃO

A pesquisa sobre fontes de energia sustentáveis é continuamente debatida atualmente. As fontes de energia comumente utilizadas são não renováveis, geram alto grau de poluição, e são responsáveis pela emissão de uma grande parte de gases do efeito estufa, como por exemplo o gás carbônico (CO_2) [1]. O prêmio Nobel de Física 2021 foi para cientistas que contribuíram para modelos do aquecimento global [2,3]. Metade do prêmio foi dividida por Sujukuro Manabe e Klaus Hasselmann. Manabe demonstrou como o aumento das concentrações de CO_2 na atmosfera leva ao aumento da temperatura na superfície da Terra. Hasselmann desenvolveu um modelo que associa o tempo e o clima. Ele também desenvolveu métodos para identificar o impacto humano no sistema climático. O uso mundial de combustíveis fósseis produz um bilhão de toneladas de gás carbônico, o que provoca um aumento na temperatura da superfície da Terra e contribui para o aquecimento global, causando alterações no clima. Além disso, a combustão de combustíveis fósseis aumenta a poluição ambiental, que tem efeitos muito prejudiciais para a saúde de todos os seres vivos.

Uma fonte de energia renovável e livre de poluição se destaca por não oferecer riscos à sobrevivência ambiental. Acredita-se que a energia solar tenha o maior potencial, dentre outros recursos de energia alternativa, muito maior do que a hidroelétrica, biomassa e eólica [1]. É um recurso natural e não poluente ao meio ambiente, principalmente os oriundos de materiais orgânicos. Ela é uma fonte de energia inesgotável e abundantemente recebida pela superfície da Terra. A energia solar se divide em solar fotovoltaica (células solares) e solar térmica. A energia solar térmica gera energia elétrica a partir do aquecimento, enquanto a energia solar fotovoltaica converte a luz solar em eletricidade. A energia solar recebida pela Terra em um intervalo de uma hora é maior do que a energia consumida pelo mundo em um ano [4]. Por conseguinte, dispositivos que tem como fonte de energia a energia solar apresentam grande potencial de aplicação para atender a demanda mundial sem ter efeitos prejudiciais ao meio ambiente.

As células solares comercialmente utilizadas atualmente têm como base o silício. Estas células apresentam uma alta eficiência de conversão de energia, chegando a 26% de eficiência em laboratório [5], com um amplo espectro de absorção da luz, absorvendo do ultravioleta até o infravermelho próximo. Apesar de apresentarem alta eficiência de conversão, estes sistemas

possuem um processo de fabricação muito caro, exigindo um alto grau de pureza, da ordem de 99,9%, o que dificulta muito a utilização do silício [4,6]. Além disto, estas células apresentam um limite máximo eficiência de conversão, conhecido como no limite de Shockley–Queisser, de 33,7 % [4,6].

No desenvolvimento de tecnologias aplicadas para células solares, tem sido estudadas células solares orgânicas (OPVs - *Organic photovoltaics*), células solares sensibilizadas por corante (DSSCs) e células solares fabricadas a partir de perovskitas (PVSCs). Estes dispositivos ainda não são produzidos em escala comercial, mas apresentam grande potencial de aplicação. Recentemente, semicondutores orgânicos, isto é, polímeros conjugados, oligômeros e pequenas moléculas com nuvens π -elétron deslocalizadas, têm sido empregados em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos e seus desempenhos estão sendo constantemente aprimorados. As células solares orgânicas (OPVs) são baseadas em polímeros conjugados ou em moléculas pequenas orgânicas. Estes materiais podem ser sintetizados em laboratórios, tendo em sua composição majoritariamente hidrocarbonetos aromáticos. Tais materiais contêm átomos de carbono que apresentam hibridização sp^2 , caracterizada pela alternância de ligações simples e duplas entre os átomos de carbono, conferindo o caráter de semicondutor orgânico. Estas células solares tem um baixo custo de produção se comparadas ao silício, e apresentam como vantagens a flexibilidade e a facilidade de produção. OPVs podem ser fabricadas pelas técnicas *roll-to-roll* e *spray*, permitindo a fabricação com baixo custo à temperatura ambiente.

Na composição da camada ativa destes dispositivos podem ser utilizados polímeros conjugados e cristais líquidos discóticos como materiais doadores e derivados de fulerenos como materiais aceitadores [4,7,8]. Recentemente, também tem sido aplicados materiais não fulerenos como aceitadores, estes materiais são chamados de aceitadores não fulerenos [9]. Estes dispositivos podem ser montados em diferentes arquiteturas, tais como heterojunção de bicamada e de volume. A arquitetura em heterojunção de volume tende a maximizar a interface entre o material doador e o material aceitador de elétrons, para uma dissociação e transporte mais eficiente das cargas. Nas duas últimas décadas, as OPVs em estruturas de heterojunção de volume tem sido amplamente estudadas, foi observado um significativo progresso destes materiais, que já conseguiram obter eficiência de conversão de energia acima de 17% [5,10].

Nos últimos anos surgiu o conceito de dispositivos fotovoltaicos baseados em blendas ternárias[4,11–15]. Estes dispositivos geralmente utilizam dois materiais doadores e um material aceitador na composição da camada ativa. A adição do terceiro composto na blenda binária tende a aumentar a densidade de corrente através da melhoria na absorção de fótons,

melhora as propriedades de transporte de cargas através do ordenamento molecular e aumenta os processos que inibem a recombinação de cargas. Estas propriedades complementares são encontradas nos cristais líquidos (CLs) [4,16–18].

Os cristais líquidos possuem núcleos rígidos com sistema π -eletrônico conjugado que favorece a formação de estruturas colunares e são circundados por cadeias alifáticas flexíveis. O arranjo colunar favorece uma organização molecular sistemas líquido-cristalinos, com o sistema π -eletrônico conjugado responsável pela condução dos portadores de carga e as cadeias alifáticas atuam como capa isolante. Estes sistemas têm como característica a migração eletrônica ao longo do eixo colunar, além disso, possuem a fluidez de um líquido, facilitando o processamento do material. CLs são materiais que tem atraído muita atenção da comunidade científica devido às propriedades de auto-organização e às propriedades fotofísicas, sendo assim muito aplicado como aditivo em OPVs [11,15,18–21], diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) [22,23] e OFETs [24–26].

Na literatura já foram estudados dispositivos fotovoltaicos que obtiveram bom desempenho com a aplicação de um CL na camada ativa. No trabalho de Guichuan Zhang e colaboradores houve um aumento na eficiência dos dispositivos com adição do cristal líquido benzotiofeno tertiofeno rodanina (BTR) na estrutura binária PTB7-Th:PC₇₁BM [11]. O dispositivo mais eficiente continha 25% de cristal líquido em sua composição. Com a adição do BTR houve uma separação de fase mais eficiente e uma melhora no transporte de cargas. Este dispositivo obteve uma eficiência de 11,40%, um FF de 70%, uma J_{SC} de 21,40 mA.cm⁻² e um V_{OC} de 0,75 V. No trabalho de Huan Li e colaboradores foram sintetizados e aplicados dois CLs como materiais doadores. Estas moléculas apresentaram boa cristalinidade e orientação preferencial perpendicular aos substratos, o que favoreceu o transporte dos portadores de carga. Estes dispositivos apresentaram separação de fase apropriada na camada ativa e obtiveram eficiência de 10,7% e um FF de 70% [27]. Outros trabalhos também apresentaram uma melhoria na eficiência com a utilização/adição de um cristal líquido na camada ativa [11,28–30].

OPVs contendo o sistema polimérico P3HT:PCBM(s) na sua camada ativa foram reportadas em diversos trabalhos na literatura [14,31–35]. Entretanto, o polímero P3HT possui um limite de absorção no espectro visível para comprimentos de onda menores do que 600 nm, perdendo, assim, a absorção na região do infravermelho próximo, região que contém alta

incidência de emissão solar. Na literatura são buscados materiais que absorvem na região do infravermelho próximo, visando aumentar a quantidade de fótons absorvidos [10,12,36–38].

Para complementar o sistema binário P3HT:PCBM, o composto líquido cristalino ftalocianina de cobalto (CoPc), estudado neste trabalho, foi utilizado para formar uma blenda ternária ampliando a fotogeração de cargas, pois o mesmo absorve na região do infravermelho próximo, além de contribuir para o transporte de cargas através do seu empacotamento molecular ordenado. O composto CoPc é um cristal líquido discótico que apresenta a mesofase colunar retangular plástica, uma das mesofases líquido-cristalinas mais ordenadas, com apenas um grau de liberdade para movimentação dos discos ao longo das colunas (apenas liberdade rotacional) [39]. O ordenamento molecular dos cristais líquidos termotrópicos é fundamental para o transporte de cargas. Quando alinhados, estes materiais podem exibir elevada mobilidade para os portadores de carga ($1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [21,26,28], conseguindo, assim, melhorar o transporte de cargas apenas com tratamento térmico.

1.1 Objetivos gerais

Este trabalho tem como principal objetivo a caracterização de uma ftalocianina de cobalto (CoPc) líquido-cristalina e do polímero P3HT, para aplicação como blenda doadora em uma célula solar ternária, na estrutura P3HT:CoPc:PCBM. O sistema binário P3HT:CoPc possui características complementares, com potencial para aplicação em OPVs.

1.1.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos foram divididos em duas partes:

- I. Caracterização dos compostos CoPc e P3HT.
 - Caracterização das propriedades mesomórficas do CL CoPc através das técnicas de microscopia de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (*DSC-Differential Scanning Calorimetry*) e difração de raios X (DRX).
 - Caracterização óptica através da espectroscopia de absorbância UV-Vis em solução e em filmes finos no estado sólido dos compostos. Para os filmes em estado sólido realização das medidas após o tratamento térmico.

- Caracterização estrutural dos filmes finos de CoPc e P3HT através da técnica de caracterização de DRX. Nesta caracterização, investigar a influência do tratamento térmico.
- Caracterização morfológica dos filmes finos utilizando um microscópio de força atômica (AFM- *Atomic Force Microscope*). Com esta técnica são obtidas informações da rugosidade média de superfície e espessura dos compostos CoPc e P3HT.
- Caracterização elétrica dos compostos na estrutura de diodo para determinar a mobilidade dos portadores de carga dos compostos.

II. Investigação das blendas binárias P3HT:CoPc

- Produção de filmes finos de P3HT:CoPc na estrutura de heterojunção de volume em diferentes proporções através da técnica de *spin coating*.
- Estudo da caracterização óptica das blendas P3HT:CoPc em diferentes proporções, sob a influência do tratamento térmico, através da técnica UV-Vis.
- Caracterização estrutural das blendas em diferentes proporções, sob a influência do tratamento térmico, através da técnica de difração de raios X.
- Análise morfológica das blendas, em diferentes proporções, sob a influência do tratamento térmico para obtenção da rugosidade média de superfície e espessura, utilizando o microscópio de força atômica.
- Caracterização elétrica das blendas P3HT:CoPc na estrutura de diodo, para determinação da mobilidade elétrica dos portadores de carga. Investigação da influência do tratamento térmico na mobilidade dos portadores de carga.

Dessa forma, esta tese foi dividida em cinco capítulos. O primeiro capítulo apresenta a motivação e os objetivos gerais e específicos deste trabalho. O segundo capítulo apresenta os fundamentos teóricos sobre semicondutores orgânicos, materiais doadores e aceitadores comumente utilizados em células solares, em sequência é apresentado com maiores detalhes os conceitos de cristais líquidos e células solares orgânicas em heterojunção de volume. No terceiro capítulo é discutido a metodologia experimental, com os materiais utilizados, os

métodos experimentais de produção das amostras e as técnicas de caracterização. O quarto capítulo aborda a discussão dos resultados, o qual está dividido em duas partes: caracterização dos compostos CoPc e P3HT e caracterização da heterojunção de volume P3HT:CoPc. O quinto e último capítulo apresenta as conclusões e as perspectivas.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Este capítulo apresenta as características de semicondutores orgânicos presentes em OPVs e suas estruturas eletrônicas. Descreve, de forma breve as características dos materiais doadores e aceitadores de elétrons necessários para obter uma célula solar eficiente. Entre os materiais, principalmente doadores, são descritas as propriedades elétricas de cristais líquidos. O capítulo finaliza com a análise das características de uma OPV e a obtenção dos parâmetros fotovoltaicos.

2.1 Materiais semicondutores orgânicos

Semicondutores são materiais de imenso potencial do ponto de vista tecnológico. Estes materiais são a base da eletrônica moderna [40]. Geralmente são materiais sólidos que apresentam uma condutividade intermediária entre a dos metais e materiais isolantes, sendo dependente de diversos fatores, tais como temperatura, campo elétrico, etc [41]. Os semicondutores podem ser classificados em: semicondutores intrínsecos e extrínsecos. O semicondutor é classificado como intrínseco quando é puro, ou seja, não foi submetido a processos de dopagem [40]. Os exemplos mais comuns de semicondutores intrínsecos são o silício (Si) e o germânio (Ge). Um semicondutor intrínseco apresenta uma baixa condutividade elétrica e, por este motivo, estes materiais são dopados com impurezas para aumentar a sua condutividade. Os semicondutores dopados são chamados de semicondutores extrínsecos. Exemplos comuns de semicondutores extrínsecos são: silício dopado com arsênio e germânio dopado com índio.

Os semicondutores são caracterizados por uma banda de valência (BV) totalmente preenchida de elétrons e uma banda de condução (BC), vazia ou parcialmente preenchida. A diferença energética entre BV e BC é chamada de *band gap* E_g ou banda de energia proibida, onde os níveis energéticos referente aos elétrons são proibidos. O intervalo energético dos semicondutores é geralmente menor que 3,5 eV, Si e Ge possuem um *band gap* de 1,1 e 0,72 eV, respectivamente [40].

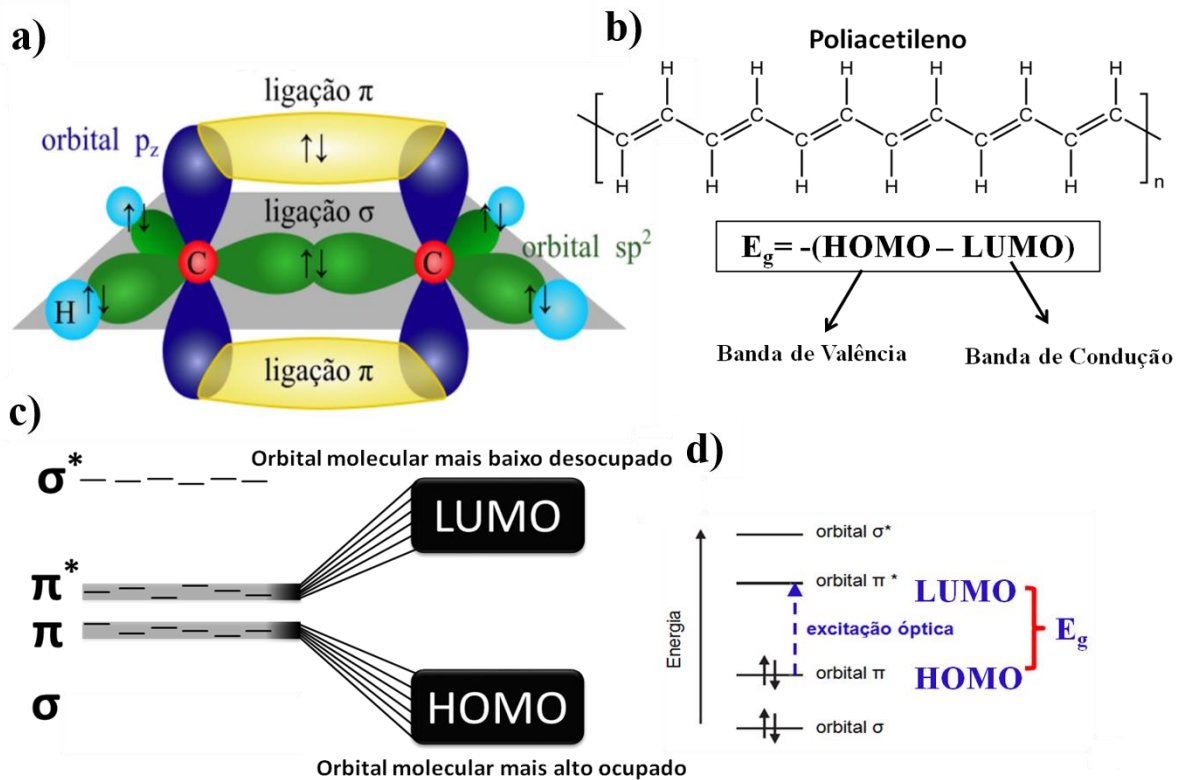
Semicondutores orgânicos são materiais constituídos, principalmente, por átomos de carbono (C) e hidrogênio (H) em sua estrutura. Estes materiais possuem características elétricas

dos materiais semicondutores inorgânicos e propriedades químicas e mecânicas de compostos orgânicos [42–44]. A maior parte dos semicondutores orgânicos na natureza são amorfos, o que confere flexibilidade mecânica para os dispositivos [4]. O interesse em semicondutores orgânicos teve início por volta de 1946, quando foi verificada a transferência de π -elétrons ao longo de uma cadeia polimérica [45]. Moléculas semicondutoras orgânicas podem ser classificadas em polímeros conjugados e moléculas pequenas, ambos os materiais apresentam características similares em sua composição química. As características destes materiais serão discutidas nos próximos tópicos. Atualmente, os semicondutores orgânicos são bons candidatos para o desenvolvimento de componentes flexíveis eletrônicos e optoeletrônicos, por exemplo, OPVs, diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), transistores orgânicos, fotodetectores orgânicos (OPDs) e assim por diante [36,46–49].

Os semicondutores inorgânicos de *band gap* pequeno, como o silício (Si), são excitados na temperatura ambiente a partir da energia de excitação térmica (26 meV em 300K), sendo essa energia suficiente para promover portadores de carga intrínsecos. Estes materiais possuem condutividade intrínseca de 10^{-8} até $10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ [40]. Os semicondutores orgânicos são uma classe de materiais com diferentes propriedades elétricas, quando comparados com os semicondutores inorgânicos. Eles apresentam uma condutividade extrínseca, ou seja, depende exclusivamente de mecanismos de injeção de carga, de dopagem e da dissociação de pares elétron-buraco ligados, estes são denominados éxcitons [40,50].

Materiais semicondutores orgânicos são caracterizados por apresentarem sistemas π -eletrônicos conjugados com grande deslocalização da nuvem eletrônica para a condução. Os sistemas são considerados conjugados quando possuem uma alternância entre ligações simples e duplas entre os átomos de carbonos da cadeia principal [51]. Nos sistemas conjugados, as características eletrônicas são explicadas a partir destas ligações. Devido à alternância entre as ligações simples e duplas, os átomos de carbono apresentam hibridização do tipo sp^2 no plano da molécula e orbitais eletrônicos p_z perpendiculares a este plano. A superposição dos orbitais sp^2 resulta em cinco fortes ligações σ (quatro ligações C-H e uma C-C), enquanto a superposição dos orbitais p_z dá origem a uma ligação π (ligação C-C). Na ligação dupla, uma ligação é π e a outra é σ . A molécula de eteno, C_2H_2 exemplifica esse tipo de sistema (Figura 1(a)).

Figura 1. a) Exemplificação dos orbitais sp^2 , p_z e das ligações π na molécula de eteno C_2H_4 ; b) Estrutura da molécula poliacetileno, com ênfase na alternância das ligações simples e duplas. É mostrado o *band gap* E_g e a sua semelhança com as bandas presentes nos semicondutores inorgânicos; c) degenerescência dos orbitais ligantes e antiligantes dependente da quantidade de átomos de carbono e d) Excitação do HOMO para o LUMO (dos orbitais π - π^*) no intervalo energético da excitação óptica.



Fonte: Adaptada de referência [52].

Em nível molecular as ligações σ formam orbitais moleculares ligantes (σ) e antiligantes (σ^*) (Figura 1(c)), e são responsáveis pela rigidez dos materiais [53]. A diferença energética entre os orbitais σ e σ^* é muito grande (maior do que 4 eV), este intervalo é característico de materiais isolantes. As ligações π dão origem a orbitais ligantes (π) e antiligantes (π^*), os quais têm uma diferença energética da ordem de excitação óptica, como mostrado na Figura 1 (d) [54]. Os orbitais π e π^* são orbitais de fronteira denominados **HOMO** (“*Highest Occupied Molecular Orbital*”), o orbital molecular mais alto ocupado e **LUMO** (“*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*”), o orbital molecular mais baixo desocupado [55]. Entre eles existe um

intervalo de energia proibida chamado de “*band gap*” ou energia de banda proibida (E_g – HOMO-LUMO), tipicamente entre 1,5 e 3,0 eV [55], o qual corresponde à menor excitação eletrônica possível dentro da molécula [56]. Os orbitais HOMO e LUMO são semelhantes às bandas de valência e de condução nos semicondutores inorgânicos (Figura 1(b)) [52].

Uma das formas para que ocorra a promoção do elétron do HOMO para o LUMO é a partir excitação luminosa através da absorção de luz [7]. A absorção ocorre quando o fóton incidente possui energia maior ou igual à do *band gap* do semicondutor. Para acontecer a transição, o elétron deve receber energia suficiente para sair da banda de valência (HOMO) (deixando um buraco) e ir para a banda de condução (LUMO). Como materiais de *band gap* pequeno absorvem em um intervalo maior no espectro de emissão solar, quanto menor o *band gap* do semicondutor, maior é o intervalo de absorção dele. Nos semicondutores inorgânicos a absorção de luz gera portadores de carga livres, já nos semicondutores orgânicos leva à geração de éxcitons. O éxciton é uma quase partícula de carga neutra, que se move dentro do semicondutor orgânico por processos de difusão. Éxcitons são formados a partir de um par elétron-buraco ligado (unidos) por interação coulombiana, e a atração entre o par elétron buraco é dada pela Equação 1:

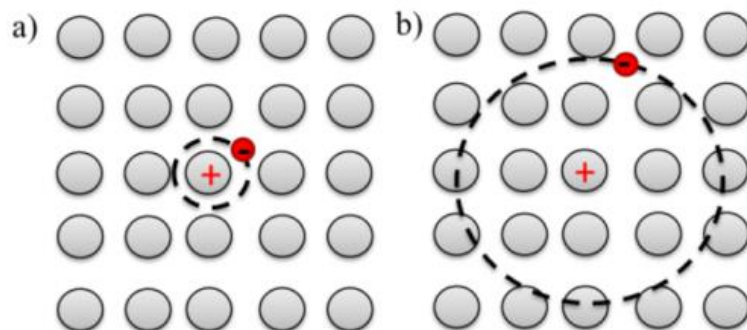
$$E_C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad (1)$$

E_C é a energia de atração coulombiana, também conhecida como energia de ligação do éxciton, e é a carga fundamental do elétron, ϵ é a constante elétrica do vácuo, ϵ_0 é a constante dielétrica do semicondutor orgânico e r é a distância entre o par elétron-buraco.

Existem dois tipos de classificação para os éxcitons: éxcitons de Frenkel, e éxcitons de Wannier-Mott [50,57]. Éxcitons de Wannier são encontrados nos semicondutores inorgânicos, esses materiais possuem uma grande constante dielétrica ($\epsilon_{Si} \approx 11$ - constante dielétrica do silício), o que permite que o par elétron-buraco se deslocalize em longas distâncias. Os éxcitons de Frenkel são formados quando o par elétron-buraco está ligado a uma distância menor do que uma única molécula e possuem uma forte energia de ligação, entre 0,1 e 1,4 eV [57,58]. Éxcitons de Frenkel são encontrados em semicondutores orgânicos, sendo que estes possuem baixa constante dielétrica ($\epsilon_{org} \approx 2-4$). Os éxcitons de Wannier possuem energia de ligação da ordem de alguns meV (para o silício 25 meV), desta forma os éxcitons de Wannier conseguem ser dissociados com uma energia da ordem de grandeza da temperatura ambiente ($k_B T \sim 20$ meV). Semicondutores fotovoltaicos inorgânicos não são considerados “excitônicos”, pois os éxcitons formados após a absorção de fótons são imediatamente

dissociados e se tornam portadores de carga livres. A energia de ligação dos éxcitons de Frenkel é alta, o que resulta em éxcitons com curto tempo de vida e pequeno comprimento de difusão [52,58]. O comprimento de difusão do éxciton, isto é, a distância média percorrida por estes, antes que se recombinem, é em torno de 10 a 20 nm, para semicondutores orgânicos [59]. Os éxcitons de Frenkel e Wannier são representados na Figura 2:

Figura 2. Representação esquemática dos dois tipos éxcitons: a) éxciton de Frenkel e b) éxciton de Mott-Wannier. Os éxcitons de Frenkel são fortemente localizados enquanto os éxcitons de Wannier-Mott possuem deslocalização de longa distância.



Fonte: Extraída da referência [16].

Os portadores de cargas nos semicondutores orgânicos são bem localizados e o mecanismo de transporte ocorre por um processo denominado *hopping* [42,60]. O transporte via *hopping* é um mecanismo de tunelamento assistido por fônons no qual as cargas saltam de um sítio molecular para outro. As transições entre os sítios moleculares dependem da sobreposição das funções de onda pertencentes aos dois sítios, permitindo, assim, o tunelamento de cargas entre os sítios localizados. Quando o portador de carga salta de um sítio para o outro, simultaneamente há a emissão (absorção) de um fônon. Desta maneira, o transporte de cargas é beneficiado em temperaturas elevadas, uma vez que os portadores de carga recebem energia suficiente para ultrapassar as barreiras entre os sítios, e conseguem acessar os estados vizinhos [17,61].

As ligações intermoleculares em sólidos orgânicos são principalmente covalentes e interações de van der Waals fracas e as bandas eletrônicas são formadas a partir da junção dos níveis energéticos de unidades orgânicas [42]. Quando as unidades monoméricas se ligam, os níveis energéticos são ocupados pelos níveis dos orbitais moleculares formados. À medida que

a cadeia polimérica cresce, estes níveis se tornam muito próximos, dando origem às bandas que estão exemplificadas na Figura 1(c). Na denominação molecular, as bandas formadas definem o HOMO e o LUMO.

Semicondutores orgânicos possuem baixa mobilidade dos portadores de carga em relação aos semicondutores inorgânicos, porque estes materiais possuem estrutura cristalina que facilita o transporte de cargas. Os materiais orgânicos têm como característica a estrutura desordenada, apresentando propriedades morfológicas complexas, podendo formar agregados e assim modificando o mecanismo de transporte de cargas [62]. A mobilidade de cargas é uma propriedade intrínseca do material e é definida como a razão entre a velocidade dos portadores de carga sob a influência de um determinado campo elétrico [63]. A mobilidade dos portadores de carga (μ) pode ser calculada a partir da condutividade do material (σ), utilizando a Equação 2:

$$\sigma = ne\mu \quad (2)$$

onde n é a densidade de cargas e e é o valor da carga fundamental do elétron. Nos materiais orgânicos, o transporte de cargas é limitado, devido ao fraco acoplamento intermolecular de van der Waals. Eles apresentam mobilidade de portadores de carga baixa, limitada a valores de 10^{-5} até $10^{-2} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, dentro dos materiais interessantes para a área fotovoltaica [57].

Os semicondutores orgânicos, dopados ou extrínsecos, são divididos em tipo-p e tipo-n. Os semicondutores tipo-p são majoritariamente portadores de buracos; enquanto que, nos semicondutores tipo-n, os elétrons são os portadores de cargas majoritários [53,54]. Os semicondutores do tipo-p doam elétrons com facilidade, devido ao seu baixo potencial de ionização e são chamados de doadores de elétrons. Os semicondutores do tipo-n podem facilmente aceitar elétrons devido à sua alta afinidade eletrônica e são chamados aceitadores de elétrons. Basicamente, na estrutura de uma célula solar orgânica são encontrados dois tipos de materiais em sua camada ativa: um material que atua como doador de elétrons e outro que atua como aceitador de elétrons. Fazendo uma analogia com as células inorgânicas, o material orgânico doador é equivalente ao semicondutor do tipo-p, enquanto o aceitador é semelhante ao semicondutor do tipo-n. Assim, para se ter um dispositivo com alta eficiência, é necessário a presença de materiais doadores e aceitadores em sua composição [4].

2.2 Materiais Doadores e Aceitadores Comumente Utilizados em OPVs

Semicondutores orgânicos podem ser divididos em duas categorias: polímeros conjugados e moléculas pequenas. Os polímeros conjugados são definidos como macromoléculas formadas pela junção de várias unidades repetitivas (unidades monoméricas). Eles têm como característica a alternância de ligações simples e duplas entre os carbonos adjacentes da cadeia principal. Em razão disso, esses materiais apresentam propriedades optoeletrônicas com um grande aplicação na área de OPVs [51,57]. Moléculas pequenas são compostos orgânicos de baixo peso molecular [16,53], como lipídios, proteínas, complexos de metais de transição e os cristais líquidos. Dentre as moléculas pequenas, para aplicação em eletrônica orgânica, se destacam os derivados de fulerenos e os cristais líquidos. Os cristais líquidos serão discutidos detalhadamente no próximo tópico.

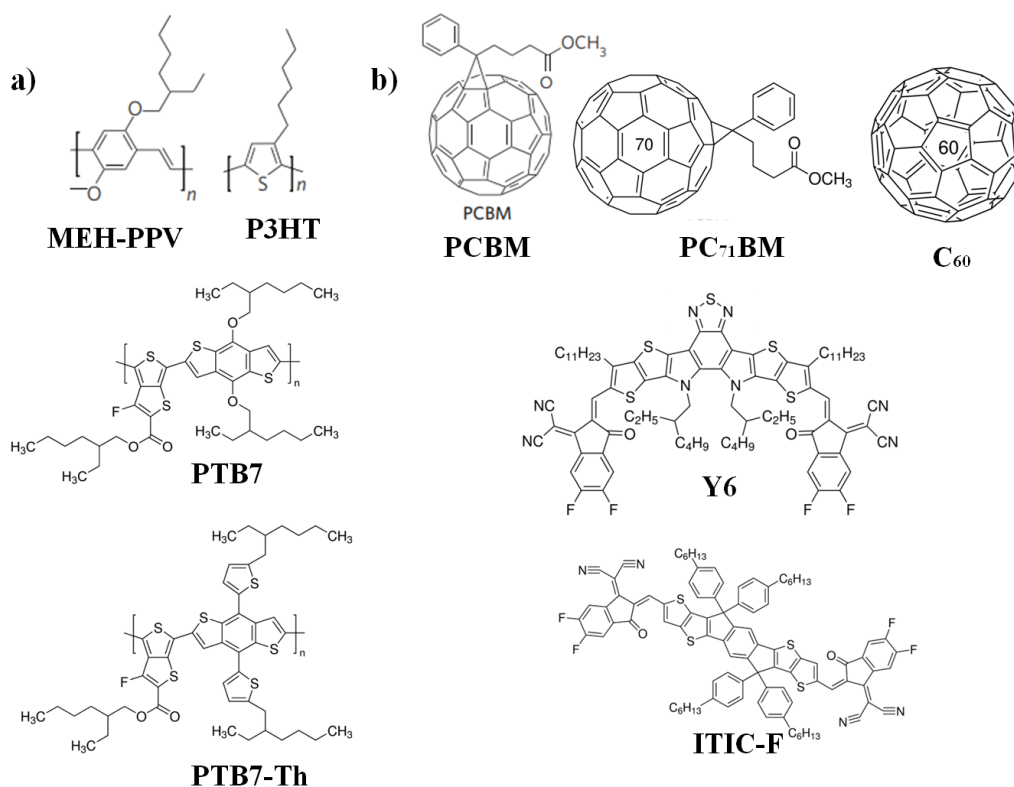
Polímeros conjugados são moléculas com massas que variam de dezenas até milhares de unidades repetitivas, constituídos de interações intra e intermoleculares e são aplicados na eletrônica orgânica como materiais doadores e aceitadores de elétrons [7,57]. Estes materiais eram conhecidos como isolantes até a segunda metade da década de 70, quando Shirakawa, juntamente com Alan Heeger e Alan MacDiarmid, apresentaram materiais orgânicos condutores na forma de polímeros conjugados [64]. Este impacto científico resultou no Prêmio Nobel de Química no ano de 2000.

Os polímeros conjugados são os materiais mais utilizados como doadores de elétrons de células solares orgânicas. O *band gap* nesses materiais é dependente do grau de conjugação dos seus segmentos. Em sua grande maioria, a energia de *gap* se encontra no intervalo de 1,5 a 3,5 eV [17,58,65]. Polímeros doadores geralmente apresentam átomos de nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S) em sua composição, estes são átomos que estabilizam os buracos e possuem pares de elétrons para compartilhar. Além disso, a presença destes heteroátomos, possibilita a introdução de cadeias alquílicas, facilitando a solubilidade destes materiais.

Para melhorar a quantidade de fótons absorvidos, foi sintetizada uma classe de materiais doadores, a partir da combinação de vários grupos químicos com diferentes afinidades eletrônicas. Vários grupos de pesquisassintetizaram polímeros de *band gap* pequeno, especialmente no intervalo de 1,4-1,9 eV e esses polímeros foram denominados copolímeros, devido ao fato de serem formados por diferentes monômeros [4,28]. Na busca de melhorar a

eficiência em OPVs, os copolímeros são sintetizados considerando os níveis de energia HOMO e LUMO apropriados, o *gap*, e alta mobilidade dos portadores de carga. Estes materiais conseguem absorver uma fração maior de fótons e conseqüentemente podem contribuir para o aumento da eficiência em OPVs [4,11]. A coleta de fótons a partir de regiões específicas do espectro solar é uma das principais razões que limitam a eficiência das células solares orgânicas [4,37]. A Figura 3(a) exemplifica polímeros e copolímeros utilizados em OPVs.

Figura 3. a) Materiais doadores utilizados em OPVs. Os polímeros PTB7 e PTB7-Th são exemplos de copolímeros (esquerda). b) Materiais aceitadores utilizados em OPVs (direita). C₆₀, PCBM e PC₇₁BM são os aceitadores comumente utilizados em células solares. As moléculas Y6 e ITIC-F são exemplos de aceitadores não fulerenos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Materiais com características de aceitadores geralmente possuem em sua constituição grupos que se estabilizam com elétrons, como, cianos, dimidas, tiadazol e grupos nitrons. Os materiais aceitadores geralmente são instáveis às condições ambientes e podem reagir rapidamente com oxigênio e a água. Para trabalhar com estes materiais, é necessário um ambiente em atmosfera controlada e um alto grau de pureza do material. Por muito tempo foi

difícil encontrar materiais aceitadores, devido a isso, os fulerenos (C_{60}) e seus derivados foram e ainda são muito utilizados na eletrônica orgânica [35,54,66,67].

Os fulerenos e seus derivados são um grupo de aceitadores utilizados massivamente em células solares. A estrutura destes materiais é apresentada na Figura 3 (b). Estes materiais apresentam níveis de energia apropriados, além de alta mobilidade de elétrons. Por conta da sua alta afinidade eletrônica, o processo de transferência eletrônica presente nos fulerenos é mais rápido do que qualquer processo de recombinação ou decaimento e ocorre num intervalo de fentosegundos, mais rápido do que os processos de recombinação. Devido a isso, a taxa de dissociação na interface entre doador/fulereno é de aproximadamente 100% [54,59,68]. O LUMO destes materiais é triplamente degenerado, isto significa que os fulerenos podem receber até seis elétrons de uma vez. Além disso, devido à sua geometria esférica, eles possuem o transporte de cargas em três dimensões espaciais. A sua simetria esférica possibilita uma excelente separação de fase entre doador/aceitador.

Entretanto, os derivados de fulerenos apresentam uma fraca absorção de luz na região do espectro visível, baixa estabilidade morfológica, além de alto custo de produção. Para resolver estes problemas, vários aceitadores não fulerenos (NFAs - *Non-Fullerene Acceptor*) têm sido desenvolvidos [7,9,69]. Estes materiais, em contrapartida, apresentam absorção forte na região do espectro visível e do infravermelho próximo, absorvendo próximo de 1000 nm e melhor estabilidade morfológica [70]. Estas características criam mais flexibilidade de escolhas para a combinação entre materiais doadores e aceitadores. Os materiais Y6 e ITIC-F mostrados na Figura 3 são exemplos de NFAs. Células solares com estes materiais apresentam excelente desempenho fotovoltaico, com eficiências acima de 13% em *single-junction* [7,9,70]. Atualmente o maior desempenho em OPV *single-junction* é com NFAs, estes dispositivos já alcançaram eficiência em torno de 18% [10,71].

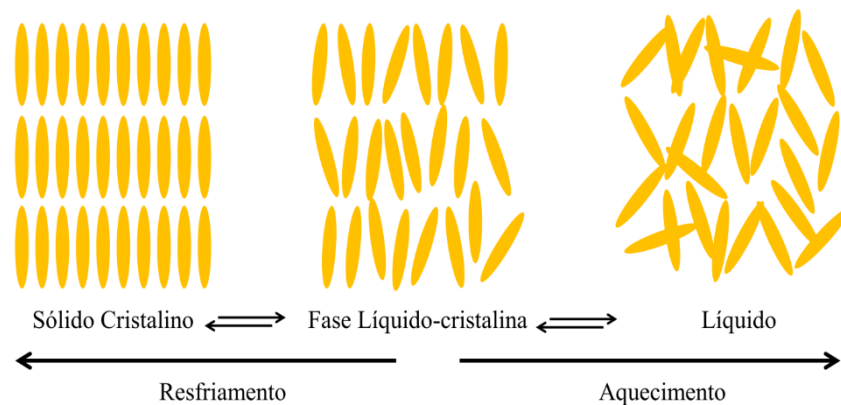
2.3 Cristais líquidos

As moléculas pequenas são compostos orgânicos e discretos de pequeno peso molecular [57]. Elas possuem massa da ordem de centenas de unidades de massa atômica. Dentre as moléculas pequenas, na área de dispositivos fotovoltaicos se destacam os cristais

líquidos. Estes materiais apresentam o ordenamento e mobilidade em nível molecular, supramolecular e macroscópico [28].

Cristais líquidos (CLs) são materiais que possuem propriedades dos sólidos e líquidos ao mesmo tempo [72,73]. CLs são aceitos como um quarto estado da matéria, logo após os três estados clássicos: sólido, líquido e gasoso [28]. Os CLs possuem as propriedades anisotrópicas dos sólidos cristalinos e a fluidez do líquido isotrópico. Por tal razão, eles são chamados de mesógenos e possuem fases intermediárias, definidas como mesofases, conforme ilustrado na Figura 4 [8,74]. Nas mesofases, as características de ordem, tanto posicional como orientacional, são muito menores que na fase cristalina [8,74]. De acordo com a sua estrutura molecular, os CLs podem possuir uma ou mais mesofases antes de chegar à fase líquida isotrópica. O vetor unitário, chamado diretor (\vec{n}), fornece a direção de orientação média das moléculas. Interações supramoleculares, do tipo van der Waals, dipolares ou quadrupolares, interações de transferência de carga e ligações de hidrogênio são cruciais na formação dos CLs, na determinação das mesofases e suas propriedades.

Figura 4. Representação do comportamento líquido cristalino. São exemplificadas as fases sólidas, líquido cristalina e líquidas e as mudanças possíveis com aquecimento (resfriamento).



Fonte: Adaptada da referência [74].

Os CLs são classificados de diversas maneiras, de acordo com o processo para obtenção da fase líquido cristalina, pela adição de solvente e dependente da concentração (liotrópico) ou pela mudança na temperatura (termotrópica); com a natureza das moléculas constituintes (orgânica, inorgânica, iônica, organometálica), de acordo com a forma estrutural das moléculas (tipo haste, tipo disco); e do arranjo das moléculas na fase cristalina (nemática, colunar, helicoidal, etc...). Entretanto, os CLs são classificados majoritariamente em duas categorias: Termotrópicos e Liotrópicos. Quando as fases líquido cristalinas são obtidas pela

variação da temperatura, os CLs são definidos como cristais líquidos termotrópicos (CLTs) [28,74]. Nos cristais líquidos liotrópicos (CLLs), por outro lado, as fases líquido cristalinas são obtidas a partir da adição de solvente adequado [16,28,53,74].

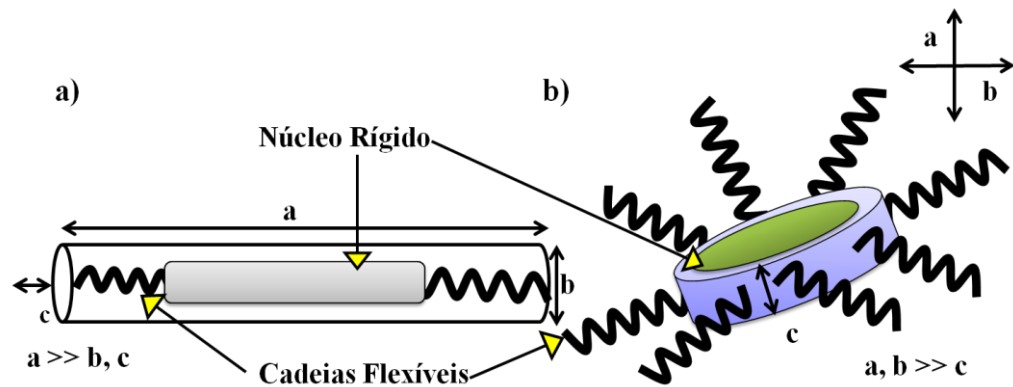
Nos CLLs, as transições de fases ocorrem devido à variação da concentração em um determinado solvente e em determinadas condições de temperatura [16,28]. Esses materiais são formados por moléculas anfifílicas como geradoras de mesomorfismo e são aplicados em sistemas biológicos, como possível aplicação na administração de drogas [75,76]. CLLs também são encontrados em produtos cosméticos e estudados em áreas interdisciplinares como Biologia e Química.

Nos CLTs, as mesofases são obtidas a partir do aquecimento do sólido cristalino ou pelo resfriamento do líquido isotrópico. As moléculas termotrópicas geralmente são constituídas de um núcleo central aromático e cadeias laterais alifáticas. Os centros aromáticos são responsáveis pela rigidez do composto, enquanto as cadeias alifáticas estabelecem a sua flexibilidade. O comportamento termotrópico destes materiais é estudado por diferentes técnicas de caracterização, geralmente utiliza-se as técnicas de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raio X (DRX). A partir do MOLP é observado o caráter fluido das mesofases e o tipo de textura dos cristais líquidos. Com a técnica de DSC é determinado às temperaturas de transições de fase e a entalpia relativa a cada transição. Para saber o tipo de mesofase pertencente ao CL, assim como a sua organização molecular e os parâmetros pertencente a cada fase, é utilizada a técnica de difração de raio X. Nesta tese, a identificação das características líquido cristalinas do composto, foi verificada por meio das três técnicas.

De acordo com sua forma estrutural, os CLTs são classificados como calamíticos e discóticos, estes incluem quase todos os compostos que apresentam comportamento líquido cristalino termotrópico [74]. As moléculas que constituem os CLTs calamíticos (CLCs) possuem um formato alongado, análogo a um bastão, e um dos eixos moleculares expressivamente maior do que os outros dois. CLTs discóticos (CLDs) são formados por moléculas com o formato de disco, onde um dos eixos é menor do que os outros dois, com a parte central das moléculas (núcleo) mais rígida. Na Figura 5 há uma representação de CLs discóticos e calamíticos.

Os CLCs são a classe mais comumente conhecida dentre todos os cristais líquidos [8,74]. Estes materiais foram descobertos em 1888 por Reinitzer, e foram explorados por suas aplicações em monitores de LCD [8,16,77]. Os CLCs são subdivididos em três principais mesofases: nemáticos, colestéricos e esméticos. Os CLCs nemáticos não possuem ordem posicional das moléculas e são classificadas segundo a simetria molecular e direção de orientação, que é representada por um vetor diretor.

Figura 5. Representação esquemática de um CL a) calamítico e b) discótico. Na figura são exemplificados os eixos a, b e c, o núcleo e as cadeias que constituem essas moléculas.



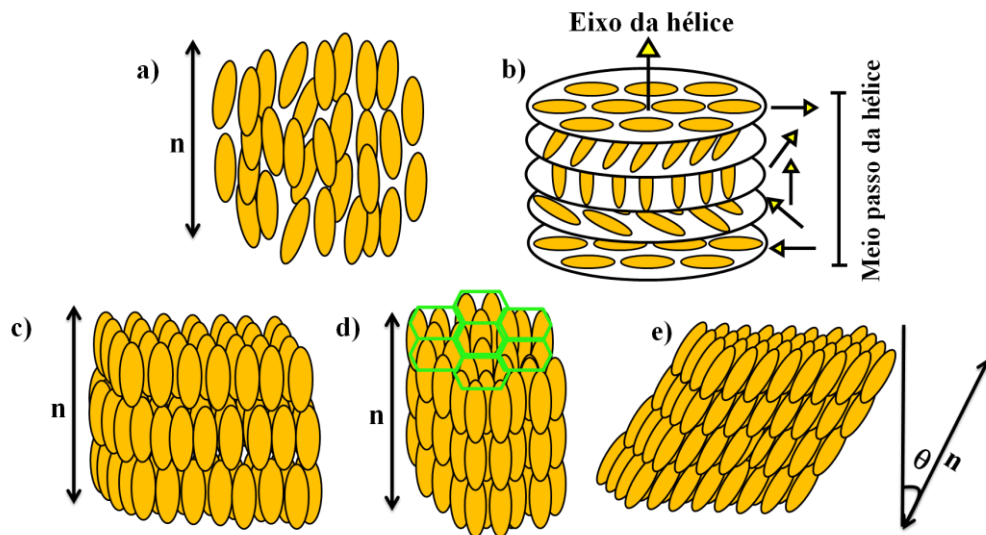
Fonte: Elaborada pelo autor

Na mesofase nemática (N), os CLCs possuem apenas ordem orientacional. Esta mesofase é a mais desordenada, sendo a mais próxima do estado líquido isotrópico. As moléculas possuem uma direção preferencial de orientação, que é representada pelo vetor diretor \vec{n} . A mesofase colestérica foi a primeira a ser descoberta por Reinitzer e possui orientação molecular interna às camadas, que variam a orientação entre si por rotações no eixo. Este ângulo é bastante sensível às variações na temperatura e sua variação induz mudanças também na coloração no material. Nesta mesofase, o vetor diretor descreve uma rotação em forma de hélice, como exemplificado na Figura 6 (b).

Nas mesofases esméticas, as moléculas possuem ordem orientacional, em pelo menos uma direção, e posicional de curto alcance. As moléculas se organizam em uma diversidade de arranjos moleculares e ordenamento dentro das camadas. A ordem dentro das camadas e as possíveis orientações do vetor diretor formam um conjunto de combinações que vão do A ao K, sendo A, B e C as mais observadas [53]. Na mesofase esmética A (SmA), as moléculas não apresentam organização interna às camadas e o vetor diretor é paralelo a camada normal. A

mesofase esmética C (SmC) também não apresenta ordem molecular, semelhante à mesofase SmA, mas as moléculas possuem um ângulo de inclinação θ em relação ao plano da camada normal. A mesofase esmética B (SmB) é mais ordenada que a SmA e SmC e as moléculas formam hexágono no interior das camadas [74]. As mesofases esmétricas A, B e C são mostradas na Figura 6. O composto CoPc investigado neste trabalho é um CLT discótico (CLD), por isso discutiremos os mesmos com maiores detalhes neste trabalho.

Figura 6. Figura representativa das mesofases calamíticas Todas as moléculas estão orientadas segundo a direção do vetor diretor \vec{n} . a) mesofase nemática (N), b) mesofase colestérica c) mesofase emética A (SmA), d) mesofase esmética B (SmB) e e) mesofase esmética C (SmC).



Fonte: Adaptado da referência [53].

2.3.1 Cristais Líquidos Discóticos

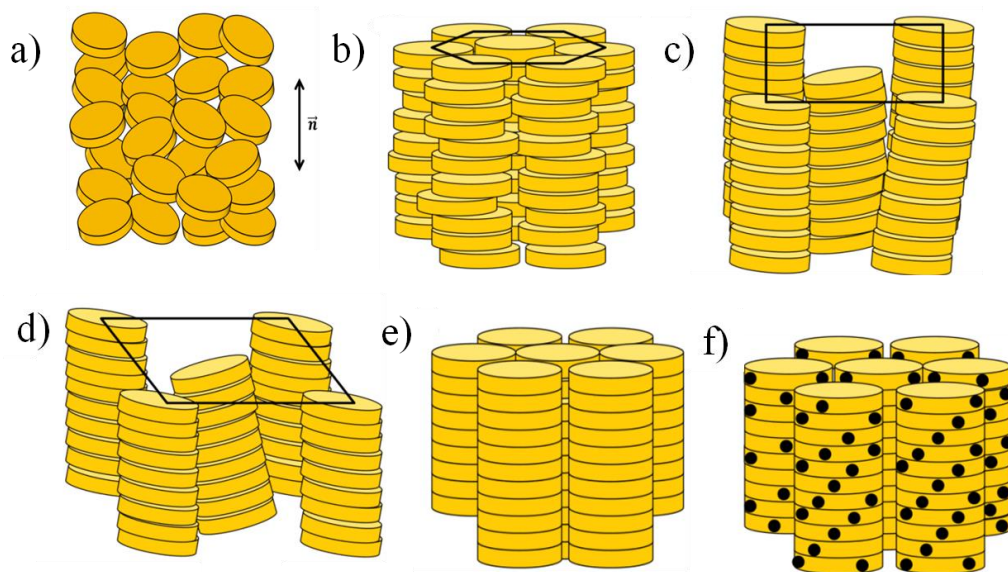
Descobertos por Chandrasekh, em setembro de 1977, os cristais líquidos discóticos (CLDs) são formados da auto-organização de moléculas discóticas semelhantes a placas [78]. No trabalho publicado por Chandrasekh, foram encontradas as propriedades de mesoformismo do composto benzeno-hexa-n-alcenoatos e, este, foi estudado pelas técnicas de difração de DRX, DSC e MOLP [28,74]. Assim como os CLCs, a maioria dos CLDs é composta de núcleos aromáticos policíclicos, como exemplo o trifenileno, antraquinona e ftalocianina (Pc). CLDs

são cercados por um grande número de cadeias alifáticas flexíveis, geralmente de 3 a 12 cadeias saturadas, de três ou mais átomos de carbonos [28,74].

Os CLDs apresentam duas principais mesofases: as nemáticas e as colunares. A maior parte destas moléculas discóticas apresentam apenas um tipo de mesofase, mas alguns CLDs possuem mais de uma mesofase, apresentando o polimorfismo. A mesofase nemática é aquela em que os discos apresentam apenas ordem orientacional, assim como nos CLCs, e possui um vetor diretor \vec{n} , que fornece a direção de orientação média das moléculas.

A mesofase colunar é formada devido à intensa interação π - π advinda da automontagem dos núcleos aromáticos rígidos com formato de disco e pelas cadeias periféricas flexíveis. As moléculas discóticas se auto-organizam em formas de colunas, dando origem a redes bidimensionais e formando a fase colunar. Estas colunas podem se arranjar de maneiras diferentes, dando origem as diversas mesofases: colunar hexagonal (Col_h), retangular (Col_r), cúbica (Col_c), etc. Dentre os CLDs é mais comum encontrar os que apresentam as mesofases colunar hexagonal e colunar retangular. O composto CoPc, estudado neste trabalho, apresenta a mesofase colunar retangular, esta apresenta um maior ordenamento molecular quando comparada com a colunar hexagonal [74]. A Figura 7 exemplifica algumas mesofases colunares.

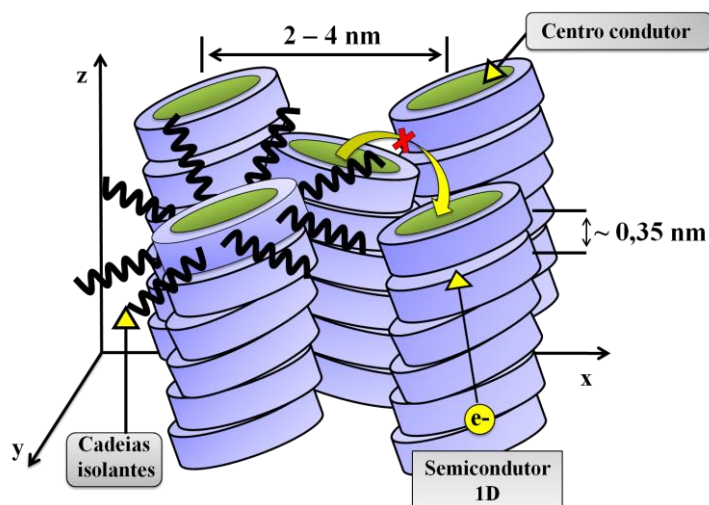
Figura 7. Ilustração de mesofases presentes em CLDs, em a) nemática, b) hexagonal (Col_h), c) retangular (Col_r), d) oblíqua (Col_{ob}) e) hexagonal plástica ($Col_{h,p}$) e f) helicoidal.



Fonte: Adaptado da referência [16].

As fortes interações π - π entre núcleos aromáticos favorecem o empilhamento colunar das moléculas, isso traz como consequência um ordenamento orientacional de longo alcance [74]. O empacotamento em colunas é devido à sobreposição dos orbitais π entre as moléculas adjacentes, chamado de π -stacking [16,28,30,53,74]. Os núcleos são responsáveis pelas propriedades eletrônicas, o empilhamento das colunas e a auto-organização, enquanto as cadeias periféricas flexíveis controlam a flexibilidade e a estabilidade para as mesofases [79]. A distância entre núcleo-núcleo (intracolunar) é geralmente da ordem de 0,35 nm, que é considerado a sobreposição dos orbitais π . Essa distância permite a migração dos portadores de carga entre as moléculas ao longo do eixo colunar. Já a separação entre as colunas vizinhas (intercolunar), rodeadas pelas cadeias alifáticas flexíveis, está na faixa de 2-4 nm, conforme mostra a Figura 8. Com esta montagem, as moléculas dentro da mesma coluna possuem uma interação muito mais forte do que em relação às moléculas intercolunares. Neste empilhamento colunar, os núcleos se sobrepõem entre si, cada coluna atua como um fio molecular onde os elétrons ou buracos migram eficientemente ao longo de cada coluna em quase uma dimensão [28,53,74]. A partir deste arranjo unidirecional, foi observado que a mobilidade dos portadores de carga, assim como a fotocondutividade, é anisotrópica sendo várias ordens de grandeza maior do que na direção perpendicular [8].

Figura 8. Representação da migração de carga unidirecional em um cristal líquido discótico retangular (Col_r). São exemplificadas as distâncias intra e intercolunar, assim como o centro condutor e as cadeias isolantes.

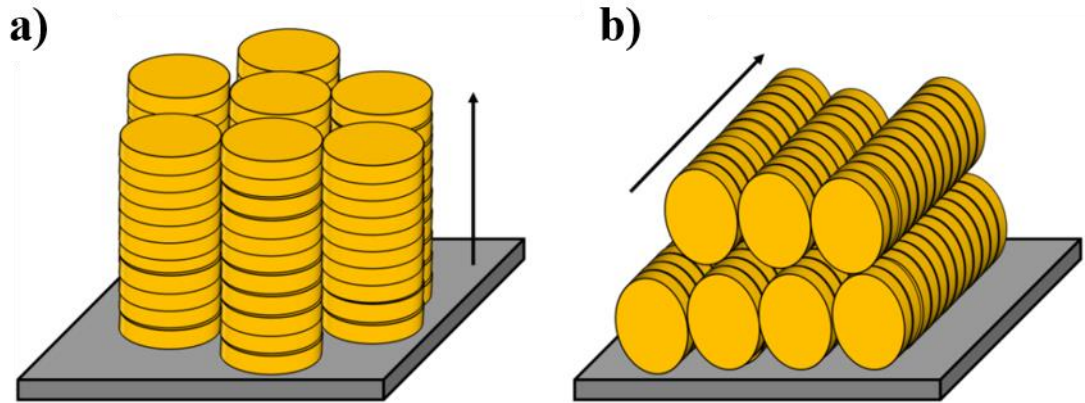


Fonte: Elaborada pelo autor.

Os CLDs apresentam diversas vantagens quando comparados a outros semicondutores orgânicos, como polímeros conjugados, por exemplo. Eles exibem a propriedade de auto-cura dos defeitos estruturais, que é a capacidade de reparar estruturalmente, devido à sua fluidez; são solúveis na maioria dos solventes orgânicos; possuem baixo ponto de fusão, portanto, podem ser processados economicamente [18,28,74]. Recentemente, CLDs que apresentam a mesofase colunar vem sendo estudados como uma nova geração de semicondutores orgânicos. Devido às suas características de ordenamento molecular, estes materiais são indicados para serem utilizados como camada ativa em OLEDs, OFETs e células solares OPVs [8,22,26,28]. A mobilidade elétrica dos portadores de carga e o comprimento de difusão do éxciton são fatores que interferem na eficiência de OPVs. Alguns CLDs possuem bom comprimento de difusão (~ 70 nm) e quando alinhados possuem uma alta mobilidade dos portadores de carga (~ 1 cm²/V.s) [28]. A mobilidade dos portadores de carga nos CLDs é melhorada com o empilhamento das colunas. Com o ordenamento molecular os núcleos aromáticos policíclicos crescem e isto resulta em um aumento na intensidade das interações π - π , contribuindo, assim, para um transporte de cargas eficiente. Existem pesquisadores que analisam a relação entre o tamanho do núcleo e a mobilidade dos portadores de carga [8].

O alinhamento destas moléculas, na direção π -*stacking*, favorece um transporte de carga mais eficiente ao longo das colunas, sendo assim, ideal para aplicação em dispositivos optoeletrônicos orgânicos altamente eficientes. Geralmente CLDs podem ser alinhados de duas maneiras diferentes, alinhamento homeotrópico (*face-on*) e alinhamento planar (*edge-on*) (Figura 9). O alinhamento homeotrópico ocorre quando os eixos colunares se alinham perpendicular ao substrato. Por outro lado, quando os eixos colunares se alinham paralelo ao substrato, o alinhamento é conhecido como alinhamento planar. O alinhamento homeotrópico é ideal para aplicação em dispositivos na estrutura diodo, como OPVs e OLEDs, enquanto o alinhamento planar é ideal para aplicação em dispositivos OFETS. Existem trabalhos específicos para o alinhamentos de CLDs, entre eles são utilizados o tratamento térmico, tratamento de superfícies de substratos, aplicação de campo elétrico e magnético, e outras técnicas de alinhamento [21,26,80,81].

Figura 9. Exemplo de CLDs alinhados em a) um CLD alinhando homeotrópicamente (*face-on*) e em b) um CLD com alinhamento planar (*edge-on*).



Fonte: Adaptada da referência [17].

CLDs derivados de porfirinas, ftalocianinas, e outros têm sido utilizados como camadas transportadores de buracos. Os CLDs derivados de perilenos são utilizados comumente como materiais transportadores de elétrons [18,26,28,82]. Ftalocianinas (Pcs) são compostos macrocíclicos com átomos de carbono e nitrogênio alternados em sua estrutura [18,28]. Pcs podem ser aplicadas em sistemas eletrônicos e biológicos. Pcs são materiais interessantes para eletrônica orgânica devido ao seu longo espectro de absorção da luz, suas propriedades fotofísicas interessantes, possuem excelente estabilidade térmica além da síntese conveniente. As ftalocianinas líquido cristalinas foram descobertas em 1982, por Piechocki, estes materiais podem atuar como semicondutores do tipo-p ou do tipo-n. Pcs baseadas em cristais líquidos discóticos possuem a possibilidade de combinar as características de Pcs com a auto empacotamento e fácil processamento, além de outras propriedades dos cristais líquidos, como as propriedades do transporte de cargas unidirecional.

No trabalho de Eccher foram estudadas, em condições ambientes, as propriedades optoeletrônicas de três ftalocianinas [82]. Os três materiais estudados apresentaram longo espectro de absorção na região do visível e no infravermelho próximo e elevada retificação elétrica, chegando a uma mobilidade elétrica da ordem de $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$. No trabalho de Masanori Ozaki foram estudadas algumas Pcs líquido cristalinas, dentre estas a C6PcH₂, apresentou alta mobilidade de buracos, chegando a $1,45 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [18]. A mesma foi aplicada

em uma célula solar junto com o aceitador PCBM e apresentou uma eficiência de 5,3%, com uma J_{SC} de 11,2mA/cm² e um FF de 0,65.

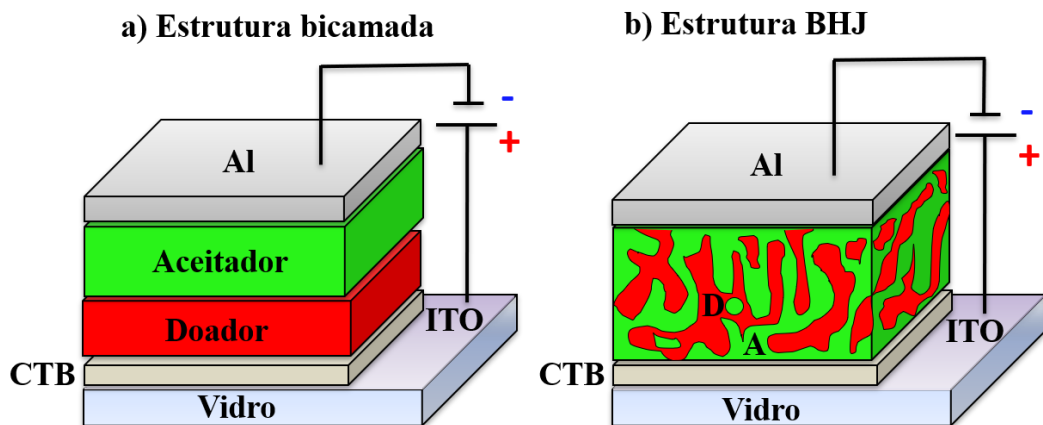
2.4 Células Solares Orgânicas (OPVs)

Célula fotovoltaica ou célula solar é um dispositivo que converte luz, proveniente do sol, diretamente em energia elétrica por meio do efeito fotovoltaico [83]. Este dispositivo é análogo ao diodo e é constituído de materiais semicondutores, como por exemplo, o silício e materiais semicondutores orgânicos. O efeito fotovoltaico é o processo de criação de portadores de carga (elétrons e buracos) a partir da absorção da luz.

Uma OPV, também conhecido como dispositivo fotovoltaico orgânico, consiste essencialmente no dispositivo em que a sua camada ativa, onde ocorre o efeito fotovoltaico, é constituída de material orgânico. A camada fotoativa é colocada entre dois eletrodos, um anodo transparente e um cátodo metálico, com diferentes funções trabalho. Entre a camada ativa e os eletrodos podem ser adicionadas camadas interfaciais, chamadas de camada transportadora de buraco (CTB) e camada transportadora de elétron (CTE), inseridas nas interfaces camada ativa-ânodo e camada ativa-cátodo, respectivamente. Estas camadas são utilizadas para aumentar o desempenho e a estabilidade das OPVs. A camada ativa é composta por dois constituintes, um material doador e um material aceitador, geralmente um polímero semiconductor e uma molécula orgânica muito eletronegativa.

No trabalho publicado em 1986, Tang e seus colaboradores evidenciaram a possibilidade de formar um dispositivo de heterojunção, isto é, formado por duas camadas semicondutoras orgânicas distintas em sua camada ativa [84]. Este dispositivo de arquitetura bicamada se mostrou promissor, pois o mesmo apresentou uma eficiência de conversão de aproximadamente 1%, esta eficiência foi cerca de dez vezes maior do que a eficiência dos dispositivos contendo apenas um polímero (monocamada) em sua composição. Entretanto, dispositivos feitos com a arquitetura de heterojunção bicamada possuem baixa eficiência de conversão, pois a mesma é limitada pela pequena área de contato entre os materiais presentes na camada ativa. O dispositivo bicamada é exemplificado na Figura 10 (a).

Figura 10. Estruturas utilizadas na construção de uma OPV; (a) estrutura do tipo bicamada e (b) estrutura do tipo heterojunção de volume (BHJ), onde D representa o material doador de elétrons e A representa o material aceitador de elétrons. Nas duas estruturas é possível ver as camadas utilizadas na fabricação de uma célula solar, como os eletrodos (ITO e Al), camada transportadora de buraco (CTB) e camada ativa. O vidro é revestido com uma camada de ITO (óxido de índio dopado com estanho). O ITO é utilizado comumente como eletrodo transparente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

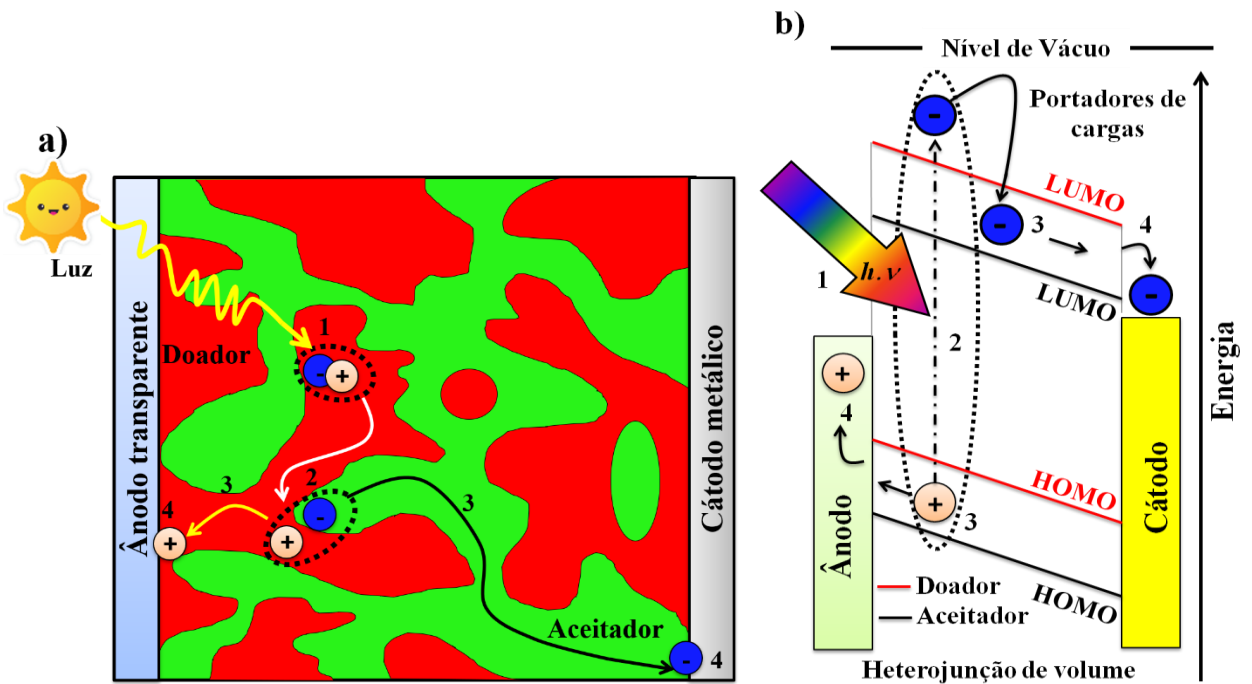
A eficiência de OPVs avançou significativamente com a utilização de uma mistura de dois tipos materiais, um polímero semiconductor como doador de elétrons e um fulereno como aceitador de elétrons, na camada ativa. Nesta arquitetura, ambos os materiais foram misturados em uma determinada proporção em massa e dissolvidos em um solvente comum. Este trabalho foi publicado por Yu et al., essa estrutura aumentou a área interfacial entre os materiais orgânicos e teve como resultado a formação de um filme bifásico nanoestruturado [85]. Esse tipo de arquitetura recebeu o nome de heterojunção de volume (*Bulk Heterojunction – BHJ*), a partir dessa estrutura os dispositivos conseguiram um alto comprimento de difusão do éxciton através da alta separação de fase entre o doador e o aceitador, como pode ser visto na Figura 10 (b). Esta arquitetura também possui algumas desvantagens, como o baixo controle da morfologia final do filme e, além disto, uma mistura não ideal dos materiais pode aumentar a probabilidade de recombinação de carga durante o transporte e coleta de cargas pelos eletrodos. A estrutura de heterojunção de volume promoveu avanços significativos no desempenho das OPVs e tem permanecido ativamente nas pesquisas. A partir de então, células solares orgânicas

BHJ (OPVs) têm atraído interesses acadêmicos e industriais devido às vantagens, tais como leveza, flexibilidade e fabricação em larga escala através da técnica *roll to roll*. Atualmente, estes dispositivos alcançaram eficiências de conversão de energia (PCEs) acima de 17% [7,10,86]. O notável progresso em OPVs é dependente de novos materiais doadores e aceitadores, tecnologias de fabricação, a compreensão sobre morfologia do filme e a física no funcionamento do dispositivo [56,65,87].

2.4.1 Fundamentos das células solares orgânicas na estrutura BHJ

O princípio de funcionamento de uma célula solar na estrutura BHJ pode ser descrito em quatro etapas fundamentais: (1) absorção de fótons e formação do éxciton, (2) difusão do éxciton e dissociação de cargas, (3) transporte de cargas e, (4) coleta de cargas [4,58]. O esquema destas etapas é mostrado na Figura 11. Em uma célula solar BHJ, a luz incide no dispositivo através de um eletrodo condutor transparente, e é absorvida pela camada ativa, geralmente pelo material doador. Com a absorção dos fótons, os elétrons são promovidos do nível HOMO (orbital molecular mais alto ocupado) para o nível LUMO (orbital molecular mais baixo desocupado). O intervalo energético entre o LUMO do doador e o LUMO do aceitador deve ser entre 0,1 e 1,4 eV para a geração do par elétron-buraco, também chamado de éxciton [58]. O éxciton deve se difundir dentro do material doador até encontrar a interface entre o material doador e o material aceitador, onde haverá energia potencial suficiente para que este éxciton se transforme em portadores de carga livres, isto é, elétrons e buracos. Este processo é chamado de dissociação do éxciton. Após isso, cada portador de carga deve ser transportado para seu respectivo eletrodo. Desta maneira, os portadores de carga livres são coletados pelos eletrodos, finalizando o processo fotovoltaico, convertendo luz em eletricidade e gerando uma corrente elétrica (fotocorrente). Uma descrição detalhada de cada uma dessas etapas envolvidas neste processo é apresentada nos tópicos adiante.

Figura 11. a) Etapas de funcionamento de uma célula solar orgânica na estrutura de heterojunção de volume. Etapa 1: absorção de fótons e formação do éxciton. Etapa 2: difusão do éxciton e dissociação das cargas. Etapa 3: transporte das cargas. Etapa 4: coleta das cargas. b) Diagrama de banda de energia que ilustra a geração de fotocorrente de uma célula solar.



Fonte: Elaborada pelo autor.

2.4.1.1 Absorção de luz e geração de éxciton

A absorção de luz é a etapa inicial e essencial para o funcionamento de uma célula solar. Para ter um dispositivo eficiente é necessário que a camada ativa absorva o máximo de luz proveniente do sol. Geralmente, a maior parte da luz é absorvida pelo material doador. Por isso, é necessário materiais com um alto coeficiente de absorção, como por exemplo, os polímeros conjugados (10^{-7} m) [57,58,65], que conseguem absorver a quantidade de luz incidente em camadas ultrafinas (superiores a 100 nm). Já na construção de dispositivos inorgânicos, é necessária uma espessura de centenas de micrometros. Além disso, uma camada ativa não pode ser muito espessa devido à baixa mobilidade dos portadores de carga que levam

a uma absorção de apenas 60% da luz incidente no máximo de absorção, diferente do que ocorre nos semicondutores inorgânicos que podem absorver todo o intervalo do espectro solar.

A quantidade de luz absorvida está diretamente correlacionada com a geração de portadores de carga livres. Uma baixa absorção de fótons leva à geração de baixa fotocorrente. A quantidade de fótons é limitada pelo *band gap* do material doador, ou seja, para ocorrer a absorção, o fóton incidente deve possuir energia maior ou igual ao valor de E_g do semicondutor. Para melhorar a absorção de luz e, conseqüentemente, aumentar a eficiência de uma OPV, são utilizados materiais com pequeno *gap* de energia. Quanto menor o *band gap* do semicondutor, maior é intervalo de absorção de luz dele. Uma célula inorgânica baseada em silício atingiu uma eficiência de conversão de energia superior a 25% [5]. Neste trabalho, foi utilizado um silício com um *band gap* de 1,2 eV. Portanto, um material com pequeno valor de *band gap* pode aumentar significativamente a geração da fotocorrente.

Quando o dispositivo é iluminado e ocorre a absorção do fóton, um elétron é excitado do HOMO para o LUMO. Como resultado da absorção do fóton, é gerado um éxciton com uma alta energia de ligação. Devido a essa energia de ligação, estes éxcitons são classificados como éxcitons de Frenkel. Após a sua formação, os éxcitons migram para a interface entre o material doador e o aceitador. A representação esquemática da etapa 1 é mostrada na Figura 11.

2.4.1.2 Difusão e dissociação dos éxcitons

Os éxcitons fotogerados no material doador devem se difundir até a interface doador/aceitador (D/A) para serem dissociados, isto é, separados em elétrons e buracos. A diferença energética do LUMO entre os materiais doadores e aceitadores quebra a atração Coulombiana e faz os éxcitons dissociarem [58,88,89]. Geralmente o comprimento de difusão do éxciton é da ordem de 10-20nm [58,65], que é muito menor do que a espessura necessária para uma boa absorção óptica (~100- 200nm). A aproximação entre as fases doadoras e aceitadores, presentes na estrutura BHJ, facilitam que os éxcitons alcancem a interface D/A. O comprimento de difusão do éxciton é definido como a distância percorrida por um éxciton antes de sua recombinação [4]. O comprimento de difusão do éxciton (L_{Dif}) é determinado pelo coeficiente de difusão (D) e o tempo de vida do éxciton (τ_0). A Equação 3 mostra a relação entre estes parâmetros.

$$L_{Dif} = \sqrt{D\tau_0} \quad (3)$$

Como o éxciton possui um tempo de vida baixo (τ_0), tipicamente inferior a 1 ns [87], é necessário que os éxcitons sejam gerados dentro do seu comprimento de difusão (L_{Dif}) para uma geração de carga eficiente.

Ao encontrar a interface doador/aceitador pelo processo de difusão, o éxciton sofre a dissociação, se convertendo em um par elétron-buraco. Como na interface entre o doador-aceitador o elétron e o buraco ainda estão muito próximos, eles permanecem ligados e sofrem uma forte atração Coulombiana [58,90]. Este processo é exemplificado na etapa 2 da Figura 11. A atração Coulombiana deve ser rompida para que os pares elétron-buraco se transformem em portadores de carga livres. Contudo, eles podem se recombinar ou serem convertidos em elétrons e buracos livres. Logo após a dissociação, o par elétron-buraco ligado dá origem ao "Estado de Transferência de Carga" (CT - *Charge Transfer States*) [4,52,65]. O estado CT é um passo intermediário entre a dissociação dos éxcitons e a geração de cargas livres. Neste estado, o buraco é localizado no doador e o elétron no aceitador (Figura 11). Uma boa dissociação de éxcitons é importante para um bom transporte de cargas e, para que ocorra uma dissociação eficiente, é necessário que a diferença energética entre o HOMO e LUMO entre D/A crie uma força eletrostática na sua interface. Com a escolha dos materiais apropriados, tal diferença gera um campo elétrico que leva ao rompimento eficiente de éxcitons em elétrons e buracos [88]. Após isso, os elétrons livres vão para o material aceitador através do LUMO e os buracos vão para o material doador através do HOMO.

2.4.1.3 Transporte dos portadores de carga livres

Logo após a dissociação dos éxcitons, os portadores de carga livres vão para os respectivos eletrodos, buracos no eletrodo transparente (ânodo) e elétrons no eletrodo metálico (cátodo) (etapa 4 da Figura 11). O transporte de cargas livres nos semicondutores orgânicos é feito localmente por saltos, via *hopping*, de um estado localizado para o próximo [42]. Um campo elétrico impulsiona o transporte das cargas livres, este campo elétrico é gerado devido à diferença dos níveis de Fermi presentes nos eletrodos [58]. Geralmente uma grande diferença das funções trabalho dos eletrodos e HOMO e LUMO das moléculas orgânicas criam o campo elétrico que determina a tensão de circuito aberto (V_{OC}) [58,65]. O transporte dos portadores de

carga ocorre por processos de deriva e difusão. A difusão é devido ao gradiente de concentração dos portadores de carga, enquanto a deriva se origina do campo elétrico interno do dispositivo [4].

A recombinação dos portadores de carga é um dos principais mecanismos que limitam a eficiência de OPVs. Devido às numerosas armadilhas presentes nos semicondutores orgânicos, muitos portadores de carga ficam presos e acabam recombinando antes de chegarem aos eletrodos. A mobilidade dos portadores de carga presentes na camada ativa governa o transporte dos portadores de carga, assim como as perdas causadas pela recombinação de carga. Nos materiais que possuem baixa mobilidade elétrica, elétrons e buracos permanecem ligados pelo potencial Coulombiano. Desta maneira, eles se recombinam antes da coleta de cargas nos eletrodos, e conseqüentemente, diminuem a corrente fotogerada. Para favorecer a extração dos portadores cargas é ideal que o material doador e o aceitador apresentem a mobilidade elétrica da mesma ordem de grandeza [4,11]. Durante o transporte dos portadores de carga livres, há uma competição entre os mecanismos de transporte e recombinação. O entendimento e controle destes mecanismos são essenciais para o avanço da eficiência nestes dispositivos.

2.4.1.4 Coleta de Cargas

Depois de enfrentar as perdas pelas recombinações possíveis, os portadores de carga restantes chegam até a interface semicondutor orgânico/metal. Esta é a etapa final da fotoconversão nos dispositivos. A condição ideal é que todos os portadores de carga sejam coletados, mas na prática nem todos são capazes. A região de coleta tem elevada taxa de recombinação de cargas e, conseqüentemente, leva à redução da eficiência na OPV. Se a eficiência de extração de cargas é muito baixa, as cargas se acumulam na interface criando um campo que limita ainda mais a extração de cargas [58,91,92]. A função trabalho e a condutividade dos eletrodos utilizados como contatos determina a barreira para injeção ou coleta de cargas. A barreira de potencial na interface camada ativa/eletrodo deve ser reduzida ao máximo para maximizar a extração de cargas.

Existem três tipos de classificações para o contato entre um semicondutor e um metal: neutro, ôhmico e bloqueante. O tipo de contato é definido de acordo com as propriedades da função trabalho do metal (ϕ_m), o nível de Fermi do semicondutor (ϕ_s) e a barreira de injeção/extração para elétron ou buraco ($\Delta_{e,h}$) [4,52]. O contato neutro é definido quando, no equilíbrio, a altura da barreira na interface entre o semicondutor orgânico e o eletrodo é

desprezível ($\phi_m = \phi_s$), conseqüentemente $\Delta_e = \Delta_h$, para semicondutores intrínsecos. O contato ôhmico ocorre quando a densidade de carga na interface semicondutor/eletrodo é muito maior do que no volume do semicondutor, desta forma o contato age como um reservatório de cargas. Para obter um contato ôhmico deve-se escolher um ânodo no qual a função trabalho ϕ_m é próxima do HOMO do material doador, enquanto a função trabalho do cátodo deve corresponder ao LUMO do aceitador [58,88]. No contato ôhmico há uma compatibilidade entre a camada ativa e o eletrodo, ocorrendo uma extração de carga eficiente. Caso contrário, o contato irá limitar a extração dos portadores de carga e irá reduzir o desempenho da célula solar.

2.4.2 Funcionamento de uma célula solar orgânica (BHJ)

O desempenho das OPVs é dependente de muitos parâmetros, a morfologia da camada ativa, a formação e dissociação do éxciton, e a extração de cargas são exemplos de fatores limitantes. A eficiência de uma célula solar, dada pelo PCE – Eficiência de Conversão de Energia (*Power Conversion Efficiency*), define sua capacidade de conversão da luz incidente em eletricidade. A eficiência é um resultado adquirido a partir da razão entre a potência elétrica gerada e a potência luminosa incidente. Ela é um parâmetro que determina a otimização no desempenho das células solares. Através do PCE podemos ver as contribuições dos eletrodos, da camada ativa e de cada componente e interface que influencia a performance de uma OPV.

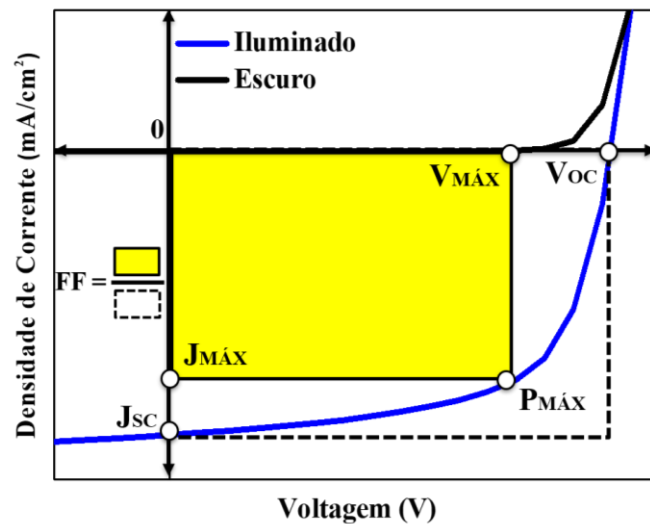
Para determinar o PCE de uma célula solar, são necessários três parâmetros importantes: a densidade de corrente de curto circuito, a tensão de circuito aberto e o fator de preenchimento. A densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}) representa a corrente que chega até os eletrodos sem a aplicação de um campo elétrico. A tensão de circuito aberto (V_{OC}) é o potencial máximo gerado pela célula solar. O fator de preenchimento (*FF - Fill Factor*) define a qualidade do dispositivo e é a proporção de potência máxima obtida através dos parâmetros J_{SC} , V_{OC} e da potência de saída do dispositivo. Com a J_{SC} , o V_{OC} , os valores do ponto de potência máxima ($P_{MÁX}$) e com a potência do simulador (P_0) é calculada a eficiência, como mostrada na Equação 4:

$$\eta = \frac{P_{MÁX}}{P_0} = \frac{V_{OC} * J_{SC} * FF}{P_0} \quad (4)$$

$$FF = \frac{V_{MÁX} * J_{MÁX}}{V_{OC} * J_{SC}} \quad (5)$$

onde η representa a eficiência de conversão de energia externa (PCE), $J_{MÁX}$ e $V_{MÁX}$ representam o ponto de potência máxima e deste ponto se extrai o FF (Equação 5). A Figura 12 mostra as curvas típicas de densidade de corrente por tensão de uma célula solar ($J \times V$), no escuro (preto) e sob iluminação (azul). A caracterização elétrica fundamental de um diodo fotovoltaico é realizada através da obtenção das curvas $J \times V$. Nesta figura são exemplificadas as características elétricas de uma célula solar.

Figura 12. Curvas características de uma célula solar ($J \times V$) sob iluminação e no escuro. São ilustrados os parâmetros V_{OC} , J_{SC} , FF e os valores de $V_{MÁX}$ e $J_{MÁX}$ que representam o ponto de potência máxima ($P_{MÁX}$). A proporção entre a área tracejada e a área em amarelo no gráfico indica o FF do dispositivo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A célula solar possui uma resposta elétrica semelhante à de um diodo (retificador de corrente) o que permite a passagem de corrente com maior facilidade em apenas um sentido, assim como exemplificado na Figura 12 (curva preta) [62,82]. A diferença entre as funções trabalho dos contatos proporciona um campo elétrico interno, e como já foi descrito, este campo age na dissociação do éxciton e no transporte de cargas. Esta diferença de função trabalho entre os contatos é a razão pela qual o fluxo eletrônico é mais favorável em um sentido do que no outro, gerando o fenômeno de retificação nos dispositivos fotovoltaicos. Esse comportamento

é facilitado pela proximidade do LUMO com a função trabalho do cátodo, favorecendo assim a injeção de cargas.

A densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}) é a fotocorrente máxima gerada quando o potencial aplicado é nulo, isto é, sem uma fonte externa [4]. A diferença de potencial entre as funções de trabalho dos dois eletrodos e os níveis energéticos HOMO/LUMO das moléculas dão origem à tensão “*built-in voltage*” - V_{BI} , também chamada de potencial *built-in*. Com este potencial, as cargas dos materiais são trocadas para que ocorra a equalização dos níveis energéticos, resultando em uma densidade de corrente mesmo sem a aplicação de uma diferença de potencial externo.

J_{SC} representa a quantidade de cargas fotogeradas e coletadas nos eletrodos na condição de curto circuito ($V=0$). Aplicando uma tensão positiva nos contatos quando o dispositivo é iluminado, é gerada uma densidade de corrente no sentido contrário. Com o aumento da diferença de potencial aplicada, chega o momento em que todas as cargas fotogeradas se recombinam e nenhuma densidade de corrente é observada. O V_{OC} é definido como a tensão aplicada que suprime o fluxo de corrente, sendo chamado de tensão de circuito aberto [4,58]. Ele é um dos principais fatores que determinam a eficiência de uma célula solar e é determinado quando $J=0$ (Figura 12) [58]. Esta medida representa o máximo de tensão que uma célula solar pode extrair para um circuito externo [58,93,94]. A J_{SC} está diretamente relacionada com a quantidade de cargas fotogeradas na camada ativa, pelos materiais que compõem a composição doador:aceitador. A maior contribuição para a fotocorrente geralmente tem origem no perfil de absorção do material doador [54,65]. O V_{OC} em células solares BHJ tem sua origem na diferença de energia entre o HOMO do material doador e o LUMO do material aceitador. Há estudos que relacionam o V_{OC} com a diferença da função trabalho entre os eletrodos [93,94].

O FF, o fator de preenchimento, é um parâmetro importante que determina o PCE de uma OPV. Ele um parâmetro adimensional e caracteriza o quão “quadrado” é a curva de densidade por corrente ($J \times V$). Ele nos dá a informação do quão difícil ou fácil é a extração dos portadores de carga fotogerados de um dispositivo fotovoltaico [7,37]. OPVs com altas eficiências apresentam um alto FF, superior a 0,6, estes dispositivos exibem um eficiente transporte de portadores de carga e uma boa coleta. Na Equação 4, vemos que o PCE é determinado pelo produto de J_{SC} , V_{OC} e FF. O avanço nos valores de PCE depende fortemente

do aprimoramento simultâneo do V_{OC} , J_{SC} e do FF por meio do emprego materiais apropriados, fabricação de filme, tecnologia de pós-tratamento e engenharia interfacial [37,71]. O FF representa a proporção da potência máxima de extração de J_{SC} e V_{OC} , como pode ser visto na Figura 12. O formato da curva de J-V se distancia do retângulo ideal, quanto mais próximo do retângulo ideal, mais fácil é a extração de cargas fotogeradas na célula solar. O FF é uma relação direta da qualidade do dispositivo, sendo assim, um FF de 100% representa uma curva de J-V no formato de retângulo [58].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo apresentamos os materiais e as técnicas de caracterização utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho. São descritas as etapas de fabricação dos filmes finos e dispositivos, as técnicas de caracterização mesomórfica, óptica, morfológica e elétrica.

3.1 Materiais

Neste item são descritos os materiais utilizados em cada camada dos dispositivos, os materiais semicondutores presentes na camada ativa, os eletrodos e a camada transportadora de buracos.

3.1.1 Semicondutores orgânicos utilizados na camada ativa

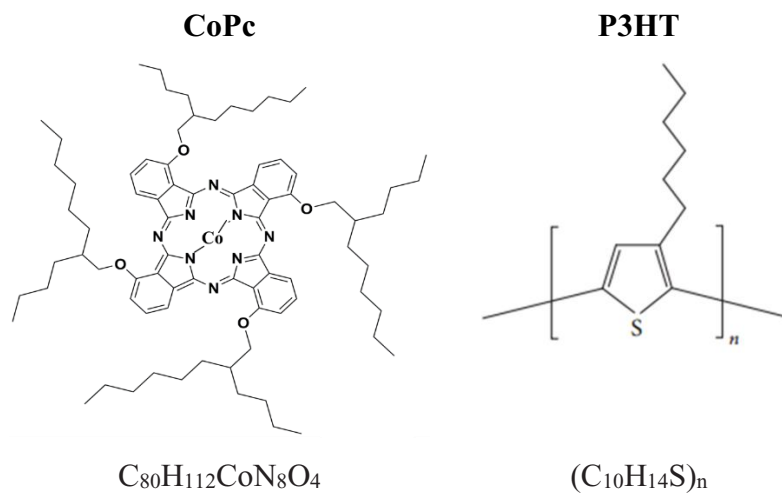
Foram confeccionados filmes finos e dispositivos com a arquitetura de heterojunção de volume (BHJ) com os seguintes materiais: a ftalocianina de cobalto líquido cristalina (CoPc) e o polímero regioregular poli(3-hexiltiofeno) (P3HT). CoPc e P3HT são materiais absorvedores de luz e doadores de elétrons. O derivado de fulereno [6,6]-fenil-C₆₁-ácido butírico-metil ester (PCBM) é uma molécula aceitadora muito utilizada em OPVs. A eficiência do sistema P3HT:PCBM é reportada em trabalhos anteriores [14,32,35,66,67,87]. Com os materiais doadores foi feita a caracterização dos compostos individuais e da blenda doadora P3HT:CoPc.

O CoPc é um cristal líquido colunar, o mesmo foi obtido através da colaboração com o grupo de pesquisa do Dr Harald Bock, localizado no Centro de Pesquisa Paul-Pascal, CNRS, Universidade de Bourdeaux, na França, em colaboração estabelecida através do projeto CAPES-COFECUB. Detalhes da síntese química e algumas caracterizações do composto CoPc são encontradas na referência [39]. O CoPc é uma ftalocianina líquido cristalina que apresenta a mesofase colunar retangular plástica na temperatura ambiente (CoI_{r,p}), após a realização do tratamento térmico. Esta mesofase apresenta um grau de liberdade, deixando o cristal líquido mais ordenado, uma das características importante para aplicação em células solares. É

ressaltado que o composto CoPc na mesofase Col_{r,p} ocorre após a aplicação do tratamento térmico e é na mesma temperatura de *annealing* do sistema P3HT:PCBM, no intervalo de 130 °C - 180 °C [33,35]. O CoPc tem como característica um amplo de intervalo de absorção de luz (apresentado na Seção 4.1.2, Figura 19) e um *band gap* de 1,4 eV. A Figura 13 mostra a estrutura molecular do CoPc, o mesmo possui uma massa molar de 1.307,73 g.mol⁻¹.

O polímero P3HT e o derivado de fulereno PCBM são materiais muito utilizados na camada ativa de OPVs. O P3HT possui uma disposição regular de cadeia lateral, esta disposição permite o empacotamento π - π das suas cadeias conjugadas. Este polímero apresenta um *gap* em torno de 1,9 eV com o pico de absorção próximo de 510 nm [35]. Sendo um doador, o P3HT possui mobilidade de buracos da ordem de 10⁻⁵ a 10⁻⁴ cm²/V.s, porém com a realização de um tratamento térmico esta mobilidade pode chegar até 10⁻¹ cm²/V.s [35,54]. O P3HT utilizado neste trabalho foi adquirido da empresa Sigma Aldrich, cuja massa molar está no intervalo de M_n 15.000 a 45.000 g.mol⁻¹. As estruturas moleculares do CoPc e do P3HT são apresentadas na Figura 13.

Figura 13. Estruturas moleculares dos compostos CoPc e P3HT.



Fonte: Elaborada autor.

3.1.2 ITO – Eletrodo transparente

O óxido de índio dopado com estanho - ITO é o eletrodo transparente mais utilizado na confecção dos dispositivos optoeletrônicos. Este óxido apresenta baixa resistividade, alta condutividade e possui excelente transmitância na região visível do espectro eletromagnético. As lâminas contendo ITO foram adquiridas comercialmente da empresa Delta Technologies,

apresentam resistência entre $R_s = 4-8 \Omega.m^{-2}$, função trabalho de $-4,7 eV$ e espessura de aproximadamente $120 nm$. O primeiro passo para a produção dos dispositivos é preparar os substratos de vidro/ITO. A decapagem é um processo que delimita a área do ITO sobre o vidro, permitindo um maior controle na região ativa do dispositivo e evitando curto circuito entre os eletrodos. Os substratos de vidro utilizados foram cortados nas dimensões de $1,25 cm \times 1,5 cm$. Para a decapagem, foi utilizada uma fita isolante de três milímetros de largura para proteger o ITO. A remoção é feita com uma pasta de zinco, composta por zinco em pó (marca Neon) e água Milli-Q. As lâminas são cobertas pela pasta de zinco e colocadas em uma estufa à temperatura de $80 ^\circ C$, para secagem da pasta de zinco. Com as lâminas secas, elas passam por quatro etapas:

- Etapa 1: Solução 1 com ácido clorídrico (HCl) e água Mili-Q na proporção de 2:1 (HCl:H₂O);
- Etapa 2: Solução 2 com ácido clorídrico e água Mili-Q na proporção de 1:1 (HCl:H₂O);
- Etapa 3: Solução 3 com ácido clorídrico e água Mili-Q na proporção de 1:2 (HCl:H₂O);
- Etapa 4: Solução 4 de água Milli-Q;

O ácido clorídrico reage com o zinco nas soluções 1, 2 e 3 e forma o cloreto de zinco. Logo adiante, o cloreto de zinco reage com ITO desprotegido, ocorrendo o processo chamado de decapagem. A etapa 4 foi utilizada para remover totalmente o ácido clorídrico da lâmina de ITO. Após esta etapa, foi realizada uma limpeza nas lâminas de ITO, este processo será descrito na seção 3.3.

3.1.3 PEDOT:PSS

O poli(3,4-etilenodióxido-tiofeno):poliestireno-sulfonado (PEDOT:PSS) é uma blenda condutora polimérica amplamente utilizada como camada condutora de buracos em dispositivos optoeletrônicos orgânicos. Este polímero apresenta alta condutividade elétrica e possui alta transparência em todo espectro de luz visível e em regiões próximas do infravermelho e perto do UV. O PEDOT:PSS possui função trabalho de $-5,1 eV$ e atua como camada interfacial entre o ITO e a camada ativa do dispositivo [95]. Desta maneira, o

PEDOT:PSS reduz as barreiras de injeção e coleta dos portadores de carga. A solução de PEDOT:PSS foi adquirida da empresa Sigma Aldrich.

3.1.4 Eletrodo Metálico

Para a fabricação dos dispositivos binários doadores P3HT:CoPc, foi utilizado o eletrodo de alumínio (Al) como camada injetora de elétrons. O alumínio possui função trabalho de -4,3 eV. O alumínio foi adquirido comercialmente da empresa Sigma-Aldrich. Ele foi evaporado sobre a camada ativa. Com a evaporação, é possível obter a espessura desejada dos eletrodos e ter um maior controle na qualidade dos eletrodos. A técnica consiste em adicionar os materiais em um cadinho, que geralmente é cerâmico ou metálico. Os cadinhos são aquecidos sob alto vácuo, e baixa pressão (10^{-7} - 10^{-5} Torr), a temperatura é aumentada via efeito Joule e o material evapora em direção ao substrato que ao entrar em contato com o substrato, que se encontra a uma temperatura mais baixa, as partículas do material se condensam, formando o filme.

3.2 Preparo das soluções e deposição dos filmes

O início do estudo e caracterização dos semicondutores orgânicos consiste na caracterização óptica dos mesmos em solução. Ambos foram pesados e diluídos em ortodichlorobenzeno (ODCB) na concentração de 10 mg/mL. Esta solução foi dissolvida em ODCB para análise óptica. A solução foi agitada magneticamente à temperatura de 70 °C durante o intervalo de 24 horas, para garantir a completa solubilização dos materiais. Foi utilizada uma balança Shimadzu modelo AUW220DE e um aquecedor magnético MS 400 Magnetic Stirrer para o preparo das soluções. A solução utilizada para análise óptica dos compostos em solução foi obtida na concentração de 5 µg/mL. Foi realizada a caracterização óptica das soluções com CoPc, P3HT e da mistura P3HT:CoPc.

Foram preparadas três soluções para produção dos filmes finos: i) solução com o composto CoPc utilizando o clorofórmio como solvente, na concentração de 10 mg/mL; ii) solução de 10 mg/mL com o composto P3HT utilizando o ODCB como solvente; iii) solução de 10mg/mL de P3HT:CoPc (misturados), variando a proporção dos compostos em volume. A solução com o P3HT foi agitada à temperatura de 70 °C, durante 24 horas. A solução com o CoPc foi agitada à temperatura ambiente durante 24 horas. As soluções com o composto P3HT

foram retiradas do aquecimento até que atingisse a temperatura ambiente. As misturas foram realizadas a partir das soluções individuais na concentração de 10 mg/mL, sob temperatura ambiente. Em seguida, estas soluções foram mantidas sob agitação magnética à temperatura ambiente por mais 24 horas. Todas as soluções foram preparadas com o vidro selado, para evitar evaporação do solvente e alterações das concentrações. Na produção das misturas foram utilizados os dois solventes misturados, isto é, clorofórmio e ODCB. Esse procedimento foi realizado devido à baixa energia de superfície da ftalocianina líquido cristalina, e a dificuldade de produção de filmes com o solvente ODCB, conforme relatado nos trabalhos apresentados nas referências [15,18]. Desta forma, foi fixado um volume para as misturas para a produção de cinco soluções distintas:

- 10% - com 10% de CoPc e 90% de P3HT em sua composição;
- 15% - com 15% de CoPc e 85% de P3HT em sua composição;
- 25% - com 25% de CoPc e 75% de P3HT em sua composição;
- 50% - com 50% de CoPc e 50% de P3HT em sua composição;
- 75% - com 75% de CoPc e 25% de P3HT em sua composição;

3.2.1 Produção dos Filmes

A preparação dos substratos é o primeiro passo na produção dos filmes e dispositivos. Foram utilizadas lâminas de vidro cortadas nas dimensões de 1,5 cm × 1,25 cm. As lâminas de vidro foram lavadas manualmente com detergente e água, para eliminação de resíduos. Em sequência, foram limpas com água corrente e detergente, para a eliminação de gorduras e poeira. Logo após, os substratos são deixados no ultrassom em água destilada no intervalo de 10 min, este método remove os resíduos do detergente. Os substratos foram imersos em acetona, no ultrassom, durante 30 min para remoção de contaminantes orgânicos e depois são limpos com água destilada para remover vestígios da acetona. Depois os substratos são mergulhados em isopropanol, em banho ultrassom por 30 min e limpos novamente com água destilada. Por fim, os substratos são deixados por mais 30 minutos com água destilada, secas com nitrogênio e colocadas à estufa à temperatura de 60° C. Este processo de limpeza também é utilizado para a limpeza das lâminas de ITO após a decapagem. O banho ultrassom utilizado

é da marca Unique, com frequências de até 40 kHz, cujo modelo é USC1400. A estufa é da marca Fanem, modelo 515, possui um intervalo de temperatura de 50 a 250 °C.

Os filmes foram preparados por duas técnicas: *drop casting* e *spin coating*. A deposição por *drop casting* foi utilizada para a produção de filmes mais espessos e *spin coating* para filmes finos. Para a deposição dos compostos orgânicos sobre as lâminas de vidro limpas, os substratos foram expostos à radiação ultravioleta durante o intervalo de 4 min, com fluxo de oxigênio em atmosfera ambiente. Este tratamento é chamado de UV-Ozônio. Ele deixa os substratos mais hidrofílicos e quebra qualquer molécula orgânica residual do processo de limpeza.

3.2.2 Deposição por *drop casting*

Para a caracterização mesomórfica do CoPc foram produzidos filmes através do método de deposição *drop casting*. Neste método a solução é depositada sob o substrato em repouso e o solvente evapora à temperatura ambiente. Os filmes produzidos por este método possuem uma espessura maior e foram utilizados para os estudos de MOLP, DSC e DRX.

3.2.3 Deposição por *spin coating*

Esta técnica consiste em depositar as soluções sobre os substratos e, através da força centrífuga, o material é espalhado homogeneamente, resultando em um filme fino e uniforme. A velocidade de rotação (rpm) e o número de degraus (*step*) são previamente definidos. Cada degrau indica o tempo de duração da velocidade de rotação. A concentração, a viscosidade da solução, velocidade de rotação do equipamento e o tempo de deposição são parâmetros importantes e que influenciam as características do filme, como rugosidade e espessura.

Os filmes finos dos compostos e misturas foram depositados com velocidade de 1000 rpm durante 60 s. A concentração de todas as soluções foi de 10 mg/mL. As soluções foram depositadas com uma micropipeta, com esta foi possível ter o controle do volume depositado, de 100 µl. Foram produzidas amostras para o estudo da influência do tratamento térmico nos filmes analisados. O tratamento térmico foi feito para toda variação de filmes finos produzidos e investigados neste trabalho. Estas amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 160 °C por 10 min. Neste procedimento foi utilizado o *spin coater* da marca CHEMAT

Technology, modelo SM-100, para a produção dos filmes finos. A placa de aquecimento usada é da marca KASVI, modelo K40-1820H, os quais pertencem ao LOOSA.

3.3 Fabricação dos dispositivos com CoPc, P3HT e das blendas P3HT:CoPc na camada ativa

Os dispositivos foram construídos nas seguintes estruturas: ITO/PEDOT:PSS/CA/Al, sendo CA a camada ativa com CoPc, P3HT, e as blendas em heterojunção de volume P3HT:CoPc, nas distintas proporções. O ITO utilizado nos dispositivos foi previamente decapado e limpo conforme descrito nas seções 3.1.2 e 3.2.1. Após os processos de limpeza das lâminas com ITO, inicia-se a confecção do dispositivo. Na estrutura convencional primeiramente é depositado PEDOT:PSS, camada ativa e por último o eletrodo superior (Al).

3.3.1 Deposição do PEDOT:PSS

O PEDOT:PSS foi depositado sobre as lâminas de ITO através da técnica de *spin coating*. Antes da deposição do PEDOT:PSS é realizado o processo de hidrofilição para promover uma melhor adesão sobre o substrato de vidro com ITO. Neste processo, as lâminas com ITO são colocadas em sequência nas seguintes soluções:

- Solução 1: Contém 12 ml de H₂O₂ (peróxido de hidrogênio) e 28 ml de (ácido sulfúrico);
- Solução 2: Contendo 30 ml de água Milli-Q, 5ml de H₂O₂ e 5 ml de NH₄OH (hidróxido de amônio);

A solução 1 é fortemente exotérmica, por isso o ácido sulfúrico foi adicionado lentamente. As lâminas de vidro foram mergulhadas em um béquer com a solução 1, e então este béquer foi colocado no ultrassom por 1 hora. Prontamente, as lâminas são limpas com água destilada uma a uma, para remoção dos resíduos da solução e adicionadas em um segundo béquer contendo a solução 2. Este béquer foi colocado no ultrassom durante 30 minutos. Após estes procedimentos, as lâminas foram limpas com água destilada e secas com nitrogênio.

Depois do processo de hidrofilição, o PEDOT:PSS deve ser depositado sob as lâminas dentro de um intervalo de uma hora, para que o processo de hidrofilição não seja perdido. A solução de PEDOT:PSS foi deixada sob agitação magnética durante 48 horas antes da

deposição e depositada por *spin coating* nos seguintes parâmetros: 500 rpm por 2 s, 1500 rpm por 30 s e 3000 rpm por 30 s. Estes filmes tiveram uma espessura de aproximadamente 40 nm. Após a deposição do PEDOT:PSS foi feito um tratamento térmico de 120 °C por 10 min.

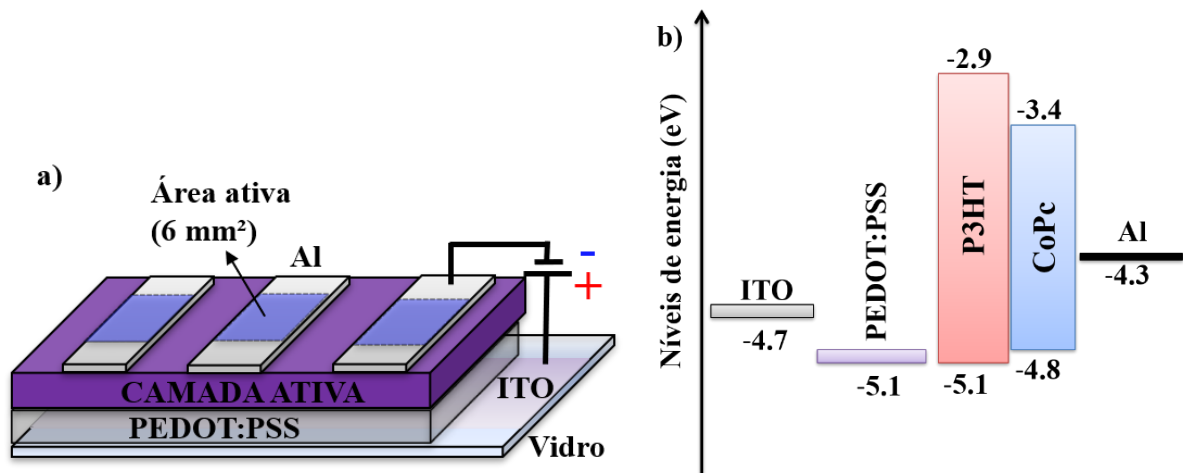
3.3.2 Deposição da camada ativa

A camada ativa foi depositada por *spin coating* conforme descrito na seção 3.2.3.

3.3.3 Evaporação do alumínio

Para a evaporação do alumínio foi utilizada uma máscara para delimitar a área do eletrodo. Desta maneira, a amostra é colocada na máscara para obter dispositivos com uma área ativa de 6 mm². Foi utilizada a evaporadora multiusuária Thermionics Laboratory.inc de modelo VE-160-PVD pertencente ao Laboratório Multiusuário de Pesquisas Físicas (LAMPEF), do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina. O alumínio foi evaporado a uma taxa de 1,0 Å/s, com uma espessura final de 100 nm. Os dispositivos montados são exemplificados na Figura 14.

Figura 14. Esquema representativo da montagem dos dispositivos na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CA/Al, sendo CA a abreviação da camada ativa. Foi utilizado como camada ativa os compostos P3HT, CoPc e as blendas P3HT:CoPc com 10%, 15%, 25% 50% e 75% de CoPc. (b) Diagrama dos níveis de energia dos materiais utilizados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.4 Métodos de Caracterização

3.4.1 Caracterização Mesomórfica

O comportamento mesomórfico do CL CoPc foi estudado através das técnicas microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC – do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) e difração de raios X (DRX).

3.4.1.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

A técnica MOLP é utilizada para a identificação das mesofases. O reconhecimento das mesofases é feito através das texturas ópticas características da amostra, em comparação com as texturas existentes na literatura. A análise das mesofases consiste em variar a temperatura da amostra para observar em que temperatura ocorre as transições das diferentes mesofases. As texturas do CL foram obtidas com um microscópio óptico de luz polarizada modelo Olympus BH53, o qual possui uma câmera CCD modelo Olympus U-TV0.63XC acoplada ao microscópio, para capturar as texturas. Foi usada uma placa de aquecimento modelo Mettler Toledo FP82HT Hot Stage para realização das análises com variação da temperatura do composto CoPc. O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos e Materiais Moleculares, do Departamento de Química da UFSC.

3.4.1.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A temperatura de transição de fases do CL CoPc foi confirmada através da técnica DSC. Através desta técnica foram obtidas as energias de entalpia relativas a cada transição e, a partir delas, foi calculada a diferença de energia absorvida, ou liberada em cada transição de fase. Para o cálculo da energia, um material de referência foi submetido às mesmas condições, com taxas de temperaturas idênticas. O alumínio foi o material utilizado como referência. Na caracterização do composto CoPc foi utilizado 3,00 mg de material em um intervalo de temperatura de 0 °C a 300 °C e taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C. O equipamento utilizado foi um TA modelo DSC-Q2000.

3.4.1.3 Difractometria de Raios X (DRX)

Um dos principais métodos de mensurar a organização molecular dos compostos presentes na camada ativa de dispositivos orgânicos é a difração de raios X (DRX). Ela consiste em um espalhamento elástico de fótons por átomos em uma rede periódica. Esta técnica é fundamental na caracterização dos CLs. Através dela, é possível identificar a mesofase do mesmo, uma técnica complementar ao MOLP. A DRX é regida pela lei de Bragg (Equação 5), expressa da seguinte forma:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (5)$$

onde d é o espaçamento medido entre os planos cristalinos, θ é o ângulo de difração no qual o feixe difratado é coletado, n é um número inteiro de comprimento de onda e λ é o comprimento de onda do feixe de raios X incidente na amostra. Para ocorrer a difração de Bragg, o comprimento de onda incidente deve ser compatível com as dimensões dos CLs, isto é, deve ter a mesma ordem de magnitude das distâncias entre os átomos na rede cristalina.

As medidas de DRX foram realizadas no difratômetro Xpert PRO MPD (Multi-Purpose Diffractometer), que possui um detector modelo X'Celerator e equipado com uma fonte de raios X $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando com 40 kV de tensão e 30 mA de corrente. Este equipamento pertence ao Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) do Departamento de Física da UFSC, sendo multiusuário.

As medidas foram realizadas à temperatura ambiente. Foi preparado um filme, depositado por *drop casting*, em um substrato de vidro somente com o CL para confirmação da mesofase. As medidas de DRX também foram realizadas para os filmes finos depositados por *spin coating* de CoPc, P3HT e das blendas P3HT:CoPc. Para os filmes finos foram realizadas medidas antes e depois do tratamento térmico.

3.4.2 Espectroscopia de Absorção UV-vis

As medidas de absorção foram coletadas na região UV-visível com o espectrofotômetro *Ocean Optics* composto de um detector de luz do modelo USB4000. Foi utilizada a fonte de luz da *Ocean Optics* Mikroparck, modelo DT-Mini-2-GS, esta fonte contém

uma fonte de deutério e de tungstênio-halogênio combinadas, as quais abrangem as regiões do UV-visível e infravermelho próximo (200 nm a 1100 nm). Foi utilizado um cabo de fibra óptica de 600 mm de diâmetro para transportar o feixe de luz da porta amostra para o detector. As medidas podem ser realizadas em solução e no estado sólido. O equipamento utilizado pertence ao LOOSA, do Departamento de Física da UFSC.

As medidas de absorvância foram realizadas para os materiais em solução e em estado sólido (filmes finos). A partir do espectro de absorção obtido, foi calculado o *band gap* óptico (E_g) do cristal líquido CoPc, através do método de Tauc [96]. O *band gap* foi determinado a partir do comprimento de onda *onset*, correspondente ao ponto de intersecção entre a reta tangente à linha base do espectro e a reta tangente à banda de absorção de menor energia. A partir do comprimento de onda, utiliza-se a relação de Planck-Einstein para encontrar a energia do *band gap*, $E_g = hc/\lambda$, onde h é a constante de Planck, cujo valor é igual a $4,13 \times 10^{-15}$ eV · s e c corresponde ao valor da velocidade da luz no vácuo, igual a 3×10^8 m/s.

3.4.3 Caracterização Morfológica

Através da técnica de microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscope*) as amostras tiveram suas superfícies mapeadas. Com este método foi possível analisar a morfologia das superfícies, tendo informações como a rugosidade e espessura dos materiais que compõem a camada ativa. Para mensurar a espessura dos filmes, foi removida parte do material, fazendo um risco com uma agulha. Desta forma, foi criado um degrau entre o filme e o substrato. A varredura da amostra consiste na medição das forças de atração ou repulsão ($\sim 10^{-12}$ N) entre a ponteira localizada na extremidade livre da alavanca (*cantilever*) e a superfície da amostra. Foi utilizado o microscópio de força atômica da Nanosurf modelo FlexAFM no modo de varredura contato intermitente, ponta:TAP 190AL-G, frequência:190 KHz, constante de mola:48 N/m, taxa de varredura:1linha/segundo, resolução (512 x 512) pixels. O equipamento pertence ao grupo de pesquisa LOOSA do Departamento de Física da UFSC.

3.4.4 Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica foi realizada para obter informação sobre o transporte de carga nos semicondutores orgânicos. A partir desta caracterização, foi determinada a mobilidade elétrica dos portadores de carga. Existem alguns métodos experimentais utilizados para determinar a mobilidade dos portadores de carga nos semicondutores orgânicos, como: Tempo de Voo (TOF- *Time of flight*) e CELIV (*Currente Extraction Linear Increasing Voltage*). Além destes métodos, a mobilidade dos portadores de carga pode ser obtida através das curvas experimentais de densidade de corrente em função da tensão aplicada ($J \times V$).

A técnica do Tempo de Voo é simples e convencional para se determinar a mobilidade dos portadores de carga. Nesta técnica, uma fina camada de portadores de carga é gerada próximo a superfície do eletrodo transparente, com a utilização de um pulso de laser, de curta duração e comprimento de onda selecionado para ser absorvido pela amostra. É medido um tempo de trânsito, que ocorre quando os portadores de carga atingem o eletrodo oposto. Com o tempo de trânsito, é possível extrair o tempo de trânsito médio. Através dos resultados da curva de fotocorrente em função do tempo de trânsito médio, é extraída a mobilidade dos portadores de carga. Uma das restrições da técnica de TOF é que a espessura da camada orgânica precisa ser muito maior do que a profundidade de absorção da luz incidente a partir do laser, cerca de dez vezes maior, para garantir que os portadores de cargas fotogerados possam atravessar toda a amostra e obter o tempo de trânsito.

A técnica de CELIV é uma variante da técnica de TOF, mas no caso da CELIV a amostra pode ser fina e a medida pode ser realizada na própria estrutura do dispositivo. A Foto-CELIV é uma técnica que consiste na extração dos portadores de cargas fotogerados através da incidência de um pulso de luz, com a duração de nanosegundos. Nesta técnica é aplicada uma rampa linear de tensão em função do tempo. A mobilidade é calculada com a espessura da amostra, os valores da taxa de aumento da voltagem aplicada e o tempo onde ocorre o pico de extração. A Foto-CELIV é uma técnica mais complexa, tanto do ponto de vista experimental, quanto pela análise das equações sobre as curvas experimentais. Nesta técnica, há uma distribuição de carga por toda a amostra e por este motivo ela pode ser utilizada independente da espessura do dispositivo.

Uma outra maneira de se obter a mobilidade dos portadores de carga, na estrutura de diodo, é analisar os regimes pertencente as curvas $J \times V$. A medida $J \times V$ consiste na aplicação de uma tensão contínua entre os eletrodos e a medida da densidade de corrente através dos

mesmos, após o equilíbrio ser atingido. Com as curvas características $J \times V$ de um dispositivo é possível conhecer a região de operação do dispositivo e a dependência da densidade de corrente com o potencial aplicado. Através da análise destas curvas em escala logarítmica, como mostrado na Figura 15, podemos caracterizar o dispositivo e entender os mecanismos de injeção e transporte de carga na camada ativa.

Ao aplicar uma baixa tensão nos eletrodos, sendo os contatos injetores, a concentração dos portadores de carga injetados é muito baixa e não afeta significativamente o campo elétrico, que é considerado constante no volume da amostra. Desta maneira, apenas os portadores de carga intrínsecos existentes em equilíbrio térmico na amostra devem contribuir para a densidade de corrente. Neste caso, a densidade de corrente tem uma dependência linear com a tensão aplicada, obedecendo à lei de Ohm. A relação entre a densidade de corrente e o potencial aplicado é escrita conforme a Equação 6:

$$J = en\mu E = \frac{en\mu V}{d} \quad (6)$$

onde e é a carga fundamental do elétron $1,6 * 10^{-19}$ C, μ é a mobilidade elétrica, E é o campo elétrico aplicado, n é a concentração de portadores de carga e V é o potencial elétrico. Em um primeiro regime, a densidade de corrente apresenta uma dependência linear com a tensão ($J \propto V$) e é chamado de regime ôhmico, o mesmo é mostrado na região I da Figura 15.

Com o aumento do potencial aplicado, é gerada uma grande quantidade de portadores de carga nos eletrodos. Devido às propriedades de transporte do semicondutor orgânico, ocorre um acúmulo de portadores de carga no dispositivo, reduzindo o campo elétrico local e conseqüentemente limitando a corrente elétrica. Esse efeito é conhecido como corrente limitada por carga espacial (SCLC - *Space-Charge Limited Current*) [97]. É assumido que os contatos sejam ôhmicos, que não apresentam barreira de potencial para a injeção e atuam como uma fonte infinita de portadores de carga. Neste modelo a densidade de corrente apresenta uma dependência quadrática com a tensão aplicada ($J \propto V^2$) e ele é descrito pela equação de Mott-Gurney (Equação 7):

$$J = \frac{9}{8} \frac{\mu \epsilon \epsilon_0 V^2}{d^3} \quad (7)$$

sendo ε a constante dielétrica do semicondutor orgânico e ε_0 a permissividade elétrica do vácuo.

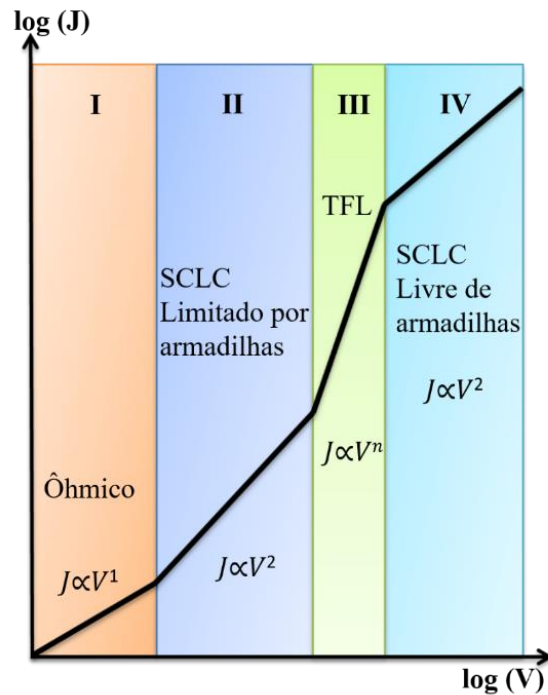
Os semicondutores orgânicos, são materiais que apresentam estados de armadilhas. Estes são definidos como estados de energia que aprisionam os portadores de carga, assim eles não contribuem para o transporte de cargas e conseqüentemente diminuem a corrente elétrica. Os estados de armadilhas são classificados de acordo com o nível de energia que aprisionam os portadores de carga. Os estados de mais baixa energia são chamados de “armadilhas rasas” e os de energia mais alta são denominadas “armadilhas profundas”. Estes estados de energia são definidos em relação ao nível de Fermi do material [53,62]. Para estados de armadilhas rasas as cargas aprisionadas também contribuem para densidade de corrente, nesta condição a mobilidade se torna uma mobilidade efetiva $\mu_{EFF} = \mu\theta$, no qual θ é dependente da densidade dos portadores de carga livres em relação à densidade total dos portadores de carga [40,41]. Este novo regime é chamado de SCLC limitado por armadilhas (SCLC - *trap limited*), a densidade de corrente é mostrada na equação de Mott-Gurney modificada [98].

$$J = \frac{9}{8} \mu \theta \varepsilon \varepsilon_0 \frac{V^2}{d^3} \quad (8)$$

A Equação 8 é aplicada para materiais nos quais a mobilidade elétrica não depende do campo elétrico aplicado. O regime SCLC limitado por armadilhas é representado pela região II na Figura 15.

Depois que as armadilhas já estão preenchidas a densidade de corrente chega a um novo regime, mostrado na região III da Figura 15, chamado de armadilhas preenchidas (*trap-filled*). A tensão V_{TFL} (TFL: *Trap Fill Limit*) é definida como a tensão de limite de preenchimento das armadilhas, a partir dela são injetados mais portadores de carga do que estados de armadilhas livres disponíveis. A partir da tensão V_{TFL} os portadores de carga estão livres para a condução e a densidade de corrente alcança o regime SCLC- livre de armadilhas (SCLC - *trap-free*), apresentado na região IV da Figura 15. Neste caso, a densidade de corrente varia da forma $J \propto V^n$, onde n pode assumir valores maiores do que 8 [99].

Figura 15. Curva em escala logarítmica da densidade de corrente em função da tensão aplicada para um diodo ideal, esta figura ilustra os regimes de condução. Os quatro regimes são enumerados na seguinte ordem: (I) regime ôhmico, (II) regime SCLC com armadilhas rasas, (III) regime TFL onde todas as armadilhas são preenchidas e em (IV) o regime SCLC livre de armadilhas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para modelar o regime SCLC limitado por armadilhas e, a partir dele, determinar a mobilidade elétrica dos materiais orgânicos, foi utilizado o modelo teórico desenvolvido pelo nosso grupo, durante a tese de doutorado de Juliana Eccher [53,80]. É um modelo mais simplista e não utiliza nenhuma função de distribuição para descrever os estados de carga/armadilha. O modelo foi utilizado devido a não dependência quadrática da densidade de corrente em função da tensão, observada nas nossas curvas experimentais. Sendo assim, a Equação 8 não pode ser utilizada para descrever o regime de condução SCLC limitado por armadilhas. Neste modelo o transporte de carga é descrito pelo mecanismo de condução via *hopping* e utiliza uma densidade de estados descrita por BäSSLer [100]. BäSSLer adota que, em um sólido desordenado, a mobilidade de carga descreve o movimento dos portadores de carga. A mobilidade de carga

depende do campo elétrico e é definida em uma temperatura constante dentro de uma densidade de estados Gaussiana, como mostrado na Equação 9:

$$\mu = \mu_0^* e^{-\left(\frac{2\sigma}{3\kappa T}\right)} e^{\gamma\sqrt{E}} = \mu_0(T) e^{\gamma\sqrt{E}} \quad (9)$$

sendo μ_0 a mobilidade dos portadores de carga no campo elétrico nulo, κ é a constante de Boltzmann, σ é a largura da densidade de estados Gaussiana, T é a temperatura, E é o campo elétrico e γ é o coeficiente de Poole-Frenkel, que está relacionado com as desordens do material [10,37,38].

Com as curvas J×V obtidas experimentalmente e a espessura da camada ativa, foi calculado o valor do campo elétrico E . A partir do campo elétrico, foram ajustadas curvas de J×V teóricas, em combinação com os parâmetros γ e μ_0 , para que melhor representassem as curvas experimentais no intervalo pertencente ao regime SCLC limitado por armadilhas. Posteriormente, foi calculada a mobilidade de carga através da Equação 9, desta forma, se obteve a mobilidade dos portadores das distintas amostras em função do campo elétrico.

As medidas elétricas obtidas a partir das curvas J×V foram realizadas em condições ambientes à temperatura de 20° C, com a utilização do eletrômetro da marca SourceMeter Keithley 2400. O eletrômetro pertence ao Laboratório de Sistemas Nanoestruturados- LabSiN do Departamento de Física da UFSC. O eletrômetro foi acoplado a uma esfera integradora da marca Hamamatsu Photonics para coletar a resposta elétrica dos materiais. A esfera integradora pertence ao grupo LOOSA.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados os resultados e discussões. A primeira seção é referente à caracterização mesomórfica da ftalocianina líquido cristalina, CoPc, e as características ópticas, estruturais, morfológica, e elétricas dos compostos CoPc e P3HT. A segunda seção aborda o estudo das blendas P3HT:CoPc nas proporções 10%, 15%, 25%, 50% e 75%, respectivamente.

4.1 Caracterização dos compostos CoPc e P3HT

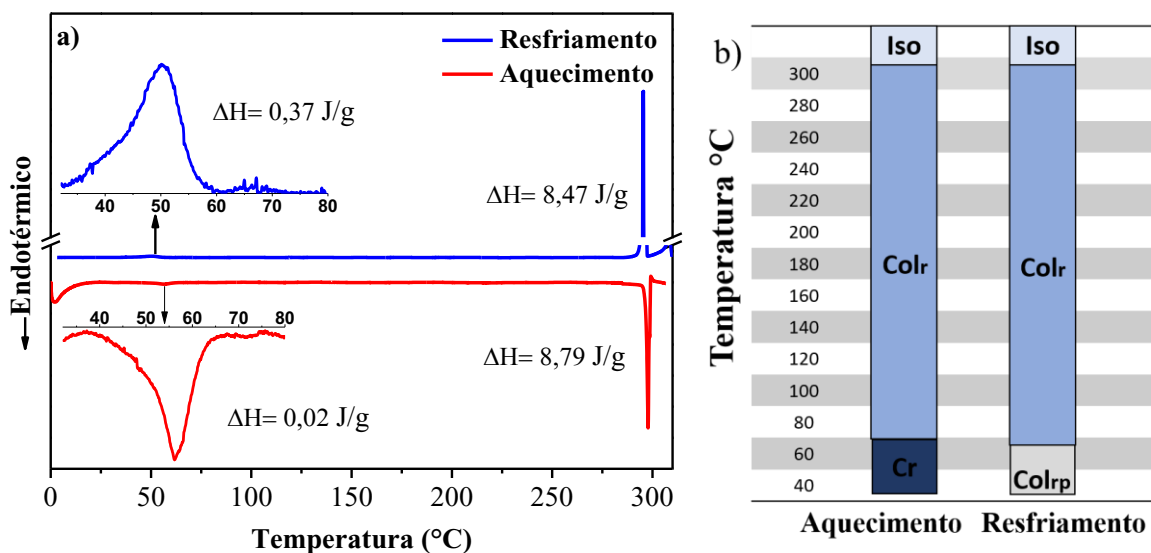
4.1.1 Caracterização Mesomórfica do CoPc

Através da caracterização mesomórfica foi identificado o comportamento líquido cristalino do composto ftalocianina de cobalto, chamado de CoPc. As texturas ópticas foram obtidas através da técnica de MOLP, sendo capturadas durante o processo de resfriamento do CL da mesofase isotrópica até a temperatura ambiente. Com a técnica de DSC foram determinadas as temperaturas de transições de fase e a entalpia relativa a cada transição do CL. O comportamento estrutural dos compostos foi analisado através da técnica de difração de raios X (DRX).

O termograma obtido para o CL CoPc é mostrado na Figura 16 (a). O termograma foi adquirido durante os ciclos de aquecimento e resfriamento, através da técnica de DSC. Durante o aquecimento o material o CoPc apresentou dois picos endotérmicos, o primeiro pico em 56,20 °C está relacionado a primeira transição da fase cristalina (Cr) para a mesofase colunar retangular Col_r, gráfico inserido na Figura 16 (a), e o segundo pico em 297 °C representa a transição da mesofase Col_r para o estado líquido isotrópico (I). No ciclo de resfriamento, a transição da fase isotrópica para o estado líquido cristalino Col_r ocorreu em 295 °C. O segundo pico, com o máximo observado em torno de 52,12 °C representa a transição da mesofase Col_r para a mesofase colunar retangular plástica (Col_{r,p}). Esta mesofase, a Col_{r,p}, é uma das mesofases líquido-cristalinas mais ordenadas, com apenas um grau de liberdade para

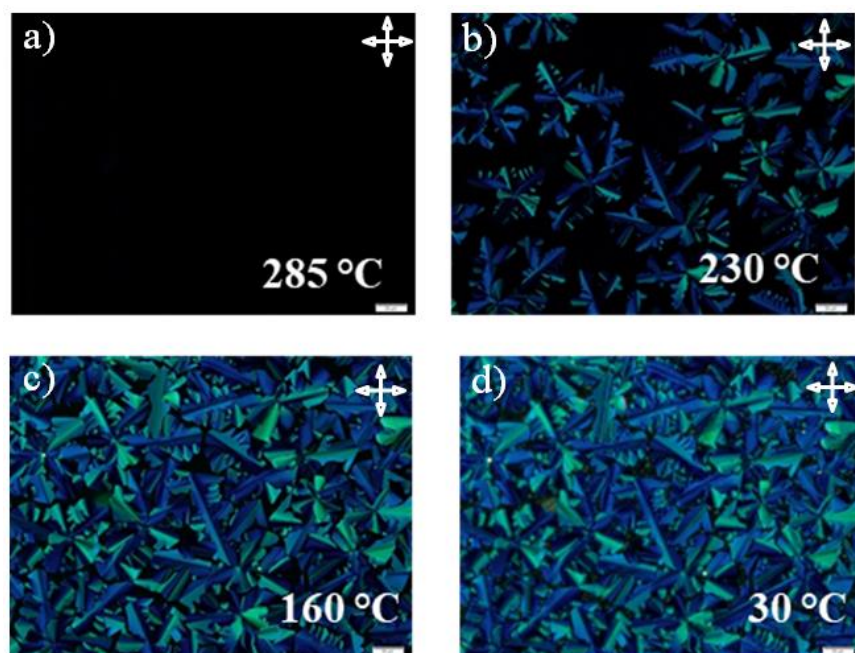
movimentação dos discos ao longo das colunas (apenas liberdade rotacional) [39,74]. Um material com esta mesofase à temperatura ambiente é atrativo para aplicação em dispositivos eletrônicos, como por exemplo, OPV's. As entalpias de transição (ΔH) associadas à transição I-Col_r e o pico estreito indicam uma mesofase Col_r ordenada. A entalpia associada à transição Col_r - Col_{r,p} foi muito maior do que a entalpia associada à transição Cr-Col_r, indicando a mudança para uma mesofase mais ordenada.

Figura 16. a) Termograma do composto CoPc obtido durante o segundo ciclo de aquecimento/resfriamento (vermelho/azul) com uma taxa de 10 °C/min. b). Temperaturas de transição de fase do CoPc durante os ciclos de aquecimento e resfriamento.



A Figura 17 (a-d) mostra as texturas ópticas observadas para o composto CoPc. As texturas foram obtidas com uma taxa de resfriamento de 5 °C/min a partir da fase isotrópica. Com as micrografias de MOLP foi estudada a formação da mesofase. O composto CoPc apresentou uma textura com domínios dendríticos (*dehydritic texture*), que é típica de mesofase colunares [74]. As Figura 17 (b) e (c) mostram a mesofase Col_r às temperaturas de 230 °C e 160 °C. Estas imagens são semelhantes à imagem da Figura 17 (d) obtida à temperatura ambiente. Este comportamento indica que a mesofase Col_r é preservada em baixas temperaturas e à temperatura ambiente o CL se organiza na mesofase Col_{r,p}, corroborando com o resultado obtido pelo DSC.

Figura 17. Texturas ópticas observadas para o composto CoPc confinado em duas lamínulas de vidro e ampliação de 100×. As imagens foram capturadas entre os polarizadores cruzados do microscópio óptico de luz polarizada, durante o ciclo de resfriamento a partir da fase isotrópica. As texturas foram registradas às temperaturas de 285 °C (fase isotrópica), 230 °C, 160 °C e 30 °C, sobre a taxa de resfriamento de 5 °C/min. A barra de escala corresponde a 50 μm.



A estrutura colunar retangular do CoPc foi confirmada através da medida de DRX à temperatura ambiente. Através do difratograma foi observada a intensidade e a largura dos picos, estes parâmetros estão relacionados com o grau de ordenamento molecular e periodicidade do espaçamento presente no CL.

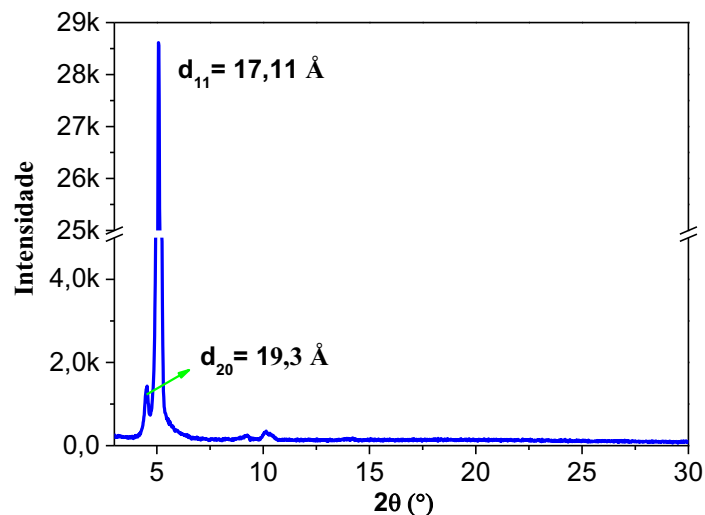
A difração de raios X obtida para o composto CoPc em pó é apresentada na Figura 18. O difratograma apresentou dois picos intensos e estreitos na região de baixos ângulos. O pico em $2\theta = 4,58^\circ$ corresponde ao espaçamento $d_{20} = 19,3 \text{ \AA}$ e o pico em $2\theta = 5,17^\circ$ é correspondente ao espaçamento $d_{11} = 17,1 \text{ \AA}$. Através destes espaçamentos, com aplicação da lei de Bragg ao ângulo de difração θ , foram calculados os parâmetros de rede da mesofase

colunar retangular a e b . Com a Equação 10 e os espaçamentos (d_{hkl}) foram calculados os parâmetros de rede a e b na mesofase Col_r.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{b^2} \quad (10)$$

O valor do parâmetro de rede a foi de 23.4 Å e o b foi de 34.2 Å. De acordo com a literatura, a mesofase Col_r é caracterizada por dois picos de difração na região de baixos ângulos. Desta maneira, as medidas de DRX, juntamente com os resultados de DSC e do MOLP confirmam a existência da mesofase Col_r para o composto CoPc.

Figura 18. Difratoograma obtido para o CL CoPc em pó na temperatura ambiente.

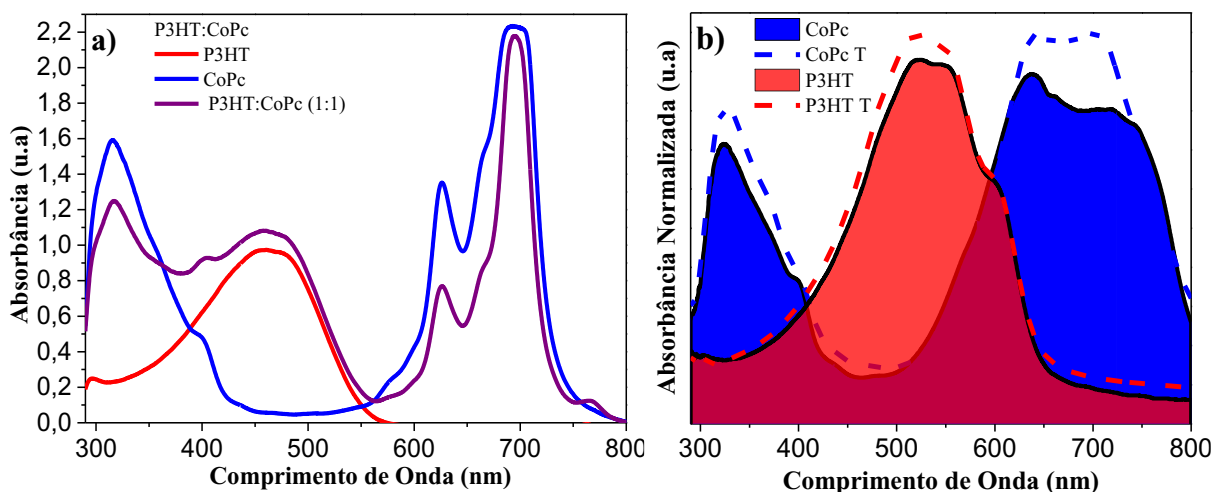


4.1.2 Caracterização Óptica

A absorção óptica é uma etapa importante para o funcionamento de um dispositivo fotovoltaico. Ela está diretamente relacionada com a quantidade de éxcitons que são gerados, por isso é necessário utilizar semicondutores orgânicos com alto coeficiente de absorção. Os resultados ópticos das medidas de absorção, realizadas em solução e em filme são mostrados nas Figura 19 (a) e (b). Foram realizadas medidas de absorção dos compósitos individuais e da mistura diluída em ODCB. Na Figura 19 (a) se observa uma banda de absorção entre 280 e 750 nm, com bandas vibrônicas bem definidas. Este intervalo de banda comprova uma ampla faixa de absorção, resultante da absorção dos dois materiais nas diferentes concentrações do experimento. São observadas três bandas distintas: a primeira entre 290 e 350 nm com pico em 300 nm, a segunda entre 350 e 550 nm com pico em 460 nm e a terceira banda entre 600 e 700 nm com dois picos visíveis em 630 e 700 nm. As bandas extremas são referentes ao intervalo

de absorção do CoPc, estas indicam um bom intervalo de coleta de luz, que são características de ftalocianinas e bem conhecidas na literatura [15,18–20,28,82,101]. Além disso, a banda de absorção acima de 600 nm está na região em que o sol tem o máximo de emissão de fótons, visando aumentar a geração de cargas [25,36,101]. Enquanto a banda do meio representa o espectro de absorção do P3HT, também conhecido na literatura [35,102,103]. O espectro de absorção em solução das misturas preserva as características vibrônicas de ambos os materiais. Os picos de absorção nos espectros são atribuídos às transições $\pi-\pi^*$ na solução P3HT:CoPc [104].

Figura 19. Espectro de absorção em solução (a) e em filme (b) dos compostos CoPc e P3HT. Em solução os compostos foram misturados com o solvente ortodichlorobenzeno (ODCB). No espectro em solução foi realizada a mistura dos compostos na proporção de 50% (1:1), o mesmo no gráfico é nomeado de P3HT:CoPc (1:1). Nos espectros de absorção em que o filme foi submetido a um tratamento térmico, os resultados estão tracejados em (b) e são acompanhados com a letra T na legenda.



Os espectros de absorção dos filmes do CoPc e do P3HT, com e sem tratamento térmico, são apresentados na Figura 19 (b). Os espectros em filme apresentaram uma banda mais larga do que os espectros obtidos em solução. Esse efeito é característico do empacotamento e da agregação molecular em filme, onde as interações moleculares se tornam mais intensas no estado sólido e, conseqüentemente, as interações do tipo $\pi-\pi$ se tornam mais

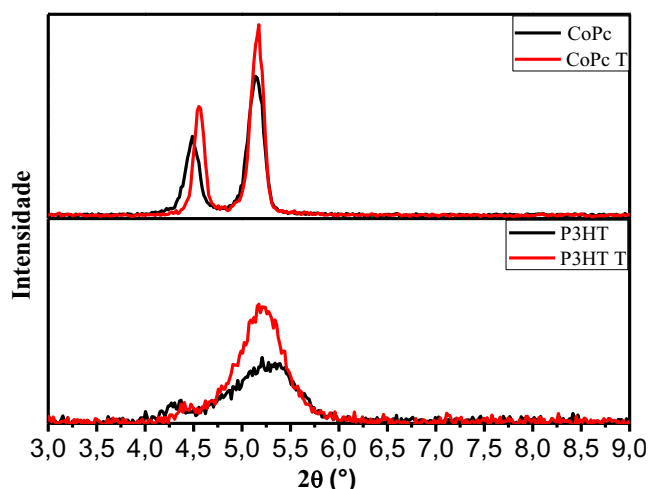
intensas. O filme do composto CoPc manteve suas bandas de absorção, mas agora nos intervalos de 300 até 400 nm e de 600 até 800 nm, como é mostrado em azul. A partir do espectro de absorção da solução para o estado sólido, há uma inversão na intensidade das bandas de absorção, com o alargamento do espectro e máximo de absorção em 640 nm. Na literatura, a inversão da intensidade das bandas a partir de solução para filme, é um indício da formação de espécies excímeros. Este efeito já foi observado e discutido em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa [16,53,79,105]. O CoPc apresenta um *bandgap* óptico de 1,52 eV (em filme), que está no intervalo dos materiais com *bandgap* médio, correspondente aos níveis de energia entre o P3HT e os derivados de fulerenos PCBM/PC₇₁BM [14,15,106,107]. O esquema de energia em cascata P3HT:CoPc:PCBM favorece a dissociação do éxciton e a transferência de carga em ambas interfaces do P3HT:PCBM e CoPc:PCBM, uma excelente contribuição do material para a interface entre o P3HT e o PCBM [14,15,106,107]. O filme do P3HT (gráfico em vermelho) mostra uma banda de absorção de 370 a 670 nm, com pico em aproximadamente 560 nm devido às transições características da delocalização do éxciton nas intercadeias [108]. O ombro em torno de 600 nm é atribuído à maior ordenação da fase do P3HT na forma de filme fino [103]. Os deslocamentos nas bandas de absorção observados para os compostos CoPc e P3HT em filme podem ser correlacionados com as respectivas soluções, apresentando interações intermoleculares mais forte no estado sólido. Em filme, as interações do tipo $\pi-\pi$ se tornam mais intensas. O pequeno *red-shift* (~ 45 nm) para o composto CoPc é associado à agregação de moléculas no estado sólido através de interações intermoleculares entre os planos aromáticos, devido ao π -stacking [82,105]. O deslocamento do P3HT foi de aproximadamente 70 nm, é justificado pela ordenação de fases no momento da deposição do filme.

O tratamento térmico realizado induz o rearranjo das cadeias alifáticas, elevando o grau de cristalinidade dos compostos e aumenta a intensidade nas interações do tipo $\pi-\pi$ [8,28,35]. Isso leva a um aumento no espectro de absorção de ambos materiais, resultando em uma melhoria das propriedades ópticas, estruturais e de transporte de carga [68,109]. Assim sendo, é observado um incremento no espectro de absorção dos dois compostos, como são mostrados nos gráficos tracejados da Figura 19 (b). A partir destes resultados foi realizado um estudo da absorção das blendas P3HT:CoPc para diferentes concentrações, que será apresentado na seção 4.2.1.

4.1.3 Caracterização Estrutural

Os padrões de difração de raios X (DRX) dos filmes P3HT e CoPc antes e depois do tratamento térmico, são mostrados na Figura 20. Os difratogramas mostrados em preto são referentes às amostras antes do tratamento térmico e o vermelho após o tratamento térmico. Devido à pequena cristalinidade do polímero, os espectros de difração foram aumentados 20 vezes, desta forma é obtida uma melhor leitura dos espectros em relação aos ruídos. O espectro do composto CoPc não foi ampliado, devido às propriedades cristalinas do mesmo. O difratograma para o filme do CoPc apresentou dois picos de difração intensos e estreitos correspondentes às distâncias do retângulo colunar, nos ângulos de $2\theta = 4,58^\circ$ e $5,17^\circ$, semelhante aos resultados do difratograma da amostra em pó. O P3HT tem a propriedade de regioregularidade e, por este motivo, a estrutura das suas cadeias permite auto-organização das moléculas através do empilhamento entre cadeias em duas dimensões, levando à alta cristalinidade em relação a outros polímeros conjugados [54,110]. O filme do P3HT apresentou um pequeno pico de difração 2θ em torno de $5,38^\circ$ correspondente ao espaçamento entre cadeias ($16,70 \text{ \AA}$), resultado semelhante a trabalhos anteriores [14,15]. Após o tratamento térmico, o pico de difração também aumenta, como observado na Figura 20.

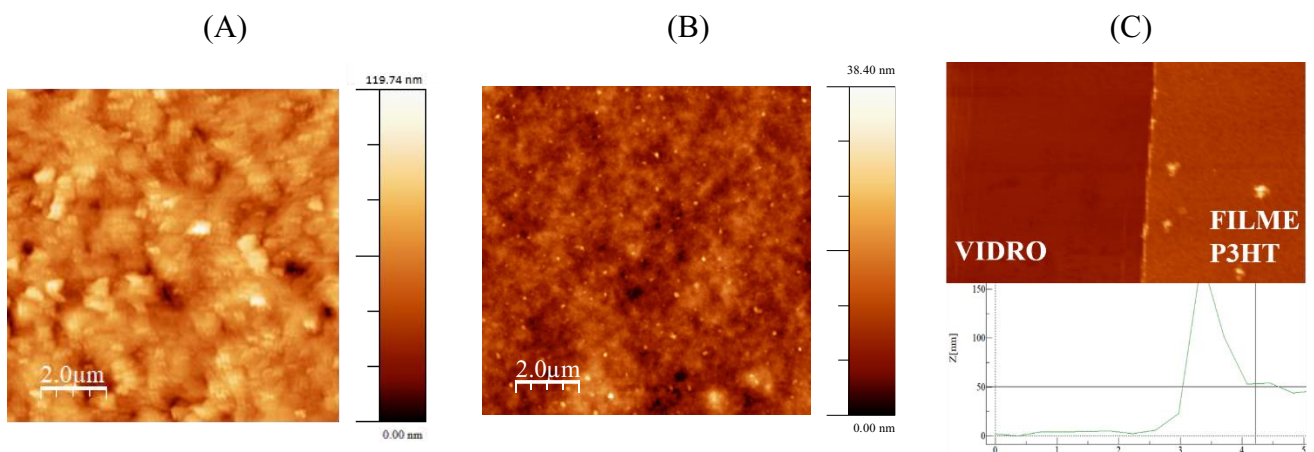
Figura 20. Difratogramas obtidos para os filmes *spin-coating* dos compostos CoPc e P3HT na temperatura ambiente. Os resultados acompanhados com T foram submetidos a um tratamento térmico de 160°C durante 10 min.



4.1.4 Caracterização morfológica

Nas células solares orgânicas, a morfologia de superfície da camada ativa nos revela informações importantes a respeito do desempenho nos dispositivos em escala nanoestrutural. As análises morfológicas foram realizadas através da microscopia de força atômica (AFM). Foram estudadas a morfologia e a espessura dos filmes. Estes dois parâmetros influenciam em propriedades como transporte de carga, curto circuito e recombinação do éxciton nos dispositivos fotovoltaicos [13]. A camada ativa dos dispositivos analisados foi produzida com a técnica de *spin coating* (1000 rpm por 60s). Os dispositivos foram produzidos na concentração de 10mg/mL. A morfologia dos dispositivos construídos com os compostos P3HT e CoPc é apresentada na Figura 21. As imagens representam uma área de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$. Os dispositivos estudados foram construídos nas estruturas ITO/PEDOT:PSS/CoPc/Al e ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Al, respectivamente.

Figura 21. Imagens morfológicas obtidas por microscopia de força atômica dos dispositivos nas estruturas de dispositivo (A) ITO/PEDOT:PSS/CoPc e (B) ITO/PEDOT:PSS/P3HT. O tamanho lateral das imagens dos dispositivos é de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$. Em (C) é mostrado o degrau na amostra para medir a espessura do filme P3HT.



O dispositivo feito com o composto CoPc apresentou um bom empacotamento e uma rugosidade média de superfície (R_{RMS} , $RMS = \text{Root Mean Square}$), de 12,40 nm, com algumas regiões aglomeradas na superfície. Esta rugosidade é superior, mas próxima dos valores esperado para aplicação em dispositivos optoeletrônicos (~ 10 nm) [8,58]. Uma boa morfologia

na camada ativa é uma influência positiva para o transporte dos portadores de carga e coleta através dos eletrodos [111]. Rugosidades muito altas não são desejadas em OPVs, pois elas aumentam a probabilidade de curto circuito no dispositivo. O composto P3HT apresentou uma superfície homogênea sem aglomerações das moléculas. Esta homogeneidade representa uma distribuição uniforme do material e uma rugosidade baixa, no valor de $R_{RMS} = 4,53$ nm. O composto CoPc apresentou espessura de 60 ± 2 nm enquanto o P3HT, apresentou uma espessura de 50 ± 1 nm, respectivamente. Esta espessura foi extraída durante o experimento, para obter a morfologia dos materiais, conforme mostrado na Figura 21, e foi utilizada durante a caracterização elétrica.

4.1.5 Caracterização elétrica

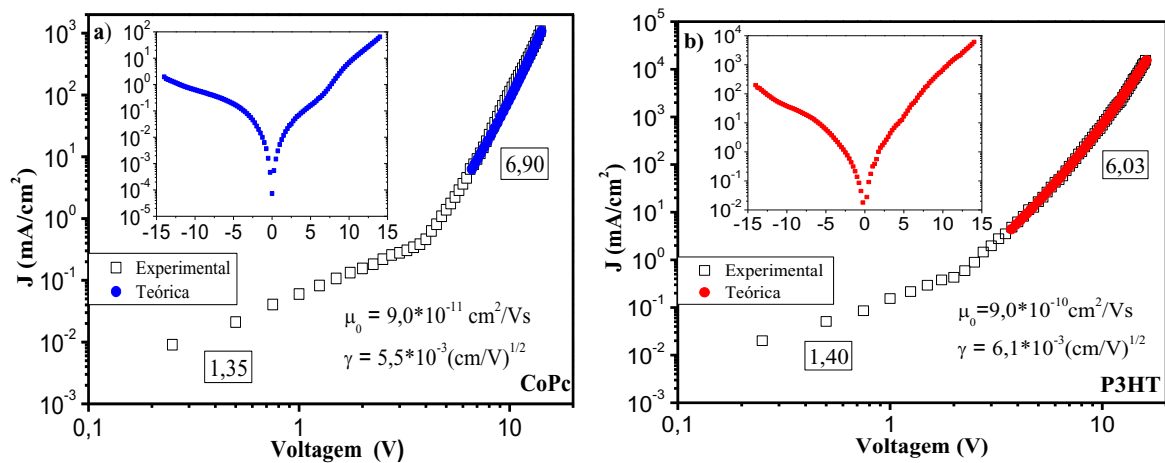
A caracterização elétrica traz informações importantes para entendimento do mecanismo de transporte de carga nos semicondutores orgânicos. A partir da caracterização elétrica é obtida a mobilidade dos portadores de carga, que é uma propriedade intrínseca do material e está intimamente relacionada com o desempenho dos dispositivos orgânicos como OPVs, OLEDs e OFETS. Os compostos P3HT e CoPc tiveram suas propriedades elétricas investigadas. Para determinação da mobilidade dos portadores cargas foram utilizadas as seguintes estruturas: ITO/PEDOT:PSS(45 nm)/CoPc(60 nm)/Al(100 nm) e ITO/PEDOT:PSS(45 nm)/P3HT(50 nm)/Al(100 nm). A construção dos dispositivos, assim como os diagramas dos níveis energéticos foram detalhados na seção 3.3. As medidas elétricas apresentadas aqui foram realizadas à temperatura e atmosfera ambiente. As espessuras dos filmes finos foram determinadas a partir da técnica de microscopia de força atômica (AFM), como mostrado no tópico anterior.

A partir dos dados, com as curvas experimentais de $J(V)$ (Figura 22) e com a constante dielétrica, foram ajustadas as curvas teóricas de $J(V)$ utilizando o modelo SCLC limitado por armadilhas, descrito na seção 3.4.4. A constante dielétrica com valor $\epsilon_r = 2,0$ foi estimada para o composto CoPc, o valor foi baseado no trabalho apresentado na referência [82]. Este trabalho foi realizado no nosso grupo e obtiveram experimentalmente o valor da constante dielétrica de outras ftalocianinas líquido cristalinas originadas da mesma síntese do composto CoPc [39]. Para o composto P3HT foi utilizada a constante dielétrica $\epsilon_r = 4,4$, extraída da referência

[112]. O ajuste das curvas foi realizado com os parâmetros μ_0 e γ . Com os ajustes foram plotadas as curvas de mobilidade elétrica em função da diferença de potencial para cada dispositivo. A Figura 22 apresenta os resultados da densidade de corrente (J) em função da tensão aplicada (V) no regime DC, para os dispositivos confeccionados com os compostos CoPc e P3HT.

As curvas de densidade de corrente plotadas em escala logarítmica para os compostos CoPc e P3HT são apresentadas na Figura 22 (a) e (b). Para pequenas tensões, a curva dos compostos CoPc e P3HT apresentaram um comportamento ôhmico, este comportamento é observado quando a densidade de corrente tem uma dependência linear com a tensão ($J \propto V^n$, $n \approx 1$). No caso dos compostos CoPc e P3HT a dependência observada foi de $n = 1,35$ e $1,40$, respectivamente. Durante o experimento, é possível verificar se os materiais apresentam eletroluminescência, neste caso, nenhum dos compostos apresentou tal característica.

Figura 22. Caracterização elétrica dos dispositivos com os compostos (a) CoPc e (b) P3HT na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CoPc(P3HT)/Al. Os gráficos em escala logarítmica mostram as curvas $J \times V$ dos dispositivos utilizadas para realizar o ajuste teórico. Os gráficos inseridos mostram as curvas em escala semilogarítmica. As linhas em azul e vermelho indicam a região de ajuste teórico realizado no regime SCLC trap-limited.

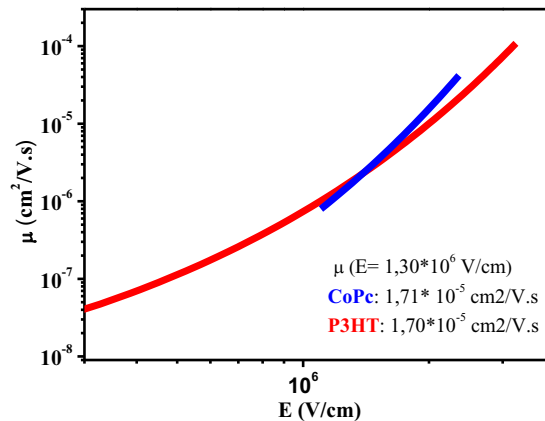


Em baixas tensões a densidade de corrente apresenta um comportamento ôhmico $J \propto V^n$, com $n = 1$, seguido de um regime onde a corrente é limitada por cargas espacial (*space-charge-limited-current-SCLC*), em altas voltagens. Para extrair a mobilidade dos portadores de carga, normalmente se utiliza lei de Mott-Gurney, na qual $J \propto V^2$, que representa um regime SCLC livre de armadilhas. No entanto esse padrão não foi observado nos resultados experimentais ($J \propto V^n$ com $n > 2$). Por tal motivo, nesta tese a mobilidade dos portadores de

carga para os semicondutores orgânicos foi obtida diretamente das curvas de J–V experimentais, com um *fitting* no regime SCLC limitado por armadilhas, no qual a densidade de corrente apresenta a dependência de $J \propto V^n$ com coeficientes angulares superiores a 2 ($n > 2$). Para encontrar a dependência da mobilidade elétrica com o campo elétrico foi utilizado um modelo teórico apresentado no trabalho de Eccher, apresentado na referência [80] e no capítulo 3, seção 3.4.4. É um modelo mais simplificado e não utiliza nenhuma função de distribuição para descrever os estados de carga/armadilha. Neste modelo, o transporte de carga é descrito pelo mecanismo de condução via *hopping* e utiliza uma densidade de estados descrita por Bässler [100]. A mobilidade de carga dependente do campo elétrico é definida em uma temperatura constante, dentro de uma densidade de estados Gaussiana, como mostrado na equação: $\mu(E) = \mu_0(T)e^{\gamma\sqrt{E}}$, onde μ_0 representa a mobilidade elétrica a campo nulo, E é o campo elétrico e γ é o coeficiente de Poole-Frenkel, estando este coeficiente relacionado com as desordens do material e representa a dependência do campo elétrico com a mobilidade [80,82]. A partir dos dados nas curvas experimentais de $J(V)$ e com a constante dielétrica, foram ajustadas as curvas teóricas de $J(V)$, utilizando o modelo SCLC limitado por armadilhas. Os parâmetros μ_0 e γ foram utilizados para o ajuste das curvas experimentais. Os ajustes foram realizados através do programa Wolfram Mathematica 11.0.1.0, e mostraram boa concordância para o regime SCLC limitado por armadilhas.

Os coeficientes angulares das curvas elétricas em escala logarítmica no regime SCLC foram $n= 6,90$ e $6,03$ para os compostos CoPc e P3HT, respectivamente. As regiões onde o ajuste foi aplicado são representadas com os traços azul e vermelho. Foi observado, em ambos os casos, que a curva de ajuste alcançou os valores acima do ponto de inflexão (*kink*). Este ponto representa a voltagem limiar (V_Ω) entre o regime ôhmico e o SCLC limitado por armadilhas. Os pontos de inflexão foram aproximadamente $+3,75$ V e $+2,75$ V, respectivamente. A Figura 23 mostra o gráfico das mobilidades no regime SCLC limitado por armadilhas em função do campo elétrico aplicado.

Figura 23. Mobilidade elétrica dos portadores de carga em função do campo elétrico aplicado $\mu(E)$ para os compostos CoPc e P3HT, na região do ajuste teórico. São mostrados os valores de mobilidade encontrados para os compostos, no campo elétrico de $1,30 \times 10^6$ V/cm.



Os valores da mobilidade elétrica dos portadores de carga dos compostos apresentaram a mesma ordem de grandeza (10^{-5} cm^2/Vs), para o campo elétrico de $1,30 \times 10^6$ V/cm. A mobilidade do composto CoPc está de acordo com os valores das mobilidades elétricas encontradas para as ftalocianinas líquido cristalinas de cobre, de zinco e de base livre (não metálica) como descrito na referência [82]. A mobilidade elétrica do composto P3HT já é conhecida na literatura, e é encontrada no intervalo de 10^{-5} - 10^{-3} $\text{cm}^2/\text{V.s}$ [12,113].

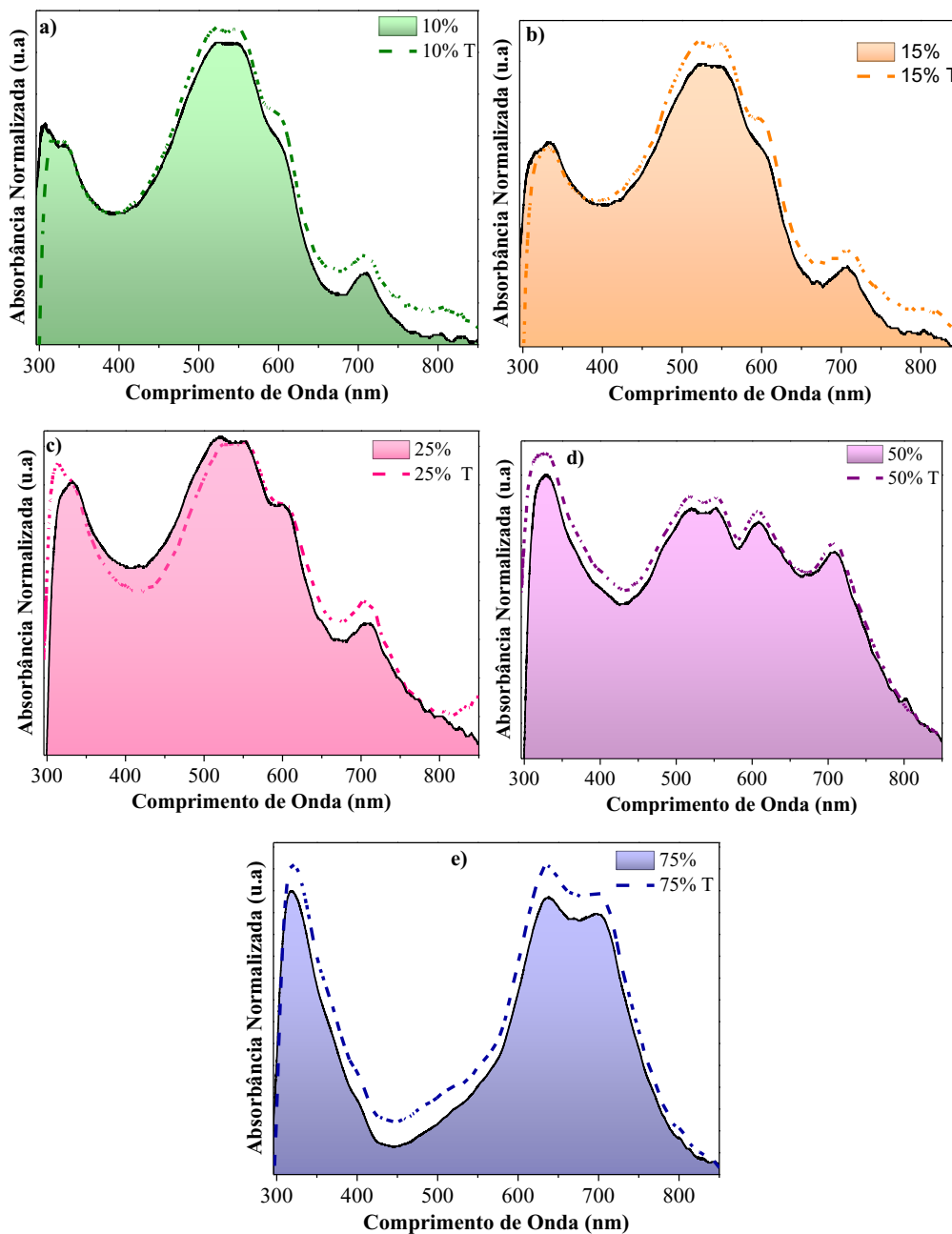
4.2 Caracterização da heterojunção de volume P3HT:CoPc

4.2.1 Caracterização Óptica

Inicialmente a caracterização óptica da heterojunção de volume dos filmes (blendas) P3HT:CoPC foi realizada para investigar o intervalo de absorção de luz dos materiais. Foram construídas blendas em diversas proporções do cristal líquido. A concentração das blendas foi de 10 mg/mL, como descrito na seção 3.3.2. Os espectros de absorção dos filmes feitos a partir das blendas nas proporções de 10%, 15%, 25% e 75% de CoPc (com e sem tratamento térmico) são mostrados na Figura 24. A primeira observação é que a grande faixa visualizada nos espectros de absorção das soluções se expande quando a mistura está em forma de filme. As blendas apresentaram um notável espectro de absorção contínuo entre 300 nm e 800 nm. Este intervalo é desejado para uma boa conversão de energia através do sol. Aparentemente, com o aumento da proporção de CoPc, a intensidade dos picos extremos aumenta gradualmente. Os

picos máximos de absorção em 320, 640 e 705 nm representam a contribuição do composto CoPc na blenda, enquanto o pico máximo em 530 nm mostra a contribuição do P3HT.

Figura 24. Espectro de absorção em filme das blendas P3HT:CoPc nas proporções de 10%, 15%, 25%, 50% e 75% de CoPc. Os resultados com tratamento térmico estão tracejados nos gráficos e são acompanhados com a letra T na legenda.



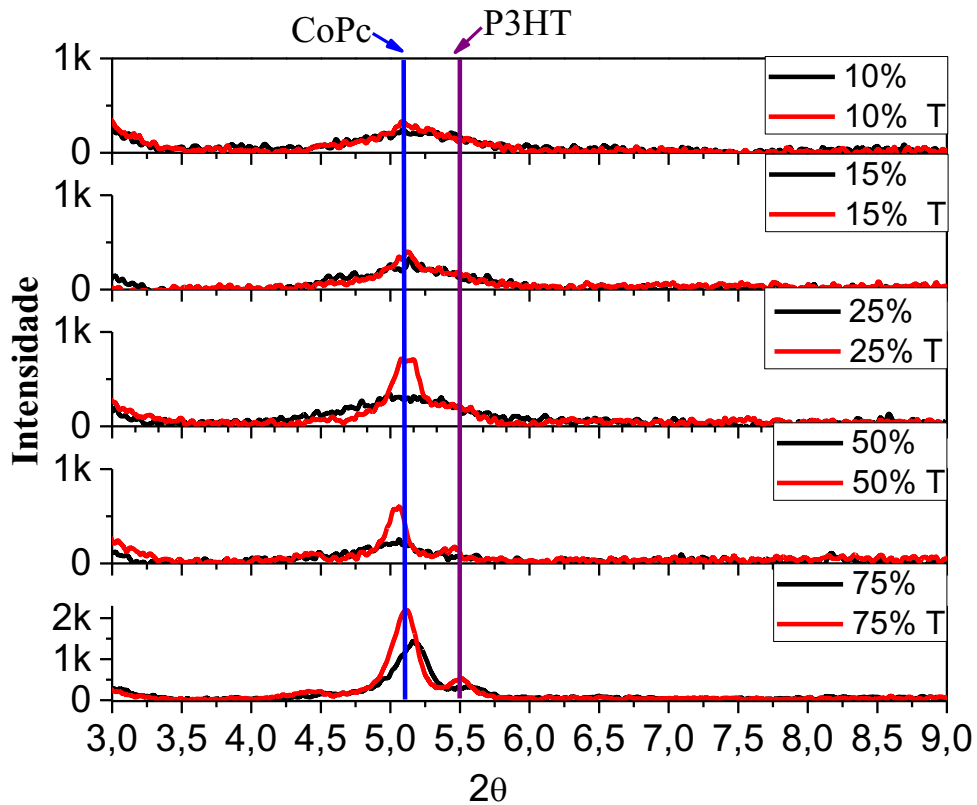
As curvas pontilhadas representam os filmes após o tratamento térmico, realizado à temperatura de 160° C, durante 10 minutos, que corresponde à temperatura de *annealing* do sistema P3HT:PCBM [35]. Consequentemente os picos em 350, 550 e 720 nm se tornam mais evidentes. Estes picos correspondem a estados vibracionais e indicam um maior ordenamento no empacotamento das cadeias, tendo como resultado uma melhora nas propriedades ópticas, estruturais e nas propriedades de transporte de carga [68,109]. A caracterização óptica das heterojunções de volume P3HT:CoPc mostrou a complementariedade no espectro de absorção dos materiais e a possibilidade de aplicação como camada doadora para célula solar.

4.2.2 Caracterização Estrutural

Os padrões de difração de raios X (DRX) para as blendas P3HT:CoPc nas proporções de 10%, 15%, 25%, 50% e 75%, antes e depois do tratamento térmico, são mostrados na Figura 25. Eles foram obtidos para investigar os efeitos do CL CoPc no arranjo molecular do polímero P3HT. Os difratogramas mostrados em preto são referentes às amostras antes do tratamento térmico, em vermelho são representadas as amostras depois do tratamento térmico. Devido à pequena cristalinidade das blendas, os espectros de difração foram aumentados 20 vezes, desta forma é obtida uma melhor visualização dos espectros em relação aos ruídos.

Os cristais líquidos apresentam um bom ordenamento molecular, esta propriedade quando aplicada em dispositivos contribui para um transporte de carga mais eficiente. Com a incorporação do cristal nas blendas há um aumento na intensidade dos picos de difração de raios X referentes ao CoPc e também do P3HT. Sendo assim, considera-se que tanto o P3HT como o CoPc se agregam e formam estruturas colunares retangulares de CoPc e estruturas com domínios de P3HT, ambas coexistindo dentro da heterojunção de volume. Um resultado semelhante já foi observado nos trabalhos de Tetsuro Hori [15,19]. Esta melhora na cristalinidade da blenda pode ser atribuída ao auto-ordenamento das moléculas do cristal líquido[18,28,80]. As interações π -stacking no composto CoPc contribuem para melhorar a ordem de empacotamento nas cadeias do P3HT. Após o tratamento térmico, há um aumento das interações π -stacking, o que resulta no aumento da intensidade dos picos de difração. O aumento da cristalinidade contribui para um transporte de cargas mais eficientes, desta forma são obtidas mobilidade de cargas maiores; além disso um material mais ordenado representa um crescimento no comprimento de difusão do éxciton, favorecendo que o mesmo consiga chegar até a interface entre doador/aceitador e dissocie, gerando portadores de carga livres [8].

Figura 25. Difratoogramas obtidos para: (a) CoPc e P3HT puros e as (b) blends P3HT:CoPc nas proporções 10%, 15%, 25%, 50% e 75%. Foi realizado um tratamento térmico nas amostras, os resultados com tratamento térmico são mostrados em vermelhos e acompanhados pela letra T.



Através dos resultados da difração de raios X foram calculados o tamanho do comprimento de correlação (CCL), também conhecido como tamanho de grão da estrutura nanocristalina. Através do pico de difração de raios X no ângulo de 2θ foi fitada uma Gaussiana para obter a largura a meia altura (*full-width at the half-maximum of the peak* - FWHM) e o CCL (L) dos cristalitos presentes nas blends foram calculados através da equação de Scherrer (Equação 11) [114]:

$$L = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (11)$$

onde L é o comprimento de correlação, 0,94 é a constante de Scherrer, λ é o comprimento de onda do feixe incidente ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), β é um parâmetro adimensional e representa a largura

a meia altura (FWHM), e θ é o ângulo de difração. Os valores de FWHM e L são mostrados na Tabela 1.

Os valores de L para os filmes puros de CoPc e P3HT foram calculados a partir dos resultados de DRX que foram apresentados na seção 4.1.3. Os valores de L do composto CoPc foram 46,15 nm ($2\theta = 4,5^\circ$) e 43,73 nm ($2\theta = 5,17^\circ$) e depois do tratamento térmico estes valores cresceram para 63,90 e 52,59 nm, respectivamente. De maneira similar, o mesmo aconteceu com o P3HT, L em $2\theta = 5,3^\circ$ foram 11,70 nm e 14,48 nm, respectivamente. A tendência da redução de β e crescimento de L foi observada depois do tratamento térmico, como esperado, devido à melhora da cristalinidade dos filmes. Nas blendas P3HT:CoPc, com a incorporação do composto CoPc, há um aumento de L , de 9,34 nm com 10% de CoPc para 25,97 nm com 75% de CoPc. Além disso, com o tratamento térmico ocorreu um crescimento de L , chegando a 83,90 nm para a blenda com 75% de CoPc. Com o parâmetro β há uma redução de 0,68 para 0,10, na blenda com 75% de CoPc. Estes resultados indicam que a interação $\pi - \pi$ *stacking* presente nas blendas e a influência do tratamento térmico contribuem para o aumento da organização [110]. Para menores concentrações de CoPc, o valor de L referente ao P3HT ($2\theta = 5,3^\circ$) não foi observado. Contudo, as concentrações maiores (25% e 50%) de CoPc exibiram um L de 31,96 nm e 26,81 nm, respectivamente, especialmente depois do tratamento térmico, referente ao pico em $5,3^\circ$. A blenda com 75% de CoPc exibiu um L referente ao P3HT e o mesmo cresceu depois do tratamento térmico. Estes resultados indicam que o CoPc age como um agente de nucleação para facilitar a cristalização nas redes do P3HT [27,115–117].

Tabela 1. Largura a meia altura no pico máximo de difração de raios X (β) e o CCL (L) calculados através da equação de Scherrer. T indica os resultados depois do tratamento térmico

| Camada | $2\theta = 5,17^\circ$ (CoPc) | | | | $2\theta = 5,3^\circ$ (P3HT) | | | |
|--------|-------------------------------|----------------|---------------------|------------------|------------------------------|----------------|---------------------|------------------|
| | $\beta(*2\theta)$ | $L(\text{nm})$ | $\beta(*2\theta)_T$ | $L(\text{nm})_T$ | $\beta(*2\theta)$ | $L(\text{nm})$ | $\beta(*2\theta)_T$ | $L(\text{nm})_T$ |
| P3HT | - | - | - | - | 0,71 | 11,7 | 0,56 | 14,48 |
| 10% | 0,89 | 9,34 | 0,68 | 12,22 | - | - | - | - |
| 15% | 0,97 | 8,57 | 0,59 | 14,08 | - | - | - | - |
| 25% | 0,97 | 8,57 | 0,31 | 26,81 | - | - | 0,26 | 31,96 |
| 50% | 0,66 | 12,59 | 0,17 | 48,88 | - | - | 0,31 | 26,81 |
| 75% | 0,32 | 25,97 | 0,10 | 83,90 | 0,33 | 25,10 | 0,21 | 39,57 |
| CoPc | 0,19 | 43,3 | 0,15 | 52,59 | - | - | - | - |

4.2.3 Caracterização morfológica

A morfologia dos dispositivos construídos a partir das blendas P3HT:CoPc em diferentes proporções foi investigada utilizando AFM, também foi estudada a influência do tratamento térmico. As imagens ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) das blendas com 10%, 25% e 75% de CoPc, são apresentadas na Figura 26 e o valor do R_{RMS} para cada composto é mostrado na Tabela 2. A espessura encontrada para as blendas foi de $60 \pm 2\ \text{nm}$. Após a realização do tratamento térmico não houve modificações significantes na espessura dos filmes. Os filmes foram depositados pela técnica de *spin coating*, com a mesma metodologia dos dispositivos, em 1000 rpm no intervalo de 60 s, para critério de comparação.

Nas células solares que contêm o P3HT, tipicamente utilizam-se os solventes o-diclorobenzeno ou o clorobenzeno, contudo, estes solventes foram inapropriados para o CoPc, devido ao seu baixo coeficiente de molhabilidade no substrato. Esta dificuldade de deposição com estes solventes também foi relatada em outros trabalhos com ftalocianinas líquido cristalinas [15,19]. Por este motivo, foram utilizados solventes mistos contendo o-diclorobenzeno e clorofórmio para fabricação das blendas. Com esta alteração, as blendas apresentaram menores valores de rugosidade R_{RMS} , como mostrado na Tabela 2. Observando a Figura 26 e os valores apresentados na Tabela 2, podemos perceber que o sistema P3HT:CoPc apresentou morfologias bem menos rugosas que o composto CoPc. Este resultado é benéfico para injeção e transporte de cargas. Notavelmente, a redução dos valores das rugosidades favorece a aplicação dos materiais em OPVs, pois está correlacionada com a segregação de fase entre o doador/aceitador e é um dos fatores que mais limita a eficiência de células solares [106,118,119]. Houve pequenas mudanças nos valores da morfologia para os filmes com 10%-75% de CoPc; os valores da rugosidade foram de 4,80 nm, 5,00 nm, 4,60 nm, 5,45 nm e 4,36 nm. Ao comparar a morfologia das diferentes blendas observa-se que até 25% os dispositivos apresentaram uma morfologia homogênea nas suas superfícies com domínios e estruturas bem uniformes. Entretanto, as imagens de AFM nos mostram que para as maiores proporções de CoPc há uma mudança significativa na morfologia da camada ativa, apresentando regiões com aglomerados moleculares com picos mais intensos, sendo prejudicial para a morfologia do filme com modificações nos domínios e em suas estruturas.

Figura 26. Imagens de AFM ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) das blendas P3HT:CoPc depositadas na estrutura de dispositivo. As colunas A, B e C representam 10%, 25% e 75% de CoPc em relação ao P3HT, respectivamente. Primeira linha: dispositivos sem tratamento térmico (s/T); Segunda linha: dispositivos com tratamento térmico à temperatura de $160\ ^\circ\text{C}$ no intervalo de 10 min.

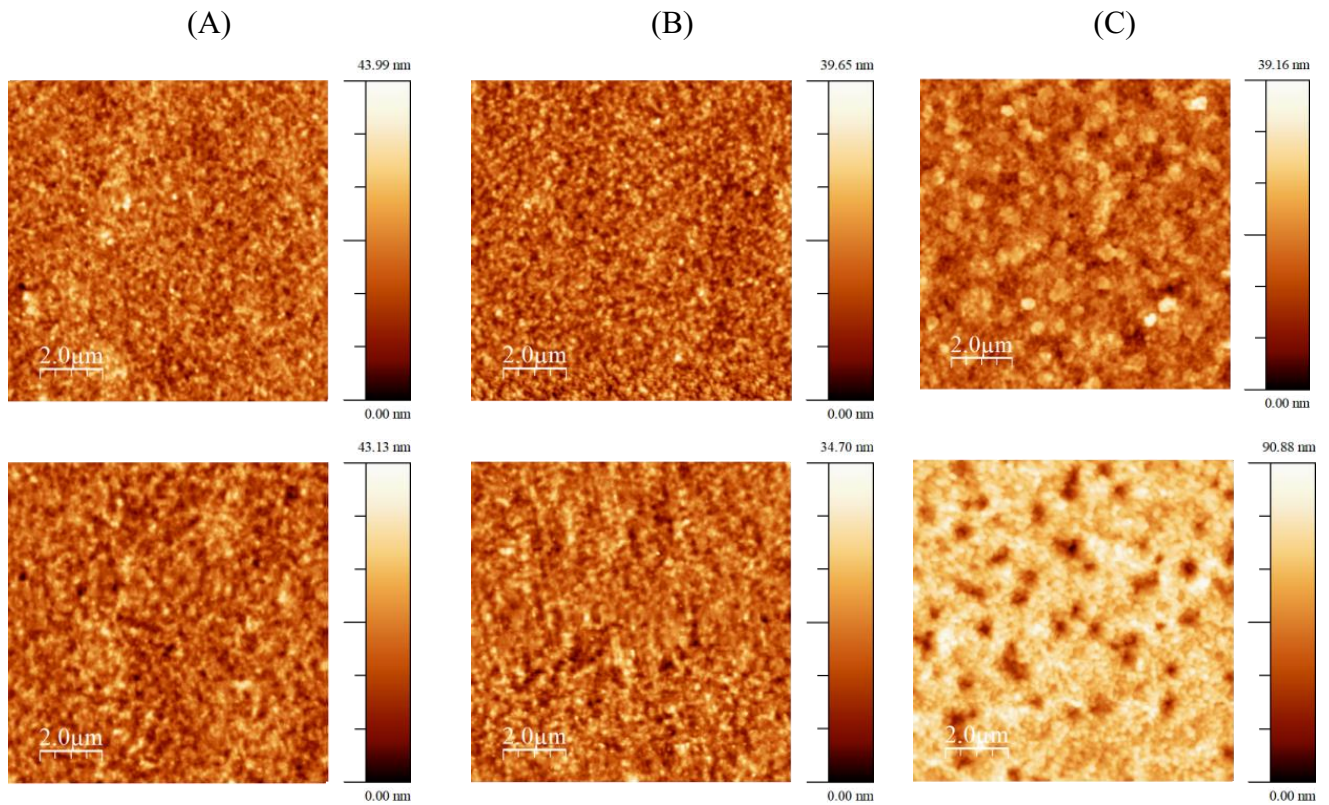


Tabela 2. Rugosidade da superfície dos dispositivos.

| | s/ T (nm) | c/ T (nm) |
|-------------|-----------|-----------|
| P3HT | 4,53 | X |
| 10% | 4,80 | 4,70 |
| 15% | 5,00 | 7,60 |
| 25% | 4,60 | 4,20 |
| 50% | 5,45 | 3,20 |
| 75% | 4,36 | 12,90 |
| CoPc | 12,40 | X |

Ao analisar as imagens de AFM dos dispositivos após o tratamento térmico, os valores para a R_{RMS} observados foram 4,70 nm, 7,60 nm, 4,20 nm, 3,20 nm e 12,90 nm, para os

dispositivos 10% T-75 % T, o padrão morfológico para as três primeiras proporções foi mantido. A morfologia continuou homogênea, com domínios e estruturas uniformes. O tratamento térmico controla as propriedades morfológicas na camada ativa do dispositivo e modifica suas propriedades de transporte. Depois do tratamento térmico houve um aumento na quantidade de aglomerados, picos e defeitos para os dispositivos 50% T e 75% T e, portanto, podem afetar a mobilidade dos portadores de carga nestes dispositivos. A dependência da morfologia com os parâmetros de transportes já foi observada em outros trabalhos [91,120].

4.2.4 Caracterização elétrica

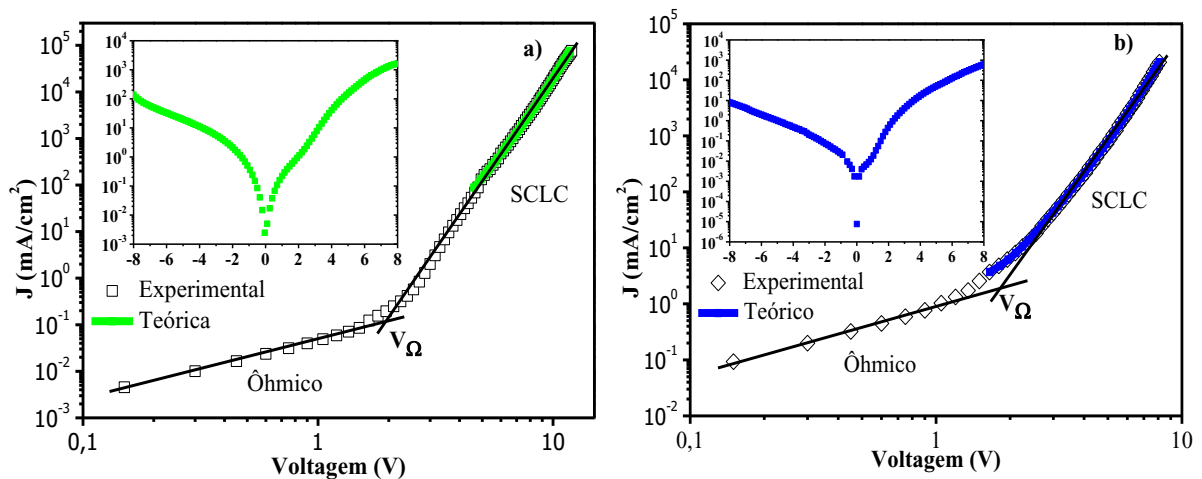
As blendas P3HT:CoPc em suas proporções de 10%, 15%, 25%, 50% e 75%, com e sem tratamento térmico, tiveram suas propriedades elétricas investigadas. Para determinação da mobilidade dos portadores de carga foi utilizada a seguinte estrutura de diodo: ITO/PEDOT:PSS/CA/Al, sendo CA as blendas orgânicas utilizadas na camada ativa. O efeito do tratamento térmico no comportamento elétrico também foi investigado. Todas as medidas elétricas foram realizadas à temperatura e atmosfera ambiente com proteção da luz. Para o encontrar o valor da mobilidade dos portadores de carga foi utilizada uma constante dielétrica de $\epsilon_r = 2,0$, a mesma estimada para o composto CoPc.

Nas Figura 27 (a) e (b) são mostradas as curvas de densidade de corrente–tensão dos dispositivos feitos com as blendas de 25% e 25% T. Em baixos valores de tensão, os compostos 25% e 25% T apresentaram coeficientes de 1,21 e 1,15, corroborando o regime ôhmico. Conforme observado no gráfico, os dispositivos apresentaram uma pequena retificação, menor do que duas ordens de grandeza. Este comportamento representa um fraco comportamento de diodo, pois quanto maior a retificação, mais próximo do comportamento de diodo do semicondutor. A altura na barreira de injeções de cargas através dos contatos é um dos fatores que limita transporte de cargas nos semicondutores orgânicos. Os níveis energéticos do CoPc e do P3HT, assim como a função trabalho dos eletrodos, são mostrados na Figura 14 (b). O CoPc apresenta os níveis HOMO e LUMO -4,8 eV e -3,4 eV, simultaneamente o P3HT apresenta valores de -5,1 eV e -2,9 eV para os mesmos níveis. A função trabalho do ITO e do Al foram assumidas como sendo -4,7 eV e -4,3 eV, respectivamente. O nível energético do PEDOT:PSS é de -5,1 eV, bem próximo dos níveis de HOMO dos semicondutores orgânicos presentes na

camada ativa e da função trabalho do ITO. Este nível energético favorece um contato ôhmico do PEDOT:PSS para ambos materiais. Isto significa que há um acúmulo de buracos na interface semicondutor orgânico/eletrodo e o contato age como um reservatório de cargas, devido às propriedades de transporte no volume do semicondutor. Contudo, a barreira de injeção de elétrons do Al para os materiais orgânicos é muito alta, por isso ocorre a assimetria de injeção de cargas na camada ativa e é mais favorável injetar buracos do que elétrons na mesma.

As curvas de densidade de corrente plotadas em escala logarítmica para as blendas nas outras proporções, com e sem tratamento térmico são apresentadas nos anexos da tese. As figuras em escala logarítmica claramente mostram um regime ôhmico em baixas voltagens e em seguida o regime SCLC limitado por armadilhas acima da voltagem limiar (V_{Ω}).

Figura 27. Caracterização elétrica na escala logarítmica da densidade de corrente (J) \times voltagem (V) das blendas P3HT:CoPc nas proporções de (a) 25% e (b) 25% T. As linhas coloridas indicam o modelo teórico dentro do regime SCLC limitado por armadilhas. Dentro das figuras foram inseridas as curvas elétricas semilogarítmicas dos respectivos dispositivos.

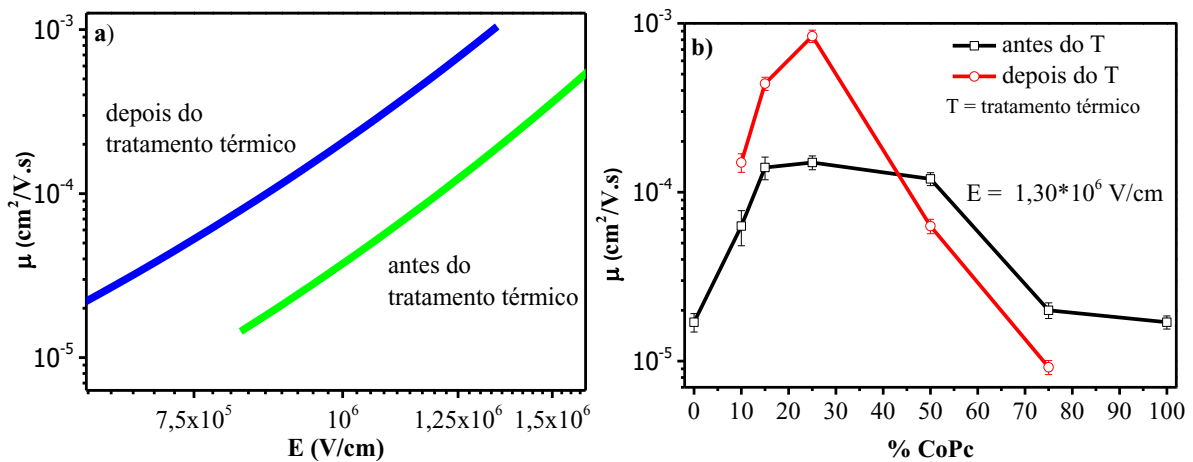


Os coeficientes de inclinação das curvas logarítmicas no regime SCLC foram 7,30 e 6,10 para os compostos 25% e 25% T. Estes coeficientes indicam a existência de uma densidade de estados (DOS), a qual é alterada pelo tratamento térmico. As regiões onde o ajuste foi aplicado são representadas com um traço colorido. Foi observado em ambos os casos que a curva de ajuste alcançou os valores acima do ponto de inflexão (*kink*), este ponto representa a voltagem limiar (V_{Ω}) entre o regime ôhmico e o SCLC limitado por armadilhas. Os pontos de inflexão foram aproximadamente +1,80 V e +1,65 V para as duas blendas. Considerando que

há um acúmulo de buracos na interface entre o PEDOT:PSS e a camada ativa, assumindo que o PEDOT:PSS age como um reservatório de buracos e que o transporte é feito majoritariamente por buracos, V_{Ω} representa a voltagem onde inicia a injeção de buracos. Isso indica que as blendas obtiveram uma boa injeção de buracos e em voltagens menores do que o cristal líquido puro, o que pode ser observado nas modificações dos valores do campo elétrico. Levando em consideração a espessura $E_{\Omega} = V_{\Omega}/d$, observa-se que o campo crítico em que ocorre a injeção para o cristal líquido CoPc é de $E_{\Omega} = 6,25 \times 10^5$ V/cm enquanto para as blendas 25% e 25% T são $E_{\Omega} = 3,00 \times 10^5$ V/cm e $E_{\Omega} = 2,75 \times 10^5$ V/cm, respectivamente.

A mobilidade elétrica dos portadores de carga em função do campo elétrico aplicado para as blendas P3HT:CoPc com 25% de CoPc, em função do tratamento térmico, é mostrada na Figura 28 (a). De maneira semelhante aos resultados experimentais dos compostos CoPc e P3HT, a densidade de corrente observada para as blendas apresenta a dependência de $J \propto V^n$ com coeficientes angulares superiores a 2 ($n > 2$). Esta dependência caracteriza o regime SCLC limitado por armadilhas. A mobilidade elétrica, encontrada com a utilização da equação de Bäessler, apresentou o aumento de uma ordem de grandeza devido ao tratamento térmico realizado.

Figura 28. (a) Ilustração da mobilidade elétrica dos portadores de carga (μ) em função do campo elétrico aplicado (E). (b) Mobilidade elétrica das blendas P3HT:CoPc e dos compostos P3HT:CoPc em função do da porcentagem do CoPc, com e sem o tratamento térmico. As mobilidades foram calculadas para o campo elétrico de $1,30 \times 10^6$ V/cm.



O valor do campo elétrico utilizado para a obtenção da mobilidade elétrica dos portadores de carga encontrada foi de $E = 1,30 \times 10^6$ V/cm. Os valores das mobilidades obtidas para os compostos CoPc e P3HT apresentaram a mesma ordem de grandeza (10^{-5} cm²/V.s), para este mesmo campo elétrico, como já foi descrito nos resultados apresentados na seção 4.1.5. Considerando a performance elétrica dos dispositivos construídos a partir das blendas P3HT:CoPc, sem tratamento térmico, para o mesmo campo elétrico, a mobilidade elétrica obteve o valor de $6,3 \times 10^{-5}$ cm²/V.s para a blenda com 10% de CoPc, subindo para $1,4 \times 10^{-4}$ cm²/V.s na proporção de 15% e chegando ao seu máximo em $1,5 \times 10^{-4}$ cm²/V.s com 25% do CoPc em sua composição. Contudo, quando o CoPc está acima destas proporções há um decréscimo no valor da mobilidade elétrica, chegando a $2,5 \times 10^{-5}$ cm²/V.s para a proporção de 75%. O aumento inicial nos valores da mobilidade elétrica das blendas pode ser atribuído ao aumento da cristalinidade devido à presença do cristal líquido e às modificações da morfologia das blendas, conforme apresentado nos resultados estruturais e morfológicos. Os valores da mobilidade elétrica obtidos das blendas foram superiores aos dispositivos puros, chegando à diferença de uma ordem de grandeza, como apresentado na Figura 28 (b). Este resultado mostra que para o mesmo potencial aplicado houve uma melhor resposta elétrica, ou seja, uma maior mobilidade dos portadores de carga, corroborando a contribuição dos dois compostos para aplicação em OPVs.

A mobilidade elétrica dos dispositivos 10% T, 15% T e 25% T apresentou um aumento efetivo em relação aos dispositivos sem tratamento térmico (Figura 29 (b)). Os valores encontrados para os dispositivos 10% T e 15% T foram de $1,5 \times 10^{-4}$ e $4,4 \times 10^{-4}$ cm²/V.s, respectivamente. O dispositivo 25% T apresentou a mobilidade de $8,5 \times 10^{-4}$ cm²/V.s, o melhor resultado dentre todos os dispositivos, representando um aumento de aproximadamente duas ordens de grandezas em relação à mobilidade elétrica dos compostos CoPc e P3HT. O comportamento elétrico observado para os dispositivos com tratamento térmico indica que houve eliminação parcial das armadilhas que limitavam o transporte de cargas dos filmes. Os dispositivos 50% T e 75% T tiveram uma queda na mobilidade elétrica, caindo para os valores de $6,3 \times 10^{-5}$ e $9,2 \times 10^{-6}$ cm²/V.s. Depois do tratamento térmico houve um aumento na quantidade de aglomerados moleculares, picos e defeitos para os dispositivos 50% T e 75% T e, portanto, afetaram a mobilidade dos portadores de carga nos materiais, acarretando na redução da mobilidade eletrônica. Pode ser observado que o desempenho elétrico dos dispositivos é dependente da proporção do CoPc na blenda e do tratamento térmico. Ambos os parâmetros influenciaram na mobilidade dos portadores de carga. Estes parâmetros estão

correlacionados com o ordenamento molecular, barreira energética dos compostos em relação aos eletrodos e com a morfologia dos dispositivos, que são efeitos concorrentes. A dependência da morfologia com os parâmetros de transporte já foi observado em outros trabalhos [91,120].

Os coeficientes de Poole–Frenkel (γ) estão relacionados com a facilidade no transporte via *hopping*. Os valores de μ_0 , γ e μ encontrados para os dispositivos CoPc, P3HT e para as blendas P3HT:CoPc são mostrados na Tabela 3. O parâmetro μ_0 representa a mobilidade elétrica para um campo elétrico nulo, é um valor puramente matemático utilizado para encontrar a mobilidade elétrica μ . Os compostos CoPc e P3HT apresentaram um coeficiente γ inferior ao das blendas P3HT:CoPc, estes resultados indicam que o transporte por *hopping* é facilitado para as blendas em relação aos compostos individuais, representando uma melhora na organização molecular, consequentemente um melhor transporte de carga.

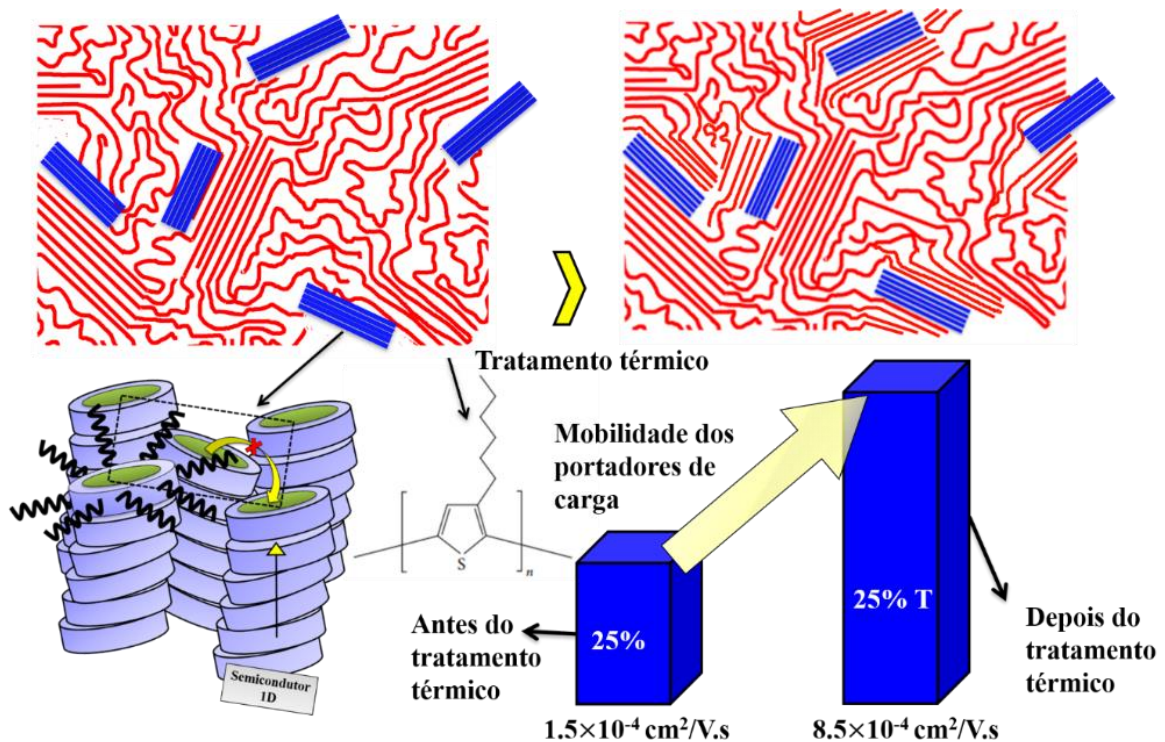
Tabela 3. Valores de ajuste obtidos para os parâmetros μ_0 e γ e a mobilidade elétrica dos dispositivos.

| Camada Ativa | | μ_0 (10^{-11} cm ² /V.s) | γ (10^{-3} cm/V ^{1/2}) | μ (10^{-4} cm ² /V.s) ^a |
|--------------|-------|--|--|--|
| CoPc | | 9,00 | 5,50 | 0,17 |
| P3HT | | 0,90 | 6,10 | 0,17 |
| 10% | sem T | 0,39 | 9,90 | 0,63 |
| | com T | 4,50 | 8,50 | 1,50 |
| 15% | sem T | 0,80 | 9,90 | 1,40 |
| | com T | 5,00 | 9,90 | 4,40 |
| 25% | sem T | 4,00 | 9,90 | 1,50 |
| | com T | 5,50 | 9,90 | 8,40 |
| 50% | sem T | 2,00 | 9,00 | 1,20 |
| | com T | 0,20 | 9,90 | 0,63 |
| 75% | sem T | 0,32 | 9,00 | 0,25 |
| | com T | 6,00 | 9,90 | 0,09 |

Para uma melhor interpretação e visualização dos resultados aqui apresentados, a Figura 29 mostra um diagrama esquemático. O composto CoPc é uma ftalocianina líquido cristalina que exibe uma absorção na região do infravermelho próximo e em torno do 320 nm,

complementando o espectro de absorção do P3HT. As blendas P3HT:CoPc apresentaram uma melhora nos mecanismos de transporte de cargas, resultando no aumento da mobilidade elétrica. A blenda na proporção de 25% de CoPc, com tratamento térmico, apresentou o melhor resultado, com mobilidade elétrica de $8,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$, um aumento efetivo de aproximadamente duas ordens de grandezas em relação aos compostos individuais. Foi observado que as estruturas colunares retangulares do cristal líquido atuam como agentes de nucleação para facilitar a cristalização nas redes do P3HT, desta maneira o cristal líquido se organiza de uma forma que contribui para o ordenamento do P3HT. Em grandes quantidades de CoPc há agregação molecular nos filmes BHJ, o que sugere domínios com armadilhas de cargas, que afetam a mobilidade e o transporte dos portadores de carga. Com base nos resultados aqui apresentados, o sistema P3HT:CoPc pode ser um bom candidato para ser aplicado como material doador em uma OPV em uma estrutura ternária.

Figura 29. Diagrama esquemático do sistema P3HT:CoPc. No diagrama é exemplificado a contribuição do CoPc (em azul) para ordenamento molecular do P3HT (em vermelho). Com o tratamento térmico há um maior ordenamento no sistema nanoestruturado binário e como consequência há um aumento na mobilidade efetiva dos portadores de carga, exemplificado nos blocos em azul.



5 CONCLUSÃO

Nesta tese, realizamos a caracterização da ftalocianina líquido cristalina CoPc para aplicação em OPVs. A caracterização mesomórfica do composto foi realizada através das técnicas de DSC, MOLP e DRX. O CoPc apresentou a mesofase colunar retangular plástica à temperatura ambiente, após a realização do tratamento térmico, esta é uma fase bem organizada e o tratamento térmico está dentro do intervalo de interesse para o estudo com o polímero P3HT. O CoPc apresentou textura com domínios dendríticos, típica de mesofase colunar. As caracterizações realizadas nos filmes finos mostraram que os compostos CoPc e P3HT possuem espectros de absorção complementares, com um longo intervalo de absorção de luz, cerca de 500 nm, com contribuição do CoPc na região do infravermelho próximo. Além disso, os compostos apresentaram bom ordenamento molecular e boas propriedades morfológicas e elétricas, apresentando propriedades complementares para aplicação como uma blenda doadora.

O estudo das blendas P3HT:CoPc em heterojunção de volume foi realizado para investigar as características complementares destes materiais como camada doadora de elétrons, sob influência do tratamento térmico. As blendas foram investigadas nas proporções de 10%, 15%, 25%, 50% e 75% de CoPc em volume de sua composição. O espectro de absorção das blendas apresentou uma banda larga, semelhante a complementariedade apresentadas pelos compostos individuais. As blendas obtiveram uma melhora nos mecanismos de transporte de carga, obtendo o melhor resultado para a proporção de 25% de CoPc, antes (25%) e depois do tratamento térmico (25% T). A blenda de 25% T apresentou o melhor desempenho elétrico, mobilidade elétrica dos portadores de carga de $8,4 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V.s}$, sendo que este resultado representa um aumento de duas ordens de grandeza em relação aos compostos individuais. O CL atuou como agente de cristalização do polímero P3HT, as estruturas colunares retangulares do CoPc contribuíram para a cristalinidade do P3HT e para um transporte dos portadores de carga mais eficiente. Com os parâmetros morfológicos foram analisados os efeitos da proporção do composto CoPc na blenda, assim como os efeitos dos dispositivos com tratamento térmico. Em grandes proporções houve uma grande quantidade de aglomerados, o que foi intensificado com o tratamento térmico, estes resultados foram prejudiciais para o transporte de cargas. Os

resultados apresentados foram satisfatórios em relação aos resultados descritos na literatura. A partir destes resultados foi publicado um artigo científico que se encontra em anexo [121].

Este foi um passo importante para o grupo de pesquisa LOOSA na caracterização de materiais para aplicação em células. O grupo recentemente adquiriu um simulador solar, fundamental para a caracterização fotovoltaica. A realização experimental apresenta avanços significativos para o entendimento dos processos fotovoltaicos, para implementação e aprimoramento desta linha de pesquisa no grupo. Além disso, este trabalho enfatiza a aplicação de CLs como semicondutores orgânicos para aplicação em OPVs, existentes em poucos trabalhos no Brasil.

Os resultados adquiridos neste trabalho sugerem como perspectivas futuras:

- Aplicação da blenda doadora P3HT:CoPc na proporção de 25% no sistema ternário P3HT:CoPc:PCBM;
- Medidas de tempo de vida do estado excitado do sistema P3HT:CoPc em solução;
- Medidas de emissão resolvida no tempo para o sistema P3HT:CoPc a fim de obter o entendimento dos processos fotofísicos, como transferência de energia, por exemplo;
- Investigação através da técnica de impedância para analisar a transferência de carga e comprimento de difusão de éxciton nestes sistemas;
- Estudos de ângulo de contato, tensão superficial e energia de superfície destes materiais para complementar os resultados morfológicos, respectivamente.

REFERÊNCIAS

- [1] Shell. Sky, **Cenários Shell Sky - Alcançando as metas do acordo de Paris**, (2018) 72. Disponível em: <https://www.shell.com.br/energia-e-inovacao/futuro-da-energia/sky-scenery#iframe=L1dlykFwcHMvU0tZX2Fzc2V0cy9pbmRleC5odG1s> (Accessed: September 11, 2021).
- [2] SBF; Sociedade Brasileira de Física, **Pesquisadores brasileiros comentam o Nobel de Física de 2021**, (2021). Disponível em: <http://www.sbfisica.org.br/v1/home/index.php/pt/acontece/1426-pesquisadores-brasileiros-comentam-o-nobel-de-fisica-de-2021> (Accessed: October 18, 2021).
- [3] L. Pinheiro, G1, **Nobel de Física 2021 vai para cientistas que contribuíram para modelos do aquecimento global**, (2021). Disponível em: <https://g1.globo.com/ciencia/noticia/2021/10/05/nobel-de-fisica-2021-vai-para-syukuro-manabe-klaus-hasselmann-e-giorgio-parisi.ghtml> (Accessed: October 18, 2021).
- [4] P. Kumar, **Organic Solar Cells: device physics, processing, degradation and prevention**, 2017.
- [5] M. Green, E. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao, **Solar cell efficiency tables (version 57)**, Prog. Photovoltaics Res. Appl. 29 (2021) 3–15. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pip.3371>.
- [6] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, **Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%**, Nat. Energy. 2 (2017) 17032. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.32>.
- [7] L. Duan, N.K. Elumalai, Y. Zhang, A. Uddin, **Progress in non-fullerene acceptor based organic solar cells**, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 193 (2019) 22–65. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.12.033>.
- [8] T. Wöhrle, I. Wurzbach, J. Kirres, A. Kostidou, N. Kapernaum, J. Litterscheidt, J.C. Haenle, P. Staffeld, A. Baro, F. Giesselmann, S. Laschat, **Discotic Liquid Crystals**, Chem. Rev. 116 (2016) 1139–1241. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00190>.

- [9] J. Hou, O. Inganäs, F. Gao, R. Friend, **Organic solar cells based on non-fullerene acceptors**, *J. Phys. Chem. Lett.* 17 (2018). Disponível em: <https://doi.org/10.1038/NMAT5063>.
- [10] Y. Cui, H. Yao, J. Zhang, K. Xian, T. Zhang, L. Hong, Y. Wang, Y. Xu, K. Ma, C. An, C. He, Z. Wei, F. Gao, J. Hou, **Single-Junction Organic Photovoltaic Cells with Approaching 18% Efficiency**, *Adv. Mater.* 32 (2020) 1908205. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201908205>.
- [11] G. Zhang, K. Zhang, Q. Yin, X.-F. Jiang, Z. Wang, J. Xin, W. Ma, H. Yan, F. Huang, Y. Cao, **High-Performance Ternary Organic Solar Cell Enabled by a Thick Active Layer Containing a Liquid Crystalline Small Molecule Donor**, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 2387–2395. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jacs.6b11991>.
- [12] J. Farinhas, R. Oliveira, R. Hansson, L.K.E. Ericsson, E. Moons, J. Morgado, A. Charas, **Efficient ternary organic solar cells based on immiscible blends**, *Org. Electron.* 41 (2017) 130–136. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.12.009>.
- [13] D.W. Lee, Y. Kang, B.H. Jo, G.G. Jeon, J. Park, S.E. Yoon, J. Zheng, T.K. Ahn, H.J. Park, B.G. Kim, J.H. Kim, **Morphology and charge recombination effects on the performance of near-infrared photodetectors based on conjugated polymers**, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* (2019). Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.10.037>.
- [14] F. Wu, Y. Shan, R. Wang, L. Zhu, **Incorporation of diketopyrrolopyrrole dye to improve photovoltaic performance of P3HT:PC 71 BM based bulk heterojunction polymer solar cells**, *Org. Electron.* 31 (2016) 171–176. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.01.028>.
- [15] T. Hori, T. Masuda, N. Fukuoka, T. Hayashi, Y. Miyake, T. Kamikado, H. Yoshida, A. Fujii, Y. Shimizu, M. Ozaki, **Non-peripheral octaethylphthalocyanine doping effects in bulk heterojunction polymer solar cells**, *Org. Electron.* 13 (2012) 335–340. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2011.11.029>.
- [16] Larissa Gomes França, Caracterização de um novo cristal líquido colunar derivado do perileno e investigação de processos de transferência de carga e energia para pares de diferentes cristais líquidos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/198178>.
- [17] W.C. Costa, Síntese de pontos quânticos para dispositivos optoeletrônicos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/215334>.

- [18] M. Ozaki, M. Yoneya, Y. Shimizu, A. Fujii, **Carrier transport and device applications of the organic semiconductor based on liquid crystalline non-peripheral octaalkyl phthalocyanine**, *Liq. Cryst.* 45 (2018) 2376–2389. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/02678292.2018.1530375>.
- [19] T. Hori, N. Fukuoka, T. Masuda, Y. Miyake, H. Yoshida, A. Fujii, Y. Shimizu, M. Ozaki, **Bulk heterojunction organic solar cells utilizing 1,4,8,11,15,18,22,25-octahexylphthalocyanine**, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* (2011). Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.06.039>.
- [20] K. Petritsch, R.H. Friend, A. Lux, G. Rozenberg, S.C. Moratti, A.B. Holmes, **Liquid crystalline phthalocyanines in organic solar cells**, *Synth. Met.* 102 (1999) 1776–1777. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)01035-2](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)01035-2).
- [21] A. Concellón, R. Termine, A. Golemme, P. Romero, M. Marcos, J.L. Serrano, **High hole mobility and light-harvesting in discotic nematic dendrimers prepared via ‘click’ chemistry**, *J. Mater. Chem. C.* 7 (2019) 2911–2918. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C8TC06142D>.
- [22] J. Eccher, W. Zajackowski, G.C. Faria, H. Bock, H. von Seggern, W. Pisula, I.H. Bechtold, **Thermal Evaporation versus Spin-Coating: Electrical Performance in Columnar Liquid Crystal OLEDs**, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 16374–16381. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03496>.
- [23] S. Setia, S. Sidiq, J. De, I. Pani, S.K. Pal, **Applications of liquid crystals in biosensing and organic light-emitting devices: future aspects**, *Liq. Cryst.* 43 (2016) 2009–2050. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/02678292.2016.1213002>.
- [24] E.B. Melo, J. Eccher, P. Apostol, H. Bock, I.H. Bechtold, **Characterization of liquid crystalline phthalocyanines for OFET applications**, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 657 (2017) 81–88. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15421406.2017.1403232>.
- [25] N.B. Chaure, C. Pal, S. Barard, T. Kreouzis, A.K. Ray, A.N. Cammidge, I. Chambrier, M.J. Cook, C.E. Murphy, M.G. Cain, **A liquid crystalline copper phthalocyanine derivative for high performance organic thin film transistors**, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 19179. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c2jm33301e>.
- [26] H.K. Bisoyi, Q. Li, **Stimuli directed alignment of self-organized one-dimensional semiconducting columnar liquid crystal nanostructures for organic electronics**,

- Prog. Mater. Sci. 104 (2019) 1–52. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.03.005>.
- [27] H. Li, Q. Wu, R. Zhou, Y. Shi, C. Yang, Y. Zhang, J. Zhang, W. Zou, D. Deng, K. Lu, Z. Wei, **Liquid-Crystalline Small Molecules for Nonfullerene Solar Cells with High Fill Factors and Power Conversion Efficiencies**, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019) 1803175. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aenm.201803175>.
- [28] M. Kumar, S. Kumar, **Liquid crystals in photovoltaics: a new generation of organic photovoltaics**, *Polym. J.* 49 (2017) 85–111. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/pj.2016.109>.
- [29] M. Zhang, F. Zhang, Q. An, Q. Sun, W. Wang, X. Ma, J. Zhang, W. Tang, **Nematic liquid crystal materials as a morphology regulator for ternary small molecule solar cells with power conversion efficiency exceeding 10%**, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 3589–3598. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C7TA00211D>.
- [30] M. Bajpai, N. Yadav, S. Kumar, R. Srivastava, R. Dhar, **Incorporation of liquid crystalline triphenylene derivative in bulk heterojunction solar cell with molybdenum oxide as buffer layer for improved efficiency**, *Liq. Cryst.* 43 (2016) 928–936. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/02678292.2016.1149239>.
- [31] H. Yu, X. Huang, Y. Li, Z. Wu, **Effect of methanol treatment on the performance of P3HT:PC71BM bulk heterojunction solar cells with various cathodes**, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 12909–12915. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7121-1>.
- [32] D. Moseguí González, C.J. Schaffer, S. Pröller, J. Schlipf, L. Song, S. Bernstorff, E.M. Herzig, P. Müller-Buschbaum, **Codependence between Crystalline and Photovoltage Evolutions in P3HT:PCBM Solar Cells Probed with in-Operando GIWAXS**, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 3282–3287. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b15661>.
- [33] H. Yu, Y. Li, Y. Dong, X. Huang, **Fabrication and Optimization of Polymer Solar Cells Based on P3HT:PC 70 BM System**, *Int. J. Photoenergy.* 2016 (2016) 1–8. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2016/6725106>.
- [34] X. Yang, A. Uddin, **RETRACTED: Effect of thermal annealing on P3HT:PCBM bulk-heterojunction organic solar cells: A critical review**, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 30 (2014) 324–336. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.10.025>.
- [35] M.T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, **P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic**

- Research**, *Adv. Mater.* 23 (2011) 3597–3602. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201100792>.
- [36] F. Wang, X.-Y.Y. Yang, M.-S.S. Niu, L. Feng, X.-T.T. Hao, **Förster resonance energy transfer and morphology optimization for high-performance ternary organic photodetectors**, *Org. Electron.* 67 (2019) 146–152. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.01.020>.
- [37] Q. An, F. Zhang, J. Zhang, W. Tang, Z. Deng, B. Hu, **Versatile ternary organic solar cells: a critical review**, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 281–322. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5EE02641E>.
- [38] K. Weng, C. Li, P. Bi, H.S. Ryu, Y. Guo, X. Hao, D. Zhao, W. Li, H.Y. Woo, Y. Sun, **Ternary organic solar cells based on two compatible PDI-based acceptors with an enhanced power conversion efficiency**, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 3552–3557. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C8TA12034J>.
- [39] P. Apostol, A. Bentaleb, M. Rajaoarivelo, R. Clérac, H. Bock, **Regiospecific synthesis of tetrasubstituted phthalocyanines and their liquid crystalline order**, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 5569–5576. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5DT00076A>.
- [40] J.S. Galsin, **Semiconductors**, in: *Solid State Phys.*, Elsevier, 2019: pp. 299–319. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817103-5.00014-1>.
- [41] C. Nocito, V. Koncar, **Flexible photovoltaic cells embedded into textile structures**, in: *Smart Text. Their Appl.*, Elsevier, 2016: pp. 401–422. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100574-3.00018-7>.
- [42] N. Lu, L. Li, D. Geng, M. Liu, **A review for polaron dependent charge transport in organic semiconductor**, *Org. Electron.* 61 (2018) 223–234. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.05.053>.
- [43] K.C. Barsanti, J.H. Kroll, J.A. Thornton, **Formation of Low-Volatility Organic Compounds in the Atmosphere: Recent Advancements and Insights**, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017) 1503–1511. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b02969>.
- [44] R.P. Fornari, P.W.M. Blom, A. Troisi, **How Many Parameters Actually Affect the Mobility of Conjugated Polymers?**, *Phys. Rev. Lett.* 118 (2017) 086601. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.086601>.
- [45] J.G. Erdman, A.H. Corwin, **The Nature of the N-H Bond in the Porphyrins 1**, *J. Am.*

- Chem. Soc. 68 (1946) 1885–1889. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja01214a006>.
- [46] S. Pyo, W. Kim, H.-I. Jung, J. Choi, J. Kim, **Heterogeneous Integration of Carbon-Nanotube-Graphene for High-Performance, Flexible, and Transparent Photodetectors**, *Small*. 13 (2017) 1700918. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/smll.201700918>.
- [47] J. Guo, D. Liu, W. Li, B. Yu, H. Tian, F. Zhu, D. Yan, **High-performance 2,9-DPh-DNTT organic thin-film transistor by weak epitaxy growth method**, *Org. Electron.* (2021) 106170. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2021.106170>.
- [48] Q. Ren, Y. Zhao, C. Liu, H. Zhan, Y. Cheng, W. Li, **Efficient triplet harvest for orange-red and white OLEDs based exciplex host with different donor/acceptor ratios**, *Opt. Mater. (Amst)*. 113 (2021) 110907. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.110907>.
- [49] P. Li, T. Lei, L. Ding, **Polymer-based bioelectronics go self-powered**, *Sci. Bull.* 65 (2020) 1141–1143. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.03.038>.
- [50] H. Wang, H.-Y. Wang, B.-R. Gao, L. Wang, Z.-Y. Yang, X.-B. Du, Q.-D. Chen, J.-F. Song, H.-B. Sun, **Exciton diffusion and charge transfer dynamics in nano phase-separated P3HT/PCBM blend films**, *Nanoscale*. 3 (2011) 2280. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c0nr01002b>.
- [51] Y. Xu, H. Sun, W. Li, Y.F. Lin, F. Balestra, G. Ghibaud, Y.Y. Noh, **Exploring the Charge Transport in Conjugated Polymers**, *Adv. Mater.* 29 (2017). Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201702729>.
- [52] D.J. Coutinho, Estudos sobre fotogeração, efeitos de interfaces e de transporte de portadores em células solares orgânicas, Universidade de São Paulo, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/T.76.2015.tde-13082015-113908>.
- [53] J. Eccher, Cristais líquidos discóticos como semicondutores orgânicos para aplicações eletrônicas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/128645>.
- [54] C.F.N. Marchiori, Modificações em heterojunções doador/aceitador para o aumento da eficiência de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, Universidade Federal do Paraná, 2016.
- [55] D.F.S. Sousa, Estudo das propriedades espectroscópicas de filmes poliméricos de poli-(3-hexiltiofeno) regiorregular dopados com moléculas de tetracianoquinodimetano, Universidade Federal de Uberlândia, 2016.

- [56] S. Xiao, M. Myers, Q. Miao, S. Sanaur, K. Pang, M.L. Steigerwald, C. Nuckolls, **Molecular Wires from Contorted Aromatic Compounds**, *Angew. Chemie Int. Ed.* 44 (2005) 7390–7394. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.200502142>.
- [57] J.D. Myers, J. Xue, **Organic Semiconductors and their Applications in Photovoltaic Devices**, *Polym. Rev.* 52 (2012) 1–37. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15583724.2011.644368>.
- [58] S. Rafique, S.M. Abdullah, K. Sulaiman, M. Iwamoto, **Fundamentals of bulk heterojunction organic solar cells: An overview of stability/degradation issues and strategies for improvement**, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 84 (2018) 43–53. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.12.008>.
- [59] N. Ariane, D. Yamamoto, *Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume*, Universidade Federal do Paraná, Curitiba., 2014. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1884/36465>.
- [60] V. Ambegaokar, B.I. Halperin, J.S. Langer, **Hopping Conductivity in Disordered Systems**, *Phys. Rev. B.* 4 (1971) 2612–2620. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.4.2612>.
- [61] H.C. Schworer, Markus;Wolf, **Organic molecular solids**, John Wiley & Sons, 2007.
- [62] J. de F.P. Souza, *Transporte de Cargas em Polímeros Semicondutores Para Aplicação em Dispositivos Fotovoltaicos*, Universidade Federal do Paraná - UFPR, 2014. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1884/36542>.
- [63] S.-W. Lee, C.-H. Kim, S.-G. Lee, J.-H. Jeong, J.-H. Choi, E.-S. Lee, **Mobility improvement of P3HT thin film by high-voltage electrostatic field-assisted crystallization**, *Electron. Mater. Lett.* 9 (2013) 471–476. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13391-013-0033-1>.
- [64] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, **Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene**, *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 1098–1101. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.39.1098>.
- [65] F.L. de Araújo, *Estudo das propriedades de transporte e recombinação de cargas em células solares orgânicas: efeitos de aditivo e de degradação*, Universidade de São Paulo, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/T.76.2019.tde-02052019-142822>.
- [66] F. Laquai, D. Andrienko, R. Mauer, P.W.M. Blom, **Charge Carrier Transport and**

- Photogeneration in P3HT:PCBM Photovoltaic Blends**, *Macromol. Rapid Commun.* 36 (2015) 1001–1025. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/marc.201500047>.
- [67] J. Munshi, U.F. Ghumman, A. Iyer, R. Dulal, W. Chen, T.Y. Chien, G. Balasubramanian, **Effect of polydispersity on the bulk-heterojunction morphology of P3HT:PCBM solar cells**, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 57 (2019) 895–903. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/polb.24854>.
- [68] C.F.N. Marchiori, Y. Garcia-Basabe, F. de A. Ribeiro, M. Koehler, L.S. Roman, M.L.M. Rocco, **Thermally induced anchoring of fullerene in copolymers with Si-bridging atom: Spectroscopic evidences**, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 171 (2017) 376–382. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.08.010>.
- [69] J. Fang, C. Ye, X. Wang, Y. Wang, X. Guo, Q. Fan, W. Ma, M. Zhang, **Non-fullerene organic solar cells based on a small molecule with benzo[1,2-c:4,5-c']dithiophene-4,8-dione as π -bridge**, *Org. Electron.* 67 (2019) 175–180. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.01.026>.
- [70] M. Zhang, R. Ming, W. Gao, Q. An, X. Ma, Z. Hu, C. Yang, F. Zhang, **Ternary polymer solar cells with alloyed non-fullerene acceptor exhibiting 12.99% efficiency and 76.03% fill factor**, *Nano Energy.* 59 (2019) 58–65. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.02.038>.
- [71] M. Zhang, L. Zhu, G. Zhou, T. Hao, C. Qiu, Z. Zhao, Q. Hu, B.W. Larson, H. Zhu, Z. Ma, Z. Tang, W. Feng, Y. Zhang, T.P. Russell, F. Liu, **Single-layered organic photovoltaics with double cascading charge transport pathways: 18% efficiencies**, *Nat. Commun.* 12 (2021) 309. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20580-8>.
- [72] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, **Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism**, *Nature.* 359 (1992) 710–712. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/359710a0>.
- [73] R.J. Bushby, S.M. Kelly, M. O'Neill, eds., **Liquid Crystalline Semiconductors**, Springer Netherlands, Dordrecht, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-90-481-2873-0>.
- [74] S. Kumar, **Chemistry of discotic liquid crystals: from monomers to polymers**, CRC press, 2016.
- [75] D.-H. Kim, A. Jahn, S.-J. Cho, J.S. Kim, M.-H. Ki, D.-D. Kim, **Lyotropic liquid crystal systems in drug delivery: a review**, *J. Pharm. Investig.* 45 (2015) 1–11. Disponível em:

- <https://doi.org/10.1007/s40005-014-0165-9>.
- [76] R. Mezzenga, J.M. Seddon, C.J. Drummond, B.J. Boyd, G.E. Schröder-Turk, L. Sagalowicz, **Nature-Inspired Design and Application of Lipidic Lyotropic Liquid Crystals**, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1900818. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201900818>.
- [77] F. Reinitzer, **Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins**, *Monatshefte Für Chemie - Chem. Mon.* 9 (1888) 421–441. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF01516710>.
- [78] S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva, K.A. Suresh, **Liquid crystals of disc-like molecules**, *Pramana.* 9 (1977) 471–480. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02846252>.
- [79] S.V. Bernardino, *Caracterização de cristais líquidos colunares para aplicações em dispositivos optoeletrônicos*, Universidade Federal de Santa Catarina, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/182697>.
- [80] J. Eccher, G.C. Faria, H. Bock, H. von Seggern, I.H. Bechtold, **Order Induced Charge Carrier Mobility Enhancement in Columnar Liquid Crystal Diodes**, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 11935–11943. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/am403681q>.
- [81] J.A.M. Lugger, D.J. Mulder, S. Bhattacharjee, R.P. Sijbesma, **Homeotropic Self-Alignment of Discotic Liquid Crystals for Nanoporous Polymer Films**, *ACS Nano.* 12 (2018) 6714–6724. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b01822>.
- [82] P. Apostol, J. Eccher, M.E.R. Dotto, C.B. Costa, T. Cazati, E.A. Hillard, H. Bock, I.H. Bechtold, **High rectification in organic diodes based on liquid crystalline phthalocyanines**, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 32390–32397. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5CP05582B>.
- [83] A. Gusain, R.M. Faria, P.B. Miranda, **Polymer Solar Cells—Interfacial Processes Related to Performance Issues**, *Front. Chem.* 7 (2019). Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00061>.
- [84] C.W. Tang, **Two-layer organic photovoltaic cell**, *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 183–185. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.96937>.
- [85] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, **Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions**, *Science* (80-.). 270 (1995) 1789–1791. Disponível em:

- <https://doi.org/10.1126/science.270.5243.1789>.
- [86] Q. Liu, Y. Jiang, K. Jin, J. Qin, J. Xu, W. Li, J. Xiong, J. Liu, Z. Xiao, K. Sun, S. Yang, X. Zhang, L. Ding, **18% Efficiency organic solar cells**, *Sci. Bull.* 65 (2020) 272–275. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.01.001>.
- [87] L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A.M. Schneider, D. Zhao, L. Yu, **Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells**, *Chem. Rev.* 115 (2015) 12666–12731. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00098>.
- [88] N. Yeh, P. Yeh, **Organic solar cells: Their developments and potentials**, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 21 (2013) 421–431. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.046>.
- [89] F. Gao, O. Inganäs, **Charge generation in polymer–fullerene bulk-heterojunction solar cells**, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 20291–20304. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C4CP01814A>.
- [90] W. Hou, Y. Xiao, G. Han, J.Y. Lin, **The applications of polymers in solar cells: A review**, *Polymers (Basel)*. 11 (2019). Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym11010143>.
- [91] B. Qi, J. Wang, **Fill factor in organic solar cells**, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 8972. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3cp51383a>.
- [92] V. Singh, **Degradation of fill factor in P3HT:PCBM based organic solar cells**, *Curr. Appl. Phys.* 17 (2017) 1450–1454. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2017.08.010>.
- [93] N.K. Elumalai, A. Uddin, **Open circuit voltage of organic solar cells: an in-depth review**, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 391–410. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5EE02871J>.
- [94] B. Qi, J. Wang, **Open-circuit voltage in organic solar cells**, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 24315. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c2jm33719c>.
- [95] S.A. Rutledge, A.S. Helmy, **Carrier mobility enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) having undergone rapid thermal annealing**, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 133708. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4824104>.
- [96] Y. Feng, S. Lin, S. Huang, S. Shrestha, G. Conibeer, **Can Tauc plot extrapolation be used for direct-band-gap semiconductor nanocrystals?**, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 125701. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4916090>.

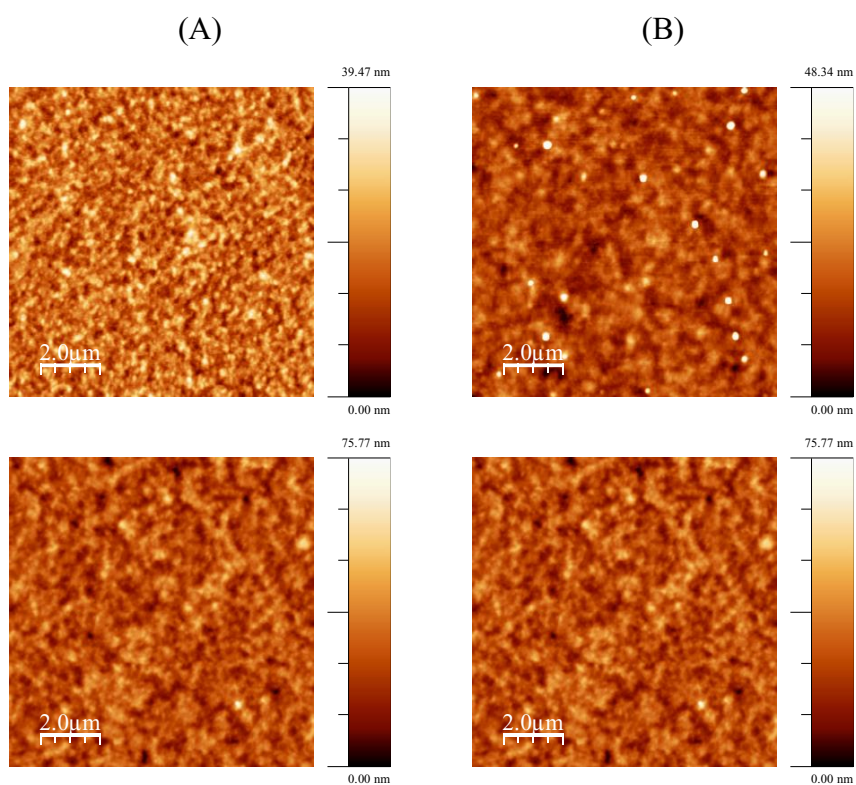
- [97] P.W.M. Blom, M.J.M. de Jong, M.G. van Munster, **Electric-field and temperature dependence of the hole mobility in poly(p-phenylene vinylene)**, *Phys. Rev. B.* 55 (1997) R656–R659. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.R656>.
- [98] R.W. Mott, N. F. Gurney, **Electronic processes in ionic crystals**, Clarendon Press, New York, 1948.
- [99] D. Hertel, H. Bässler, **Photoconduction in Amorphous Organic Solids**, *ChemPhysChem.* 9 (2008) 666–688. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cphc.200700575>.
- [100] H. Bässler, **Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study**, *Phys. Status Solidi.* 175 (1993) 15–56. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pssb.2221750102>.
- [101] M.M. Stylianakis, D. Konios, G. Viskadourous, D. Vernardou, N. Katsarakis, E. Koudoumas, S.H. Anastasiadis, E. Stratakis, E. Kymakis, **Ternary organic solar cells incorporating zinc phthalocyanine with improved performance exceeding 8.5%**, *Dye. Pigment.* 146 (2017) 408–413. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.07.032>.
- [102] H. Wang, X. Wang, P. Fan, X. Yang, J. Yu, **Enhanced Power Conversion Efficiency of P3HT : PC 71 BM Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells by Doping a High-Mobility Small Organic Molecule**, *Int. J. Photoenergy.* 2015 (2015) 1–8. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2015/982064>.
- [103] K. Rahimi, I. Botiz, J.O. Agumba, S. Motamen, N. Stingelin, G. Reiter, **Light absorption of poly(3-hexylthiophene) single crystals**, *RSC Adv.* 4 (2014) 11121–11123. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C3RA47064D>.
- [104] C.J. Brabec, **Organic photovoltaics: technology and market**, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 83 (2004) 273–292. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.02.030>.
- [105] J. Eccher, A.C.B. Almeida, T. Cazati, H. von Seggern, H. Bock, I.H. Bechtold, **Triplet exciplex electroluminescence from two columnar liquid crystal perylene derivatives**, *J. Lumin.* 180 (2016) 31–37. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.08.012>.
- [106] S. Xing, H. Wang, Y. Zheng, J. Yu, **Förster resonance energy transfer and energy cascade with a favorable small molecule in ternary polymer solar cells**, *Sol. Energy.*

- 139 (2016) 221–227. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.09.049>.
- [107] D. Devisscher, G. Reekmans, J. Kesters, P. Verstappen, J. Benduhn, N. Van den Brande, L. Lutsen, J. Manca, D. Vanderzande, K. Vandewal, P. Adriaensens, W. Maes, **Analysis of bulk heterojunction organic solar cell blends by solid-state NMR relaxometry and sensitive external quantum efficiency – Impact of polymer side chain variation on nanoscale morphology**, *Org. Electron.* 74 (2019) 309–314. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.06.046>.
- [108] W.C. Tsoi, D.T. James, J.S. Kim, P.G. Nicholson, C.E. Murphy, D.D.C. Bradley, J. Nelson, J.-S. Kim, **The Nature of In-Plane Skeleton Raman Modes of P3HT and Their Correlation to the Degree of Molecular Order in P3HT:PCBM Blend Thin Films**, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 9834–9843. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja2013104>.
- [109] J.F.P. Souza, J.P.M. Serbena, E.L. Kowalski, L.C. Akcelrud, **Determination of P3HT Trap Site Energies by Thermally Stimulated Current**, *J. Electron. Mater.* 47 (2018) 1611–1619. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5965-z>.
- [110] B.Y. Kadem, M.K. Al-hashimi, A.K. Hassan, **The Effect of Solution Processing on the Power Conversion Efficiency of P3HT-based Organic Solar Cells**, *Energy Procedia.* 50 (2014) 237–245. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.029>.
- [111] A. Pivrikas, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, **Influence of processing additives to nano-morphology and efficiency of bulk-heterojunction solar cells: A comparative review**, *Sol. Energy.* 85 (2011) 1226–1237. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2010.10.012>.
- [112] Y.-S. Cho, R.R. Franklin, **Conducting Polymer Material Characterization Using High Frequency Planar Transmission Line Measurement**, *Trans. Electr. Electron. Mater.* 13 (2012) 237–240. Disponível em: <https://doi.org/10.4313/TEEM.2012.13.5.237>.
- [113] D.J. Coutinho, G.C. Faria, D.T. Balogh, R.M. Faria, **Influence of charge carriers mobility and lifetime on the performance of bulk heterojunction organic solar cells**, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 143 (2015) 503–509. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.07.047>.
- [114] H. Derouiche, H. Ben Miled, A.B. Mohamed, **Enhanced performance of a CuPc:PCBM based solar cell using bathocuproine BCP or nanostructured TiO₂ as hole-blocking layer**, *Phys. Status Solidi.* 207 (2010) 479–483. Disponível em:

- <https://doi.org/10.1002/pssa.200925424>.
- [115] J. Yin, W. Zhou, Q. Ai, X. Meng, S. Liu, Z. Yu, J. Zeng, Y. Chen, **DR3TBDDT Based Ternary Blends Containing Conjugated Polymers: Crystallization Determines Morphology and Performance**, *Chinese J. Chem.* 36 (2018) 437–442. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cjoc.201800064>.
- [116] W. Gao, T. Liu, R. Ming, Z. Luo, K. Wu, L. Zhang, J. Xin, D. Xie, G. Zhang, W. Ma, H. Yan, C. Yang, **Near-Infrared Small Molecule Acceptor Enabled High-Performance Nonfullerene Polymer Solar Cells with Over 13% Efficiency**, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1803128. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adfm.201803128>.
- [117] X. Ma, F. Zhang, Q. An, Q. Sun, M. Zhang, J. Miao, Z. Hu, J. Zhang, **A liquid crystal material as the third component for ternary polymer solar cells with an efficiency of 10.83% and enhanced stability**, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 13145–13153. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C7TA03472E>.
- [118] E.-P.P. Yao, C.-C.C. Chen, J. Gao, Y. Liu, Q. Chen, M. Cai, W.-C.C. Hsu, Z. Hong, G. Li, Y. Yang, **The study of solvent additive effects in efficient polymer photovoltaics via impedance spectroscopy**, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 130 (2014) 20–26. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.05.049>.
- [119] K. Yao, Y.-X. Xu, F. Li, X. Wang, L. Zhou, **A Simple and Universal Method to Increase Light Absorption in Ternary Blend Polymer Solar Cells Based on Ladder-Type Polymers**, *Adv. Opt. Mater.* 3 (2015) 321–327. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adom.201400542>.
- [120] M.B. Upama, N.K. Elumalai, M.A. Mahmud, M. Wright, D. Wang, C. Xu, A. Uddin, **Effect of annealing dependent blend morphology and dielectric properties on the performance and stability of non-fullerene organic solar cells**, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 176 (2018) 109–118. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.11.027>.
- [121] D.F. Silva Sousa, M.E. Rosso Dotto, J. Eccher, H. Bock, I.H. Bechtold, **Blending with a phthalocyanine leads to improved P3HT donor layers for OPVs**, *Synth. Met.* 263 (2020) 116367. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116367>.

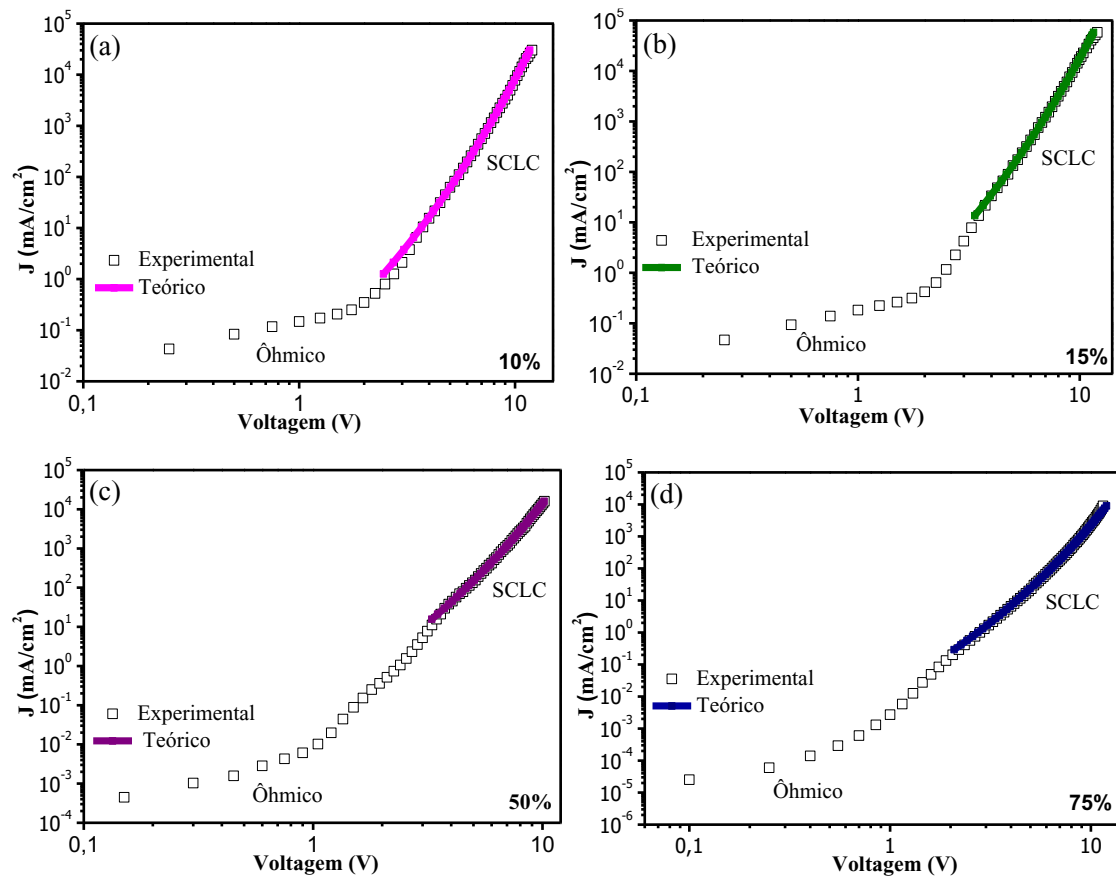
APÊNDICE A – Imagens morfológicas

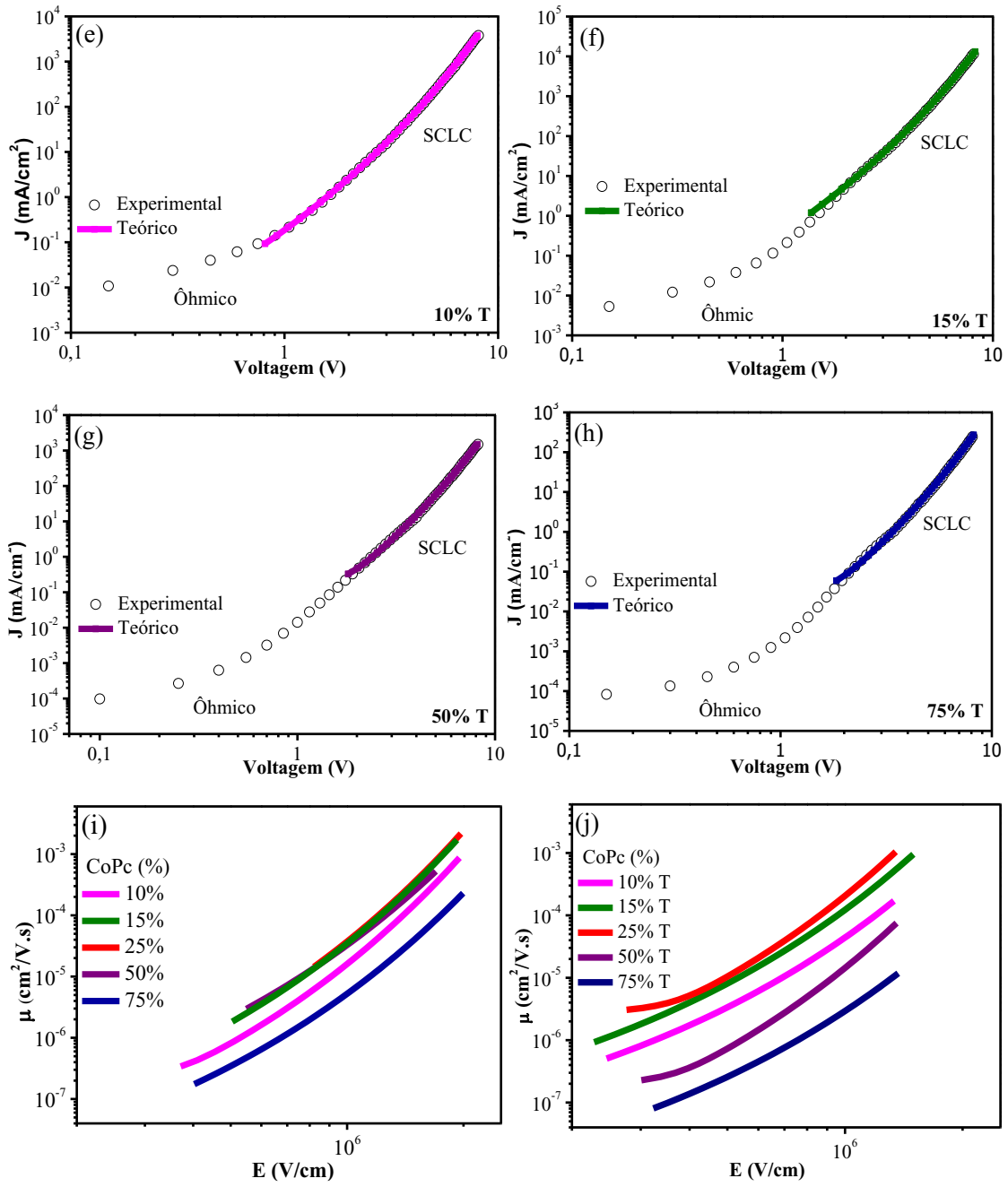
Figura A 1. Imagens de AFM ($10\ \mu\text{m}\times 10\ \mu\text{m}$) das blendas P3HT:CoPc depositadas na estrutura de dispositivo. As colunas A e B representam 15% e 50% de CoPc em relação ao P3HT, respectivamente. Primeira linha: dispositivos sem tratamento térmico (s/T); Segunda linha: dispositivos com tratamento térmico na temperatura de $160\ ^\circ\text{C}$ no intervalo de 10 min.



APÊNDICE B – Curvas elétricas

Figura B 1. Caracterização elétrica na escala logarítmica da densidade de corrente (J) \times voltage (V) das blendas P3HT:CoPc nas proporções de 10% (a), 15% (b), 50% (c), 75% (d) CoPc, antes e depois do tratamento térmico 10% T (e), 15% T (f), 50% T (g), 75% T (h). As linhas coloridas indicam o modelo teórico dentro do regime SCLC limitado por armadilhas. Nas figuras (i) e (j) são ilustradas as respectivas mobilidades (μ), com e sem o tratamento térmico, em função do campo elétrico aplicado. O gráfico mostra a mobilidade dos portadores de carga no regime SCLC para voltagens maiores do que V_{Ω} .





APÊNDICE C – Modelo teórico para as curvas J x V

Algoritmo desenvolvido para realizar os ajustes teóricos nas curvas experimentais de densidade de corrente em função da voltagem aplicada no regime SCLC limitado por armadilhas, utilizando o programa Mathematica 11.0.1.0

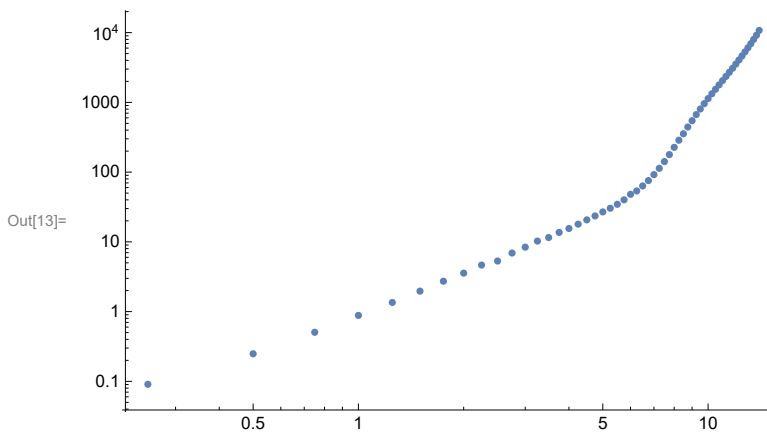
In[8]:=

```
dados = Import["C:\\Users\\diego\\Desktop\\CoPC14V.txt", "TSV"];  
      |importa |constante
```

In[9]:=

```
dim = Dimensions[dados][[1]]  
      |dimensões  
tensao = Table[dados[[i]][[1]], {i, 1, dim}];  
      |tabela  
corrente = Table[dados[[i]][[2]], {i, 1, dim}];  
      |tabela  
Transpose[{tensao, corrente}];  
      |transposição  
ListLogLogPlot[dados]  
      |gráfico log-log de uma lista de valores
```

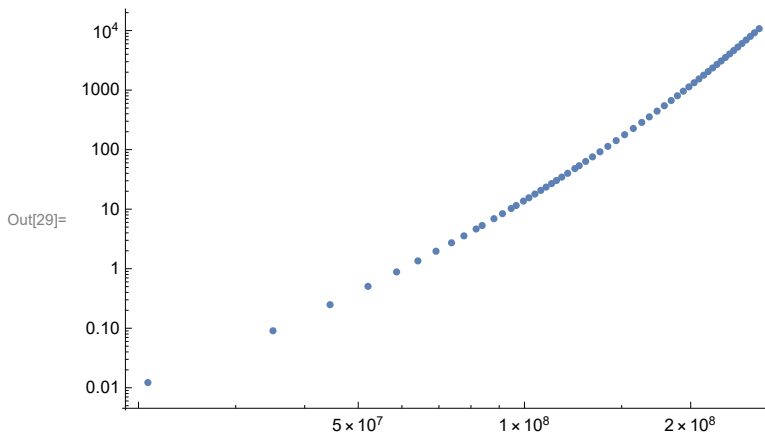
Out[9]= 57



```

In[22]:= d = 2 * 8.854 * 10^-12;          (*constante dieletrica *)
m = 9 * 10^-15;                        (*Mobilidade para campo nulo*)
g = 8 * 10^-4;                          (*Constante gama*)
j = corrente;                           (*Densidade de corrente*)
l = 6 * 10^-8;                           (*espessura da camada ativa*)
campo1 = Table[
  FindRoot[ ((2 * d * m) * (g^3 * x^(3/2) * E^(g * Sqrt[x]) - 3 * g^2 * x * E^(g * Sqrt[x]) -
    6 * E^(g * Sqrt[x]) + 6 * g * Sqrt[x] * E^(g * Sqrt[x])) /
    (g^4 * corrente[[i]]) - 1 == 0, {x, 10000000000}, {i, dim}];
  campocorrente = Transpose[{Table[campo1[[i]][[1]][[2]], {i, dim}], corrente}];
ListLogLogPlot[campocorrente, PlotRange -> All]

```



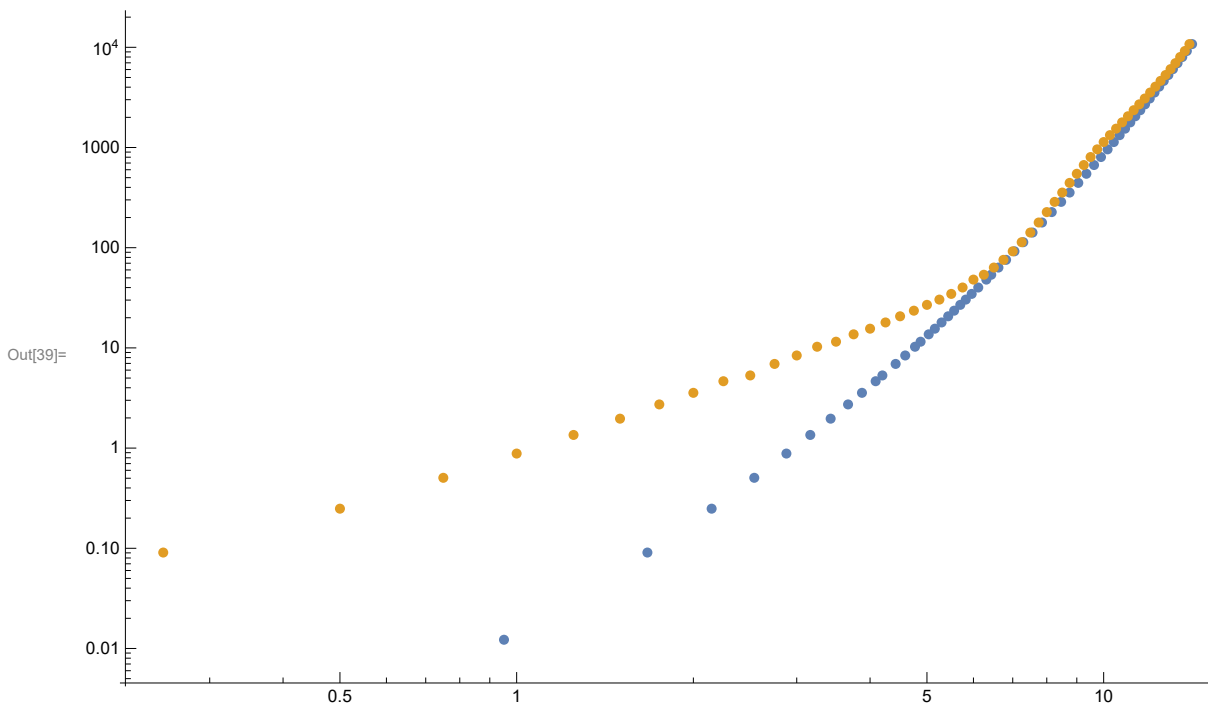
```

In[35]:= campo = Table[campo1[[i]][[1]][[2]], {i, dim}];
          |tabela
voltage = Table[Evaluate[
          |tabela |calcula
    1 * campo[[i]] - (((2 * d * m) / (g^4) * corrente[[i]])) * (((2 * g^2 * campo[[i]]^2) *
      E^(g * Sqrt[campo[[i]])) + ((120/g^2) * E^(g * Sqrt[campo[[i]])) -
      |númer· |raiz quadrada |númer· |raiz quadrada
      ((14 * g * campo[[i]]^(3/2)) * E^(g * Sqrt[campo[[i]])) -
      |númer· |raiz quadrada
      (((120/g) * Sqrt[campo[[i]]]) * E^(g * Sqrt[campo[[i]])) +
      |raiz quadrada |númer· |raiz quadrada
      ((54 * campo[[i]]) * E^(g * Sqrt[campo[[i]]]) + 6 * campo[[i]])], {i, dim}];
          |númer· |raiz quadrada

dados;
curva = Transpose[{Table[voltage[[i]], {i, dim}], corrente}];
      |transposição |tabela
ListLogLogPlot[{curva, dados}]
|gráfico log-log de uma lista de valores

```

- Part: The expression i cannot be used as a part specification.
- Part: The expression i cannot be used as a part specification.
- Part: The expression i cannot be used as a part specification.
- General: Further output of Part::pkspec1 will be suppressed during this calculation.



In[40]=

```

mobi = Table[Evaluate[ $m * 10^4 * E^{(g * \text{Sqrt}[\text{campo}[[i]])}$ ], {i, dim}];
      |tabela |calcula |númer· |raiz quadrada
mobvsfield = Transpose[{Table[voltage[[i]], {i, dim}], mobi];
      |transposição |tabela
Export["C:\\Users\\diego\\Desktop\\CoPC14Vcurva.dat", curva]
      |exporta |constante
Export["C:\\Users\\diego\\Desktop\\CoPC14Vmobilidade.dat", mobvsfield]
      |exporta |constante

```

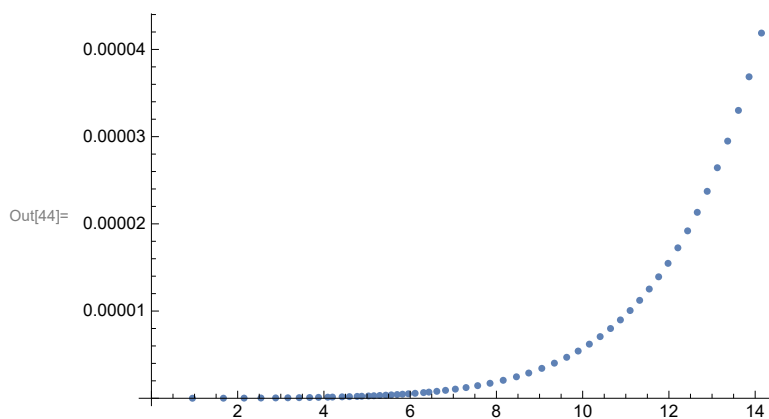
Part: The expression i cannot be used as a part specification.

Out[42]= C:\Users\diego\Desktop\CoPC14Vcurva.dat

Out[43]= C:\Users\diego\Desktop\CoPC14Vmobilidade.dat

In[44]= **ListPlot**[**mobvsfield**]

|gráfico de uma lista de valores



APÊNDICE D – Artigo Científico Publicado

Artigo científico publicado na revista **Synthetic Metals** intitulado: Blending with a phthalocyanine leads to improved P3HT donor layers for OPVs.

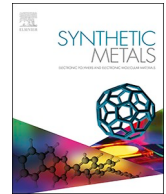
D.F. Silva Sousa, M.E. Rosso Dotto, J. Eccher, H. Bock, I.H. Bechtold, **Blending with a phthalocyanine leads to improved P3HT donor layers for OPVs**, Synth. Met. 263 (2020) 116367. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116367>



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Synthetic Metals

journal homepage: www.elsevier.com/locate/synmet

Blending with a phthalocyanine leads to improved P3HT donor layers for OPVs

Diego Fernando Silva Sousa^a, Marta Elisa Rosso Dotto^a, Juliana Eccher^a, Harald Bock^b,
Ivan H. Bechtold^{a,*}

^a Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040900, Florianópolis, SC, Brazil

^b Centre de Recherche Paul-Pascal, CNRS - University of Bordeaux, 33600, Pessac, France

ARTICLE INFO

Keywords:

OPV
Donor blend
Phthalocyanine
Discotic liquid crystal
P3HT
Charge transport

ABSTRACT

Ternary blended solar cells have been intensively studied in recent years, where the addition of a second donor material in the active layer tends to increase the current density through improved photon absorption along with improving the charge transport properties and the inhibition of charge recombination processes. Here, we investigated a donor layer composed of a liquid crystalline cobalt phthalocyanine (CoPc) and poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) – P3HT. The CoPc presents a complementary absorption spectrum in the near infrared region and compact anisotropic molecular arrangement to promote efficient charge migration. The energy levels of CoPc are properly located between the corresponding levels of P3HT and PCBM, forming an energy cascade alignment. The P3HT/CoPc blend showed improved photophysical and electrical response depending on the CoPc concentration and thermal annealing. We demonstrated that molecular order, morphology and energetic barrier at cluster interfaces are competing effects and need to be taken into account to optimize charge transport.

1. Introduction

Research on sustainable and clean energy sources is continuously under investigation [1]. Photovoltaic devices based on organic materials are a real alternative that has attracted interest from the scientific community in the last two decades, considering advantages such as easier solution processability, lower production cost, possibility of malleability and transparency, large area devices and less environmental impact [1,2].

However, the performance of organic photovoltaic (OPV) devices is affected by the limited absorption of the sunlight spectrum and the low charge carrier mobility of the active layer, which result in low current density and consequently poor photovoltaic performance. Recently, using the concept of ternary blends, electron donating materials with complementary energy bands were used to increase light absorption and efficient devices were obtained [3–6]. Polymers, small molecules, fullerene derivatives, dyes, graphene-based materials, nanocrystals, non-fullerene n-type organic semiconductors and liquid crystals are generally used to complement the photophysical properties of the active layer [7]. Recently, non-fullerene based OPVs have demonstrated power conversion efficiency higher than 15 % in a single junction architecture [8].

Discotic liquid crystals (DCLs) have rigid cores with a conjugated electronic system surrounded by aliphatic flexible chains. The conjugated π -electronic system favors molecular stacking in a columnar structure that is responsible for charge conduction, preferably by hopping processes, while the aliphatic chains act as insulating sheath. These systems present anisotropic electronic conductivity along the columnar axis, several orders of magnitude higher than in the perpendicular direction [9–12]. The columns exhibit high exciton diffusion lengths and charge carrier mobility that can reach the order of $1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [12,13]. Therefore, DLCs attracted attention due to their self-organizing and photophysical properties, being used as additives in OPVs [6,13–16], organic light-emitting diodes (OLEDs) [17,18] and organic field effect transistors (OFETs) [19–21].

Cao et al. obtained an efficiency of 11.40 % by incorporating the liquid crystal benzodithiophene terthiophene rhodanine in the state-of-the-art mixture PTB7-Th:PC71BM [6], which induced a more efficient phase separation and better charge transport, resulting in an efficiency increase of 25 % in comparison to the binary system. Ozaki et al. studied the addition of a metal-free phthalocyanine liquid crystal to the conventional P3HT:PCBM blend, resulting in a 2.3 %–3.0 % gain in efficiency. The phthalocyanine contributed to light absorption between 650–800 nm and to the molecular ordering of the blend, increasing the

* Corresponding author.

E-mail address: ivan.bechtold@ufsc.br (I.H. Bechtold).

current density from 8.6 to 12.6 mA.cm⁻² [13]. Recently, Fujii et al. obtained a high hole mobility, reaching 1.45 cm²/V.s, for phthalocyanine liquid crystals, and OPVs using PCBM as acceptor displayed an efficiency of 5.3 % [13]. Many other works have also improved the efficiency with the use or addition of a liquid crystal in the active layer [12,16,22].

In this work, a cobalt phthalocyanine (CoPc) was blended together with P3HT to act as electron donor layer in OPVs. Different from the literature, this CoPc adopts a columnar rectangular plastic packing at room temperature after heating until 160 °C, known as the compactest molecular arrangement for DCLs, prone to improve charge transport. The photophysical, structural, morphological and electrical properties were studied under ambient conditions and after thermal annealing at 160 °C to investigate the contribution of molecular ordering on these properties. HOMO and LUMO of the CoPc are located between the corresponding levels of the electron donor and acceptor materials used in OPVs, forming a cascade alignment, which favors energy and charge transfer between the acting materials. The CoPc contributed to widen the sunlight absorption spectrum and the charge carrier mobility of the blend was improved by two orders of magnitude.

2. Experimental

The synthesis of the CoPc, cobalt 1,8,15,22-tetra-(2-butyloctyloxy)-phthalocyanine, has been published elsewhere [23]. The compound is crystalline at room temperature, but presents a columnar rectangular mesophase between 54 and 294 °C on heating, which adopts a rectangular columnar plastic crystalline phase below 42 °C after cooling. The regioregular polymer P3HT (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)) was purchased from Sigma Aldrich. The molecular structures of CoPc and P3HT are shown in Fig. 1.

The liquid crystalline behavior of the CoPc was studied with an Olympus BX50 polarizing optical microscope (POM) in transmission mode, equipped with a Mettler Toledo FP-82 hot stage for temperature control. The images were captured with a CCD camera coupled with the microscope.

X-ray diffraction (XRD) experiments were done with a CuK α radiation X'Pert PRO (PANalytical) diffractometer ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) equipped with an X'Celerator detector. The films were deposited by spin-coating onto glass substrates and measured before and after annealing. The diffraction radiation was collected in continuous mode from 2° to 9° (2 θ angle).

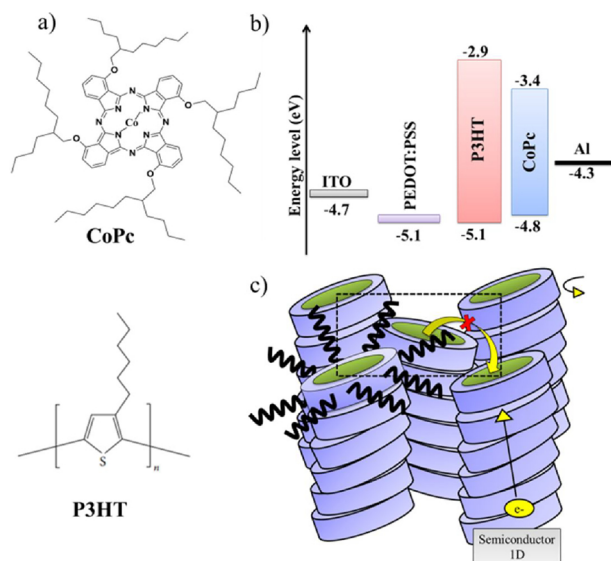


Fig. 1. (a) Molecular structures of CoPc and P3HT. (b) Energy level diagram of the device and (c) Representation of the CoPc rectangular columnar mesophase.

UV-vis absorption in ortho-dichlorobenzene (ODCB) solution and spin-coated films was collected with an Ocean Optics USB400 spectrophotometer. Measurements in solution were performed at initial concentrations of 4.9×10^{-3} mg/mL.

Diodes were produced by solution processing of the CoPc and P3HT individually and blended with CoPc weight proportions of 10 %, 15 %, 25 %, 50 % and 75 %. Indium tin oxide (ITO) coated glass plates with a sheet resistance of $15 \Omega/\square$ were used as conductive substrates. A thin layer of PEDOT:PSS [poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)] was deposited by spin coating at 500 for 2 s, 1500 rpm during 30 s and 3000 rpm for 30 s followed by annealing at 120 °C for 10 min. The organic semi-conductor layers were deposited by spin-coating at 1000 rpm during 60 s. The CoPc was solubilized with chloroform (Chl), while the P3HT was solubilized with ODCB, both at 10 mg/mL concentration. In the case of the mixed devices, the films were produced with mixed solvents, Chl and ODCB, keeping the same weight proportion as of the compounds. The mixed solutions were stirred during 24 h at room temperature prior to deposition. Finally, the Al electrode (100 nm) was deposited onto the top of active layer at a rate of 1 $\text{\AA}/\text{s}$ under a vacuum pressure of 10^{-7} mbar. The active area of the diodes was 6 mm². J/V curves were measured under ambient conditions at room temperature (25 °C) using a Keithley source measuring unit (Series 2400).

The thickness and roughness of the spin-coated films were probed by atomic force microscopy (AFM), using a Nanosurf EasyScan 2 apparatus in tapping mode with a scanning rate of 1.0 Hz covering a lateral size of $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ with resolution of (512 \times 512) pixels. Thermal annealing at 160 °C during 10 min was performed on the films using a hot stage.

3. Results

The CoPc was first analysed by polarizing optical microscopy, where a dendritic texture typical of columnar organization is present at room temperature, shown in Fig. S1 of the Supporting Information. This indicates that the columnar molecular organization is preserved in ambient conditions and at room temperature.

Absorption experiments in solution and in film are shown in Fig. 2. In solution, the 50 % mixture yields the composed spectrum of the individual absorption bands, providing a wider absorption range (Fig. 2(a)). The peripheral peaks, which are characteristic of phthalocyanines [9,12–15,24,25], are due to the absorption of CoPc. The absorption band above 600 nm is in the region where the sun has the maximum photon emission to increase charge generation [26]. The broad central band represents the absorption spectrum of P3HT [27–29]. The solution absorption spectra of the mixtures in different proportions preserve the vibrational characteristics of both materials. The absorption peaks are due to $\pi-\pi^*$ transitions [14].

Fig. 2(b) shows the absorption spectra of CoPc and P3HT films, with and without thermal annealing. The broadening of the spectra of the films compared to the solutions is characteristic of molecular aggregation with stronger intermolecular interactions in solid state, where $\pi-\pi$ type interactions become more intense. The frontier orbitals of CoPc lead to an energy level cascade within the P3HT:PCBM system, which favors exciton dissociation and charge transfer [4,14,30,31]. The P3HT film exhibited an absorption band from 370 to 670 nm, representing characteristic transitions related to interchain exciton dissociation [32]. The shoulder at approximately 600 nm is attributed to the ordering of the P3HT film [28].

The thermal annealing induces rearrangement of the aliphatic chains, which affects the crystallinity of the compounds and increases the $\pi-\pi$ interactions [11,12,29]. This leads to an increase in the absorption spectrum of both materials, resulting in an improvement of the optical, structural and charge transport properties [33,34].

The 1:1 CoPc:P3HT blend shows a remarkably continuous absorption between 300 nm and 750 nm, which is desired for sunlight energy

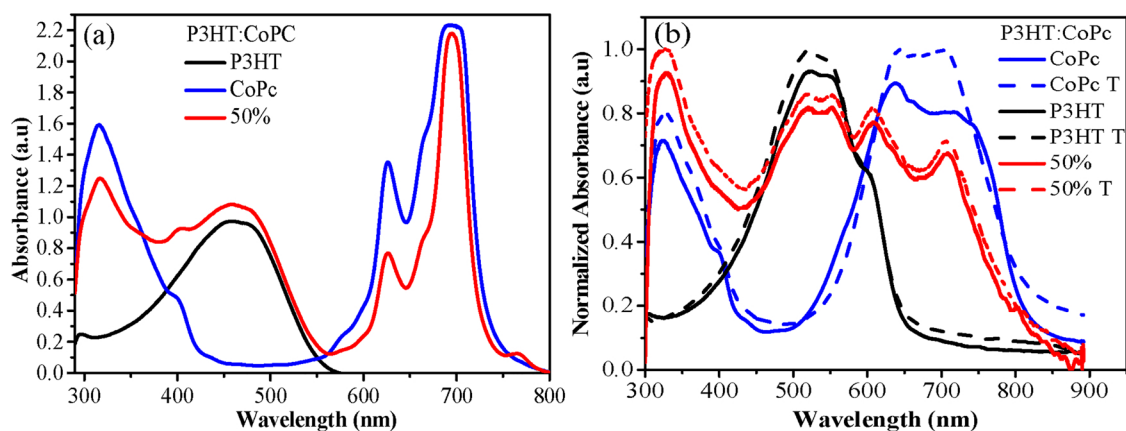


Fig. 2. Absorption spectrum of the CoPc and P3HT and of their 1:1 mixture in ODBC solution (a) and in spin-coated film (b). Dashed lines correspond to thermally annealed (T) films (160 °C, during 10 min).

conversion. Absorption spectra of films with other blend ratios are shown in Fig. S2 of the Supporting Information.

X-ray diffraction patterns for P3HT, CoPc and P3HT:CoPc films at 10 %, 15 %, 25 %, 50 %, and 75 % of CoPc before and after thermal annealing are shown in Fig. 3(a) and (b). The CoPc diffractograms present two intense and narrow diffraction peaks at $2\theta = 4.58^\circ$ ($d_{11} = 19.3 \text{ \AA}$) and 5.17° ($d_{20} = 17.1 \text{ \AA}$), yielding the columnar rectangular lattice parameters $a = 23.4 \text{ \AA}$ and $b = 34.2 \text{ \AA}$ [23]. The P3HT film exhibited a weak diffraction peak around $2\theta = 5.38^\circ$, corresponding to the interchain distance of 16.7 \AA [14,22]. The P3HT doping with CoPc not only increases the XRD peak intensity of CoPc, but also the P3HT peak (Fig. 3b), both coexisting within the bulk heterojunction, similar to other works [14,25]. This improvement in the blend crystallinity can be attributed to the self-ordering of the liquid crystal molecules [12,13,35]. The π -stacking interactions of CoPc contribute to improve the packing order of P3HT chains. Thermal annealing enhances the π -stacking interactions, increasing the intensity of the diffraction peaks.

The grain size of the nanocrystalline structure (D) was calculated using the Scherrer equation: ($D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta}$) [36]. Where β is the full-width at the half-maximum of the XRD peak, obtained by fitting the peak at 2θ angle with a Gaussian function. The β and D values are shown in Table 1. For the pure films, CoPc ($2\theta = 5.17^\circ$) and P3HT ($2\theta = 5.38^\circ$) the tendency of β reduction and increase of D was observed after thermal annealing, as expected due to improvement of the film crystallinity. For the blended films, the thermal annealing also improved film crystallinity. Moreover, for the annealed films, the effect of P3HT doping with CoPc (10 %–75 %) on the CoPc peak shows pronounced

reduction of β (0.68 – 0.10) and consequent increase of D (12.22–83.90). The effect of doping on the P3HT peak was noticed only for high CoPc concentrations (50 % and 75 %) and specially after annealing. These results suggest that CoPc serves as a nucleating agent to facilitate the crystallization of P3HT [37,38].

Fig. 4 shows the AFM morphologies of the P3HT:CoPc blends with 10 %, 25 % and 75 % of CoPc in the device structure for electrical characterization, before and after thermal annealing. The root-mean-square roughness (R_{rms}) values are displayed in Table 2. The thickness found for the blends was 60 nm and there were no significant changes after thermal annealing.

In OPVs containing P3HT:PCBM typically *o*-dichlorobenzene or chlorobenzene solvents are used, however these solvents were inappropriate for CoPc due to its low substrate wettability. The difficulty of film deposition with these solvents was reported previously with liquid crystalline phthalocyanines [14,25]. Therefore, mixed solvents containing *o*-dichlorobenzene and chloroform were used to produce the blended films, which presented surfaces with homogeneous morphology with very uniform domains and structures. The R_{rms} values in the range of 4.6 nm are appropriate for efficient exciton dissociation and charge transport in devices. An exception is the 75 % CoPc blend, where the thermal annealing seems to promote excessive molecular aggregation and phase separation, resulting in an R_{rms} of 12.9 nm.

Diodes with ITO/PEDOT:PSS/P3HT:CoPc/Al were prepared in order to determine the charge carrier mobility of the active layer, consisting of pure P3HT, pure CoPc and blends with 10 %, 25 %, 50 % and 75 % of CoPc. The effect of thermal annealing was also investigated. The devices were prepared and measured at room

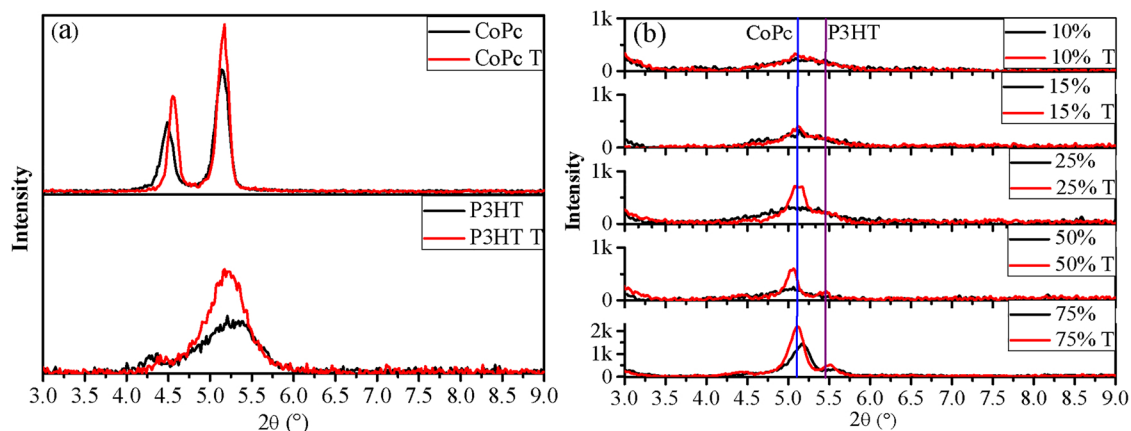


Fig. 3. X-ray diffractograms obtained for CoPc and P3HT (a) and P3HT:CoPc blends in the proportions 10 %, 15 %, 25 %, 50 % and 75 % of CoPc (b). T indicates thermal annealing of 160 °C during 10 min (red curves).

Table 1Full-width at the half-maximum of the XRD peak (β) and grain size of the nanocrystalline structure (D) calculated using the Scherrer equation.

| Films | $2\theta = 5.17^\circ$ (CoPc peak) | | | | $2\theta = 5.38^\circ$ (P3HT peak) | | | |
|-------|------------------------------------|--------|---|---------------------|------------------------------------|--------|---|---------------------|
| | β ($^\circ 2\theta$) | D (nm) | β ($^\circ 2\theta$) _T | D (nm) _T | β ($^\circ 2\theta$) | D (nm) | β ($^\circ 2\theta$) _T | D (nm) _T |
| P3HT | – | – | – | – | 0.71 | 11.7 | 0.56 | 14.48 |
| 10 % | 0.89 | 9.34 | 0.68 | 12.22 | – | – | – | – |
| 15 % | 0.97 | 8.57 | 0.59 | 14.08 | – | – | – | – |
| 25 % | 0.97 | 8.57 | 0.31 | 26.81 | – | – | 0.26 | 31.96 |
| 50 % | 0.66 | 12.59 | 0.17 | 48.88 | – | – | 0.31 | 26.81 |
| 75 % | 0.32 | 25.97 | 0.10 | 83.90 | 0.33 | 25.10 | 0.21 | 39.57 |
| CoPc | 0.19 | 43.73 | 0.15 | 52.59 | – | – | – | – |

T indicates results after thermal annealing.

temperature and ambient atmosphere and protected from light.

Fig. 5 shows the current density *versus* voltage plot for the 25 % CoPc blend before (a) and after (b) thermal annealing (see Fig. S3 of the Supporting Information for other concentrations). The log-log plots clearly show the ohmic regime at lower voltages and the space-charge-limited-current (SCLC) regime beyond the threshold voltage (V_Ω) of about 2 V in both cases. The $\log(J) \times V$ plots (inset in (a) and (b)) show a modest rectification, less than two orders of magnitude, representing a weak diode-like behavior. However, the rectification became one order of magnitude higher after thermal annealing, indicating that charge transport was improved by this process.

The height of the energy barrier for charge injection through the contacts is one of the factors limiting charge transport in organic semiconductors. The CoPc and P3HT energy levels, as well as the electrode work functions, are shown in Fig. 1(b). The PEDOT:PSS energy level -5.1 eV is very close to the HOMO energy levels of P3HT and CoPc, which favors hole injection in both materials. However, the high electron injection barrier at the Al electrode may cause asymmetric injection of holes and electrons inside the active layer.

The ohmic regime is characterized by $J \propto V^n$, with $n = 1$. To extract the charge carrier mobility, the Mott-Gurney law is generally used, with $J \propto V^2$, that represents a trap-free SCLC regime. However, this was not

Table 2

R_{rms} values of the films (± 0.2 nm). Percentages indicate the amount of the CoPc in P3HT.

| Films | 10 % | 25 % | 75 % |
|----------|------|------|------|
| Before T | 4.8 | 4.6 | 4.4 |
| After T | 4.7 | 4.2 | 12.9 |

observed in the results presented here ($J \propto V^n$, with $n > 2$). To find the dependence of the charge mobility with the applied electric field, at a constant temperature, we used a theoretical model developed previously in our group considering a trap-limited SCLC regime [32]. In this model the charge transport is described by the hopping mechanism of Bässler [39], $\mu(E) = \mu_0(T)e^{\gamma V^E}$, where μ_0 is defined as the mobility at zero field and γ resembles a Poole-Frenkel coefficient which accounts for the asymmetry of the potential wells generated by the electric field E. The μ_0 and γ parameters can be obtained directly by fitting the theoretical $\log(J) \times \log(V)$ curves to the experimental ones in the SCLC regime.

The slope coefficients of the log-log curves in the SCLC regime of Fig. 5(a) and (b) were $n = 7.3$ and 6.1 for 25 % of CoPc, before and after annealing, respectively. The colored lines in the SCLC regions

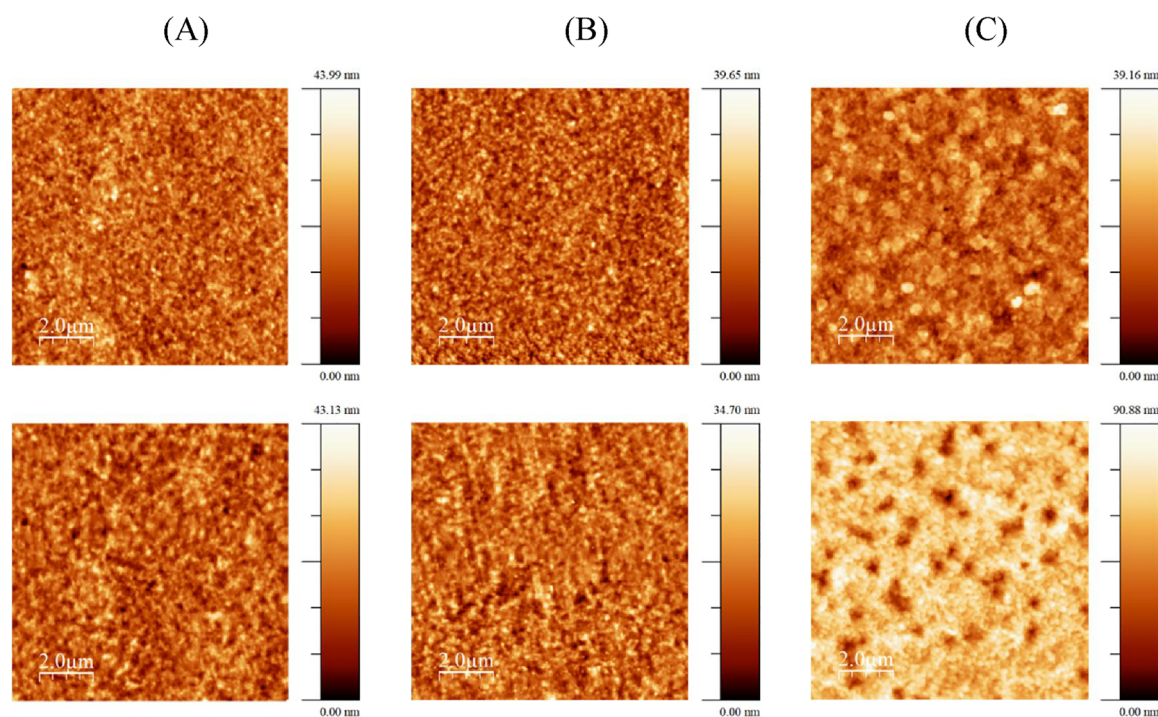


Fig. 4. $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ AFM images. Columns A, B and C represent 10 %, 25 % and 75 % of CoPc in P3HT, respectively. First row: as-prepared; second row: after thermal annealing at 160°C during 10 min.

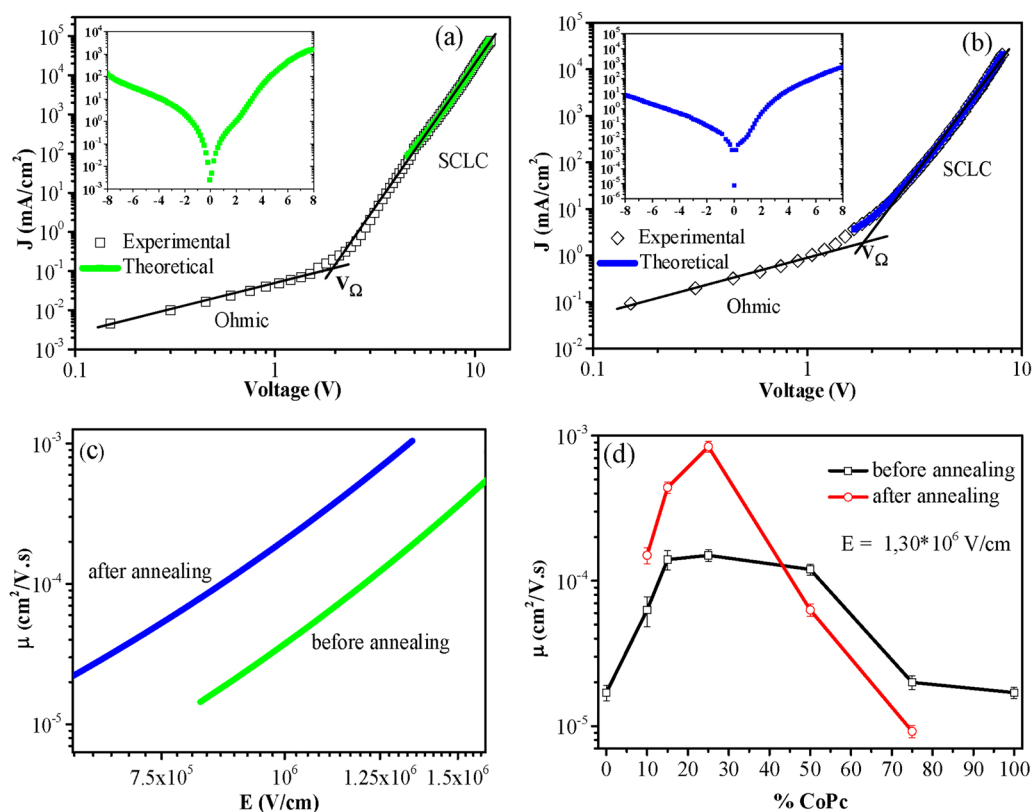


Fig. 5. Log-log plot of current density (J versus voltage (V) for the blend with 25 % CoPc before (a) and after (b) thermal annealing of 160 °C during 10 min; insets: the respective $\log(J) \times V$ plots. The colored lines in (a) and (b) indicate the theoretical modeling, and (c) illustrates the respective mobilities (μ) as a function of the applied electric field (E). (d) Mobilities for a given electric field as a function of the CoPc percentage, with and without annealing.

represent the fitting. The mobility as a function of the electric field (Fig. 5c) can be simulated using the Bäessler equation with the obtained μ_0 and γ parameters, where the mobility is improved by about one order of magnitude by thermal annealing.

Fig. 5(d) shows the charge carrier mobilities of the devices of different blend proportions with and without thermal annealing. The values were compared for the same internal electric field of 1.3×10^6 V/cm. The neat CoPc and P3HT films presented a similar mobility around 1.5×10^{-5} m²/V.s. The introduction of CoPc inside P3HT improved the mobility, which can be attributed to an increase of the film crystallinity, as suggested by the X-ray studies. Moreover, the γ values obtained from fitting are higher for the blended films (see Table S1 in the Supporting information), which indicates that transport *via* hopping was facilitated.

The thermal annealing was efficient to increase the mobility for 10 %, 15 % and 25 % of CoPc, indicating a rarefaction or shallowing of trap sites, which limit charge transport. The annealed 25 % CoPc device presented a mobility of 8.5×10^{-4} cm²/V.s, the best result among all devices, representing an increase of approximately two orders of magnitude compared to the CoPc and P3HT net films. On the other hand, for 50 % and 75 % of CoPc the mobility was reduced after thermal annealing. The AFM measurements showed an increase in the amount of clusters, peaks and defects for 50 % and 75 % of CoPc, which can act as new trapping sites. For 75 %, R_{rms} rose from 4.4 nm to 12.9 nm by annealing [36,37]. The effect of thermal annealing on the charge transport properties of pure P3HT has already been investigated by others, where an increase of less than one order of magnitude of the charge carrier mobility was reported [40,41], which is below the effect observed by us on 10 % CoPc blending.

Thus, the charge transport properties of the blends are closely dependent on the molecular ordering, film morphology and energetic intergranular barriers arising from molecular cluster interfaces. These are competing effects that have to be considered for device applications.

4. Conclusion

We investigated the electrical properties of a range of P3HT:CoPc blends, with 10 %, 15 %, 25 %, 50 % and 75 % of CoPc. CoPc is a high order liquid crystalline phthalocyanine that exhibits absorption in the near infrared region, complementing the absorption spectrum of P3HT. The addition of CoPc improved the charge carrier mobility. The annealed 25 % CoPc blend showed the best result, with mobility of 8.5×10^{-4} cm²/V.s, an effective increase of approximately two orders of magnitude over the individual compounds. It was observed that the rectangular columnar structures of the CoPc molecules contributed to the crystallinity of P3HT. From the morphological parameters, the effects of the proportion of the CoPc on the blend were analyzed, as well as the effects of thermal annealing. The annealing-induced cluster formation for concentrations higher than 50 % of CoPc, led to decreased charge transport. This illustrates that molecular order, morphology and energetic barriers at cluster interfaces are competing effects and need to be taken into account to optimize the electric properties of the blend. The 3:1 P3HT:CoPc system may be a good candidate to be applied as a donor material in organic photovoltaics.

CRediT authorship contribution statement

Diego Fernando Silva Sousa: Formal analysis, Investigation. **Marta Elisa Rosso Dotto:** Supervision, Project administration, Writing - original draft. **Juliana Eccher:** Investigation, Project administration. **Harald Bock:** Formal analysis, Writing - review & editing. **Ivan H. Bechtold:** Supervision, Project administration, Writing - original draft.

Declaration of Competing Interest

Authors declare that there is no conflict of interest for publication of the manuscript.

Acknowledgments

The authors are grateful to CNPq, CAPES, FAPESC, INCT-INEO, H2020-MSCA-RISE-2017 (OCTA, #778158) and CAPES-COFECUB (#803-14) for financial support. The XRD experiments were carried out in the Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX-CFM/UFSC).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at doi:<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116367>.

References

- [1] S. Rafique, S.M. Abdullah, K. Sulaiman, M. Iwamoto, Fundamentals of bulk heterojunction organic solar cells: an overview of stability/degradation issues and strategies for improvement, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 84 (2018) 43–53, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.12.008>.
- [2] G.A. Chamberlain, Organic solar cells: a review, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 8 (1983) 47–83, [https://doi.org/10.1016/0379-6787\(83\)90039-X](https://doi.org/10.1016/0379-6787(83)90039-X).
- [3] J. Farinhas, R. Oliveira, R. Hansson, L.K.E. Ericsson, E. Moons, J. Morgado, A. Charas, Efficient ternary organic solar cells based on immiscible blends, *Org. Electron.* 41 (2017) 130–136, <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.12.009>.
- [4] F. Wu, Y. Shan, R. Wang, L. Zhu, Incorporation of diketopyrrolopyrrole dye to improve photovoltaic performance of P3HT:PC 71 BM based bulk heterojunction polymer solar cells, *Org. Electron.* 31 (2016) 171–176, <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.01.028>.
- [5] K. Weng, C. Li, P. Bi, H.S. Ryu, Y. Guo, X. Hao, D. Zhao, W. Li, H.Y. Woo, Y. Sun, Ternary organic solar cells based on two compatible PDI-based acceptors with an enhanced power conversion efficiency, *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 3552–3557, <https://doi.org/10.1039/C8TA12034J>.
- [6] G. Zhang, K. Zhang, Q. Yin, X.-F. Jiang, Z. Wang, J. Xin, W. Ma, H. Yan, F. Huang, Y. Cao, High-performance ternary organic solar cell enabled by a thick active layer containing a liquid crystalline small molecule donor, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 2387–2395, <https://doi.org/10.1021/jacs.6b11991>.
- [7] L. Duan, N.K. Elumalai, Y. Zhang, A. Uddin, Progress in non-fullerene acceptor based organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 193 (2019) 22–65, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.12.033>.
- [8] J. Yuan, Y. Zhang, L. Zhou, G. Zhang, H.-L. Yip, T.-K. Lau, X. Lu, C. Zhu, H. Peng, P.A. Johnson, M. Leclerc, Y. Cao, J. Ulanski, Y. Li, Y. Zou, Single-junction organic solar cell with over 15% efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core, *Joule* 3 (2019) 1140–1151, <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.01.004>.
- [9] P. Apostol, J. Eccher, M.E.R. Dotto, C.B. Costa, T. Cazati, E.A. Hillard, H. Bock, I.H. Bechtold, High rectification in organic diodes based on liquid crystalline phthalocyanines, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 32390–32397, <https://doi.org/10.1039/C5CP05582B>.
- [10] J. Eccher, A.C.B. Almeida, T. Cazati, H. von Seggern, H. Bock, I.H. Bechtold, Triplet exciplex electroluminescence from two columnar liquid crystal perylene derivatives, *J. Lumin.* 180 (2016) 31–37, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.08.012>.
- [11] T. Wöhrle, I. Wurzbach, J. Kirres, A. Kostidou, N. Kapernaum, J. Litterscheidt, J.C. Haenle, P. Staffeld, A. Baro, F. Giesselmann, S. Laschat, Discotic liquid crystals, *Chem. Rev.* 116 (2016) 1139–1241, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00190>.
- [12] M. Kumar, S. Kumar, Liquid crystals in photovoltaics: a new generation of organic photovoltaics, *Polym. J.* 49 (2017) 85–111, <https://doi.org/10.1038/pj.2016.109>.
- [13] M. Ozaki, M. Yoneya, Y. Shimizu, A. Fujii, Carrier transport and device applications of the organic semiconductor based on liquid crystalline non-peripheral octaalkyl phthalocyanine, *Liq. Cryst.* 45 (2018) 2376–2389, <https://doi.org/10.1080/02678292.2018.1530375>.
- [14] T. Hori, T. Masuda, N. Fukuoka, T. Hayashi, Y. Miyake, T. Kamikado, H. Yoshida, A. Fujii, Y. Shimizu, M. Ozaki, Non-peripheral octaalkylphthalocyanine doping effects in bulk heterojunction polymer solar cells, *Org. Electron.* 13 (2012) 335–340, <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2011.11.029>.
- [15] K. Petritsch, R.H. Friend, A. Lux, G. Rozenberg, S.C. Moratti, A.B. Holmes, Liquid crystalline phthalocyanines in organic solar cells, *Synth. Met.* 102 (1999) 1776–1777, [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)01035-2](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)01035-2).
- [16] M. Zhang, F. Zhang, Q. An, Q. Sun, W. Wang, X. Ma, J. Zhang, W. Tang, Nematic liquid crystal materials as a morphology regulator for ternary small molecule solar cells with power conversion efficiency exceeding 10%, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 3589–3598, <https://doi.org/10.1039/C7TA00211D>.
- [17] J. Eccher, W. Zajaczkowski, G.C. Faria, H. Bock, H. von Seggern, W. Pisula, I.H. Bechtold, Thermal evaporation versus spin-coating: electrical performance in columnar liquid crystal OLEDs, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 16374–16381, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03496>.
- [18] S. Setia, S. Sidiq, J. De, I. Pani, S.K. Pal, Applications of liquid crystals in biosensing and organic light-emitting devices: future aspects, *Liq. Cryst.* 43 (2016) 2009–2050, <https://doi.org/10.1080/02678292.2016.1213002>.
- [19] E.B. Melo, J. Eccher, P. Apostol, H. Bock, I.H. Bechtold, Characterization of liquid crystalline phthalocyanines for OFET applications, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 657 (2017) 81–88, <https://doi.org/10.1080/15421406.2017.1403232>.
- [20] N.B. Chaure, C. Pal, S. Barard, T. Kreouzis, A.K. Ray, A.N. Cammidge, I. Chambrier, M.J. Cook, C.E. Murphy, M.G. Cain, A liquid crystalline copper phthalocyanine derivative for high performance organic thin film transistors, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 19179, <https://doi.org/10.1039/c2jm33301e>.
- [21] H.K. Bisoyi, Q. Li, Stimuli directed alignment of self-organized one-dimensional semiconducting columnar liquid crystal nanostructures for organic electronics, *Prog. Mater. Sci.* 104 (2019) 1–52, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.03.005>.
- [22] M. Bajpai, N. Yadav, S. Kumar, R. Srivastava, R. Dhar, Incorporation of liquid crystalline triphenylene derivative in bulk heterojunction solar cell with molybdenum oxide as buffer layer for improved efficiency, *Liq. Cryst.* 43 (2016) 928–936, <https://doi.org/10.1080/02678292.2016.1149239>.
- [23] P. Apostol, A. Bentaleb, M. Rajaoarivelo, R. Clérac, H. Bock, Regiospecific synthesis of tetrasubstituted phthalocyanines and their liquid crystalline order, *Dalton Trans.* 44 (2015) 5569–5576, <https://doi.org/10.1039/C5DT00076A>.
- [24] M.M. Stylianakis, D. Konios, G. Viskadourous, D. Vernardou, N. Katsarakis, E. Koudoumas, S.H. Anastasiadis, E. Stratakis, E. Kymakis, Ternary organic solar cells incorporating zinc phthalocyanine with improved performance exceeding 8.5%, *Dyes Pigm.* 146 (2017) 408–413, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.07.032>.
- [25] T. Hori, N. Fukuoka, T. Masuda, Y. Miyake, H. Yoshida, A. Fujii, Y. Shimizu, M. Ozaki, Bulk heterojunction organic solar cells utilizing 1,4,8,11,15,18,22,25-octaalkylphthalocyanine, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (95,2011, 3087–3092), <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.06.039>.
- [26] C.J. Brabec, Organic photovoltaics: technology and market, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 83 (2004) 273–292, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.02.030>.
- [27] H. Wang, X. Wang, P. Fan, X. Yang, J. Yu, Enhanced power conversion efficiency of P3HT: PC 71 BM bulk heterojunction polymer solar cells by doping a high-mobility small organic molecule, *Int. J. Photoenergy* 2015 (2015) 1–8, <https://doi.org/10.1155/2015/982064>.
- [28] K. Rahimi, I. Botiz, J.O. Agumba, S. Motamen, N. Stingelin, G. Reiter, Light absorption of poly(3-hexylthiophene) single crystals, *RSC Adv.* 4 (2014) 11121–11123, <https://doi.org/10.1039/C3RA47064D>.
- [29] M.T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, P3HT:PCBM, best seller in polymer photovoltaic research, *Adv. Mater.* 23 (2011) 3597–3602, <https://doi.org/10.1002/adma.201100792>.
- [30] S. Xing, H. Wang, Y. Zheng, J. Yu, Förster resonance energy transfer and energy cascade with a favorable small molecule in ternary polymer solar cells, *Sol. Energy* 139 (2016) 221–227, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.09.049>.
- [31] D. Devisscher, G. Reekmans, J. Kesters, P. Verstappen, J. Benduhn, N. Van den Brande, L. Lutsen, J. Manca, D. Vanderzande, K. Vandewal, P. Adriaensens, W. Maes, Analysis of bulk heterojunction organic solar cell blends by solid-state NMR relaxometry and sensitive external quantum efficiency – impact of polymer side chain variation on nanoscale morphology, *Org. Electron.* 74 (2019) 309–314, <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.06.046>.
- [32] W.C. Tsoi, D.T. James, J.S. Kim, P.G. Nicholson, C.E. Murphy, D.D.C. Bradley, J. Nelson, J.-S. Kim, The nature of in-plane skeleton Raman modes of P3HT and their correlation to the degree of molecular order in P3HT:PCBM blend thin films, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 9834–9843, <https://doi.org/10.1021/ja2013104>.
- [33] C.F.N. Marchiori, Y. Garcia-Basabe, F. de A. Ribeiro, M. Koehler, L.S. Roman, M.L.M. Rocco, Thermally induced anchoring of fullerene in copolymers with Si-bridging atom: spectroscopic evidences, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 171 (2017) 376–382, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.08.010>.
- [34] J.F.P. Souza, J.P.M. Serbena, E.L. Kowalski, L.C. Akcelrud, Determination of P3HT trap site energies by thermally stimulated current, *J. Electron. Mater.* 47 (2018) 1611–1619, <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5965-z>.
- [35] J. Eccher, G.C. Faria, H. Bock, H. von Seggern, I.H. Bechtold, Order induced charge carrier mobility enhancement in columnar liquid crystal diodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 11935–11943, <https://doi.org/10.1021/am403681q>.
- [36] H. Derouiche, H. Ben Miled, A.B. Mohamed, Enhanced performance of a CuPc:PCBM based solar cell using bathocuproine BCP or nanostructured TiO₂ as hole-blocking layer, *Phys. Status Solidi* 207 (2010) 479–483, <https://doi.org/10.1002/pssa.200925424>.
- [37] B.Y. Kadem, M.K. Al-hashimi, A.K. Hassan, The effect of solution processing on the power conversion efficiency of P3HT-based organic solar cells, *Energy Procedia* 50 (2014) 237–245, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.029>.
- [38] W. Gao, T. Liu, R. Ming, Z. Luo, K. Wu, L. Zhang, J. Xin, D. Xie, G. Zhang, W. Ma, H. Yan, C. Yang, Near-infrared small molecule acceptor enabled high-performance nonfullerene polymer solar cells with over 13% efficiency, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1803128, <https://doi.org/10.1002/adfm.201803128>.
- [39] H. Bässler, Charge transport in disordered organic photoconductors a Monte Carlo simulation study, *Phys. Status Solidi* 175 (1993) 15–56, <https://doi.org/10.1002/psb.2221750102>.
- [40] M. Park, F. Kim, Synergistic effects of processing additives and thermal annealing on nanomorphology and hole mobility of poly(3-hexylthiophene) thin films, *Polymers (Basel)* 11 (2019) 112, <https://doi.org/10.3390/polym11010112>.
- [41] F. Laquai, D. Andrienko, R. Mauer, P.W.M. Blom, Charge carrier transport and photogeneration in P3HT:PCBM photovoltaic blends, *Macromol. Rapid Commun.* 36 (2015) 1001–1025, <https://doi.org/10.1002/marc.201500047>.