



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

Carlos Henrique Stadtlober

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS COLUNARES EM
CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS**

Florianópolis

2024

Carlos Henrique Stadtlober

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS COLUNARES EM
CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS**

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

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Juliana Eccher

Florianópolis

2024

Stadtlober, Carlos Henrique
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS
COLUNARES EM CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS / Carlos Henrique
Stadtlober ; orientadora, Juliana Eccher, 2024.
134 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Física. 2. Cristais Líquidos. 3. Células Solares
Orgânicas. 4. Eletrônica Orgânica. I. Eccher, Juliana. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Física. III. Título.

Carlos Henrique Stadtlober

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS COLUNARES EM CÉLULAS
SOLARES ORGÂNICAS**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado, em 01 de julho de 2024,
pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Thiago Cazati, Dr.
Instituição DF/UFOP

Prof. Ivan Helmuth Bechtold, Dr.
Instituição DF/UFSC

Prof.(a) Françoise Toledo Reis, Dr.(a)
Instituição DF/UFSC

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. Paulo Henrique Souto Ribeiro, Dr.
Coordenação do Programa de Pós-graduação

Prof.(a). Juliana Eccher, Dr.(a)
Orientadora

Florianópolis, 2024.

Dedico este trabalho
para a honra e glória de Deus

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me capacitar a cada dia, por me dar força e um motivo para fazer o meu trabalho. Por estar sempre comigo e trazer paz em todos os momentos da minha vida.

Gostaria de agradecer a minha orientadora Prof.^a Dr.^a Juliana Eccher por toda dedicação e empenho com a pesquisa. Por ser sempre mais que apenas uma orientadora, mas por ajudar e incentivar em todos os momentos. Tenho a certeza de que os oito anos que me orientou sempre seguirão na memória, pelos ensinamentos, cuidado e zelo com o trabalho.

Ao colaborador Harald Bock pela realização da síntese do cristal líquido utilizado neste trabalho.

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

A todos os estudantes, professores e funcionários do bloco da colina pela companhia e disposição para ajudar no que for preciso. Aos colegas do Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) pelas discussões, troca de conhecimento e pela amizade. À Prof.^a Marta, ao Prof. Leonardo e ao Prof. Ivan por toda a ajuda e auxílio diariamente.

Ao Prof. Dr. Gregório Couto Faria e aos colegas que me receberam no Grupo de Polímeros Bernhard Gross e me auxiliaram nas minhas pesquisas.

À UFSC, aos professores e funcionários do Departamento de Física e ao Programa de Pós-Graduação em Física. Ao CNPq, CAPES, INEO, FAPESC e ao projeto CAPES-COFECUB pelo suporte financeiro.

Por fim, agradeço à minha família. Aos meus pais e aos meus irmãos, pelo infinito apoio e cuidado comigo e pelo incentivo em todas minhas escolhas.

RESUMO

Células solares baseadas em materiais orgânicos constituem uma opção para reduzir o impacto ambiental e proporcionar versatilidade. Em aspectos tecnológicos elas oferecem a possibilidade de produção de dispositivos portáteis, com alta flexibilidade mecânica, baixo peso e baixo custo. Em termos de pesquisas em células solares orgânicas (OSCs - *Organic Solar Cells*, em inglês), a busca por materiais tipo-n (com caráter transportador de elétrons) é atualmente um dos principais focos no desenvolvimento destes dispositivos. Neste contexto destaca-se a busca por aceitadores não-fulerenos (NFAs - *non-fullerene acceptors*, em inglês) e materiais para atuar como camada interfacial do cátodo (CIL -do inglês *Cathode Interlayer*). Uma opção versátil de molécula pequena que pode atuar tanto como CIL quanto como NFA em células solares são os cristais líquidos colunares (CL_{Col}), especialmente os derivados do centro aromático perileno diimida (PDI). A principal vantagem no uso de CL_{Col} nestes dispositivos é a possibilidade de controlar a orientação molecular em relação à superfície/eletrodo através de estímulos externos, como temperatura, a fim de obter o transporte de carga na direção desejada. Neste trabalho aplicaremos um CL_{Col} derivado do centro benzoperileno diimida como NFA junto ao polímero PFO-DBT como doador de elétrons. Os materiais apresentaram boa complementariedade espectral de absorção. A análise mesomórfica das misturas PFO-DBT:CL_{Col} realizada através das técnicas de DSC, MOLP e DRX mostrou que os materiais apresentam boa miscibilidade. A influência do aditivo DIO (1,8-diiodooctano) nas propriedades dos filmes de PFO-DBT:CL também foi investigada. Para os filmes das misturas PFO-DBT:CL, um aumento na periodicidade do empacotamento molecular foi observado por DRX com a adição do DIO. Mudanças na morfologia observadas por DRX, MOLP e AFM indicaram uma possível separação de fase entre os materiais das misturas, ideal para aplicação em OSCs. O CL_{Col} também foi estudado como CIL alinhável em OSCs. Os filmes na estrutura de dispositivo foram alinhados na orientação *face-on*. Os dispositivos com o CL_{Col} alinhado como CIL apresentaram a melhor eficiência e o dispositivo com a CIL sem alinhamento exibiu a menor eficiência entre os dispositivos produzidos, evidenciando a influência do alinhamento molecular do CL_{Col} no desempenho dos dispositivos.

Palavras-chave: Eletrônica Orgânica, Células Solares Orgânicas, Cristais Líquidos Colunares.

ABSTRACT

Organic material-based solar cells represent an option to reduce environmental impact and provide versatility. In terms of technology, they offer the possibility of producing portable devices with high mechanical flexibility, low weight, and low cost. Regarding research in organic solar cells (OSCs), the search for n-type materials (electron transporters) is currently one of the main focuses in the development of these devices. In this context, the search for non-fullerene acceptors (NFAs) and materials to act as the cathode interfacial layer (CIL) stands out. A versatile option of small molecules that can act both as CIL and NFA in solar cells are columnar liquid crystals (CoLC), especially those derived from the aromatic core perylene diimide (PDI). The main advantage of using CoLC in these devices is the ability to control the molecular orientation relative to the surface/electrode through external stimuli, such as temperature, to achieve charge transport in the desired direction. In this work, a CoLC derived from the benzoperylene diimide core will be applied as NFA with the PFO-DBT polymer as an electron donor. The materials showed good spectral absorption complementarity. The mesomorphic analysis of the PFO-DBT:CoLC mixtures, conducted using DSC, MOLP, and XRD techniques, showed that the materials have good miscibility. The influence of the additive DIO (1,8-diiodooctane) on the properties of the PFO-DBT:CoLC films, was also investigated. For the PFO-DBT:CL mixtures films, an increase in molecular packing periodicity was observed by XRD with the addition of DIO. Changes in morphology observed by XRD, MOLP, and AFM indicated a possible phase separation between the materials of the mixtures, ideal for application in OSCs. The CoLC was also studied as an alignable CIL in OSCs. The films in the device structure were aligned in the face-on orientation. The devices with the aligned CoLC as CIL showed the best efficiency, while the device with the non-aligned CIL exhibited the lowest efficiency among the produced devices, highlighting the influence of the molecular alignment of the CoLC on device performance.

Keywords: Organic Electronics, Organic Solar Cells, Columnar Liquid Crystals.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - a) *Representação das ligações σ e π entre dois átomos de carbono na molécula de eteno (C_2H_4); b) Níveis de energia dos orbitais ligante (σ e π), antiligante (σ^* e π^*) e a representação da banda de energia proibida (E_g).27*
- Figura 2 - Representação esquemática do arranjo molecular onde pode-se observar a mesofase liquido-cristalina, intermediária ao sólido cristalino e ao líquido isotrópico em termos de ordem molecular.....29
- Figura 3 - *Representação esquemática da anisometria molecular em CLs termotrópicos a) calamíticos (moléculas em forma de bastão) e b) discóticos (moléculas em forma de disco).30*
- Figura 4 - *Representação esquemática de um CL com mesofase nemática.30*
- Figura 5 - Representação esquemática de um CL com mesofase colestérica.....31
- Figura 6 - Representação esquemática de um CL com mesofase a) esméctica A, b) esméctica B e c) esméctica C.....32
- Figura 7. Representação esquemática das mesofases colunares: a) retangular (Col_r) e b) hexagonal (Col_h).....33
- Figura 8 - Ilustração do arranjo molecular na mesofase colunar hexagonal.34
- Figura 9 - Representação da orientação a) face-on e b) edge-on das moléculas discóticas em relação à superfície. A seta representa a direção preferencial de migração de carga.....35
- Figura 10 - Representação do princípio de operação do dispositivo OSC: (1) formação do éxciton; (2) difusão do éxciton à interface doador-aceitador e formação do CT-state; (3) dissociação do éxciton em um elétron e um buraco livres; (4) o elétron e o buraco livres são coletados no cátodo e no ânodo, respectivamente, gerando corrente elétrica.....37
- Figura 11 - Representação das curvas de corrente \times tensão no escuro e iluminado para uma célula solar: J_{sc} é a densidade de corrente de curto circuito, V_{oc} é o potencial de circuito aberto, FF é o fator de preenchimento, J_m e V_m são a densidade de corrente e tensão no ponto de potência máxima ($P_{m\acute{a}x}$). Inserido: Representação do cálculo do FF através da razão das áreas.....38
- Figura 12 - Representação das perdas de energia ΔE_1 , ΔE_2 e ΔE_3 para dispositivos do tipo Shockley-Queisser (superior) e para células solares poliméricas do mundo real (inferior).....40

Figura 13 - Representação esquemática da estrutura da camada ativa no modelo a) bicamada (layer-by-layer), b) heterojunção de volume (bulk heterojunction - BHJ), c) Pseudo-Planar Heterojunction (PPHJ) e d) Pseudo-Bulk Heterojunction (PBHJ).42

Figura 14 - Representação da estrutura convencional e invertida de células solares. As setas indicam a direção do transporte de elétrons em cada estrutura.43

Figura 15 - a) Representação da curva $J \times V$ em formato de S e da curva de Potência $\times V$ em vermelho e as curvas características de uma célula solar eficiente em cinza. b) Esquema representando a camada de dipolo formada na interface entre a camada ativa e o eletrodo metálico, bem como o aumento do nível de vácuo que possibilita o aumento da função trabalho do eletrodo metálico.44

Figura 16 - Diagrama de Perrin-Jablonski.51

Figura 17 - Representação da transferência de carga nos casos em que: a) o aceitador (A) é deficiente em elétrons e b) o doador (D) é rico em elétrons.55

Figura 18 - Estrutura molecular a) do composto líquido-cristalino benzo[ghi]perileno-diimida-diéster, denominado de H4, do b) polímero PFO-DBT, do c) fulereno ICBA, d) do polímero P3HT, e) do aceitador não-fulereno Y6, f) do polímero PM6 e g) do aditivo DIO.56

Figura 19 - Diagrama de energia com valores de HOMO e LUMO dos materiais semicondutores utilizados.57

Figura 20 - a) Esquema na visão superior de um CL com mesofase Col_h e as respectivas distâncias de Bragg; b) representação do difratograma de raios X para um CL com mesofase Col_h . Imagem retirada da ref. ⁸⁶.61

Figura 21 - Espectros de excitação e emissão dos fótons incidentes (azul) e espalhados (vermelho).63

Figura 22 - Termogramas do composto H4 e das misturas PFO-DBT:H4 obtidos durante o segundo ciclo de aquecimento/resfriamento com taxa de 10 °C/min.77

Figura 23 - Imagens de MOLP dos filmes de a) H4, das misturas de PFO-DBT:H4 b) 1:4; c)1:2; d)1:1; e) 2:1 e do polímero f) PFO-DBT. Os filmes foram depositados pela técnica de drop cast. As amostras foram aquecidas até o estado líquido isotrópico do CL e depois resfriadas até a temperatura ambiente para a obtenção das imagens; g) foto dos filmes. Barra de escala de 100 μm78

Figura 24 - a) Difratogramas de raios X dos filmes de H4, PFO-DBT e das misturas PFO-DBT:H4. Gráfico inserido: Difratograma de raios X do polímero PFO-DBT; b) Região de baixo ângulo enfatizando o pico (100); c) Região de alto ângulo enfatizando a reflexão (001) correspondente à distância π - π stacking. Os filmes foram depositados pela técnica de drop-cast.80

Figura 25 - Representação da mistura dos materiais doador e aceitador dentro de uma estrutura de OSC quando os materiais apresentam a) miscibilidade e b) separação de fase. Na separação de fase as cargas geradas a partir do éxciton dissociado conseguem ser coletadas nas respectivas camadas interfaciais ou eletrodos.....81

Figura 26 - Imagens de MOLP do alinhamento homeotrópico para o filme de H4 puro a) antes, b) durante e c) após o alinhamento homeotrópico. d) Difrátogramas de raios X para o filme de H4 antes e após o alinhamento e e) destaque da região de altos ângulos.83

Figura 27 - Espectros de absorção e fotoluminescência (PL) normalizados do CL H4 (2,5.10 – 2g/L) e do polímero PFO-DBT (10 – 2g/L) em solução usando como solventes a) tolueno e b) clorobenzeno. As linhas sólidas representam os espectros de absorção e as linhas tracejadas os espectros de fotoluminescência.85

Figura 28 - a) Espectros de absorção e b) emissão do CL H4 e das misturas PFO-DBT:H4 em tolueno. Excitação em 466 nm. c) Espectros de absorção e d) emissão do CL H4 e das misturas PFO-DBT:H4 em clorobenzeno. Excitação em 468 nm.87

Figura 29 - Espectros normalizados de absorção (linhas solidas) e emissão (linhas tracejadas) para os filmes do CL H4 e do polímero PFO-DBT. Os materiais foram depositados pela técnica de spin-coat.88

Figura 30 - Espectros de a) absorção e b) emissão do H4 e das misturas PFO-DBT:H4 para os filmes alinhados (linhas pontilhadas) e não alinhados (linhas sólidas). c) Ampliação dos espectros de emissão para baixas intensidades, enfatizando apenas os espectros referentes as misturas. Excitação em 445 nm.89

Figura 31 - Foto dos filmes alinhados (superior) e não alinhados (inferior) para as diferentes proporções de PFO-DBT:H4. Excitação sob luz UV em 365 nm.91

Figura 32 - Imagens de AFM de 10 µm × 10 µm dos filmes spin-coat do composto a) H4, das misturas de PFO-DBT:H4, b) 1:4; c)1:2; d)1:1; e) 2:1 e do polímero f) PFO-DBT.92

Figura 33 - Curvas de densidade de corrente × tensão para o dispositivo na estrutura ITO/PEDOT:PSS(30nm)/PFO-DBT:H4(40nm)/Al a) no escuro e iluminado com a tabela com valores de V_{oc} , J_{sc} , FF e PCE, b) no escuro com densidade de corrente linear e c) no escuro com log da densidade de corrente.93

Figura 34 - Texturas ópticas observadas a partir do MOLP dos filmes spin coat de a) H4 sem DIO e com b) 0,25%, c) 1,0% e d) 3,0% de DIO para filmes depositados usando tolueno como solvente. Imagens de MOLP dos filmes spin coat de e) H4 sem DIO e com f) 0,25%, g) 0,5% e h) 1,0% de DIO usando clorobenzeno como solvente. Imagens capturadas a temperatura ambiente e com polarizadores cruzados. Barra de escala de 100 µm.95

Figura 35 - a) Difractogramas de raios X dos filmes de H4 sem DIO e H4 com diferentes concentrações de DIO processados a base de a) tolueno e b) clorobenzeno. Gráficos inseridos: Destaque das regiões de baixos ângulos enfatizando o pico (100).....	96
Figura 36 - a) Espectros de absorção e b) emissão do H4 sem DIO e com diferentes concentrações de DIO para filmes spin-coat processados com tolueno e c) espectros de absorção e d) emissão do H4 sem DIO e com diferentes concentrações de DIO para filmes spin-coat processados com clorobenzeno. O comprimento de onda de excitação foi de 445 nm.	97
Figura 37 - Imagens de MOLP dos filmes spin-coat da blenda a) 1:2 de PFO-DBT:H4 sem DIO e com b) 0,25%, c) 0,5% e d)1,0% de DIO para os filmes depositados usando clorobenzeno como solvente. Os filmes foram depositados sobre PEDOT:PSS em atmosfera de N ₂	99
Figura 38 - Difractogramas de raios X dos filmes de 1PFO-DBT:2H4 sem DIO e 1PFO-DBT:2H4 com diferentes concentrações de DIO. Os filmes foram depositados sobre PEDOT:PSS em atmosfera de N ₂	100
Figura 39 - a) Espectros de absorção e b) emissão da mistura 1PFO-DBT:2H4 com e sem DIO para filmes spin-coat depositados sobre Vidro/PEDOT:PSS. Excitação em 445 nm.	101
Figura 40 - Imagens de AFM de 20 μm × 20 μm dos filmes spin-coat 1:2 de PFO-DBT:H4 a) sem DIO e com b) 0,25%; c) 0,5%, d) 1,0% de DIO e e) 1,0% de DIO agitando o DIO na solução da blenda PFO-DBT:H4 por 12 horas. Os filmes foram depositados sobre PEDOT:PSS em atmosfera de N ₂	101
Figura 41 - Ilustração da estrutura de uma OSC mostrando as diferentes camadas, bem como uma representação da CIL composta pelo CL _{Col} não alinhado e alinhado.	103
Figura 42 - Imagens de MOLP do filme do CL _{Col} na estrutura vidro/CL _{Col} /Al a) antes do alinhamento e depois de b) 80 min em 120°C na região do filme confinada pelo eletrodo de Al e c) na região de interface do filme do CL sem e com o confinamento do Al. Os filmes foram depositados por spin-coat a partir de uma solução de 20 mg/mL em tolueno. Imagens obtidas com polarizador cruzado. Barra de escala: 100 μm.	104
Figura 43 - a) Espectros de absorção das amostras vidro/P3HT:ICBA/H4 para diferentes concentrações de H4 e espectro de absorção do filme de H4 puro. b) Subtração dos espectros: P3HT: ICBA/H4 – P3HT: ICBA.....	105
Figura 44 - a) Espectros de emissão das amostras vidro/P3HT:ICBA/H4/PMMA a) sem H4, b) H4 (1,0mg/mL), c) H4 (2,5mg/mL), d) H4 (5,0mg/mL) e e) H4 (10,0mg/mL). f) Gráfico da área integrada × tempo de annealing para a amostra sem H4 e para as diferentes concentrações de H4. AE representa a amostra onde	

apenas foi depositado o solvente acetato de etila em cima da camada ativa. Tratamento térmico em 130°C. 107

Figura 45 - a) Representação dos níveis eletrônicos dos dispositivos na estrutura ITO/PEDOT:PSS/P3HT:ICBA/H4/Al; b) Absorção da blenda P3HT:ICBA em filme e absorção e fotoluminescência (PL) do CL_{Col} H4 em filme. 108

Figura 46 - Curvas de densidade de corrente × tensão para dispositivos na estrutura ITO /PEDOT:PSS/P3HT:ICBA/Al sem dio e com 3% de dio. 109

Figura 47 - Curvas de densidade de corrente × tensão (J×V) para os dispositivos baseados em P3HT:ICBA sem H4, com o H4 não alinhado e com o H4 após 10 e 60 minutos em 120°C. 110

Figura 48 - Imagens de AFM de a) 10 μm × 10 μm dos filmes de a) PEDOT:PSS, b) PEDOT:PSS/P3HT:ICBA e c) PEDOT:PSS/P3HT:ICBA/H4. Imagens de AFM de 2 μm × 2 μm da d) morfologia de superfície e e) imagem de fase da blenda P3HT:ICBA. f) Tabela com valores de RMS e e espessura. 112

Figura 49 - Imagens de AFM de 10 μm × 10 μm dos filmes de P3HT:ICBA a) antes e b) depois da deposição do solvente acetato de etila. Os valores de rugosidade e espessura de cada amostra estão presentes na imagem. 113

Figura 50 - Curvas de densidade de corrente × tensão (J × V) para dispositivos na estrutura baseados em P3HT:ICBA sem H4 e com H4 depositado com o solvente a) Acetato de Etila (AE) e b) 1-Butanol (But). Para ambos os solventes também foram testados os dispositivos alinhados por 1, 5 e 10 minutos em 120°C. 114

Figura 51 - Imagens de AFM de 10 μm × 10 μm dos filmes de P3HT:ICBA a) antes e b) depois da deposição do H4 em AE e c) em But. d) Imagens de AFM de 95 μm × 95 μm do H4 depositado a partir de But. Os valores de rugosidade e espessura de cada amostra estão presentes na imagem. 116

Figura 52 - a) Representação dos níveis eletrônicos do dispositivo na estrutura ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y6/H4/Al; b) Espectros de absorção da blenda PM6:Y6 e do CL_{Col} H4 em filme. 117

Figura 53 - Curvas de densidade de corrente × tensão (J × V) para os dispositivos baseados em PM6:Y6 com H4 como CIL não alinhado e alinhado por 10 minutos. 118

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Valores dos espaçamentos obtidos a partir das reflexões observadas nos difratogramas de raios X dos filmes drop-cast de H4, PFO-DBT e das misturas PFO-DBT:H4. a: parâmetro de rede da rede hexagonal. Todos os valores estão com a unidade em Angstrom (Å).....80
- Tabela 2 - Valores de espessura e rugosidade referentes aos filmes spin-coat de H4, PFO-DBT e para as diferentes proporções de PFO-DBT:H4.....92
- Tabela 3 - Valores de rendimento quântico de emissão dos filmes spin-coat de H4 sem DIO e com as diferentes concentrações de DIO para os filmes processados em tolueno (T-baseado) e para os filmes processados em clorobenzeno (CB-baseado).
.....98
- Tabela 4 - Valores das reflexões obtidos a partir do pico principal (100) observados nos difratogramas de raios X dos filmes spin-coat de 1:2 PFO-DBT:H4 sem DIO e com as diferentes concentrações de DIO. Todos os valores estão em Angstroms (Å).
..... 100
- Tabela 5 - Valores de Jsc, Voc, FF e PCE dos dispositivos baseados na camada ativa de P3HT:ICBA sem H4, H4 não alinhado e alinhado por 10 e 60 minutos. Os valores foram obtidos através da média de 3 dispositivos. 111
- Tabela 6 - Tabela com os valores de Voc, Jsc, FF e PCE para os dispositivos na estrutura ITO/PEDOT:PSS/P3HT:ICBA/H4/Ag, com a camada interfacial de H4 depositada usando acetato de etila (AE) como solvente..... 114
- Tabela 7 - Tabela com os valores de Voc, Jsc, FF e PCE para os dispositivos na estrutura ITO/PEDOT:PSS/P3HT:ICBA/H4/Ag com a camada interfacial de H4 depositada usando 1-Butanol (But) como solvente. 115
- Tabela 8 - Valores de Jsc, Voc, FF e PCE dos dispositivos baseados na camada ativa de PM6:Y6 com H4 não alinhado e alinhado por 10 minutos. 118

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Aceitador
AE	Acetato de Etila
AFM	Microscopia de Força Atômica
Ag	Ag - Prata
AIL	Camada Interfacial do Ânodo (<i>Anode Interlayer</i>)
Al	Alumínio
BHJ	Heterojunção de Volume (<i>Bulk Heterojunction</i>)
But	1-butanol
C	Carbono
CI	Conversão Interna
CIL	Camada Interfacial do Cátodo (<i>Cathode Interlayer</i>)
CIS	Cruzamento Intersistema
CL_{Colis}	Cristais Líquidos Colunares
CLs	Cristais Líquidos
Col_h	Colunar Hexagonal
Col_r	Colunar Retangular
CT-state	Estado de Transferência de Carga (<i>Charge Transfer State</i>)
D	Doador
DIO	<i>1-8 diiodoctano</i>
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
E_g	Energia de Band Gap
EO	Eletrônica Orgânica
EQE	Eficiência Quântica Externa

FAs	Aceitadores Fullerenos (<i>Fullerene Acceptors</i>)
FF	Fator de Preenchimento
FL	Fluorescência
FRET	Transferência de Energia por Ressonância de Förster (<i>Förster Resonance Energy Transfer</i>)
H4	CL _{Col} Derivado do Centro Benzoperileno Diimida
H4-A	Cristal Líquido H4 Alinhado
HCl	Ácido Clorídrico
HOMO	Orbital Molecular mais Alto Ocupado (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
ICBA	Fullereno Aceitador Utilizado em Células Solares
Iso	Isotrópico
ITO	Indium Tin Oxide
J_m	Densidade de Corrente no Ponto de Potência Máxima
J_{sc}	Densidade de Corrente de Circuito Aberto
LCD	Display de Cristal Líquido (<i>Liquid Crystal Display</i>)
L_D	Comprimento de Difusão do Éxciton
LE	Estado Local Excitado (<i>Local Excited State</i>)
LUMO	Orbital Molecular mais Baixo Desocupado (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
MOLP	Microscopia Óptica de Luz Polarizada
N₂	Gás Nitrogênio
NDI	Naftaleno Diimida
NFAs	Aceitadores não-fullerenos (<i>Non-Fullerene Acceptors</i>)
OFETs	Transistores de Efeito de Campo (<i>Organic Field Effect Transistor</i>)
OLEDs	Diodos orgânicos Emissores de Luz (<i>Organic Light Emitting Diodes</i>)

OSCs	Células Solares Orgânicas (<i>Organic Solar Cells</i>)
P3HT	Polímero Doador Utilizado em Células Solares
PBHJ	Pseudo-Heterojução de Volume (<i>Pseudo-Bulk Heterojunction</i>)
PCE	Eficiência de Conversão de Carga (<i>Power Conversion Efficiency</i>)
PDI	Perileno Diimida
PEDOT:PSS	Polímero Utilizado como Camada Transportadora de Buracos
PFO-DBT	Polímero Doador Utilizado em Células Solares
P_{ideal}	Potência de uma Célula Ideal
P_{in}	Potência da Luz Incidente
PL	Fluorescência
PLQY	Eficiência Quântica de Fotoluminescência (<i>Photoluminescence Quantum Yields</i>)
PM6	Polímero Doador Utilizado em Células Solares
$P_{máx}$	Potência Máxima
PMMA	Polímero Transparente Utilizado como Camada Sacrificial
PPHJ	Heterojução de Volume Pseudo-Planar (<i>Pseudo-Planar Heterojunction</i>)
RMS	Rugosidade Média de Superfície
R_s	Resistência em Série
Si	Silício
v/v	volume/volume
V_m	Tensão no Ponto de Potência Máxima
Voc	Tensão de Circuito Aberto
Y6	Molécula Pequena Utilizada como Aceitador em Células Solares
α	Parâmetro de Rede

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1. MOTIVAÇÃO	19
1.2. OBJETIVOS GERAIS	23
1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	26
2.1. SEMICONDUTORES ORGÂNICOS	26
2.2. CRISTAIS LÍQUIDOS	28
2.2.1. Cristais Líquidos Termotrópicos	29
2.2.1.1. Cristais Líquidos Calamíticos	30
2.2.1.2. Cristais Líquidos Discóticos	32
2.3. CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS	36
2.3.1. Eficiência de uma Célula Solar Orgânica	37
2.3.1.1. <i>Comprimento de Difusão do Éxciton</i>	40
2.3.2. Tipos de Estruturas da Camada Ativa	41
2.3.3. Camadas Interfaciais	42
2.3.3.1. <i>Camada Interfacial do Ânodo</i>	45
2.3.3.2. <i>Camada Interfacial do Cátodo</i>	45
2.3.4. Células Solares Livres de Fulereo	46
2.3.4.1. <i>Perilenos Diimida como Aceitadores não Fulerenos</i>	47
2.3.5. Cristais Líquidos Colunares em Células Solares	48
2.3.6. Aditivos	49
2.4. PROCESSOS ÓPTICOS	50
2.4.1. Diagrama de Perrin-Jablonski	50
2.4.2. Formação de Excímeros e Excíplexos	52
2.4.3. Processos de Transferência de Energia e Carga	53
2.4.3.1. <i>Transferência de Energia</i>	53
2.4.3.2. <i>Transferência de Carga</i>	54
3. MATERIAIS	56
4. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	59
4.1. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	59
4.2. MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA (MOLP)	59
4.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	60
4.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS	61
4.5. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA ESTACIONÁRIA	62

4.6.	RENDIMENTO QUÂNTICO ABSOLUTO DE EMISSÃO	62
4.7.	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	64
4.8.	SIMULADOR SOLAR	64
5.	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	66
5.1.	PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES	66
5.2.	PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS	66
5.3.	ALINHAMENTO HOMEOTRÓPICO	68
5.4.	PREPARAÇÃO DOS DISPOSITIVOS	69
5.4.1.	Dispositivos Produzidos	73
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
6.1.	ESTUDO DA APLICAÇÃO DO CL H4 COMO ACEITADOR DE ELÉTRONS NA BLENDAS BINÁRIA PFO-DBT:H4	76
6.1.1.	Caracterização das propriedades líquido-cristalinas das misturas PFO-DBT:H4	76
6.1.2.	Alinhamento homeotrópico nos filmes de PFO-DBT:H4	81
6.1.3.	Caracterização fotofísica das blendas PFO-DBT:H4	84
6.1.3.1.	<i>Estudo do alinhamento homeotrópico a partir da resposta fotofísica</i>	90
6.1.4.	Caracterização morfológica das blendas PFO-DBT:H4	91
6.1.5.	Caracterização elétrica da camada ativa formada pela mistura PFO-DBT:H4 na estrutura de uma OSC	93
6.1.6.	Estudo da Influência do Aditivo Diiodooctano (DIO) na Blenda Binária PFO-DBT:H4.	94
6.1.6.1.	<i>Influência do DIO nas propriedades dos filmes do CL H4</i>	94
6.1.6.1.	<i>Influência do aditivo DIO nas propriedades dos filmes PFO-DBT:H4</i>	98
6.2.	ESTUDO DA APLICAÇÃO DO CL_{Col} H4 COMO CAMADA INTERFACIAL DO CÁTODO	103
6.2.1.	Alinhamento Homeotrópico do CL H4 no Topo da Camada Ativa P3HT:ICBA	104
6.2.2.	Caracterização dos Dispositivos Baseados na Camada Ativa P3HT:ICBA Utilizando o H4 como Camada Interfacial	108
6.2.3.	Caracterização dos Dispositivos Utilizando Dois Solventes Diferentes para Deposição do H4	113
6.2.4.	Caracterização dos Dispositivos Baseados na Camada Ativa PM6:Y6 Utilizando o H4 como Camada Interfacial	116
7.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	120
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124

1. INTRODUÇÃO

Este capítulo contextualiza e apresenta uma motivação pela escolha do tema do trabalho. Inicialmente são abordadas as motivações acerca da utilização de materiais orgânicos com propriedades líquido-cristalinas em células solares, e por fim, são apresentados os objetivos gerais e específicos.

1.1. MOTIVAÇÃO

A eletrônica orgânica (EO) está em contínua ascensão nas últimas décadas. Esta tecnologia surgiu como uma alternativa à fabricação de componentes eletrônicos devido à alta flexibilidade que os materiais orgânicos podem suportar, permitindo uma ampla diversidade de designs. Assim, a EO atua onde a eletrônica convencional baseada principalmente no silício é limitada. Dispositivos como os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs - *Organic Light Emitting Diodes*)^{1,2}, transistores de efeito de campo (OFETs - *Organic Field Effect Transistor*)^{3,4} e células solares orgânicas (OSCs - *Organic Solar Cells*)^{5,6} podem ser citados como aplicações dos materiais semicondutores orgânicos. No que se refere às aplicações na indústria podem ser citadas as telas curvadas e flexíveis para televisores e celulares disponíveis no mercado devido à tecnologia OLED, fontes de luz coloridas e até mesmo células solares portáteis, mostrando o progresso na utilização deste tipo de material.

Apesar dos recentes avanços na eficiência dos dispositivos com semicondutores orgânicos constituindo a camada ativa, ainda não é possível competir com a eletrônica inorgânica tradicional em termos de transporte de carga e desenvolvimento industrial. Contudo, a eletrônica orgânica oferece excelentes vantagens quando comparada aos semicondutores inorgânicos. Além da possibilidade de produzir dispositivos flexíveis, é possível produzir dispositivos com grandes áreas ativas, finos, aliados a um baixo peso e baixo custo de produção. Estas vantagens em grande parte devem-se à facilidade no processamento dos materiais orgânicos, os quais podem ser depositados via solução através de técnicas como *spin-coater*, *blade-coater*, *spray* ou por impressão (*roll to roll* ou *ink-*

jet). A versatilidade dos processos de síntese e a compatibilidade com uma vasta gama de substratos, tais como os vidros transparentes e os materiais poliméricos flexíveis, também tornam estes materiais muito atrativos para aplicações tecnológicas^{7,8}. A busca por fontes renováveis e não poluentes de energia está entre os objetos de pesquisa mais importantes da atualidade. Dentro deste cenário, as OSCs representam a base para uma nova tecnologia de geração de energia portátil e renovável⁹.

As OSCs têm a capacidade de gerar energia através da absorção da luz do sol. A estrutura básica de uma OSC é composta por dois eletrodos, sendo um deles transparente para que ocorra a passagem de luz, camadas interfaciais, responsáveis pelo transporte e bloqueio de cargas e uma camada ativa, responsável pelos processos fotovoltaicos. A camada ativa é composta por materiais com afinidades eletrônicas distintas, sendo um deles chamado de doador (possui menor potencial de ionização) e o outro de aceitador de elétrons (possui maior afinidade eletrônica). Os materiais doadores são aqueles que transportam majoritariamente buracos, enquanto os aceitadores são aqueles que transportam majoritariamente os elétrons¹⁰.

Durante as últimas duas décadas o estudo de células solares baseou-se em materiais fulerenos. Estes materiais são excelentes aceitadores de elétrons devido aos seus elevados valores de transporte de carga. No entanto, além das limitações de eficiência, eles sofrem com deficiências intrínsecas como instabilidade às condições ambientes, absorção limitada, dificuldade de funcionalização e também elevado custo de produção⁵. Assim, com o objetivo de superar os problemas encontrados na utilização dos fulerenos, iniciou-se uma busca por materiais aceitadores não fulerenos (NFAs – *Non-Fullerene Acceptors*). Atualmente a pesquisa em OSCs usando NFAs atingiu uma eficiência de conversão de carga (PCE – *Power Conversion Efficiency*) de 19,0% para dispositivos do tipo *single-junction* e 20,2% para dispositivos do tipo tandem¹¹. As OSCs do tipo *single-junction* são aquelas que possuem uma única camada ativa responsável pelos processos de dissociação de carga, enquanto as do tipo tandem são as que possuem mais de uma camada ativa, ou seja, consecutivas células solares montadas em série. Quando falamos de células solares a base de silício a eficiência máxima obtida para dispositivos do tipo *single-junction* é de 26,7 %¹² e do tipo tandem é de 47,1 %¹³.

A camada ativa das OSCs pode ser construída depositando-se sequencialmente o filme do material doador e o filme do aceitador um sobre o outro, formando uma heterojunção de bicamada (*layer-by-layer*)¹⁴, ou a partir de uma única solução contendo ambos os materiais, o que é chamado de heterojunção de volume (BHJ – *bulk heterojunction*)¹⁵. Um fator que limita a eficiência das OSCs é o comprimento de difusão do éxciton (L_D - distância que o éxciton percorre até recombinar). Em materiais orgânicos, o L_D costuma ser pequeno (da ordem de 5-20 nm para polímeros)¹⁶, sendo assim, OSCs do tipo BHJ se tornam mais atrativas e eficientes do que as de bicamada. Para OSCs do tipo BHJ, o volume da camada ativa é composto inteiramente pela interface doador/aceitador, favorecendo a formação do estado de transferência de carga (*CT-state*) e reduzindo a taxa de recombinação radiativa dos éxcitons antes de atingirem a interface doador/aceitador. A formação do *CT-state*, com o par elétron-buraco ligado, onde o elétron se encontra no LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) do aceitador e o buraco no HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) do doador, é um processo essencial nas OSCs e necessário para a posterior dissociação do éxciton em cargas livres.

Além da camada ativa, a busca por materiais que possam atuar nas camadas interfaciais é um dos desafios para otimizar os processos de transferência de carga em uma OSC. Enquanto a camada interfacial do ânodo é dominada pelo uso do polímero PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)), para a camada interfacial do cátodo (CIL – do inglês *Cathode Interlayer*) há uma busca por diferentes materiais. Os materiais orgânicos usados atualmente como CILs se dividem em duas categorias: os materiais poliméricos e as moléculas pequenas. Entre os polímeros estão o PFN-Br e seus derivados, enquanto que entre as moléculas pequenas destacam-se o perileno diimida PDINO e seus derivados. No entanto, problemas de reprodutibilidade nas sínteses dos materiais poliméricos dificultam sua escalabilidade para produção industrial. Apesar disso, CILs poliméricos frequentemente exibem alinhamento parcial *face-on*, o que pode reduzir a resistência à transferência de carga em comparação com CILs derivadas do PDINO¹⁷. Uma classe de moléculas pequenas com boa reprodutibilidade de síntese, as quais podem ser alinhadas na orientação *face-on* são os cristais líquidos colunares (CL_{Col}s).

Os CL_{Cols} são materiais inovadores que apresentam longos comprimentos de difusão do éxciton, da ordem de 50 a 100 nm, possibilitando a produção de OSCs de bicamada¹⁸. Outra grande vantagem no uso de CLs é a possibilidade de modificar o empacotamento e a organização molecular através de estímulos externos, como por ação de temperatura, tratamentos de superfície, efeitos de campo elétrico ou campo magnético, ou até por efeito de luz^{19–22}.

Os CL_{Cols} destacam-se como promissores semicondutores auto-organizados. As moléculas que constituem estes materiais possuem formato achatado, de disco, e podem se auto-organizar umas sobre as outras, formando superestruturas colunares. Os domínios colunares, por sua vez, podem se arranjar em redes hexagonais, cúbicas, retangulares, etc. Devido à estrutura característica destes materiais (centro aromático condutor circundado por cadeias alquílicas isolantes), a condução eletrônica é altamente anisotrópica, sendo quase unidimensional. A condutividade ao longo das colunas foi relatada como sendo várias ordens de grandeza maior do que a condutividade na direção perpendicular ao eixo colunar²³. Além disso, a direção do transporte de carga pode ser controlada pelo alinhamento da mesofase. No alinhamento planar (orientação *edge-on*) os domínios colunares estão predominantemente orientados com o eixo colunar paralelo à superfície, enquanto que no alinhamento homeotrópico (orientação *face-on*) os domínios colunares estão preferencialmente orientados com o eixo colunar perpendicular à superfície. Como em OSCs o transporte de carga ocorre na direção perpendicular aos eletrodos, o alinhamento desejado é o homeotrópico (ou *face-on*)^{24,25}. Em um trabalho utilizando dois CL_{Cols}, uma bicamada totalmente orientada *face-on* foi obtida submetendo-se a amostra à tratamento térmico²⁶. Este resultado, obtido pela primeira vez no trabalho citado acima, é interessante pois coloca em evidência as propriedades de alinhamento dos CL_{Cols} e ao mesmo tempo explora os seus elevados valores de L_D. Em um trabalho anterior no nosso grupo de pesquisa, foi observada a melhora das propriedades ópticas e elétricas de um dispositivo OLED devido ao alinhamento homeotrópico do CL_{Col} utilizado¹⁹.

Os CL_{Cols} estão sendo investigados em estruturas de OSCs atuando de diferentes maneiras. Em um destes estudos, um CL_{Col} com centro aromático benzeno foi adicionado como terceiro material na blenda PTB7:PCBM.²⁷ Neste caso, o PCE aumentou de 2,32 % para 2,88 %. Foi constatado que a presença do CL_{Col} na

blenda ternária resultou em uma maior densidade de corrente de curto circuito J_{sc} . Em outro trabalho, um CL_{Col} com centro aromático trifenileno foi utilizado entre a camada ativa e a camada transportadora de buracos.²⁸ Neste caso, o CL_{Col} foi estudado em sistemas com fulerenos e não-fulerenos. O PCE aumentou de 7,91 % para 8,71 % no dispositivo baseado em fulereno e de 10,61 % para 11,95 % no dispositivo baseado em não-fulereno. O aumento do PCE está relacionado a um aumento dos domínios cristalinos causados pela presença do CL_{Col}, desse modo, o tunelamento de carga é facilitado e os éxcitons gerados possuem maior tempo de vida. Além disso, a presença do CL_{Col} elevou os valores de mobilidade de elétrons e buracos no dispositivo, o que consequentemente influenciou em um aumento da J_{sc} . Em termos gerais, os CL_{Col}s foram estudados em diferentes trabalhos atuando como aditivos^{29,30}, materiais doadores de elétrons³¹⁻³³ e também aceitadores³⁴⁻³⁶. Dentre os materiais líquido-cristalinos com centro discótico, as ftalocianinas se destacam como materiais doadores³¹ e os derivados do perileno como materiais aceitadores de elétrons.³⁷

1.2. OBJETIVOS GERAIS

O presente projeto tem como objetivo principal o estudo e aplicação de um CL_{Col} inédito derivado do centro benzoperileno diimida diéster (chamado de H4) em células solares orgânicas. Dentro deste tema o potencial do CL H4 em OSCs será investigado em duas situações:

A) como material não-fulereno aceitador de elétrons em OSCs com estrutura BHJ processadas totalmente em solução. Neste caso, como material doador de elétrons será utilizado o polímero PFO-DBT [Poly[2,7-(9,9-dioctylfluorene)-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo2,1,3-thiadiazole]], já conhecido na literatura. As propriedades da mistura polímero:CL_{Col} (PFO-DBT:H4) também serão investigadas na presença do aditivo de solvente diiodooctano (DIO).

B) como camada interfacial do cátodo. Neste contexto será analisada a influência do alinhamento homeotrópico do CL H4 em uma célula solar a base de um aceitador fulereno e também em uma OSC livre de fulereno. Ambas já estabelecidas na literatura.

1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos serão apresentados conforme as situações A e B mencionadas nos objetivos gerais.

A. Cristal Líquido Colunar H4 como Aceitador de Elétrons

- ✧ Caracterizar as propriedades mesomórficas de diferentes proporções da mistura PFO DBT:H4 através das técnicas de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raios X (DRX);
- ✧ Estudar as propriedades ópticas através de espectroscopia de UV-Vis e de fotoluminescência estacionária realizadas em solução e em filmes finos para diferentes proporções da mistura PFO-DBT:H4;
- ✧ Realizar as medidas de rendimento quântico absoluto tanto para as soluções quanto para os filmes com diferentes proporções da blenda binária;
- ✧ Induzir o alinhamento homeotrópico do H4 nos filmes da blenda binária usando uma camada polimérica (PMMA) sacrificial como camada confinante e submetendo a amostra a tratamento térmico em temperatura constante;
- ✧ Analisar os aspectos morfológicos dos filmes polímero:CL, tais como rugosidade média de superfície e espessura, usando um microscópio de força atômica;
- ✧ Investigar a influência do aditivo DIO na morfologia dos filmes do CL H4 e da blenda binária PFO-DBT:H4;
 - ✧ Aplicar os filmes finos na estrutura de dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PFO-DBT:H4/Al para a obtenção dos parâmetros fotovoltaicos e verificar a potencialidade do uso do H4 como material aceitador de elétrons em OSCs.

B. Cristal Líquido Colunar H4 como Camada Interfacial do Cátodo

- ✧ Obter e verificar o alinhamento homeotrópico dos filmes de H4 usando o eletrodo de alumínio como camada confinante;

- ✧ Produzir e caracterizar os dispositivos ITO/PEDOT:PSS/P3HT:ICBA/H4/Al utilizando o filme de H4 alinhado e não-alinhado como camada interfacial do cátodo;
- ✧ Caracterizar a morfologia dos filmes de P3HT:ICBA com o H4 como camada interfacial do cátodo;
- ✧ Caracterizar a morfologia dos filmes de H4 a partir de dois solventes diferentes, acetato de etila e 1-butanol no topo da blenda P3HT:ICBA;
- ✧ Aplicar os filmes finos de H4 na estrutura de dispositivo ITO/PEDOT:PSS/P3HT:ICBA/H4/Ag para a obtenção dos parâmetros fotovoltaicos bem como da eficiência das células solares;
- ✧ Aplicar os filmes finos de H4 na célula solar NFA com a estrutura ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y6/H4/Ag para a obtenção dos parâmetros fotovoltaicos bem como da eficiência do dispositivo.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

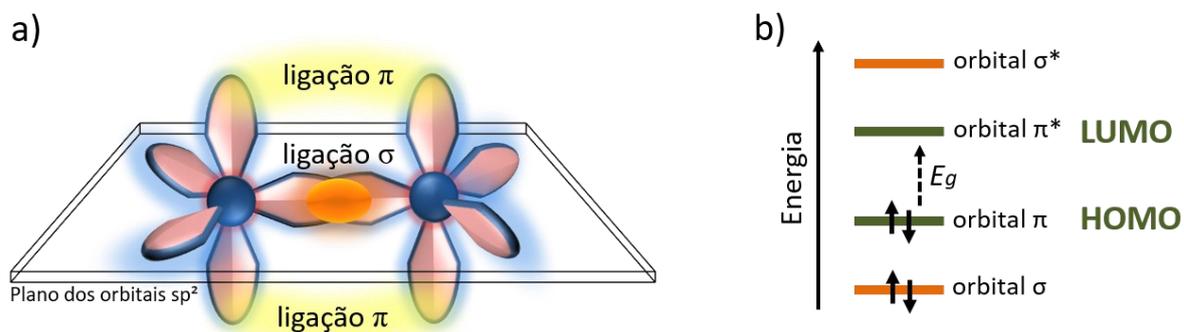
Este capítulo possui caráter teórico e apresenta uma revisão bibliográfica acerca dos principais conceitos e fundamentos relacionados ao tema do projeto.

2.1. SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

Para se compreender os semicondutores orgânicos pode-se fazer uma analogia com os inorgânicos. Enquanto nos semicondutores inorgânicos os elétrons são transportados pela banda de condução e os buracos pela banda de valência, nos semicondutores orgânicos, o transporte de buracos ocorre pelo HOMO, enquanto que o transporte de elétrons ocorre pelo LUMO. De maneira semelhante aos semicondutores inorgânicos, os orgânicos possuem uma banda de energia proibida, E_g , a qual corresponde a diferença de energia entre os níveis HOMO e LUMO ($E_g = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$).

Enquanto o silício (Si) é o principal componente na maioria dos semicondutores inorgânicos, nos orgânicos a principal unidade constituinte é o carbono (C). As moléculas orgânicas com propriedades semicondutoras caracterizam-se por possuírem um sistema π -eletrônico conjugado com grande deslocalização da nuvem eletrônica. No estado fundamental, o átomo de carbono possui seis elétrons distribuídos na configuração $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, o que o permite fazer duas ligações covalentes. Ao promover um elétron do orbital 2s para o 2p ($1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$) o átomo de C pode fazer quatro ligações. Sendo assim, no momento em que o átomo de carbono está se ligando com outro átomo, forças externas compensam a diferença de energia existente entre os orbitais 2s e 2p, tornando-os degenerados. Esses novos orbitais são chamados de orbitais híbridos (sp , sp^2 e sp^3), que nada mais são do que a mistura dos orbitais 2s e 2p em diferentes configurações, as quais dependem de quantos orbitais 2p estão envolvidos na hibridização. As ligações formadas por esses orbitais híbridos são chamadas de σ e π , de acordo com o grau de hibridização³⁸. Pode-se observar na figura 1a uma representação da hibridização sp^2 da molécula de eteno, onde as ligações σ ocorrem no plano xy e as ligações π no eixo z.

Figura 1 - a) Representação das ligações σ e π entre dois átomos de carbono na molécula de eteno (C_2H_4); b) Níveis de energia dos orbitais ligante (σ e π), antiligante (σ^* e π^*) e a representação da banda de energia proibida (E_g).



Fonte: Elaborado pelo autor

As ligações σ são formadas pelos orbitais sp^2 e é onde ocorre a formação do orbital ligante σ e antiligante σ^* , os quais possuem uma diferença de energia superior em relação aos orbitais π e, desse modo, garantem a rigidez do material. Já as ligações π são formadas pela sobreposição dos orbitais p_z em um plano perpendicular ao das ligações σ e são responsáveis pelas propriedades ópticas e elétricas dos semicondutores orgânicos. Destas, surgem o orbital ligante π e antiligante π^* , os quais correspondem ao HOMO e ao LUMO, respectivamente. A diferença de energia entre os orbitais π e π^* é chamada de banda de energia proibida (E_g). Nos semicondutores orgânicos, $1,5 \text{ eV} < E_g < 3,0 \text{ eV}$, o que faz com que estes materiais possam absorver e emitir luz na região visível (400 a 700 nm) do espectro eletromagnético³⁹. A figura 1b é uma ilustração em termos de energia dos orbitais ligante e antiligante de σ e π .

Para a aplicação dos materiais orgânicos em dispositivos optoeletrônicos, é fundamental conhecer a banda E_g , uma vez que o controle dos processos ópticos é necessário. Os valores dos níveis de energia HOMO e LUMO, bem como de E_g podem ser determinados experimentalmente pela técnica de voltametria cíclica, na qual a partir do processo de oxidação determina-se o HOMO e a partir do processo de redução determina-se o LUMO. A energia do *band gap* óptico, E_g , também pode ser determinada a partir do *onset* da banda de absorção de menor energia.⁴⁰

Nos dispositivos fotovoltaicos são comumente empregados dois tipos de materiais, um transportador de elétrons (semicondutor tipo-n) e outro transportador

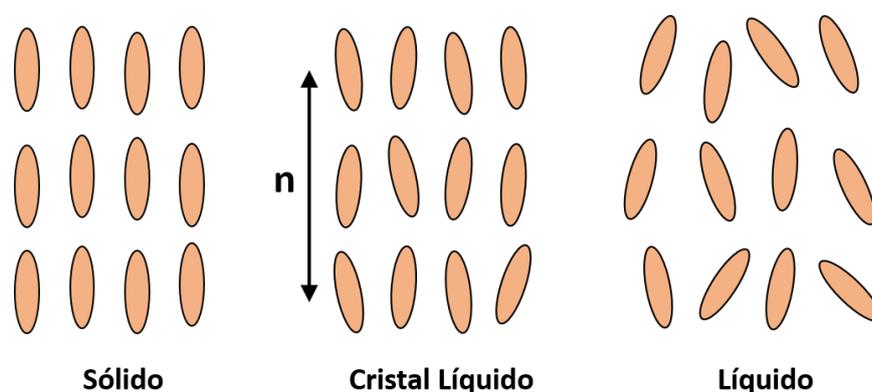
de buracos (semicondutor tipo-p). Um exemplo muito conhecido na literatura é a blenda P3HT:PCBM, onde o polímero P3HT (Poly(3-hexylthiophene)) é o agente doador e o derivado de fulereno PCBM (Phenyl-C61-Butyric-Acid-Methyl-Ester) é o material aceitador. Apesar do vasto estudo utilizando fulerenos como materiais aceitadores, eles possuem uma desvantagem quanto à instabilidade química em atmosfera ambiente, baixa absorção e elevado custo de produção. Sendo assim, existe atualmente uma busca por novos materiais aceitadores não-fulerenos que possam substituí-lo.

Uma alternativa para substituir os fulerenos são os materiais orgânicos com propriedades líquido-cristalinas derivados do perileno diimida, pois além de serem mais estáveis em atmosfera ambiente, são semicondutores auto-organizados que podem exibir elevado coeficiente de absorção, elevada mobilidade de carga e longo comprimento de difusão do éxciton.

2.2. CRISTAIS LÍQUIDOS

Os cristais líquidos (CLs) são compostos orgânicos formados por moléculas com anisometria geométrica que apresentam uma ou mais fases intermediárias entre o estado sólido cristalino e o líquido isotrópico. As fases líquido-cristalinas são chamadas de mesofases. A característica distintiva do estado líquido cristalino é a tendência das moléculas (mesógenos) estarem, em média, orientadas ao longo de um eixo comum, chamado de vetor diretor \mathbf{n} , como pode ser visto na figura 2. Isso contrasta com as moléculas na fase líquida, onde há desordem orientacional e posicional. Já no estado sólido, as moléculas são altamente ordenadas e têm pouca liberdade de translação. Os CLs, assim como os sólidos cristalinos, possuem propriedades anisotrópicas, ou seja, elas dependem da direção na qual são analisadas, enquanto que os líquidos são isotrópicos, ou seja, as propriedades independem da direção de análise.

Figura 2 - Representação esquemática do arranjo molecular onde pode-se observar a mesofase líquido-cristalina, intermediária ao sólido cristalino e ao líquido isotrópico em termos de ordem molecular.



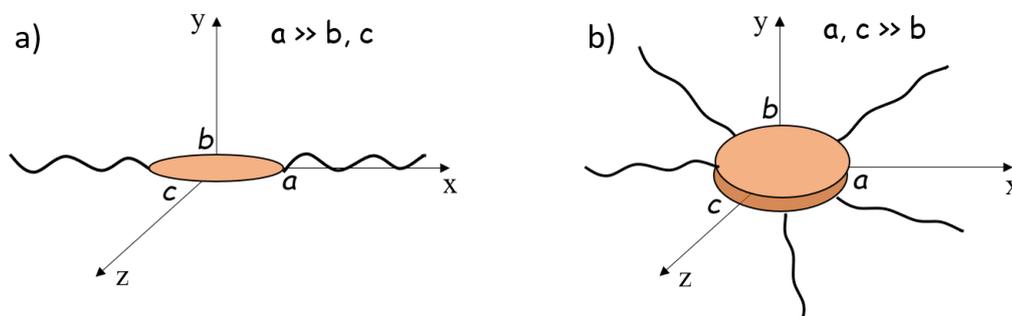
Fonte: Elaborado pelo autor

Os CLs podem ser divididos em duas grandes classes: termotrópicos e liotrópicos. Os termotrópicos têm um comportamento mesomórfico dependente da temperatura, enquanto que os liotrópicos exibem mesomorfismo dependente da concentração em determinado solvente. O primeiro é tipicamente um sistema de um componente, enquanto o último requer o material líquido-cristalino adicionado a um solvente. A classe dos CLs liotrópicos não será discutida neste trabalho, uma vez que o composto investigado é um CL termotrópico.

2.2.1. Cristais Líquidos Termotrópicos

A facilidade em métodos de processamento para a formação de filmes e a possibilidade de formação de mesofases auto-organizadas à temperatura ambiente foram alguns dos fatores que impulsionaram a utilização dos CLs termotrópicos na área de eletrônica orgânica. A organização estrutural das mesofases destes materiais é influenciada pelo formato molecular e, portanto, são divididos em dois tipos: os calamíticos, que possuem moléculas com formato de bastão e os discóticos que possuem moléculas com formato de disco [Fig. 3]. Nos calamíticos, as moléculas possuem uma das dimensões (a) muito maior do que as outras duas (b, c). Já nos discóticos, duas das dimensões (a, c) são muito maiores do que a outra (b).

Figura 3 - Representação esquemática da anisotropia molecular em CLs termotrópicos a) calamíticos (moléculas em forma de bastão) e b) discóticos (moléculas em forma de disco).



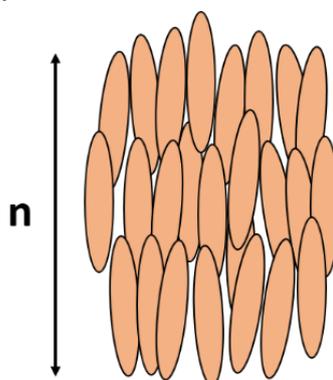
Fonte: Elaborado pelo autor

2.2.1.1. Cristais Líquidos Calamíticos

Os diferentes tipos de CLs calamíticos são classificados quanto às propriedades estruturais e de ordem molecular. As mesofases calamíticas mais conhecidas são a nemática, colestérica e esmética.

Na mesofase nemática [Fig. 4] as moléculas adotam uma orientação média preferencial que é dada pelo vetor diretor (\mathbf{n}), e, neste caso, possuem apenas ordem orientacional. CLs com mesofase nemática são comumente orientados a partir da aplicação de um campo elétrico e são os mais utilizados em displays LCD (*Liquid Crystal Display*, em inglês).

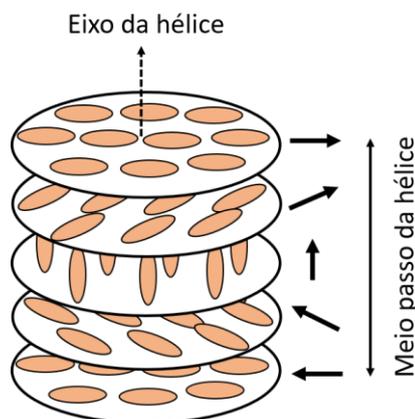
Figura 4 - Representação esquemática de um CL com mesofase nemática.



Fonte: Elaborado pelo autor

Os CLs colestéricos [Fig. 5] são similares aos nemáticos, o que os diferencia é que o vetor diretor varia espontaneamente no meio, mesmo sem a aplicação de qualquer estímulo externo.

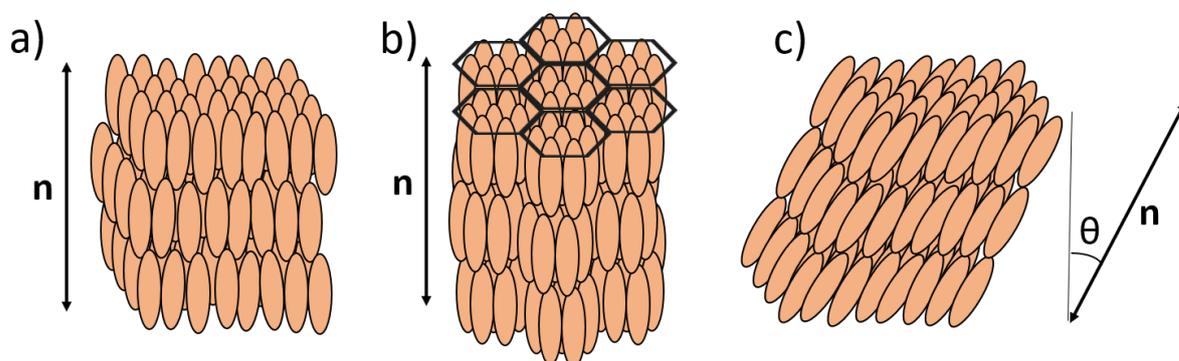
Figura 5 - Representação esquemática de um CL com mesofase colestérica.



Fonte: Elaborado pelo autor

As fases esmélicas [Fig. 6], também são formadas por moléculas com formato de bastão. O que as diferencia é que além de ordem orientacional, as moléculas são ordenadas em camadas. Dependendo do grau de empacotamento no interior das camadas, as moléculas geram diferentes tipos de mesofases esmélicas, as quais vão desde esmélica A até esmélica K, sendo que as mais comumente observadas são as mesofases esmélicas A, B e C. Na mesofase esmélica A [Fig. 6a], as moléculas se alinham em camadas paralelas entre si e o eixo longo da molécula é perpendicular ao plano da camada. Nesta mesofase não há ordem posicional quanto ao empacotamento molecular no interior das camadas. A esmélica B [Fig. 6b] se difere da esmélica A pois possui empacotamento molecular com arranjo hexagonal no interior das camadas. Já a esmélica C [Fig. 6c] possui o vetor diretor \mathbf{n} inclinado de um certo ângulo em relação ao plano formado pelas moléculas.

Figura 6 - Representação esquemática de um CL com mesofase a) esmética A, b) esmética B e c) esmética C.



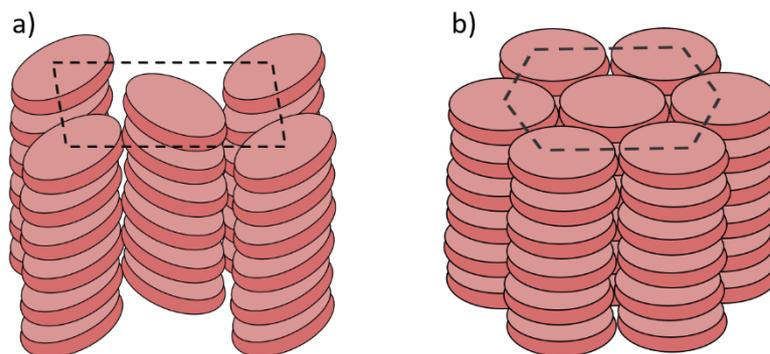
Fonte: Elaborado pelo autor

2.2.1.2. Cristais Líquidos Discóticos

Nos Cristais Líquidos Discóticos, as moléculas com formato de disco podem se empilhar umas sobre as outras, formando superestruturas colunares, as quais são chamadas de mesofases colunares, dando origem aos chamados cristais líquidos colunares (CL_{Col}s). Entre os diferentes tipos de mesofases dos CL_{Col}s destacam-se a mesofase nemática discótica e as mesofases colunar hexagonal (Col_h) e colunar retangular (Col_r) [Fig. 7]. A mesofase nemática discótica é semelhante à mesofase nemática calamítica. Nas diferentes mesofases, colunares, as colunas formadas pelas moléculas possuem diferentes configurações no que diz respeito ao empacotamento e liberdade de movimento das moléculas discóticas ao longo das colunas.

A mesofase Col_r [Fig. 7a] é formada pelo empacotamento molecular com arranjo retangular e, neste caso, as moléculas são desviadas de certo ângulo com relação ao eixo colunar. Já a mesofase Col_h [Fig. 7b] é caracterizada pelo empacotamento com organização hexagonal das colunas. Nessa mesofase, as moléculas possuem liberdade de se deslocar lateralmente, além de rotacionar em torno do próprio eixo. As mesofases colunares do tipo plástica são aquelas cujo o movimento das moléculas discóticas é restrito somente a rotações em torno do próprio eixo molecular.

Figura 7. Representação esquemática das mesofases colunares: a) retangular (Col_r) e b) hexagonal (Col_h).

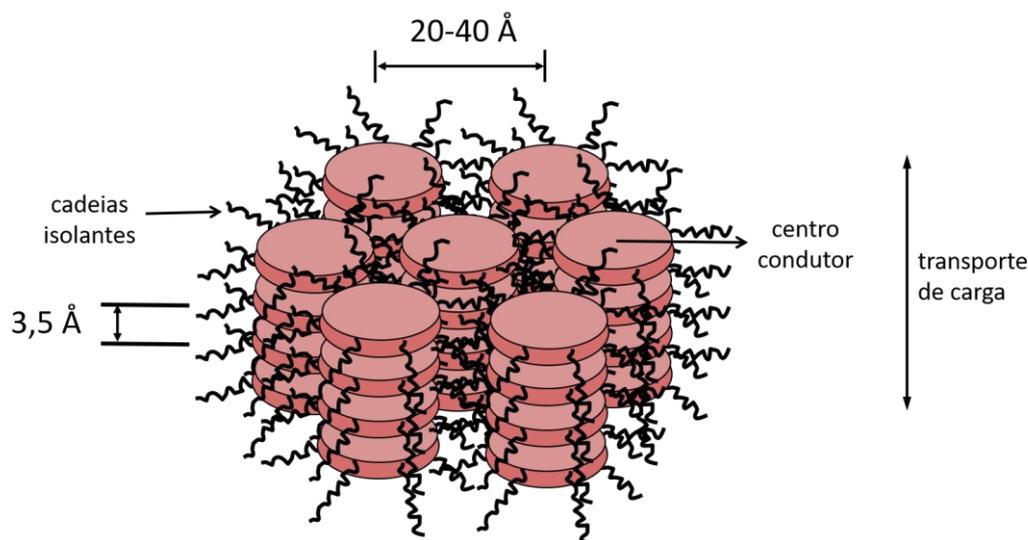


Fonte: Elaborado pelo autor

Este trabalho abordará a caracterização e aplicação de um cristal líquido termotrópico discótico baseado no centro perileno diimida que apresenta a mesofase Col_h à temperatura ambiente, com estabilidade desta mesofase em uma ampla faixa de temperatura até atingir a fase líquida isotrópica.

A figura 8 ilustra o arranjo molecular de uma mesofase Col_h , indicando a distância média entre as colunas vizinhas (distância intercolunar) e a distância média entre as moléculas adjacentes no interior de uma mesma coluna (distância intracolunar). Além disso, a figura 8 apresenta o empacotamento das moléculas discóticas exibindo a direção preferencial do transporte de carga ao longo das colunas, direção do empacotamento π -stacking. A separação intracolunar está associada com a sobreposição dos orbitais π e é em média de 3,5 Å (0,35 nm), favorecendo o transporte de carga. A distância intercolunar depende do comprimento das cadeias laterais e é usualmente de 20-40 Å. Devido à estrutura característica destes materiais, com o centro condutor circundado por cadeias isolantes, a condução eletrônica é altamente anisotrópica, sendo quase unidimensional, o que faz com que estas fases colunares sejam chamadas de nanofios. A condutividade ao longo das colunas foi relatada como sendo várias ordens de grandeza maior do que a condutividade na direção perpendicular ao longo eixo colunar^{23,41}.

Figura 8 - Ilustração do arranjo molecular na mesofase colunar hexagonal.



Fonte: Elaborado pelo autor

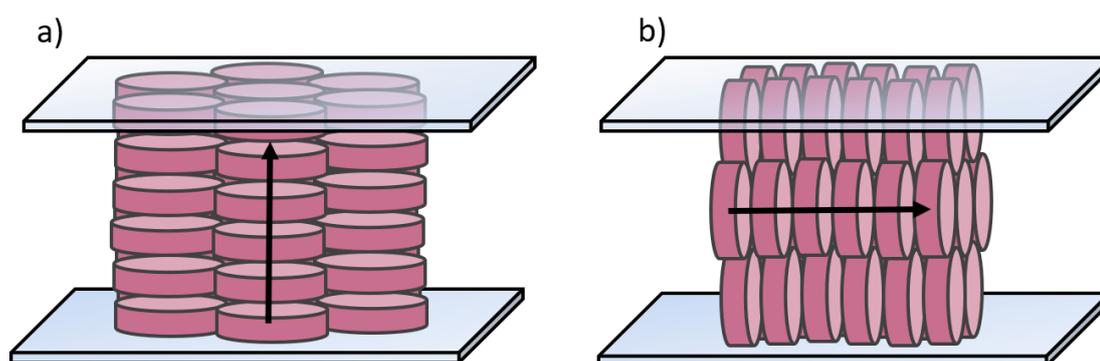
Vale mencionar que as figuras representativas das mesofases colunares são ilustrativas e por vezes idealizadas. Na deposição destes materiais em filmes finos, como por exemplo através da técnica de *spin-coat*, os domínios colunares estão aleatoriamente orientados em relação ao plano do substrato e pode ou não haver periodicidade no empacotamento no interior das colunas. Geralmente, para se obter mesofases alinhadas, com os domínios colunares orientados em uma mesma direção e os discos alinhados dentro das colunas, o filme do CL_{Col} precisa ser submetido a algum tratamento térmico ou de superfície.

As condições para a obtenção do alinhamento homeotrópico de filmes do CL_{Col} H4 usado neste trabalho já foram previamente determinadas em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa¹⁹. Destes estudos verificou-se que o alinhamento homeotrópico é obtido confinando-se o filme do CL entre duas superfícies sólidas e submetendo a amostra a uma temperatura fixa de 120°C. Dependendo da espessura do filme, o alinhamento completo é obtido em alguns minutos (15 a 30 min para filmes de até 50 nm). O alinhamento é preservado mesmo após o resfriamento do filme até a temperatura ambiente.

Devido as propriedades semicondutoras, a possibilidade de alinhamento molecular e também a facilidade de processamento, muitos relatos e artigos de revisão na literatura discutem as vantagens da aplicação destes materiais em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos^{24,42}. Nos CL_{Col}s com as moléculas

discóticas alinhadas, elas podem adotar duas configurações distintas em relação ao substrato. A primeira é chamada de alinhamento homeotrópico (orientação *face-on*). Neste caso as colunas estão preferencialmente orientadas com o eixo colunar perpendicular à superfície [Fig. 9a]. A segunda é chamada de alinhamento planar (orientação *edge-on*) e as colunas estão predominantemente orientadas com o eixo colunar paralelo à superfície [Fig. 9b]. Como a condução de carga ocorre ao longo do eixo colunar, o alinhamento planar é desejado para aplicação em transistores, enquanto o alinhamento homeotrópico é ideal para aplicação em estruturas de diodo como as OSCs e os OLEDs.

Figura 9 - Representação da orientação a) *face-on* e b) *edge-on* das moléculas discóticas em relação à superfície. A seta representa a direção preferencial de migração de carga.



Fonte: Elaborado pelo autor

Dentre os diferentes tipos de CL_{Col}s aqueles com centro aromático perileno diimida são promissores candidatos para atuarem como material aceitador de elétrons em OSCs. Isso é evidenciado por possuírem elevada mobilidade de carga ao longo das colunas e por formarem mesofase líquido-cristalina em temperatura ambiente⁴³. Além disso, eles possuem excelente estabilidade química em relação à atmosfera ambiente e atraentes propriedades ópticas. Outro CL_{Col} interessante são os derivados da ftalocianina⁴⁴. Estes materiais podem atuar como doadores de elétrons em OSCs. Como possuem elevada mobilidade de carga, mas também *band gap* estreito, são capazes de absorver luz em regiões do espectro entre 550 e 800 nm, o que é importante para a aplicação em OSCs. Comprimentos de onda desta ordem estão relacionados aos menores valores de energia do espectro solar, os

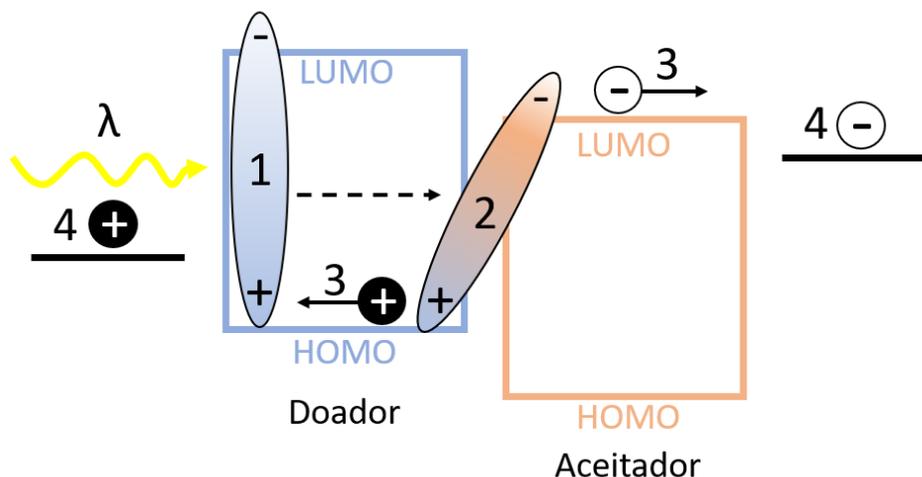
quais em dispositivos fotovoltaicos resultam em uma maior eficiência na formação de éxcitons.

2.3. CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

As células solares orgânicas (OSCs), assim como as inorgânicas, têm como objetivo absorver a luz do sol para gerar corrente elétrica. A estrutura básica é composta por dois eletrodos, onde um deles é transparente para que ocorra a passagem de luz e o outro é um eletrodo metálico. Além disso, as OSCs possuem uma camada ativa composta por semicondutores orgânicos, a qual é responsável pelos processos fotovoltaicos. A camada ativa possui dois ou mais materiais com afinidades eletrônicas distintas, sendo chamados de doadores e aceitadores de elétrons.

Para que ocorra a conversão de energia solar em corrente elétrica alguns processos precisam acontecer. Estes processos estão representados na figura 10 e descritos nas quatro etapas a seguir: (1) Inicialmente a luz solar é absorvida pela camada doadora, promovendo um elétron do HOMO para o LUMO e gerando, portanto, o éxciton (par elétron-buraco); (2) em seguida, ocorre a difusão do éxciton até a interface entre a camada doadora e a camada aceitadora; na interface doador/aceitador é formado o estado de transferência de carga (*CT-State* ou exciplex com o elétron no LUMO do material aceitador e o buraco no HOMO do material doador); (3) posteriormente, ocorre a dissociação do éxciton gerando cargas livres e, por fim, (4) as cargas livres são transportadas em direção aos respectivos eletrodos, onde são coletadas gerando corrente elétrica⁴⁵.

Figura 10 - Representação do princípio de operação do dispositivo OSC: (1) formação do éxciton; (2) difusão do éxciton à interface doador-aceitador e formação do CT-state; (3) dissociação do éxciton em um elétron e um buraco livres; (4) o elétron e o buraco livres são coletados no cátodo e no ânodo, respectivamente, gerando corrente elétrica.



Fonte: Elaborado pelo autor

2.3.1. Eficiência de uma Célula Solar Orgânica

A eficiência de uma célula solar, também chamada de PCE – Eficiência de Conversão de Energia (do inglês, *Power Conversion Efficiency*) é a capacidade de conversão de luz incidente em energia elétrica. Sendo assim, ela é um parâmetro adquirido a partir da razão entre a potência elétrica gerada e a potência luminosa incidente.

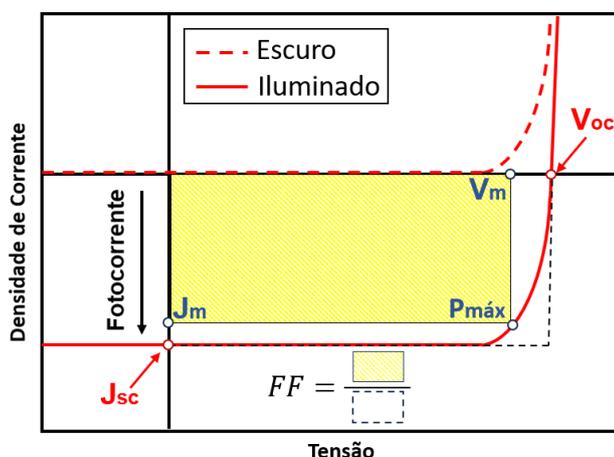
A determinação experimental do PCE é feita através da obtenção de três parâmetros característicos da célula solar, extraídos das curvas de corrente \times tensão [Fig. 11]. São eles: densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}) e fator de preenchimento (FF). O J_{sc} representa a quantidade de corrente fotogerada quando não há aplicação de um campo elétrico no dispositivo. O V_{oc} é a voltagem na qual não há corrente percorrendo o dispositivo e o FF é o fator que determina quão próximo a curva de corrente \times tensão está de uma curva ideal. O FF é calculado a partir da razão da potência máxima obtida ($P_{m\acute{a}x}$) pela potência de uma célula ideal [Eq. 1]. O gráfico esboçado da figura 11 mostra uma representação do FF bem como dos demais parâmetros fotovoltaicos.

$$FF = \frac{P_{m\acute{a}x}}{P_{ideal}} = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} \quad (1)$$

É possível calcular o PCE através dos parâmetros fotovoltaicos e da potência da luz incidente (P_{in}) sobre o dispositivo [Eq. 2]. Os parâmetros fotovoltaicos dão informação da fotocorrente gerada, enquanto a P_{in} dá a informação da quantidade de luz incidente.

$$PCE = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (2)$$

Figura 11 - Representação das curvas de corrente × tensão no escuro e iluminado para uma célula solar: J_{sc} é a densidade de corrente de curto circuito, V_{oc} é o potencial de circuito aberto, FF é o fator de preenchimento, J_m e V_m são a densidade de corrente e tensão no ponto de potência máxima ($P_{m\acute{a}x}$). Inserido: Representação do cálculo do FF através da razão das áreas.



Fonte: Elaborado pelo autor

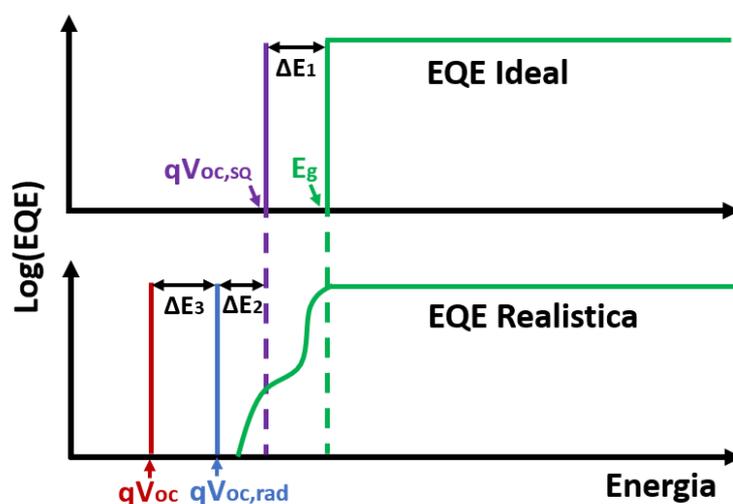
Diferentes fatores que governam uma célula solar orgânica influenciam nos valores dos parâmetros fotovoltaicos. Para o J_{sc} , um fator relevante é a absorção dos materiais que compõem a camada ativa, uma vez que quanto maior for a região do espectro solar absorvida, maior será a densidade de corrente gerada. O segundo parâmetro importante é a espessura da camada ativa. Uma camada ativa espessa tem maior capacidade de absorção, bem como maior potencial de existir interfaces entre os materiais quando o doador e o aceitador estão misturados. Por outro lado, a recombinação de éxcitons antes de chegar na interface doador/aceitador e a

recombinação na interface sem gerar dissociação de cargas são fatores que limitam a quantidade de cargas dissociadas e conseqüentemente afetam o valor do J_{SC} ⁴⁶.

O V_{oc} de uma célula solar é tipicamente expressado pela diferença entre o LUMO do aceitador e o HOMO do doador ($LUMO_A - HOMO_D$). No entanto, alguns fatores geram perdas de energia que afetam o V_{oc} . A figura 12 mostra uma representação da eficiência quântica externa (EQE) de um dispositivo ideal do tipo Shockley-Queisser e um realístico ilustrando os diferentes tipos de perda de energia, onde o eixo x representa a energia. O ΔE_1 é inevitável em OSCs e é tipicamente da ordem de 0,25V. O ΔE_2 é causado por recombinações radiativas em energias abaixo do gap necessário para formação do *CT-state* e está relacionado a diferença entre o estado local excitado e o *CT-state* (ΔE_{LE-CT}). Para células a base de fulereno este valor é maior (aproximadamente 0,3 eV), o que significa maior diferença de energia necessária entre o doador e o aceitador para promover uma eficiente dissociação do éxciton. Em sistemas não fulerenos o ΔE_{LE-CT} pode chegar em 50 meV, fazendo com que o ΔE_2 seja próximo a zero, causando um aumento considerável no V_{oc} . Quanto maior os intervalos de perda de energia, apresentados na figura 12, o V_{oc} estará deslocado para valores menores de energia. O ΔE_3 está relacionado com as perdas por recombinações não radiativas na interface doador/aceitador^{47,48}.

A escolha adequada dos materiais levando em conta seus níveis de energia, comprimento de difusão do éxciton e o tipo de estrutura da camada ativa são alguns parâmetros que devem ser analisados visando diminuir as perdas de energia no dispositivo.

Figura 12 - Representação das perdas de energia ΔE_1 , ΔE_2 e ΔE_3 para dispositivos do tipo Shockley-Queisser (superior) e para células solares poliméricas do mundo real (inferior).



Fonte: Elaborado pelo autor

O FF, conhecido como fator de preenchimento está relacionado a capacidade de coleta das cargas pelos eletrodos. Quanto maior a taxa com que os elétrons e os buracos conseguem preencher o cátodo e o ânodo de um dispositivo maior será o seu FF. Portanto, ao percorrem livremente, sem perdas de energia, a corrente que passa pelo dispositivo permanece constante até que a tensão aplicada esteja próxima ao V_{oc} [Fig. 11], maximizando o valor do FF. É importante notar que durante o percurso das cargas dentro do dispositivo, diversos fatores podem impedi-las de serem coletadas pelos eletrodos. Elas podem ser imediatamente recombinadas, armadilhadas, acumuladas nas interfaces e até mesmo bloqueadas por uma barreira de potencial. Toda a dificuldade no percurso até o eletrodo é chamado de resistência em série, conhecido como R_s . Processos com R_s elevada fazem com que a fotocorrente gerada diminua com o aumento da tensão aplicada, afetando o valor do FF⁴⁹.

2.3.1.1. Comprimento de Difusão do Éxciton

Um dos fatores que influencia a eficiência das OSCs é o comprimento de difusão do éxciton (L_D). O L_D é o quanto um éxciton formado em um material permanece em seu estado excitado até decair para o seu estado fundamental. Esta

é uma propriedade intrínseca de cada material. Quanto maior é o valor do L_D , menores são as taxas de recombinação em um dispositivo. Quando um éxciton recombina antes de chegar na interface doador:aceitador ele não gera o *CT-State* e consequentemente cargas livres não são foto geradas.

O valor do L_D de um material pode ser calculado através da equação 3.

$$L_D = \sqrt{D \cdot \tau_0} \quad (3)$$

Onde D é o coeficiente de difusão e τ_0 é o tempo de vida do éxciton¹⁶.

2.3.2. Tipos de Estruturas da Camada Ativa

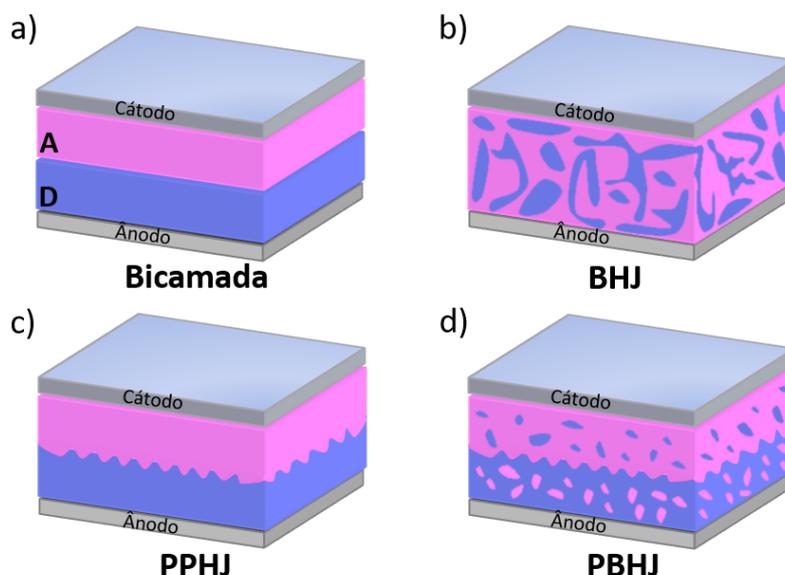
Quanto à estrutura da camada ativa, existem quatro modelos comumente utilizados. O primeiro é chamado de bicamada ou planar (*layer-by-layer*)¹⁴, onde o material doador e o aceitador são depositados separadamente um sobre o outro [Fig. 13a].

O segundo é chamado de blenda de heterojunção de volume (BHJ – *bulk heterojunction*)¹⁵, onde os materiais são misturados em uma solução e depositados formando uma única camada [Fig. 13b]. Para OSCs do tipo BHJ o volume da camada ativa é composto inteiramente pela interface doador/aceitador, facilitando a formação do *CT-State*, e desse modo, minimizando a taxa de decaimento radiativo dos éxcitons antes de atingirem a interface doador/aceitador. A velocidade com a qual os éxcitons decaem sem gerar a dissociação em cargas livres está associada ao comprimento de difusão do éxciton (L_D - distância que o éxciton pode percorrer sem recombinar), característico de cada material. Para a maioria dos materiais orgânicos esse valor está compreendido entre 5 e 20 nm⁵⁰, o que limita severamente a eficiência de OSCs do tipo bicamada, tornando as OSCs do tipo BHJ mais atrativas devido a maior área interfacial entre o material doador e aceitador.

O terceiro tipo de estrutura é chamado de Pseudo-Planar Heterojunction (PPHJ)⁵¹ [Fig.13c] e tem esse nome pois é uma estrutura intermediária entre planar (em camadas) e a BHJ. Nesta estrutura, os materiais doador e aceitador são depositados um em sequência do outro, de modo que a interface entre os dois

materiais seja uma heterojunção. No entanto, o material aceitador e o doador apenas mantêm contato com os eletrodos de interesse, o doador com o ânodo (transporte de buracos) e o aceitador com o cátodo (transporte de elétrons).

Figura 13 - Representação esquemática da estrutura da camada ativa no modelo a) bicamada (layer-by-layer), b) heterojunção de volume (bulk heterojunction - BHJ), c) Pseudo-Planar Heterojunction (PPHJ) e d) Pseudo-Bulk Heterojunction (PBHJ).



Fonte: Elaborado pelo autor

O quarto tipo de estrutura é o Pseudo-Bulk Heterojunction (PBHJ)⁵² [Fig13d]. Neste tipo de estrutura, duas soluções são depositadas em sequência. A primeira é uma solução do material doador com pequena quantidade do material aceitador. A segunda é uma solução do material aceitador com uma pequena quantidade do material doador. Assim, é formada uma heterojunção de volume com maior quantidade do doador próximo ao ânodo e com maior quantidade do aceitador próximo ao cátodo, favorecendo o transporte de carga.

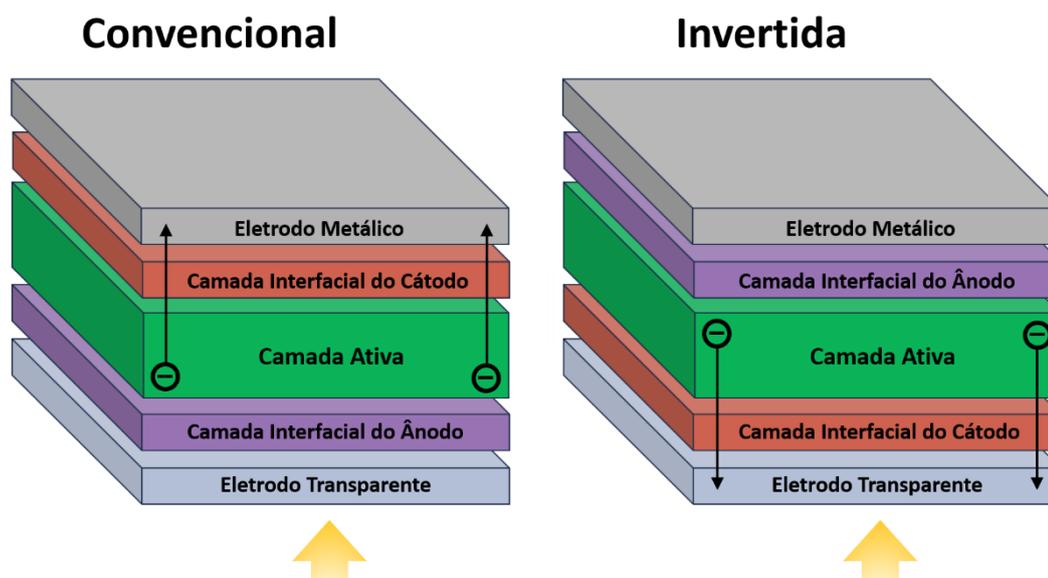
2.3.3. Camadas Interfaciais

As camadas interfaciais nas células solares têm diferentes papéis que auxiliam no transporte da carga fotogerada até os eletrodos. Estas camadas são

conhecidas como Camada Interfacial do Ânodo (AIL – do inglês *Anode Interlayer*) e Camada Interfacial do Cátodo (CIL – do inglês *Cathode Interlayer*)⁶.

Quanto à direção do transporte de carga, as células solares podem ser construídas em dois diferentes tipos de estrutura: a convencional e a invertida. A principal diferença entre elas está na posição das camadas interfaciais. Enquanto na estrutura convencional a AIL acompanha o eletrodo transparente e a CIL acompanha o eletrodo metálico, na estrutura invertida, a AIL acompanha o eletrodo metálico e a CIL acompanha o eletrodo transparente, fazendo com que a corrente flua em diferentes sentidos [Figura 14]. A seguir, serão abordadas as principais características da utilização das camadas interfaciais.

Figura 14 - Representação da estrutura convencional e invertida de células solares. As setas indicam a direção do transporte de elétrons em cada estrutura.



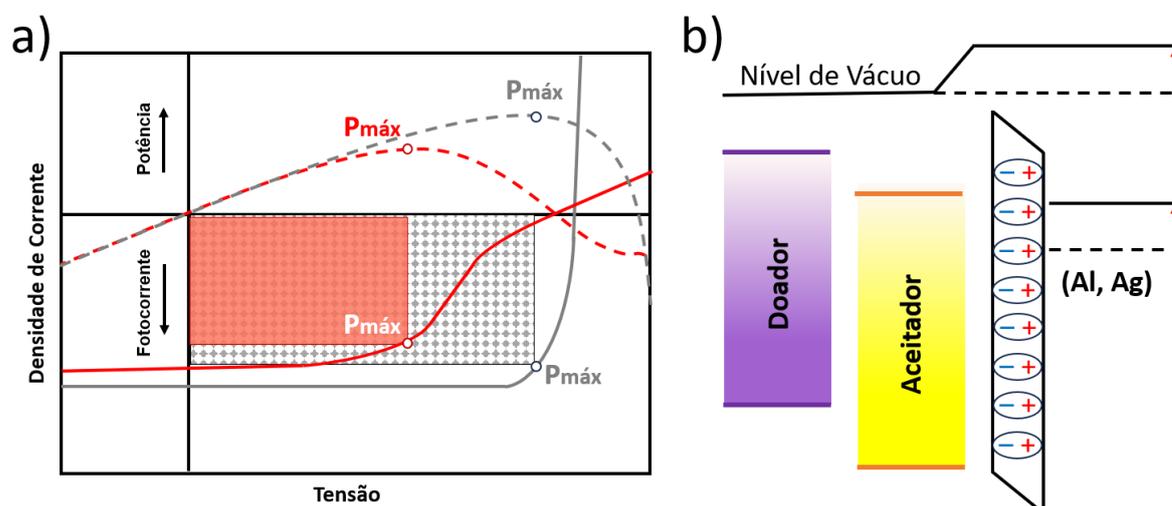
Fonte: Elaborado pelo autor

As camadas interfaciais têm a condição de melhorar o alinhamento entre os níveis de energia dos materiais na interface eletrodo/material orgânico, passando de um contato Schottky para um contato ôhmico⁵³. Neste contexto, um desalinhamento dos níveis eletrônicos pode gerar uma queda nos valores de FF e até mesmo as chamadas curvas $J \times V$ em formato de S (*S-shaped*) [Figura 15a]⁵⁴. Além disso, as camadas interfaciais podem gerar uma camada de dipolo na interface e alterar a função trabalho dos eletrodos, facilitando o transporte de carga [Figura 15b]⁵⁵⁻⁵⁷.

A escolha adequada do material interfacial sobre o qual a camada ativa será depositada pode influenciar diretamente na morfologia do dispositivo, podendo garantir melhor separação de fase da camada ativa. Diferentes energias de superfície da camada interfacial podem gerar diferentes razões dos materiais doador e aceitador na interface com a camada ativa, inibindo o contato indesejado entre os materiais⁵⁸. Um exemplo de contato indesejado é o contato entre o material aceitador com a AIL em uma célula solar na estrutura convencional. Neste exemplo, o contato é indesejado pois o ideal é que haja uma migração de elétrons do material aceitador para a CIL.

As camadas interfaciais também podem atuar como inibidores da penetração de água e oxigênio na camada ativa, aumentando a vida útil dos dispositivos. Além disso, a camada interfacial evita a difusão de átomos de metais durante a evaporação térmica, evitando o curto circuito nos dispositivos⁵⁹

Figura 15 - a) Representação da curva $J \times V$ em formato de S e da curva de Potência $\times V$ em vermelho e as curvas características de uma célula solar eficiente em cinza. b) Esquema representando a camada de dipolo formada na interface entre a camada ativa e o eletrodo metálico, bem como o aumento do nível de vácuo que possibilita o aumento da função trabalho do eletrodo metálico.



Fonte: Elaborado pelo autor

2.3.3.1. *Camada Interfacial do Ânodo*

O polímero PEDOT:PSS é o material mais utilizado como AIL em estruturas convencionais. Isso se deve a sua boa condutividade, transparência e a capacidade de variar a função trabalho do ITO de 4,7 eV até 5,3 eV⁶⁰. Muitos esforços são feitos para melhorar a condutividade e a morfologia do PEDOT:PSS através da dopagem da estrutura molecular do polímero⁶¹⁻⁶³. Além disso, uma série de derivados do PEDOT:PSS solúveis em álcool (PEDOT-F) estão sendo desenvolvidos para superar os problemas de estabilidade no armazenamento devido a acidez do PEDOT:PSS quando disperso em soluções aquosas⁶⁴.

Além dos materiais baseados no PEDOT:PSS alguns outros materiais são estudados com a finalidade de sobrepor as deficiências do PEDOT:PSS. Dentre eles os mais usados são os polímeros baseados em 4H-cyclopenta-[2,1-b;3,4-b]dithiophene devido a elevada capacidade de doar elétrons e a possibilidade de alterar a função trabalho do ânodo de 4,78 eV até 5,11 eV^{65,66}.

2.3.3.2. *Camada Interfacial do Cátodo*

Os materiais utilizados como CIL podem ser divididos em poliméricos e moléculas pequenas. Dentre os poliméricos destacam-se o polímero conjugado PFN-Br e seus derivados. Estes materiais possuem boa mobilidade de carga, capacidade de modificação da função trabalho do eletrodo e excelente solubilidade em álcool fazendo possível a fabricação por solução de dispositivos com várias camadas.

Dentre as moléculas pequenas destacam-se os materiais baseados nos centros perileno diimida (PDI) e naftaleno diimida (NDI). As moléculas pequenas têm a vantagem de possuírem maior facilidade de síntese, estrutura definida e boa reprodutibilidade quando comparadas aos polímeros.

Os materiais baseados no centro aromático NDI possuem elevada transparência além de atuarem como camadas protetoras da camada ativa. Um trabalho de Liao et al. sintetizou a molécula NDI-S com baixa higroscopicidade com o objetivo de prevenir a entrada de umidade no dispositivo. A OSC com o NDI-S obteve um PCE de 17.3% que manteve 80% de sua eficiência após 28000

horas^{67,68}. Além disso, estes materiais possuem elevada mobilidade de elétrons e baixos valores de HOMO, o que é essencial para atuar como CIL. Além disso, Xu et. al sintetizaram uma molécula resistente a raios UV capaz de convertê-los em fotocorrente, aumentando a eficiência e protegendo a camada ativa. Os dispositivos tiveram PCE de 17.2 % e mantiveram 80 % da eficiência inicial após 1800 horas expostos a irradiação solar de AM 1.5 G⁶⁹.

Os materiais baseados no centro aromático PDI possuem elevados valores de eficiência atuando em células solares de alto rendimento. Devido a presença de ligações π - π que promove o empilhamento molecular, as moléculas com centro PDI possuem elevada mobilidade de carga, o que as garante grande vantagem na construção de dispositivos impressos devido à baixa variação das propriedades do dispositivo com a variação da espessura da CIL, necessário para a escalabilidade em nível industrial. Em um trabalho feito por Zhang et. al. a molécula PDINO foi projetada com a presença de substituintes de grupos funcionais amino N-óxidos. A CIL de PDINO exibiu uma baixa função trabalho de 3,6 eV e uma alta condutividade elétrica de $7,6 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$. A alta condutividade do PDINO resolve efetivamente o problema de acumulação de carga e recombinação de carga quando a espessura do CIL aumenta, podendo ser criada uma CIL com grande tolerância a variação de espessura. No trabalho, quando a espessura variou de 6 nm para 30 nm, o PCE apenas variou de 8.24% para 7.22%⁷⁰. A partir do trabalho de Zhao muito outros tipos de substituições foram feitos no centro PDI com o intuito de melhorar a solubilidade da molécula⁷¹, eficiência⁷² e tempo de vida útil dos dispositivos⁷³.

2.3.4. Células Solares Livres de Fulereo

Durante duas décadas os materiais baseados em fulerenos (FAs - *Fullerene Acceptors*), C₆₀ e C₇₀, foram utilizados como materiais aceitadores em OSCs. A dominância dos FAs se deu principalmente devido a habilidade de aceitar e transportar elétrons graças ao seu nível de LUMO deslocalizado ao longo de toda superfície da molécula. Além disso, estes materiais possuem a habilidade de agregar-se em uma estrutura do tipo BHJ com domínios dos tamanhos apropriados para a separação de carga. Apesar disso, os FAs possuem algumas limitações

como a baixa absorção e instabilidade morfológica devido a difusão e agregação do fulereno com o tempo.

Em termos de pesquisa em células solares, a busca por materiais aceitadores não-fulerenos (NFAs) é atualmente um dos principais focos no desenvolvimento de OSCs. Em contraste com os aceitadores fulerenos (FAs) amplamente utilizados, as propriedades ópticas e os níveis de energia dos NFAs podem ser ajustados com maior facilidade. As OSCs baseadas em NFA também podem alcançar maior estabilidade térmica e estabilidade fotoquímica, bem como uma vida útil mais longa do dispositivo. Em termos de L_D , estes materiais já reportaram valores de até 45 nm⁷⁴. Além disso, a eficiência das OSCs foi rapidamente promovida com o surgimento de aceitadores não fulerenos como o ITIC e o Y6^{44,75,76}. Recentemente, as eficiências de conversão de energia (PCEs) de OSCs excederam 20,0%⁷⁷.

2.3.4.1. *Perilenos Diimida como Aceitadores não Fulerenos*

Uma alternativa para substituição dos FAs são as moléculas derivadas do centro aromático perileno diimida (PDIs). Os PDIs são utilizados como NFAs devido a elevada afinidade eletrônica e estrutura molecular planar. Além disso, os PDIs possuem elevada estabilidade a luz, estabilidade química e térmica⁷⁸. No entanto, em termos de eficiência, os NFAs baseados em PDIs estudados atualmente ficam atrás dos NFA como o ITIC e o Y6⁷⁹.

Materiais derivados do PDI tendem a formar agregados levando a uma restrição do transporte de carga das moléculas, o que afeta os dispositivos. Para superar a agregação das moléculas de PDI, controlar a formação de empilhamento molecular π - π e manter uma sobreposição suficiente dos níveis de energia para um melhor transporte de elétrons são métodos eficazes. Além disso, reduzir a planaridade das moléculas introduzindo mais de um centro aromático PDI em uma molécula pode diminuir a agregação⁷⁸.

Em um trabalho de Zhang et. al. um material baseado em dois centros PDI chamado Bis-PDI-T-EG foi utilizado como aceitador de elétrons junto do polímero doador PBDTTT-C-T atingindo eficiência de 4,03%. A eficiência da OSC com o PDI monomérico teve eficiência de 0,13% A união de mais de um centro PDI na mesma molécula diminuiu o tamanho dos domínios de agregados moleculares gerando

maiores eficiências⁸⁰. Em outro trabalho feito por Dan Sun et. al. um material baseado em dois centros PDI chamado de SdiPBI-S foi utilizado como NFA junto com o polímero doador PDBT-T1. Neste caso, a eficiência dos dispositivos chegou a atingir 7,16%⁸¹.

Um material promissor para substituir os fulerenos e atuar como aceitador de elétrons em OSCs são os CL_{Cols}, em especial aqueles com centro aromático PDI. Estes materiais possuem a capacidade de autorreparo dos defeitos estruturais na formação das mesofases, elevados valores de mobilidade de carga e comprimento de difusão do éxciton, e também o diferencial de serem alinhados na direção preferencial para o eficiente transporte de carga^{19,82}.

2.3.5. Cristais Líquidos Colunares em Células Solares

Para os CL_{Cols}, o parâmetro chave para a aplicação em OSCs é a possibilidade de controlar o alinhamento das colunas em relação aos eletrodos. Em um filme de CL_{Col} alinhado, as propriedades ópticas e elétricas melhoram significativamente¹⁹. Nesta sessão elucidamos algumas propriedades que tornam os CL_{Cols} bons candidatos para a aplicação em OSCs.

Outro fator que destaca os CL_{Cols} de outros materiais é o L_D , uma vez que os CL_{Cols} possuem valores de L_D superiores a 50 nm⁸³, o que possibilita a criação de OSCs com camada ativa de maior espessura e também a produção de OSCs de bicamada. Uma das vantagens, mas também desafio, no uso de CL_{Cols} tanto como camada doadora quanto como camada aceitadora de elétrons é a possibilidade de produzir uma bicamada totalmente orientada e, desse modo, aumentar a eficiência deste tipo de dispositivo. Elevados valores de L_D também são interessantes em OSCs do tipo BHJ pois reduzem os éxcitons que decaem radiativamente e favorecem a formação de estados de transferência de carga. Um estudo considerando um CL_{Col} com centro aromático benzoperileno diimida-diéster mostrou um comprimento de difusão do éxciton de 50 nm para a amostra sem alinhamento e de 62 nm quando alinhado homeotropicamente, ou seja, um ganho de 27 nm em relação à molécula pequena Y6, muito utilizada como material NFA em OSCs atualmente⁷⁴.

A mobilidade de carga é um parâmetro que influencia diretamente na eficiência dos dispositivos. De acordo com trabalhos da literatura, os valores para

mobilidade de carga de CL_{Cols} variam de 10^{-4} até $1 \text{ cm}^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ ao longo da direção colunar⁸⁴. Em um trabalho anterior desenvolvido no grupo de pesquisa usando o CL_{Col} H4 como camada ativa de um OLED, a mobilidade de carga aumentou 5 ordens de grandeza após o alinhamento homeotrópico do CL¹⁹.

CL_{Cols} também possuem a habilidade de autorreparo de defeitos estruturais. Devido ao caráter parcialmente líquido eles podem se reorganizar facilmente na mesofase formando grandes domínios. Assim, a ordem local aumenta sem criar muitos contornos de grão no nível macroscópico como é o caso dos materiais cristalinos. Os contornos de grão atuam como armadilhas, aprisionando portadores de carga e limitando a eficiência dos dispositivos.

2.3.6. Aditivos

Os aditivos de solventes desempenham um papel importante na morfologia da camada ativa, atuando principalmente no controle dos tamanhos dos domínios do material doador ou aceitador de elétrons. O objetivo do controle destes domínios é gerar um equilíbrio entre o transporte de carga e a dissociação do éxciton a fim de minimizar os processos de recombinação de carga.

Diversos aditivos estão sendo estudados atualmente. Dois tipos podem ser destacados, os aditivos não aromáticos, como o DIO ($C_8H_{16}I_2$) e o DBrO ($C_8H_{16}Br_2$) e também os aditivos aromáticos, entre eles o DPE ($C_{12}H_{10}O$) e o CN ($C_{10}H_7Cl$)⁸⁵.

O aditivo DIO provou ser bem sucedido na fabricação de dispositivos altamente eficientes com base em diferentes misturas de polímeros e fulerenos. Um estudo utilizando a blenda PCPDTBT:PC₇₁BM e diferentes aditivos na concentração de 2,5% v/v mostrou que a maior eficiência obtida foi para o dispositivo com DIO, de 5,12%⁸⁶. Em outro trabalho empregando a blenda BDTT-C:PC₇₁BM, o aditivo DIO foi utilizado na concentração de 3,0% v/v e resultou em uma otimização no transporte de carga que por sua vez levou a um aumento de 2,95% para 5,35% na eficiência do dispositivo⁸⁷.

O estudo de aditivos em células solares baseadas em NFA também está sendo investigado. Para estes materiais, no entanto, a concentração de aditivo que gera os melhores resultados é menor do que aquelas usadas com materiais fulerenos. Em um trabalho utilizando uma blenda com aceitador não fulereno PBDB-

TF:IT-4F foi adicionado 0,5% v/v de DIO, causando um aumento de 10,18% para 11,94% de eficiência⁸⁸. Em um outro trabalho, o aditivo DIO foi usado em uma concentração de 0,2% v/v na blenda P3HT:NDI-3TH e a eficiência do dispositivo passou de 0,14% para 1,5%⁸⁹.

Este aditivo também já foi estudado em blendas contendo CL_{Col}s. Em um trabalho que utilizou o CL_{Col} com centro de ftalocianina livre de metal como material doador e o fulereno PC₇₀BM como aceitador, os melhores resultados foram obtidos para a concentração de 0,2% v/v do aditivo DIO. Enquanto a eficiência do dispositivo sem DIO foi de 0,6%, a eficiência com o DIO foi de 4,5%. O elevado aumento da eficiência foi atribuído a melhora na morfologia e também a otimização da separação de fase⁹⁰.

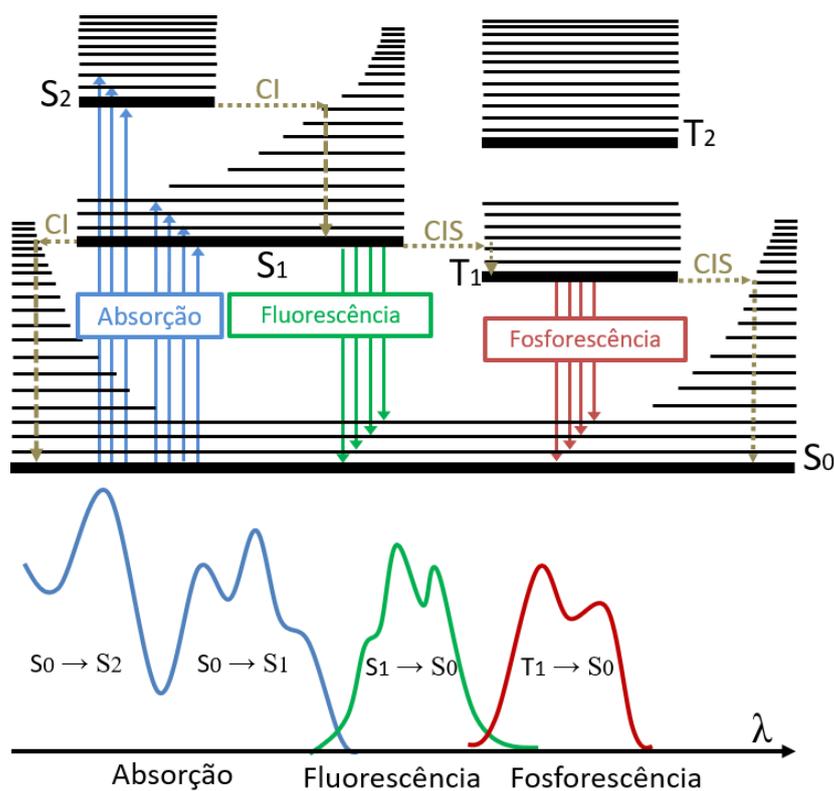
2.4. PROCESSOS ÓPTICOS

2.4.1. Diagrama de Perrin-Jablonski

A interação da luz com a matéria envolvida na caracterização fotofísica dos materiais pode ser compreendida através do diagrama de Perrin-Jablonski [Fig. 16]. O diagrama representa os diferentes estados eletrônicos. O estado singleto fundamental é denotado por S_0 e os estados excitados singletos são denotados por S_1 , S_2 ... já os estados excitados tripletos são denotados por T_1 , T_2 ... As linhas mais finas que acompanham cada estado de excitação são chamadas de estados vibracionais de energia.

Dentre os diferentes processos que ocorrem em uma molécula, o primeiro a ser ressaltado é o de absorção de um fóton. Ao absorver um fóton a molécula promove um elétron do estado fundamental para um dos níveis vibracionais de seus estados excitados singleto. O estado a ser populado depende da energia do fóton absorvido. Este processo é o mais rápido e acontece na ordem de 10^{-15} s⁹¹.

Figura 16 - Diagrama de Perrin-Jablonski.



Fonte: Retirado da ref. ⁸⁶

Após a absorção do fóton, ocorre o decaimento para níveis eletrônicos mais baixos. A desexcitação pode acontecer de diversas formas, por fluorescência (FL), fosforescência, conversão interna (CI) ou cruzamento intersistema (CIS).

A fluorescência é a emissão de luz que ocorre quando o elétron decai do estado singleto excitado para o estado fundamental. Este espectro de emissão de fluorescência sempre será deslocado para maiores comprimentos de onda quando comparado ao da respectiva absorção, o que é chamada de regra de Stokes, uma regra baseada em observações empíricas que antecederam a criação do diagrama de Perrin-Jablonski. Como a emissão em comprimentos de onda maiores é associada a energias menores pode parecer contraditório ao princípio da conservação da energia. No entanto, essa diferença pode ser explicada levando em conta que à temperatura ambiente uma porção de elétrons decaem até níveis vibracionais do estado fundamental superiores ao nível zero, restando dessa forma uma parcela de energia que não é emitida como fluorescência. Desse modo, ao fazer tal observação em baixas temperaturas, os espectros de absorção e emissão devem coincidir. É importante ressaltar que o processo de decaimento da emissão

por fluorescência ocorre tão rápido quanto a absorção (10^{-15} s), a diferença é que ao ser absorvido, o elétron permanece no estado excitado por um período maior (centenas de nanossegundos), o que explica o tempo de vida da fluorescência ser maior do que o da absorção. Outro fato importante para ser ressaltado é que no caso de materiais fluorescentes a emissão de luz é interrompida imediatamente após a fonte de radiação ser desligada, diferente dos materiais fosforescentes, que continuam emitindo luz por algum tempo (10^{-6} s – 1s) mesmo após a remoção da fonte de excitação. Para entender o processo de fosforescência é necessário conhecer as interações CI e CIS.

A CI é um processo de transição sem emissão de luz (não radiativo) entre dois estados de mesma multiplicidade de spin. Geralmente esse processo é seguido por uma relaxação vibracional até o nível vibracional mais baixo de qualquer estado eletrônico. Ex: $S_2 \rightarrow S_1$.

O CIS é uma transição não radiativa entre dois níveis vibracionais de mesma energia que pertencem a estados eletrônicos de diferentes multiplicidades de spin. Esta transição só é permitida pois o acoplamento spin-órbita a torna possível. Ex: $S_1 \rightarrow T_1$.

A fosforescência é o processo de emissão de luz a partir do estado tripleto. No entanto, o processo de desexcitação a partir do T_1 também pode ocorrer de forma não radiativa, o que pode ser explicado levando em conta a temperatura na qual a molécula se encontra. Em temperatura ambiente, existe um alto número de colisões entre as moléculas, o que favorece a relaxação vibracional de forma não radiativa como processo de desexcitação. Por outro lado, em baixas temperaturas, não havendo mais colisões, a fosforescência pode ser observada. Como o nível tripleto é inferior energeticamente ao nível singleto, a banda de emissão característica da fosforescência é encontrada defasada para maiores comprimentos de onda quando comparada à fluorescência.

2.4.2. Formação de Excímeros e Exciplexos

A formação de excímeros e exciplexos ocorre devido à interação entre moléculas no estado excitado e moléculas no estado fundamental. Esses processos são influenciados pela concentração das espécies, pela temperatura e pela viscosidade do meio.

Excímeros são dímeros excitados, formados pela interação entre duas moléculas idênticas. O termo "excímero" é uma contração do inglês "excited dimer". Por outro lado, exciplexos são complexos excitados resultantes da interação entre duas moléculas diferentes: uma molécula excitada (doadora (D) ou aceitadora (A) de elétrons) e uma molécula não excitada (D ou A).

A formação de estados excímeros e exciplexos pode ser verificada experimentalmente por medições do tempo de vida do estado excitado, onde a emissão dessas espécies é mais longa do que a emissão monomérica. Evidências dessas emissões também podem ser observadas no espectro de emissão de fluorescência, que é mais alargado e deslocado para comprimentos de onda maiores em comparação com o espectro de emissão monomérica⁹².

2.4.3. Processos de Transferência de Energia e Carga

2.4.3.1. *Transferência de Energia*

No processo de transferência de energia entre duas moléculas é necessário que a molécula aceitadora absorva energia nos mesmos comprimentos de onda que os da emissão da molécula doadora. Esses processos podem ser radiativos ou não radiativos⁹³.

A transferência de energia ocorre de forma radiativa quando é feita a partir da emissão de um fóton. Este fóton emitido pela molécula doadora é absorvido pela molécula aceitadora e, assim, a intensidade de emissão da molécula doadora diminui. Este processo não depende das interações entre as moléculas, mas requer a sobreposição espectral entre as bandas de absorção do aceitador e emissão do doador.

A transferência de energia de forma não radiativa ocorre a partir de interações entre a molécula doadora e aceitadora e são chamadas de mecanismo de Förster e mecanismo de Dexter.

O mecanismo de Förster origina-se de uma interação dipolo-dipolo entre as moléculas, e é inversamente proporcional a distância entre as moléculas. A eficiência do mecanismo de FRET (η) pode ser calculada pela equação 4:

$$\eta = \frac{1}{1 + \left(\frac{r}{R_0}\right)^6} \quad (4)$$

onde r é a distância entre o par doador e aceitador e R_0 é o chamado raio de Foster, definido como a distância entre o par doador e aceitador em que a eficiência de transferência é igual a 50%. O raio de Forster pode ser calculado através da equação 5:

$$R_0^6 = \frac{9\Phi_{PL}k^2}{128\pi^5n^4}J \quad (5)$$

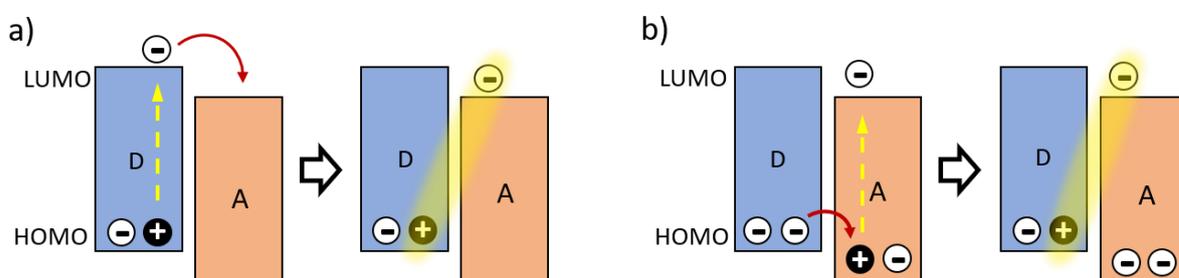
onde Φ_{PL} é o rendimento quântico de emissão; $0 \leq k^2 \leq 4$ é o fator de orientação de dipolo; n é o índice de refração e J é a integral em função do comprimento de onda relacionado a sobreposição espectral da PL normalizada do doador e a absorção do aceitador⁹⁴. Como os espectros de absorção e emissão são sobrepostos, as transições vibrônicas do doador possuem a mesma energia correspondente as transições vibrônicas do aceitador. Estas transições são acopladas, ou seja, entram em ressonância, resultando em uma transferência de energia entre as moléculas D e A. Esse mecanismo é conhecido como FRET (*Förster Resonance Energy Transfer*). Já o mecanismo de Dexter torna-se efetivo para distâncias menores, em torno de 1 nm. Esse processo de transferência de energia é associado à troca de dois elétrons entre as moléculas D e A, o qual é governado por interações eletrostáticas.

2.4.3.2. Transferência de Carga

A transferência de carga entre duas moléculas está ilustrada na figura 17 e pode acontecer de duas maneiras: (1) quando o aceitador é deficiente de elétrons e a molécula excitada foi a molécula doadora de elétrons (D) [Fig. 17a] e (2) quando o doador é rico em elétrons e o cromóforo excitado foi o da molécula aceitadora (A)

[Fig. 17b]. Se houver uma interação forte entre o par doador-aceitador, o estado de transferência de carga (*CT-State* ou exciplex) é formado. A figura 17a mostra a condição almejada para ocorrer a formação do *CT-State* onde um elétron é doado para o aceitador. Contudo, é importante notar que na figura 17b também é formada uma condição de *CT-State*. Mas, neste caso, um buraco é doado ao material doador. Ambos os casos são necessários para aplicações em OSCs^{93,95}. Neste trabalho, a situação desejada é a apresentada na figura 17a.

Figura 17 - Representação da transferência de carga nos casos em que: a) o aceitador (A) é deficiente em elétrons e b) o doador (D) é rico em elétrons.



Fonte: Elaborado pelo autor

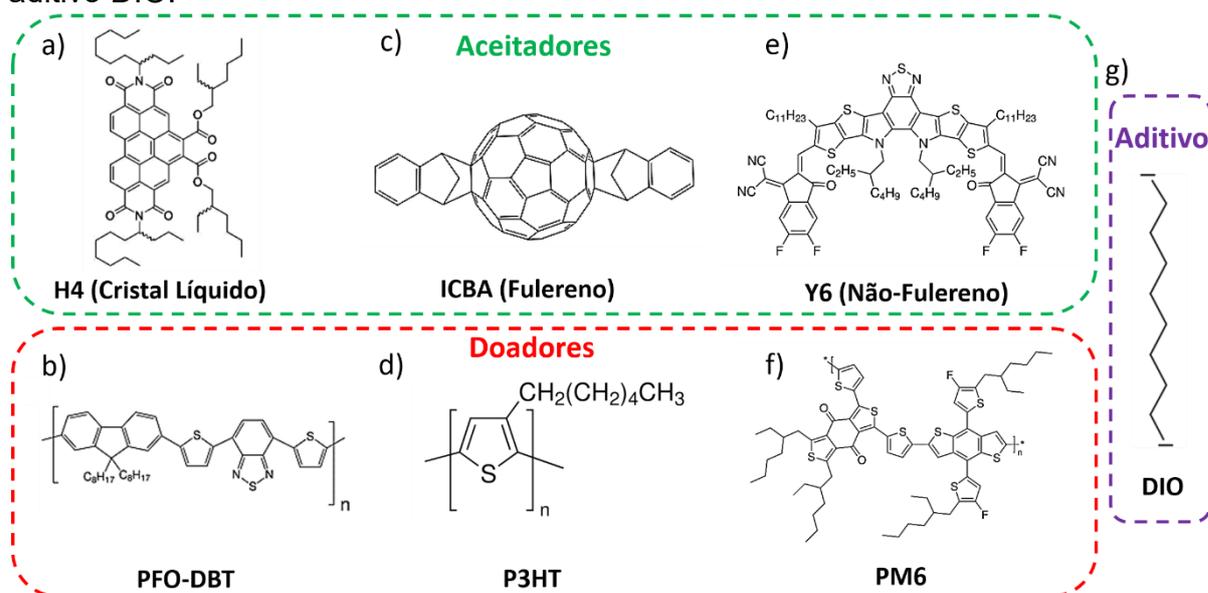
Se os *CT-States* estão acoplados radiativamente ao estado fundamental, eles podem ser observados usando técnicas de fotoluminescência (PL) em regime estacionário e resolvidas no tempo. Os *CT-States* emissivos são observados através do aparecimento de uma banda de PL ampla e deslocada para o vermelho, com um longo tempo de vida radiativo, que ocorre apenas na mistura e não pode ser atribuída à PL de nenhum dos componentes individuais. Portanto, uma análise detalhada da absorção no estado fundamental e da PL de misturas doadoras:aceitadoras permite a identificação do *CT-state*⁹⁵.

3. MATERIAIS

O CL_{Col} utilizado neste trabalho foi sintetizado pelo grupo do Dr. Harald Bock, pertencente ao Centro de Pesquisa Paul-Pascal, CRPP, Universidade de Bordeaux, na França, através da colaboração estabelecida pelo projeto CAPES-COFECUB (projeto Ph-C 803–14). O Dr. Harald Bock é especialista na síntese de moléculas discóticas desenhadas para formar fases colunares com propriedades eletrônicas específicas^{96,97}.

O composto líquido-cristalino estudado é nomeado de H4 e é baseado no centro benzo[ghi]perileno-diimida-diéster. Este composto apresenta mesofase colunar hexagonal (Col_h) desde à temperatura ambiente até 148 °C, ideal para aplicações em optoeletrônica. Além disso, apresenta excelentes propriedades ópticas, eficiente transporte de carga e facilidade de processamento por solução. Os valores de HOMO e LUMO do H4 foram determinados experimentalmente por voltametria cíclica e são de -6,56 eV e -3,73 eV, respectivamente. A figura 18a apresenta a estrutura química da molécula de H4. A síntese química do H4 pode ser encontrada na literatura⁹⁸.

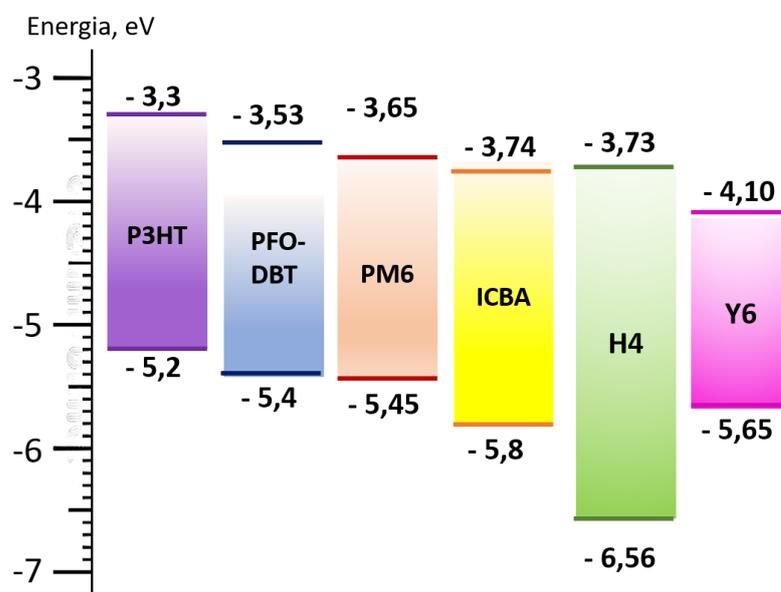
Figura 18 - Estrutura molecular a) do composto líquido-cristalino benzo[ghi]perileno-diimida-diéster, denominado de H4, do b) polímero PFO-DBT, do c) fulereno ICBA, d) do polímero P3HT, e) do aceitador não-fulereno Y6, f) do polímero PM6 e g) do aditivo DIO.



Fonte: Elaborado pelo autor

O CL H4 já foi estudado durante o doutorado da Prof^a. Dr^a. Juliana Eccher⁹⁹, onde o alinhamento homeotrópico foi obtido em uma estrutura de dispositivo do tipo OLED (ITO/PEDOT:PSS/H4/Ca/Al). Após o alinhamento, a mobilidade de carga do dispositivo aumentou cinco ordens de grandeza, a densidade de corrente aumentou quatro ordens e a luminância do dispositivo também aumentou drasticamente. Além disso, após o alinhamento homeotrópico do H4 a tensão de operação do dispositivo diminuiu de 15 para 3,5 V¹⁹. A partir deste estudo, duas condições para o alinhamento homeotrópico do H4 se mostraram necessárias: o confinamento do filme entre duas superfícies e a aplicação de temperatura ($\sim 30^{\circ}\text{C}$ abaixo da $T_{\text{Col-Iso}}$) a fim de reduzir a viscosidade da mesofase e permitir a reorientação das moléculas. Vários trabalhos do grupo de pesquisa já foram publicados com a aplicação do CL H4 em OLEDs^{19,100,101} e em transistor⁸². Contudo, este é o primeiro trabalho aplicando o CL H4 em células solares. Em um trabalho anterior utilizando o CL H4 foi observado que ao depositar o material em filme, ocorre a formação de excímeros. Esta formação de excímeros aumenta o tempo de vida do estado excitado¹⁰¹.

Figura 19 - Diagrama de energia com valores de HOMO e LUMO dos materiais semicondutores utilizados.



Fonte: Elaborado pelo autor

O presente trabalho propõe investigar o potencial de aplicação do CL_{Col} H4 derivado do centro perileno diimida em OSCs como: A) aceitador de elétrons em uma célula solar livre de fulereno e como B) camada interfacial do cátodo (CIL). Na etapa A, serão caracterizadas blendas com diferentes proporções do CL H4 atuando como material aceitador de elétrons juntamente com o polímero PFO-DBT [Fig. 18b] atuando como material doador de elétrons. Além disso, pretende-se estudar a influência do aditivo DIO [Fig. 18g] na morfologia da blenda binária PFO-DBT:H4. O polímero PFO-DBT foi adquirido comercialmente e possui caráter doador com níveis de energia HOMO e LUMO de -5,4 eV e -3,53 eV, respectivamente. Os níveis de HOMO e LUMO foram obtidos do fabricante, o qual os determinou experimentalmente por voltametria cíclica. O polímero PFO-DBT foi escolhido para atuar junto ao H4 por possuírem níveis de energia e espectros de absorção complementares. Tanto o polímero doador PFO-DBT quanto o aditivo de solvente DIO, utilizados em células solares orgânicas foram adquiridos comercialmente na Sigma-Aldrich. Na etapa B, o CL H4 será utilizado como camada interfacial do cátodo a fim de explorar o caráter transportador de elétrons da molécula, bem como seu baixo valor de LUMO, necessário para bloquear buracos. Para este estudo, será utilizada a camada ativa já conhecida formada pelo material doador P3HT (*Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)*) [Fig. 18d] e pelo material aceitador fulereno ICBA (*Indene-C60 Bisadduct*)¹⁰² [Fig. 18c]. Os respectivos níveis de HOMO e LUMO destes materiais foram obtidos na literatura¹⁰³ e estão apresentados na figura 19 juntamente com os valores de HOMO e LUMO de todos os materiais utilizados neste trabalho. Os materiais para compor a blenda P3HT:ICBA foram adquiridos comercialmente na Sigma-Aldrich

O H4 como CIL também será estudado em uma célula solar livre de fulereno baseada na camada ativa PM6:Y6. A estrutura molecular dos materiais está representada nas figuras 18e,f e os respectivos níveis de energia são encontrados na figura 19.

4. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

4.1. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*) foi utilizada para determinar a temperatura de transição de fase do CL_{Col} H4 puro e nas blendas PFO-DBT:H4. A quantidade de energia absorvida e liberada pelas amostras nas transições de fase também é obtida por esta análise.

O equipamento consiste em um calorímetro no qual a amostra é aquecida e resfriada a uma taxa pré-determinada através de um sistema de controle de temperatura. Ao mudar de fase, a amostra absorve ou libera energia e estas variações são captadas pelo equipamento como variações no fluxo de calor e, por fim, graficadas em função da temperatura. A diferença de energia absorvida ou liberada em uma transição de fase é calculada em relação a um material de referência submetido às mesmas condições. Os gráficos de fluxo de calor versus temperatura são chamados de termogramas, onde os picos de fluxo de calor representam a ocorrência das transições de fase e a área destes picos pode ser entendida como a entalpia necessária para que a transição ocorra.

O equipamento utilizado foi um TA módulo Q2000. Para os ciclos de aquecimento e resfriamento foi utilizada uma taxa de 10 °C/min. O alumínio foi o material utilizado como referência. O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos coordenado pelo Prof. Hugo Gallardo do Departamento de Química da UFSC.

4.2. MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA (MOLP)

As imagens das texturas ópticas foram capturadas por uma câmera Olympus U-TV0.63XC acoplada a um microscópio óptico de luz polarizada Olympus BH53. Para controlar a temperatura das amostras e aquecer os filmes até o estado líquido isotrópico foi utilizado uma placa de aquecimento Mettler Toledo FP82HT *Hot Stage*. Os equipamentos utilizados pertencem ao Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos coordenado pelo Prof. Hugo Gallardo do departamento de química da UFSC.

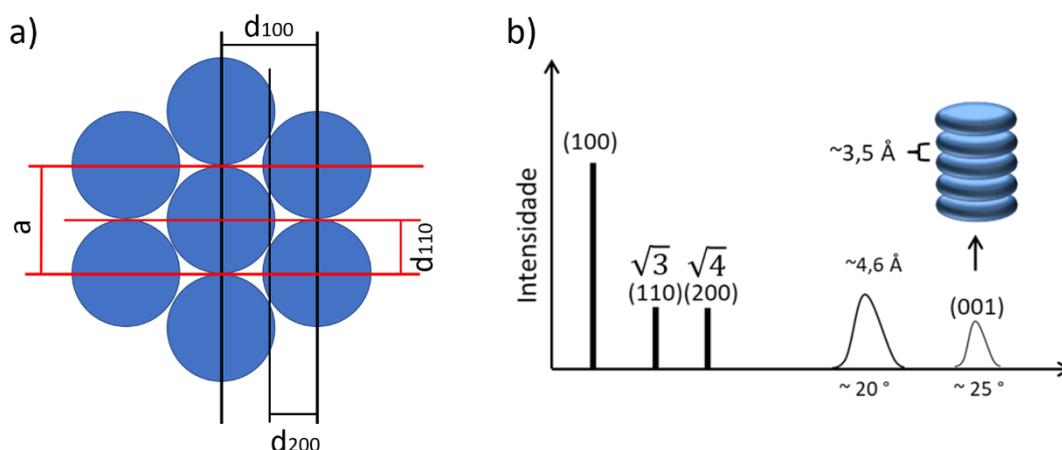
4.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A técnica de DRX é utilizada para confirmar a organização estrutural das mesofases dos CLs. Através da lei de Bragg ($2d\sin\theta = n\lambda$) são extraídas informações que permitem calcular os espaçamentos d característicos da rede do material, onde λ é o comprimento de onda do feixe da radiação incidente, θ é o ângulo de difração no qual o feixe difratado é coletado e n é um número inteiro de comprimentos de onda.

Nos CLs com mesofase Col_h, o difratograma de raios X possui um pico intenso (100) na região de baixos ângulos ($2\theta < 10^\circ$), seguido de outros picos de menor intensidade (110 e 200). A razão do espaçamento correspondente ao pico com reflexão (100) pelos outros picos com reflexão (110) e (200) são iguais a $\sqrt{3}$ e $\sqrt{4}$, respectivamente. O aparecimento do pico (110) é uma assinatura do arranjo hexagonal da mesofase colunar. Cada mesofase possui um perfil de difratograma específico. Por exemplo, para a mesofase colunar hexagonal podem aparecer picos correspondentes as reflexões (100), (110), (200), (210), (300), cuja razão do espaçamento medido obedece a relação $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}:\sqrt{9}$ em relação ao primeiro pico, respectivamente. A quantidade de reflexões indexadas depende do grau de ordenamento da mesofase. Quanto mais ordenada, mais reflexões são observadas. No difratograma, picos intensos e estreitos indicam periodicidade no empacotamento molecular.

Além disso, é comum para CL_{Col_s} o aparecimento de uma reflexão larga em torno de $2\theta \sim 20^\circ$. Esta reflexão está relacionada às distâncias laterais de curto alcance entre as moléculas de colunas vizinhas (intercolunar), as quais correspondem a uma distância média de aproximadamente 4,6 Å, associadas à ordem *liquid-like* entre as cadeias periféricas. Outra reflexão que pode aparecer é a reflexão (001), conhecida como π -stacking. Ela está associada a periodicidade no empacotamento das moléculas dentro de uma mesma coluna (intracolunar) e corresponde a distância média de aproximadamente 3,5 Å. As figuras 20a,b ilustram a representação de cada distância de Bragg na mesofase Col_h e o respectivo difratograma de raios X.

Figura 20 - a) Esquema na visão superior de um CL com mesofase Col_h e as respectivas distâncias de Bragg; b) representação do difratograma de raios X para um CL com mesofase Col_h. Imagem retirada da ref. ⁸⁶.



Fonte: Elaborado pelo autor

O parâmetro de rede (a) da ordem hexagonal, observado na Figura 20a, pode ser calculado a partir das reflexões pela Eq. 6, com n sendo o número de reflexões observadas.

$$a = \frac{2}{n\sqrt{3}} (d_{100} + \sqrt{3}d_{110} + 2d_{200} + \dots) \quad (6)$$

O DRX utilizado neste trabalho é da Panalytical, modelo Xpert PRO MPD (*Multi-Purpose Diffractometer*) que inclui um detector do modelo X'celerator. O tubo de raios X é de radiação de Cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), cuja potência é de 1,2 kW, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Este equipamento pertence ao laboratório multiusuário do Departamento de Física da UFSC. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente em amostras espessas depositadas pela técnica de *drop cast* e em filmes finos depositados por *spin-coat*.

4.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS

Para realizar as medidas de espectroscopia UV-vis foi utilizado um espectrofotômetro da marca Ocean Optics composto de um detector modelo USB4000. A fonte de luz utilizada foi da Ocean Optics, modelo DH-2000, a qual contém todo o espectro do UV-vis (200 nm – 1100 nm). O porta amostra utilizado

permite que as medidas sejam realizadas tanto em solução quanto no estado sólido (filme). Durante a realização das medidas são utilizadas fibras ópticas com diâmetro de 50 μm .

O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) do Departamento de Física da UFSC.

4.5. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA ESTACIONÁRIA

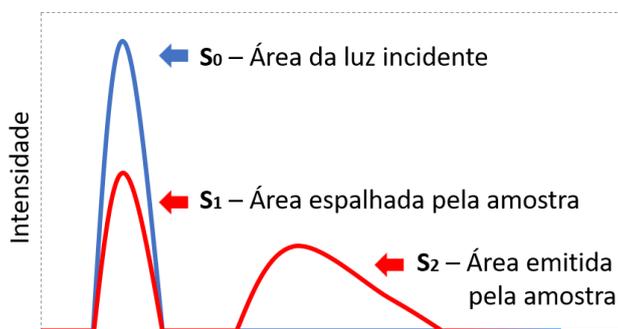
As medidas de fotoluminescência foram realizadas a temperatura ambiente utilizando um fluorímetro do modelo F-7000 da Hitachi, instalado na infraestrutura do LOOSA. As medidas foram realizadas em solução e em filmes produzidos pela técnica de *spin-coat*.

O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos coordenado pelo Prof. Hugo Gallardo do departamento de química da UFSC.

4.6. RENDIMENTO QUÂNTICO ABSOLUTO DE EMISSÃO

O rendimento quântico absoluto de emissão (PLQY – *Photoluminescence Quantum Yields*) é uma técnica que permite a obtenção direta das eficiências de emissão através do uso de uma esfera integradora, seja para a obtenção da Eficiência Quântica Interna (IQE), que é a razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos ou para a obtenção da Eficiência Quântica Externa (EQE), que é a razão entre os fótons emitidos pelo número de fótons incidentes na amostra.

Figura 21 - Espectros de excitação e emissão dos fótons incidentes (azul) e espalhados (vermelho).



Fonte: Elaborado pelo autor

A esfera integradora é acoplada a uma fonte de luz e um detector. Para realizar a medida, inicialmente é colocado uma amostra de referência, tal como o substrato limpo no caso das medidas no estado sólido, ou uma cubeta contendo o solvente utilizado no caso de medidas em solução. A medida de referência gera um espectro da luz incidente que é detectado pelo equipamento (fótons não absorvidos pela amostra de referência), chamado de S₀ [Fig. 21]. Este é tomado como base. Em seguida a amostra é colocada contendo o material para medida. A resposta desta amostra gera um espectro com duas bandas. A primeira (S₁) corresponde a luz que não foi absorvida pela amostra e a segunda, em comprimentos de onda maiores, é a emissão do material (S₂). A partir da área destes picos é possível calcular a IQE e a EQE através das equações 7 e 8, respectivamente¹⁰⁴:

$$IQE = \frac{S_2}{S_0 - S_1} \times 100 \quad (7)$$

$$EQE = \frac{S_2}{S_0} \times 100 \quad (8)$$

O equipamento utilizado é um espectrofotômetro de rendimento quântico absoluto da Hamamatsu Photonics modelo C9920-02G, 03G. O equipamento possui uma fonte de luz de xenônio de 150 W com comprimento de onda de excitação que varia de 350-950 nm. As medidas foram realizadas em solução e em filmes produzidos pela técnica de *spin-coat*. Para as medidas em solução, a concentração

foi controlada mantendo um limite máximo de intensidade de absorção de 0,1. Tais cuidados são tomados a fim de evitar possíveis efeitos de reabsorção por efeito de filtro interno. Estes equipamentos fazem parte da infraestrutura multiusuária do Departamento de Física da UFSC.

4.7. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A técnica de AFM (*Atomic Force Microscope*) permite o mapeamento de superfícies em escala nanométrica e é utilizada para determinação da morfologia de filmes finos. O equipamento varre o filme gerando uma imagem que é resposta das forças de atração e repulsão entre a amostra e a ponteira presa na extremidade do equipamento (*cantiléver*).

O modo de operação utilizado neste trabalho foi o de contato intermitente (*tapping mode*). Este modo de operação é utilizado para materiais macios, como polímeros e CLs. Neste modo, a alavanca vibra próximo a sua frequência de ressonância com uma amplitude de oscilação do cantiléver entre 20 e 100 nm, mas somente bate na amostra por um período breve de tempo. A vantagem desse modo é permitir a formação de imagens em grandes áreas e ao mesmo tempo eliminar a influência das forças laterais que podem deformar a amostra¹⁰⁵.

O equipamento utilizado é da marca Nanosurf, modelo EasyScan 2 FlexAFM. Para a realização das medidas foi utilizada a ponta TAP150AI-G e TAP190AI-G (pontas de alumínio com frequências de 150 e 190 kHz). Os parâmetros como rugosidade média de superfície (RMS) e espessura dos filmes finos foram obtidos a partir do tratamento dos dados de AFM pelo software WSxM v5.0 Develop 9.4. Para a obtenção da espessura, um risco é feito com uma agulha na amostra e uma imagem do degrau existente na região com e sem material é obtida. O AFM faz parte da infraestrutura do LOOSA.

4.8. SIMULADOR SOLAR

O simulador solar é um equipamento que simula o espectro solar. Ao irradiar a luz simulada sob a amostra é possível medir o efeito fotovoltaico de geração de carga através da obtenção de curvas de densidade de corrente \times tensão [Fig. 11].

Estas curvas trazem as informações do V_{oc} , J_{sc} e FF que são utilizadas para calcular a eficiência de geração de carga em um dispositivo fotovoltaico.

O simulador utilizado é da marca ScienceTech modelo SF300A equipado com uma lâmpada de xenônio de 300 W e filtro 1.5AM. As medidas elétricas foram feitas utilizando uma fonte de tensão Keithley SourceMeter 2400. O simulador foi calibrado na medida de um 1 sol ($100\text{mW}/\text{cm}^2$) através de uma célula solar comercial de silício com eficiência já conhecida. O simulador solar faz parte da infraestrutura do LOOSA.

5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Esta seção aborda detalhes acerca dos procedimentos experimentais utilizados para a preparação das amostras, realização das medidas em solução e em filmes finos e, por fim, para a preparação dos dispositivos fotovoltaicos.

5.1. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

Para as medidas de absorção, fluorescência e rendimento quântico foram preparadas soluções estoque do H4 e do PFO-DBT em tolueno e em clorobenzeno na concentração de 1 mg/ml. Os dois solventes foram utilizados a critério de comparação.

Absorção e Fluorescência: foram retiradas alíquotas das soluções estoque e adicionadas em 2 mL de solvente nas proporções de 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1 e 6:1 v/v de PFO-DBT:H4. Inicialmente foi colocada uma alíquota de 2 μ L de H4 com 2 μ L de PFO-DBT em 2mL de solvente para formar a proporção 1:1. Em seguida foi adicionado PFO-DBT para formar as outras proporções.

Rendimento quântico: as soluções estoque foram adicionadas em 2 mL de solvente até a solução final obter intensidade de absorção de 0,1. É necessário que a intensidade de absorção da solução seja menor que 0,1 para evitar a reabsorção por efeito de filtro interno.

5.2. PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS

A preparação dos filmes finos foi feita em substratos de vidro de 1,25 cm \times 1,50 cm. Inicialmente foi feita a limpeza dos substratos, o preparo das soluções e em seguida a deposição usando a técnica de *spin-coat*.

Limpeza dos Substratos

Os substratos de vidro foram submetidos a um processo de limpeza em 4 etapas: 1) as lâminas foram lavadas manualmente com detergente e água; 2) posteriormente foram mantidas por 24 minutos em ultrassom de banho em água

milli-Q, 3) 24 minutos em acetona e 3) 24 minutos em isopropanol. Por fim, as lâminas foram secadas com jato de gás N₂.

O ultrassom utilizado é da marca Unique, com frequências de até 40 kHz, modelo USC1400. Este equipamento está disponível no LOOSA.

Preparo das Soluções

Para o estudo da blenda binária PFO-DBT:H4, as misturas foram feitas com alíquotas das soluções de cada material (v/v) nas proporções de 2:1, 1:1, 1:2 e 1:4. As concentrações de cada solução foram de 10 mg/ml em tolueno e também em clorobenzeno.

Para os estudos com o aditivo DIO foram preparadas soluções de H4 na concentração de 10 mg/ml. A solução foi mantida sob agitação magnética por 12 horas e, em seguida, diferentes concentrações do aditivo (v/v) foram adicionadas. Os filmes foram produzidos a partir de soluções em tolueno e também em clorobenzeno para comparação. Para os testes do DIO com a mistura 1:2 de PFO-DBT:H4 as soluções foram preparadas como já mencionado e o aditivo foi adicionado depois das 12 horas de agitação. Também foram feitos testes adicionando DIO na solução antes da agitação.

Deposição dos Filme

Filmes espessos das misturas PFO-DBT:H4 foram produzidos pela técnica de *drop cast*. Estes filmes foram produzidos a fim de se obter melhores resultados de DSC, DRX e MOLP. Essa técnica consiste na deposição da solução dos materiais em um substrato de vidro estático. Os filmes espessos foram produzidos depositando-se 100 µL de solução em cada substrato de vidro.

Os filmes finos foram depositados pela técnica de *spin-coat*. Antes da deposição dos filmes foi realizado o procedimento de limpeza dos substratos. A técnica de *spin-coat* consiste na formação de uma camada fina (da ordem de nanômetros) do material sobre o substrato. A solução é depositada sobre um substrato que gira em relação a um eixo, resultando em um filme fino e uniforme. A espessura do filme depende de fatores como viscosidade e concentração da solução, velocidade de rotação e tempo de deposição. Os filmes finos foram

produzidos utilizando 100 μL de solução para cada filme. A configuração do equipamento foi de 2000 rpm durante 30 s.

Os filmes das misturas PFO-DBT:H4 e os filmes dos testes de H4 com DIO foram depositados sobre vidro. Enquanto as deposições usando tolueno foram feitas em atmosfera ambiente, as deposições usando clorobenzeno como solvente foram feitas em atmosfera controlada de N_2 . Para os testes do DIO na blenda PFO-DBT:H4, a proporção 1:2 foi selecionada usando clorobenzeno como solvente. Ainda, a deposição ocorreu usando vidro/PEDOT:PSS como substrato e atmosfera controlada de N_2 , uma vez que são estas as condições para a produção do dispositivo. Após as deposições, os filmes foram levados a uma placa de aquecimento a 100 °C por 15 minutos para remoção total do solvente.

O *spin-coater* utilizado neste trabalho é da marca CHEMAT Technology, modelo SM-100. A placa de aquecimento é da KASVI, modelo K40-1820H. Ambos pertencentes ao LOOSA.

5.3. ALINHAMENTO HOMEOTRÓPICO

O alinhamento homeotrópico dos filmes finos foi realizado para os filmes do CL H4 e também para os filmes com as diferentes proporções de PFO-DBT:H4. O alinhamento foi realizado utilizando o polímero PMMA como camada sacrificial de confinamento, a qual foi depositada por *spin-coat* no topo dos filmes. Para a deposição do PMMA utilizou-se a concentração de 60 mg/mL em acetonitrila e as configurações de deposição de 3000 rpm por 30 s. Em cada filme foi depositado 120 μL da solução de PMMA. O solvente utilizado para diluir o PMMA foi a acetonitrila, já que o CL H4 não apresenta solubilidade neste solvente. Esta metodologia de usar uma camada sacrificial como camada confinante para o CL foi baseada na literatura¹⁰⁶, e vem sendo usada com sucesso no grupo de pesquisa¹⁰⁷. Além do confinamento, o alinhamento homeotrópico do CL é induzido aplicando temperatura na amostra. No caso do CL H4, a temperatura utilizada é de 120°C (abaixo da temperatura de transição para a fase isotrópica, 148°C) durante 30 minutos. Ao confinar o CL e aplicar temperatura, a viscosidade da mesofase colunar diminui, ou seja, as moléculas ganham fluidez e começam a se reorganizar na orientação *face-on* a partir das interfaces com o vidro e com o PMMA, atingindo posteriormente todo

o volume da amostra. Isso ocorre até que a transição orientacional esteja completa e todo o filme esteja alinhado. O alinhamento homeotrópico em um primeiro momento é verificado pelo MOLP. O filme é observado entre os polarizadores cruzados e um campo de visão totalmente escuro indica a ocorrência do alinhamento, uma vez que na orientação *face-on* dos discos, o eixo colunar coincide com um dos eixos ópticos e a luz que passa pela amostra é extinguida.

O filme de H4 também foi alinhado na estrutura de dispositivo. Neste caso, o material confinante é o eletrodo metálico evaporado termicamente. Os testes de alinhamento no dispositivo foram feitos variando o tempo do tratamento térmico do dispositivo desde 1 até 60 minutos. A temperatura utilizada para os dispositivos também foi de 120°C.

5.4. PREPARAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

Diferentes estruturas e métodos foram utilizados na construção dos dispositivos. Abaixo são descritos os métodos utilizados em cada estrutura de dispositivo bem como os detalhes utilizados em cada método.

Decapagem do ITO

O eletrodo transparente utilizado nas células solares é o óxido de índio dopado com estanho (ITO). Este eletrodo é muito utilizado na produção de dispositivos por seus elevados valores de transmitância na região do espectro visível (90%) e alta condutividade ($\sim 7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)¹⁰⁸.

Método A – Pasta de Zinco

As lâminas de ITO utilizadas apresentam resistência de 4–8 Ω/m^2 . Estas lâminas foram cortadas nas dimensões de 1,5 cm × 1,25 cm. Para obter a área ativa do tamanho desejado, o filme de ITO foi removido em algumas regiões da lâmina através do método de decapagem usando uma pasta de zinco e ácido clorídrico. Para a decapagem, uma fita isolante de 3 mm de largura foi colada em cima do filme de ITO com o intuito de proteger a área referente ao eletrodo. Em seguida, uma

pasta de zinco composta de zinco em pó e água Milli-Q foi preparada. As lâminas foram recobertas com a pasta e levadas a estufa para secar na temperatura de 80 °C. Após a secagem da pasta de zinco, as lâminas foram mergulhadas em 3 soluções diferentes, são elas:

- (i) 23 mL de ácido clorídrico concentrado e 10 mL de água Milli-Q. Na proporção de 7:3 (HCl:H₂O);
- (ii) 10 mL de ácido clorídrico concentrado e 10 mL de água Milli-Q. Na proporção de 1:1 (HCl:H₂O);
- (iii) Água Milli-Q.

A reação do ácido clorídrico com o zinco forma cloreto de zinco. Em seguida, o cloreto de zinco reage com o ITO que está desprotegido ocorrendo o processo chamado de decapagem. Após passar pelos três banhos, a fita isolante é então removida e os eletrodos de ITO estão decapados.

Método B - Fotolitografia

O outro método de decapagem utilizado é chamado de fotolitografia. Os substratos de ITO utilizados apresentam resistência de 8–12 Ω/m^2 e foram cortados nas dimensões de 15 mm × 21 mm. As lâminas já cortadas foram lavadas com detergente comum e água corrente. Em seguida, foram submetidas a banhos ultrassônicos sequenciais de 15 minutos cada, utilizando detergente Extran® MA 02, água Milli-Q e álcool isopropílico.

Nos substratos limpos foi depositado um fotorresiste positivo AZ 1512 pela técnica de *spin coat* a 2000rpm por 20s. Finalmente, os filmes foram passados por um tratamento térmico a 120°C por 6 minutos para eliminar o solvente presente na amostra.

Na etapa seguinte, os substratos foram cobertos por uma máscara com o formato desejado do ITO e submetidos a irradiação de um simulador solar por 4 minutos. Após essa exposição, o fotorresiste foi revelado por meio de um enxágue em uma solução reveladora denominada Developer AZ 300 MIF. O enxágue é feito até que o fotorresiste presente fora da região desejada para o ITO seja removido.

Em seguida, os substratos são mergulhados em água milli-Q para retirar o excesso da solução reveladora.

Na etapa final, os filmes foram expostos ao vapor de ácido clorídrico (HCl) para remover o ITO da região de interesse. Os substratos foram lavados com acetona para remoção final do fotorresiste e em seguida submetidos ao processo de limpeza para deposição do PEDOT:PSS,

Deposição PEDOT:PSS

O PEDOT:PSS é um polímero conjugado muito utilizado como transportador e injetor de buracos em dispositivos eletrônicos orgânicos. A seguir serão apresentados os dois diferentes métodos utilizados para deposição do PEDOT:PSS

Método A

A solução de PEDOT:PSS foi deixada sob agitação magnética por 48 horas antes da deposição. Em seguida, a solução de PEDOT:PSS é diluída em H₂O milli-Q na proporção 3:5 de PEDOT:H₂O e filtrada com um filtro da marca Chromafil de PVDF com poros de diâmetro 0,45 µm e tamanho de 15 mm. Na solução filtrada foi adicionado álcool isopropílico na proporção de 1:5 de Álcool:H₂O. Em seguida foi mantido em agitação magnética (25°C) até o momento da deposição.

Nas lâminas com o ITO decapado foi realizado um tratamento com luz UV por 8 minutos. O PEDOT:PSS é então depositado por *spin coat* usando-se uma taxa de deposição de 3000 rpm por 60 s. Para cada filme foi utilizado 180 uL de PEDOT:PSS.

Após a deposição do PEDOT:PSS foi feito um tratamento térmico em 150 °C por 15 minutos. A função trabalho do PEDOT:PSS é -5.1 eV¹⁰⁹. O PEDOT:PSS utilizado neste método foi adquirido da sigma-aldrich (nº 739324) e possui concentração de 1,1% em água, pH neutro e alto grau de condutividade.

Método B

Os substratos decapados a partir do método B foram tratados com UV-Ozônio por 8 minutos. A solução de PEDOT:PSS foi filtrada com um filtro PVDF com poros de diâmetro 0,45 μm e imediatamente depositada sobre os substratos.

O PEDOT:PSS é então depositado por *spin coat* usando-se uma taxa de deposição de 3000 rpm por 60 s. Para cada filme foi utilizado 200 μL de PEDOT:PSS.

Após a deposição do PEDOT:PSS foi feito um tratamento térmico em 150 °C por 10 minutos. O PEDOT:PSS utilizado neste método é da marca Heraeus Clevis P e possui concentração de 1.3-1,7% em água e alto grau de condutividade.

Deposição da Camada Ativa

A camada ativa composta do material doador P3HT e aceitador ICBA foi depositada por *spin-coat* a partir de uma solução de 34mg/mL em ortodichlorobenzeno (o-DCB) na proporção de 1:1 massa/massa. A taxa de deposição foi de 800rpm por 60s. A adição do aditivo DIO na camada ativa foi testada sendo adicionada 12 horas antes da deposição do filme e também previamente a deposição da camada ativa.

Deposição da Camada Interfacial Líquido Cristalina

O cristal líquido H4, para ser utilizado como camada interfacial foi depositado por *spin coat* na concentração de 1 mg/mL a uma taxa de 2000rpm/30s. Os solventes utilizados foram acetato de etila e 1-butanol.

Evaporação do Eletrodo Metálico

O eletrodo de alumínio foi depositado por evaporação térmica a vácuo. O sistema consiste em um feixe de elétrons que incide no metal até atingir a temperatura de evaporação do material. Devido ao alto vácuo do sistema, da ordem

de 10^{-6} mbar, o vapor do material em alta temperatura atinge o substrato, onde o metal condensa formando um filme fino.

Método A

O material usado na evaporação para compor o eletrodo foi o alumínio, adquirido comercialmente na Sigma-Aldrich. A área ativa dos dispositivos foi de 6 mm^2 . A taxa de evaporação foi de $0,5 \text{ \AA/s}$ e a espessura final do Al foi de 100 nm .

Nesse método foi utilizada a evaporadora Thermoionics Laboratory, Inc. e-beam com pressão de trabalho de 10^{-6} mbar. Essa evaporadora é um equipamento pertencente ao laboratório de filmes finos e superfície (LFFS) presente no Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina.

Método B

O material usado na evaporação para compor o eletrodo foi a prata. A área ativa dos dispositivos foi de $4,5 \text{ mm}^2$. A taxa de evaporação para o alumínio foi de $4,0 \text{ \AA/s}$ e para a prata foi de $0,5 \text{ \AA/s}$ até atingir 20 nm e depois aumentada para $2,0 \text{ \AA/s}$ até atingir a espessura final de 80 nm .

Nesse método foi utilizada uma evaporadora presente dentro de uma glovebox da Mbraum com atmosfera de N_2 . Esses equipamentos são pertencentes ao Grupo de Polímeros Bernhard Gross presente no Instituto de Física de São Carlos na USP.

5.4.1. Dispositivos Produzidos

a) ITO/PEDOT:PSS/PFO-DBT:H4/Al

O ITO foi decapado de acordo com o Método B, tendo área ativa de $4,5 \text{ mm}^2$. O PEDOT:PSS foi depositado de acordo com o método B por *spin-coat* na configuração de $3000 \text{ rpm}/60 \text{ s}$. Em seguida os filmes de PEDOT:PSS foram colocados dentro de uma *glovebox* com atmosfera de N_2 para deposição da camada ativa. A camada ativa da mistura PFO-DBT:H4 na proporção de 1:1 massa:massa a

uma concentração de 10mg/mL em CB foi depositada por *spin-coat* na configuração de 2000rpm/30s. Por fim, uma camada de 80 nm de alumínio foi evaporada.

b) ITO/PEDOT:PSS/P3HT:ICBA/H4/Al

O ITO foi decapado de acordo com o Método A, tendo área ativa de 6mm². O PEDOT:PSS foi depositado de acordo com o método A por *spin-coat* na configuração de 3000rpm/60s. Em seguida os filmes de PEDOT:PSS foram colocados dentro de uma *glovebox* com atmosfera de N₂ para deposição da camada ativa. A camada ativa da mistura P3HT:ICBA na proporção de 1:1 massa:massa a uma concentração de 34mg/mL em o-DCB foi depositada por *spin-coat* na configuração de 800rpm/60s. O CL H4 na concentração de 1mg/mL em acetato de etila foi depositado por *spin-coat* na configuração de 2000rpm/30s. Por fim, uma camada de 80 nm de alumínio foi evaporada. Os filmes que foram alinhados foram mantidos em uma *hotplate* a 120°C por 10 e 60 minutos.

c) ITO/PEDOT:PSS/P3HT:ICBA/H4/Ag

O ITO foi decapado de acordo com o Método B, tendo área ativa de 4,5mm². O PEDOT:PSS foi depositado de acordo com o método B por *spin-coat* na configuração de 3000rpm/60s. Em seguida os filmes de PEDOT:PSS foram colocados dentro de uma *glovebox* com atmosfera de N₂ para deposição da camada ativa. A camada ativa da mistura P3HT:ICBA na proporção de 1:1 massa:massa a uma concentração de 34mg/mL em o-DCB foi depositada por *spin-coat* na configuração de 800rpm/60s. O CL H4 na concentração de 1mg/mL em acetato de etila e também em 1-butanol foi depositado por *spin coat* na configuração de 2000rpm/30s. Por fim, uma camada de 80 nm de prata foi evaporada. Os filmes que foram alinhados foram mantidos em uma *hotplate* a 120°C por 1, 5 e 10 minutos.

d) ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y6/H4/Ag

O ITO foi decapado de acordo com o Método B, tendo área ativa de 4,5mm². O PEDOT:PSS foi depositado de acordo com o método B por *spin-coat* na configuração de 3000rpm/60s. Em seguida os filmes de PEDOT:PSS foram

colocados dentro de uma *glovebox* com atmosfera de N_2 para deposição da camada ativa. A camada ativa da mistura PM6:Y6 na proporção de 1:1.2 massa:massa a uma concentração de 16 mg/mL em clorofórmio foi depositada por *spin-coat*. O CL H4 na concentração de 1mg/mL em 1-butanol foi depositado por *spin coat* na configuração de 2000rpm/30s. Por fim, uma camada de 80 nm de prata foi evaporada. Os filmes que foram alinhados foram mantidos em uma *hotplate* a 120°C por 10 minutos.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados e discussões referentes à caracterização das propriedades mesomórficas, fotofísicas, morfológicas, estruturais e elétricas do CL_{Col} H4 nas diferentes configurações que foram aplicadas nas OSCs estudadas neste trabalho. Assim, este capítulo está dividido em duas seções: 6.1) trata da investigação do CL_{Col} H4 como aceitador de elétrons na camada ativa PFO-DBT:H4 e 6.2) trata do CL_{Col} H4 como camada interfacial do cátodo (CIL) em OSCs com camadas ativas já estabelecidas na literatura.

6.1. ESTUDO DA APLICAÇÃO DO CL H4 COMO ACEITADOR DE ELÉTRONS NA BLENDAS BINÁRIA PFO-DBT:H4

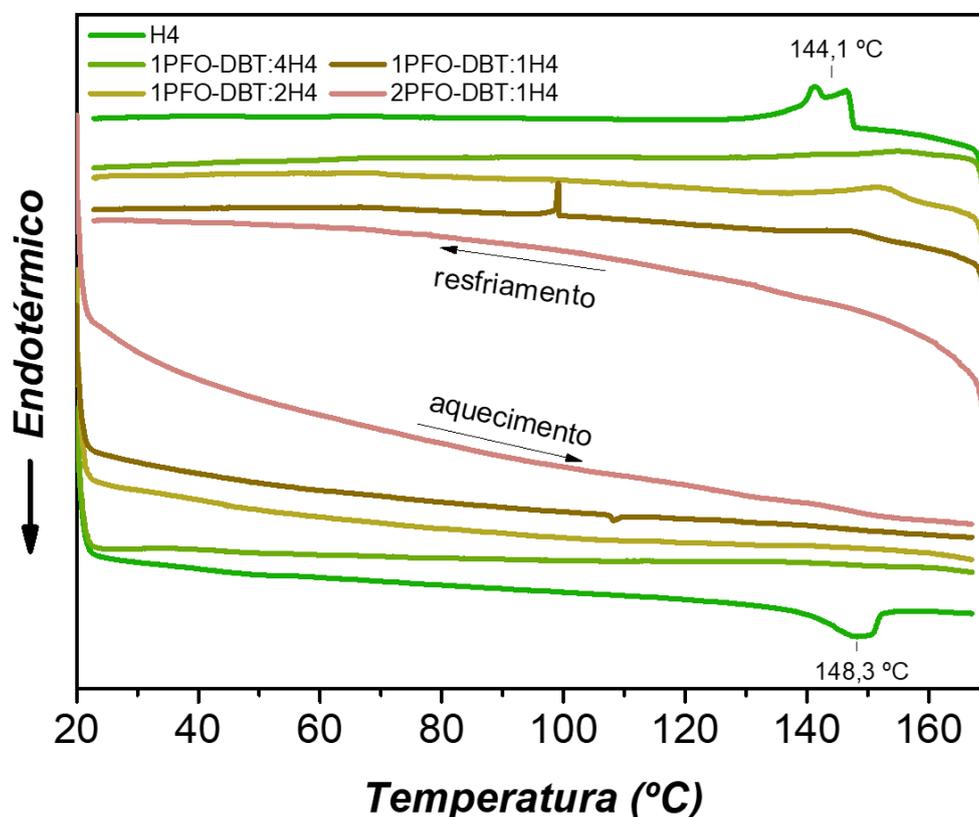
Esta seção aborda a caracterização das propriedades líquido-cristalinas, fotofísicas, morfológicas e elétricas da blendas PFO-DBT:H4 sem e com a presença do aditivo DIO para diferentes proporções dos materiais doador e aceitador de elétrons na composição da blendas. A figura 19 apresentou o diagrama de energia para os materiais estudados, do qual pode-se observar que os materiais PFO-DBT e o CL H4 possuem níveis de energia HOMO e LUMO que atendem a configuração energética desejada para aplicação como camada ativa em dispositivos do tipo OSC.

6.1.1. Caracterização das propriedades líquido-cristalinas das misturas PFO-DBT:H4

A figura 22 apresenta o termograma obtido durante o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento do CL_{Col} H4 e das misturas PFO-DBT:H4. A partir do DSC, as temperaturas de transição de fase foram identificadas. Nas etapas de aquecimento e resfriamento o composto H4 apresentou uma única transição de fase. Durante o aquecimento o pico referente a transição da mesofase colunar hexagonal (Col_h) para o estado líquido isotrópico (Iso) foi observado em torno de 148,3°C, enquanto no resfriamento a transição da fase Iso para a mesofase Col_h ocorreu em torno de 144,1°C. Durante o resfriamento das misturas PFO-DBT:H4 para as proporções 1:4, 1:2 e 1:1, a transição de fase Iso-Col ocorreu para temperaturas

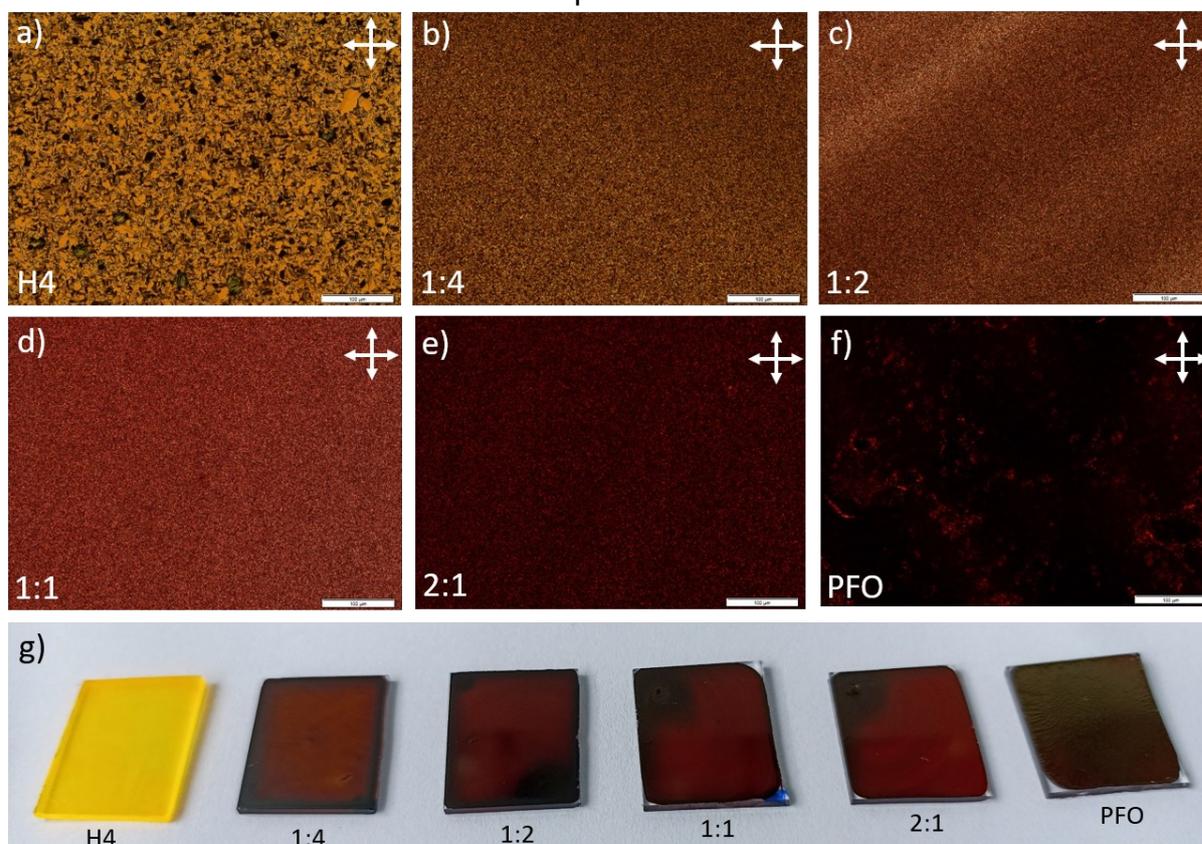
maiores do que aquela observada para o composto H4 puro, sendo que, à medida que diminui a proporção de H4 na mistura, a temperatura de transição de fase também diminui. Os valores das temperaturas de transição encontrados foram de 154,6, 152,1 e 147,3°C para as amostras nas proporções de 1:4, 1:2 e 1:1, respectivamente. Para a mistura 2:1 com maior proporção do polímero, a transição Iso-Col não foi identificada no termograma. A partir das medidas de DSC pode-se aferir que a presença do polímero nas misturas elevou a faixa de temperatura da mesofase Col_h. No ciclo de aquecimento para as amostras das misturas, a transição Col_h-Iso não foi verificada. A razão para tal pode ser o intervalo de temperatura utilizado para a medida, sendo que a temperatura máxima foi de 170°C. A proporção 1:1 de PFO-DBT:H4 apresentou um segundo pico observado tanto no aquecimento (108 °C) quanto no resfriamento (99 °C). Este pico pode estar associado com uma transição de fase devido a interação do CL com o polímero, apesar de ele ter sido observado apenas nesta proporção.

Figura 22 - Termogramas do composto H4 e das misturas PFO-DBT:H4 obtidos durante o segundo ciclo de aquecimento/resfriamento com taxa de 10 °C/min.



O comportamento mesomórfico do CL H4 e das misturas PFO-DBT:H4 também foi estudado através de MOLP. As micrografias são mostradas na figura 23. As texturas ópticas foram capturadas na temperatura ambiente após o resfriamento das amostras a partir da fase isotrópica. Para o filme do composto H4, a textura observada é característica da mesofase Col_h [Fig. 23a]. As imagens obtidas a partir dos filmes das misturas PFO-DBT:H4 [Figs. 23b-e] mostram uma diminuição no tamanho dos domínios birrefringentes em relação ao filme de H4 puro. As imagens também indicam uma boa miscibilidade entre os materiais, com a coloração das texturas tornando-se mais avermelhada à medida que aumenta a proporção de PFO-DBT na amostra. A imagem da figura 23f exibe a textura óptica observada para o filme do polímero PFO-DBT. A figura 23g mostra uma foto dos filmes utilizados para a análise de MOLP, os quais foram depositados pela técnica *drop-cast*.

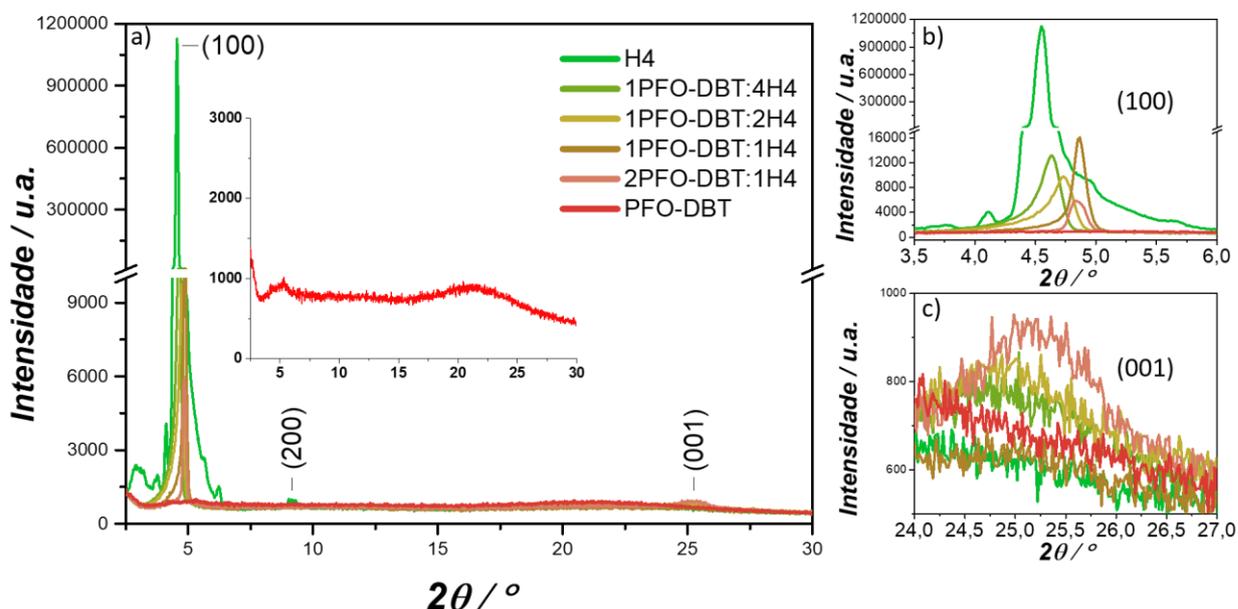
Figura 23 - Imagens de MOLP dos filmes de a) H4, das misturas de PFO-DBT:H4 b) 1:4; c) 1:2; d) 1:1; e) 2:1 e do polímero f) PFO-DBT. Os filmes foram depositados pela técnica de drop cast. As amostras foram aquecidas até o estado líquido isotrópico do CL e depois resfriadas até a temperatura ambiente para a obtenção das imagens; g) foto dos filmes. Barra de escala de 100 μm .



Os filmes *drop-cast* do CL H4 e das misturas PFO-DBT:H4 também foram caracterizados pela técnica de DRX. A figura 24a apresenta os difratogramas obtidos à temperatura ambiente após o resfriamento dos filmes a partir da fase isotrópica. Um pico intenso e estreito (100) foi observado para todas as amostras na região de baixos ângulos ($2\theta = 4,0^\circ$ - $5,0^\circ$), sendo mais intenso para o CL H4 puro. Com exceção da mistura 1:1 de PFO-DBT:H4, para as misturas 1:4, 1:2 e 2:1 à medida que diminui a proporção de H4 na mistura, a intensidade do pico (100) diminui e sua posição desloca ligeiramente para ângulos maiores (Fig. 24b), ou seja, para espaçamentos menores, sugerindo um empacotamento mais compacto para os filmes das misturas e com a miscibilidade dos dois materiais. Para o H4 puro o DRX também mostrou em $2\theta = 9,1^\circ$ a reflexão (200) de ordem secundária e intensidade mais baixa. A razão entre os espaçamentos destes dois picos $(d_{100})/(d_{200}) = 2,04$ obedece a relação 1:2 esperada para a fase colunar com arranjo hexagonal. Na região de alto ângulo, o pico largo em torno de $2\theta = 24,6^\circ$ está relacionado com a distância média de $3,5 \text{ \AA}$ entre os discos adjacentes no interior de uma coluna. O aparecimento dessa reflexão (001) (Fig. 24c) indica periodicidade no empacotamento intracolunar e está relacionado com as interações π -stacking. O aparecimento deste pico é importante para aplicações eletrônicas, uma vez que o transporte e a mobilidade de carga ao longo das colunas dependem do ordenamento molecular.

Através das reflexões obtidas nos difratogramas calculou-se o parâmetro de rede (a) da rede hexagonal. Para tal, foi utilizada a equação 6. Os espaçamentos obtidos a partir das medidas de DRX estão na Tabela 1. De acordo com a tabela, o parâmetro de rede a do CL diminui para as amostras das misturas PFO-DBT:H4, indicando um empacotamento mais compacto. O difratograma do polímero PFO-DBT, em destaque na figura 24a, apresenta um pico largo em baixo ângulo, característico do espaçamento entre as cadeias principais do polímero ($\sim 13 \text{ \AA}$)¹¹⁰.

Figura 24 - a) Difratogramas de raios X dos filmes de H4, PFO-DBT e das misturas PFO-DBT:H4. Gráfico inserido: Difratograma de raios X do polímero PFO-DBT; b) Região de baixo ângulo enfatizando o pico (100); c) Região de alto ângulo enfatizando a reflexão (001) correspondente à distância π - π stacking. Os filmes foram depositados pela técnica de drop-cast.



O pico 100 para a amostra 1:1 apresenta maior intensidade em comparação ao pico 100 das outras proporções de polímero:CL. Isto pode estar relacionado a uma mesofase colunar mais ordenada, concordando com a transição de fase adicional observada no DSC também para esta amostra. Ainda, vale enfatizar que a intensidade do pico 100 também é influenciada pela espessura da amostra e no caso de filmes *drop-cast* não há controle da morfologia e da espessura.

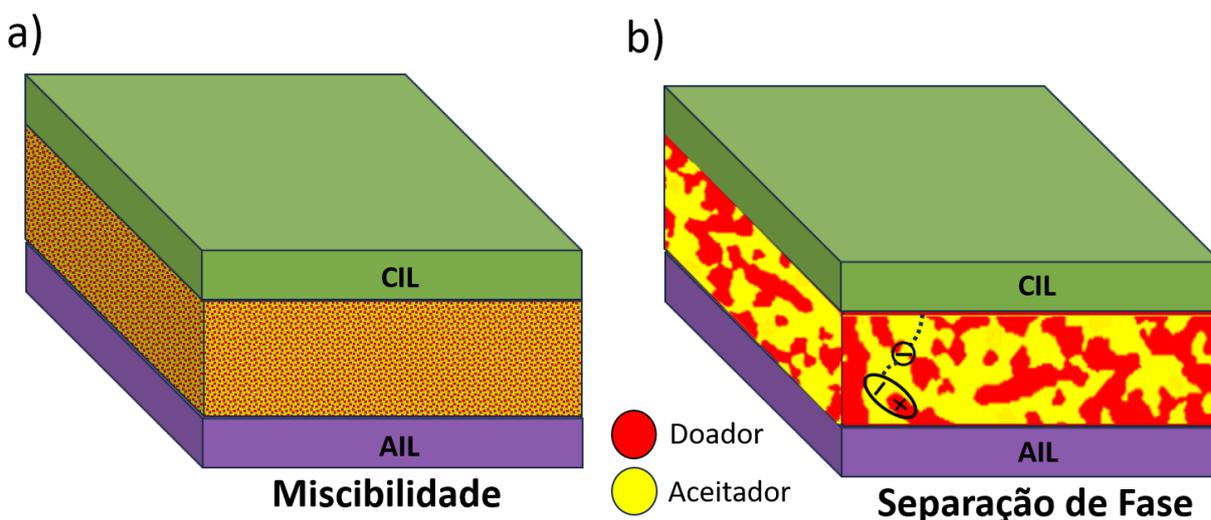
Tabela 1 - Valores dos espaçamentos obtidos a partir das reflexões observadas nos difratogramas de raios X dos filmes drop-cast de H4, PFO-DBT e das misturas PFO-DBT:H4. a: parâmetro de rede da rede hexagonal. Todos os valores estão com a unidade em Angstrom (Å).

(hkl)	H4	1:4	1:2	1:1	2:1	PFO-DBT
(100)	19,34	19,02	18,58	18,07	18,21	-
(200)	9,66	-	-	-	-	-
(001)	-	3,55	3,55	3,56	3,54	-
<i>a</i>	22,36	22,00	21,53	20,94	21,09	-

De maneira geral, a caracterização através de DSC, MOLP e DRX indica que há uma miscibilidade homogênea entre os dois materiais [Fig. 25a], com as misturas

deles preservando as propriedades líquido-cristalinas. Contudo, para a aplicação em uma OSC do tipo BHJ a presença de algum grau de separação de fase entre os materiais é necessária [Fig. 25b]. Esta separação de fase permite que os buracos/elétrons livres gerados a partir da dissociação do éxciton sejam transportados pelo material doador/aceitador até as respectivas camadas interfaciais ou eletrodos (ânodo/cátodo). Nesse contexto, o aditivo de solvente DIO foi adicionado junto aos materiais a fim de induzir a separação de fase desejada. Estes resultados estão apresentados na seção 6.1.6.

Figura 25 - Representação da mistura dos materiais doador e aceitador dentro de uma estrutura de OSC quando os materiais apresentam a) miscibilidade e b) separação de fase. Na separação de fase as cargas geradas a partir do éxciton dissociado conseguem ser coletadas nas respectivas camadas interfaciais ou eletrodos.



Fonte: Elaborado pelo autor

6.1.2. Alinhamento homeotrópico nos filmes de PFO-DBT:H4

Uma das principais vantagens no uso de CLs é a possibilidade de controlar a orientação das moléculas em relação à superfície e, assim, otimizar as propriedades eletro-ópticas para as mais diversas aplicações. No caso de CLs termotrópicos discóticos, o alinhamento homeotrópico (orientação *face-on*) pode ser induzido através de tratamentos de superfície, tratamento térmico, aplicação de campo elétrico ou campo magnético.

No caso do CL_{Col} H4 o alinhamento homeotrópico, já previamente obtido no nosso grupo de pesquisa, ocorre através da combinação de confinamento do filme entre duas superfícies sólidas e aplicação de temperatura inferior à temperatura de transição de fase Col_h-Iso. Para o H4 a transição Col_h-Iso ocorre em 148 °C. Em temperaturas abaixo desta, a fluidez da mesofase Col_h é maior do que na temperatura ambiente, permitindo que ocorram reorganizações internas e uma mudança na orientação dos domínios colunares¹¹¹. Outro fator necessário para ocorrer o alinhamento é o confinamento, uma vez que o alinhamento homeotrópico acontece primeiro nas interfaces do filme com as superfícies. As moléculas alinhadas nas interfaces atuam como sítios de nucleação para as demais moléculas ao longo do volume da amostra.

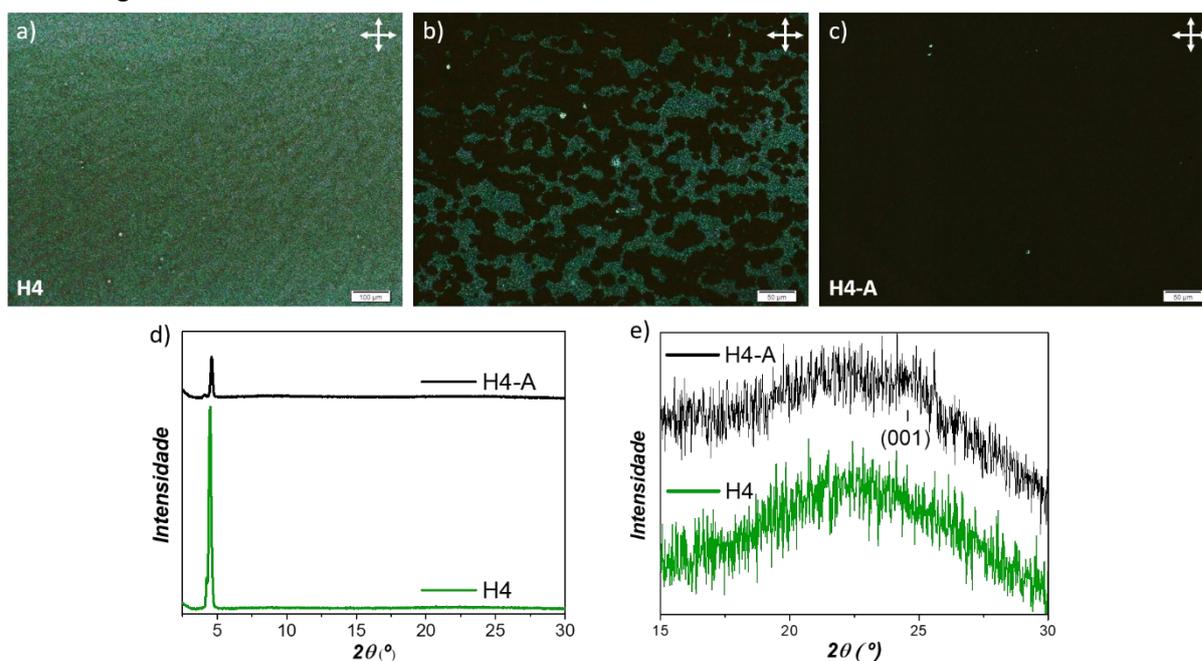
Em um trabalho anterior do grupo de pesquisa¹⁹, um filme de 300 nm de espessura do CL H4 foi alinhado homeotropicamente na estrutura de dispositivo ITO/PEDOT:PSS/H4/Ca/Al após 3 horas na temperatura de 120 °C. Outro método de confinamento, reportado na literatura¹⁰⁶ e otimizado pela aluna de mestrado Luiza Spanamberg¹⁰⁷ para a utilização em nosso grupo de pesquisa, está sendo utilizado para alinhar CLs. Trata-se da utilização de uma camada polimérica sacrificial, a qual é depositada como camada confinante no topo do filme do CL e removida posteriormente após o alinhamento do CL. O método da camada sacrificial foi escolhido para ser utilizado nesta seção devido a maior versatilidade, podendo ser realizado totalmente em solução por deposição via *spin-coat*. Além disso, outra vantagem na utilização deste método consiste em preservar o eletrodo de alumínio, não sendo necessário submetê-lo à alta temperatura, para posterior caracterização elétrica, sendo que o mesmo pode ser depositado sobre o filme do CL já alinhado.

No presente trabalho, os filmes de H4 e das misturas PFO-DBT:H4 foram confinados utilizando como camada sacrificial o polímero PMMA (polimetilmetacrilato). As amostras foram produzidas na estrutura vidro/PFO-DBT:H4/PMMA e foram mantidas por 30 minutos na temperatura de 120°C. O PMMA é estável até 130°C.

As figuras 26a-c mostram imagens de MOLP do alinhamento homeotrópico para o filme de H4 puro. Tais resultados foram observados a partir da formação de domínios hexagonais escuros característicos do alinhamento *face-on*. Os domínios escuros surgem pois o eixo óptico do microscópio coincide com o eixo das colunas

do CL, fazendo com que a luz não sofra desvios causados pela amostra e seja extinta pelo polarizador cruzado.

Figura 26 - Imagens de MOLP do alinhamento homeotrópico para o filme de H4 puro a) antes, b) durante e c) após o alinhamento homeotrópico. d) Difratoogramas de raios X para o filme de H4 antes e após o alinhamento e e) destaque da região de altos ângulos.



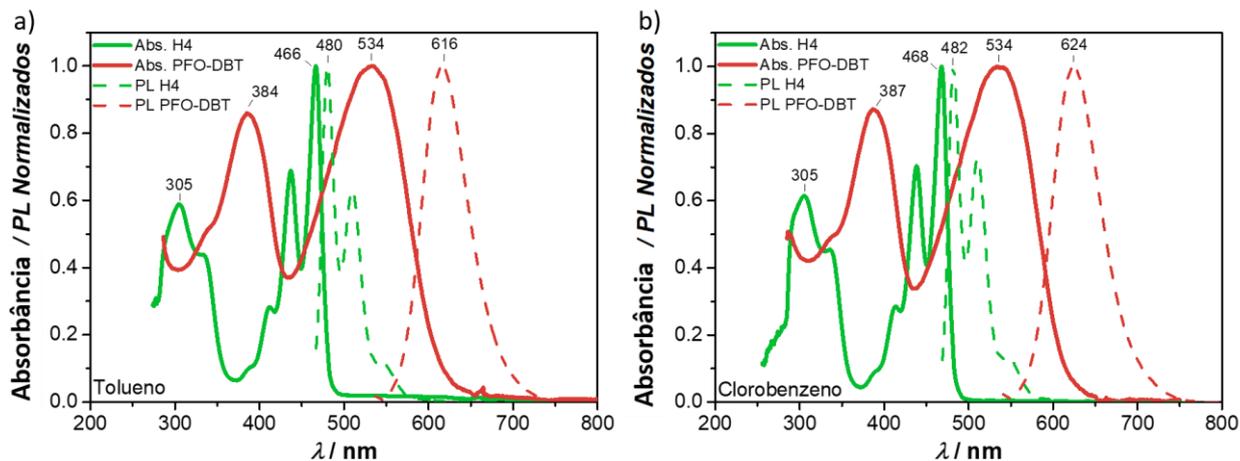
O alinhamento nos filmes finos também foi investigado pela técnica de DRX. A figura 26d mostra os resultados de DRX para o filme do CL H4 puro antes e após o alinhamento. A intensidade do pico principal (100) diminui para os filmes alinhados. Este resultado já é esperado uma vez que na configuração *face-on* os domínios colunares estão majoritariamente perpendiculares ao substrato¹¹². Outra evidência para o alinhamento homeotrópico é o aparecimento da reflexão 001 [Fig. 26e] correspondente ao empacotamento π -stacking. Contudo, a intensidade remanescente da reflexão 100 indica algum nível de desalinhamento no filme. Os resultados de MOLP e DRX para os filmes *spin-coat* das misturas PFO-DBT:H4 não foram conclusivos para a comprovação do alinhamento. Isso acontece pois estes filmes apresentam intensidade inferior nos difratogramas de raios X e difícil visibilidade no MOLP, dificultando a obtenção da informação. O alinhamento homeotrópico dos filmes também foi investigado através da resposta foto-física.

6.1.3. Caracterização fotofísica das blendas PFO-DBT:H4

A fim de verificar a potencialidade da blenda PFO-DBT:H4 para aplicação em dispositivos do tipo OSC, os estudos fotofísicos são de grande importância. Neste trabalho optou-se pelo uso de dois solventes, sendo que um deles foi o tolueno devido aos conhecimentos prévios existentes da boa solubilidade do CL H4 neste solvente. Já o outro solvente, o clorobenzeno, foi escolhido por ser normalmente utilizado para a produção de células solares orgânicas. O estudo fotofísico da molécula de H4 nestes solventes é inédito.

A figura 27a mostra os espectros de absorção e emissão normalizados de ambos os materiais em tolueno. Os espectros do CL H4 apresentam bandas de absorção nas regiões do ultravioleta (UV) e do visível. A emissão de PL está compreendida entre 450 - 600 nm, abrangendo regiões do espectro visível. As bandas vibracionais nos espectros de absorção e emissão do H4 são características do centro aromático perileno¹¹³. Na absorção, três bandas características do centro perileno foram encontradas na região visível com picos em 412, 437 e 466 nm. Na emissão, as bandas estão centradas em 480 e 510 nm, além de um ombro de emissão em 548 nm. O espectro de PL do H4 foi obtido a partir da excitação da amostra em 466 nm, ou seja, no pico de máxima absorção. O polímero PFO-DBT também apresenta absorção na região do UV e do visível, com bandas centradas em 384 nm e 534 nm, respectivamente. A emissão de PL do polímero está compreendida entre 550 – 725 nm, com máximo em 616 nm. A partir da Figura 27a é possível notar que os espectros de absorção do CL H4 e do polímero PFO-DBT são complementares.

Figura 27 - Espectros de absorção e fotoluminescência (PL) normalizados do CL H4 ($2,5 \cdot 10^{-2}$ g/L) e do polímero PFO-DBT (10^{-2} g/L) em solução usando como solventes a) tolueno e b) clorobenzeno. As linhas sólidas representam os espectros de absorção e as linhas tracejadas os espectros de fotoluminescência.



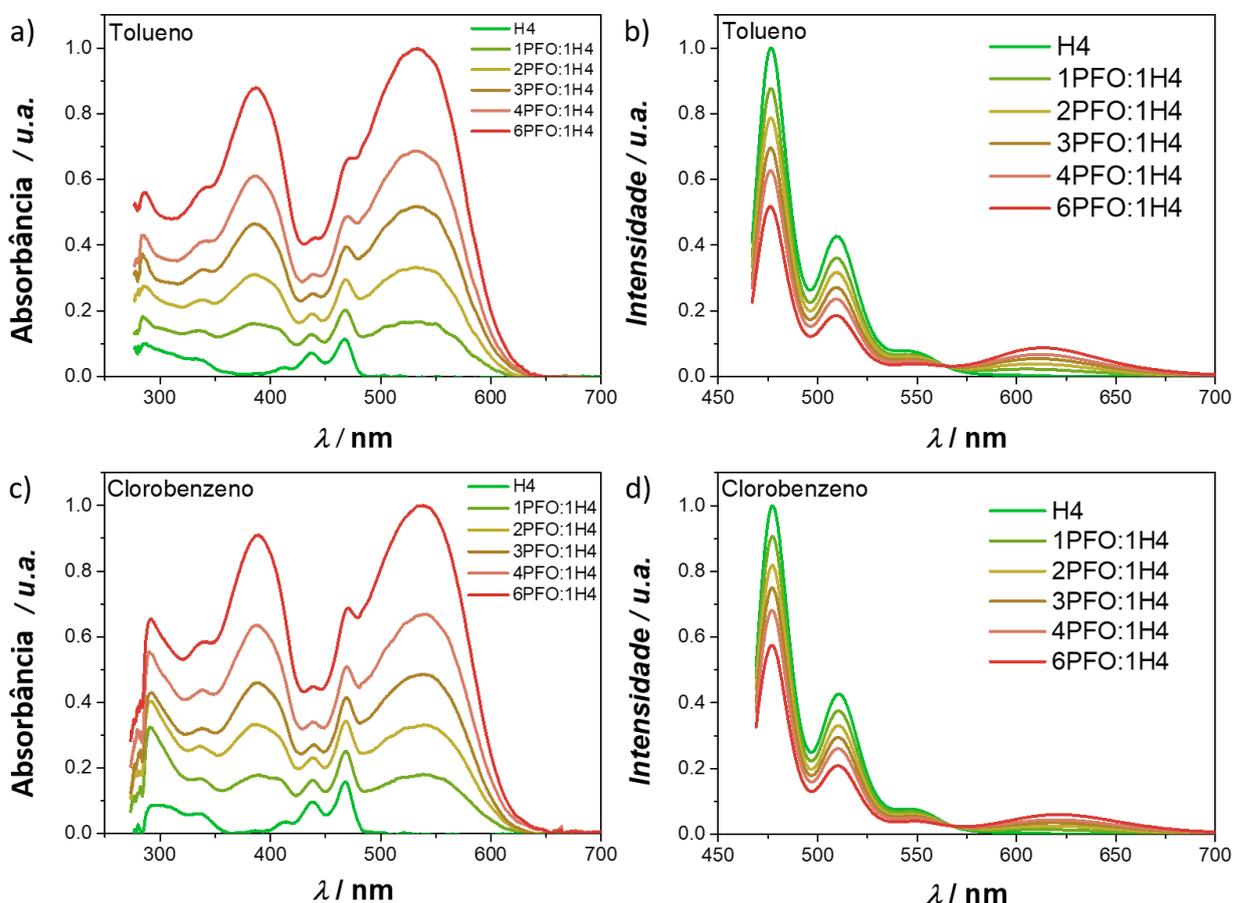
A figura 27b mostra os espectros de absorção e emissão normalizados para ambos os materiais usando clorobenzeno como solvente. Na absorção do H4, as três bandas vibrônicas características do centro perileno foram encontradas na região do visível com picos em 413, 438 e 468 nm. Na PL, as bandas de emissão estão centradas em 482 e 510 nm, além de um ombro de emissão em torno de 548 nm. O espectro de PL do H4 em clorobenzeno foi obtido excitando a amostra em 468 nm. O espectro do PFO-DBT em clorobenzeno também mostra duas regiões de absorção, com as duas bandas centradas em 387 nm e 534 nm, respectivamente. Já a emissão do polímero está compreendida entre 550 – 750 nm, com máximo em 624 nm.

Os espectros de absorção e PL dos dois materiais praticamente não mudam com a variação do solvente. Pode-se apenas notar um pequeno *red-shift* de alguns dos máximos usando clorobenzeno. Desvios espectrais com a variação do solvente são comumente observados. Tais desvios podem ser ocasionados pela diferença de polaridade dos solventes e como eles interagem com as moléculas sob investigação. Como o clorobenzeno é mais polar do que o tolueno, um *red-shift* no espectro caracteriza um solvatocromismo positivo, ou seja, quando o primeiro estado excitado das moléculas é mais estável do que o estado fundamental na presença do solvente, assim, diminuindo o *band gap* energético entre o estado excitado e o estado fundamental^{114,115}.

A combinação destes materiais como doador:aceitador se torna interessante uma vez que os espectros de absorção são complementares. Na região entre 400 – 500 nm onde o PFO-DBT possui baixa absorção, o H4 possui suas bandas de máxima absorção. Na região entre 500 - 650 nm onde o H4 não absorve, o PFO-DBT apresenta uma intensa banda de absorção. Levando em conta os espectros de absorção dos dois materiais, há uma ampliação da faixa de absorção que compreende o intervalo de 300 a 650 nm. Para a aplicação em OSCs, esta complementariedade é desejada, uma vez que quanto maior o intervalo de absorção da OSC coincidente com o espectro solar, melhor a eficiência do dispositivo. Além disso, há uma sobreposição espectral entre a PL do CL H4 e a absorção do polímero PFO-DBT, possibilitando processos de transferência de energia entre os dois materiais.

O estudo fotofísico das misturas PFO-DBT:H4 [Fig. 28] também foi realizado para ambos os solventes (tolueno e clorobenzeno). A figura 28a mostra a absorção em tolueno onde é possível observar que ao adicionar o PFO-DBT na solução do H4 as bandas referentes ao polímero complementam o espectro de absorção do CL, ou seja, os espectros de absorção das misturas são resultado da combinação dos espectros de absorção dos materiais individuais. A figura 28b apresenta a emissão de PL das misturas PFO-DBT:H4 em tolueno, onde pode-se observar as bandas de emissão características dos materiais individuais. À medida que aumenta a proporção do polímero nas misturas, observa-se uma redução na intensidade de emissão do CL e um aumento na intensidade da banda de emissão do polímero (em 616 nm). Este resultado sugere uma possível transferência de energia do CL para o polímero devido à sobreposição espectral entre a absorção do PFO-DBT e a PL do H4.

Figura 28 - a) Espectros de absorção e b) emissão do CL H4 e das misturas PFO-DBT:H4 em tolueno. Excitação em 466 nm. c) Espectros de absorção e d) emissão do CL H4 e das misturas PFO-DBT:H4 em clorobenzeno. Excitação em 468 nm.

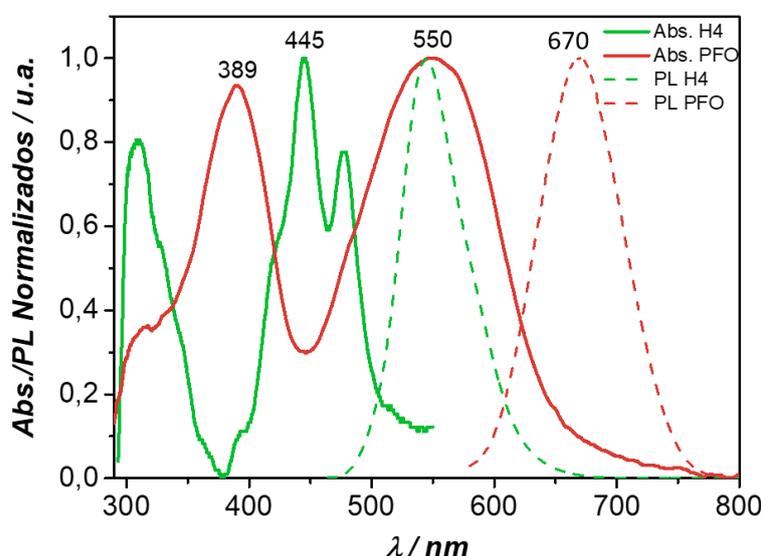


As figuras 28c e 28d apresentam os espectros de absorção e de emissão das misturas em clorobenzeno, respectivamente. Os espectros obtidos são muito similares àqueles obtidos em tolueno. Para ambos os solventes, as misturas de PFO-DBT:H4 nas proporções 1:1 e 2:1 são as que apresentam as intensidades de absorção relativas a cada material mais próximas. Com relação a emissão das misturas em ambos os solventes, nota-se que a redução na intensidade de emissão do H4 com o aumento da proporção do polímero na mistura foi ligeiramente mais pronunciada para as medidas feitas em tolueno do que em clorobenzeno. Dessa forma, a intensidade de emissão do PFO-DBT nas misturas também se mostrou ligeiramente maior em tolueno, o que pode indicar uma maior interação entre o CL e o polímero neste solvente.

A caracterização fotofísica dos materiais individuais também foi feita em filmes finos produzidos pela técnica de *spin-coating*. Os espectros de absorção e de

PL [Fig. 29] dos filmes dos materiais apresentam um deslocamento das bandas para o vermelho (*red-shift*) com relação aos espectros obtidos em solução. Este deslocamento espectral para maiores comprimentos de onda é resultado de conformações mais planares das cadeias alifáticas devido ao π -stacking no estado sólido¹¹⁶. Para o CL H4 há uma inversão na intensidade das bandas de absorção em filme em relação às medidas em solução. Este efeito, juntamente com a perda da estrutura vibrônica do espectro de PL, está associado a formação de agregados-H, os quais favorecem a formação de espécies excímeros. Esta inversão das bandas de absorção já foi observada para este material em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa^{117,118}. Os espectros de absorção apresentados também evidenciam a complementariedade espectral dos filmes de H4 e PFO-DBT, abrangendo o intervalo de 300 a 750 nm. Além disso, a PL do H4 em filme está totalmente compreendida na região de absorção do PFO-DBT, favorecendo a transferência de energia entre os dois materiais.

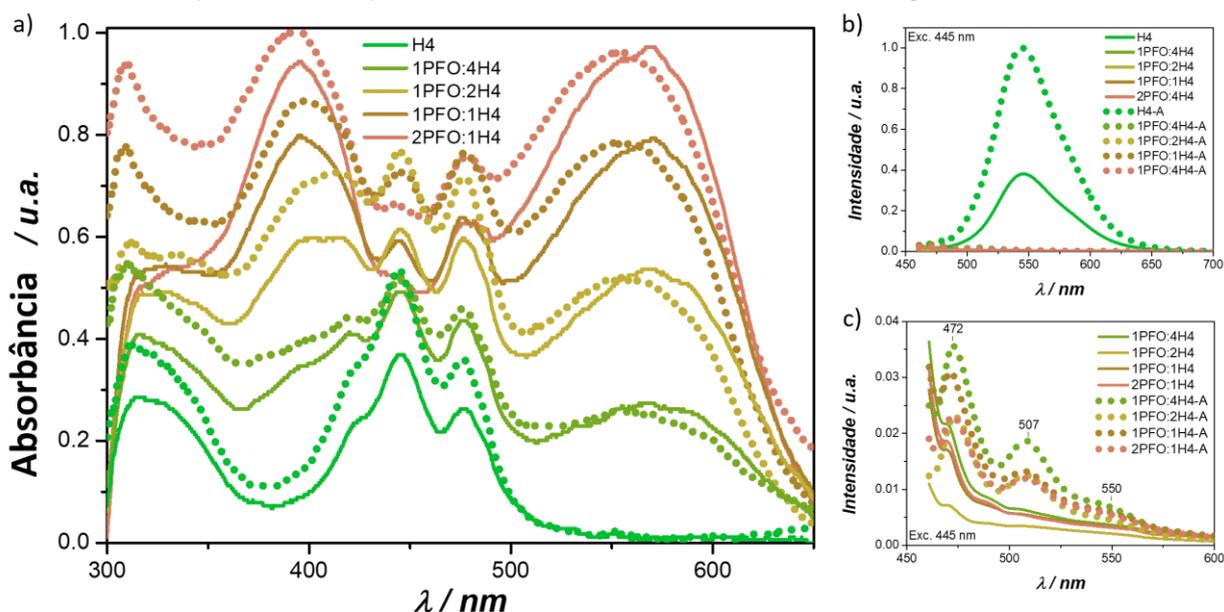
Figura 29 - Espectros normalizados de absorção (linhas solidas) e emissão (linhas tracejadas) para os filmes do CL H4 e do polímero PFO-DBT. Os materiais foram depositados pela técnica de spin-coat.



A figura 30a-c mostra os espectros de absorção e de PL para os filmes das misturas PFO-DBT:H4. A figura 30a mostra a absorção dos filmes de H4 puro e das proporções 1:4, 1:2, 1:1 e 2:1. Os espectros de absorção das blendas são complementares e resultam da combinação dos espectros de absorção dos

materiais individuais. A figura 30b apresenta os espectros de PL dos filmes das misturas, a partir dos quais observa-se um *quenching* significativo da emissão do H4 na presença do polímero. Este *quenching* mais pronunciado em filme do que em solução deve-se à maior sobreposição espectral encontrada no estado sólido.

Figura 30 - Espectros de a) absorção e b) emissão do H4 e das misturas PFO-DBT:H4 para os filmes alinhados (linhas pontilhadas) e não alinhados (linhas sólidas). c) Ampliação dos espectros de emissão para baixas intensidades, enfatizando apenas os espectros referentes as misturas. Excitação em 445 nm.



Os filmes das misturas exibem PL com baixa intensidade. A figura 30c mostra uma ampliação da região de intensidades mais baixas para os filmes das misturas. A partir desta figura percebe-se que o perfil de PL dos filmes das misturas é mais vibrônico, similar à emissão do CL H4 em solução (monomérico). Isto pode indicar que no estado sólido a interação entre o H4 e o PFO-DBT inibe a agregação molecular do H4, corroborando para um estado miscível entre os dois materiais [Fig. 25a]. Este resultado corrobora com o que já foi obtido na caracterização mesomórfica. A presença de um estado miscível entre os materiais garante maior proximidade entre as moléculas de ambos e, assim, favorece a transferência de energia observada a partir do *quenching* da emissão [Fig. 30b]. Apesar de ser favorável para induzir a transferência de energia entre os materiais, a total miscibilidade não é desejada para aplicação em uma OSC do tipo BHJ. Com o intuito de encontrar o melhor equilíbrio entre a miscibilidade e a separação de fase

desejada, as misturas de PFO-DBT:H4 foram estudadas com a introdução de um aditivo de solvente (seção 6.1.6).

6.1.3.1. *Estudo do alinhamento homeotrópico a partir da resposta fotofísica*

Como os estudos do alinhamento das misturas de PFO-DBT:H4 através do MOLP não foram conclusivos, o comportamento fotofísico destes filmes após o processo de alinhamento foi investigado. Nas figuras 30a-c as linhas pontilhadas referem-se aos espectros de absorção e PL dos filmes após o alinhamento. O tratamento térmico realizado a fim de induzir o alinhamento homeotrópico do CL, mesmo que parcial, nos filmes das misturas causou um aumento na intensidade de absorção e emissão das blendas. Este aumento está relacionado com o momento de dipolo das moléculas. Uma vez que quando as moléculas discóticas estão alinhadas com o momento de dipolo no plano dos discos, há maior probabilidade de absorção dos fótons incidentes sob a amostra e conseqüentemente maior intensidade de absorção [Fig. 30a]. A figura 30b também mostra o espectro de emissão dos filmes alinhados em comparação aos não alinhados para as misturas. Há um aumento na intensidade de emissão do filme de H4 alinhado em comparação ao não-alinhado. O rendimento quântico de emissão para o filme de H4 alinhado também foi superior ao obtido para o filme de H4 não-alinhado, aumentando de 39,7% para 42,4 %. A partir da figura 30c o perfil de emissão vibrônico dos filmes das misturas é ainda mais nítido para os filmes alinhados, sendo semelhante ao espectro de emissão do H4 em solução. Isto pode ser um indício de que a emissão dos filmes das misturas, apesar de fraca, deve-se à emissão monomérica do H4. É possível notar também que os filmes das misturas alinhados exibem maior intensidade de emissão em comparação aos filmes não-alinhados, assim como observado para o filme do CL H4 puro.

A figura 31 mostra uma foto dos filmes não alinhados e alinhados sob irradiação UV (365 nm). Na foto é possível perceber a presença da fluorescência nos filmes individuais de H4 e de PFO-DBT, tanto para as amostras alinhadas como não alinhadas. Por outro lado, os filmes das misturas exibem pouca ou nenhuma fluorescência como observado nos espectros de emissão.

Figura 31 - Foto dos filmes alinhados (superior) e não alinhados (inferior) para as diferentes proporções de PFO-DBT:H4. Excitação sob luz UV em 365 nm.



A complementariedade espectral de absorção de ambos os materiais aliada ao *quenching* da emissão associado aos processos de transferência de energia/carga são bons indícios para a aplicação destes materiais em um sistema doador:aceitador. Além disso, o aumento da absorção e da emissão observado para os filmes alinhados indicam a ocorrência do alinhamento homeotrópico.

6.1.4. Caracterização morfológica das blendas PFO-DBT:H4

A morfologia e a espessura dos filmes finos foram investigadas através das medidas de AFM. A figura 32 mostra as imagens de AFM ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) dos filmes de H4, PFO-DBT e das diferentes proporções de PFO-DBT:H4 depositados sobre vidro. A tabela 2 apresenta os valores de rugosidade média quadrática de superfície (RRMS – *Root Mean Square Roughness*) e espessura obtidos a partir das respectivas imagens de AFM. Todas as amostras apresentaram uma morfologia com cobertura homogênea da superfície. A partir das imagens de AFM os valores de RRMS foram determinados, apresentando valores próximos a 0,60 nm para as misturas PFO-DBT:H4. De forma geral, pode-se dizer que os filmes das misturas possuem rugosidade mais baixa do que a rugosidade do filme do composto H4, indicando que a mistura melhora a morfologia dos filmes. No entanto, apesar da baixa rugosidade, proporções com maiores quantidades de PFO-DBT apresentam picos que também são observados na amostra do composto PFO-DBT. Estes picos podem estar associados a aglomerados do polímero, uma vez que não são observados na amostra do H4. A baixa rugosidade é um parâmetro necessário para

a aplicação dos filmes em dispositivos eletrônicos, uma vez que elevados valores de rugosidade (>10 nm) podem gerar curtos circuitos nos dispositivos. O valor obtido para a espessura do filme de H4 é de 30 nm, enquanto para os filmes das misturas e do composto PFO-DBT é de 40 nm.

Figura 32 - Imagens de AFM de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ dos filmes spin-coat do composto a) H4, das misturas de PFO-DBT:H4, b) 1:4; c) 1:2; d) 1:1; e) 2:1 e do polímero f) PFO-DBT.

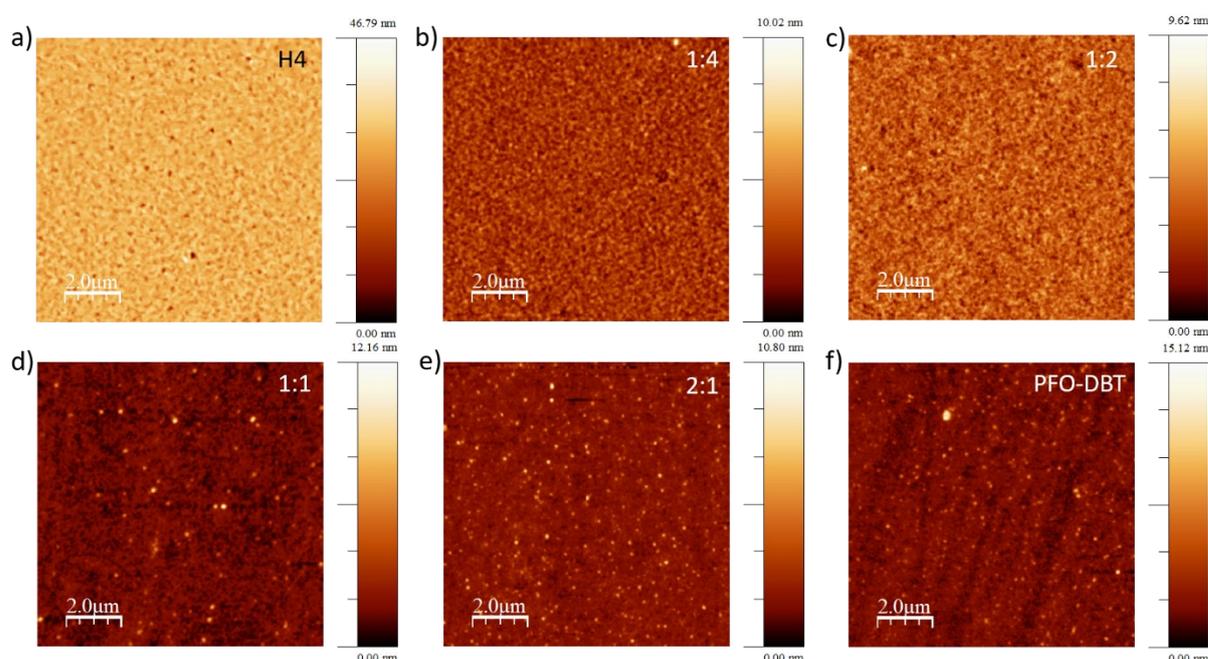


Tabela 2 - Valores de espessura e rugosidade referentes aos filmes spin-coat de H4, PFO-DBT e para as diferentes proporções de PFO-DBT:H4.

	H4	1:4	1:2	1:1	2:1	PFO-DBT
Rugosidade (nm)	2,16	0,59	0,49	0,55	0,57	0,59
Espessura (nm)	30	40	40	40	40	40

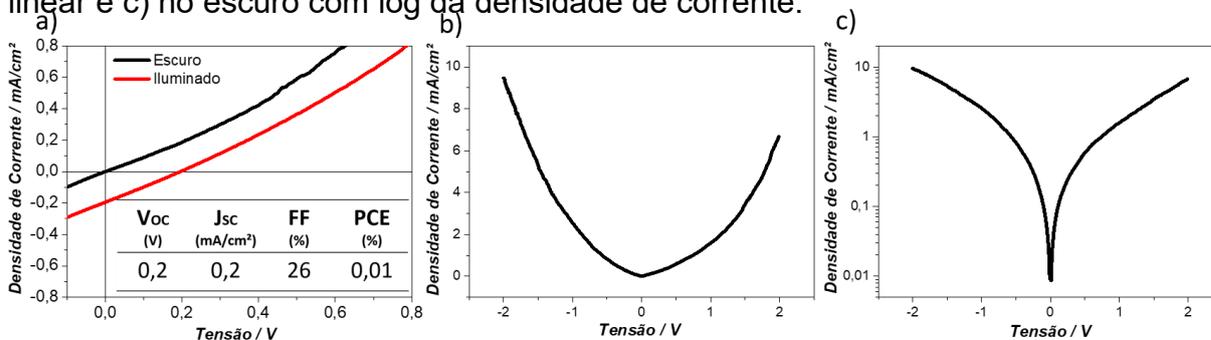
De maneira geral, os filmes apresentam valores de rugosidade desejáveis para aplicação em dispositivos. Os baixos valores de espessura observados são bons para garantir que a carga dissociada na interface doador:aceitador chegue até o eletrodo metálico. No entanto, é interessante encontrar um equilíbrio entre a espessura da camada ativa e a taxa de dissociação do éxciton, uma vez que ao aumentar a espessura, maior é a área interfacial entre os materiais e maior o número de cargas livres sendo formadas. A espessura pode ser controlada a partir

do aumento da concentração da solução dos materiais ou através da variação da velocidade de rotação no processo de deposição por *spin-coat*.

6.1.5. Caracterização elétrica da camada ativa formada pela mistura PFO-DBT:H4 na estrutura de uma OSC

As amostras das misturas na proporção 1:1 foram testadas em dispositivos na estrutura ITO/PEDOT:PSS/PFO-DBT:H4/Al. Os dispositivos foram construídos conforme método descrito na seção 5.4. A figura 33a mostra curvas de densidade de corrente \times tensão do dispositivo com maior eficiência obtido (PCE = 0,01%). A baixa eficiência obtida para estes dispositivos pode ser ocasionada pela elevada miscibilidade dos materiais bem como a baixa espessura da camada ativa. A falta de uma boa separação de fase entre os materiais pode estar impedindo as cargas livres dissociadas de chegarem até o eletrodo e, assim, pouca carga está sendo coletada.

Figura 33 - Curvas de densidade de corrente \times tensão para o dispositivo na estrutura ITO/PEDOT:PSS(30nm)/PFO-DBT:H4(40nm)/Al a) no escuro e iluminado com a tabela com valores de V_{OC} , J_{SC} , FF e PCE, b) no escuro com densidade de corrente linear e c) no escuro com log da densidade de corrente.



As figuras 33b,c mostram curvas de densidade de corrente \times tensão no escuro. Nestas curvas é possível perceber que a retificação de corrente é contrária ao desejado, sendo a corrente mais intensa para potenciais negativos, o que afeta a eficiência do dispositivo proposto. Normalmente a espessura da camada ativa em OSCs é maior do que 100 nm. Nos presentes dispositivos a espessura da camada ativa é de 40 nm, muito próxima a espessura do PEDOT:PSS, de 30 nm. É possível que na polarização inversa, quando os elétrons são injetados no LUMO dos materiais D:A, eles não encontram resistência devido à baixa espessura da camada ativa, sendo capturados pelo PEDOT:PSS e, assim, geram uma retificação contrária.

6.1.6. Estudo da Influência do Aditivo Diiodooctano (DIO) na Blenda Binária PFO-DBT:H4.

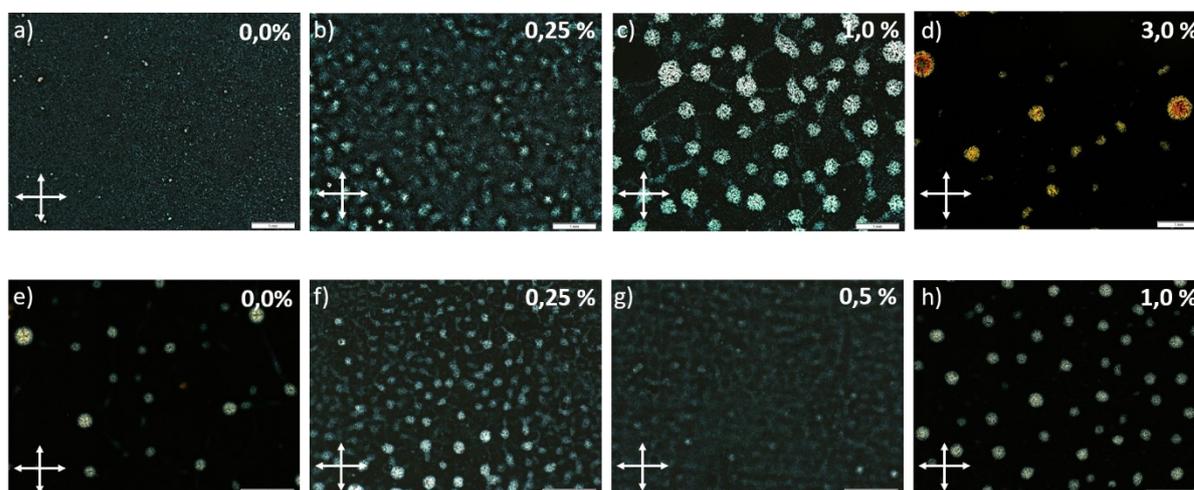
Nesta seção é abordado o uso do aditivo 1,8-diiodooctano (DIO) em dois diferentes solventes, tolueno e clorobenzeno. Os estudos foram realizados em diferentes proporções de solvente/dio, onde as misturas foram preparadas na relação volume/volume (v/v). Quando está escrito 1,0% DIO, entende-se: 99% de solvente e 1% do aditivo (DIO), v/v. Os estudos foram feitos no estado sólido através de filmes preparados por *spin-coat*. Inicialmente foi estudada a influência do DIO no filme do CL H4 puro e posteriormente na proporção 1:2 de PFO-DBT:H4.

6.1.6.1. Influência do DIO nas propriedades dos filmes do CL H4

As imagens de MOLP dos filmes finos de H4 com e sem DIO usando tolueno como solvente estão apresentadas nas figuras 34a-d. Na amostra de H4 sem DIO [Fig. 34a] são observados pequenos domínios birrefringentes característicos do filme do CL. À medida que aumenta a concentração do aditivo, de 0,25 até 3,0%, nota-se que o mesmo induz a formação de aglomerados de H4 no filme.

As imagens de MOLP dos filmes finos de H4 com e sem DIO usando clorobenzeno como solvente estão presentes nas figuras 34e-h. Neste caso, o filme de H4 sem DIO [Fig. 34e] apresenta aglomerados do CL, indicando que o cristal líquido H4 não forma filmes homogêneos em clorobenzeno. Ao adicionar 0,25% de DIO observa-se que o filme de H4 apresenta domínios distribuídos de forma mais homogênea [Fig. 34f]. A textura presente na amostra com 0,5% [Fig. 34g] apresenta maior uniformidade dos domínios, indicando que a adição do DIO está auxiliando na formação do filme. A amostra com 1,0 % volta a apresentar aglomerados do CL.

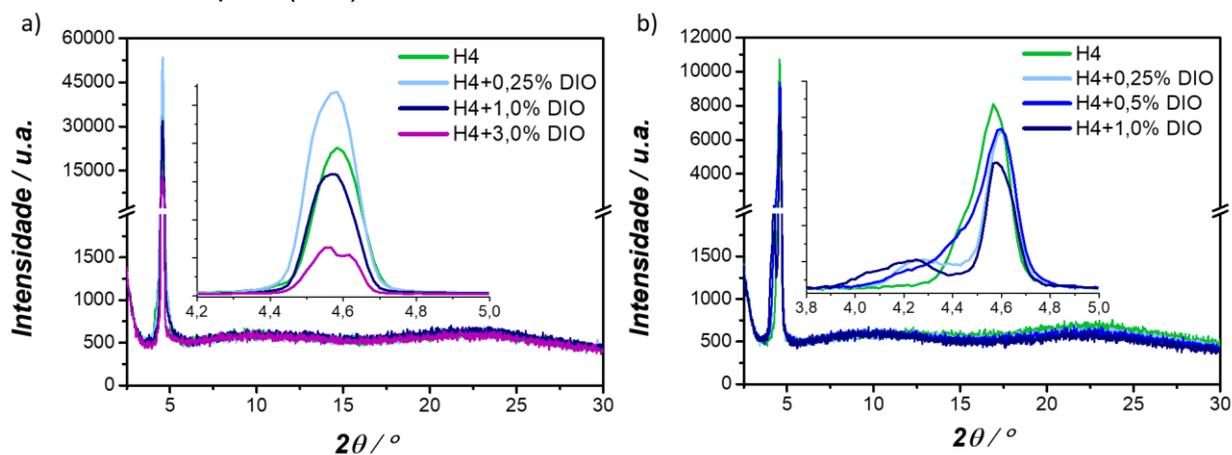
Figura 34 - Texturas ópticas observadas a partir do MOLP dos filmes spin coat de a) H4 sem DIO e com b) 0,25%, c) 1,0% e d) 3,0% de DIO para filmes depositados usando tolueno como solvente. Imagens de MOLP dos filmes spin coat de e) H4 sem DIO e com f) 0,25%, g) 0,5% e h) 1,0% de DIO usando clorobenzeno como solvente. Imagens capturadas a temperatura ambiente e com polarizadores cruzados. Barra de escala de 100 μm .



Os filmes também foram caracterizados através da técnica de DRX. A figura 35 apresenta os difratogramas de raios X dos filmes *spin-coat* processados a partir de solução utilizado tolueno [Fig. 35a] e clorobenzeno [Fig. 35b]. Para as amostras usando tolueno, observa-se um pico intenso e estreito na região de baixos ângulos ($2\theta = 4,6^\circ$), o qual corresponde a reflexão 100. Ao adicionar 0,25% do aditivo DIO, a intensidade deste pico aumenta. Para concentrações maiores (1,0% e 3,0%), a intensidade do pico (100) é menor do que àquela observada para o filme de H4 sem DIO, indicando que a concentração de 0,25% induz um empacotamento molecular de mais longo alcance.

Para as amostras processadas a partir de clorobenzeno, ao adicionar o aditivo, a intensidade do pico (100) diminui à medida que a concentração de DIO aumenta e um segundo pico aparece na região de baixos ângulos ($2\theta \sim 4,2^\circ$), o que pode indicar uma organização colunar retangular para o H4 com a adição do DIO.

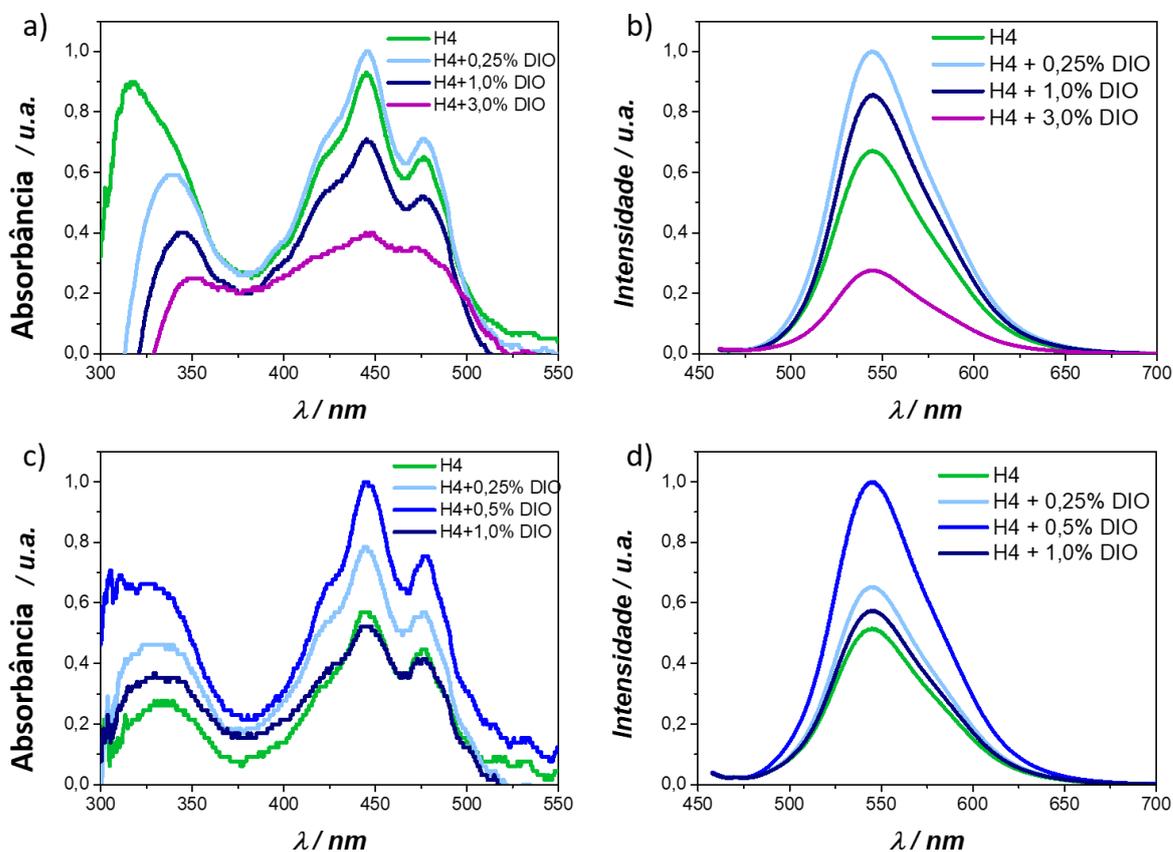
Figura 35 - a) Difrátogramas de raios X dos filmes de H4 sem DIO e H4 com diferentes concentrações de DIO processados a base de a) tolueno e b) clorobenzeno. Gráficos inseridos: Destaque das regiões de baixos ângulos enfatizando o pico (100).



Os estudos fotofísicos foram realizados nos filmes *spin-coat* de H4 com e sem DIO. Nas amostras processadas com tolueno houve um aumento da intensidade de absorção para a amostra com 0,25% de DIO [Fig. 36a] em relação ao filme sem DIO. Já para as amostras com 1,0% e 3,0%, a intensidade de absorção diminuiu em comparação ao filme de H4 sem o aditivo. Nos espectros de PL [Fig. 36b], observa-se que a intensidade de emissão é maior para as amostras com 0,25% e 1,0% de DIO do que para o filme de H4 sem DIO e diminuiu para a amostra com 3,0% do aditivo.

Nas amostras processadas com clorobenzeno houve um aumento da intensidade de absorção para os filmes com 0,25% e 0,5% de DIO [Fig. 36c], quando comparados ao filme de H4 sem DIO. Já para as amostras com 1,0% a intensidade de absorção diminuiu. Na PL [Fig. 36d], observa-se que a intensidade de emissão aumenta para a amostra com 0,25% e alcança um máximo para a amostra de 0,5%. Para a amostra de 1,0%, no entanto, a intensidade diminuiu.

Figura 36 - a) Espectros de absorção e b) emissão do H4 sem DIO e com diferentes concentrações de DIO para filmes spin-coat processados com tolueno e c) espectros de absorção e d) emissão do H4 sem DIO e com diferentes concentrações de DIO para filmes spin-coat processados com clorobenzeno. O comprimento de onda de excitação foi de 445 nm.



De forma geral, pode-se dizer que o DIO melhora as propriedades fotofísicas dos filmes utilizando ambos os solventes. Isto também foi observado ao analisar o rendimento quântico (PLQY) de emissão dos filmes [Tabela 3]. Para as amostras processadas em tolueno a maior eficiência apresentada foi de 46,0% para a amostra com 0,25% de DIO. Ao comparar com a amostra sem DIO, cujo valor foi de 31,7%, o aumento foi de 14,3% de eficiência. Para as amostras processadas em clorobenzeno o maior rendimento de emissão foi de 39,6%, obtido para a amostra com 0,5% de DIO. Ao comparar com a amostra sem DIO, cujo valor foi de 34,4%, o aumento foi de 5,2% de eficiência.

Tabela 3 - Valores de rendimento quântico de emissão dos filmes spin-coat de H4 sem DIO e com as diferentes concentrações de DIO para os filmes processados em tolueno (T-baseado) e para os filmes processados em clorobenzeno (CB-baseado).

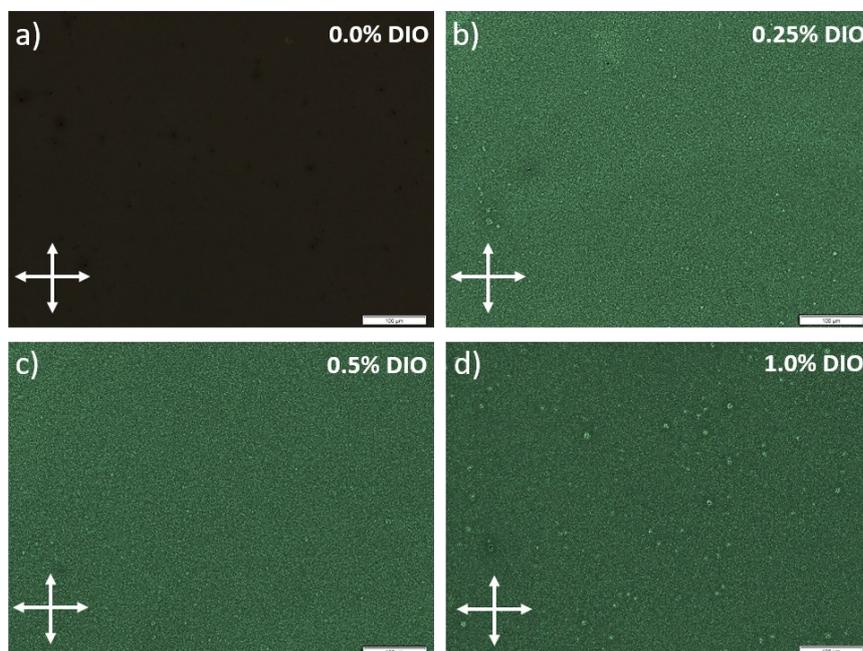
PLQY (%)	0% DIO	0,25% DIO	0,5% DIO	1,0% DIO	3,0% DIO
<i>T-baseado</i>	31,7	46,0	-	45,2	42,2
<i>CB-baseado</i>	34,4	38,6	39,6	38,8	-

6.1.6.1. *Influência do aditivo DIO nas propriedades dos filmes PFO-DBT:H4*

O processamento de filmes finos via *spin-coat* depende de vários fatores. Entre eles, velocidade de deposição, atmosfera ambiente ou controlada, substrato, alteração da molhabilidade via procedimento de limpeza e a escolha do solvente. Este último implica diretamente em diferentes processos de interação, entre eles: interação entre molécula-substrato, molécula-solvente e molécula-molécula. Diversos estudos podem ser realizados para entender em detalhes cada processo. Como o objetivo do trabalho é a aplicação em dispositivos, a influência do aditivo na blenda PFO-DBT:H4 foi analisada depositando os filmes sobre o substrato VIDRO/PEDOT:PSS em atmosfera controlada de N₂. Para este estudo foi escolhida a proporção de 1:2 de PFO-DBT:H4.

As imagens de MOLP dos filmes finos da mistura 1:2 com e sem DIO estão apresentadas nas figuras 37a-d. No filme 1:2 de PFO-DBT:H4 sem DIO [Fig. 37a] não se observou nenhuma birrefringência. Mas, ao adicionar o aditivo [Figs. 37b-d], as imagens mostram domínios birrefringentes característicos do CL H4, indicando maior cristalinidade do filme na presença do DIO.

Figura 37 - Imagens de MOLP dos filmes spin-coat da blenda a) 1:2 de PFO-DBT:H4 sem DIO e com b) 0,25%, c) 0,5% e d) 1,0% de DIO para os filmes depositados usando clorobenzeno como solvente. Os filmes foram depositados sobre PEDOT:PSS em atmosfera de N₂.



Nos difratogramas de raios X dos filmes *spin-coat* da blenda 1:2 com e sem DIO [Fig. 38], observa-se apenas o pico (100) na região de baixo ângulo ($2\theta = 4,8^\circ$). Ao adicionar o aditivo, a intensidade deste pico aumenta à medida que a concentração de DIO aumenta, sendo que a maior intensidade foi medida para a concentração de 1,0%, confirmando que o aditivo atua aumentando a cristalinidade dos filmes das blendas. Além disso, a adição do DIO faz com que o pico (100) se desloque para ângulos maiores, podendo indicar que o empacotamento molecular é mais compacto [Tabela 4].

Figura 38 - Difratomogramas de raios X dos filmes de 1PFO-DBT:2H4 sem DIO e 1PFO-DBT:2H4 com diferentes concentrações de DIO. Os filmes foram depositados sobre PEDOT:PSS em atmosfera de N₂.

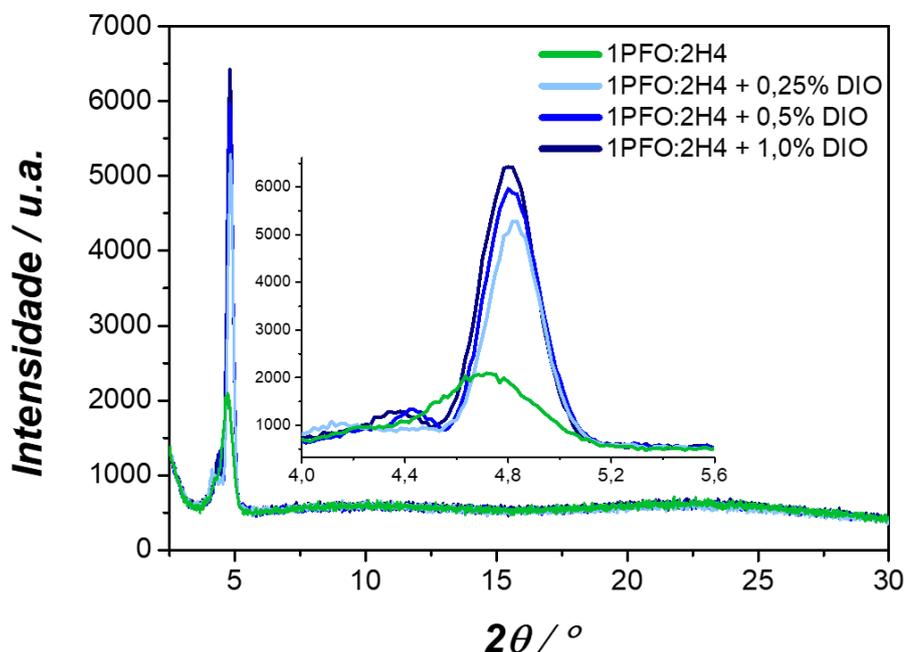
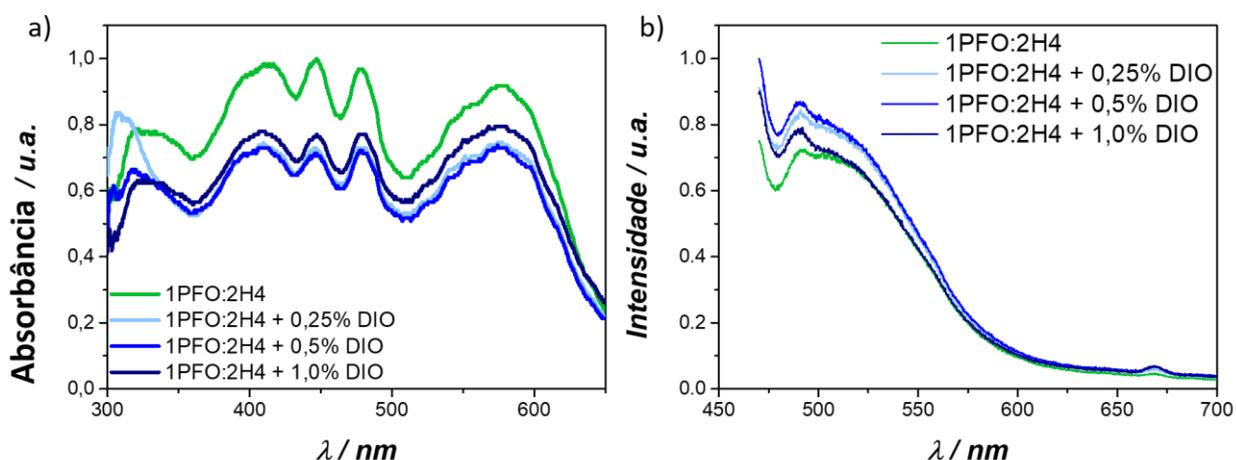


Tabela 4 - Valores das reflexões obtidos a partir do pico principal (100) observados nos difratogramas de raios X dos filmes spin-coat de 1:2 PFO-DBT:H4 sem DIO e com as diferentes concentrações de DIO. Todos os valores estão em Angstroms (Å).

	0,0% DIO	0,25% DIO	0,5% DIO	1,0% DIO
(100)	18,64	18,21	18,30	18,30

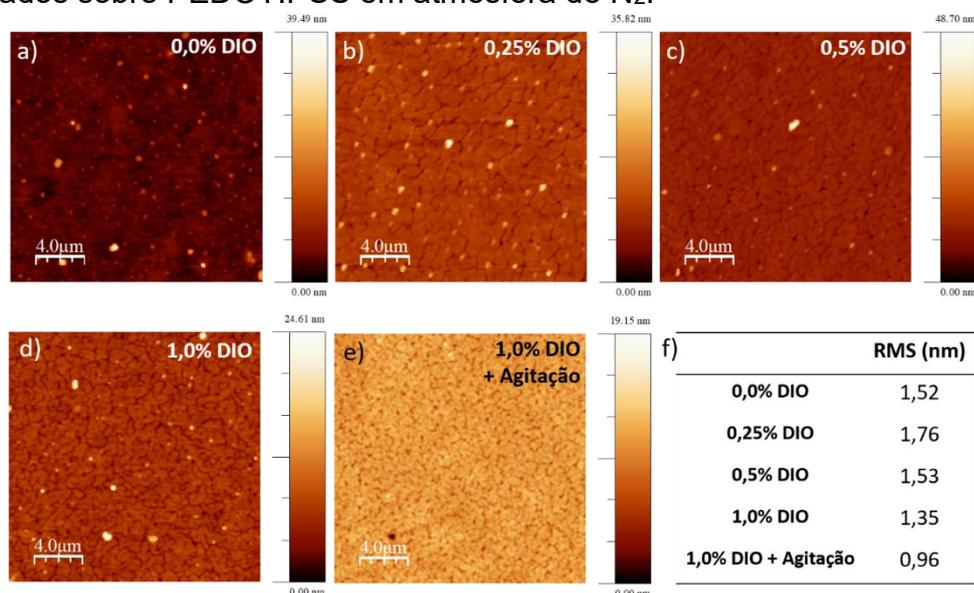
Investigando as propriedades fotofísicas dos filmes 1:2 de PFO-DBT:H4 sem DIO e variando a concentração de DIO, observou-se que os filmes com o aditivo DIO possuem intensidade de absorção menor do que os filmes sem DIO [Fig. 39a]. Este decréscimo na absorção já foi observado em blendas orgânicas com a adição do aditivo DIO, onde foi associado a mudanças na morfologia^{87,119}. Apesar do decréscimo na intensidade de absorção, é observado um aumento na intensidade de emissão para os filmes com DIO [Fig. 39b], o que concorda com os resultados apresentados nas medidas de PL para o H4 na presença do aditivo [Fig. 36] e com o aumento do rendimento quântico para os filmes de H4+DIO. Apesar do aumento observado na intensidade de emissão, o *quenching* de emissão do H4 na presença do PFO-DBT, já observado na figura 30b, ainda está presente.

Figura 39 - a) Espectros de absorção e b) emissão da mistura 1PFO-DBT:2H4 com e sem DIO para filmes spin-coat depositados sobre Vidro/PEDOT:PSS. Excitação em 445 nm.



A morfologia dos filmes finos 1:2 de PFO-DBT:H4 na presença do aditivo DIO foi investigada através das medidas de AFM. A figura 40a-e mostra as imagens de AFM ($20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$) dos filmes com e sem o DIO depositados sobre Vidro/PEDOT:PSS. Os valores de rugosidade média quadrática de superfície (RRMS) estão apresentados na figura 40f e possuem valores inferiores a 1,50 nm. Todas as amostras apresentaram uma morfologia com cobertura homogênea da superfície, no entanto, alguns aglomerados de material são observados em todas as amostras, com e sem DIO.

Figura 40 - Imagens de AFM de $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ dos filmes spin-coat 1:2 de PFO-DBT:H4 a) sem DIO e com b) 0,25%; c) 0,5%, d) 1,0% de DIO e e) 1,0% de DIO agitando o DIO na solução da blenda PFO-DBT:H4 por 12 horas. Os filmes foram depositados sobre PEDOT:PSS em atmosfera de N_2 .



As imagens de AFM mostram que há uma mudança notória na morfologia dos filmes 1:2 de PFO-DBT:H4 após a adição do aditivo. Enquanto a imagem na figura 40a sugere uma morfologia amorfa, as imagens na presença do aditivo [Figs. 40b-d] sugerem uma textura com característica policristalina.

A fim de eliminar os aglomerados observados por AFM, a solução da mistura na proporção 1PFO-DBT:2H4 com 1,0% de DIO foi submetida à agitação magnética por 12 horas antes da deposição. A imagem da figura 40e indica que os aglomerados foram eliminados e, a partir desta imagem, a rugosidade média quadrática de superfície (0,96 nm) diminuiu em comparação ao valor obtido para o filme sem a agitação por 12 horas (1,35 nm).

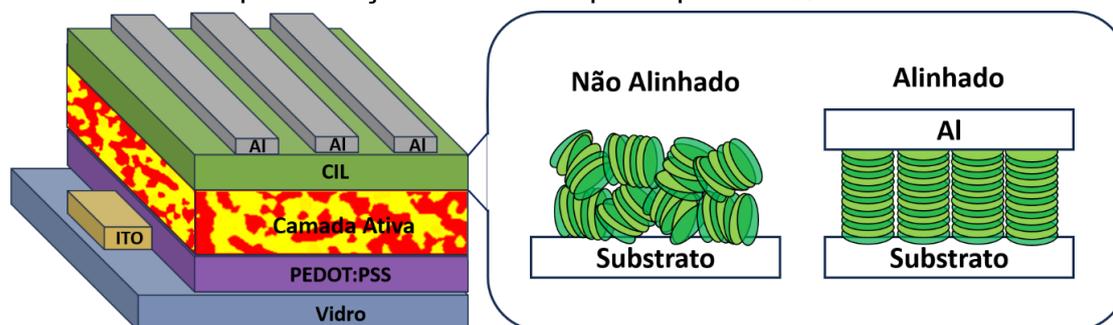
As análises de AFM para a adição do aditivo DIO na mistura 1:2 de PFO-DBT:H4 corroboram com os resultados de MOLP e DRX. O DIO induziu um empacotamento mais compacto e com maior periodicidade do CL, indicado através da observação de birrefringência nas imagens de MOLP e do aumento da intensidade do pico 100 nos difratogramas de raios X. Os resultados de MOLP, DRX e AFM para o filme 1:2 de PFO-DBT:H4 na presença do DIO apontam para a formação de uma separação de fase entre o polímero e o CL.

Infelizmente, os dispositivos OSCs da blenda PFO-DBT:H4 com a adição do aditivo DIO não foram produzidos pois as evaporadoras térmicas disponíveis no Departamento de Física estão fora de operação. Mas, assim que possível estes dispositivos serão fabricados. Neste trabalho, estes estudos serão incluídos nas perspectivas futuras.

6.2. ESTUDO DA APLICAÇÃO DO CL_{COL} H4 COMO CAMADA INTERFACIAL DO CÁTODO

Esta seção aborda os resultados sobre o estudo do CL_{COL} H4 derivado do centro perileno diimida como camada interfacial do cátodo (CIL – do inglês *Cathode Interlayer*), também conhecida como camada transportadora de elétrons. Atualmente, materiais baseados no centro perileno diimida vêm sendo amplamente estudados como CIL, atuando, inclusive, em células solares de elevada eficiência¹²⁰⁻¹²³. No contexto dos diferentes tipos de materiais baseados no PDI e utilizados como CIL, ainda não há relatos desse tipo de material como uma camada totalmente orientada/alinhada em OSCs. Com isso, o objetivo desta seção é investigar como o alinhamento homeotrópico/orientação *face-on* de um CL_{COL} atuando como CIL influencia nas características de uma OSC. O objetivo através do alinhamento do CL é melhorar o transporte de carga entre a camada ativa e o eletrodo coletor de elétrons, diminuindo a resistência de transferência de carga. Em um trabalho anterior desenvolvido durante a tese da Prof^a. Dr^a. Juliana Eccher, este mesmo CL_{COL} foi alinhado em uma estrutura de diodo do tipo OLED, onde o alinhamento homeotrópico proporcionou uma retificação de corrente de 4 ordens de grandeza e um aumento de 5 ordens de grandeza para a mobilidade dos portadores de carga¹⁹. A figura 41 mostra a estrutura de uma OSC com as diferentes camadas que compõem o dispositivo, bem como uma representação da CIL composta pelo CL_{COL} não alinhado e alinhado. Quando alinhadas na orientação *face-on*, as colunas formadas na mesofase Col_h do CL ficam perpendiculares ao substrato, facilitando a migração de carga.

Figura 41 - Ilustração da estrutura de uma OSC mostrando as diferentes camadas, bem como uma representação da CIL composta pelo CL_{COL} não alinhado e alinhado.

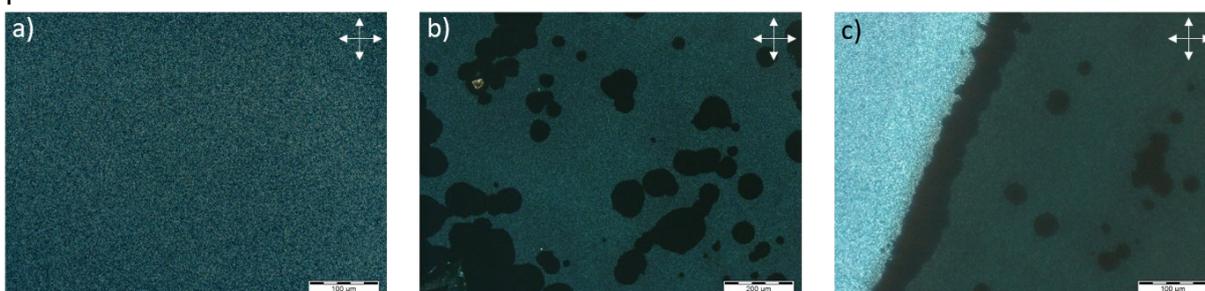


Fonte: Elaborado pelo autor

6.2.1. Alinhamento Homeotrópico do CL H4 no Topo da Camada Ativa P3HT:ICBA

O estudo da utilização do CL_{Col} H4 como camada interfacial do cátodo parte da obtenção de uma camada totalmente alinhada. Para isso, uma camada do CL_{Col} foi depositada por *spin-coat* a partir de uma solução com concentração de 20 mg/mL em tolueno na estrutura vidro/CL_{Col}/Al. A figura 42a mostra a imagem de MOLP para o filme antes do alinhamento, onde é possível observar a textura birrefringente característica de um CL em filme fino. Em seguida, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico. O confinamento do filme aliado à aplicação de temperatura permite que as moléculas realizem uma transição orientacional e se reorganizem na orientação *face-on*. Na figura 42b é apresentada uma imagem da textura do filme do CL em baixo do eletrodo de Al após 80 minutos em 120°C. O aparecimento de domínios escuros hexagonais são uma evidência do alinhamento homeotrópico do CL_{Col}. A figura 42c mostra uma região da interface do filme do CL sem o Al no topo (região birrefringente) e do filme confinado pelo eletrodo de Al (região com domínios escuros). Assim, a partir desta imagem mostra-se que o alinhamento do CL ocorre apenas na região de confinamento do filme.

Figura 42 - Imagens de MOLP do filme do CL_{Col} na estrutura vidro/CL_{Col}/Al a) antes do alinhamento e depois de b) 80 min em 120°C na região do filme confinada pelo eletrodo de Al e c) na região de interface do filme do CL sem e com o confinamento do Al. Os filmes foram depositados por *spin-coat* a partir de uma solução de 20 mg/mL em tolueno. Imagens obtidas com polarizador cruzado. Barra de escala: 100 μ m.

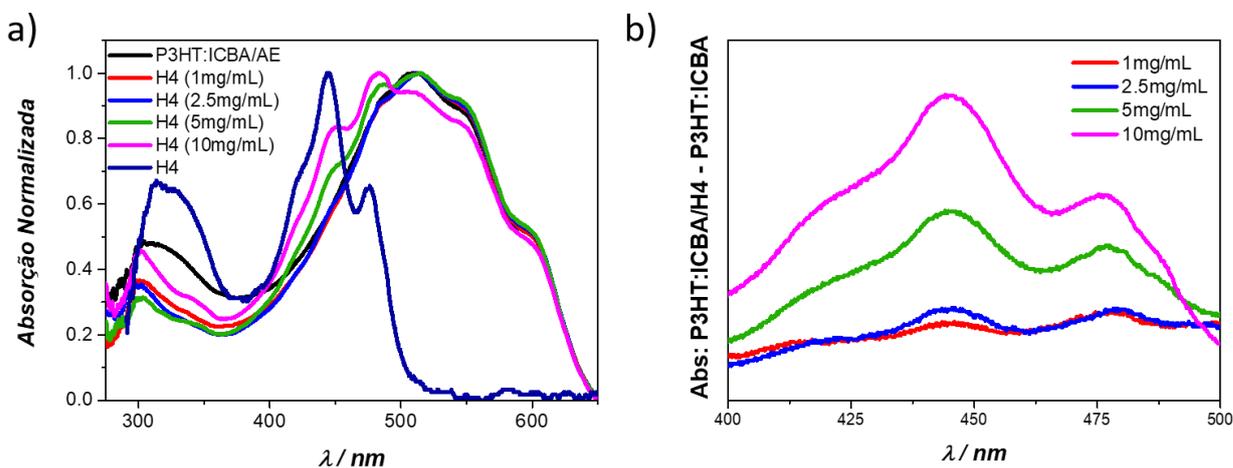


A concentração de 20 mg/mL foi escolhida para gerar um filme da ordem de 100 nm e, assim, confirmar a partir do MOLP que é possível alinhar o CL_{Col} H4 na estrutura de dispositivo. Baixas concentrações geram filmes muito finos, dificultando ou até mesmo impedindo a observação pelo MOLP. Contudo, para aplicação como

CIL em células solares, normalmente são utilizadas concentrações menores que 1 mg/mL, as quais geram filmes com espessuras da ordem de 5 nm.

A fim de comprovar a presença do CL_{Col} H4 depositado no topo da blenda doador:aceitador P3HT:ICBA, a partir de soluções com baixa concentração, medidas de absorção foram feitas em amostras com estrutura vidro/P3HT:ICBA/H4, variando a concentração da solução de H4. O H4 foi depositado utilizando o solvente acetato de etila, uma vez que este solvente não dissolve a blenda doador:aceitador. A figura 43a mostra os espectros de absorção destas amostras, onde é possível ver as bandas de absorção do H4 para as concentrações mais altas, de 5,0 e 10,0 mg/mL. Para confirmar a presença do H4 nas concentrações menores (1,0 e 2,5 mg/mL), a subtração dos espectros: P3HT:ICBA/H4 – P3HT:ICBA foi realizada a fim de restar apenas a contribuição espectral do H4 [figura 43b]. Nestes espectros é possível confirmar a presença das bandas de absorção características do H4, confirmando a presença do CL_{Col} no topo da camada ativa mesmo para as concentrações mais baixas (1,0 e 2,5 mg/mL).

Figura 43 - a) Espectros de absorção das amostras vidro/P3HT:ICBA/H4 para diferentes concentrações de H4 e espectro de absorção do filme de H4 puro. b) Subtração dos espectros: P3HT:ICBA/H4 – P3HT:ICBA.



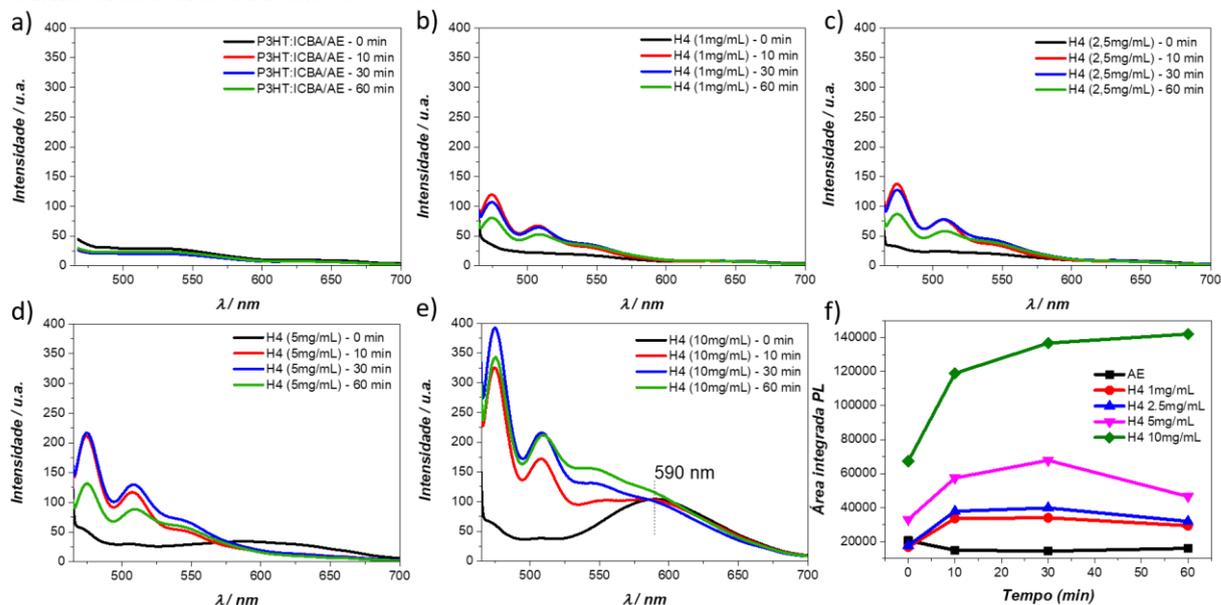
Para o alinhamento homeotrópico do filme de H4 no topo da camada P3HT:ICBA, o polímero PMMA foi utilizado como camada confinante. O confinamento com PMMA foi escolhido uma vez que o polímero é transparente e permite a passagem de luz para as posteriores análises de absorção e PL destas amostras. As amostras vidro/P3HT:ICBA/H4/PMMA foram submetidas ao tratamento

térmico durante diferentes tempos. No alinhamento das moléculas do CL H4 na orientação *face-on*, o momento de dipolo no plano dos discos alinha-se ao vetor do feixe de luz incidente. Desse modo, a absorção e, conseqüentemente a PL, são mais intensas para as amostras alinhadas do que para as amostras não alinhadas.

As figuras 44a-e mostram os espectros de PL das amostras após 10, 30 e 60 min em 130°C. Para a amostra sem H4 como CIL não há mudanças consideráveis com o *annealing* [Fig. 44a]. Os espectros das amostras com H4 apresentaram um aumento da intensidade das bandas vibracionais características do H4 quando submetidas ao *annealing* térmico por tempos diferentes [Figs. 44b-e]. Tais bandas vibracionais assemelham-se ao encontrado em solução e são associadas à emissão monomérica [Figs. 27a,b]. O aumento na intensidade de emissão é um indício do alinhamento homeotrópico do filme do CL H4.

Para as amostras com maior concentração de H4 [Figs. 44d,e], uma banda de emissão, em torno de 590 nm, característica da emissão do H4 em filme é mais evidente mesmo sem *annealing* térmico. Esta banda de emissão corresponde à formação de excímeros, deslocando a emissão para maiores comprimentos de onda quando comparada ao espectro em solução. A emissão de PL do CL H4 em solução e em filme já foi realizada e publicada em um trabalho anterior¹²⁴. Os espectros dos filmes a partir de concentrações mais baixas do H4 [Figs. 44b,c] também apresentaram esta emissão em 590 nm, mas com menor intensidade devido à menor espessura dos filmes.

Figura 44 - a) Espectros de emissão das amostras vidro/P3HT:ICBA/H4/PMMA a) sem H4, b) H4 (1,0mg/mL), c) H4 (2,5mg/mL), d) H4 (5,0mg/mL) e e) H4 (10,0mg/mL). f) Gráfico da área integrada \times tempo de annealing para a amostra sem H4 e para as diferentes concentrações de H4. AE representa a amostra onde apenas foi depositado o solvente acetato de etila em cima da camada ativa. Tratamento térmico em 130°C.

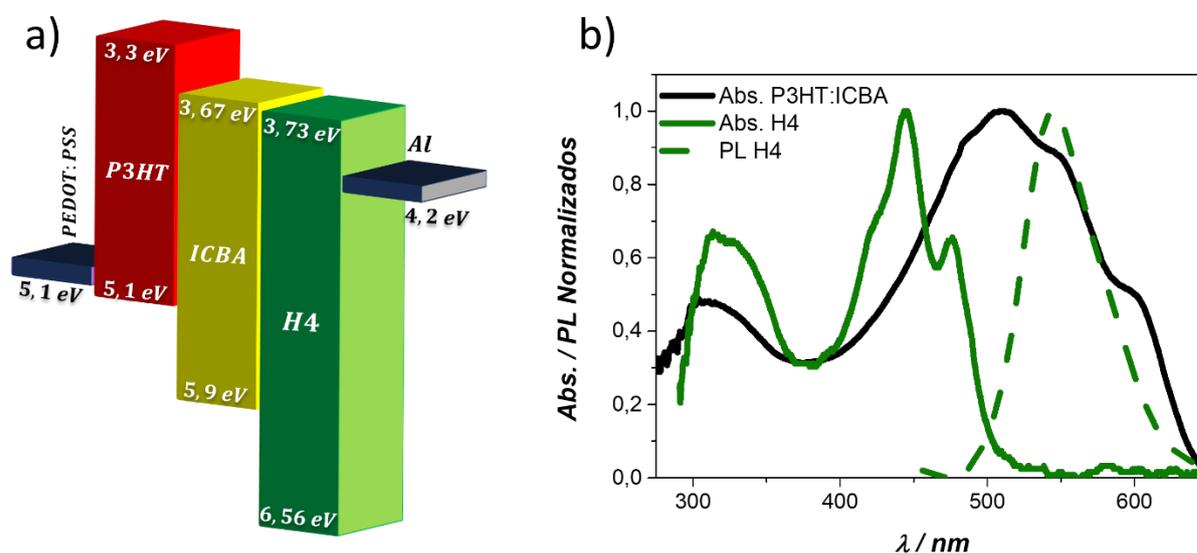


É interessante notar que para os filmes de H4 produzidos a partir das concentrações de 1,0, 2,5 e 5,0 mg/mL, há uma diminuição da intensidade de emissão conforme aumenta o tempo de exposição à temperatura de 130°C. A figura 44f mostra um gráfico da área integrada \times tempo de *annealing*, onde também é possível observar que após certo tempo a intensidade de emissão começa a diminuir. A redução na intensidade pode sugerir que, nos filmes mais finos, após determinado período a 130°C, ocorre a transição para a fase isotrópica. Já para o filme de H4 obtido a partir da concentração de 10 mg/mL, o tempo para atingir o máximo de intensidade é mais longo, indicando que filmes mais espessos necessitam de mais tempo submetidos à temperatura para o alinhamento completo do filme. Enquanto que para a amostra com 1 mg/mL a intensidade começa a cair após 10 minutos em 130°C, para a amostra com 10 mg/mL não foi observada queda na intensidade de emissão no intervalo proposto, de 0 até 60 minutos.

6.2.2. Caracterização dos Dispositivos Baseados na Camada Ativa P3HT:ICBA Utilizando o H4 como Camada Interfacial

Os dispositivos na estrutura ITO/PEDOT:PSS/P3HT:ICBA/H4/Al foram construídos como descrito na seção 5.4. Os níveis eletrônicos de cada material estão representados na Figura 45a, onde é possível ver que existe complementariedade entre os valores de LUMO e HOMO dos materiais. A camada ativa formada pelos materiais P3HT:ICBA já é bem conhecida na literatura para atuar como blenda doador:aceitador em dispositivos fotovoltaicos¹⁰². O H4, por sua vez, tem o valor do LUMO adequado para facilitar o transporte de carga e também baixo valor de HOMO, suficiente para bloquear buracos provenientes do material doador¹⁰³. A figura 45b mostra o espectro de absorção da blenda P3HT:ICBA e também os espectros de absorção e PL do filme do CL_{Col} H4.

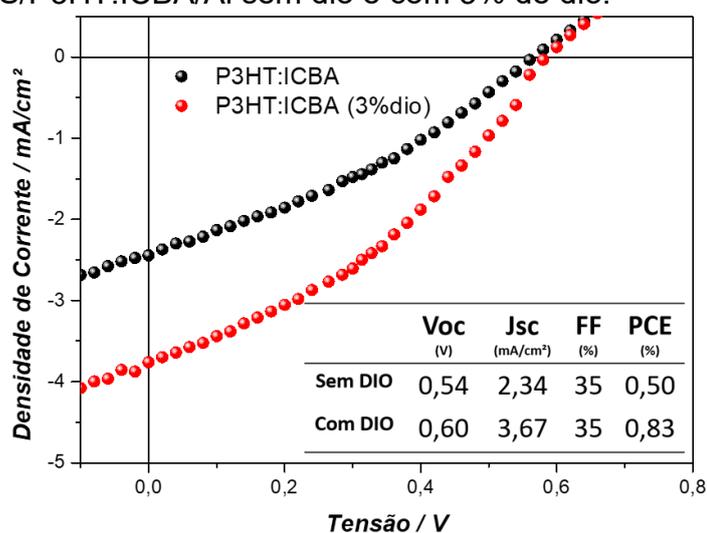
Figura 45 - a) Representação dos níveis eletrônicos dos dispositivos na estrutura ITO/PEDOT:PSS/P3HT:ICBA/H4/Al; b) Absorção da blenda P3HT:ICBA em filme e absorção e fotoluminescência (PL) do CL_{Col} H4 em filme.



Inicialmente, os dispositivos ITO/PEDOT:PSS/P3HT:ICBA/Al com e sem a adição do aditivo DIO (3% v/v) na camada ativa foram estudados. Para os dispositivos com o aditivo, um aumento na J_{sc} foi observado, o qual resultou em uma melhor eficiência do dispositivo [Fig. 46]. A tabela inserida no gráfico mostra os valores dos parâmetros fotovoltaicos obtidos. Houve um aumento no V_{oc} e no J_{sc} enquanto o FF se manteve constante. Este comportamento já foi observado em um

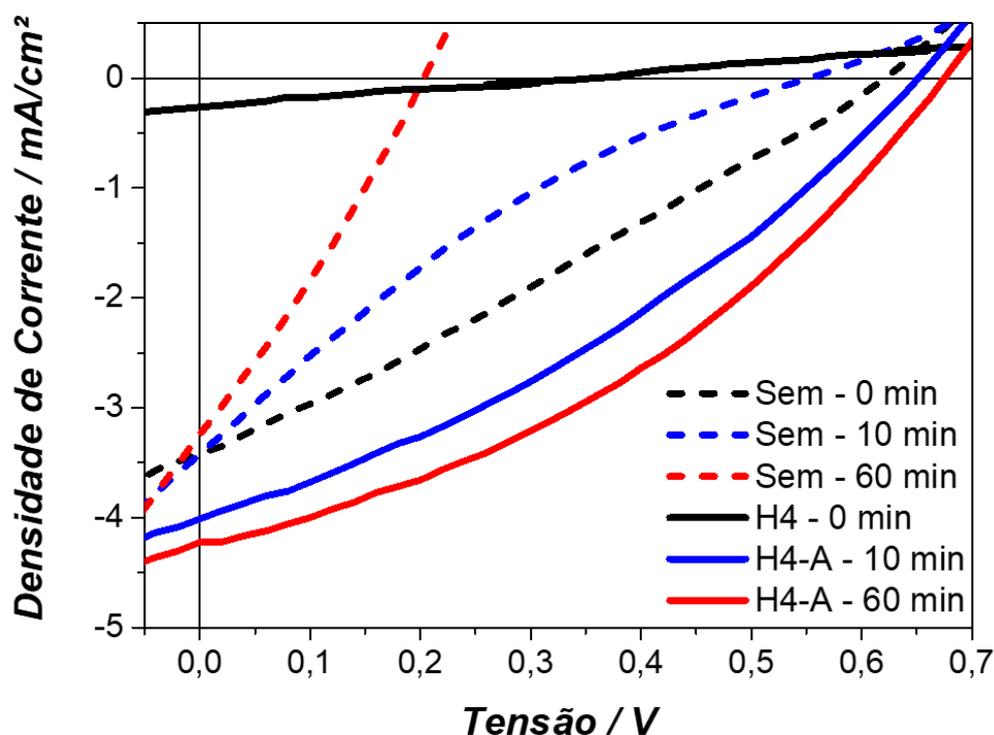
trabalho utilizando a blenda P3HT:PCBM com o aditivo DIO¹²⁵. O aumento dos parâmetros fotovoltaicos no caso em questão foi atribuído ao aumento da absorção dos materiais causado pela melhora na morfologia devido à adição do aditivo.

Figura 46 - Curvas de densidade de corrente × tensão para dispositivos na estrutura ITO /PEDOT:PSS/P3HT:ICBA/Al sem dio e com 3% de dio.



As curvas de densidade de corrente × tensão foram medidas para os dispositivos com e sem o CL_{Col} H4 (1mg/mL em acetato de etila) atuando como CIL na estrutura ITO/PEDOT:PSS/P3HT:ICBA(3%dio)/H4/Al [Fig. 47]. O objetivo é estudar como o alinhamento do H4 influencia nos parâmetros do dispositivo, além de entender o comportamento dos dispositivos sem o CL H4 e sob o tratamento térmico. Para isso, os dispositivos fabricados foram submetidos a um *annealing* térmico em 120°C.

Figura 47 - Curvas de densidade de corrente \times tensão (J \times V) para os dispositivos baseados em P3HT:ICBA sem H4, com o H4 não alinhado e com o H4 após 10 e 60 minutos em 120°C.



Para os dispositivos sem o CL_{Col} uma queda na eficiência foi observada com a aplicação do tratamento térmico [Tab. 5]. Enquanto para o dispositivo sem tratamento térmico a eficiência foi de 0,59%, para os dispositivos submetidos ao tratamento térmico após 10 e 60 minutos, a eficiência caiu para 0,35 e 0,14%, respectivamente. A maior queda observada foi para o V_{OC} , de 0,60 para o dispositivo sem *annealing* para 0,17 eV para o dispositivo após 60 minutos de *annealing*. Ao aquecer o dispositivo já fabricado, o eletrodo metálico de alumínio pode estar difundindo para o interior da camada ativa. A presença de íons metálicos na camada ativa cria sítios de recombinação de carga, diminuindo a eficiência dos dispositivos¹²⁶.

Os dispositivos com H4 apresentam resultados distintos para as amostras sem o tratamento térmico (não alinhadas) e após 10 e 60 min em 120°C (alinhadas). O dispositivo com o H4 não alinhado apresentou eficiência inferior ao dispositivo sem o H4 como CIL. Com os domínios colunares orientados aleatoriamente, a migração de carga não é favorecida, poucas cargas são coletadas pelos eletrodos e, conseqüentemente, o J_{sc} é baixo.

Após submeter os dispositivos com o CL_{Col} H4 ao tratamento térmico, há um aumento considerável na eficiência dos dispositivos. O tratamento térmico induz a orientação *face-on* no cristal líquido, melhorando o transporte das cargas dissociadas na camada ativa até o eletrodo de alumínio. A eficiência passou de 0,02% para o dispositivo do filme de H4 não alinhado para 0,95% para o dispositivo com o filme de H4 alinhado após 60 minutos de *annealing*. Esta grande diferença está principalmente associada ao aumento do J_{SC}, uma vez que o alinhamento favorece a migração de carga pelas colunas do CL_{Col}.

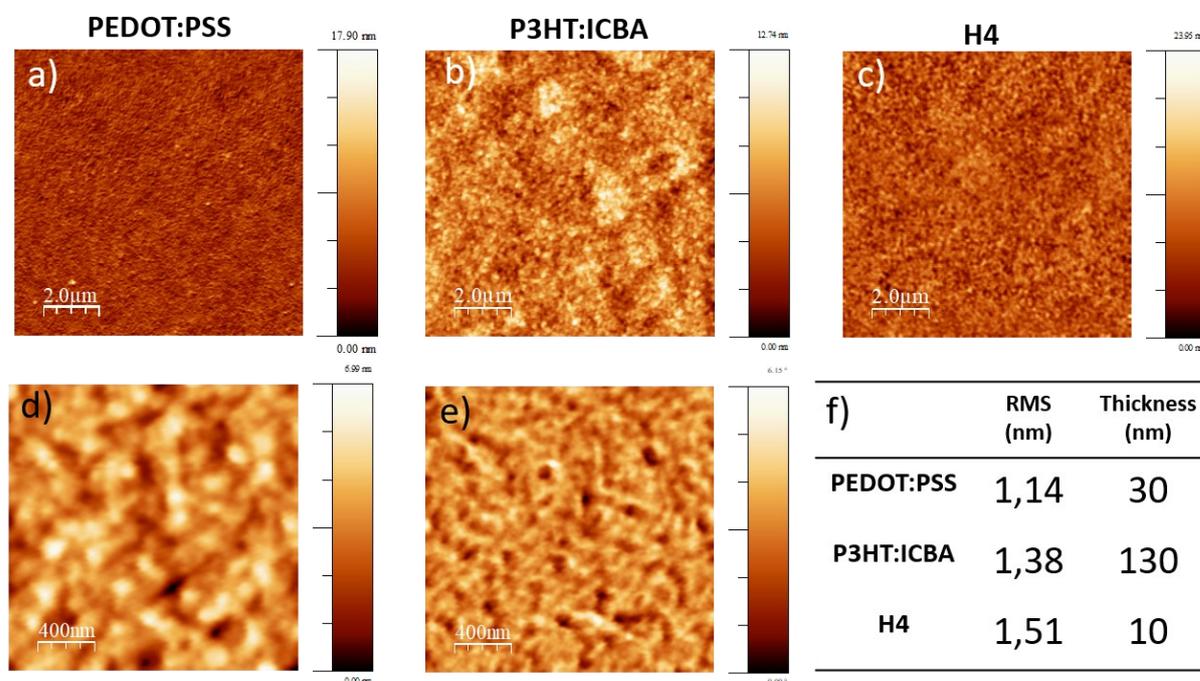
Tabela 5 - Valores de J_{sc}, Voc, FF e PCE dos dispositivos baseados na camada ativa de P3HT:ICBA sem H4, H4 não alinhado e alinhado por 10 e 60 minutos. Os valores foram obtidos através da média de 3 dispositivos.

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Sem – 0 min	0,60±0,01	3,11±0,57	30,0±3,6	0,59±0,19
Sem – 10 min	0,55±0,03	3,17±0,29	20,0±1,2	0,35±0,07
Sem – 60 min	0,17±0,06	2,45±0,80	33,3±3,0	0,14±0,07
H4 – 0 min	0,35±0,09	0,22±0,07	27,5±0,5	0,02±0,01
H4 – 10 min	0,62±0,02	3,93±0,07	34,8±0,6	0,84±0,03
H4 – 60 min	0,65±0,03	4,05±0,21	35,9±2,1	0,95±0,13

A figura 48 mostra imagens de AFM de 10×10 μm da morfologia de superfície de cada camada do dispositivo [Fig. 48a-c]. Baixos valores de rugosidade média de superfície (RMS) foram observados, tanto para as camadas transportadoras (PEDOT:PSS e H4) como para a camada ativa P3HT:ICBA [Fig. 48f]. A presença do material líquido-cristalino no topo da camada ativa é confirmada através das imagens de AFM uma vez que ocorreu uma mudança da morfologia de superfície e dos valores de RMS com a adição do CL_{Col}. Os valores de espessura de cada camada estão apresentados na tabela da figura 48f. Além disso, foram feitas imagens ampliadas de 2 μm × 2 μm de uma região da blenda P3HT:ICBA [Figs. 48d,e]. A figura 48d mostra a imagem de morfologia, enquanto que a figura 48e mostra a imagem de fase da mesma região. A imagem de fase normalmente é utilizada para identificar a presença de dois materiais na superfície da amostra, uma

vez que a ponta do AFM interage de maneiras distintas quando são variadas as características do material. Na imagem de fase, apresentada na figura 48e é possível observar a presença dos dois materiais que compõem a blenda (P3HT e ICBA). A observação de fases distintas na amostra da blenda indica a boa separação de fase dos materiais, necessária para a criação do estado de transferência de carga, bem como o eficiente transporte de carga e coleta das cargas pelos respectivos eletrodos.

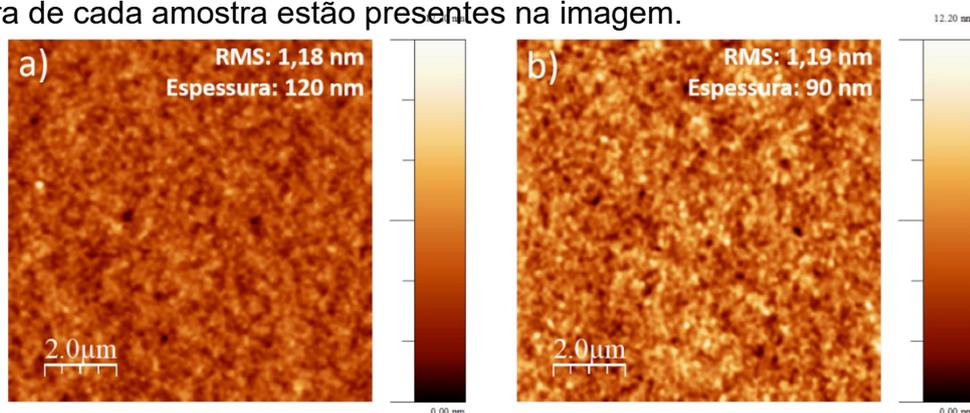
Figura 48 - Imagens de AFM de a) $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ dos filmes de a) PEDOT:PSS, b) PEDOT:PSS/P3HT:ICBA e c) PEDOT:PSS/P3HT:ICBA/H4. Imagens de AFM de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ da d) morfologia de superfície e e) imagem de fase da blenda P3HT:ICBA. f) Tabela com valores de RMS e e espessura.



Um dos grandes desafios ao se trabalhar com dispositivos processados por solução é a indesejada remoção da camada que já foi depositada a partir da deposição da camada subsequente, uma vez que o solvente utilizado pode remover a camada que está em baixo. Neste contexto, para saber se a deposição do H4 (1 mg/mL em acetato de etila) no topo da camada ativa pode estar removendo o filme P3HT:ICBA, testes da deposição do solvente acetato de etila puro em cima da camada ativa foram feitos e os filmes foram investigados por AFM. A figura 49a,b mostra a morfologia de superfície antes e depois da deposição do solvente. Apesar

da baixa variação nos valores de RMS, a espessura da camada ativa passou de 120 para 90 nm após a deposição do solvente.

Figura 49 - Imagens de AFM de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ dos filmes de P3HT:ICBA a) antes e b) depois da deposição do solvente acetato de etila. Os valores de rugosidade e espessura de cada amostra estão presentes na imagem.



A camada ativa composta pelos materiais P3HT:ICBA possui baixa solubilidade em acetato de etila. Contudo, é possível que a deposição do H4 por *spin-coat* esteja removendo parte da camada ativa, o que pode estar influenciando na eficiência do dispositivo. Na próxima seção serão apresentados estudos sobre a utilização de dois solventes diferentes, acetato de etila e 1-butanol a fim de comparar os efeitos nos dispositivos.

6.2.3. Caracterização dos Dispositivos Utilizando Dois Solventes Diferentes para Deposição do H4

Os dispositivos construídos nesta seção foram fabricados como descrito na seção 5.4. Os solventes escolhidos para a comparação são acetato de etila (AE) e 1-butanol (But). Os dispositivos foram construídos na estrutura ITO/PEDOT:PSS/P3HT:ICBA/H4/Ag. Os testes foram feitos utilizando prata (Ag) como eletrodo metálico.

Os testes utilizando AE e But como solventes foram feitos para os dispositivos sem H4, com H4 não alinhado e com H4 alinhado durante 1, 5 e 10 minutos em 120°C . As curvas de densidade de corrente \times tensão para o H4 depositado usando o solvente AE, apresentadas na figura 50a, mostraram um aumento na eficiência do dispositivo ao adicionar o H4 mesmo sem o alinhamento, indicando que a deposição do H4 melhora as propriedades do dispositivo mesmo sem o tratamento

térmico/alinhamento. A eficiência aumentou de 0,14% para o dispositivo sem H4 para 0,40% para o dispositivo com H4 sem alinhamento [Tabela 6]. Para as amostras submetidas ao tratamento térmico, a amostra com tratamento térmico por 1 minuto em 120°C apresentou a maior eficiência de 0,60%. As amostras aquecidas por 5 e 10 minutos apresentaram eficiências inferiores à amostra aquecida por 1 minuto. Esta queda na eficiência com o tempo do *annealing* pode estar associada à difusão do metal na estrutura orgânica do dispositivo com o tratamento térmico.

Figura 50 - Curvas de densidade de corrente \times tensão ($J \times V$) para dispositivos na estrutura baseados em P3HT:ICBA sem H4 e com H4 depositado com o solvente a) Acetato de Etila (AE) e b) 1-Butanol (But). Para ambos os solventes também foram testados os dispositivos alinhados por 1, 5 e 10 minutos em 120°C.

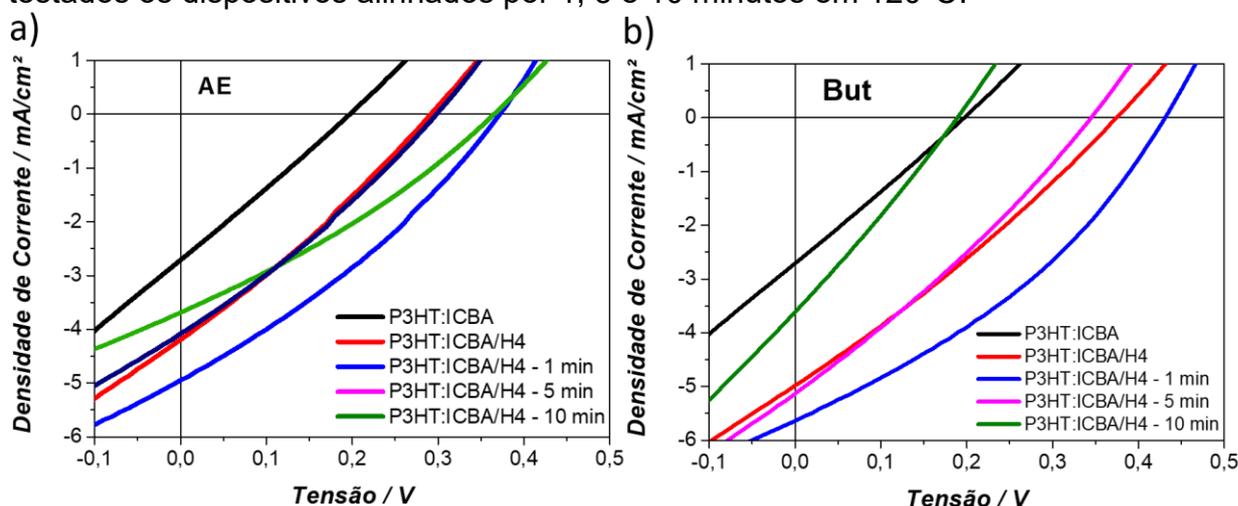


Tabela 6 - Tabela com os valores de Voc, Jsc, FF e PCE para os dispositivos na estrutura ITO/PEDOT:PSS/P3HT:ICBA/H4/Ag, com a camada interfacial de H4 depositada usando acetato de etila (AE) como solvente.

	Voc (V)	Jsc (mA/cm²)	FF (%)	PCE (%)
P3HT:ICBA	0,20 ± 0,01	2,7 ± 0,3	25,7 ± 0,06	0,14 ± 0,02
/H4_{AE}	0,30 ± 0,03	4,7 ± 0,1	28,3 ± 0,2	0,40 ± 0,03
/H4_{AE} 1 min	0,35 ± 0,03	5,5 ± 0,56	30,7 ± 1,0	0,60 ± 0,04
/H4_{AE} 5 min	0,34 ± 0,04	4,3 ± 0,2	30,0 ± 0,8	0,43 ± 0,04
/H4_{AE} 10 min	0,29 ± 0,01	4,9 ± 0,3	28,9 ± 0,3	0,42 ± 0,02

As curvas de densidade de corrente \times tensão para o dispositivo com o H4 depositado a partir do solvente But, apresentadas na figura 50b, mostraram comportamento semelhante ao observado para os dispositivos com H4 em AE. Para as curvas com But foi observado o mesmo aumento de eficiência de 0,14% para 0,40% do dispositivo sem H4 para o dispositivo com H4 não alinhado como CIL [Tab. 7]. Além disso, o dispositivo que apresentou maior eficiência também foi o dispositivo submetido ao aquecimento em 120°C por 1 minuto, chegando a 0,63%.

Ao comparar os dispositivos em que o H4 foi depositado usando AE com os dispositivos usando But, não foram observadas grandes diferenças em termos de eficiência. Apesar disso, a melhor eficiência, de 0,63%, foi obtida para o dispositivo processando H4 em But após 1 minuto de tratamento térmico.

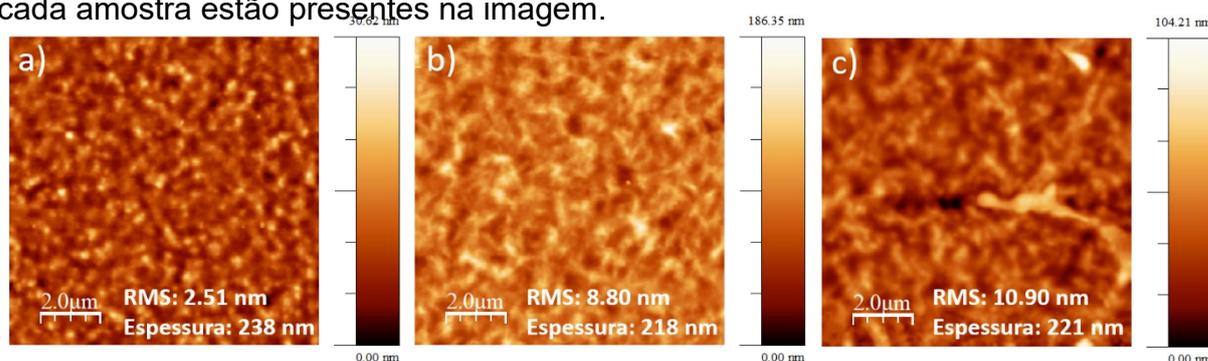
Tabela 7 - Tabela com os valores de Voc, Jsc, FF e PCE para os dispositivos na estrutura ITO/PEDOT:PSS/P3HT:ICBA/H4/Ag com a camada interfacial de H4 depositada usando 1-Butanol (But) como solvente.

	Voc (V)	Jsc (mA/cm²)	FF (%)	PCE (%)
P3HT:ICBA	0,20 \pm 0,01	2,7 \pm 0,3	25,7 \pm 0,06	0,14 \pm 0,02
/H4_{But}	0,28 \pm 0,07	5,3 \pm 0,4	26,9 \pm 0,9	0,41 \pm 0,14
/H4_{But} 1 min	0,37 \pm 0,04	5,5 \pm 0,9	30,0 \pm 3,3	0,63 \pm 0,23
/H4_{But} 5 min	0,33 \pm 0,03	5,4 \pm 0,7	28,0 \pm 0,5	0,50 \pm 0,06
/H4_{But} 10 min	0,12 \pm 0,05	2,4 \pm 1,3	25,2 \pm 1,0	0,09 \pm 0,08

Para entender melhor o efeito da deposição de H4 com os dois solventes, as morfologias foram analisadas antes e depois da deposição do H4 no topo da camada ativa. Mudanças na morfologia foram observadas ao adicionar o H4, tanto usando AE [Fig. 51b] quanto usando But [Fig. 51c] como solvente em relação à morfologia da camada ativa P3HT:ICBA [Fig. 51a]. Para o filme de H4 depositado em AE [Fig. 51b], houve um aumento da rugosidade acompanhado de uma alteração na morfologia, sugerindo a presença do CL_{Col} de forma homogênea no topo da camada ativa. Além disso, uma redução de 20 nm foi observada para a espessura do dispositivo após a deposição da camada do CL_{Col} com o solvente AE.

Para a deposição de H4 usando But, um aumento na rugosidade e uma diminuição de 17 nm na espessura [Fig. 51c] também foram observados.

Figura 51 - Imagens de AFM de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ dos filmes de P3HT:ICBA a) antes e b) depois da deposição do H4 em AE e c) em But. d) Imagens de AFM de $95\ \mu\text{m} \times 95\ \mu\text{m}$ do H4 depositado a partir de But. Os valores de rugosidade e espessura de cada amostra estão presentes na imagem.



Dentre os dois solventes utilizados não foram observadas diferenças muito grandes nas respostas elétricas e morfológicas. No entanto, o solvente que removeu menor quantidade da camada ativa após sua deposição e gerou a melhor eficiência foi o But.

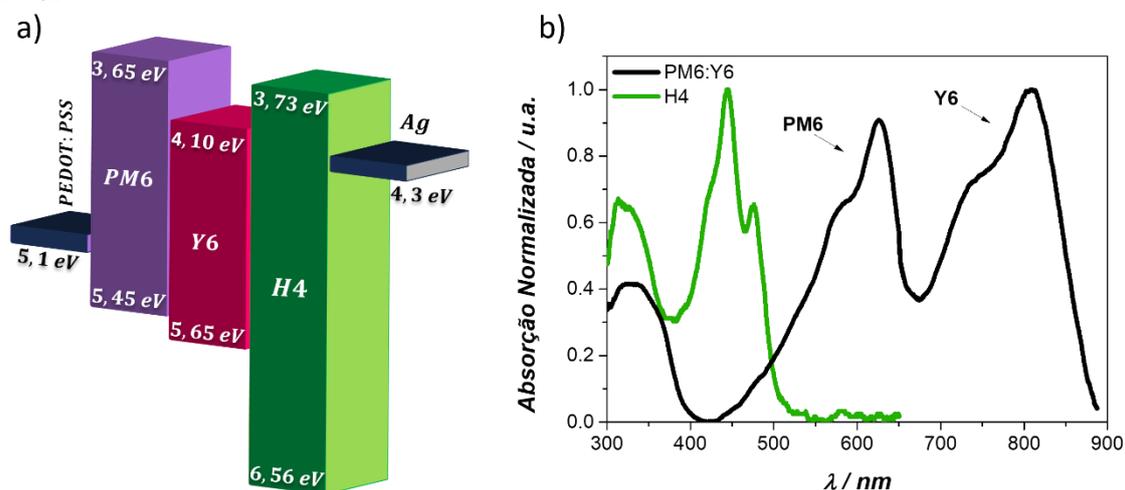
Os processos de fabricação e medidas elétricas dos dispositivos desta seção foram realizados durante uma estadia de três semanas no laboratório de Polímeros Bernhard Gross no Instituto de Física de São Carlos – USP.

6.2.4. Caracterização dos Dispositivos Baseados na Camada Ativa PM6:Y6 Utilizando o H4 como Camada Interfacial

Os dispositivos na estrutura ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y6/H4/Al foram construídos como descrito na seção 5.4. Os níveis eletrônicos de cada material estão representados na Figura 52a, onde é possível observar a complementariedade entre os valores de LUMO e HOMO dos materiais doador:aceitador. A camada ativa formada pelos materiais PM6:Y6 já é bem estabelecida na literatura¹²⁷ como blenda doador:aceitador livre de fulereno. Apesar do degrau negativo do LUMO do aceitador Y6 para o LUMO do H4, materiais com centro PDI com LUMO de até 3,5 eV são utilizados junto ao aceitador Y6 a fim de aumentar a função trabalho do eletrodo metálico¹²¹ [Fig. 15b]. A deposição do H4 foi feita a partir do solvente 1-

Butanol. Este solvente demonstrou-se menos agressivo que o acetato de etila ao ser depositado sobre a blenda PM6:Y6 em um trabalho anterior¹²¹.

Figura 52 - a) Representação dos níveis eletrônicos do dispositivo na estrutura ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y6/H4/Al; b) Espectros de absorção da blenda PM6:Y6 e do CL_{Col} H4 em filme.



Os espectros de absorção da blenda PM6:Y6, bem como do filme de H4, estão apresentados na figura 52b. A blenda doador:aceitador apresenta intervalo de absorção de 450 até 900 nm. O CL_{Col} H4, por sua vez, absorve na região entre 300 - 550 nm, onde a absorção da blenda é menos intensa. Quaisquer absorções indesejadas da CIL líquido-cristalina teriam menor impacto na eficiência do dispositivo.

As curvas de densidade de corrente × tensão para os dispositivos com e sem o CL_{Col} H4 como CIL na estrutura ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y6/H4/Ag estão apresentadas na figura 53. Como o objetivo é estudar a influência do alinhamento do H4 no desempenho do dispositivo, os mesmos foram submetidos ao tratamento térmico em 120°C.

Ao comparar o dispositivo com o H4 alinhado com o dispositivo com H4 não alinhado, observou-se um decréscimo da eficiência após 10 min em 120°C [Tab. 8]. Este decréscimo está ligado a queda observada no V_{oc} de 0,75 para 0,51 eV, o que pode estar relacionado ao fato do tratamento térmico do dispositivo, podendo estar ocorrendo degradação do dispositivo bem como a difusão do eletrodo metálico para dentro da camada ativa. Por outro lado, o *annealing* térmico resultou em um aumento no J_{sc} de 21,1 para 27,8 mA/cm². Com o alinhamento na orientação *face-*

on do H4, menor é a resistência de transferência de carga da camada ativa para o eletrodo metálico. Sendo assim, o alinhamento do H4 como CIL pode facilitar a extração de carga da camada ativa e a coleta de carga pelo eletrodo metálico, influenciando os valores de J_{sc} . De forma geral, a aplicação do H4 como CIL neste dispositivo não melhorou a eficiência de conversão de carga quando comparado ao dispositivo controle sem CIL. No entanto, acredita-se que futuramente este dispositivo possa ser otimizado, por exemplo, encontrando os parâmetros adequados para o alinhamento do H4 a fim de não afetar os processos de geração de carga da camada ativa e o eletrodo metálico.

Figura 53 - Curvas de densidade de corrente \times tensão ($J \times V$) para os dispositivos baseados em PM6:Y6 com H4 como CIL não alinhado e alinhado por 10 minutos.

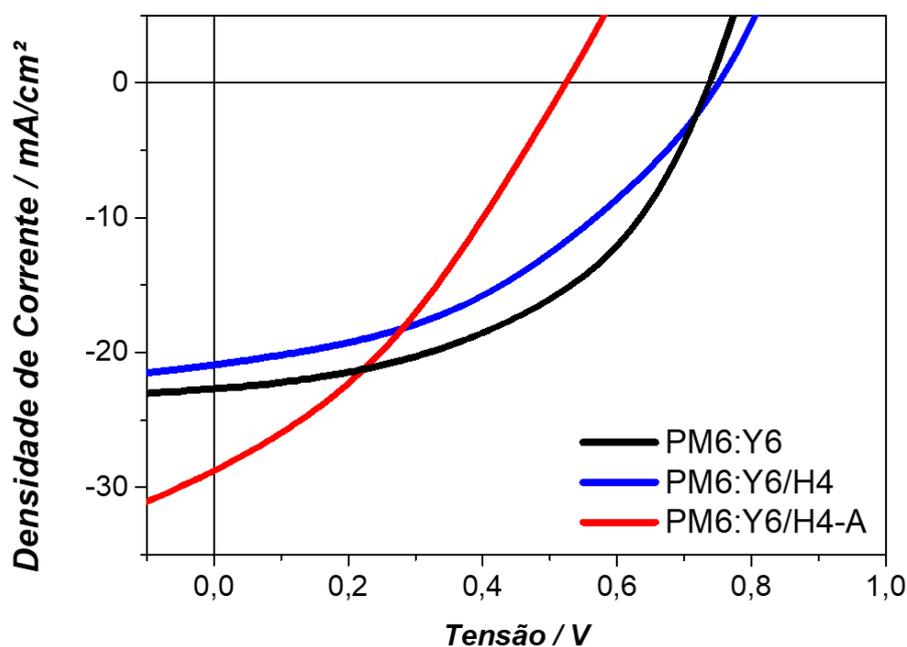


Tabela 8 - Valores de J_{sc} , V_{oc} , FF e PCE dos dispositivos baseados na camada ativa de PM6:Y6 com H4 não alinhado e alinhado por 10 minutos.

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Controle	0,74	22,8	47,5	8,01
H4	0,75	21,1	40,1	6,38
H4-A	0,51	27,8	34,2	4,87

Os processos de fabricação e medidas elétricas dos dispositivos desta seção foram realizados durante uma estadia de três semanas no laboratório de Polímeros Bernhard Gross no Instituto de Física de São Carlos – USP.

7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Na primeira parte do trabalho foi estudada a potencialidade do uso do CL_{Col} H4 como aceitador de elétrons na camada ativa do dispositivo na estrutura ITO/PEDOT:PSS/PFO-DBT:H4/AI para aplicação como OSC livre de fulereno. Para isso foram realizados os estudos das propriedades mesomórficas, fotofísicas e morfológicas das blendas PFO-DBT:H4.

O estudo mesomórfico foi realizado em filmes espessos das misturas de PFO-DBT:H4. Nos estudos de DSC foi observado um aumento na temperatura de transição de fase para as amostras das misturas de PFO-DBT:H4 em comparação ao CL H4 puro. As imagens de MOLP mostraram que a presença do PFO-DBT alterou o tamanho dos domínios formados do CL_{Col}. À medida que a quantidade de PFO-DBT aumenta, os domínios birrefringentes ficam menores. Os difratogramas de raios X mostram que a intensidade do pico (100) diminui com a adição do PFO-DBT. Além disso, os dados obtidos a partir dos difratogramas de raios X permitiram calcular os valores do parâmetro de rede para cada proporção e mostraram que a distância entre as colunas do CL_{Col} é menor à medida que o PFO-DBT é adicionado. Menores espaçamentos indicam que o polímero está induzindo um empacotamento mais compacto das moléculas do CL_{Col}, o que é confirmado através do aumento observado no π -stacking. A caracterização através de DSC, MOLP e DRX indica que há uma miscibilidade homogênea entre os dois materiais, com as misturas deles preservando as propriedades líquido-cristalinas.

Medidas de espectroscopia de absorção UV-vis e fluorescência estacionária foram realizadas para as blendas PFO-DBT:H4 em solução, usando tolueno e clorobenzeno como solventes, e em filmes finos. Tanto em solução como em filme as amostras referentes às blendas demonstraram complementariedade do espectro de absorção, ideal para melhor formação de éxcitons na camada ativa de OSCs. As medidas de fluorescência estacionária apresentaram um *quenching* da emissão do H4 para as amostras referentes as misturas de PFO-DBT:H4, o que pode estar associado a uma transferência de carga devido a compatibilidade dos níveis eletrônicos ou transferência de energia, uma vez que há sobreposição espectral entre a emissão do H4 e a absorção do PFO-DBT.

O *annealing* térmico para obter o alinhamento homeotrópico do CL H4 nas misturas PFO-DBT:H4 foi realizado com sucesso usando o polímero PMMA como camada de confinamento. Esta metodologia foi desenvolvida no grupo de pesquisa LOOSA com base na literatura. Os filmes alinhados exibiram intensidades de absorção e emissão superiores em relação aos filmes não alinhados. Estes aumentos se devem à configuração *face-on* da mesofase Col_h do CL alinhado, uma vez que neste caso, o momento de dipolo das moléculas está alinhado com o feixe de luz incidente e a probabilidade de absorção aumenta quando comparado a um sistema desordenado. O *quenching* da emissão do H4 na presença do PFO-DBT também foi observado para as amostras alinhadas. No entanto, a emissão observada para os filmes das blendas alinhadas exibiu perfil de emissão semelhante ao do H4 em solução, com três bandas vibrônicas bem definidas as quais estão associadas à emissão monomérica do H4, diferente do filme de H4 puro, onde a contribuição da emissão é majoritariamente dimérica. Por fim, os filmes finos das misturas PFO-DBT:H4 apresentaram morfologia adequada para a aplicação em dispositivos fotovoltaicos, com rugosidade média de superfície próximas de 0,50 nm. Apesar da baixa rugosidade de superfície, a elevada miscibilidade entre o CL H4 e o polímero PFO-DBT impediu a eficiente coleta das cargas geradas na interface doador:aceitador. Desse modo, os dispositivos na configuração ITO/PEDOT:PSS/PFO-DBT:H4/Al apresentaram baixa eficiência.

Com o intuito de otimizar a morfologia da mistura PFO-DBT:H4 no sentido de favorecer algum grau de separação de fase ao longo do volume da camada ativa foi feito um estudo adicionando o aditivo de solvente DIO. O estudo da mistura na proporção 1:2 de PFO-DBT:H4 com e sem o aditivo DIO foi realizado utilizando clorobenzeno para a produção dos filmes finos. As imagens de MOLP apresentaram ausência de birrefringência para os filmes da mistura 1:2 de PFO-DBT:H4 sem DIO. No entanto, ao adicionar o aditivo, observou-se uma textura birrefringente. Analisando os difratogramas de raios X para estes filmes percebeu-se que maiores concentrações de DIO levam ao aumento da intensidade do pico (100), indicando que o aditivo aumenta a cristalinidade do H4 no filme da mistura. A maior cristalinidade do H4 é um indício da separação de fase, necessária para a aplicação em células solares orgânicas do tipo BHJ. As morfologias dos filmes finos de PFO-

DBT:H4 com DIO mostraram cobertura homogênea com rugosidade média de superfície de 1,0 nm.

Na segunda parte do trabalho investigou-se a potencialidade do CL_{Col} H4 como camada interfacial do cátodo (CIL), bem como estudou-se a influência do alinhamento homeotrópico do H4 na eficiência dos dispositivos produzidos para camadas ativas já bem estabelecidas na literatura, P3HT:ICBA e PM6:Y6.

Neste contexto, o filme de H4 na orientação *face-on* foi depositado no topo de uma camada fotoativa composta pelo polímero doador P3HT e pelo fulereno aceitador ICBA. Esta realização marca o primeiro relato de uma CIL totalmente alinhada *face-on* em células solares orgânicas. Os dispositivos com o H4 alinhado melhoraram significativamente a eficiência de conversão de carga em comparação com os dispositivos sem o alinhamento do H4. O alinhamento *face-on* promove um transporte eficiente de carga em direção aos eletrodos, reduzindo a resistência de transferência de carga. Além disso, a eficiência do dispositivo com a CIL alinhada é maior do que a eficiência do dispositivo sem CIL, o que pode estar associado a criação de um dipolo interfacial entre o CL e o metal que gera um aumento na função trabalho do eletrodo metálico, diminuindo a barreira de injeção de buracos e assim aumentando a eficiência dos dispositivos.

Testes de deposição da CIL de H4 usando acetato de etila e 1-butanol como solventes foram conduzidos a fim de buscar o melhor solvente para a deposição da CIL no topo da camada ativa. Apesar de uma maior rugosidade verificada por AFM para os filmes de H4 em 1-butanol, os dispositivos apresentaram eficiências semelhantes para ambos os solventes.

Os testes do CL_{Col} H4 como CIL também foram feitos em uma célula solar livre de fulereno, composta pelo polímero doador PM6 e pela molécula pequena aceitadora Y6. Para estes dispositivos houve um aumento considerável no J_{sc} de 21,1 para 27,8 mA/cm² após o alinhamento homeotrópico do filme de H4 depositado no topo da camada ativa PM6:Y6. Este aumento está associado a menor resistência de transferência de carga na CIL alinhada. No entanto, uma queda no V_{oc} de 0,75 para 0,51 eV resultou na diminuição da eficiência do dispositivo de 6,38 para 4,37 %, quando comparamos os dispositivos antes e depois do alinhamento. Esta queda no V_{oc} pode estar relacionada à difusão do eletrodo metálico na camada ativa.

Este trabalho contribuiu para a pesquisa de novos materiais livres de fulereno para aplicações em eletrônica orgânica, especialmente em OSCs, com impacto no desenvolvimento científico e tecnológico do país. Através dos resultados obtidos neste trabalho, a aplicação do CL_{Col} H4 alinhado em OSCs é bastante promissora, principalmente levando em consideração que os dispositivos fabricados podem ser otimizados. Assim, como perspectivas futuras destacam-se:

- ✧ Fabricação e caracterização elétrica dos dispositivos da blenda PFO-DBT:H4 com o aditivo DIO para diferentes espessuras da camada ativa;
- ✧ Otimização dos parâmetros de fabricação e alinhamento dos dispositivos utilizando H4 como camada interfacial;
- ✧ Aplicação da camada interfacial de H4 alinhada com espessuras maiores (*Thickness Insensitive Layer*) a fim de atuar como encapsulador do dispositivo sem afetar a eficiência;
- ✧ Investigação da camada interfacial alinhada do CL_{Col} H4 em uma célula solar de perovskita.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Wang, H. *et al.* An A-D-A-Type Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter with Intrinsic Yellow Emission Realizing Record-High Red/NIR OLEDs upon Modulating Intermolecular Aggregations. *Adv. Mater.* **36**, (2024).
2. Cinquino, M. *et al.* Toward Highly Efficient Solution-Processable OLEDs: Inkjet Printing of TADF Emissive Layer. *Adv. Electron. Mater.* **10**, (2024).
3. Sun, J. *et al.* Intrinsically stretchable organic field-effect transistors: progress and challenges. *J. Mater. Chem. C* **12**, 6011–6026 (2024).
4. Chen, Z., Duan, S., Zhang, X. & Hu, W. Novel solution-processed 2D organic semiconductor crystals for high-performance OFETs. *Mater. Chem. Front.* **8**, 2227–2272 (2024).
5. Yi, J., Zhang, G., Yu, H. & Yan, H. Advantages, challenges and molecular design of different material types used in organic solar cells. *Nat. Rev. Mater.* **9**, 46–62 (2023).
6. Tang, H. *et al.* Interface Engineering for Highly Efficient Organic Solar Cells. *Adv. Mater.* **36**, (2024).
7. Ginesi, R. E., Niazi, M. R., Welch, G. C. & Draper, E. R. All slot-die coated organic solar cells using an amine processed cathode interlayer based upon an amino acid functionalised perylene bisimide. *RSC Appl. Interfaces* **1**, 323–328 (2024).
8. Xu, Y. *et al.* Recent Progress in <sc>All-Solution-Processed</sc> Organic Solar Cells. *Chinese J. Chem.* **42**, 190–198 (2024).
9. Chamola, P., Mittal, P. & Kumar, B. Review—Organic Solar Cells: Structural Variety, Effect of Layers, and Applications. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **13**, 035001 (2024).
10. Liang, Q. *et al.* Regulation of molecular orientation in organic solar cells. *Chem. Eng. J.* **488**, 150783 (2024).
11. Zi, M., Chen, X., Tan, S., Weng, C. & Zhao, B. Organic solar cells with efficiency of 17.6% and fill factor of 78.3% based on perylene-diimide derivative as cathode interface layer. *Chem. Eng. J.* **443**, 136455 (2022).
12. Yoshikawa, K. *et al.* Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. *Nat. Energy* **2**, 17032

- (2017).
13. Geisz, J. F. *et al.* Six-junction III–V solar cells with 47.1% conversion efficiency under 143 Suns concentration. *Nat. Energy* **5**, 326–335 (2020).
 14. Li, X. *et al.* Layer-by-Layer Solution Processing Method for Organic Solar Cells. *Sol. RRL* **5**, (2021).
 15. Alam, S. *et al.* Thermally-Induced Degradation in PM6:Y6-Based Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **34**, (2024).
 16. Firdaus, Y. *et al.* Long-range exciton diffusion in molecular non-fullerene acceptors. *Nat. Commun.* **11**, 5220 (2020).
 17. Zheng, H. *et al.* Designing thickness-insensitive cathode interlayers via constructing noncovalently conformational locks for highly efficient non-fullerene organic solar cells. *J. Mater. Chem. A* **12**, 2413–2422 (2024).
 18. McEvoy's Handbook of Photovoltaics. (2018).
 19. Eccher, J., Faria, G. C., Bock, H., von Seggern, H. & Bechtold, I. H. Order Induced Charge Carrier Mobility Enhancement in Columnar Liquid Crystal Diodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 11935–11943 (2013).
 20. Herbert, K. M. *et al.* Synthesis and alignment of liquid crystalline elastomers. *Nat. Rev. Mater.* **7**, 23–38 (2021).
 21. Uchida, J., Soberats, B., Gupta, M. & Kato, T. Advanced Functional Liquid Crystals. *Adv. Mater.* **34**, (2022).
 22. Ishihara, S. & Mizusaki, M. Alignment control technology of liquid crystal molecules. *J. Soc. Inf. Disp.* **28**, 44–74 (2020).
 23. Kumar, S. Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 83–109 (2006).
 24. Sergeyev, S., Pisula, W. & Geerts, Y. H. Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1902 (2007).
 25. Kaafarani, B. R. Discotic Liquid Crystals for Opto-Electronic Applications † ‡. *Chem. Mater.* **23**, 378–396 (2011).
 26. Thiebaut, O., Bock, H. & Grelet, E. Face-on Oriented Bilayer of Two Discotic Columnar Liquid Crystals for Organic Donor–Acceptor Heterojunction. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 6886–6887 (2010).
 27. Chen, H.-H. *et al.* Self-assembling discotic materials with low symmetry for organic photovoltaics. *J. Mol. Liq.* **354**, 118868 (2022).

28. Wang, T. *et al.* 3D Charge Transport Pathway in Organic Solar Cells via Incorporation of Discotic Liquid Crystal Columns. *Sol. RRL* **4**, 2000047 (2020).
29. Jeong, S., Kwon, Y., Choi, B.-D., Ade, H. & Han, Y. S. Improved efficiency of bulk heterojunction poly(3-hexylthiophene):[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester photovoltaic devices using discotic liquid crystal additives. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 183305 (2010).
30. T. N., A., K. M., A. & Krishna Pai, R. Hexagonal columnar liquid crystals as a processing additive to a P3HT:PCBM photoactive layer. *New J. Chem.* **39**, 8439–8445 (2015).
31. Hori, T. *et al.* Non-peripheral octahexylphthalocyanine doping effects in bulk heterojunction polymer solar cells. *Org. Electron.* **13**, 335–340 (2012).
32. Dao, Q.-D. *et al.* Alkyl Substituent Length Dependence of Octaalkylphthalocyanine Bulk Heterojunction Solar Cells. *Appl. Phys. Express* **6**, 122301 (2013).
33. Duy Dao, Q. *et al.* Efficiency enhancement in mesogenic-phthalocyanine-based solar cells with processing additives. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 263301 (2012).
34. Lee, C.-C. & Huang, W.-Y. Insertion of poly(acrylamide) disc-columnar liquid crystals as a functional template in organic photovoltaics. *J. Appl. Polym. Sci.* **126**, E70–E77 (2012).
35. Archambeau, S., Bock, H., Seguy, I., Jolinat, P. & Destruel, P. Organic solar cells with an ultra thin organized hole transport layer. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **18**, 919–923 (2007).
36. Kim, J. Y. & Bard, A. J. Organic donor/acceptor heterojunction photovoltaic devices based on zinc phthalocyanine and a liquid crystalline perylene diimide. *Chem. Phys. Lett.* **383**, 11–15 (2004).
37. Gupta, R. K. & Sudhakar, A. A. Perylene-Based Liquid Crystals as Materials for Organic Electronics Applications. *Langmuir* **35**, 2455–2479 (2019).
38. Anna Köhler, H. B. *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction.* (2015).
39. Brütting, W. Introduction to the physics of organic semiconductors." *Physics of organic semiconductors.* 1–14 (2005).
40. Costa, J. C. S., Taveira, R. J. S., Lima, C. F. R. A. C., Mendes, A. & Santos, L.

- M. N. B. F. Optical band gaps of organic semiconductor materials. *Opt. Mater. (Amst)*. **58**, 51–60 (2016).
41. Baccarani, G. & Ostojia, P. Electron mobility empirically related to the phosphorus concentration in silicon. *Solid. State. Electron.* **18**, 579–580 (1975).
 42. Kaafarani, B. R. Discotic Liquid Crystals for Opto-Electronic Applications † ‡. *Chem. Mater.* **23**, 378–396 (2011).
 43. Struijk, C. W. *et al.* Liquid Crystalline Perylene Diimides: Architecture and Charge Carrier Mobilities. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 11057–11066 (2000).
 44. Bin, H. *et al.* 11.4% Efficiency non-fullerene polymer solar cells with trialkylsilyl substituted 2D-conjugated polymer as donor. *Nat. Commun.* **7**, 13651 (2016).
 45. Amador-Bedolla, C., Olivares-Amaya, R., Hachmann, J. & Aspuru-Guzik, A. Organic Photovoltaics. in *Informatics for Materials Science and Engineering* 423–442 (Elsevier, 2013). doi:10.1016/B978-0-12-394399-6.00017-5.
 46. Liu, Z., Li, T. & Lin, Y. Thick Active-Layer Organic Solar Cells. *Chinese J. Chem.* **41**, 3739–3750 (2023).
 47. Jin, J. *et al.* Recent Developments of Polymer Solar Cells with Photovoltaic Performance over 17%. *Adv. Funct. Mater.* **33**, (2023).
 48. Azzouzi, M., Kirchartz, T. & Nelson, J. Factors Controlling Open-Circuit Voltage Losses in Organic Solar Cells. *Trends Chem.* **1**, 49–62 (2019).
 49. Wang, J. Open-circuit voltage, fill factor, and heterojunction band offset in semiconductor diode solar cells. *EcoMat* **4**, (2022).
 50. Mikhnenko, O. V., Blom, P. W. M. & Nguyen, T.-Q. Exciton diffusion in organic semiconductors. *Energy Environ. Sci.* **8**, 1867–1888 (2015).
 51. Wen, L. *et al.* Achieving Desired Pseudo-Planar Heterojunction Organic Solar Cells via Binary-Dilution Strategy. *Adv. Mater.* **36**, (2024).
 52. Li, D. *et al.* Fibrillization of Non-Fullerene Acceptors Enables 19% Efficiency Pseudo-Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *Adv. Mater.* **35**, (2023).
 53. Tan, J.-K., Png, R.-Q., Zhao, C. & Ho, P. K. H. Ohmic transition at contacts key to maximizing fill factor and performance of organic solar cells. *Nat. Commun.* **9**, 3269 (2018).
 54. Tress, W. & Inganäs, O. Simple experimental test to distinguish extraction and injection barriers at the electrodes of (organic) solar cells with S-shaped current–voltage characteristics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **117**, 599–603

- (2013).
55. Chen, Y., Liu, X., Braun, S., Wang, Y. & Fahlman, M. Image-force effects on energy level alignment at electron transport material/cathode interfaces. *J. Mater. Chem. C* **8**, 173–179 (2020).
 56. Feng, C., Wang, X., He, Z. & Cao, Y. Formation Mechanism of PFN Dipole Interlayer in Organic Solar Cells. *Sol. RRL* **5**, (2021).
 57. Chen, Q., Wang, C., Li, Y. & Chen, L. Interfacial Dipole in Organic and Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 18281–18292 (2020).
 58. Huang, L. *et al.* Vertical Stratification Engineering for Organic Bulk-Heterojunction Devices. *ACS Nano* **12**, 4440–4452 (2018).
 59. Ge, Y. *et al.* Polyolefin Elastomer as the Anode Interfacial Layer for Improved Mechanical and Air Stabilities in Nonfullerene Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 10706–10716 (2020).
 60. Li, Q. *et al.* Optimizing the component ratio of PEDOT:PSS by water rinse for high efficiency organic solar cells over 16.7%. *Sci. Bull.* **65**, 747–752 (2020).
 61. Ma, R. *et al.* Rational Anode Engineering Enables Progresses for Different Types of Organic Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **11**, (2021).
 62. Tang, H. *et al.* Oxoammonium enabled secondary doping of hole transporting material PEDOT:PSS for high-performance organic solar cells. *Sci. China Chem.* **63**, 802–809 (2020).
 63. Zeng, M. *et al.* Dopamine Semiquinone Radical Doped PEDOT:PSS: Enhanced Conductivity, Work Function and Performance in Organic Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **10**, (2020).
 64. Jiang, Y. *et al.* An alcohol-dispersed conducting polymer complex for fully printable organic solar cells with improved stability. *Nat. Energy* **7**, 352–359 (2022).
 65. Zhu, C., Wang, X., Liu, W., Liu, Y. & Zhan, X. Organic interlayer materials for non-fullerene solar cells. *Trends Chem.* **6**, 37–50 (2024).
 66. Cui, Y. *et al.* The Critical Role of Anode Work Function in Non-Fullerene Organic Solar Cells Unveiled by Counterion-Size-Controlled Self-Doping Conjugated Polymers. *Chem. Mater.* **30**, 1078–1084 (2018).
 67. Liao, Q., Kang, Q., Xu, B. & Hou, J. Design and Application of an Asymmetric Naphthalimide-based Molecule with Improved Hydrophobicity for Highly Stable

- Organic Solar Cells. *JACS Au* **2**, 1918–1928 (2022).
68. Pu, M. & He, F. Material and device design for organic solar cells: towards efficiency and stability. *Sci. China Chem.* **66**, 3484–3494 (2023).
69. Liao, Q. *et al.* Highly Stable Organic Solar Cells Based on an Ultraviolet-Resistant Cathode Interfacial Layer. *CCS Chem.* **4**, 938–948 (2022).
70. Zhang, Z.-G. *et al.* Perylene diimides: a thickness-insensitive cathode interlayer for high performance polymer solar cells. *Energy Environ. Sci.* **7**, 1966 (2014).
71. Atkinson, C., Niazi, M. R. & Welch, G. C. A fluorinated perylene diimide for polar and non-polar green solvent processed organic photovoltaic cathode interlayers. *RSC Appl. Interfaces* (2024) doi:10.1039/D3LF00166K.
72. Song, H. *et al.* Hybrid Cathode Interlayer Enables 17.4% Efficiency Binary Organic Solar Cells. *Adv. Sci.* **9**, (2022).
73. Yao, J. *et al.* Fluorinated Perylene-Diimides: Cathode Interlayers Facilitating Carrier Collection for High-Performance Organic Solar Cells. *Adv. Mater.* **34**, (2022).
74. Firdaus, Y. *et al.* Long-range exciton diffusion in molecular non-fullerene acceptors. *Nat. Commun.* **11**, 5220 (2020).
75. Li, W. *et al.* A High-Efficiency Organic Solar Cell Enabled by the Strong Intramolecular Electron Push–Pull Effect of the Nonfullerene Acceptor. *Adv. Mater.* **30**, 1707170 (2018).
76. Yuan, J. *et al.* Single-Junction Organic Solar Cell with over 15% Efficiency Using Fused-Ring Acceptor with Electron-Deficient Core. *Joule* **3**, 1140–1151 (2019).
77. Single-junction organic solar cells with a power conversion efficiency of more than 20%. *Nat. Energy* (2024) doi:10.1038/s41560-024-01558-y.
78. Cao, J. & Yang, S. Progress in perylene diimides for organic solar cell applications. *RSC Adv.* **12**, 6966–6973 (2022).
79. Lee, J.-W. *et al.* Recent progress and prospects of dimer and multimer acceptors for efficient and stable polymer solar cells. *Chem. Soc. Rev.* **53**, 4674–4706 (2024).
80. Zhang, X. *et al.* A Potential Perylene Diimide Dimer-Based Acceptor Material for Highly Efficient Solution-Processed Non-Fullerene Organic Solar Cells with 4.03% Efficiency. *Adv. Mater.* **25**, 5791–5797 (2013).

81. Sun, D. *et al.* Non-Fullerene-Acceptor-Based Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells with Efficiency over 7%. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 11156–11162 (2015).
82. Eccher, J. *et al.* Thermal Evaporation versus Spin-Coating: Electrical Performance in Columnar Liquid Crystal OLEDs. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 16374–16381 (2015).
83. Cisse, L. *et al.* Measurement of the exciton diffusion length in discotic columnar liquid crystals: Comparison between homeotropically oriented and non-oriented samples. *Chem. Phys. Lett.* **476**, 89–91 (2009).
84. Kaafarani, B. R. Discotic Liquid Crystals for Opto-Electronic Applications. *Chem. Mater.* **23**, 378–396 (2011).
85. Zheng, Z. *et al.* Revealing the role of solvent additives in morphology and energy loss in benzodifuran polymer-based non-fullerene organic solar cells. *J. Mater. Chem. A* **9**, 26105–26112 (2021).
86. Lee, J. K. *et al.* Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3619–3623 (2008).
87. Wang, Z. *et al.* The underlying reason of DIO additive on the improvement polymer solar cells performance. *Appl. Surf. Sci.* **305**, 221–226 (2014).
88. Zhao, L. *et al.* The charge dynamics of PBDB-TF:IT-4F based non-fullerene organic solar cells with 1,8-diiodooctane additive. *Appl. Surf. Sci.* **569**, 151120 (2021).
89. Ren, G., Ahmed, E. & Jenekhe, S. A. Non-Fullerene Acceptor-Based Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells: Engineering the Nanomorphology via Processing Additives. *Adv. Energy Mater.* **1**, 946–953 (2011).
90. Dao, Q.-D. *et al.* Efficiency enhancement in solution processed small-molecule based organic solar cells utilizing various phthalocyanine–tetrabenzoporphyrin hybrid macrocycles. *Org. Electron.* **23**, 44–52 (2015).
91. Jaffe, H. H. & Miller, A. L. The fates of electronic excitation energy. *J. Chem. Educ.* **43**, 469 (1966).
92. Valeur, B. & Berberan-Santos, M. N. *Molecular Fluorescence*. (Wiley, 2012). doi:10.1002/9783527650002.
93. Bernard Valeur, M. N. B.-S. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, 2nd Edition. (212AD).

94. Mikhnenko, O. V., Blom, P. W. M. & Nguyen, T.-Q. Exciton diffusion in organic semiconductors. *Energy Environ. Sci.* **8**, 1867–1888 (2015).
95. Piliago, C. & Loi, M. A. Charge transfer state in highly efficient polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells. *J. Mater. Chem.* **22**, 4141 (2012).
96. Alibert-Fouet, S. *et al.* Electroluminescent Diodes from Complementary Discotic Benzoperylenes. *ChemPhysChem* **4**, 983–985 (2003).
97. Hassheider, T., Benning, S. A., Kitzerow, H.-S., Achard, M.-F. & Bock, H. Color-Tuned Electroluminescence from Columnar Liquid Crystalline Alkyl Arenecarboxylates. *Angew. Chemie Int. Ed.* **40**, 2060–2063 (2001).
98. Kelber, J., Achard, M.-F., Garreau-de Bonneval, B. & Bock, H. Columnar Benzoperylene-Hexa- and Tetracarboxylic Imides and Esters: Synthesis, Mesophase Stabilisation and Observation of Charge-Transfer Interactions between Electron-Donating Esters and Electron-Accepting Imides. *Chem. - A Eur. J.* **17**, 8145–8155 (2011).
99. Juliana Eccher. Cristais Líquidos Discóticos Como Semicondutores Orgânicos Para Aplicações Eletrônicas. (2014).
100. Franca, L. G. *et al.* Delayed Fluorescence by Triplet–Triplet Annihilation from Columnar Liquid Crystal Films. *ACS Appl. Electron. Mater.* **4**, 3486–3494 (2022).
101. Eccher, J. *et al.* Triplet exciplex electroluminescence from two columnar liquid crystal perylene derivatives. *J. Lumin.* **180**, 31–37 (2016).
102. Zhao, G., He, Y. & Li, Y. 6.5% Efficiency of Polymer Solar Cells Based on poly(3-hexylthiophene) and Indene-C 60 Bisadduct by Device Optimization. *Adv. Mater.* **22**, 4355–4358 (2010).
103. Liao, S.-H., Li, Y.-L., Jen, T.-H., Cheng, Y.-S. & Chen, S.-A. Multiple Functionalities of Polyfluorene Grafted with Metal Ion-Intercalated Crown Ether as an Electron Transport Layer for Bulk-Heterojunction Polymer Solar Cells: Optical Interference, Hole Blocking, Interfacial Dipole, and Electron Conduction. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 14271–14274 (2012).
104. Obtaining Absolute Quantum Yields Using an Integrating Sphere. *JASCO, Appl. Note FP-0008*,.
105. Herrmann, P. S. P. *et al.* Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. *Polímeros* **7**, 51–61 (1997).

106. Pouzet, E. *et al.* Homeotropic Alignment of a Discotic Liquid Crystal Induced by a Sacrificial Layer. *J. Phys. Chem. C* **113**, 14398–14406 (2009).
107. Luiza Spanemberg Silveira de Souza, J. E. Cristais líquidos alinhados como nanofios semicondutores. (2023).
108. Chen, Z. *et al.* Fabrication of Highly Transparent and Conductive Indium–Tin Oxide Thin Films with a High Figure of Merit via Solution Processing. *Langmuir* **29**, 13836–13842 (2013).
109. Tong, Y., Xu, B. & Ye, F. Recent Advance in Solution-Processed Hole Transporting Materials for Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* (2023) doi:10.1002/adfm.202310865.
110. Cartwright, L., Iraqi, A., Zhang, Y., Wang, T. & Lidzey, D. G. Impact of fluorine substitution upon the photovoltaic properties of benzothiadiazole-fluorene alternate copolymers. *RSC Adv.* **5**, 46386–46394 (2015).
111. Brunet, T. *et al.* Anchoring transition in confined discotic columnar liquid crystal films. *EPL (Europhysics Lett.)* **93**, 16004 (2011).
112. Schweicher, G. *et al.* Homeotropic and Planar Alignment of Discotic Liquid Crystals: The Role of the Columnar Mesophase. *Chem. Mater.* **21**, 5867–5874 (2009).
113. Liu, C. *et al.* Synthesis of Novel Acceptor Molecules of Mono- and Multiadduct Fullerene Derivatives for Improving Photovoltaic Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 1061–1069 (2013).
114. Edwards, A. A. & Alexander, B. D. UV-Visible Absorption Spectroscopy, Organic Applications. in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* 511–519 (Elsevier, 2017). doi:10.1016/B978-0-12-803224-4.00013-3.
115. Fuller, C. A. & Finlayson, C. E. Solvatochromism in perylene diimides; experiment and theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 31781–31787 (2017).
116. Bushby, Richard J., Kelly, Stephen M., O'Neill, M. (Eds. . Liquid Crystalline Semiconductors. (2013).
117. 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).
118. Juliana Eccher. Cristais Líquidos Discóticos Como Semicondutores Orgânicos

- Para Aplicações Eletrônicas. *Doutorado* 263 (2014).
119. Song, X., Gasparini, N. & Baran, D. The Influence of Solvent Additive on Polymer Solar Cells Employing Fullerene and Non-Fullerene Acceptors. *Adv. Electron. Mater.* **4**, 1700358 (2018).
 120. Tian, L. *et al.* Enhancing the efficiency and stability of inverted binary organic solar cells through hydroxylated perylene diimide derivative cathode interlayers. *J. Mater. Chem. A* **12**, 6644–6651 (2024).
 121. Atkinson, C., Niazi, M. R. & Welch, G. C. A fluorinated perylene diimide for polar and non-polar green solvent processed organic photovoltaic cathode interlayers. *RSC Appl. Interfaces* **1**, 245–251 (2024).
 122. Obila, J. O. *et al.* Tin-Based Perovskite Solar Cells Containing a Perylene Diimide Cathode Interlayer with a Copper Top Electrode. *ACS Energy Lett.* **9**, 1090–1096 (2024).
 123. Kim, H. S. *et al.* Vacuum-assisted reforming cathode interlayer orientation for efficient and stable perovskite solar cells. *Nano Energy* **125**, 109584 (2024).
 124. Eccher, J. *et al.* Triplet exciplex electroluminescence from two columnar liquid crystal perylene derivatives. *J. Lumin.* **180**, 31–37 (2016).
 125. Arca, F., Loch, M. & Lugli, P. Enhancing Efficiency of Organic Bulkheterojunction Solar Cells by Using 1,8-Diiodooctane as Processing Additive. *IEEE J. Photovoltaics* **4**, 1560–1565 (2014).
 126. Huai, Z. *et al.* High-Efficiency and Stable Organic Solar Cells Enabled by Dual Cathode Buffer Layers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 5682–5692 (2018).
 127. Yu, K. *et al.* 18.01% Efficiency organic solar cell and 2.53% light utilization efficiency semitransparent organic solar cell enabled by optimizing PM6:Y6 active layer morphology. *Sci. China Chem.* **65**, 1615–1622 (2022).