

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais (POSMAT)

Maria Eduarda Rocha Santos Medina

**FILMES NANOESTRUTURADOS E NANOFIBRAS DE SEMICONDUTORES
ORGÂNICOS PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS**

PRESIDENTE PRUDENTE
2025

MARIA EDUARDA ROCHA SANTOS MEDINA

**FILMES NANOESTRUTURADOS E NANOFIBRAS DE SEMICONDUTORES
ORGÂNICOS PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS**

Dissertação apresentada para o exame geral de defesa como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Clarissa de Almeida Olivati

Co-orientadora: Dra. Maria Luisa Braunger

Profa. Dra. Clarissa de Almeida Olivati

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Presidente Prudente

Profa. Dra. Marystela Ferreira

Universidade Federal de São Carlos – Campus de Sorocaba

Dr. Gabriel Leonardo Nogueira

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Bauru

PRESIDENTE PRUDENTE

2025

M491f

Medina, Maria Eduarda Rocha Santos

Filmes nanoestruturados e nanofibras de semicondutores orgânicos para aplicação em dispositivos fotovoltaicos / Maria Eduarda Rocha Santos Medina. -- Presidente Prudente, 2025

104 f.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente

Orientador: Clarissa de Almeida Olivati

Coorientador: Maria Luisa Braunger

1. Física da Materia Condensada. 2. Não-fulerenos. 3. Filmes e nanofibras. 4. Ciências dos Materiais. 5. Dispositivos Fotovoltaicos. I. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MARIA EDUARDA ROCHA SANTOS MEDINA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA - CÂMPUS DE PRESIDENTE PRUDENTE.

Aos 21 dias do mês de janeiro do ano de 2025, às 14h, no(a) Anfiteatro II, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MARIA EDUARDA ROCHA SANTOS MEDINA, intitulada **Filmes nanoestruturados e nanofibras de semicondutores orgânicos para aplicação em dispositivos fotovoltaicos**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Profa. Dra. CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI (Orientador(a) - Participação Presencial) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciência e Tecnologia - Unesp/Câmpus de Presidente Prudente, Prof. Dr. GABRIEL LEONARDO NOGUEIRA (Participação Presencial) do(a) Pós-Doutorando / Faculdade de Ciências - FC/Unesp, Prof^a. Dr^a. MARYSTELA FERREIRA (Participação Presencial) do(a) Departamento de Físico-Química / Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) - Sorocaba. Após a exposição pela mestrande e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final: Aprovado . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Profa. Dra. CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI

Documento assinado digitalmente
 gov.br CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI
Data: 22/01/2025 11:39:21-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Agradecimentos

Agradeço imensamente minha mãe Danielly e minha avó Maria Luiza, que nunca deixaram faltar algo durante minha criação, além de todo o amor incondicional, carinho, dedicação, apoio emocional e financeiro. Eu não seria nada se não fosse por vocês.

À minha cachorra Luna, que iluminou minha casa e minha vida durante a pandemia.

À minha orientadora Clarissa e minha co-orientadora Maria Luisa, por toda paciência e ensinamentos ao decorrer desses anos.

Ao Dr. Roger e ao IPREM por todo apoio, suporte e estrutura oferecida durante minha estadia na França.

À todos os amigos que me acompanharam nessa etapa de minha vida, por todo suporte, brincadeiras, carinho e amor.

Aos meus amigos do LOFF, em especial aos membros da “Toxicidade Edificante” por todo companheirismo durante a minha Iniciação Científica e Mestrado, e por todos os momentos de descontração.

Aos membros da banca, pela disponibilidade, prontidão e as sugestões desde o exame de qualificação.

À FCT/Unesp, POSMAT e aos professores que fizeram parte de toda a minha formação.

Ao grupo do LMF-LNNano pelos eletrodos interdigitados.

Aos órgãos de fomento INEO-CNPq, CAPES e FAPESP, por tornarem este trabalho possível.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, número de bolsa 2021/14894-0 e 2022/16811-7).

*“O tempo traz esperança e ansiedade
vou navegando em busca de felicidade.”
- Acadêmicos do Salgueiro*

MEDINA, M. E. R. S. **Filmes nanoestruturados e nanofibras de semicondutores orgânicos para aplicação em dispositivos fotovoltaicos**. 2025. 104f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2025.

Resumo

Devido à busca por alternativas sustentáveis de geração de energia e suas tecnologias, nos últimos anos houve um grande progresso no avanço de novos dispositivos fotovoltaicos e na descoberta de novos materiais que podem proporcionar, através de estudos, um aumento na eficiência e uma redução no custo de produção. Neste trabalho utilizou-se de semicondutores orgânicos para fabricação e caracterização de filmes finos através das técnicas de Langmuir-Schaefer e *drop-casting*, e de nanofibras através da técnica de eletrofiação para aplicação em dispositivos. Esses filmes foram caracterizados de forma óptica por espectroscopia UV-Visível, morfológica através de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia de Força Atômica, e elétrica com corrente contínua para obtenção da condutividade e resistência dos materiais estudados e dos dispositivos, além do estudo da fotocondutividade dos filmes. Após essas caracterizações, os dispositivos foram inicialmente submetidos a estudos elétricos para avaliar seu desempenho. Isso incluiu testes como diodo retificador no escuro e seu desempenho como dispositivo fotovoltaico quando submetido a radiação solar simulada (AM 1,5G). Este estudo permitiu a comparação entre os desempenhos dos filmes finos produzidos por técnicas distintas de deposição. Os filmes produzidos via técnica de Langmuir-Schaefer mostraram uma organização molecular superior e, conseqüentemente, uma fotocondutividade melhorada, comparados aos filmes formados por *drop-casting*, que apresentaram uma morfologia menos ordenada. Por sua vez, as nanofibras decoradas por *drop-casting* demonstraram um aumento potencial na interface de contato, sugerindo uma melhoria na eficiência de conversão devido à maior área superficial e interação material mais efetiva entre os componentes ativos.

Palavras-chaves: dispositivos fotovoltaicos; fotocondutividade; aceitadores não-fulerenos; Langmuir-Schaefer; nanofibras.

MEDINA, M. E. R. S. Nanostructured films and nanofibers of organic semiconductors for application in photovoltaic devices. 2025. 104p. Master Thesis (Master in Materials Science) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2025.

Abstract

Due to the search for sustainable alternatives for energy generation and their technologies, recent years have seen significant progress in advancing new photovoltaic devices and discovering new materials that can, through research, increase efficiency and reduce production costs. In this study, organic semiconductors were used for the fabrication and characterization of thin films through Langmuir-Schaefer and drop-casting techniques, as well as nanofibers through the electrospinning technique, for application in devices. These films were optically characterized by UV-Visible spectroscopy, morphologically by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM), and electrically using direct current to obtain the conductivity and resistance of the studied materials and devices, along with the study of the photoconductivity of the films. After these characterizations, the devices were initially subjected to electrical studies to evaluate their performance. This included tests as rectifying diodes in the dark and their performance as photovoltaic devices when exposed to simulated solar radiation (AM 1,5G). This study enabled the comparison of the performances of thin films produced by distinct deposition techniques. The films produced via the Langmuir-Schaefer technique exhibited superior molecular organization and, consequently, improved photoconductivity compared to the films formed by drop-casting, which presented less ordered morphology. Meanwhile, nanofibers decorated by drop-casting demonstrated a potential increase in contact interface, suggesting improved conversion efficiency due to the larger surface area and more effective material interaction between active components.

Keywords: photovoltaic devices; photoconductivity; non-fullerenes; Langmuir techniques; nanofibers.

Lista de Figuras

Figura 1. Representação esquemática da hibridização sp^2 e dos orbitais na cadeia de um polímero condutor[51].	6
Figura 2. Representação da isoterma de pressão superficial em função da área molecular média para o ácido esteárico[73].	10
Figura 3. Desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos ao longo de quarenta anos, com os valores de eficiência alcançados e os responsáveis pelas tecnologias apresentadas[85].	12
Figura 4. Curva característica J vs V sob iluminação e no escuro para um dispositivo fotovoltaico.	14
Figura 5. Estruturas químicas dos materiais utilizados: a) Y6, b) PM6 e c) PVDF.	17
Figura 6. Substratos sólidos utilizados: a) lâmina de vidro; b) interdigitado de ouro e (c) ITO decapado.	18
Figura 7. Representação da cuba de Langmuir[112].	19
Figura 8. Representação das técnicas de deposição: a) Langmuir-Schaefer e b) Langmuir-Blodgett.	19
Figura 9. Representação esquemática da técnica de drop-casting.	20
Figura 10. Representação (a) do cone de Taylor e (b) do processo de eletrofiação.	21
Figura 11. Representação da técnica mista de eletrofiação e drop-casting.	22
Figura 12. Representação esquemática do dispositivo fotovoltaico.	25
Figura 13. Esquematização do processo de encapsulamento e cura da resina para selagem do dispositivo orgânico[73].	27
Figura 14. Porta-amostras adquirido da Ossila utilizado para medidas dos dispositivos fotovoltaicos.	27
Figura 15. (a) Máscara metálica utilizada para direcionar o feixe de luz na área ativa do dispositivo fotovoltaico durante as medidas; (b) área de captação de luz, definida em $2,56 \text{ mm}^2$, correspondente à exposição à luz na superfície da amostra.	28
Figura 16. Estruturas químicas de a) Y6; b) comonômero (C3); e c) ácido elágico.	28
Figura 17. Síntese de PIM-X usando comonômero (5) e um comonômero tetra-fluoro.	29
Figura 18. Isotermas de pressão superficial por área molecular dos filmes Langmuir de PM6, Y6 e Y6:PM6.	32
Figura 19. Isotermas de pressão superficial por área molecular dos filmes Langmuir de Y6, PM6 e Y6:PM6 modificado.	33

Figura 20. Imagens de BAM representando interações moleculares sob diferentes pressões de superfície para Y6, PM6 e a mistura Y6:PM6 espalhadas na superfície da água de uma cuba de Langmuir. As figuras mostram filmes Y6 em pressões de superfície de (a) 0,2 mN/m, (b) 10 mN/m e (c) 30,4 mN/m; filmes PM6 em (d) 0,1 mN/m, (e) 4,7 mN/m e (f) 30,7 mN/m; e filmes de mistura Y6:PM6 em (g) 0,1 mN/m, (h) 2,45 mN/m e (i) 33 mN/m. Cada imagem captura o comportamento transicional dos filmes de agregados fracamente organizados para estruturas mais compactas.....	34
Figura 21. Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de Y6, PM6 e Y6:PM6.....	36
Figura 22. Microscopia Eletrônica de Varredura das (a) nanofibras de PVDF; (b) nanofibra decorada por LS de Y6:PM6:PVDF e (c) nanofibra decorada por drop-casting de Y6:PM6:PVDF.	37
Figura 23. Espectros de absorção UV-Vis de filmes LS de (a) Y6, (b) PM6 e (c) Y6:PM6. .	39
Figura 24. Crescimento dos filmes LS de acordo com os picos característicos para: a) Y6; b) PM6; c) Y6:PM6.	40
Figura 25. Espectros de absorção UV-Vis de filmes drop-casting de (a) Y6, (b) PM6 e (c) Y6:PM6.	41
Figura 26. Espectros de absorção UV-Vis com polarizador para os filmes fabricados via a) LS e b) drop-casting.	43
Figura 27. Dados CV para os filmes de Y6:PM6 depositados por (a) LS e (b) drop-casting.	44
Figura 28. Espectros de absorção UV-visível para o filme Y6:PM6 onde as linhas vermelhas mostram o comprimento de onda usado para calcular o E_{gap} para o filme fino.	45
Figura 29. Diagrama de energia da estrutura ITO/Y6:PM6/Al conforme os valores de HOMO e LUMO (a) da Sigma-Aldrich; (b) obtidos na voltametria cíclica.....	46
Figura 30. Espectros Raman de filmes de Y6, PM6 e Y6:PM6 a) Langmuir-Schaefer (todos com 13 camadas LS) e b) drop-casting.	47
Figura 31. Espectros FTIR de filmes de Y6, PM6 e Y6:PM6.....	48
Figura 32. Curvas características I-V para filmes depositados pelas técnicas de LS e drop-casting, sob diferentes condições de iluminação. Dispositivos baseados em Y6: (a) no escuro e (b) após 10 minutos sob radiação solar (AM 1,5G); PM6: (c) no escuro e (d) após 10 minutos sob radiação solar (AM 1,5G); e Y6:PM6: (e) no escuro e (f) após 10 minutos sob radiação solar (AM 1,5G).	50
Figura 33. Respostas de corrente-tempo (I-t) de filmes de Y6:PM6 fabricados pelas técnicas de (a) LS e (b) drop-casting sob iluminação solar simulada AM 1,5G. As legendas "ON" e	

"OFF" indicam os períodos de exposição à luz e escuridão, respectivamente, controlados por um simulador solar.	52
Figura 34. Curvas características I-V das nanofibras de PVDF.	53
Figura 35. Curvas características I-V das nanofibras decorada por LS no escuro (a) e após 10 min sob radiação solar (AM 1,5G) (b), nanofibras decoradas por drop-casting no escuro (c) e após 10 min sob radiação solar (AM 1,5G) (d).	54
Figura 36. Curva I-t para o nanofibra decorada de Y6:PM6 por <i>drop-casting</i>	56
Figura 37. Curvas de Densidade de Corrente vs. Voltagem para os dispositivos fabricados através das técnicas de (a) LS e (b) drop-casting.	57
Figura 38. Curvas de Densidade de Corrente vs Voltagem para os dispositivos fabricados através das técnicas de (a) LS e (b) drop-casting.	58
Figura 39. Curvas de Densidade de corrente vs voltagem para os dispositivos fabricados através das nanofibras utilizando como eletrodo (a) alumínio e (b) prata.	60
Figura 40. Síntese melhorada dos comonômeros tetrametoxi e tetra-hidroxi.	60
Figura 41. Processo de polimerização do comonômero tetrahidroxi e Y6.	61
Figura 42. Produto polimérico de tetrahidroxi comum e Y6 chamado C(5):Y6.	61
Figura 43. Produto polimérico de ácido elágico e Y6 denominado EA:Y6.	62
Figura 44. Isotermas de Pressão Superficial por área molecular de EA:Y6.	62
Figura 45. Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de EA:Y6 por (a) LS e (b) drop-casting.	63
Figura 46. Espectros de absorção UV-Vis do copolímero EA:Y6.	64
Figura 47. Curvas I-V dos filmes de EA:Y6 fabricados por a) LS e b) Drop-casting.	64
Figura 47. Espectros de ¹ H RMN de Y6.	83
Figura 48. Espectros GPC de UV para Y6.	83
Figura 49. Espectro de RMN de ¹ H do comonômero tetra-hidroxi C(3).	84
Figura 50. Espectro de RMN de ¹³ C do comonômero tetra-hidroxi C(3).	85
Figura 51. Espectros GPC de UV para comonômero (C5).	85
Figura 52. Espectro de RMN de ¹ H do ácido elágico.	86
Figura 53. Espectro de RMN de ¹³ C do ácido elágico.	87
Figura 54. Espectros GPC de UV para ácido elágico.	87
Figura 55. Espectros de RMN de ¹ H do copolímero EA:Y6.	88
Figura 56. Espectro GPC do copolímero EA:Y6.	89
Figura 57. Espectro GPC do copolímero C(5):Y6.	89

Lista de Tabelas

Tabela 1. Espessura dos filmes finos fabricados via LS e drop-casting.....	35
Tabela 2. Parâmetros associados com o ordenamento molecular e a mobilidade de portador de carga para filmes LS e drop-casting para os picos característicos do PM6 para os filmes puros e mistos.....	42
Tabela 3. Valores energéticos de acordo com CV.....	45
Tabela 4. Propriedades elétricas dos filmes de Y6, PM6 e Y6:PM6.....	51
Tabela 5. Propriedades elétricas dos filmes finos, nanofibras e das nanofibras decoradas.....	55
Tabela 6. Parâmetros das medidas realizadas nos OPVs e os valores calculados de potência e eficiência.....	59

Lista de abreviaturas

AM – Massa de Ar (*Air Mass*)

HOMO - Orbital Molecular Mais Alto Ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

LUMO - menor orbital molecular desocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

OPVs - Dispositivos Orgânicos Fotovoltaicos (*Organic Photovoltaics*)

FETs - Transístores de Efeito De Campo (*Field Effect Transistors*)

OLEDs - Diodos Emissores de Luz Orgânicos (*Organic Light Emitting Diodes*)

FF - Fator de Preenchimento (*Fill Factor*)

OSCs - Células Solares Orgânicas (*Organic Solar Cells*)

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

BHJ - Heterojunção em Massa (*Bulkhetero junction*)

NFAs - Aceitadores Não-Fulerenos (*Non-fullerene acceptors*)

LB - Langmuir-Blodgett

LS - Langmuir-Schaefer

AFM - Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscope*)

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

IDE-Au - Eletrodos Interdigitados de Ouro

TR - Taxa de Transferência (*Transfer Rate*)

BAM - Microscopia De Ângulo Brewster

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

DC - Corrente Contínua (*Direct Current*)

Sq - Rugosidade Quadrática Média

Sumário

CAPÍTULO 1 – Introdução Geral	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivos.....	3
CAPÍTULO 2 – Fundamentação Teórica.....	5
2.1 Polímeros condutores	5
2.1.1 Propriedades eletrônicas dos polímeros condutores.....	6
2.2 Fabricação de camadas ativas em dispositivos	8
2.2.1 Técnicas de Langmuir	8
2.3 Dispositivos Fotovoltaicos.....	11
2.3.1 Dispositivos fotovoltaicos orgânicos	12
2.3.2 Caracterização elétrica em OPVs.....	13
CAPÍTULO 3 – Materiais e Métodos	17
3.1 Materiais.....	17
3.2 Fabricação de filmes e nanofibras.....	18
3.3 Técnicas de caracterização	22
3.4 Fabricação do dispositivo fotovoltaico	25
3.5 Estágio de Pesquisa no Exterior	28
CAPÍTULO 4 – Resultados e discussões	31
4. Resultados e discussões	31
4.1 Isotermas de Pressão Superficial (π -A).....	31
4.2 Perfilometria.....	35
4.3 Microscopia de Força Atômica	35
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	36
4.5 Espectroscopia de absorção óptica UV-visível	37
4.6 Anisotropia óptica	42
4.7 Voltametria Cíclica	43
4.8 Espectroscopia via Raman	47
4.9 Espectroscopia FTIR	48
4.10 Caracterização elétrica em DC	49
4.11 Dispositivos fotovoltaicos	56

4.12 Estágio de Pesquisa no Exterior	60
CAPÍTULO 5 – Conclusões	66
Informações complementares	68
Referências bibliográficas	69
Apêndice	82
8.1 Resultados obtidos no Estágio no Exterior	82

CAPÍTULO 1

Introdução

CAPÍTULO 1 – Introdução Geral

1.1 Motivação

A busca por recursos energéticos renováveis e ecológicos, juntamente com o investimento em fontes limpas de geração de energia, têm ganhado destaque global devido ao aumento do consumo de combustíveis fósseis e aos graves problemas de escassez energética. No Brasil, apesar do grande potencial da energia solar, seu uso ainda é limitado devido aos altos custos de produção comparados aos da energia fóssil e hidrelétrica[1]. Nos últimos anos, contudo, observou-se um avanço significativo no desenvolvimento de novos dispositivos fotovoltaicos e na descoberta de materiais que podem aumentar a eficiência e reduzir os custos de produção[2]. Entre estes materiais estão os semicondutores orgânicos, que vêm sendo explorados há mais de quatro décadas, com alto potencial para aplicação em dispositivos optoeletrônicos[3].

Desde o início da década de 1990, os fulerenos e seus derivados têm sido essenciais no desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs, do inglês *Organic Photovoltaic Devices*), funcionando principalmente como aceitadores de elétrons[4–6]. Apesar de sua afinidade eletrônica e compatibilidade com polímeros[7] os fulerenos, como o éster metílico do ácido [6,6]-fenil-C61-butírico (PCBM, sigla advinda do termo em inglês [6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester)[8–10], enfrentam limitações como baixa absorção de luz no espectro ultravioleta[8] e problemas de cristalização e instabilidade sob condições térmicas e fotoquímicas[11]. Na última década, a transição para aceitadores não-fulerenos (NFAs, do inglês *non-fullerene acceptors*) revolucionou a perspectiva dos OPVs[12–14], impulsionando melhorias significativas nas eficiências dos dispositivos[15,16]. Esses dispositivos alcançaram eficiência de até 19,2% sob iluminação AM 1,5G[16]. Tal desempenho é decorrente à sua superior absorção de luz em um amplo espectro (até cerca de 1000 nm)[17,18] e capacidade de formar morfologias bem-organizadas com comprimentos de difusão de éxcitons estendidos[19,20]. Assim, a integração de NFAs com polímeros doadores de grande banda proibida como PBDB-T[21] e PM6[22] facilitou essas altas eficiências[23,24] e promoveu o desenvolvimento de células solares de polímero, estabelecendo uma base sólida para novos avanços na tecnologia de energia solar.

Nos campos da energia fotovoltaica orgânica e da eletrônica orgânica, a maioria das camadas são fabricadas como filmes finos que podem ser estruturados em nanomateriais usando uma variedade de métodos[25–27]. Atualmente, as técnicas de Langmuir-Blodgett e Langmuir-

Schaefer têm se mostrado promissoras na produção de filmes finos, oferecendo vantagens como o controle da espessura do material e do ordenamento molecular. A introdução de técnicas de Langmuir na fabricação de filmes finos para eletrônicos orgânicos representa um avanço significativo no controle da morfologia do filme a nível molecular[28–31]. Este controle é crucial para otimizar a nanoestrutura das camadas ativas, o que melhora as propriedades elétricas dos filmes[32]. Em dispositivos optoeletrônicos, o transporte de portadores é otimizado quando o material é organizado em um nível macromolecular, garantindo que as cadeias sejam alinhadas de forma ordenada e coesa durante o processamento[33]. Esta orientação é crucial porque a condutividade elétrica dos materiais orgânicos está intrinsecamente ligada à sua nanoestrutura[34], influenciando diretamente o desempenho desses materiais em OPVs. Estudos recentes destacaram o potencial de várias técnicas de deposição que utilizam a orientação molecular para melhorar a eficiência de conversão de energia (PCE, do inglês *power conversion efficiency*) de dispositivos fotovoltaicos[35]. Por exemplo, Kumari et al. empregaram um método de fabricação de espalhamento espontâneo para otimizar a qualidade geral do filme e a morfologia[36]. Da mesma forma, Zhang et al. demonstraram que o alinhamento preciso de semicondutores orgânicos na interface doador/aceitador melhora substancialmente o processo de conversão fotoelétrica, enfatizando a influência crítica da orientação molecular no desempenho do dispositivo[37]. Apesar dos avanços, o impacto total do processamento e da organização em nanoescala nas propriedades dos filmes NFAs continua sendo uma área que precisa ser mais explorada.

O presente estudo investiga a fabricação e caracterização de filmes Langmuir e Langmuir-Schaefer utilizando um material NFA e um polímero doador de elétrons. O objetivo é elucidar como o controle morfológico afeta o desempenho elétrico desses filmes. Por meio do controle sistemático do empacotamento e da orientação molecular, as técnicas de Langmuir aumentam significativamente a fotocondutividade dos filmes processados, quando comparados com filmes fabricados pela técnica *drop-casting*. Essa fotocondutividade aprimorada contribui diretamente para o aumento da geração de fotocorrente, melhorando a eficiência da separação e transporte de carga, fatores cruciais que influenciam diretamente o PCE dos dispositivos OPV. Além disso, o estudo explora o uso de nanofibras para avaliar o impacto dessas diferentes abordagens na morfologia e no desempenho elétrico dos materiais, apresentando aumento na corrente elétrica em decorrência da maior organização morfológica proporcionada pelas nanofibras. Apesar destes fatos, a compreensão detalhada das interações entre nanoestrutura, morfologia e desempenho elétrico dos diferentes métodos de deposição oferece

entendimentos valiosos para a otimização de dispositivos fotovoltaicos baseados em NFA e polímeros doadores de grande banda proibida. Este estudo pavimenta o caminho para novas aplicações em tecnologia de energia solar e outros sistemas eletrônicos baseados em semicondutores orgânicos, destacando como diferentes estruturas e ordenações podem influenciar os resultados.

1.2 Objetivos

Dentro deste contexto, este trabalho tem como objetivo geral fabricar e caracterizar dispositivos fotovoltaicos de semicondutores orgânicos utilizando de materiais aceitadores de elétrons conhecidos como não-fulerenos e de polímero doador, comumente utilizados na área de fotovoltaicos. A influência das técnicas de Langmuir-Schaefer e *drop-casting* para filmes finos e da eletrofiação são analisadas no desempenho dos dispositivos.

Foram objetivos específicos deste trabalho:

- Depositar filmes finos em substratos sólidos através das técnicas de Langmuir-Schaefer e *drop-casting*.
- Estudar e fabricar as nanofibras e nanofibras decoradas.
- Caracterizar os materiais através de medidas espectroscópicas, morfológicas e elétricas.
- Comparar a fotocondutividade e os parâmetros elétricos dos materiais depositados por diferentes técnicas.
- Fabricar dispositivos fotovoltaicos e comparar a resposta obtida entre os diferentes materiais orgânicos e técnicas de fabricação.

CAPÍTULO 2

Fundamentação Teórica

CAPÍTULO 2 – Fundamentação Teórica

2.1 Polímeros condutores

Os polímeros, definidos como macromoléculas compostas por um número de unidades repetitivas denominadas monômeros, podem ser encontrados na natureza, ou ser sintetizados quimicamente ou eletroquimicamente[38]. A pesquisa sobre polímeros condutores teve início no século XX, quando foi observada a condutividade em materiais poliméricos[39,40]. Até então, os polímeros eram principalmente valorizados por suas propriedades isolantes elétricas, flexibilidade mecânica e alta capacidade de absorção de impacto[41].

A descoberta acidental do poliacetileno, por um estudante do Professor Hideki Shirakawa, foi um marco. Em busca de sintetizar poliacetileno, o aluno obteve um material de cor prateada, semelhante a uma folha de alumínio, em vez do esperado que era um pó de coloração escura. Após análise da metodologia empregada, constatou-se que foi utilizado 1000 vezes mais catalisador do que o necessário, que resultou em um material polimérico com uma condutividade elétrica de $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ [42]. Esse resultado surpreendente atraiu a atenção dos professores Alan MacDiarmid e Alan J. Heeger, que junto com Shirakawa, exploraram a alta condutividade do material. Essa descoberta resultou no prêmio Nobel de Química do ano 2000, destacando o potencial tecnológico dos “polímeros condutores intrínsecos” e impulsionando o desenvolvimento de uma nova geração de materiais[42].

Através da descoberta das novas características dos polímeros houve uma expansão de suas aplicações devido às suas propriedades semicondutoras combinadas as propriedades mecânicas e de baixo custo de produção. Deste modo, destaca-se o crescimento da nova indústria eletrônica com a criação e aperfeiçoamento de tecnologias como sensores, OPVs, transístores de efeito de campo (FETs, do inglês *Field-Effect Transistor*) e diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs, do inglês *Organic Light-Emitting Diode*)[43–46]. A manipulação das propriedades dos polímeros, através da alteração das unidades monoméricas e suas combinações, possibilita a produção de uma ampla gama de copolímeros. De um modo geral, os polímeros semicondutores permitem modificações estruturais e funcionais significativas. Essas alterações abrangem desde a estabilidade sob condições ambientais variadas até a processabilidade e o comprimento da conjugação. Essas propriedades estão intrinsicamente ligadas à energia de *bandgap*, que afeta diretamente a condutividade elétrica do material. Tais ajustes visam otimizar o desempenho dos polímeros para aplicações específicas, tornando-os mais eficazes em diferentes contextos tecnológicos do material.

2.1.1 Propriedades eletrônicas dos polímeros condutores

Os polímeros condutores intrínsecos têm sua estrutura principal composta por átomos de carbono, cuja configuração eletrônica no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$. Os elétrons $1s$, localizados em uma região mais interna, não participam das ligações químicas; em contraste, os elétrons $2s$ e $2p$, presentes nas camadas mais externas, estão diretamente envolvidos nessas ligações.

A hibridização sp^2 do carbono, ilustrada na Figura 1, envolve a combinação de um orbital s com dois orbitais p . Esse arranjo confere aos materiais características de condutores ou semicondutores[47]. As propriedades eletrônicas dos polímeros baseiam-se nas ligações π , nas quais os elétrons estão delocalizados ao longo de vários átomos adjacentes. Por outro lado, nas ligações sigma (σ), os elétrons estão localizados, ou seja, ligados fortemente aos orbitais moleculares individuais[48]. Nos polímeros conjugados, os elétrons nos orbitais π possuem maior mobilidade que aqueles nos orbitais σ , atribuindo ao material propriedades como absorção e emissão de luz, além de geração e transporte de portadores de carga[48]. Assim, a condutividade elétrica inerente desses materiais pode ser explicada pela facilidade com que o elétron em um orbital π é transferido para o carbono adjacente, permitindo assim o fluxo de elétrons[49,50].

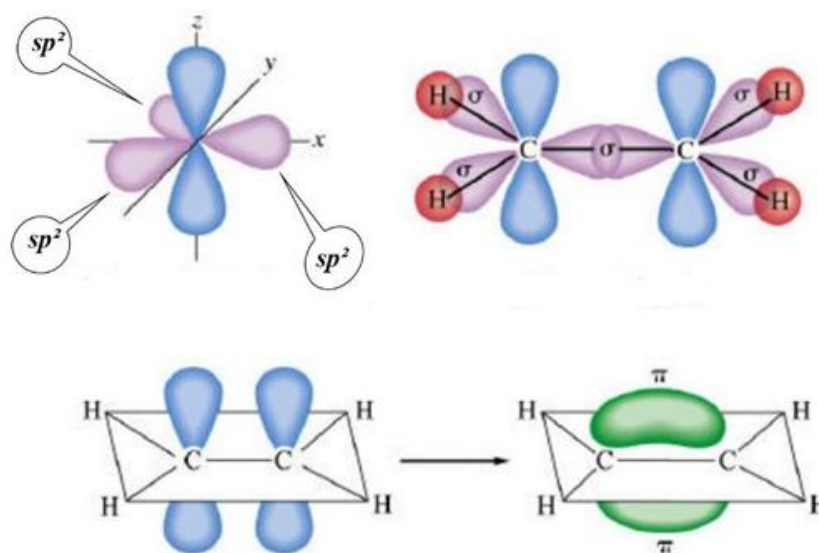


Figura 1. Representação esquemática da hibridização sp^2 e dos orbitais na cadeia de um polímero condutor[51].

A mobilidade de carga ao longo da cadeia polimérica é resultante da delocalização das ligações π . Nos polímeros conjugados, o arranjo alternado de ligações simples e duplas causa uma variação no comprimento dessas ligações levando a uma distorção conhecida como

distorção de Peierls[52]. Essa distorção faz com que os orbitais π ligantes ocupados e os orbitais π^* antiligantes vazios se expandam, analogamente a formação das bandas de energia observadas em semicondutores inorgânicos. No polímero, o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) e o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) correspondem, respectivamente, aos orbitais π ligante e π^* antiligante[52]. A conjugação ao longo da cadeia polimérica resulta na formação de orbitais moleculares equivalentes às bandas eletrônicas em semicondutores inorgânicos, onde o HOMO e o LUMO são análogos às bandas de valência e condução, respectivamente[53]. A diferença de energia entre os níveis HOMO e LUMO, que representa a separação energética entre os orbitais π e π^* , define o *bandgap* do material[54]. Esse *bandgap* é uma faixa de energia proibida que determina as propriedades eletrônicas intrínsecas do material.

Na nova geração de materiais orgânicos conjugados, o *bandgap* ou “*gap*” se destaca como um dos parâmetros de maior interesse entre os pesquisadores. O primeiro polímero que se tem registro com pequeno valor de *bandgap* foi o poliisotianaftano (PITN), relatado em 1984 por Wudl *et al.*[55], com valor de *gap* de 1 eV, sendo então denominado “*small-bandgap*”. A partir desta nomenclatura, surgiram termos como “*low bandgap*”, inicialmente usados apenas para descrever a característica intrínseca do material. Apenas em 1998, Pomerantz propôs uma definição mais precisa, utilizando como referência o poliacetileno, com *bandgap* de 1,5 eV. Ele definiu que polímeros “*low bandgap*” seriam aqueles com *bandgap* inferior a 1,5 eV. Um dos principais fatores que influenciam os baixos valores de *bandgap* destes polímeros é o comprimento da conjugação π , bem como a dinâmica da transferência de carga ao longo da cadeia polimérica. Assim, menores valores de *bandgap* implicam em barreiras energéticas reduzidas para os portadores de carga excitados.

Por outro lado, os polímeros de grande largura de banda proibida (*wide bandgap polymers*) tem potencial para operar em tensões, frequências e temperaturas mais altas do que materiais semicondutores convencionais como o silício, mas isso depende do tipo específico de material polimérico e das condições de aplicação[56,57]. Materiais *wide bandgap* tradicionais, como o carbeto de silício (SiC) e o nitreto de gálio (GaN), já possuem capacidades bem estabelecidas para essas condições extremas. Em contrapartida, os polímeros orgânicos ainda não atingem a mesma maturidade tecnológica para aplicações em alta potência ou alta frequência, mas oferecem vantagens como flexibilidade mecânica, baixo custo e facilidade de processamento em comparação aos semicondutores inorgânicos. Apesar dessas vantagens, os polímeros de

grande largura de banda proibida geralmente apresentam menor estabilidade térmica e química, e sua aplicação em condições extremas depende do projeto e da otimização desses materiais. Essa é uma área de pesquisa em constante desenvolvimento, com grande potencial para avanços futuros.

2.2 Fabricação de camadas ativas em dispositivos

Os polímeros condutores podem ser trabalhados para formar camadas ativas de dispositivos na forma de filmes finos por meio de diversas técnicas, como Langmuir-Schaefer, Langmuir-Blodgett, *spin-coating* e *layer-by-layer*[58]. Essas técnicas, comparadas com as demais, oferecem maior controle a nível molecular, resultando em um empacotamento mais eficiente das camadas, o que pode proporcionar uma melhor mobilidade dos portadores de carga[59–61]. Além disso, técnicas como a eletrofiação permitem a produção de nanofibras, que, apesar de não serem consideradas filmes finos no sentido tradicional, formam redes fibrosas que podem ser integradas a dispositivos optoeletrônicos para melhorar o transporte de portadores de carga devido à alta área superficial[62].

2.2.1 Técnicas de Langmuir

Os estudos sobre monocamadas aquosas começaram no século XVIII, quando Benjamin Franklin observou que o óleo espalhado sobre rios e lagos acalmava as ondas. Posteriormente, Lord Rayleigh aprofundou esses estudos e concluiu que, ao expandir um filme, este se organizava em uma monocamada com espessura monomolecular ao atingir o limite máximo de expansão possível[63].

Inspirada por estes trabalhos, Agnes Pockels realizou experimentos caseiros e foi pioneira na medição direta da área molecular[64]. Usando uma cuba de lata com uma tira móvel de estanho, ela estudou a interação entre água e impurezas, possibilitando a medição das diferenças de tensão superficial. Esses estudos foram a base para que Lord Rayleigh determinasse a espessura de filmes de óleo em superfícies aquosas[65].

No início do século XX, Irving Langmuir avançou significativamente o entendimento da formação de filmes adsorvidos, inspirando-se nos experimentos de Agnes Pockels. Ele desenvolveu uma cuba, baseada nos princípios do equipamento caseiro criado por Pockels, que permitiu estudos detalhados do tamanho, formato e orientação de moléculas na interface ar/água[64]. Em colaboração com Katharine Blodgett, Langmuir desenvolveu uma técnica que possibilita a transferência de monocamadas de filmes finos da interface aquosa para substratos sólidos por meio da imersão e emersão vertical, técnica que ficou conhecida como técnica de

Langmuir-Blodgett (LB)[66]. Posteriormente, Vicent Schafer adaptou esse método, criando a técnica Langmuir-Schaefer (LS), que realiza a transferência da monocamada de forma horizontal[67].

Com o contexto histórico estabelecido, podemos descrever como as deposições de filmes de Langmuir sob substratos sólidos são realizadas atualmente, com ênfase nas etapas e técnicas utilizadas nos métodos modernos. A deposição de filmes de Langmuir em um substrato sólido acontece quando o material se encontra na fase condensada, na qual as moléculas alcançam seu maior nível de organização e menor distância intermolecular. Nesse estado, a monocamada é adsorvida à superfície de um substrato sólido, que pode ser posicionado verticalmente (técnica LB) ou horizontalmente (técnica LS).

De forma geral, os filmes de Langmuir são formados na interface água/ar, utilizando um equipamento conhecido como cuba de Langmuir. Nessa cuba, uma solução contendo o material é espalhada sobre a superfície da água, sem romper a tensão superficial. As barreiras móveis do equipamento comprimem gradualmente as moléculas do material dispersas sobre a subfase aquosa, forçando a interação entre elas. Mantendo a temperatura constante ao longo do processo, é possível monitorar as mudanças no material por meio de isotermas de pressão superficial.

Idealmente, durante a compressão das barreiras na cuba de Langmuir, três fases distintas podem ser observadas[68–70]:

- i. Fase gasosa: as moléculas estão dispersas e desorganizadas na subfase, sem interações significativas;
- ii. Fase líquida: essa fase ocorre devido a compressão das barreiras móveis, onde as moléculas começam a interagir, possivelmente apresentando ordenamento molecular inicial, a depender do material;
- iii. Fase sólida ou condensada: nessa fase, devido a compressão das barreiras, as moléculas são altamente compactadas. Nessa fase pode ocorrer a formação de um filme que possui espessura monomolecular na subfase, a depender do material.

Quando a compressão excede o limite da fase condensada, ocorre a “quebra” da monocamada, resultando em um filme multicamadas com espessura irregular[71]. A análise das isotermas de pressão superficial (π -A) é uma ferramenta essencial para identificar essas fases. A Figura 2, por exemplo, mostra a isoterma do ácido esteárico, cujas propriedades anfifílicas permitem diferenciar claramente cada fase. No entanto, os perfis de isotermas variam

com o material estudado, sendo classificados por Harkins de acordo com suas características [72].

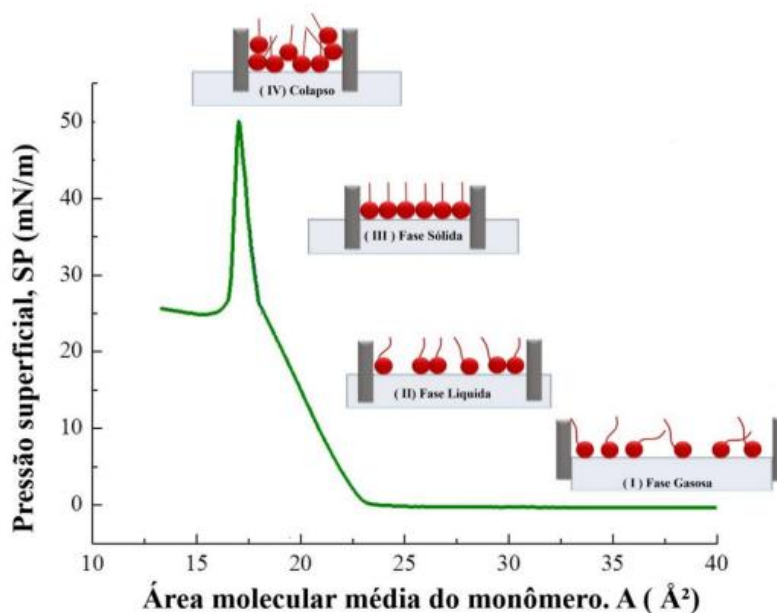


Figura 2. Representação da isoterma de pressão superficial em função da área molecular média para o ácido esteárico[73].

2.2.2 Eletrofiação

Nas últimas décadas, uma das técnicas de processamento de materiais orgânicos que ganhou relevância e tem sido amplamente estudada é a eletrofiação, especialmente devido aos avanços tecnológicos relacionados às nanotecnologias. Essa técnica permite a produção de fibras poliméricas orientadas, com vantagens significativas, como alta área de superfície específica em relação ao volume, flexibilidade estrutural e a capacidade de se obter diferentes morfologias por meio do controle dos parâmetros de fiação[74].

Um aspecto importante da eletrofiação é a possibilidade de associar as propriedades dos polímeros com a estrutura das fibras, formando nanofibras decoradas. De acordo com a literatura, essas nanofibras decoradas apresentam melhor organização morfológica, o que favorece o [64,65] transporte de portadores de carga tanto intracadeia quanto intercadeia, resultando em um aumento na condutividade elétrica.

A eletrofiação tem mostrado grande potencial na produção de nanofibras para a camada ativa de OPVs. A rede de fibras emaranhadas atua como um modelo estruturado para a camada ativa, promovendo a difusão e dissociação de éxcitons gerados nas interfaces, além de dispersar e redirecionar fótons incidentes através da camada ativa [77,78]. Essa conformação pode

aumentar tanto a corrente fotogerada quanto o fator de preenchimento (FF, do inglês Fill Factor). Além disso, nanofibras produzidas por eletrofiação podem ser facilmente dopadas ou decoradas, uma estratégia eficiente para melhorar as interações eletrônicas entre materiais doadores e aceptadores [79]. Quando fabricadas em atmosfera controlada de nitrogênio, nanofibras baseadas em polímeros conjugados demonstram melhor transporte de carga, devido à menor incorporação de oxigênio durante o processo de fabricação [80,81].

Estudos recentes[82,83] demonstraram que a adição de fibras à camada ativa, formando compósitos ternários, pode melhorar o desempenho inicial e prolongar a vida útil de dispositivos OPV. Contudo, esses trabalhos também indicam que aditivos de processamento podem ter impactos negativos dependendo do sistema doador:aceitador utilizado. Assim, a incorporação de fibras é promissora, mas exige estudos adicionais para otimizar sua aplicação em diferentes configurações de dispositivos.

2.3 Dispositivos Fotovoltaicos

Diante da atual crise ambiental, há uma busca crescente por tecnologias capazes de reduzir a emissão de gases do efeito estufa e promover a geração de energia limpa e sustentável. O aumento significativo das emissões de CO₂ no último século impulsionou estimativas preocupantes sobre as mudanças climáticas. De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU), a demanda energética global deve crescer cerca de 56% entre 2010 e 2040[84]. Nesse cenário, as células solares têm desempenhado um papel central na transição energética, apresentando avanços notáveis tanto em dispositivos inorgânicos quanto orgânicos. A Figura 3 ilustra o desenvolvimento dos dispositivos fotovoltaicos ao longo de 40 anos, destacando os valores de eficiência alcançados e os responsáveis pelas respectivas tecnologias[85]. Entre as tecnologias emergentes, destacam-se as células solares orgânicas (OSCs, do inglês *Organic Solar Cells*), que utilizam polímeros conjugados ou pequenas moléculas como doadores e aceptadores de elétrons. Esses dispositivos possuem vantagens como baixo peso, flexibilidade estrutural, transparência parcial e processamento de baixo custo, características que as tornam alternativas promissoras às células de silício [86,87]. Uma diferença crucial entre células solares inorgânicas e orgânicas está no mecanismo de geração de cargas: enquanto as primeiras geram cargas livres diretamente após a absorção de luz, as OPVs produzem éxcitons, que necessitam ser dissociados em cargas livres, superando a interação de Coulomb que mantém o par elétron/buraco unido[84].

Best Research-Cell Efficiencies

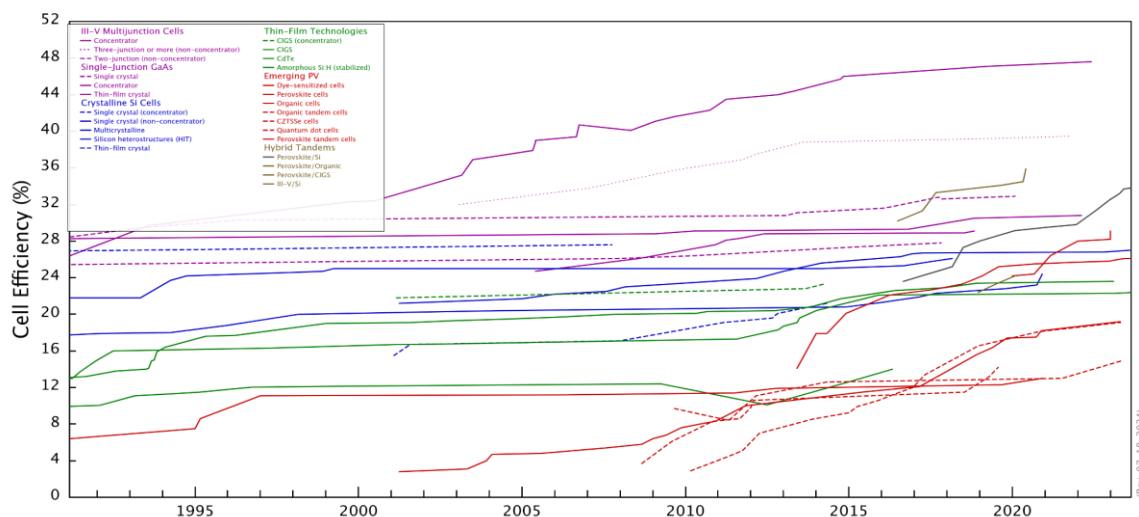


Figura 3. Desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos ao longo de quarenta anos, com os valores de eficiência alcançados e os responsáveis pelas tecnologias apresentadas[85].

2.3.1 Dispositivos fotovoltaicos orgânicos

Os dispositivos OPVs têm sido amplamente estudados desde a década de 1980, com a demonstração de um dispositivo de heterojunção plana baseado em ftalocianina de cobre e um derivado de perileno tetracarboxílico, que exibia PCE de aproximadamente 1%, conforme descrito no trabalho seminal de Tang[88]. Alguns anos mais tarde, em 1992, Sariciftci *et al.*[89] relataram a transferência de elétrons fotoinduzida de um polímero condutor para o fulereno, o que tornou esse material e seus derivados como fundamentais para o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, atuando como aceitadores de elétrons[90–92]. Para lidar com os curtos comprimentos de difusão de éxcitons em materiais orgânicos, Heeger *et al.*[93] introduziram o conceito de heterojunção no volume (BHJ, do inglês *bulk heterojunction*), que se tornou a arquitetura mais eficiente para os dispositivos OPV[94]. A estrutura BHJ é baseada em uma rede bicontínua interpenetrante de materiais doadores e aceitadores, proporcionando uma grande área de contato que favorece a dissociação dos éxcitons e o transporte eficiente das cargas fotoinduzidas[90].

Por mais de duas décadas as pesquisas envolta dos OPVs foram dominadas por aceitadores baseados em fulereno[95,96]. Mas, devido ao rápido desenvolvimento de aceitadores não-fulerenos (NFAs), os aceitadores de fulereno foram superados em eficiência e progressivamente substituídos por NFAs, o que transformou dramaticamente a perspectiva da OPVs[97,98]. Apesar do sucesso dos fulerenos e seus derivados, como o PCBM[88,89], esses materiais enfrentam desafios, como baixa absorção de luz (limitada no espectro ultravioleta)[101],

cristalização indesejada e instabilidade térmica e fotoquímica[102]. O desenvolvimento de NFAs revolucionou a eficiência dos OPVs[103,104], com dispositivos alcançando valores superiores a 19% sob condições AM 1,5G[105]. Essa melhoria é atribuída à absorção de luz superior dos NFAs em um amplo espectro (até cerca de 1000 nm)[106,107] e à capacidade de formar morfologias bem-organizadas, permitindo comprimentos estendidos de difusão de éxcitons[108,109].

Visando uma coleta eficiente de carga, a camada ativa nas células solares orgânicas é muito fina, com uma espessura de aproximadamente 100 nm; no entanto, tal espessura limita a absorção de fótons. Para resolver essa limitação, foram desenvolvidas estratégias como: i) dispositivos tandem, que são estruturas compostas por múltiplas camadas de materiais com diferentes *bandgap* de energia, capazes de absorver uma faixa mais ampla do espectro solar; ii) dispositivos ternários, que são estruturas com uma única camada fotoativa contendo três componentes, que ampliam o alcance de absorção e melhoram a PCE[110]. Essas abordagens têm impulsionado o desempenho dos OPVs e demonstram o potencial significativo dessa tecnologia para aplicações em larga escala no futuro.

2.3.2 Caracterização elétrica em OPVs

Os dispositivos fotovoltaicos podem ser comparados a dispositivos semicondutores convencionais, como o diodo de junção PN, formado pela união de dois materiais semicondutores distintos: o tipo P (com excesso de buracos) e o tipo N (com excesso de elétrons livres). A relação entre corrente e tensão em um diodo ideal sob iluminação pode ser expressa pela Equação 1, que relaciona a densidade de corrente total no dispositivo menos a densidade de corrente fotogerada:

$$(1) \quad J(V) = J_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) - J_{ph}$$

Onde J é a densidade de corrente gerada pela incidência de luz (fotocorrente), J_0 é a densidade de corrente de saturação inversa, q é a carga elétrica fundamental, k é a constante de Boltzman, T é a temperatura absoluta, e J_{ph} é a corrente fotogerada no dispositivo. Além disso, quando a medida no dispositivo é realizada no escuro, o valor de J_{ph} é nulo, e a curva resultante representa a corrente no escuro.

A caracterização elétrica dos dispositivos fotovoltaicos é obtida através das curvas de densidade de corrente versus tensão (J vs V), que representam as respostas elétricas do

dispositivo sob diferentes condições de operação. A Figura 4, apresenta as curvas características sob iluminação e no escuro, a partir das quais é possível determinar parâmetros fundamentais dos dispositivos, como a corrente de curto-circuito (J_{sc}), ponto em que V é igual a 0, e a tensão de circuito aberto (V_{OC}), ponto em que I é igual a 0.

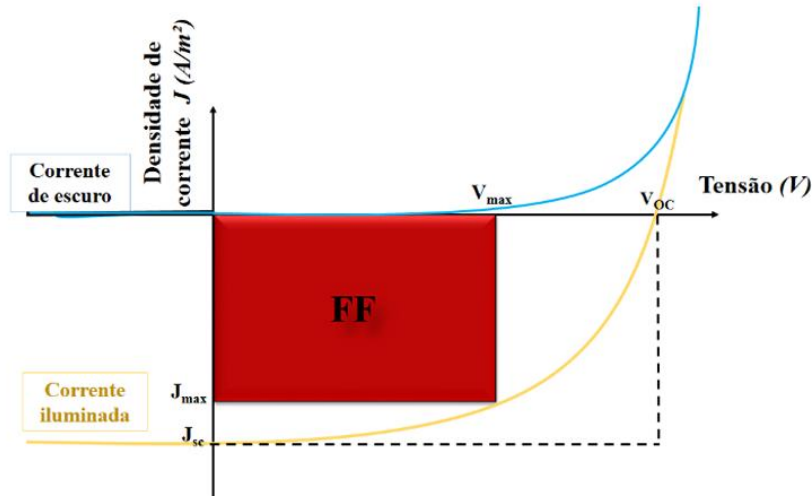


Figura 4. Curva característica J vs V sob iluminação e no escuro para um dispositivo fotovoltaico.

Para determinar a quantidade de energia elétrica uma célula fotovoltaica pode gerar, pode-se utilizar a relação entre a potência máxima do dispositivo e os valores de densidade de corrente e tensão no ponto de máxima potência. O fator de preenchimento (FF, equação 2) é calculado como a razão entre a potência máxima extraída do dispositivo ($J_{max} \times V_{max}$) e a potência teórica máxima ($J_{sc} \times V_{OC}$).

$$(2) \quad FF = \frac{J_{max} \cdot V_{max}}{J_{sc} \cdot V_{OC}}$$

A eficiência de um dispositivo fotovoltaico (η , equação 3) é determinada pela razão entre a potência máxima gerada pelo dispositivo, $P_{saída}$, e a potência da luz incidente, P_{in} . Na equação 3, P_{in} refere-se à potência luminosa incidente (em W/m^2) multiplicada pela área da célula solar (em m^2), enquanto $P_{saída}$ refere-se à potência máxima extraída do dispositivo, que é a energia efetivamente convertida em eletricidade no ponto de máxima potência ($J_{max} \times V_{max}$).

$$(3) \quad \eta = \frac{P_{saída}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot V_{OC} \cdot J_{sc}}{P_{in}}$$

Além disso, as medidas elétricas sob iluminação são realizadas utilizando-se o espectro solar referencial, determinado pelo comprimento do caminho óptico da luz através da atmosfera terrestre. Esse caminho é definido pela massa de ar (AM, do inglês *Air Mass*), que descreve a relação entre o comprimento do caminho real e o caminho vertical ideal no zênite. O padrão AM 1,5, estabelecido pela Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM), é amplamente utilizado para caracterizar dispositivos fotovoltaicos em condições controladas de iluminação natural e artificial[111]. Os dois espectros padrões definidos (ASTM G-173-03) são i) AM 1,5 Global, projetado para placas planas com potência incidente de 1000 W/m^2 (utilizado neste trabalho), e ii) AM 1,5 Direto, com densidade de potência de aproximadamente $768,3 \text{ W/m}^2$. Esses padrões são essenciais para avaliar o desempenho e a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos sob condições realistas de operação.

CAPÍTULO 3

Materiais e Métodos

CAPÍTULO 3 – Materiais e Métodos

3.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram o semiconductor NFA tipo n amplamente utilizado, comumente chamado de Y6 (ou BTP-4F), e poli[(2,6-(4,8-bis(5-(2-etilhexil-3-fluoro)tiofen-2-il)-benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofeno))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-tienil-5',7'-bis(2-etilhexil)benzo[1',2'-c:4',5'-c']ditiofeno-4,8-diona), um polímero doador com grande *bandgap*, amplamente conhecido como PM6 (que carrega o sinônimo PBDB-T-F). Durante o processo de eletrofiação, o fluoreto de polivinilideno (PVDF) foi utilizado como matriz para a produção das fibras. Os três materiais foram adquiridos comercialmente da empresa Sigma-Aldrich e suas estruturas químicas são mostradas na Figura 5.

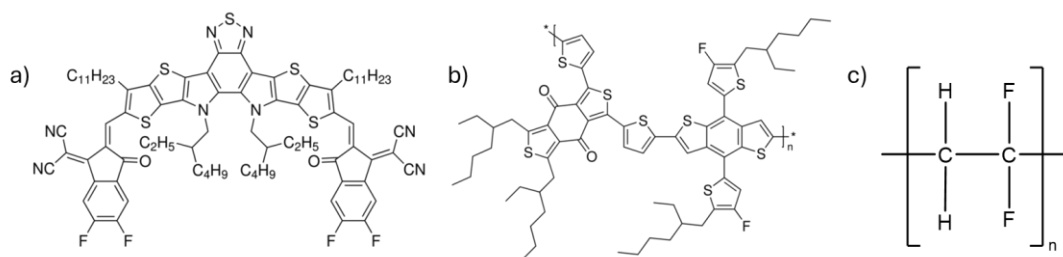


Figura 5. Estruturas químicas dos materiais utilizados: a) Y6, b) PM6 e c) PVDF.

Os filmes foram fabricados a partir da dissolução dos materiais em clorofórmio, um solvente volátil, para preparar três soluções distintas, todas com concentração de 0,2 mg/mL. As soluções consistiam em i) PM6 puro, ii) Y6 puro e iii) uma mistura 1:1 em massa do doador de elétrons (PM6) e do aceitador (Y6), totalizando 1 mg de material por mL de clorofórmio.

3.1.1 Substratos e eletrodos

Neste trabalho, foram utilizados diferentes tipos de substratos sólidos, incluindo lâminas de vidro (BK7), lâminas de vidro com eletrodos interdigitados de ouro (IDE-Au) litografados em sua superfície, e eletrodos de índio dopado com estanho (ITO). Cada tipo de substrato foi escolhido com objetivos específicos, conforme descrito e ilustrado na Figura 6.

As lâminas de vidro foram empregadas para o crescimento dos filmes e nanofibras, permitindo sua caracterização óptica e morfológica. As lâminas com eletrodos interdigitados de ouro foram utilizadas para a caracterização elétrica em corrente contínua para avaliação da resistência elétrica e fotocondutividade dos filmes e nanofibras. Esses substratos, fabricados

pelo Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), consistem em 50 dígitos, cada um com altura (a) de 110 nm, comprimento (c) de 8 mm, largura (l) de 100 μm e espaçamento de 100 μm entre os dígitos. Para os dispositivos OPV, foi utilizado como substrato base o eletrodo de ITO, um eletrodo semitransparente adquirido comercialmente da empresa Ossila, cujo esquema é apresentado na Figura 6 (c). Para a proteção dos dispositivos, foi utilizada uma resina epóxi de encapsulamento E131, também adquirida da empresa Ossila, especialmente desenvolvida para fotovoltaicos e OLEDs.

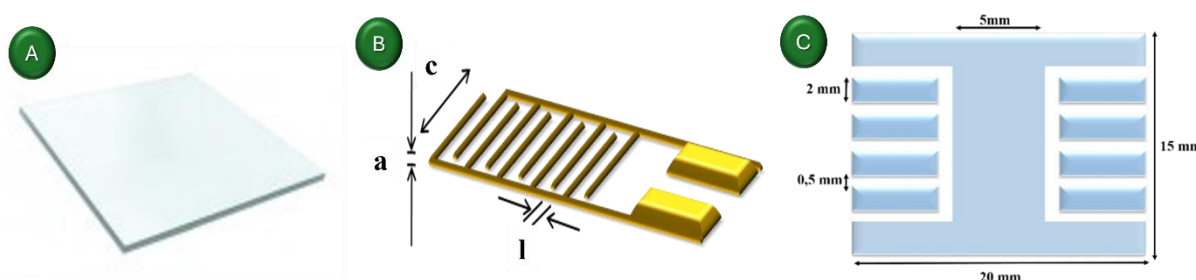


Figura 6. Substratos sólidos utilizados: a) lâmina de vidro; b) interdigitado de ouro e (c) ITO decapado.

3.2 Fabricação de filmes e nanofibras

Para fabricação das camadas ativas dos dispositivos fotovoltaicos estudados neste trabalho, foram utilizadas técnicas de processamento de filmes finos e nanofibras. As técnicas de Langmuir-Schaefer e *drop-casting* foram aplicadas para a produção de filmes finos, permitindo uma comparação entre os resultados obtidos por esses métodos. Todos os filmes finos foram fabricados utilizando soluções padronizadas, com concentração de 0,2 mg/mL no mesmo solvente. Além disso, foi empregada a técnica de eletrofiação para a fabricação de nanofibras, seguida de um processo de decoração das fibras com polímeros condutores. Essa abordagem visou explorar a combinação da grande área superficial das fibras com a facilidade de formação de filmes.

3.2.1 Filmes de Langmuir e Langmuir-Schaefer

Neste trabalho, foi utilizada a cuba de Langmuir modelo KSV 5000, ilustrada na Figura 7. Nesse equipamento, a solução é espalhada sobre uma subfase aquosa, onde, após a evaporação do solvente, apenas o material espalhado permanece. Em seguida, o material é comprimido por barreiras móveis, promovendo a organização das moléculas na superfície da

água, e resultando na formação de uma monocamada conhecida como filme de Langmuir. Para os experimentos, estabeleceu-se um tempo padrão de 15 minutos para a evaporação do solvente após o espalhamento da solução. Após esse período, as barreiras laterais da cuba foram programadas para comprimir o material a uma velocidade de 10 mm/min.

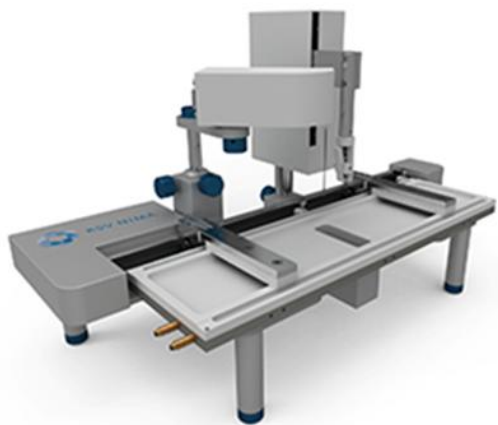


Figura 7. Representação da cuba de Langmuir[112].

Os filmes finos formados na subfase aquosa foram depositados em substratos sólidos exclusivamente pela técnica de Langmuir-Schaefer, (esquematisada na Figura 8 (a)), visto que não foi possível alcançar os padrões necessários para que os filmes fossem depositados utilizando a técnica de Langmuir-Blodgett (Fig. 8 (b)), devido a dificuldades no controle da taxa de transferência (TR, do inglês *transfer rate*). Desse modo, a técnica de *drop-casting* foi empregada como alternativa para possibilitar um estudo comparativo com a técnica de LS.

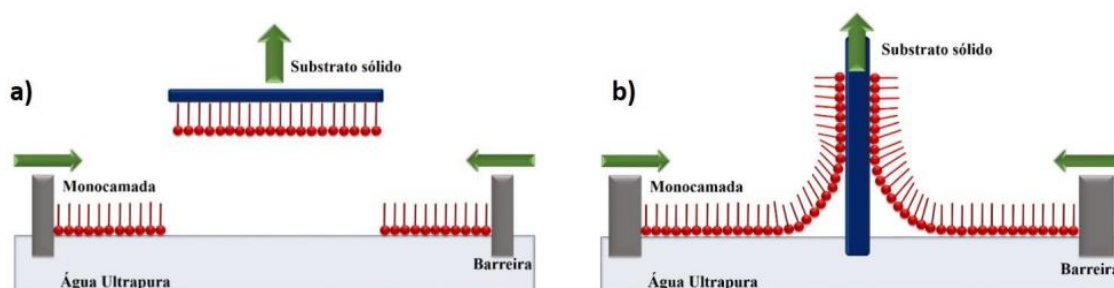


Figura 8. Representação das técnicas de deposição: a) Langmuir-Schaefer e b) Langmuir-Blodgett.

3.2.2 Filmes *Drop-Casting*

A fabricação dos filmes também foi realizada por meio da técnica *drop-casting*, ilustrada na Figura 9. Essa técnica consiste em espalhar a solução previamente preparada em

um solvente volátil, neste caso clorofórmio, utilizando uma micropipeta até o recobrimento total dos substratos sólidos, incluindo lâminas de vidro, IDEs ou ITO. Após a aplicação da solução, aguardou-se aproximadamente 24 horas para garantir a evaporação completa do solvente antes de realizar qualquer caracterização.

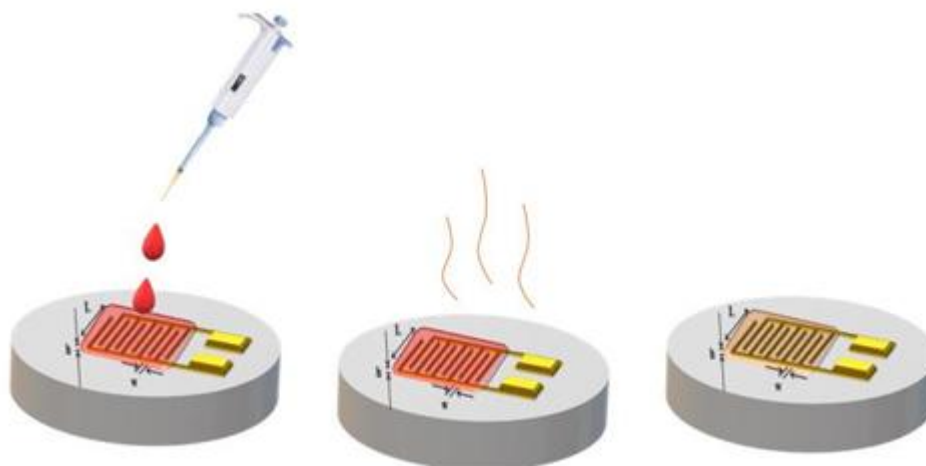


Figura 9. Representação esquemática da técnica de *drop-casting*.

Todo o processo de deposição foi conduzido sobre uma superfície perfeitamente nivelada, de modo a garantir um espalhamento homogêneo da solução e, conseqüentemente, a formação de filmes mais uniformes. Além disso, durante o período de evaporação, a temperatura ambiente foi mantida constante em aproximadamente 23°C, a fim de garantir uma evaporação controlada e uniforme.

3.2.3 Eletrofiação e Fibras decoradas

O processo de eletrofiação consiste em aplicar um campo eletrostático sobre uma solução viscosa polimérica. Este processo é realizado conectando um eletrodo sobre a agulha da seringa e aplicando uma alta tensão sobre ela. A seringa, presa a uma bomba de infusão responsável por controlar a taxa de vazão da solução, libera a solução em forma de gotas, que se deformam conforme o campo eletrostático atua sobre ela, formando o que é denominado de cone de Taylor (Figura 10 (a)). No momento em que a força eletrostática consegue romper o cone, a solução é liberada, fazendo com que o solvente seja evaporado e uma variedade de forças como a força de Coulomb, força elétrica do campo e força viscoelástica atuam sobre o material, solidificando e formando as nanofibras que são depositadas no coletor no qual se encontra o substrato

Para este trabalho, o processo de fabricação de fibras foi realizado utilizando a dissolução de 1 g de PVDF em 6 mL de DMF, com a solução sendo agitada por 2 horas a uma temperatura constante de 70°C. Após o preparo da solução, o processo de eletrofiação foi conduzido sobre os substratos sólidos. A metodologia, esquematizada na Figura 10 (b), seguiu as seguintes configurações: uma diferença de potencial de 12 kV entre agulha e coletor rotativo, distância de 15 cm entre a agulha e o coletor, e vazão de 1 mL/h. Durante o processo, a umidade relativa do ambiente foi mantida entre 40% e 50%.

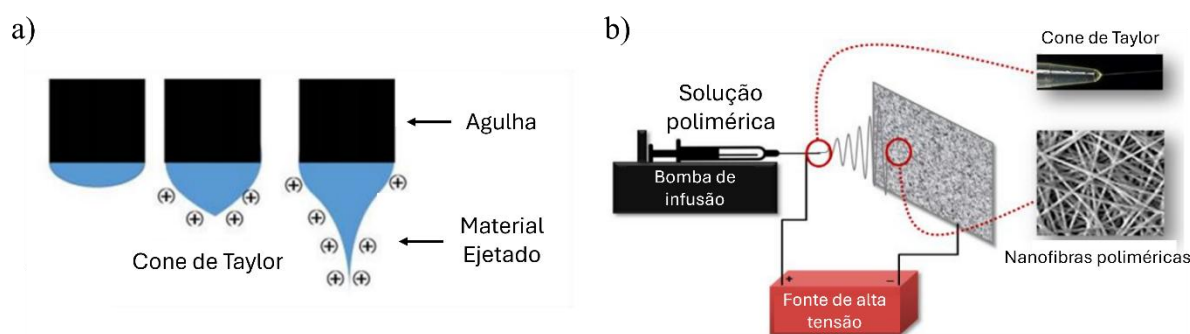


Figura 10. Representação (a) do cone de Taylor e (b) do processo de eletrofiação.

Após a formação das fibras, estas foram decoradas utilizando a técnica *drop-casting*, conforme esquematizado na Figura 11. Esse procedimento seguiu os mesmos padrões estabelecidos para a fabricação dos filmes descritos na seção 3.2.2, visando integrar a grande área superficial das fibras com o polímero condutor depositado sobre essa camada. Essa combinação proporcionou uma interface híbrida, caracterizada pela ampla área de contato das fibras e pela facilidade de espalhamento do polímero sensível. A escolha do PVDF como matriz foi justificada por sua insolubilidade em água, característica que permitiu a tentativa de mesclar a técnica de eletrofiação também com Langmuir-Schaefer. No entanto, as análises realizadas demonstraram que não houve adesão eficiente entre o filme LS de polímero condutor e as fibras de PVDF.

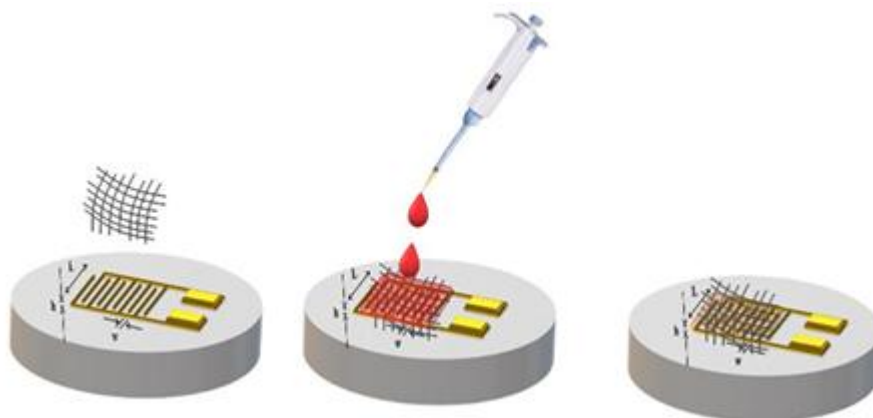


Figura 11. Representação da técnica mista de eletrodeposição e *drop-casting*.

3.3 Técnicas de caracterização

3.3.1 Perfilometria

A técnica de perfilometria permite determinar a espessura de filmes finos de maneira simples, utilizando um instrumento equipado com uma ponta fina, geralmente de diamante ou alumínio, que realiza uma varredura sobre a superfície da amostra. O processo é ajustado conforme os parâmetros necessários, como força aplicada, área riscada e velocidade para garantir a medição precisa das amostras sólidas. As medidas deste trabalho foram realizadas utilizando o perfilômetro Dektak 150 Veeco, sob responsabilidade do Prof. Dr. Neri Alves, do departamento de Física da FCT - UNESP. Os parâmetros empregados incluem um traço com largura de 65,5 μm , comprimento de 2000 μm , duração de 10 segundos e uma força aplicada de 1 mg, configurados diretamente no software do equipamento.

3.3.2 Microscopia de Força Atômica

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) é amplamente utilizada para obter dados topográficos detalhados de superfícies. No contexto da caracterização de filmes finos orgânicos, ela é particularmente útil para avaliar a presença de defeitos, formação de aglomerados, medir a espessura e determinar a rugosidade dos filmes. Neste trabalho, a morfologia em nanoescala dos filmes depositados em vidro foi caracterizada utilizando o microscópio AFM Nanosurf modelo Easy Scan 2, equipado com uma ponta de silício acoplada a um cantilever, operando no modo de contato. O pós-processamento das imagens topográficas foi realizado com o software Gwyddion 2.31 por meio do qual foram obtidos os valores de rugosidades dos filmes analisados.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização morfológica das nanofibras foi realizada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), técnica que utiliza a interação entre os elétrons emitidos pela amostra e os detectores do equipamento para gerar imagens detalhadas da superfície. Para este trabalho, foi utilizado o microscópio Carls Zeiss modelo EVO LS15, com ampliações de 100x, 1000x, 10.000x e 25.000 x.

3.3.4 Microscopia de Ângulo de Brewster

Durante os estudos de isotermas de pressão superficial por área da molécula (π -A) realizados na cuba de Langmuir, foram conduzidas análises *in-situ* dos materiais sobre a subfase aquosa utilizando a técnica de Microscopia de Ângulo de Brewster (BAM, do inglês *Brewster Angle Microscopy*), sob responsabilidade do Prof. Dr. Carlos Constantino, do departamento de Física da FCT - UNESP. Essa técnica permite a observação direta dos domínios moleculares sobre a subfase, possibilitando a identificação da formação de agregados durante todo o processo de compressão das moléculas do material estudado na cuba de Langmuir.

3.3.5 Espectroscopia Raman e FTIR

Os filmes fabricados pelas técnicas de LS e *drop-casting* foram caracterizados utilizando espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), sob responsabilidade do Prof. Dr. Carlos Constantino, do departamento de Física da FCT – UNESP. As análises Raman foram realizadas em um espectrômetro da marca Renishaw, modelo inVia, utilizando um laser com comprimento de onda de 514 nm, potência 100%, uma acumulação, lente de 50x, equipado com o detector CCD, e uma rede de difração com 1800 linhas/mm. Já as análises por FTIR foram conduzidas no equipamento da marca Bruker, modelo Tensor 27, no modo de transmitância. As medidas investigaram a região espectral entre 1000 e 3000 cm^{-1} , com um total de 128 varreduras (*scans*).

3.3.6 Espectroscopia UV-Visível

As medidas de espectroscopia na faixa do ultravioleta-visível (UV-Vis) foram realizadas para investigar as propriedades de absorção e emissão das moléculas na região espectral específica. Essa análise também teve como objetivo fornecer parâmetros para o crescimento das camadas de filmes finos sobre o substrato sólido. As caracterizações ópticas

foram realizadas utilizando o espectrofotômetro Cary 100 UV-Vis, percorrendo uma varredura espectral na faixa de 350 a 900 nm.

3.3.7 Voltametria Cíclica

A voltametria é um conjunto de métodos eletroanalíticos utilizados para obter informações sobre a amostra, medindo a corrente elétrica em função da tensão aplicada. Esses métodos são conduzidos sob condições controladas que promovem a polarização de um eletrodo de trabalho em relação a um eletrodo de referência[113,114].

Na voltametria cíclica (VC), a resposta da corrente elétrica de um pequeno eletrodo estacionário imerso em uma solução em repouso é registrada em função de uma tensão de excitação aplicada em forma de onda triangular. Inicialmente, uma varredura linear de tensão é aplicada entre dois valores definidos, alcançando um potencial máximo e retornando ao valor inicial na mesma taxa. Esse ciclo é repetido enquanto a corrente é continuamente registrada. Os dois valores extremos de tensão aplicados são denominados potenciais de reversão[113].

As medições de VC foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato, modelo PGSTAT 30, sob a responsabilidade da Profa. Dra. Marystela Ferreira (UFSCar - Sorocaba/SP). O eletrólito de suporte foi uma solução de 0,1 mol.L⁻¹ de perclorato de tetrabutilamônio (TBAP) em acetonitrila (ACN). A célula eletroquímica foi configurada com um eletrodo de referência de Ag/ACN contendo TBAP (0,1 mol.L⁻¹), um contra-eletrodo de platina com área de 1,0 cm², e como eletrodo de trabalho, os filmes de Y6:PM6 depositados sobre ITO pelas técnicas *drop-casting* e LS.

3.3.8 Medidas elétricas em corrente contínua

As caracterizações elétricas em corrente contínua (DC, do inglês *direct current*) foram realizadas utilizando uma fonte SMU Keysight B2901A, submetendo os dispositivos fabricados a uma variação de tensão de 0 V a 7 V, em passos de 0,5 V. A condutividade elétrica (σ) e resistência elétrica (R) dos materiais foram avaliadas através das curvas de corrente elétrica (I) *versus* tensão (V). Além disso, medidas de I *versus* tempo (t) foram realizadas com o objetivo de analisar a fotocondutividade dos filmes, aplicando uma tensão de 5 V e expondo os dispositivos à radiação solar do simulador VeraSol (AM 1,5G).

Para comparar os parâmetros elétricos de cada filme, foram aplicadas as equações derivadas da Lei de Ohm para calcular σ e R, utilizando V, I, constante de cela (k) e a resistividade (ρ .)

$$(4) \quad V = R \cdot I$$

$$(5) \quad R = k \cdot \rho$$

A constante de cela k , na Equação (5), depende exclusivamente da geometria do eletrodo utilizado (neste caso, do IDE), e é definida pela Equação (6):

$$(6) \quad k = \frac{1}{(N-1)L} \frac{2K(k)}{K[(1-k^2)^{\frac{1}{2}}]}$$

Em que N é o número de dígitos, L é o comprimento dos dígitos, e $K(k)$ é a integral elíptica completa, dada pela Equação (7):

$$(7) \quad K(k) = \int_{t=0}^1 \frac{dt}{[(1-t^2)(1-k^2t^2)]^{1/2}}$$

Assim, através das Equações (6) e (7), é possível determinar a constante de cela, que para os eletrodos interdigitados utilizados neste trabalho foi calculada previamente, assumindo o valor de $5,1 \text{ m}^{-1}$, conforme reportado em estudos anteriores[115,116].

3.4 Fabricação do dispositivo fotovoltaico

Para a montagem dos dispositivos fotovoltaicos, foram utilizados substratos de ITO decapados, as técnicas de Langmuir-Schaefer, *drop-casting* e fibras decoradas para a deposição da camada ativa, e a deposição física a vapor para aplicar uma camada metálica de alumínio (Al), visando a formação do contato elétrico perpendicular. Deste modo, a estrutura do dispositivo fotovoltaico é composta por vidro/ITO/camada ativa/Al, conforme ilustrado na Figura 12.

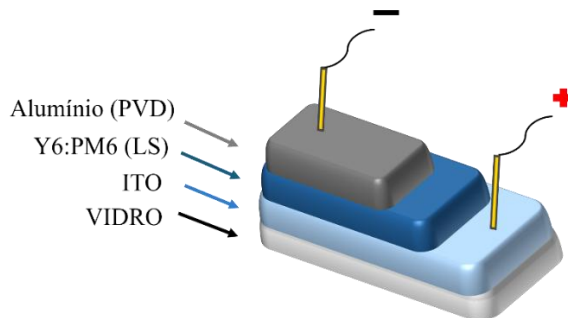


Figura 12. Representação esquemática do dispositivo fotovoltaico.

3.4.1 Deposição física a vapor

A técnica de deposição física a vapor (PVD, do inglês *physical vapor deposition*) é utilizada para a deposição de camadas finas de materiais orgânicos ou metálicos com espessura na escala nanométrica. O processo consiste em três etapas fundamentais: i) a vaporização do material sólido sob condições de vácuo e alta temperatura; ii) o transporte deste vapor até a superfície do substrato sólido; e a condensação do vapor, formando finas camadas. A espessura das camadas é monitorada através de uma balança de quartzo dentro da campânula[117].

A camada metálica depositada foi o Alumínio, utilizando-se o sistema de evaporação Edwards (Auto 306 Evaporation System), sob responsabilidade do Prof. Dr. Neri Alves, do departamento de Física da FCT - UNESP. A taxa de evaporação foi controlada para minimizar os impactos do metal evaporado, prevenindo a difusão do alumínio nas camadas inferiores do dispositivo e evitando curtos elétricos. Para completar a estrutura de heterojunção planar do dispositivo OPV, o alumínio foi depositado sob vácuo ($\sim 10^{-6}$ Torr), formando uma camada de 70 nm de espessura. O processo começou com uma taxa de evaporação de aproximadamente 0,8 nm/segundo até atingir 20 nm de espessura, momento em que a taxa foi aumentada para aproximadamente 1,5 nm/segundo. Esse ajuste na taxa de evaporação é crucial para prevenir curtos-circuito, minimizando a possibilidade de difusão excessiva de alumínio na camada ativa do dispositivo[118].

3.4.2 Encapsulamento do dispositivo fotovoltaico orgânico

A técnica de encapsulamento é utilizada para proteger as superfícies sensíveis dos dispositivos, evitando a interação com o ambiente externo. Para isso, foi utilizada a resina Epóxi E131 da Ossila, específica para encapsulamento de dispositivos fotovoltaicos e OLEDs. Esta resina serve como adesivo sem interagir ou danificar os componentes do dispositivo, como polímeros ou eletrodos.

O procedimento de encapsulamento consiste no uso combinado da resina Epóxi e uma lâmina de vidro, que juntos formam uma barreira eficaz contra penetração de oxigênio e umidade. Inicialmente, uma gota de aproximadamente 100 μ L de resina Epóxi é distribuída sobre o filme fino no substrato com o auxílio de uma micropipeta. O conjunto é então exposto à luz ultravioleta por 90 segundos para promover a cura da resina e a fixação da lâmina de vidro, selando efetivamente o dispositivo (Figura 13). Para garantir que as medidas elétricas subsequentes não sejam afetadas por resíduos de resina, a amostra é mantida em vácuo por um período de três dias.

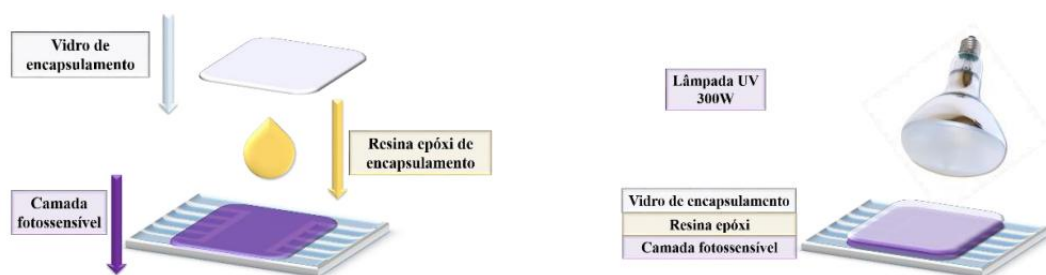


Figura 13. Esquematisação do processo de encapsulamento e cura da resina para selagem do dispositivo orgânico[73].

3.4.3 Montagem e caracterizações elétricas do dispositivo

Para as medidas elétricas realizadas nos OPVs, montados sobre substratos de ITO, foi utilizado um porta-amstras da Ossila, conforme ilustrado na Figura 145. Este suporte é específico para acomodar os dispositivos durante os testes elétricos, garantindo estabilidade e precisão nas medições.

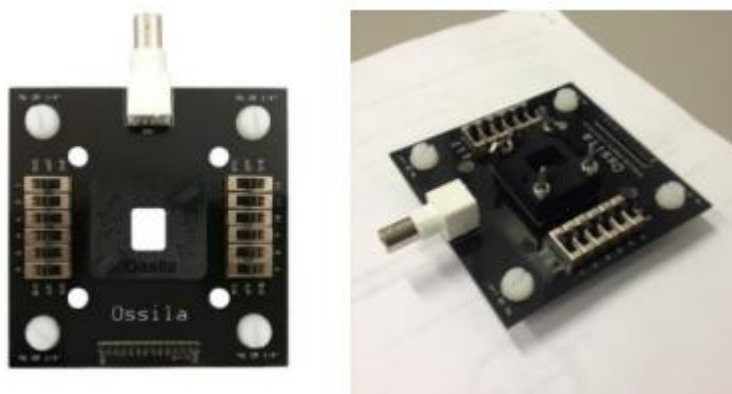


Figura 14. Porta-amstras adquirido da Ossila utilizado para medidas dos dispositivos fotovoltaicos.

A caracterização elétrica dos OPVs foi realizada tanto em ambiente escuro quanto sob iluminação de um simulador solar (AM 1,5G). Para os testes sob iluminação foi utilizada uma máscara metálica (Figura 15 (a)), que delimita a área de luz incidente sobre a amostra. Essa máscara permite o controle preciso sobre a área exposta à luz, que é essencial para calcular a eficiência dos dispositivos. A área de captação de luz, definida pela máscara, é de $2,56 \text{ mm}^2$. Essa área corresponde ao feixe de luz que atinge a superfície da amostra, como mostrado na Figura 15 (b). A partir desta área específica, calcula-se a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos, avaliando como eles convertem a energia solar em energia elétrica.

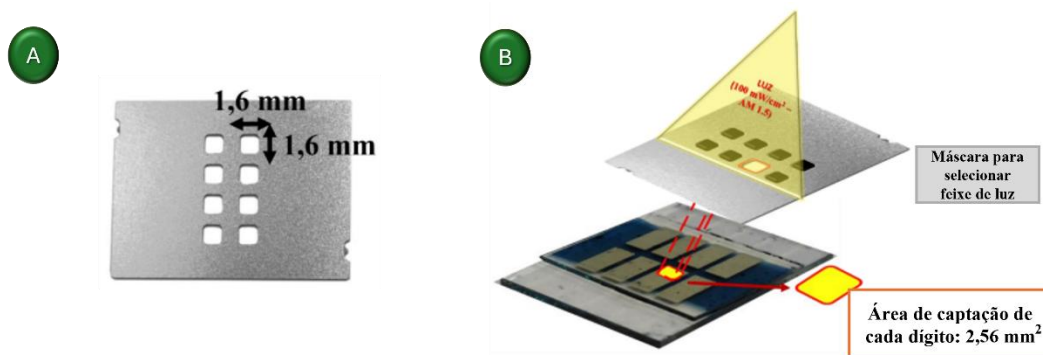


Figura 15. (a) Máscara metálica utilizada para direcionar o feixe de luz na área ativa do dispositivo fotovoltaico durante as medidas; (b) área de captação de luz, definida em $2,56 \text{ mm}^2$, correspondente à exposição à luz na superfície da amostra.

3.5 Estágio de Pesquisa no Exterior

Durante 6 meses foi realizado estágio de pesquisa no exterior, no Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM) vinculado com à Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA), na França, sob orientação do Dr. Roger C. Hiorns, através da bolsa FAPESP-BEPE (Processo nº 2022/16811-7). Este trabalho teve como objetivo a síntese e a copolimerização de novos materiais para possíveis aplicações em OPVs. Neste trabalho foram utilizados três materiais: o aceitador de elétrons não-fulereno Y6, já utilizado previamente, o comonômero 5,6,5',6'-tetrametoxi-1,1'-espirobisindano-3,3'-diona, denominado como comonômero (C3), preparado no IPREM utilizando esquema de rota já detalhado na literatura[119], e ácido elágico (EA), número CAS 476-66-4 obtido comercialmente pela CliniSciences. As estruturas químicas dos materiais são mostradas na Figura 16.

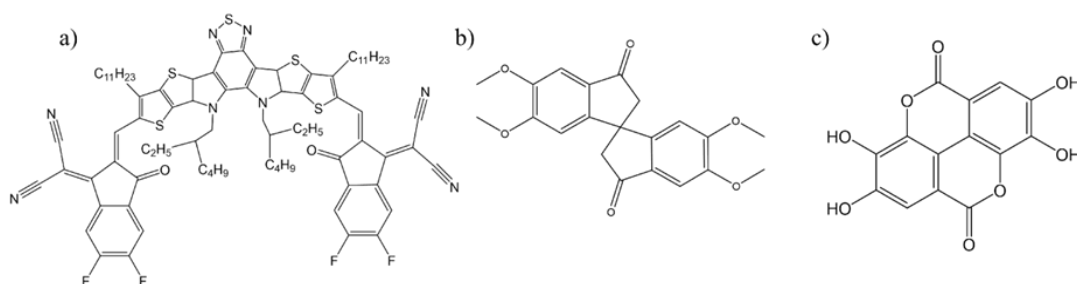


Figura 16. Estruturas químicas de a) Y6; b) comonômero (C3); e c) ácido elágico.

A síntese realizada neste trabalho foi inspirada em polímeros derivados de monômeros contendo substituintes de fluoreno ligados a *spiro*, que mostraram formação interessante de estruturas microporosas, que poderiam ser úteis ao tentar aumentar as interações entre novos

copolímeros e o polímero doador na camada ativa de OPVs. Deste modo, a síntese do comonômero (C5), foi realizada em uma etapa e os protocolos associados a esta etapa foram inteiramente extraídos do trabalho realizado por Carta *et al.*[119] e Jordan Garo, que realizou seu trabalho de mestrado sob orientação do Dr. Roger Hiorns e sintetizou o comonômero C3 utilizado neste trabalho. A rota de síntese do trabalho é mostrada na Figura 17, onde foi sintetizado um polímero chamado PIM-X.

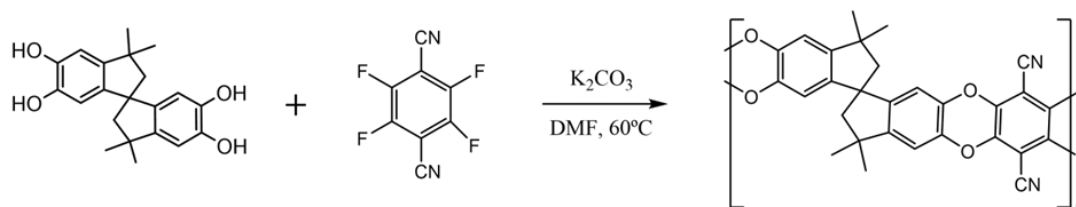


Figura 17. Síntese de PIM-X usando comonômero (5) e um comonômero tetra-fluoro.

CAPÍTULO 4

Resultados e discussões

CAPÍTULO 4 – Resultados e discussões

4. Resultados e discussões

Para investigar os materiais utilizados e avaliar seus desempenhos em diferentes configurações, foram realizadas caracterizações óptica, morfológica e elétrica. Os resultados obtidos foram analisados comparativamente, considerando as diferentes técnicas de fabricação utilizadas, sendo elas LS, *drop-casting* e fibras decoradas. Esta comparação permitiu identificar como cada técnica influencia as propriedades e a eficácia dos materiais produzidos, seja na forma de filmes finos ou de nanofibras.

4.1 Isotermas de Pressão Superficial (π -A)

A partir do estudo das isotermas de pressão superficial vs. área molecular (π -A), foi possível extrair informações a respeito da formação dos filmes Langmuir dos materiais estudados, conforme apresentado na Figura 18. Através destas curvas, pode-se obter dados como a área molecular média que as moléculas ocupam na cuba de Langmuir e a pressão ideal necessária para a transferência destes filmes para substratos sólidos formando os filmes de Langmuir-Schaefer (LS).

Através das isotermas π -A de Y6, PM6 e Y6:PM6 (Figura 18), observa-se que os materiais não apresentam regiões de transições de fase bem definidas. Este resultado era esperado, uma vez que para filmes poliméricos ou outras macromoléculas, as curvas de pressão superficial nem sempre mostram as três fases distintas[120,121]. Esse fato se deve à complexidade desses materiais, que dificulta a organização molecular, característica típica de sistemas anfifílicos ideais[122–124]. A extrapolação das isotermas sugere que, em regiões onde tipicamente se esperaria uma fase condensada de acordo com o perfil destas curvas, é possível estimar as áreas moleculares médias em aproximadamente 75 Å², 100 Å² e 175 Å² para PM6, Y6 e Y6:PM6, respectivamente. Além disso, ao analisar essas mesmas regiões da fase condensada é possível estimar a pressão superficial ideal para a deposição, em aproximadamente 30 mN/m, 30 mN/m e 35 mN/m para PM6, Y6 e Y6:PM6, respectivamente.

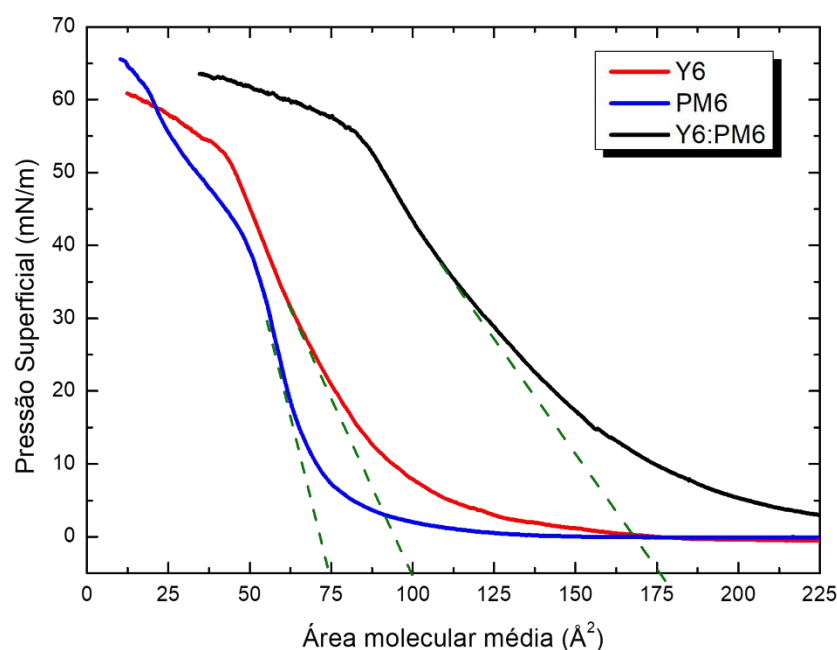


Figura 18. Isotermas de pressão superficial por área molecular dos filmes Langmuir de PM6, Y6 e Y6:PM6.

Através do software utilizado para o controle da cuba de Langmuir é possível a realização de um estudo complementar das isotermas de pressão de superfície. Para isto foi adicionado o valor da massa e da concentração da solução somente de um dos compostos na análise dos filmes de Langmuir mistos, estes resultados podem ser observados na Figura 19. Deste modo, é perceptível que a curva obtida originalmente para o Y6:PM6 (curva em preto) se aproxima mais da curva relacionada a modificação (mod.) feita utilizando a molécula do Y6 como referência (curva em roxo - Mod. Y6) do que utilizando a molécula do PM6 (curva em azul ciano – Mod. PM6). Assim, é possível inferir que, embora seja uma solução preparada na proporção de 1:1 m/m, tem-se durante a compressão e formação da monocamada, um maior domínio da característica do Y6.

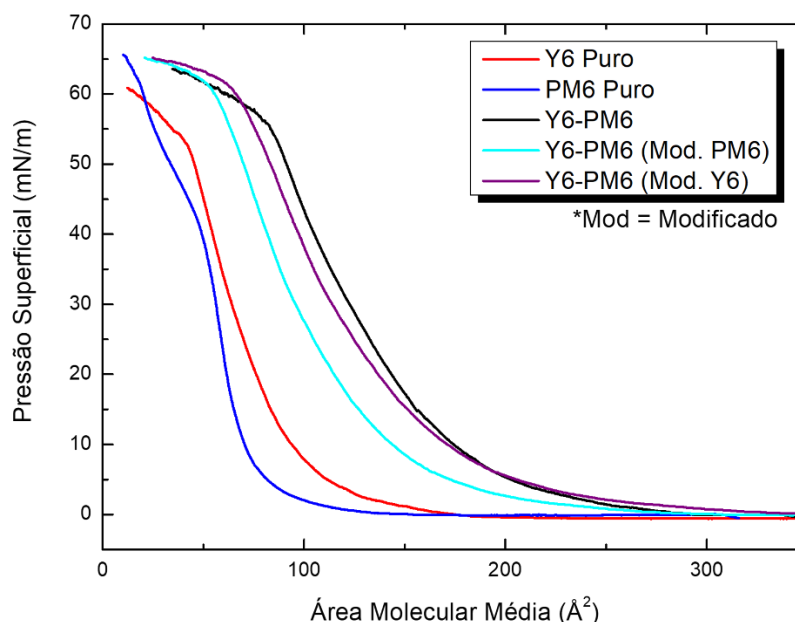


Figura 19. Isothermas de pressão superficial por área molecular dos filmes Langmuir de Y6, PM6 e Y6:PM6 modificado.

Além disso, buscando estudar e analisar o comportamento dos materiais quando espalhados na superfície aquosa da cuba de Langmuir e a formação da monocamada, realizou-se a microscopia do ângulo de Brewster (BAM). A Figura 20 mostra imagens capturadas utilizando BAM, demonstrando a evolução morfológica dos filmes de Langmuir de Y6, PM6 e da mistura Y6:PM6 sob diferentes pressões de compressão. As imagens de BAM permitem a correlação direta entre as estruturas de filme visualizadas e as fases específicas nas isothermas π -A. Deste modo, foi possível observar a forte tendência de agregação destes materiais para as soluções de Y6, PM6 e Y6:P6 espalhadas na superfície aquosa. Esta tendência é destacada na Figura 20 (e) e (h), para PM6 e Y6:PM6 respectivamente, que ocorrem em pressões superficiais mais baixas em comparação com Y6. Esta agregação indica a formação de multicamadas não homogêneas e a dificuldade de formar uma monocamada verdadeira desses materiais na cuba de Langmuir. Observa-se que as porções das multicamadas que se destacam na superfície da cuba aparecem, pois possuem um índice de refração diferente, com as regiões mais espessas apresentando maior reflexão[122].

Fica evidente também que as camadas formadas na subfase aquosa apresentam regiões não homogêneas que tendem a diminuir à medida que o filme de Langmuir é comprimido. As imagens referentes à solução mista de Y6:PM6 destacam o comportamento de ambos os materiais na superfície aquosa. Assim, pode-se observar na Figura 20 que o filme de Langmuir,

embora não homogêneo, foi formado quando a pressão superficial atingiu aproximadamente 30 mN/m, conforme havia sido determinado através das curvas da isoterma de pressão superficial.

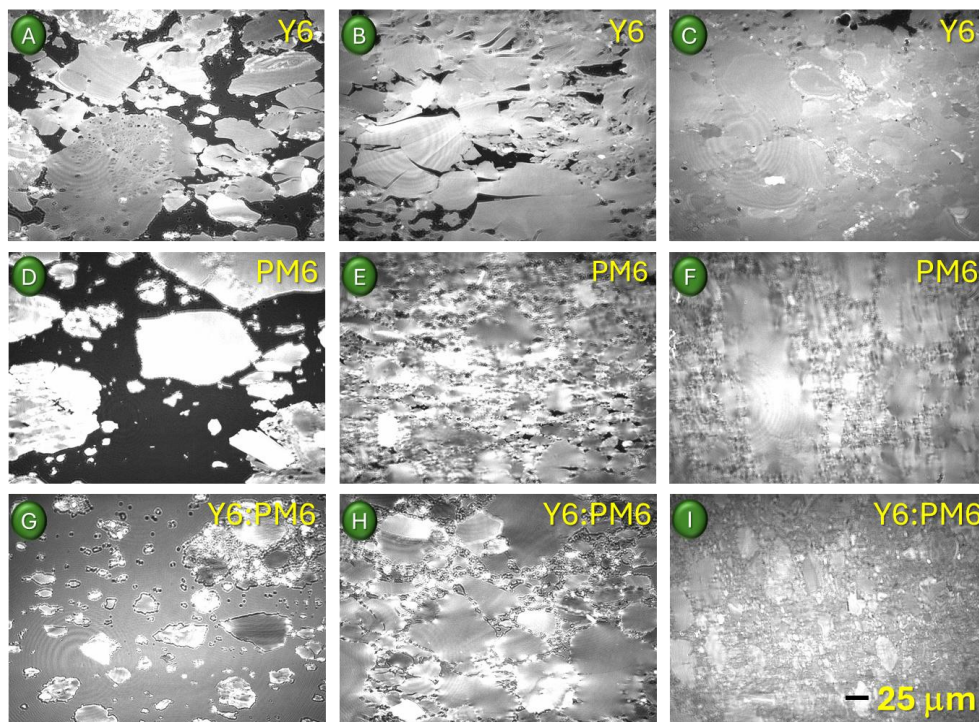


Figura 20. Imagens de BAM representando interações moleculares sob diferentes pressões de superfície para Y6, PM6 e a mistura Y6:PM6 espalhadas na superfície da água de uma cuba de Langmuir. As figuras mostram filmes Y6 em pressões de superfície de (a) 0,2 mN/m, (b) 10 mN/m e (c) 30,4 mN/m; filmes PM6 em (d) 0,1 mN/m, (e) 4,7 mN/m e (f) 30,7 mN/m; e filmes de mistura Y6:PM6 em (g) 0,1 mN/m, (h) 2,45 mN/m e (i) 33 mN/m. Cada imagem captura o comportamento transicional dos filmes de agregados fracamente organizados para estruturas mais compactas.

4.2 Perfilometria

Através das medidas de perfilometria foi possível estipular as espessuras obtidas para os filmes finos fabricados (LS e *drop-casting*), apresentadas na Tabela 1, e as espessuras médias por camadas para os filmes de Langmuir-Schaefer. Deste modo, com base na literatura existente e nas propriedades dos materiais utilizados (Y6 e PM6) e dos valores da espessura dos filmes, acredita-se que os filmes LS com 13 camadas têm a capacidade de se adaptar aos contornos dos dígitos, obtendo uma espessura superior à altura dos eletrodos do IDE (110 nm). É notável que o filme puro de Y6 apresenta uma espessura maior que o filme de PM6 puro, provavelmente em decorrência de sua estrutura química. A respeito dos valores médios de espessura para filmes de LS, têm-se 10,6 nm, 10,2 nm e 10,9 nm como espessura por camada para os filmes de Y6, PM6 e Y6:PM6, respectivamente. Por fim, também é notável a diferença entre as espessuras obtidas para os filmes fabricados via *drop-casting*, onde estes apresentam uma maior espessura em relação à técnica de Langmuir-Schaefer, o que pode estar relacionado a maior formação de agregados e uma menor organização molecular.

Tabela 1. Espessura dos filmes finos fabricados via LS e *drop-casting*.

	Espessura (nm)		
	Langmuir-Schaefer (13 camadas)	Langmuir-Schaefer (por camada)	Drop-casting
Y6	138	10,6	144
PM6	133	10,2	130
Y6:PM6	142	10,9	205

4.3 Microscopia de Força Atômica

A Figura 21 ilustra a morfologia da superfície dos filmes de Y6, PM6 e da mistura Y6:PM6 utilizando AFM. As imagens revelam diferentes graus de homogeneidade e formação de agregados nos diversos filmes. Para os materiais puros depositados pela técnica de LS, o Y6 apresenta uma superfície significativamente mais rugosa, com uma rugosidade quadrática média (Sq) de 125,8 nm, caracterizada por agregados maiores, possivelmente atribuídos às propriedades intrínsecas de sua estrutura química. Em contraste, o PM6 exibe uma superfície muito mais lisa, com Sq de 28,31 nm. A mistura Y6:PM6, quando depositada pelo método LS, apresenta uma morfologia mais semelhante à do PM6, com uma formação reduzida de agregados em comparação ao Y6 e um Sq de 56,43 nm. Isso indica uma superfície mais uniforme, possivelmente relacionada a um arranjo molecular intercalado.

Ao comparar os métodos LS e de *drop-casting* para a mistura Y6:PM6, é evidente, a partir das Figuras 21 (c) e (d), que a técnica de *drop-casting* produz uma superfície mais lisa, com Sq de 22,86 nm em comparação aos 56,43 nm do filme LS. Essa diferença na rugosidade indica que o filme LS apresenta uma morfologia mais organizada[125,126] e potencialmente mais eficaz para aplicações fotovoltaicas, já que filmes organizados são conhecidos por facilitar melhor transporte de carga e condutividade elétrica [127,128].

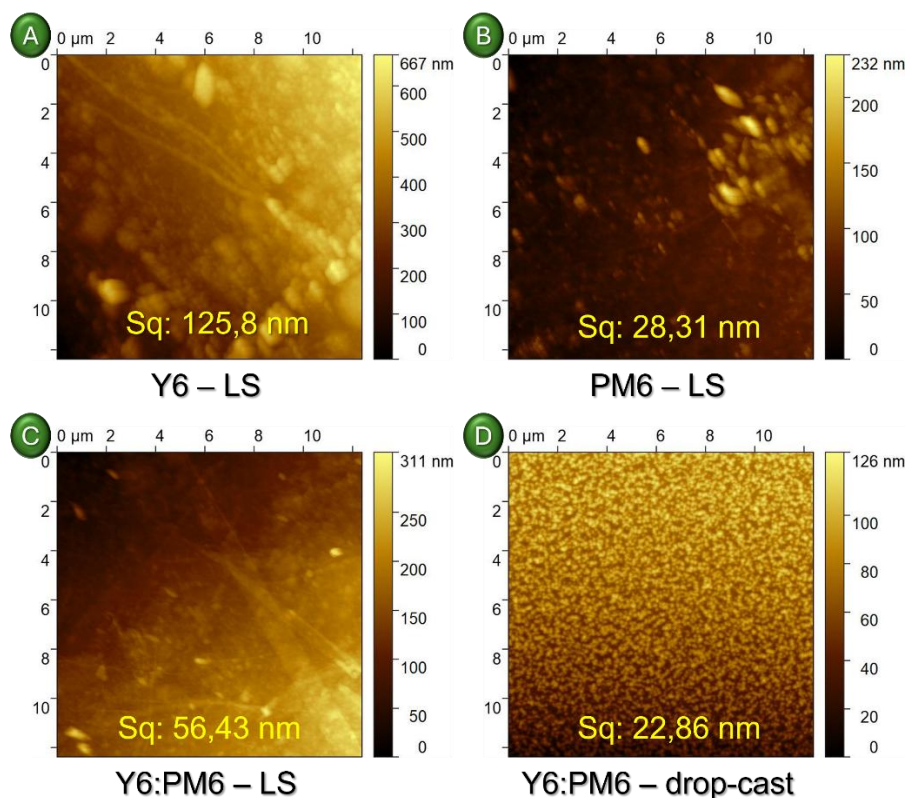


Figura 21. Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de Y6, PM6 e Y6:PM6.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Através das imagens de MEV foi possível visualizar a formação das nanofibras (Fig. 22 (a)) e das nanofibras decoradas (Fig. 22 (b) e (c)), comparando a adesão dos filmes LS e *drop-casting* na nanofibra. Destaca-se na Figura 22 (b) que não foi possível decorar as nanofibras utilizando-se da técnica de LS, fato esse que, provavelmente, irá interferir em sua resposta elétrica. Entretanto, nota-se que ao depositar o material através da técnica de *drop-casting* (Fig. 22 (c)) é visível a formação dos agregados entre as nanofibras. Pode-se inferir que a deposição dos materiais semicondutores pela técnica LS não foi bem-sucedida devido à falta de adsorção das monocamadas na superfície contendo as nanofibras.

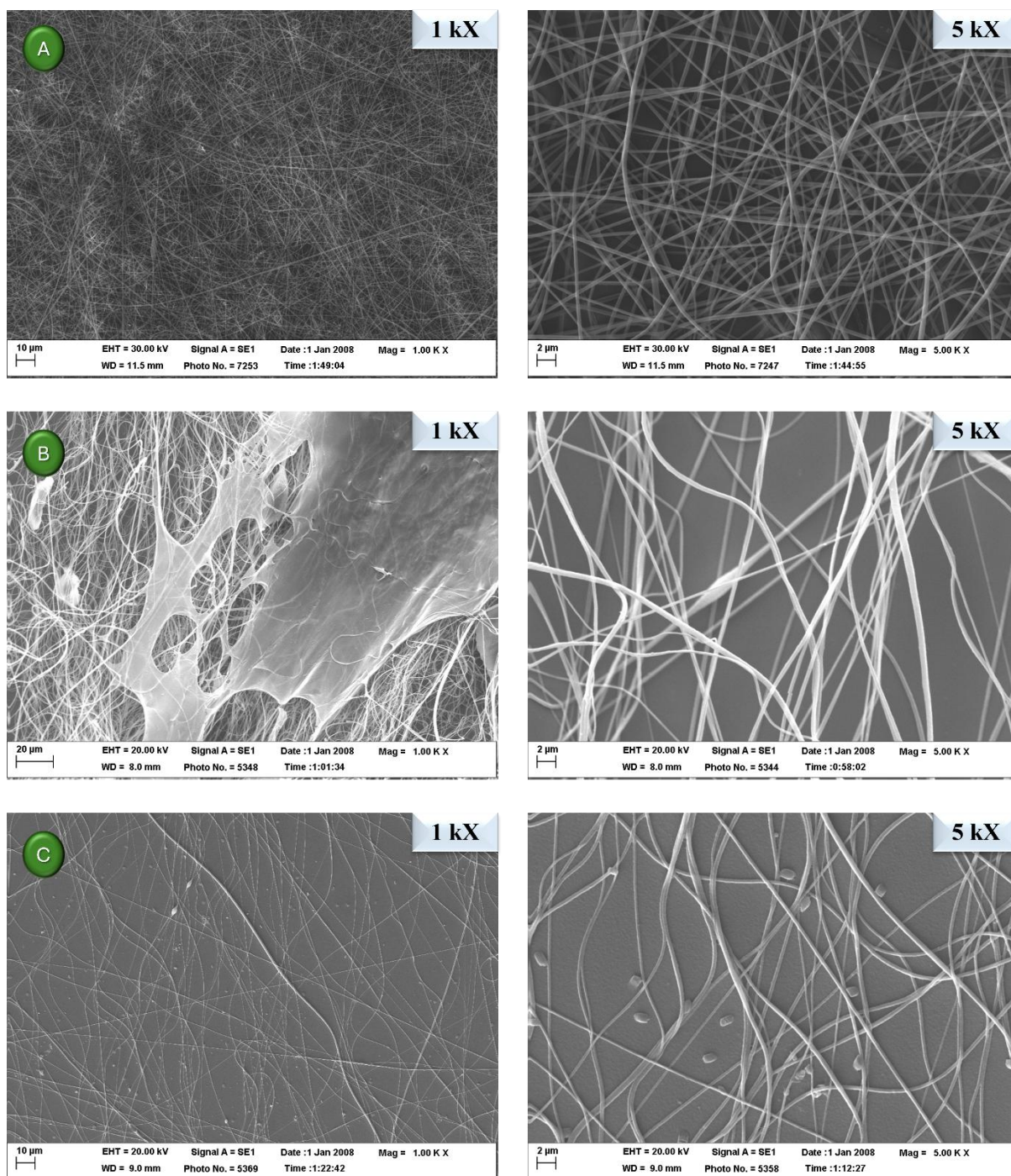


Figura 22. Microscopia Eletrônica de Varredura das (a) nanofibras de PVDF; (b) nanofibra decorada por LS de Y6:PM6:PVDf e (c) nanofibra decorada por drop-casting de Y6:PM6:PVDf.

4.5 Espectroscopia de absorção óptica UV-visível

A Figura 23 ilustra os espectros de absorção UV-Vis de filmes LS de Y6, PM6 e da mistura Y6:PM6. No estudo de filmes multicamadas em substratos sólidos, o controle sobre o processo de deposição é crucial, como evidenciado pelo aumento na intensidade de absorção

com cada camada adicionada, refletindo o crescimento bem-sucedido dos filmes e a reprodutibilidade da transferência[129–131]. Embora as intensidades de absorção aumentem com cada camada adicional, a tendência não é estritamente linear, o que pode ser atribuído à natureza não homogênea dos filmes de Langmuir observada via BAM e, conseqüentemente, nos filmes LS subsequentes.

Os espectros de absorção apresentam picos característicos de absorção para cada material. Para maior clareza e discussão subsequente, focaremos nos comprimentos de onda extraídos dos espectros de filmes com 13 camadas LS para cada material. Para o Y6, o espectro exibe um pico notável em 821 nm (Figura 23(a)), que se desloca ligeiramente para 823 nm na mistura Y6:PM6 (Figura 23(c)). Para o PM6, o espectro apresenta um pico em 578 nm (Figura 5(b)), que se transforma em um ombro na mistura (Figura 23(c)), e outro pico em 623 nm, que se desloca para 626 nm. Esses deslocamentos, embora perceptíveis, são relativamente pequenos e sugerem que não há interações químicas significativas entre os materiais, apenas mistura física. Essa evidência sustenta a ideia de que a ordem molecular e o comprimento de conjugação do PM6 permanecem praticamente inalterados na presença do Y6. Comparações com a literatura mostram pequenas variações nas posições dos picos para o PM6, que tipicamente apresenta um pico principal em 570 nm com um ombro em 615 nm devido à agregação nos filmes[132]. Essas observações destacam as propriedades ópticas complementares de PM6 e Y6, que se mantêm quando combinados, apoiando seu potencial para aplicação em dispositivos optoeletrônicos ternários[133].

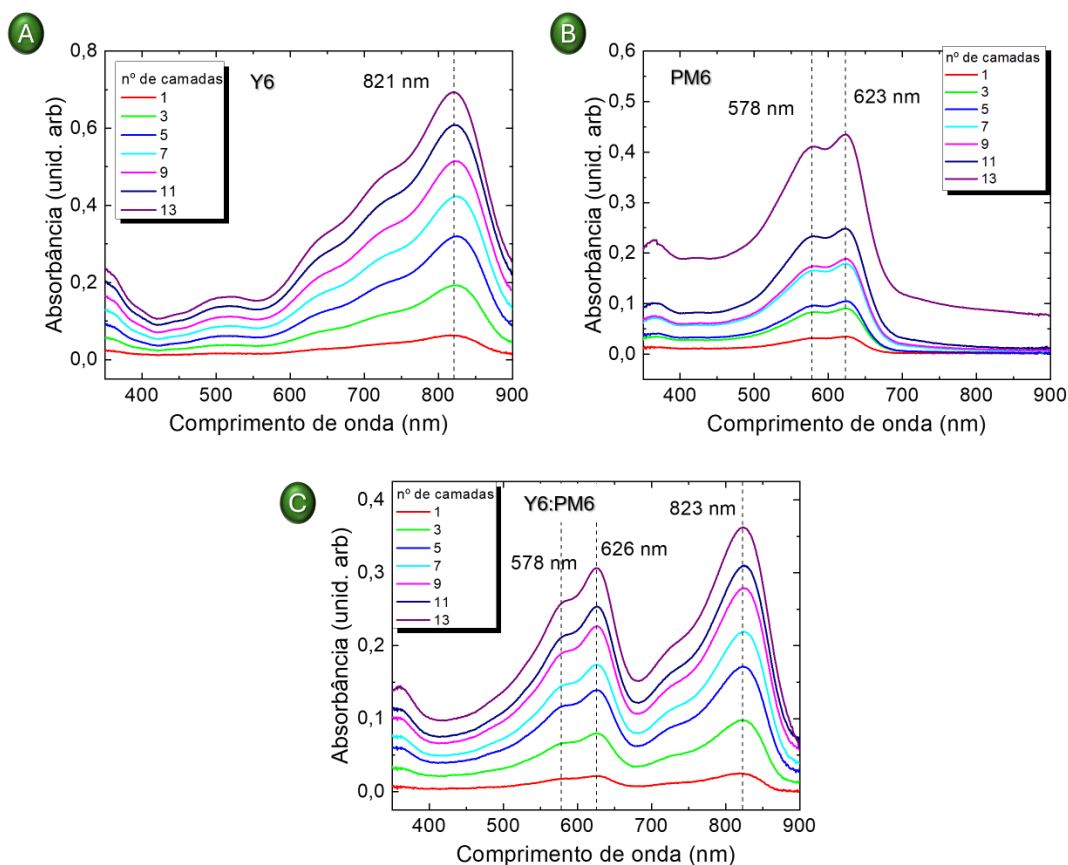


Figura 23. Espectros de absorção UV-Vis de filmes LS de (a) Y6, (b) PM6 e (c) Y6:PM6.

Em geral, os espectros dos materiais mistos são superposições dos individuais, isso indica que não houve interação química, apenas interação física, mostrando que os materiais não alteraram seus graus de conjugação ou ordem molecular. Isto também tenderia a confirmar que o comprimento médio de persistência da conjugação do PM6 não é modificado pela presença de Y6. É notável também o crescimento de absorção a cada camada para os filmes LS. Para o filme de Y6 (Fig. 24 (a)) em 821 nm observa-se uma linearidade neste crescimento, diferente do observado para o filme de PM6 em 623 nm e 578 nm (Fig. 24 (b)), devido a formação do filme Langmuir não homogêneo, consequentemente formando um filme LS não homogêneo, como observado através das imagens de BAM (Fig. 20 (f)).

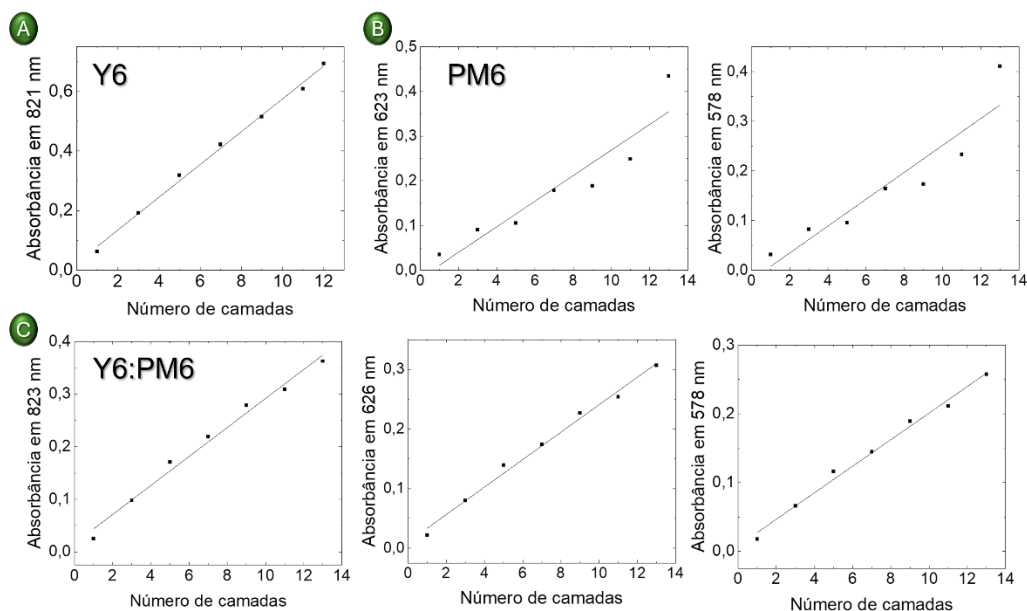


Figura 24. Crescimento dos filmes LS de acordo com os picos característicos para: a) Y6; b) PM6; c) Y6:PM6.

Na Figura 25, é possível observar os espectros de absorção dos filmes fabricados através das técnicas *drop-casting* e LS, para comparação direta. Nota-se um deslocamento das bandas de absorbância e dos pontos de absorção máxima para os filmes *drop-casting* em comparação com os filmes LS. Para o filme *drop-casting* de Y6 puro nota-se um “*red shift*” de aproximadamente 45 nm, visto que o ombro característico se encontra em 866 nm, indicando que a energia dos fótons absorvidos diminuiu, provavelmente devido a mudanças na estrutura molecular ou nas interações intermoleculares do filme. Ao analisar o filme *drop-casting* de PM6, é possível observar a presença da principal banda de absorção e dos ombros característicos conforme analisado anteriormente para o filme LS. Entretanto, nota-se um pequeno deslocamento para o azul (“*blue shift*”) de aproximadamente 5 nm, indicativo de que a energia dos fótons absorvidos aumentou. Essa deslocamento pode estar associado a mudanças na estrutura molecular ou nas interações intermoleculares do filme, apesar de se manter próximo aos valores obtidos para o filme LS do mesmo material.

Destacam-se os resultados do filme misto de Y6:PM6 fabricado por *drop-casting*, que apresenta um comportamento similar ao observado para os filmes LS misto, pois apresentam espectros de absorção complementares, conforme observado na Figura 25 (c), onde os espectros de absorção que abrangem as regiões de luz visível e iniciam o infravermelho próximo, apresentando ombros similares aos presentes nos espectros dos materiais puros. Entretanto,

ressalta-se que, embora não haja um deslocamento da banda de absorbância característica do PM6 puro, há uma diferença na relação da intensidade destes espectros quando há a mistura de materiais. Além disso, observa-se novamente um “*red shift*”, de aproximadamente 25 nm, para a banda característica do Y6, sendo esse deslocamento inferior ao obtido para o filme de Y6 puro.

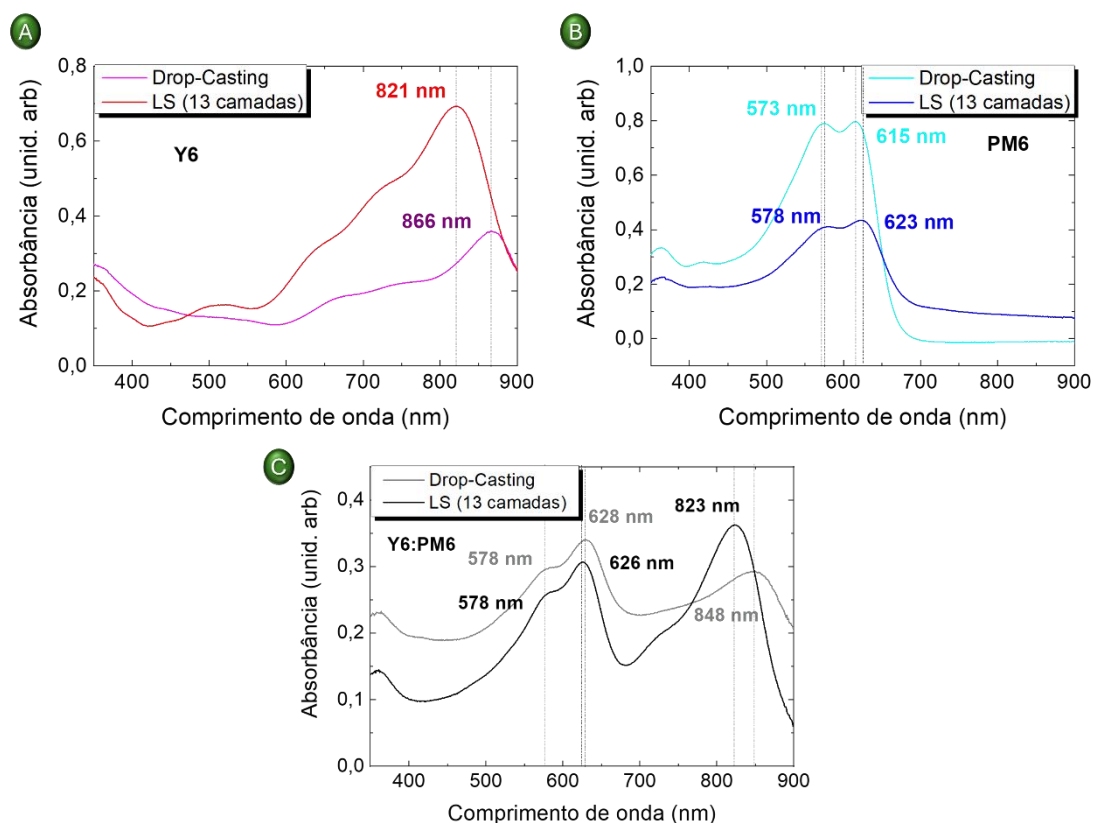


Figura 25. Espectros de absorção UV-Vis de filmes drop-casting de (a) Y6, (b) PM6 e (c) Y6:PM6.

Os picos observados nas bandas de absorção são picos vibrônicos (A_{0-0} , A_{0-1}) e estão diretamente relacionados às interações intracadeia. A relação entre as intensidades desses picos está associada à mobilidade dos portadores de carga. Ao comparar as amplitudes entre os picos (A_{0-0}/A_{0-1}) para os filmes puros de PM6 com os filmes mistos de Y6:PM6, conforme apresentado na Tabela 2, observa-se uma maior diferença para os filmes mistos, o que pode indicar uma maior mobilidade dos portadores de carga nesses filmes.

Tabela 2. Parâmetros associados com o ordenamento molecular e a mobilidade de portador de carga para filmes LS e *drop-casting* para os picos característicos do PM6 para os filmes puros e mistos.

		A_{0-0} (arb. units)	A_{0-1} (arb. units)	A_{0-0}/A_{0-1} (arb. units)
PM6	LS	0,41096	0,4350	0,94473
	Drop-casting	0,78997	0,79648	0,99182
Y6:PM6	LS	0,25738	0,30553	0,84240
	Drop-casting	0,29607	0,33927	0,87266

4.6 Anisotropia óptica

Tendo em vista que a absorção UV-visível de polímeros conjugados para transições $\pi-\pi^*$ é muito sensível à direção de polarização da luz incidente, é possível utilizar a luz polarizada para verificar a anisotropia de filmes[134]. Assim, por meio de um polarizador do tipo Glan Thompson (modelo PTH-SMP), foram realizadas medições da absorção polarizada dos filmes fabricados via LS e *drop-casting*, em polarizações com ângulos de 0° e 90°. Notou-se a existência de anisotropia óptica para ambos os filmes fabricados (LS e *drop-casting*), evidenciada pelas diferentes intensidades de absorção ao variar a angulação da luz incidente no filme, conforme observado na Figura 26.

Através da análise dos espectros de absorbância polarizada da Figura 26 (a), observa-se a ausência dos picos característicos correspondentes ao PM6, observados anteriormente em filmes mistos (Figura 25 (b)). Uma possível hipótese para essa observação é a organização promovida pela técnica de Langmuir-Schaefer. Deste modo, tem-se que, com a incidência de luz polarizada, as transições inter ou intracadeia para a molécula de PM6 são suprimidas. Observa-se que o filme Y6:PM6 fabricado por LS apresenta uma razão dicróica de 1,034 no pico característico do Y6, indicando um melhor alinhamento de longo alcance das moléculas de Y6 ao longo da direção de *rubbing*[35]. Por outro lado, o filme de *drop-casting* de Y6:PM6 exibe a mesma absorção para ambas as direções de polarização, resultando em uma razão dicróica de aproximadamente 1,0 em seus picos característicos. Vale ressaltar a presença das bandas e picos de absorção para ambas as moléculas, PM6 e Y6, para o filme *drop-casting*, o que não ocorre para o filme LS.

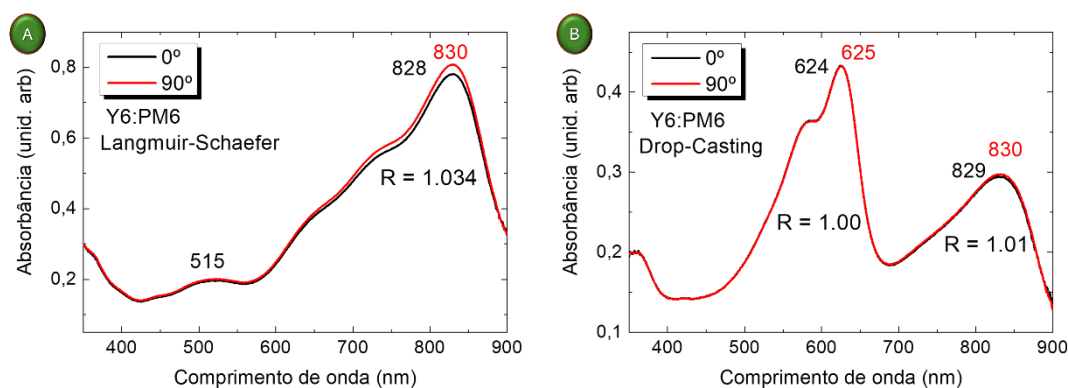


Figura 26. Espectros de absorção UV-Vis com polarizador para os filmes fabricados via a) LS e b) drop-casting.

4.7 Voltametria Cíclica

Os filmes de Y6:PM6 depositados apresentaram eletroatividade com o potencial aplicado o que possibilitou determinar os diagramas de energia para os dispositivos orgânicos, uma vez que HOMO e LUMO são diretamente relacionados aos valores de potencial de ionização e afinidade eletrônica, permitindo assim estimar a barreira de energia, E_{GAP} . Nos voltamogramas cíclicos (Figura 27) é possível observar picos de oxidação para os filmes de Y6:PM6. Não foi possível obter curvas bem definidas que proporcionasse uma estimativa por meio do *on-set* do valor de redução, visto que este comportamento esteve presente somente no primeiro ciclo das medidas, provavelmente em decorrência a degradação do polímero. Assim, este comportamento do voltamograma está relacionado a fatores como o comprimento da cadeia lateral do polímero, o peso molecular do polímero e consequentemente do monômero, fatores que atribuem características particulares de cada material[135,136].

Devido as medições terem sido realizadas em solução e não sob vácuo, os valores devem ser corrigidos para cada tipo de eletrodo de referência e solução que foi empregado. A energia para o nível HOMO pode ser calculada pela relação $E_{HOMO} = e E'_{ox} + 4,43$, onde e é a carga do elétron e 4,43 eV é a correção para o Ag/ACN com eletrodo TBAP 0,1 mol L⁻¹[136].

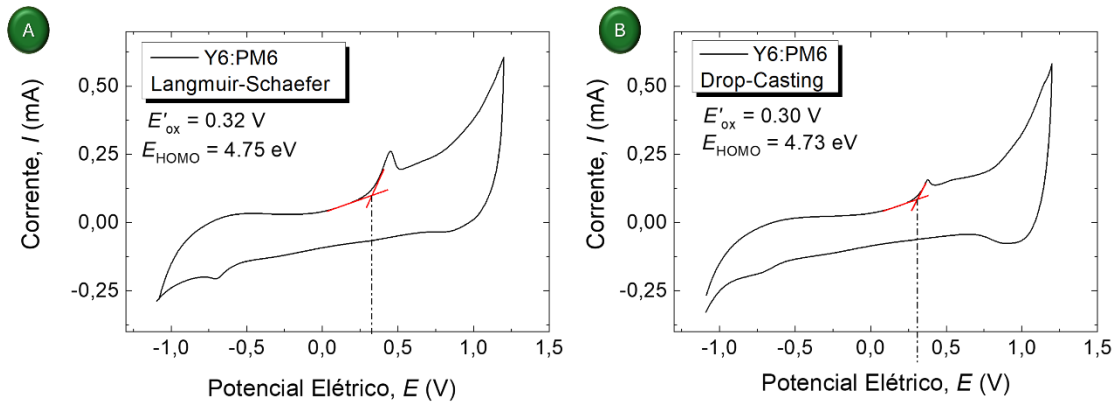


Figura 27. Dados CV para os filmes de Y6:PM6 depositados por (a) LS e (b) drop-casting.

Como complemento na montagem dos diagramas, foi utilizado os valores médios de E_{Gap} obtidos com a medida UV-Vis e a E_{Gap} óptico da Figura 28. Deste modo, medições de absorção óptica UV-visível foram empregadas para determinar a lacuna óptica, que geralmente é próxima à lacuna eletrônica, conforme mostrado por H. Eckhardt *et al.*[137]. O comprimento de onda relacionado à lacuna óptica é estimado pela intersecção entre as linhas, na Figura 28, permitindo o cálculo da energia da lacuna E_{Gap} [138], onde h representa a constante de Planck em eV.s e c a velocidade da luz no vácuo, em m/s:

$$(8) \quad E_{\text{Gap}} = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{4.135 \times 10^{-15} \cdot 3 \times 10^8}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \text{ eV}$$

Através da análise da Figura 28, referente aos espectros de absorbância dos filmes de Y6:PM6, e da identificação do ponto de inflexão da curva de absorbância foi possível realizar o cálculo E_{Gap} . Entretanto, não foi possível obter valores precisos destes pontos visto que os filmes apresentam bandas de absorbâncias próximos ao comprimento de onda limite (900 nm) da varredura do equipamento UV-Vis[139].

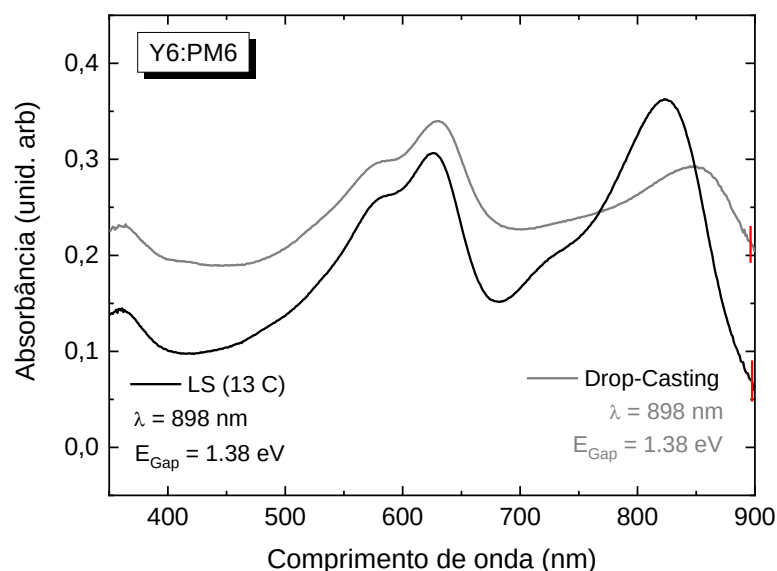


Figura 28. Espectros de absorção UV-visível para o filme Y6:PM6 onde as linhas vermelhas mostram o comprimento de onda usado para calcular o E_{Gap} para o filme fino.

Os valores de energia apresentados na Tabela 3 foram obtidos de acordo com os valores de E'_{OX} da Figura 27 e os valores de E_{Gap} da Figura 28. É perceptível que os níveis de energia apresentaram valores de HOMO e LUMO próximas tanto para as técnicas de Langmuir-Schaefer quanto de *drop-casting*. Quando comparados a literatura, se encontra valores de HOMO e LUMO com algumas variações de níveis de energia, devido as técnicas de processamento e condições utilizadas em cada caso, sendo para W. Qiu e S. Zheng[140], obteve-se 4,96 eV e 3,02 eV para o HOMO e LUMO, respectivamente. Essa diminuição de E_{Gap} pode estar relacionada com a técnica de fabricação dos filmes finos, que permite o controle e a organização de materiais a nível molecular na cuba de Langmuir[141]. Os diagramas de energia (Fig. 29) apresentam a variação de energia dos materiais quando comparados com a heterojunção realizada. Esse comportamento se dá em decorrência a formação da interface entre diferentes materiais, e podem ser causadas por diversos fatores, incluindo as propriedades dos materiais, as interações entre eles, a polarização e o efeito de cargas acumuladas[142].

Tabela 3. Valores energéticos de acordo com CV.

		E'_{OX} (V)	E_{HOMO} (eV)	E_{Gap} (eV)	E_{LUMO} (eV)
Y6:PM6	Langmuir-Schaefer	0,32	4,75	1,38	3,37
	Drop-casting	0,30	4,73	1,38	3,35

A Figura 29 apresenta os diagramas de energia dos dispositivos Y6:PM6. Através deste diagrama pode-se realizar uma análise das estruturas montadas nos dispositivos utilizando os valores fornecidos pela fabricante do material Sigma-Aldrich (Fig. 29 (a)). Além disso, também foram montados diagramas de energia valores obtidos aproximados de HOMO e LUMO da voltametria cíclica, apresentados na Tabela 3, realizada com os filmes finos fabricados por LS e *drop-casting* conforme representado na Fig. 29 (b). Ademais, para montagem dos diagramas, utilizou-se de registros da literatura dos valores de função trabalho do ITO sendo 4,7eV e do Alumínio 4,1eV [48,143].

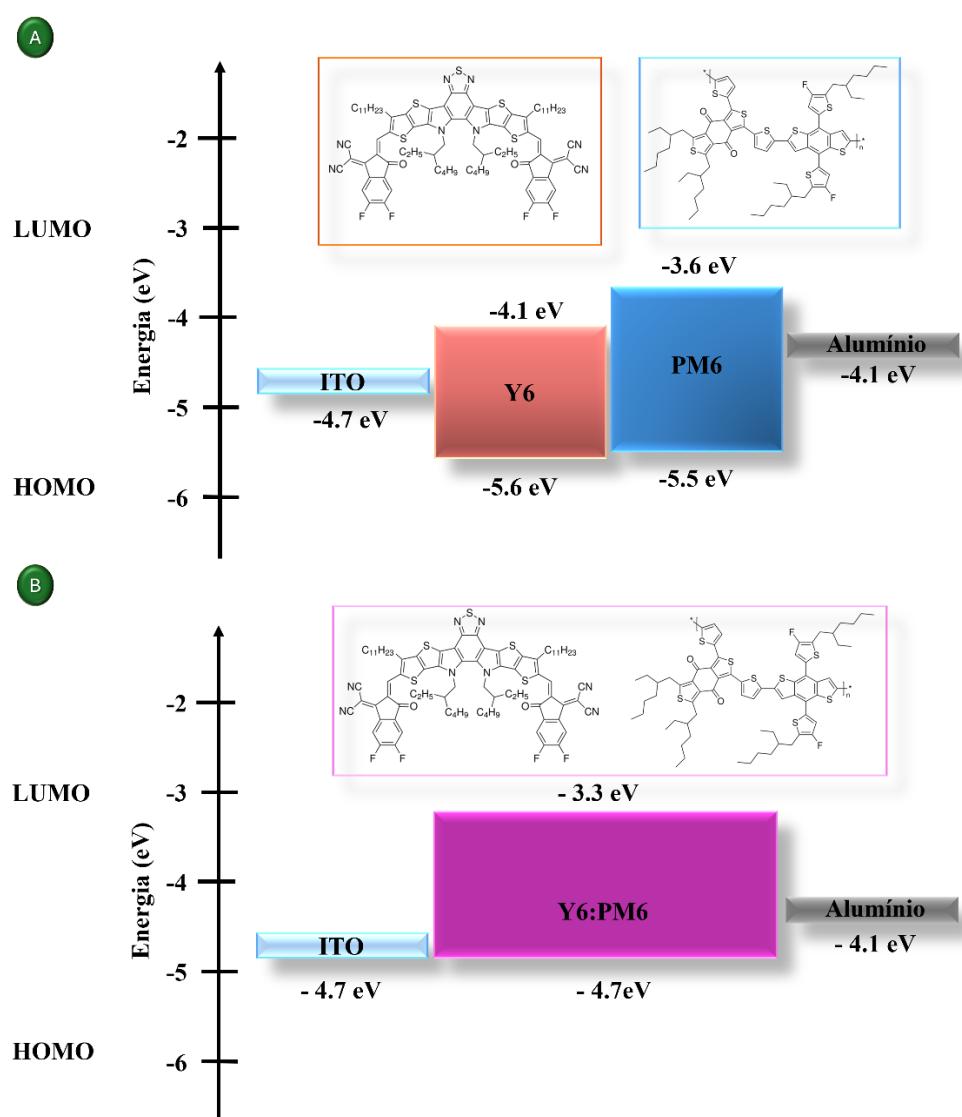


Figura 29. Diagrama de energia da estrutura ITO/Y6:PM6/Al conforme os valores de HOMO e LUMO (a) da Sigma-Aldrich; (b) obtidos na voltametria cíclica.

4.8 Espectroscopia via Raman

A Figura 30 exibe os espectros Raman de filmes LS de PM6, Y6 e sua mistura (Y6:PM6), destacando modos vibracionais característicos. O PM6 apresenta quatro picos de vibração entre 1400 e 1600 cm^{-1} . Os picos em 1425 cm^{-1} e 1470 cm^{-1} são atribuídos aos modos de estiramento simétrico e assimétrico das ligações C=C, respectivamente. O pico em 1492 cm^{-1} corresponde aos modos de estiramento do esqueleto C-C, enquanto o pico em 1537 cm^{-1} está associado ao estiramento simétrico do anel C-S-C, indicando distorções nas vibrações no plano do anel de tiofeno[144].

No filme misto Y6:PM6, há um deslocamento notável nos picos da cadeia aromática de $\sim 1425 \text{ cm}^{-1}$ no PM6 para $\sim 1445 \text{ cm}^{-1}$ na mistura, resultando em uma banda mais ampla. O pico em $\sim 1470 \text{ cm}^{-1}$ observado no PM6 está ausente na mistura, provavelmente devido a interações moleculares entre Y6 e PM6. O pico em $\sim 1537 \text{ cm}^{-1}$ permanece, mas apresenta perturbações, sugerindo modificações no anel C-S-C causadas por essas interações.

Além disso, a espectroscopia Raman revelou espectros semelhantes para filmes de PM6, Y6 e Y6:PM6 preparados usando a técnica de *drop-casting* (Fig 30 (b)). Os deslocamentos e variações nas características dos picos foram modestos, confirmando que as propriedades vibracionais são consistentes entre os diferentes métodos de deposição. Entretanto, ressalta-se a variação da intensidade de algumas bandas características para o filme misto, que podem ser justificadas em decorrência da variação da orientação apresentada como filme misto, que podem levar a modificações significativas nas intensidades das bandas[145].

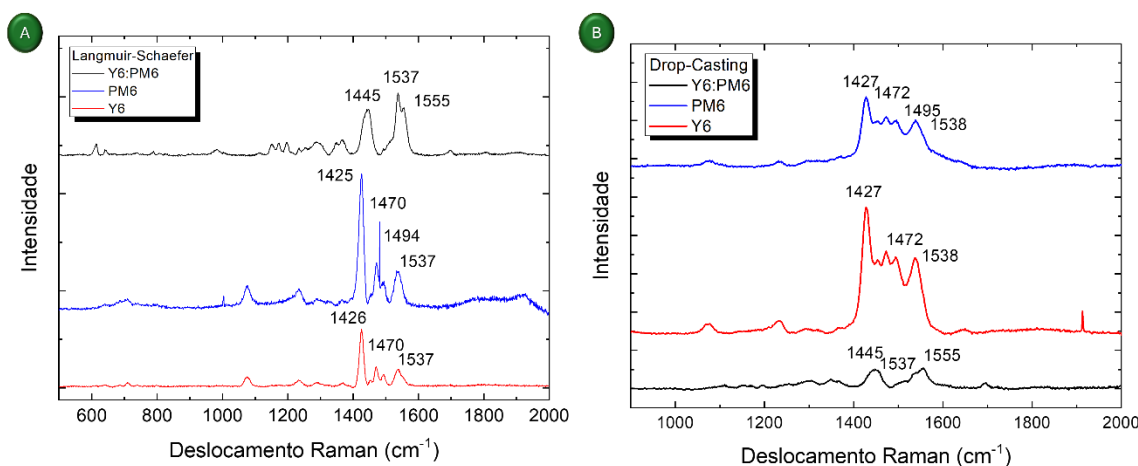


Figura 30. Espectros Raman de filmes de Y6, PM6 e Y6:PM6 a) Langmuir-Schaefer (todos com 13 camadas LS) e b) drop-casting.

4.9 Espectroscopia FTIR

A espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR) foi usada para medir a absorção vibracional no estado fundamental dos materiais utilizados neste trabalho. Conforme ilustrado na Figura 31, o espectro FTIR do filme *drop-casting* de Y6 apresenta picos característicos em 1230, 1292, 1342 e 1363 cm^{-1} para modos de balanço e tesoura C-H, em 1429, 1506 e 1537 cm^{-1} para modos de alongamento C=C e C=N associados ao seu núcleo aromático, em 1699 cm^{-1} para estiramento C=O, um pico distinto em 2216 cm^{-1} para estiramento C≡N no grupo terminal, e vários modos de estiramento C-H das cadeias laterais próximos a 2900 cm^{-1} [146].

A análise dos picos para o filme de PM6 revela um perfil similar ao do Y6, uma vez que ambas as moléculas contêm grupos químicos similares. O intenso pico de carbonila C=O é observado em 1649 cm^{-1} [147], com picos de estiramento C-H entre 2800 e 3000 cm^{-1} ; especificamente, 2856 cm^{-1} para o C-H₂ simétrico e 2925 cm^{-1} para o C-H₂ assimétrico[146].

Por meio das espectroscopias Raman e FTIR, verifica-se a ausência de interações químicas significativas entre as moléculas de Y6 e PM6, dado que não se observam desaparecimentos ou deslocamentos significativos das bandas. Assim, as forças que mantêm as moléculas unidas no filme são predominantemente interações físicas, como as forças de Van der Waals, que facilitam o transporte de carga através dos domínios[148]. Essas interações são originadas pelas flutuações temporárias nas distribuições de carga, que criam forças atrativas entre as moléculas[149]. Nota-se que as bandas observadas no filme misto de Y6:PM6 são compostas por bandas evidenciadas individualmente para os materiais puros em conjunção.

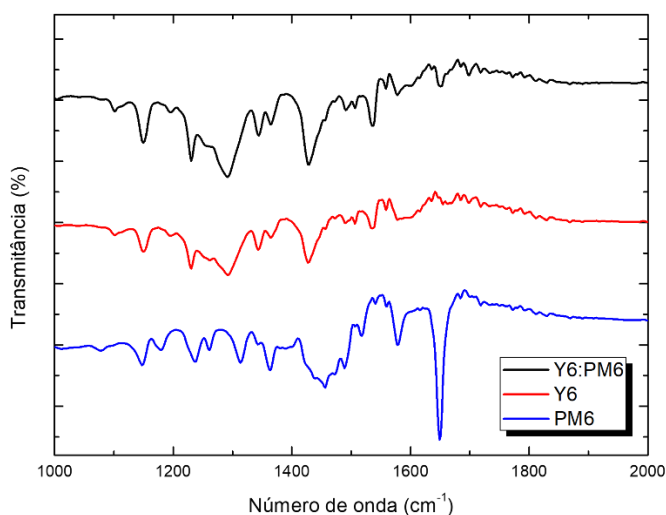


Figura 31. Espectros FTIR de filmes de Y6, PM6 e Y6:PM6.

4.10 Caracterização elétrica em DC

As medições elétricas DC foram conduzidas em filmes LS e *drop-casting* de Y6, PM6 e Y6:PM6, tanto no escuro quanto durante a exposição dos dispositivos a 10 minutos de luz solar simulada (AM 1,5G). As respostas I-V mostradas na Figura 32 revelam características lineares para a maioria dos filmes, indicativas de contatos não bloqueantes nas interfaces Au/filme/Au, sugerindo um mecanismo de condução ôhmica dentro da faixa de voltagem estudada [51,52], exceto para Y6 depositado por LS no escuro, que exibiu comportamento não ôhmico. A partir dessas regiões lineares, as resistências elétricas (R) dos dispositivos foram calculadas e as condutividades elétricas de corrente contínua (σ_{DC}) foram estimadas usando um fator geométrico de $5,1 \text{ m}^{-1}$ para o IDE, derivado de trabalhos anteriores[115,116] pelo modelo de Olthuis *et al.*[150]. Os valores resultantes para R e σ_{DC} são detalhados na Tabela 4, correspondendo a diferentes técnicas de deposição de filme e composições de material.

Para filmes Y6 depositados pela técnica LS, uma resposta não ôhmica foi observada no escuro (Figura 32(a)), possivelmente relacionada à influência dos limites de grãos atuando como barreiras potenciais ao transporte eletrônico[151]. No entanto, após a iluminação, essas barreiras são reduzidas, facilitando a corrente de tunelamento e resultando em um comportamento ôhmico[152,153], como evidenciado pela curva linear I-V (Figura 32(b)) e o aumento da condutividade de $2,27 \times 10^{-9} \text{ S/m}$ para $1,22 \times 10^{-7} \text{ S/m}$. Os valores de resistência e condutividade para o filme LS de Y6 no escuro são uma estimativa para fins de comparação, pois a lei de Ohm não se aplica neste intervalo. Por outro lado, o filme Y6 preparado por *drop-casting* exibiu um comportamento ôhmico mais consistente tanto no escuro quanto sob iluminação, embora com condutividades mais baixas em comparação ao filme LS.

Os filmes de PM6 e Y6:PM6, independentemente da técnica de deposição, mostraram características lineares I-V em condições de escuridão e luz, indicando um transporte eficiente de portadores de carga através das interfaces dos dispositivos. O filme de PM6 *drop-casting* exibiu um aumento notável na condutividade, em três ordens de magnitude de $6,97 \times 10^{-10} \text{ S/m}$ no escuro para $6,41 \times 10^{-7} \text{ S/m}$ sob luz, demonstrando uma resposta fotocondutora substancial. Em contrapartida, os filmes PM6 depositados pela técnica de LS mostraram um aumento menos pronunciado, em duas ordens de grandeza.

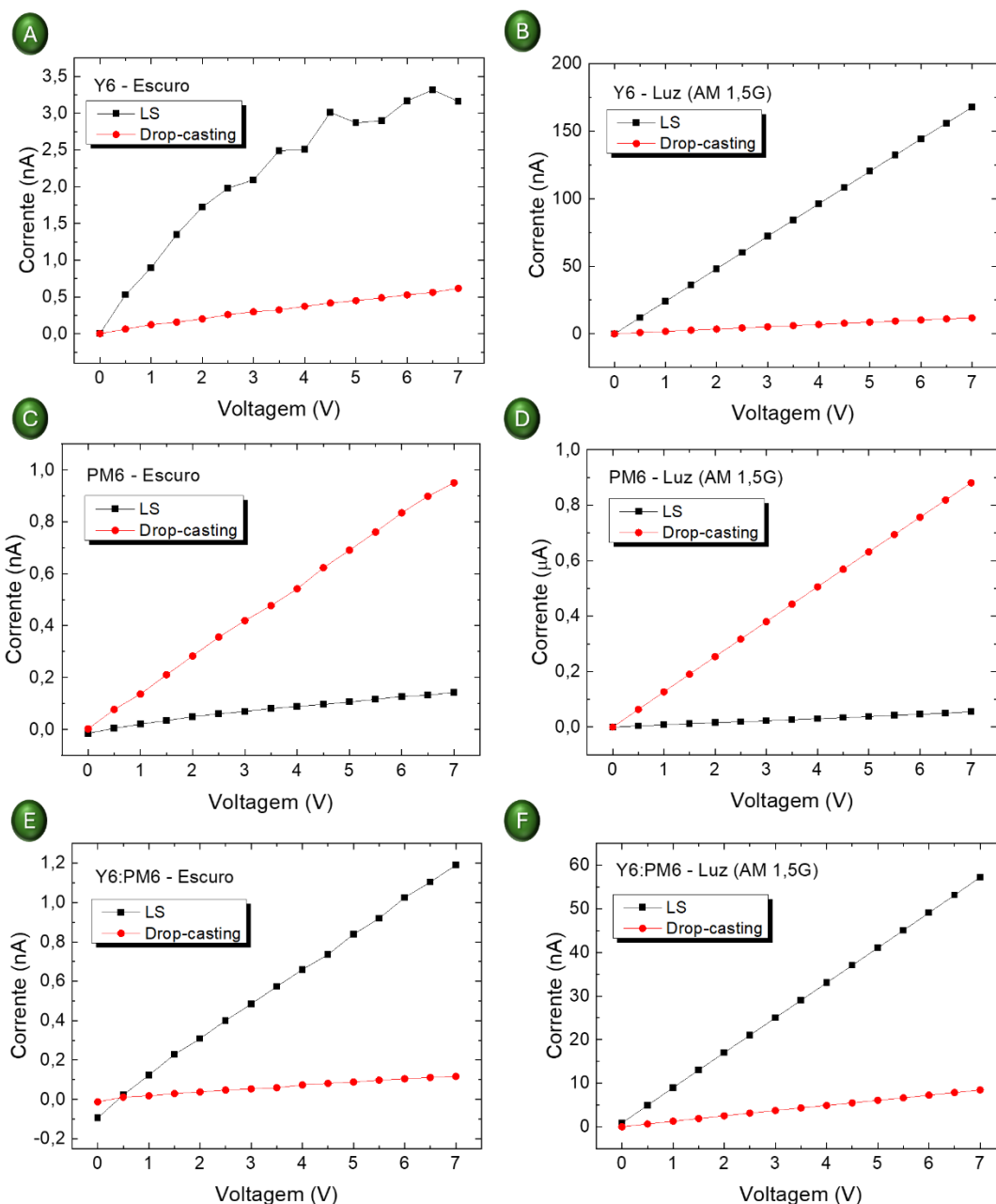


Figura 32. Curvas características I-V para filmes depositados pelas técnicas de LS e *drop-casting*, sob diferentes condições de iluminação. Dispositivos baseados em Y6: (a) no escuro e (b) após 10 minutos sob radiação solar (AM 1,5G); PM6: (c) no escuro e (d) após 10 minutos sob radiação solar (AM 1,5G); e Y6:PM6: (e) no escuro e (f) após 10 minutos sob radiação solar (AM 1,5G).

Para os filmes mistos (Y6:PM6), ambas as técnicas de deposição exibiram um aumento na condutividade em duas ordens de magnitude sob luz. Especificamente, o filme LS aumentou sua condutividade de $9,17 \times 10^{-10}$ S/m no escuro para $4,10 \times 10^{-8}$ S/m sob luz, enquanto os filmes *drop-casting* aumentaram de $8,90 \times 10^{-11}$ S/m para $6,10 \times 10^{-9}$ S/m. Apesar de ambos

mostrarem tendências semelhantes em aumento de condutividade, o filme LS demonstrou consistentemente maior condutividade em comparação com aqueles preparados por *drop-casting*, indicando melhor transporte de portadores de carga e possivelmente empacotamento molecular mais eficiente no filme misto[34].

Tabela 4. Propriedades elétricas dos filmes de Y6, PM6 e Y6:PM6.

	Técnica de deposição	Escuro		Luz (AM 1,5G)	
		Resistência (Ω)	Condutividade (S/m)	Resistência (Ω)	Condutividade (S/m)
Y6	LS	$2,25 \times 10^9$	$2,27 \times 10^{-9}$	$4,16 \times 10^7$	$1,22 \times 10^{-7}$
	drop-casting	$1,19 \times 10^{10}$	$4,30 \times 10^{-10}$	$5,91 \times 10^8$	$5,96 \times 10^{-8}$
PM6	LS	$4,66 \times 10^{10}$	$1,09 \times 10^{-10}$	$1,30 \times 10^8$	$3,92 \times 10^{-8}$
	drop-casting	$7,31 \times 10^9$	$6,97 \times 10^{-10}$	$7,94 \times 10^6$	$6,41 \times 10^{-7}$
Y6:PM6	LS	$5,55 \times 10^9$	$9,17 \times 10^{-10}$	$1,24 \times 10^8$	$4,10 \times 10^{-8}$
	drop-casting	$5,72 \times 10^{10}$	$8,90 \times 10^{-11}$	$8,35 \times 10^8$	$6,10 \times 10^{-9}$

A Figura 33 apresenta uma análise do comportamento de fotocondutividade de filmes de Y6:PM6, avaliando seu potencial como camadas ativas em dispositivos OPV. Esta figura contrasta os comportamentos de filmes preparados pelas técnicas de Langmuir-Schaefer (LS) e *drop-casting* em condições de escuridão e iluminação.

Nos filmes LS (Figura 33(a)), a exposição à luz provoca um aumento substancial na corrente, atingindo a ordem de microamperes (μA), indicativo de fotocondutividade positiva. Esse efeito, que resulta de um aumento nos portadores de carga após a exposição à luz, causa uma redução na resistência elétrica consistente com as propriedades dos semicondutores orgânicos[154]. Quando a luz é desligada, a fotocorrente diminui acentuadamente antes de se estabilizar gradualmente em valores próximos aos iniciais, com uma corrente residual que persiste devido ao movimento contínuo dos portadores de carga dentro do filme. Notavelmente, a mudança na corrente (ΔI) após cada exposição à luz permanece consistente em todas as três instâncias (ciclos de luz e escuro), refletindo o comportamento estável da fotocondutividade e a dinâmica eficiente de geração e recombinação de portadores de carga.

Por outro lado, os filmes *drop-casting* (Figura 33(b)) exibem um padrão distinto. Embora a iluminação também resulte em um aumento na corrente, a corrente de pico alcançada é da ordem de nanoamperes (nA), significativamente menor do que a observada para os filmes LS. Além disso, a variação de corrente da primeira para a terceira exposição à luz diminui progressivamente, sugerindo uma degradação ou alteração nos mecanismos de transporte de carga após múltiplas exposições à luz. Isso pode indicar uma resposta de fotocondutividade menos estável, possivelmente devido à morfologia não uniforme do filme ou captura de carga menos eficaz nos filmes fabricados pela técnica *drop-casting* em comparação aos filmes LS.

Essas observações destacam o impacto profundo das técnicas de deposição de filmes na fotocondutividade e nas propriedades eletrônicas dos materiais. As diferenças na magnitude da fotocorrente e na dinâmica de resposta entre os filmes LS e *drop-casting* enfatizam a importância da uniformidade e integridade estrutural dos filmes na otimização do desempenho de materiais para OPV.

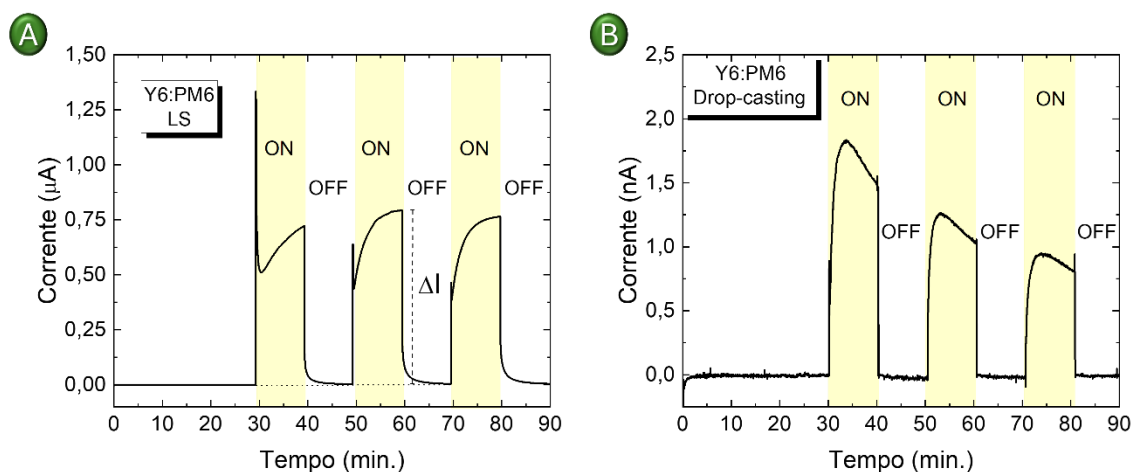


Figura 33. Respostas de corrente-tempo (I-t) de filmes de Y6:PM6 fabricados pelas técnicas de (a) LS e (b) *drop-casting* sob iluminação solar simulada AM 1,5G. As legendas "ON" e "OFF" indicam os períodos de exposição à luz e escuridão, respectivamente, controlados por um simulador solar.

Também foram realizadas caracterizações elétricas com as nanofibras de PVDF e nanofibras decoradas por LS e *drop-casting*. Separadamente, conforme observado na Figura 34, o PVDF, no escuro, apresenta uma resposta elétrica em escala de nA, com uma condutividade e resistência elétrica de $4,68 \times 10^{-9}$ S/m e $1,08 \times 10^9 \Omega$, respectivamente,

conforme a Tabela 5. Ao submeter a fibra à luz, nota-se um decaimento no seu comportamento, apresentando valores de $1,06 \times 10^{-9} \text{ S/m}$ e $3,03 \times 10^9 \Omega$.

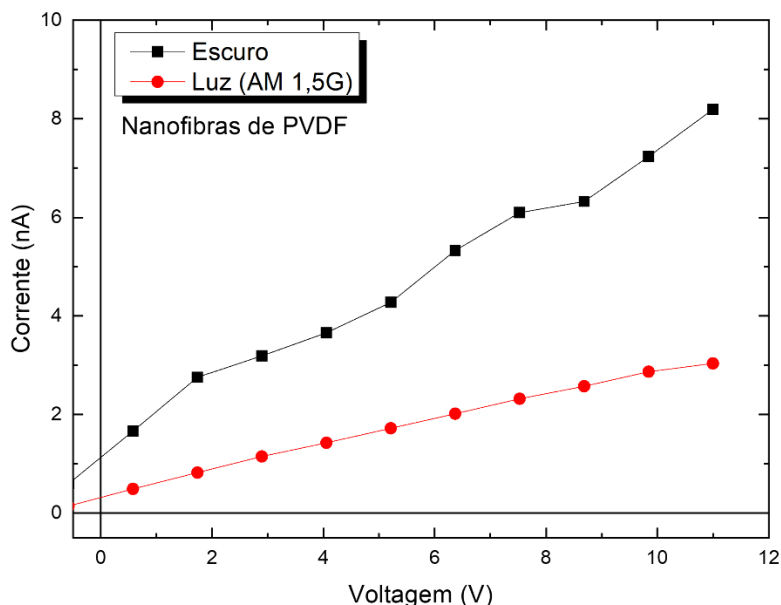


Figura 34. Curvas características I-V das nanofibras de PVDF.

Após decorar as fibras com os filmes de LS e *drop-casting*, novas caracterizações elétricas foram realizadas a fim de estudar o comportamento elétrico das nanofibras com as diferentes técnicas utilizadas. Nota-se, na Figura 35 (a), conforme comentado anteriormente nas medidas de MEV, que não houve uma adsorção do filme LS de Y6:PM6 sobre as nanofibras, o que resultou em uma corrente na escala de nA. Por outro lado, destaca-se o comportamento da nanofibra decorada por *drop-casting* (Fig. 35 (c) e (d)), onde é perceptível um comportamento ôhmico tanto no escuro quanto submetido a luz (AM 1,5G), apresentando um aumento maior na corrente elétrica obtido apenas para o filme de Y6:PM6 (Fig. 32 (e)). Esse aumento da corrente elétrica é atribuído à alta uniformidade das nanopartículas e ao aumento da área de contato entre os materiais condutores nas nanofibras decoradas[155]. Assim, destaca-se a utilização das fibras decoradas para proporcionar melhoras na performance dos dispositivos.

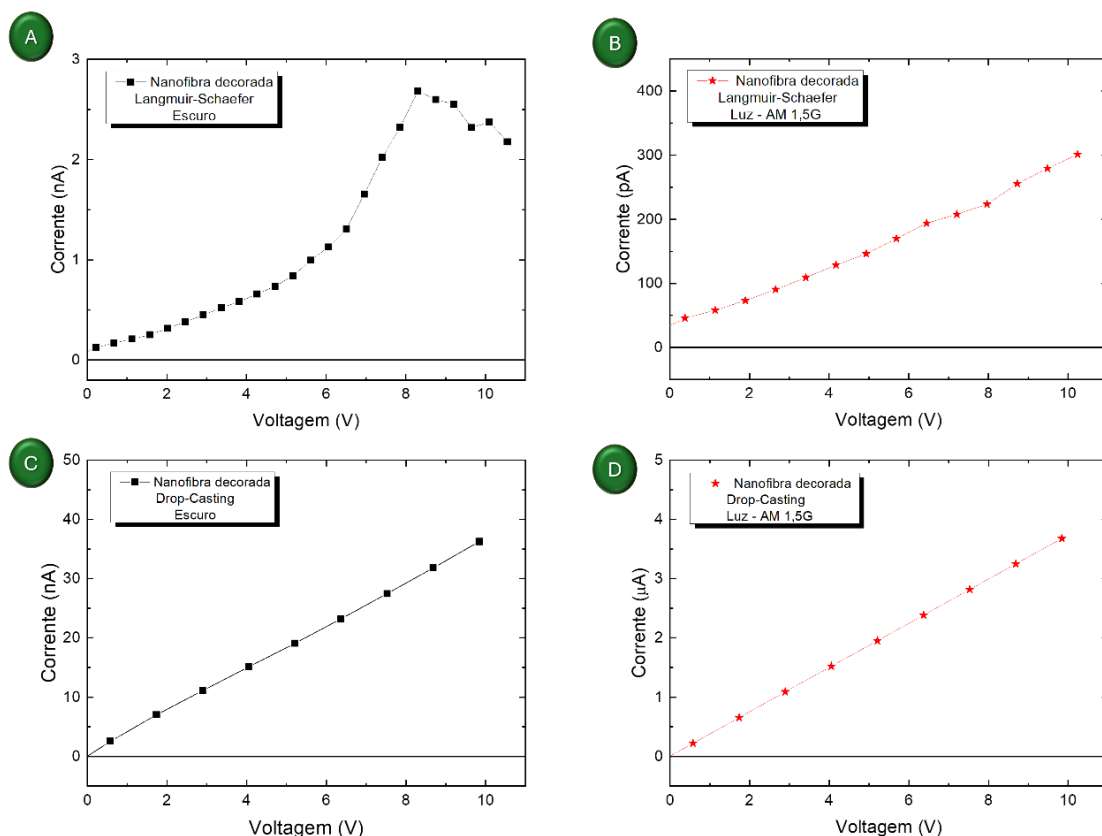


Figura 35. Curvas características I-V das nanofibras decorada por LS no escuro (a) e após 10 min sob radiação solar (AM 1,5G) (b), nanofibras decoradas por drop-casting no escuro (c) e após 10 min sob radiação solar (AM 1,5G) (d).

Através das curvas I-V estimou-se os parâmetros elétricos para as nanofibras decoradas apresentadas na Tabela 5. No escuro a nanofibra decorada por *drop-casting* de Y6:PM6 apresentou uma resistência elétrica de $2,41 \times 10^8 \Omega$ enquanto sua condutividade foi de $2,11 \times 10^{-8} \text{ S/m}$, e assim como o filme *drop-casting* sem fibras, apresentou um crescimento de duas ordens de grandeza quando submetido a radiação solar (AM 1,5G), apresentando uma condutividade elétrica de $1,91 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ e resistência de $2,66 \times 10^6 \Omega$. Vale ressaltar, que as nanofibras decoradas por *drop-casting* apresentaram melhor desempenho elétrico do que o filme misto feito a partir da técnica de *drop-casting*, apresentando uma condutividade e resistência elétrica superiores tanto no escuro quanto quando submetidos à luz (AM 1,5G). Entretanto, também é relevante citar que o filme de Y6:PM6 fabricado através de LS ainda apresenta melhores respostas, em decorrência da sua maior organização molecular em comparação com os demais filmes fabricados.

Tabela 5. Propriedades elétricas dos filmes finos, nanofibras e das nanofibras decoradas.

		Escuro		Luz (AM 1,5G)	
	Técnica de deposição	Resistência (Ω)	Condutividade (S/m)	Resistência (Ω)	Condutividade (S/m)
PVDF	Eletrofiação	$1,08 \times 10^9$	$4,68 \times 10^{-9}$	$3,04 \times 10^9$	$1,67 \times 10^{-9}$
Y6:PM6	LS	$5,55 \times 10^9$	$9,17 \times 10^{-10}$	$1,24 \times 10^8$	$4,10 \times 10^{-8}$
	drop-casting	$5,72 \times 10^{10}$	$8,90 \times 10^{-11}$	$8,35 \times 10^8$	$6,10 \times 10^{-9}$
Y6:PM6	LS decorado	-	-	$3,28 \times 10^{10}$	$1,55 \times 10^{-10}$
	drop-casting decorado	$2,39 \times 10^8$	$2,13 \times 10^{-8}$	$2,66 \times 10^6$	$1,91 \times 10^{-6}$

A Figura 36 apresenta o estudo das propriedades fotocondutores da nanofibra decorada por *drop-casting*. Observa-se novamente o comportamento de fotocondutividade positiva observada na Fig. 35 (d)). Em comparação com os filmes finos (Fig. 32) é perceptível que as nanofibras decoradas apresentam um aumento da corrente elétrica, em cerca de três ordens de grandeza de magnitude. Esse aumento da condutividade pode ser atribuído à combinação de fatores estruturais, como a dispersão uniforme do material e pela melhoria das interfaces[155]. Deste modo, destaca-se a aplicabilidade em sensores e dispositivos eletrônicos flexíveis. Além disso, é notável também o comportamento da diminuição da fotoresposta ao decorrer dos ciclos para as nanofibras decoradas, semelhante ao resultado obtido para o filme *drop-casting*.

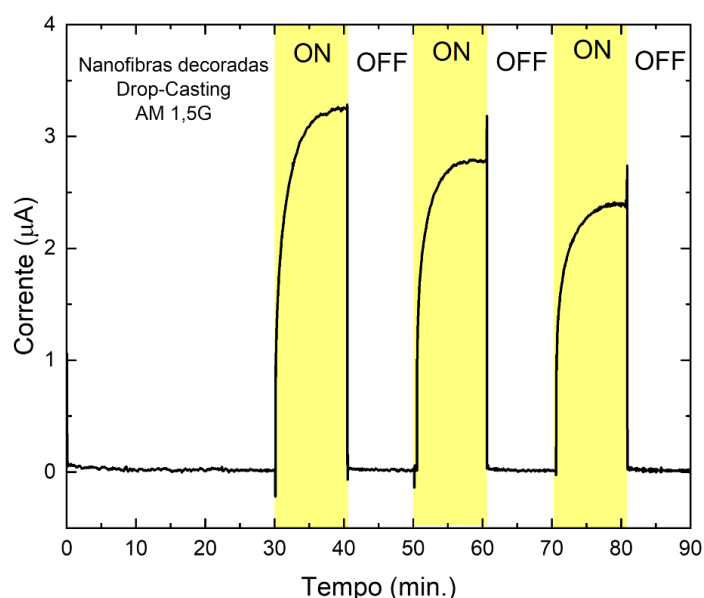


Figura 36. Curva I-t para o nanofibra decorada de Y6:PM6 por *drop-casting*.

4.11 Dispositivos fotovoltaicos

Visando a aplicação destes materiais como dispositivos fotovoltaicos, foi realizada a montagem de um dispositivo de heterojunção constituído de Vidro/ITO/Y6:PM6/Alumínio. A deposição das camadas dos materiais que compõem a camada ativa, bem como do eletrodo de alumínio (Al), foi realizada conforme o estudo e caracterização previamente descritos para cada um dos materiais, sendo por Langmuir-Schaefer, *drop-casting* e PVD. Os primeiros dispositivos fabricados neste trabalho eram constituídos utilizando as espessuras reportadas na Tabela 1. Adicionalmente, foram fabricados dispositivos com incremento na espessura da camada ativa, sendo 240 nm e 355 nm para os filmes de Langmuir-Schaefer (25 camadas) e *drop-casting*, respectivamente.

Na Figura 37 (a) são mostrados os resultados obtidos para os dispositivos depositados por LS, enquanto na Figura 37 (b) foram depositados pela técnica de *drop-casting*. Todos os dispositivos nesta configuração apresentaram as principais características de um dispositivo fotovoltaico (J_{SC} e V_{OC}). Observa-se na curva do dispositivo LS (Fig. 37 (a)) a presença de ruídos, assim, assume-se que há interferências diretas nos parâmetros elétricos dos dispositivos, como a eficiência[156]. Entretanto, o dispositivo de *drop-casting* (Fig. 37 (b)) não apresentou ruídos e evidenciou uma densidade de corrente superior à obtida para o dispositivo fabricado por LS.

Alguns fatores responsáveis pelos baixos rendimentos das amostras de um modo geral poderiam ser: problemas em excitar cargas na camada ativa do OPV, não produzindo uma

quantidade suficiente de éxcitons ao sofrer ação da luz, além de falhas no transporte das cargas dissociadas em direção aos eletrodos[157]. Estudos indicam que a otimização da espessura é fundamental para equilibrar a absorção de luz e o transporte eficiente de cargas, resultando em melhorias na eficiência dos OPVs[158,159]. Assim, dispositivos com aumento da espessura da camada ativa foram fabricados.

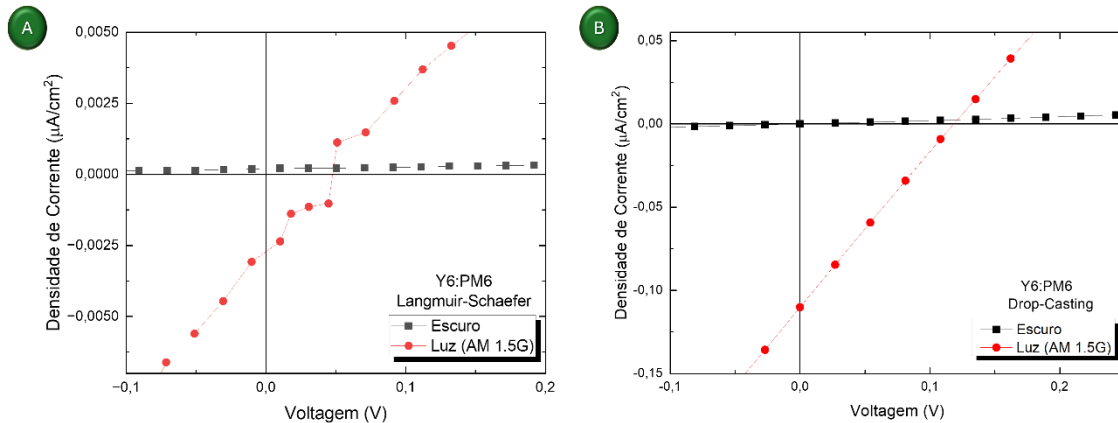


Figura 37. Curvas de Densidade de Corrente vs. Voltagem para os dispositivos fabricados através das técnicas de (a) LS e (b) drop-casting.

Visando suprir as deficiências apresentadas para os dispositivos anteriores, novos dispositivos foram fabricados compostos com aproximadamente o dobro das espessuras das camadas ativas anteriores. Na Figura 38 (a) são apresentadas as curvas de densidade de corrente obtidos para os dispositivos depositados por LS, enquanto na Figura 38 (b) foram depositados pela técnica de *drop-casting*. Ressalta-se que na Fig. 38 são apresentados três dispositivos para ambas as técnicas, visando observar a sua reprodutibilidade.

Os dispositivos fabricados nesta nova configuração apresentaram as principais características de um dispositivo fotovoltaico, assim como o apresentado para os dispositivos anteriores (Fig. 37). Observa-se que os dispositivos LS (Fig. 38 (a)) não apresentaram ruídos significativos como evidenciado anteriormente (Fig. 37 (a)). Também é notável o aumento apresentado na densidade de corrente, para os dispositivos fabricados por ambas as técnicas, evidenciando a melhora no transporte eficiente de cargas em decorrência à variação da espessura da camada ativa. Além disso, os dispositivos fabricados por *drop-casting* (Fig. 38 (b)) demonstraram novamente uma densidade de corrente superior à dos dispositivos de LS.

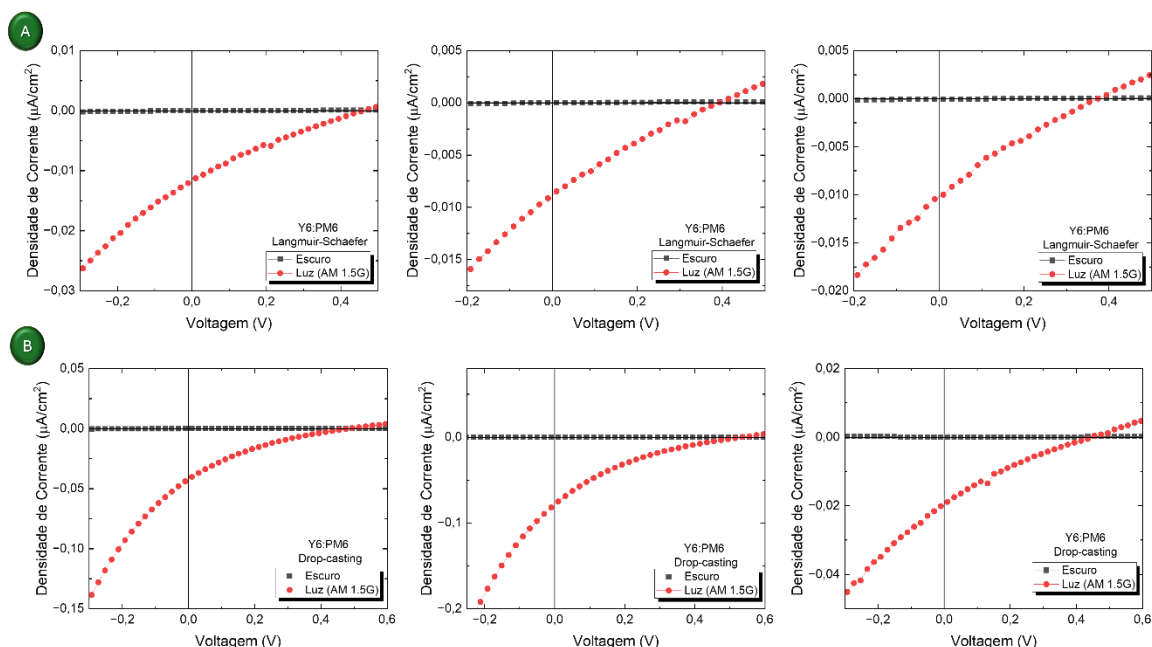


Figura 38. Curvas de Densidade de Corrente vs Voltagem para os dispositivos fabricados através das técnicas de (a) LS e (b) drop-casting.

A Tabela 6 mostra os parâmetros fotovoltaicos para os dispositivos OPV em heterojunção de volume para todos os dispositivos fabricados. Os dispositivos OPV construídos com filmes *drop-casting* apresentaram valores mais altos de J_{SC} quando comparados aos dispositivos relacionados construídos usando a técnica de LS. Observa-se que há uma maior variação no V_{OC} para os primeiros dispositivos fabricados do que para os dispositivos fabricados na nova configuração da camada ativa. Além disso, apesar das baixas eficiências apresentadas, é possível notar um aumento na eficiência e FF nos dispositivos fabricados na nova configuração. Destaca-se o aumento em cerca de duas ordens de grandeza de magnitude para os dispositivos LS. Assim, associa-se o melhor desempenho dos OPVs em decorrência ao aumento da espessura da camada ativa.

Deste modo, é possível identificar alguns fenômenos que impediram a eficiência dos dispositivos, como baixos valores de FF que seria a potência máxima gerada pelo dispositivo. Esses baixos valores podem indicar uma ineficiência na transferência das cargas entre as camadas doadoras e aceitadoras. Esse comportamento pode estar associado a degradação dos materiais ou dos próprios eletrodos na interface, afetando diretamente o valor final da eficiência dos dispositivos montados[160]. Ademais, por se tratar de semicondutores orgânicos, considera-se fatores como degradação química do material devido a alguma perda ou deterioração na conjugação dos polímeros, fato possível devido ao oxigênio que pode realizar

quebra de algumas estruturas orgânicas, ou da própria luz, alterando a condição do material orgânico semicondutor[161,162].

Tabela 6. Parâmetros das medidas realizadas nos OPVs e os valores de fator de preenchimento e eficiência.

	Técnica de deposição	$J_{Max} (\frac{\mu A}{cm^2})$	$V_{Max} (V)$	$J_{sc} (\frac{\mu A}{cm^2})$	$V_{oc} (V)$	FF (%)	η (%)
Y6:PM6	LS (13C)	0,0011	0,0322	0,0027	0,0478	0,2744	0,0003
	Drop-casting	0,0418	0,0746	0,1110	0,1182	0,2376	0,031
	LS (25C)	0,0059	0,2014	0,0116	0,4602	0,2259	0,012
	Drop-casting	0,0218	0,1545	0,0418	0,4551	0,1772	0,033
	LS (25C)	0,0044	0,1764	0,008	0,3935	0,2465	0,0077
	Drop-casting	0,0334	0,1984	0,0790	0,5151	0,1628	0,066
	LS (25C)	0,0045	0,1942	0,0102	0,3735	0,2293	0,0087
	Drop-casting	0,0094	0,1956	0,0193	0,4407	0,2161	0,018

A Figura 39 apresenta as curvas J-V obtidos para os dispositivos fabricados utilizando as nanofibras decoradas, fabricadas utilizando a deposição por PVD do Alumínio (Al) e a Prata (Ag) como eletrodos. Nota-se que para ambos os dispositivos não se observa os parâmetros principais de OPVs. Associa-se que há uma interferência das nanofibras de PVDF para a impregnação de nanopartículas metálicas, atuando como eletrodos, em decorrência a sua estrutura apresentar elevada porosidade e ampla média superfície/volume[163]. Além disso, ambos dispositivos mostram curvas semelhantes no escuro e sob iluminação. Destacando assim uma mudança na fotoresposta comparado com os resultados obtidos anteriormente (Fig. 35 (c) e (d)), visto que não há modificações significativas na densidade de corrente quando os dispositivos foram submetidos a radiação solar (AM 1,5G).

Esse comportamento pode ser justificado pelo acúmulo de carga no eletrodo em decorrência à polarização das nanofibras decoradas e a interação com o eletrodo

metálico[164,165]. Deste modo, as nanofibras decoradas podem promover polarização local em determinados pontos, especialmente em dispositivos com estruturas de heterojunção[164,166]. Em decorrência a geração de conflitos de carga pode-se ocorrer flutuações de corrente e aumento das perdas resistivas, prejudicando assim a estabilidade e a eficiência do dispositivo[166].

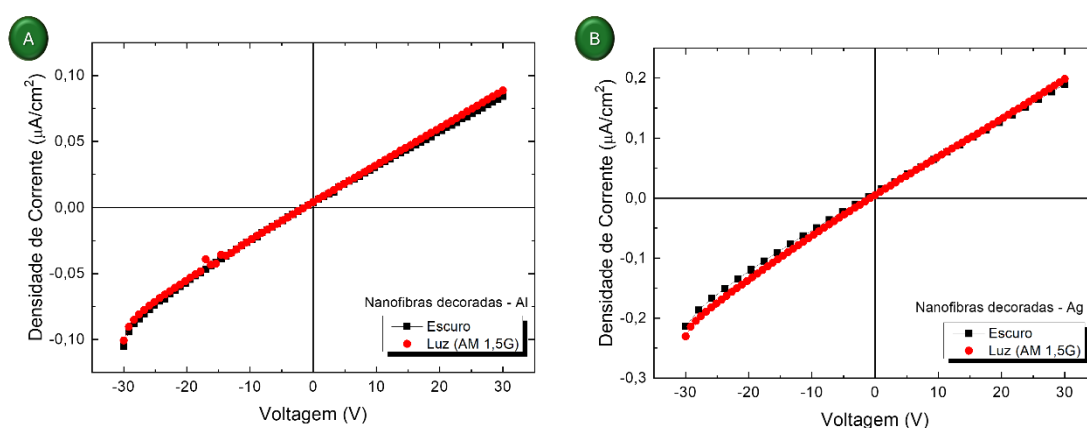


Figura 39. Curvas de Densidade de corrente vs voltagem para os dispositivos fabricados através das nanofibras utilizando como eletrodo (a) alumínio e (b) prata.

4.12 Estágio de Pesquisa no Exterior

Este trabalho teve início com a síntese comonômero 5,6,5',6'-Tetrahidroxi-1,1'-espirobisindano-3,3'-diona, denominado comonômero (C5), através do esquema de rota apresentado na Figura 40, utilizando do comonômero (C3).

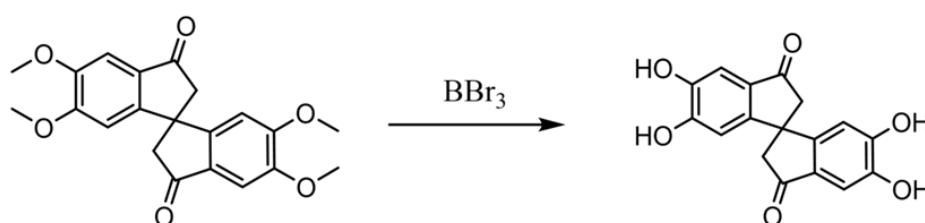


Figura 40. Síntese melhorada dos comonômeros tetrametoxi e tetra-hidroxi.

A ideia principal deste trabalho envolve a polimerização do comonômero sintetizado em conjunto com o Y6, conforme pode ser visto na Figura 41. Para aprimorar o trabalho desenvolvido e analisar os resultados obtidos, também foi realizada a polimerização do ácido elágico e do Y6, seguindo o mesmo processo da polimerização principal, pois ambos os materiais (comonômero tetra-hidroxi e ácido elágico) possuem as mesmas características, ou seja, quatro grupos hidroxila.

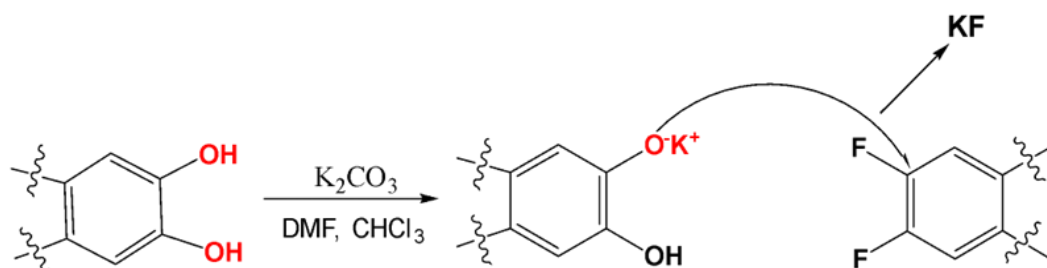


Figura 41. Processo de polimerização do comonômero tetrahidroxi e Y6.

Os processos iniciais de copolimerização foram realizados utilizando o ácido elágico e o Y6. Embora não idealizado no projeto inicial, a utilização do ácido elágico teve sua importância para o processo de aprendizagem e para adquirir experiência. Esse fato é decorrente a falta de material suficiente do comonômero C(5) para realizar diversas copolimerizações. Deste modo, a polimerização do ácido elágico com Y6 realizada em maior escala resultou em um sólido marrom escuro (4,7 mg, 89,9%), enquanto a polimerização do comonômero C(5) em conjunto com o Y6, resultou em um sólido marrom (4,3 mg, 71,6%). Destaca-se no Apêndice as caracterizações realizadas nestes materiais, tanto via Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C , quanto por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) também conhecida como cromatografia de exclusão de tamanho (SEC), onde também é possível analisar o processo de copolimerização do C(5):Y6 e EA:Y6 do dia zero até o terceiro dia. Esses materiais foram coletados com o objetivo de serem estudados como filmes finos e caracterizados. Além disso, parte destes materiais foram enviados à SDU, laboratório na Dinamarca de parceria do Dr. Roger, para estudar suas aplicabilidades para dispositivos OPV como aditivos na camada ativa. Assim, através deste processo de copolimerização, foram obtidos os produtos poliméricos das Figuras 42 e 43.

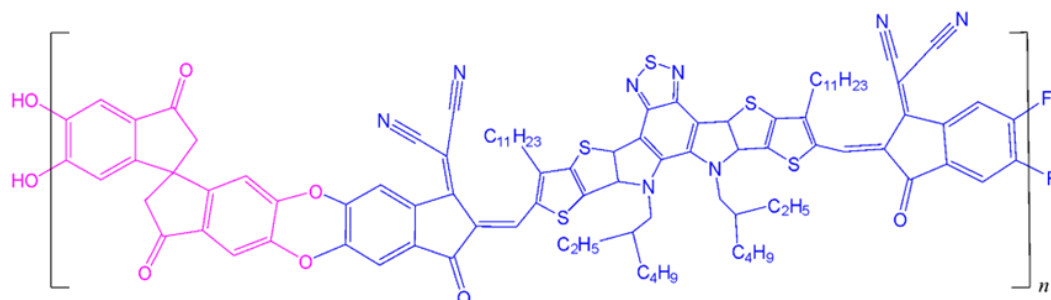


Figura 42. Produto polimérico de tetrahidroxi comum e Y6 chamado C(5):Y6.

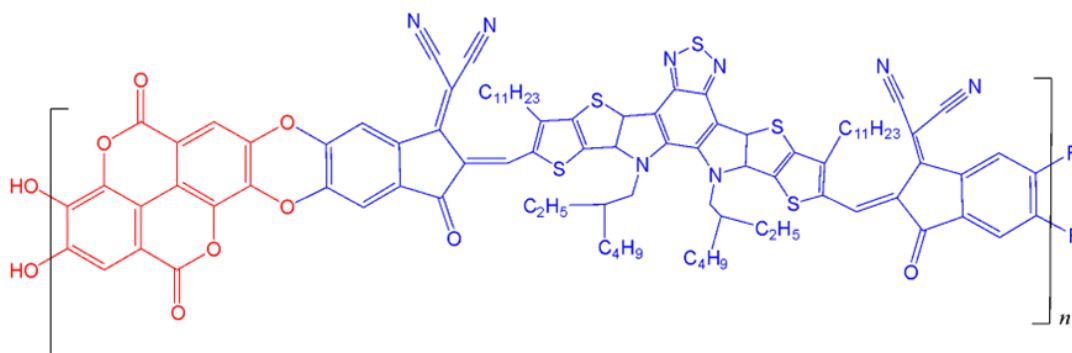


Figura 43. Produto polimérico de ácido elágico e Y6 denominado EA:Y6.

Após o retorno para o Brasil, foi realizado o estudo dos materiais sintetizados, com ênfase na caracterização do EA:Y6, visto que foi possível obter uma quantidade superior deste material do que de C(5):Y6. Assim, foi realizado um estudo das curvas de isotermas para a fabricação de um filme fino deste material, conforme a Figura 44. Deste modo, através da curva de isoterma de pressão superficial, obteve-se que a área molecular média do EA:Y6 é de aproximadamente $78 \text{ \AA}^2$, enquanto para a molécula pura do Y6, este obtido posteriormente através da Sigma-Aldrich, obteve-se uma área de $100 \text{ \AA}^2$, valor próximo ao encontrado previamente. Além disso, observou-se nas curvas obtidas, que a molécula de EA:Y6 apresentou uma compressibilidade maior que a de Y6, provavelmente em decorrência a polimerização realizada. Deste modo, apesar destes materiais não apresentarem curvas de isotermas com regiões de transições de fase bem definidas, estipulou-se a pressão superficial ideal para a deposição em aproximadamente 25 mN/m .

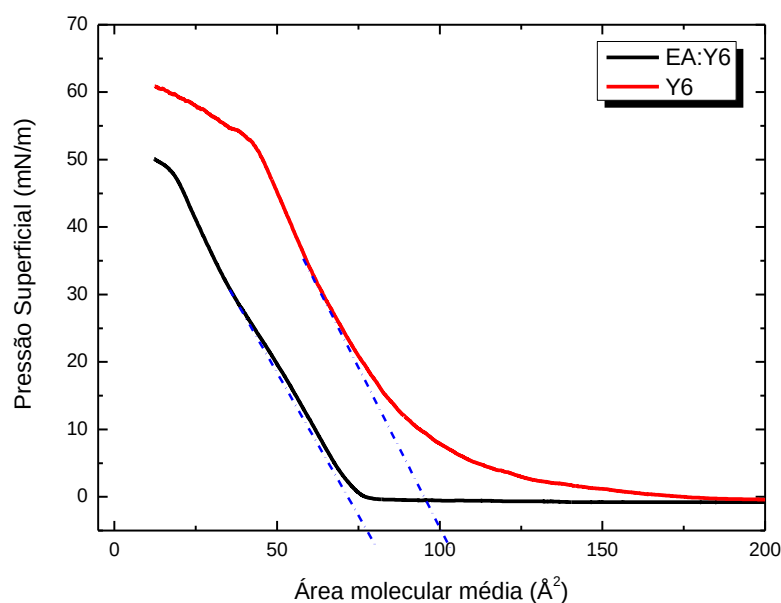


Figura 44. Isotermas de Pressão Superficial por área molecular de EA:Y6.

A Figura 45 apresenta imagens de AFM dos filmes fabricados de EA:Y6 pelas técnicas de LS e *drop-casting*. Observa-se uma diferença na rugosidade em decorrência as técnicas utilizadas, apresentando valores de 35.42 nm para o filme LS e 151.1 nm para o filme *drop-casting*. Assim, tem-se que o filme LS se apresentou mais homogêneo devido controle da organização molecular fornecida pela técnica de LS. Além disso, observa-se a formação de grãos para o filme fabricado por LS, comportamento observado nos filmes de ácido elágico conforme a literatura[167].

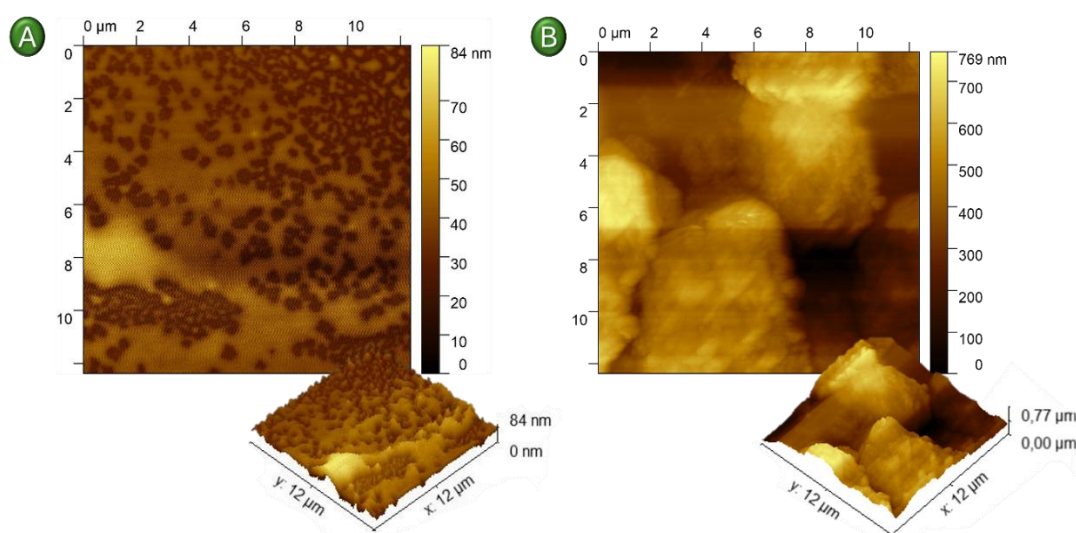


Figura 45. Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de EA:Y6 por (a) LS e (b) *drop-casting*.

Através da espectroscopia UV-Vís, na Figura 46, observa-se uma larga banda de absorção para o filme do copolímero EA:Y6 (350-800 nm), apresentando um ombro em aproximadamente 720 nm, e picos de absorção em 478 nm e 360 nm. Na literatura há registros de sinal em 365 nm atribuídos a uma transição π - π^* polarizada no plano da forma ligada do ácido elágico[168]. Entretanto, é notável que não há indícios dos valores máximos de absorção característicos do Y6 e da larga banda de absorção que se estende de 570 nm a 900 nm, conforme apresentado anteriormente.

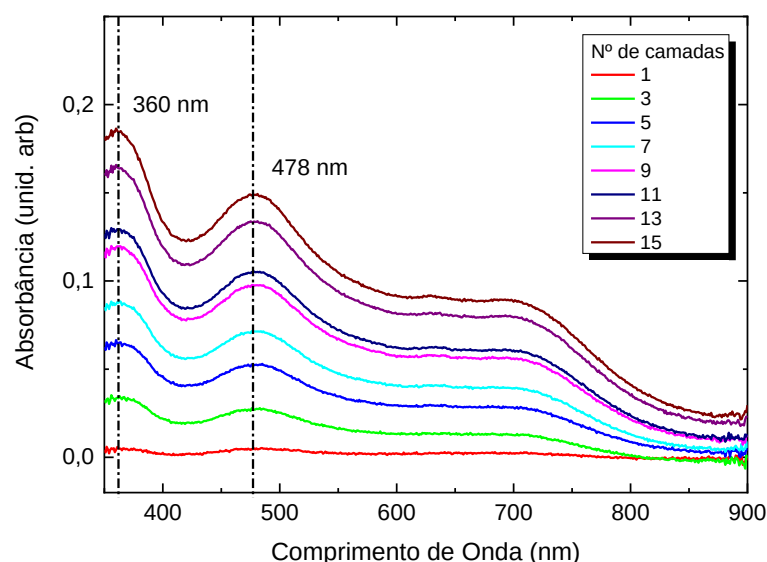


Figura 46. Espectros de absorção UV-Vis do copolímero EA:Y6.

Por fim, a Figura 47 apresenta as medidas elétricas em corrente contínua realizadas visando obter os parâmetros elétricos como resistência e condutividade elétrica deste material. Observa-se que os filmes finos apresentaram uma diminuição da resposta elétrica quando submetidos a radiação solar (AM 1,5G) para ambas as técnicas de fabricação. Através da Fig. 46 (a) obteve-se $8,11 \times 10^{-10}$ S/m e $6,29 \times 10^9 \Omega$, como condutividade e resistência elétrica no escuro, respectivamente. Já os valores de $5,81 \times 10^{-10}$ S/m e $6,13 \times 10^{10} \Omega$ foram obtidos para a resposta sob influência da luz. Já os filmes finos de EA:Y6 por *drop-casting* (Fig. 46 (b)), no escuro, apresentaram valores de resistência elétrica de $2,23 \times 10^7 \Omega$ e condutividade de $2,28 \times 10^{-7}$ S/m e, sob iluminação, $6,90 \times 10^9 \Omega$ e $7,39 \times 10^{-10}$ S/m.

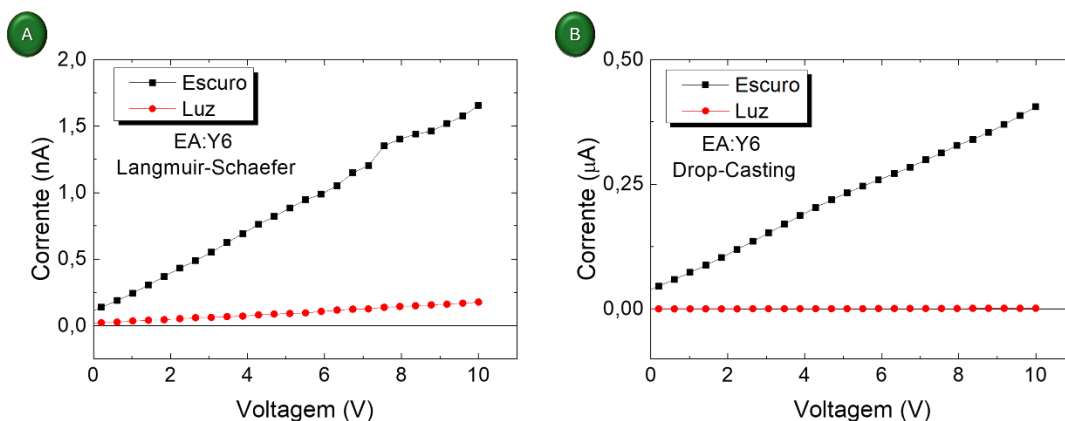


Figura 47. Curvas I-V dos filmes de EA:Y6 fabricados por a) LS e b) Drop-casting.

CAPÍTULO 5

Conclusões

CAPÍTULO 5 – Conclusões

Este trabalho propôs estabelecer um estudo comparativo entre os filmes fabricados a partir das técnicas de Langmuir-Schaefer e *drop-casting*, bem como as nanofibras decoradas. Para isso, utilizou-se do aceitador de elétrons de não-fulerenos conhecido como Y6, e o polímero PM6, como doador de elétrons. A partir das isotermas (π -A) dos filmes de Langmuir, foi feita uma estimativa a respeito da área molecular média de cada material, além do estudo a respeito da formação do filme fino.

Através da caracterização UV-Visível, para os filmes de LS, não se observa um crescimento linear de absorção nos picos característicos de cada um dos materiais, sendo em 800 nm para o Y6 e em 615 nm para o PM6, em concordância com os registros na literatura. Entretanto, para os filmes fabricados por *drop-casting*, devido à diferença na organização molecular nos filmes, foi perceptível um deslocamento do comprimento de onda. Destaca-se a utilização destes materiais como aceitador e doador de elétrons, respectivamente, pois será benéfico para expandir a faixa de absorção e aumentar a intensidade de absorção. Além disso, pode-se ver claramente que os espectros apresentam tendência em se sobrepor. Isso ocorre devido à cadeia principal aromática das moléculas acima ser a mesma e ao ramo alquila ter poucos efeitos na conjugação de elétrons π da cadeia principal.

Também foi analisada a morfologia dos filmes fabricados, e comparada a diferença em sua superfície em decorrência das técnicas utilizadas, visando a relacionar o desempenho elétrico com a organização molecular. A partir do estudo do comportamento dos materiais em corrente contínua, foi possível determinar o comportamento elétrico dos polímeros. Através da curva de I-V, foi possível estimar os valores de condutividade elétrica dos materiais e resistência elétrica dos filmes. Destacando um crescimento de três ordens de grandeza quando o filme foi submetido a uma irradiância similar à radiação solar (AM 1,5G). Constatou-se, também, que a utilização de nanofibras decoradas para esse material é favorável, devido a nanofibra decorada apresentar aumento na resposta elétrica comparando com o filme *drop-casting*. Assim, associa-se a esse desempenho a alta área de superfície de contato em relação ao volume e de morfologia mais organizada proporcionada pelas nanofibras. Utilizando o Simulador Solar Oriel foi possível analisar o comportamento dos filmes através de curvas I vs. t, no escuro e sob iluminação, na qual constatou-se a fotocondutividade positiva para os filmes Y6:PM6, com destaque para o filme LS.

Verificou-se a proposta inicial deste trabalho referente à aplicabilidade destes materiais como dispositivos fotovoltaicos, estudando sua morfologia e suas propriedades elétricas. Dispositivos adicionais foram fabricados buscando melhorar a absorção de luz e o transporte eficiente de cargas por meio do aumento da espessura da camada ativa. Destacam-se os resultados obtidos para os dispositivos LS, cuja eficiência aumentou uma ordem de grandeza. Os dispositivos fabricados apresentaram baixos índices de eficiência, resultado já esperado em decorrência da fabricação destes em ambiente não controlado. Entretanto, ressalta-se que, apesar do ambiente de fabricação, foi possível obter curvas características de dispositivos fotovoltaicos utilizando tanto a técnica de LS quanto a de *drop-casting*. Assim como observado para os filmes finos, os dispositivos fabricados por LS apresentaram reprodutibilidade nas respostas elétricas. Entretanto, os dispositivos *drop-casting* apresentaram maiores valores de eficiência, provavelmente devido à absorção de luz aprimorada e à geração de éxcitons proporcionada por sua espessura. Além disso, os dispositivos fabricados utilizando as nanofibras decoradas não apresentaram os parâmetros característicos dos OPVs. Esse comportamento é decorrente de flutuações de corrente e aumento das perdas resistivas, afetando diretamente o desempenho do dispositivo.

Por fim, realizaram-se caracterizações morfológicas, ópticas e elétricas do material sintetizado durante o período de estágio no exterior. Apesar da síntese de dois materiais, apenas um foi caracterizado em decorrência de melhores respostas prévias e pela quantidade disponível deste material. Deste modo, o copolímero EA:Y6 foi analisado como filme fino utilizando as técnicas de LS e *drop-casting*. Serão realizadas caracterizações futuras para estudar as propriedades deste material. Destaca-se a larga banda de absorção apresentada no UV-Vis e as respostas elétricas obtidas para o filme *drop-casting*.

Informações complementares

Artigo publicado

Medina, M.E.R.S., Ferreira, N.D., Junior, L.A.R., Borro, M.S., Simões, A.V.S., Maximino, M.D., Constantino, C.J.L., Hiorns, R.C., Braunger, M.L., & Olivati, C.A. (2024). Nanostructured films of PM6 and Y6 and their assembly using Langmuir–Schaefer technique. *Thin Solid Films*, 802, 140461. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2024.140461>

Simões, A.V.S., Ferreira, N.D., Medina, M.E.R.S., Junior, L.A.R., Borro, M. S., & Olivati, C.A. Optical and Electrical Characterization of Poly(3-Decylthiophene) Thin Films: Chloroform Sensor. *Materials Research*. 2024; 27(suppl. 2):e20240183.

Junior, L.A.R., Riga, M.V., Santos, A.M.P., Medina, M.E.R.S., Borro, M. S., Simões, A.V.S., & Olivati, C.A. Manufacture and Photoelectrical Characterization of Poly(3-decylthiophene) Thin Films by Drop Casting Technique. *Materials Research*. 2024; 27(suppl. 2):e20240204.

Simões A.V.S., Borro, M.S., Medina, M.E.R.S, Riga Jr., L.A, Ferreira, N.D., Silva, P.L, Ramanitra, H.H., Stephen, M., Souza, N.C., Hiorns, R.C., Agostini, D.L.S., Olivati, C.A. Fabrication and characterization of poly(fullerene) thin films for gas sensors. *Polymer International*, 2024.

Participações e apresentações em congressos

Medina, M.E.R.S; Braunger, M.L. de Oliveira, V.J.R.; Agostini, D.L.S; Hiorns, R.C.; Olivati, C.A. Fabrication and characterization of nanostructured fullerene and non-fullerene films: application in photovoltaic devices. 2022. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

Medina, M.E.R.S; Braunger, M.L. de Oliveira, V.J.R.; Hiorns, R.C.; Olivati, C.A. Study and characterization of non-fullerene nanostructured films for application in photovoltaic devices. 2023. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

Medina, M.E.R.S; Braunger, M.L.; Khoukh, A.; Agostini, D.L.S; Hiorns, R.C.; Olivati, C.A. Síntese e caracterização de novos polímeros conjugados para OPVs. 2023. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

Medina, M.E.R.S; Braunger, M.L.; Hiorns, R.C.; Olivati, C.A. Study of morphological and electrical properties of non-fullerenes Langmuir- Schaeffer and drop-casting films. 2024. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

Referências bibliográficas

- [1] M.G. Gonçalves, Transporte eletrônico em nanoestruturas fotovoltaicas de heterojunção orgânica, Universidade Federal de Pernambuco, 2015.
- [2] D.J. Coutinho, Estudo e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV) baseados em heterojunção de volume, Universidade de São Paulo, 2011. <https://doi.org/10.11606/D.76.2011.tde-31082011-112444>.
- [3] W. Zhao, J. Ding, Y. Zou, C. Di, D. Zhu, Chemical doping of organic semiconductors for thermoelectric applications, *Chem Soc Rev* 49 (2020) 7210–7228. <https://doi.org/10.1039/D0CS00204F>.
- [4] P.W.M. Blom, V.D. Mihailetschi, L.J.A. Koster, D.E. Markov, Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells, *Advanced Materials* 19 (2007) 1551–1566. <https://doi.org/10.1002/adma.200601093>.
- [5] B.C. Thompson, J.M.J. Fréchet, Polymer–Fullerene Composite Solar Cells, *Angewandte Chemie International Edition* 47 (2008) 58–77. <https://doi.org/10.1002/anie.200702506>.
- [6] C.J. Brabec, S. Gowrisanker, J.J.M. Halls, D. Laird, S. Jia, S.P. Williams, Polymer–Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells, *Advanced Materials* 22 (2010) 3839–3856. <https://doi.org/10.1002/adma.200903697>.
- [7] A.J. Clarke, J. Luke, R. Meitzner, J. Wu, Y. Wang, H.K.H. Lee, E.M. Speller, H. Bristow, H. Cha, M.J. Newman, K. Hooper, A. Evans, F. Gao, H. Hoppe, I. McCulloch, U.S. Schubert, T.M. Watson, J.R. Durrant, W.C. Tsoi, J.-S. Kim, Z. Li, Non-fullerene acceptor photostability and its impact on organic solar cell lifetime, *Cell Rep Phys Sci* 2 (2021) 100498. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100498>.
- [8] A. Pivrikas, N.S. Sariciftci, G. Juška, R. Österbacka, A review of charge transport and recombination in polymer/fullerene organic solar cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 15 (2007) 677–696. <https://doi.org/10.1002/pip.791>.
- [9] P.R. Berger, M. Kim, Polymer solar cells: P3HT:PCBM and beyond, *Journal of Renewable and Sustainable Energy* 10 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5012992>.
- [10] M. Seri, F. Mercuri, G. Ruani, Y. Feng, M. Li, Z.-X. Xu, M. Muccini, Toward Real Setting Applications of Organic and Perovskite Solar Cells: A Comparative Review, *Energy Technology* 9 (2021). <https://doi.org/10.1002/ente.202000901>.
- [11] P. Cheng, G. Li, X. Zhan, Y. Yang, Next-generation organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors, *Nat Photonics* 12 (2018) 131–142. <https://doi.org/10.1038/s41566-018-0104-9>.
- [12] Y. Lin, J. Wang, Z. Zhang, H. Bai, Y. Li, D. Zhu, X. Zhan, An Electron Acceptor Challenging Fullerenes for Efficient Polymer Solar Cells, *Advanced Materials* 27 (2015) 1170–1174. <https://doi.org/10.1002/adma.201404317>.
- [13] D. Baran, R.S. Ashraf, D.A. Hanifi, M. Abdelsamie, N. Gasparini, J.A. Röhr, S. Holliday, A. Wadsworth, S. Lockett, M. Neophytou, C.J.M. Emmott, J. Nelson, C.J. Brabec, A. Amassian, A. Salleo, T. Kirchartz, J.R. Durrant, I. McCulloch, Reducing the efficiency–stability–cost gap of organic photovoltaics with highly efficient and stable small molecule acceptor ternary solar cells, *Nat Mater* 16 (2017) 363–369. <https://doi.org/10.1038/nmat4797>.
- [14] Z. Luo, H. Bin, T. Liu, Z. Zhang, Y. Yang, C. Zhong, B. Qiu, G. Li, W. Gao, D. Xie, K. Wu, Y. Sun, F. Liu, Y. Li, C. Yang, Fine-Tuning of Molecular Packing and Energy Level through Methyl Substitution Enabling Excellent Small Molecule Acceptors for

- Nonfullerene Polymer Solar Cells with Efficiency up to 12.54%, *Advanced Materials* 30 (2018). <https://doi.org/10.1002/adma.201706124>.
- [15] C.B. Nielsen, S. Holliday, H.-Y. Chen, S.J. Cryer, I. McCulloch, Non-Fullerene Electron Acceptors for Use in Organic Solar Cells, *Acc Chem Res* 48 (2015) 2803–2812. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00199>.
- [16] L. Zhu, M. Zhang, J. Xu, C. Li, J. Yan, G. Zhou, W. Zhong, T. Hao, J. Song, X. Xue, Z. Zhou, R. Zeng, H. Zhu, C.-C. Chen, R.C.I. MacKenzie, Y. Zou, J. Nelson, Y. Zhang, Y. Sun, F. Liu, Single-junction organic solar cells with over 19% efficiency enabled by a refined double-fibril network morphology, *Nat Mater* 21 (2022) 656–663. <https://doi.org/10.1038/s41563-022-01244-y>.
- [17] O. Doat, B.H. Barboza, A. Batagin-Neto, D. Bégué, R.C. Hiorns, Review: materials and modelling for organic photovoltaic devices, *Polym Int* 71 (2022) 6–25. <https://doi.org/10.1002/pi.6280>.
- [18] T.H. Kim, N.W. Park, M.A. Saeed, S.Y. Jeong, H.Y. Woo, J. Park, J.W. Shim, Record indoor performance of organic photovoltaics with long-term stability enabled by self-assembled monolayer-based interface management, *Nano Energy* 112 (2023) 108429. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108429>.
- [19] Z.-C. Wen, H. Yin, X.-T. Hao, Recent progress of PM6:Y6-based high efficiency organic solar cells, *Surfaces and Interfaces* 23 (2021) 100921. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100921>.
- [20] J. Wang, P. Xue, Y. Jiang, Y. Huo, X. Zhan, The principles, design and applications of fused-ring electron acceptors, *Nat Rev Chem* 6 (2022) 614–634. <https://doi.org/10.1038/s41570-022-00409-2>.
- [21] S. Li, L. Ye, W. Zhao, H. Yan, B. Yang, D. Liu, W. Li, H. Ade, J. Hou, A Wide Band Gap Polymer with a Deep Highest Occupied Molecular Orbital Level Enables 14.2% Efficiency in Polymer Solar Cells, *J Am Chem Soc* 140 (2018) 7159–7167. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b02695>.
- [22] S. Zhang, Y. Qin, J. Zhu, J. Hou, Over 14% Efficiency in Polymer Solar Cells Enabled by a Chlorinated Polymer Donor, *Advanced Materials* 30 (2018). <https://doi.org/10.1002/adma.201800868>.
- [23] S.-S. Wan, X. Xu, Z. Jiang, J. Yuan, A. Mahmood, G.-Z. Yuan, K.-K. Liu, W. Ma, Q. Peng, J.-L. Wang, A bromine and chlorine concurrently functionalized end group for benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]diselenophene-based non-fluorinated acceptors: a new hybrid strategy to balance the crystallinity and miscibility of blend films for enabling highly efficient polymer solar cells, *J Mater Chem A Mater* 8 (2020) 4856–4867. <https://doi.org/10.1039/C9TA14070K>.
- [24] D. Qian, L. Ye, M. Zhang, Y. Liang, L. Li, Y. Huang, X. Guo, S. Zhang, Z. Tan, J. Hou, Design, Application, and Morphology Study of a New Photovoltaic Polymer with Strong Aggregation in Solution State, *Macromolecules* 45 (2012) 9611–9617. <https://doi.org/10.1021/ma301900h>.
- [25] T. Kobayashi, W. Shinke, T. Nagase, S. Murakami, H. Naito, Third-order optical susceptibility in polythiophene thin films prepared by spin-coating from high-boiling-point solvents, *Thin Solid Films* 554 (2014) 106–109. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.05.166>.
- [26] C.-H. Lee, C.-H. Hsu, I.-R. Chen, W.-J. Wu, C.-T. Lin, Percolation of Carbon Nanoparticles in Poly(3-Hexylthiophene) Enhancing Carrier Mobility in Organic Thin

- Film Transistors, *Advances in Materials Science and Engineering* 2014 (2014) 1–10. <https://doi.org/10.1155/2014/878064>.
- [27] T. Kumari, J. Oh, S.M. Lee, M. Jeong, J. Lee, B. Lee, S.-H. Kang, C. Yang, Over 13.8% efficiency of organic solar cells fabricated by air-processable spontaneously spreading process through water temperature control, *Nano Energy* 85 (2021) 105982. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105982>.
- [28] S. Jayaraman, L.T. Yu, M.P. Srinivasan, Polythiophene–gold nanoparticle hybrid systems: Langmuir–Blodgett assembly of nanostructured films, *Nanoscale* 5 (2013) 2974. <https://doi.org/10.1039/c3nr33385j>.
- [29] Y. Takeoka, F. Saito, M. Rikukawa, Synthesis of Optically Active Regioregular Polythiophenes and Their Self-Organization at the Air–Water Interface, *Langmuir* 29 (2013) 8718–8727. <https://doi.org/10.1021/la4015527>.
- [30] V. Cimrová, M. Remmers, D. Neher, G. Wegner, Polarized light emission from LEDs prepared by the Langmuir-Blodgett technique, *Advanced Materials* 8 (1996) 146–149. <https://doi.org/10.1002/adma.19960080209>.
- [31] L.M. Toma, R.Y.N. Gengler, E.B. Prinsen, D. Gournis, P. Rudolf, A Langmuir–Schaefer approach for the synthesis of highly ordered organoclay thin films, *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010) 12188. <https://doi.org/10.1039/c0cp00286k>.
- [32] R.C. Sanfelice, A. Pavinatto, D.S. Corrêa, Introdução à Nanotecnologia, in: *Nanotecnologia Aplicada a Polímeros*, Editora Blucher, 2022: pp. 27–48. <https://doi.org/10.5151/9786555502527-01>.
- [33] D. Çaycı, S.G. Stanciu, İ. Çapan, M. Erdoğan, B. Güner, R. Hristu, G.A. Stanciu, The influence of the surface morphologies of Langmuir Blodgett (LB) thin films of porphyrins on their gas sensing properties, *Sens Actuators B Chem* 158 (2011) 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.05.033>.
- [34] M.L. Braunger, P. Alessio, L.N. Furini, C.J.L. Constantino, C.A. Olivati, Influence of the Supramolecular Arrangement in the Electrical Conductivity of Poly(thiophene) Thin Films, *J Nanosci Nanotechnol* 17 (2017) 460–466. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.12667>.
- [35] Y.-X. Liu, L. Wang, K. Zhou, H.-B. Wu, X.-B. Zhou, Z.-F. Ma, S.-W. Guo, W. Ma, Subtle Alignment of Organic Semiconductors at the Donor/Acceptor Heterojunction Facilitates the Photoelectric Conversion Process, *Chinese Journal of Polymer Science* 40 (2022) 951–959. <https://doi.org/10.1007/s10118-022-2759-4>.
- [36] T. Kumari, J. Oh, S.M. Lee, M. Jeong, J. Lee, B. Lee, S.-H. Kang, C. Yang, Over 13.8% efficiency of organic solar cells fabricated by air-processable spontaneously spreading process through water temperature control, *Nano Energy* 85 (2021) 105982. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105982>.
- [37] G. Zhang, J. Zhao, P.C.Y. Chow, K. Jiang, J. Zhang, Z. Zhu, J. Zhang, F. Huang, H. Yan, Nonfullerene Acceptor Molecules for Bulk Heterojunction Organic Solar Cells, *Chem Rev* 118 (2018) 3447–3507. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00535>.
- [38] F.M. Haque, J.S.A. Ishibashi, C.A.L. Lidston, H. Shao, F.S. Bates, A.B. Chang, G.W. Coates, C.J. Cramer, P.J. Dauenhauer, W.R. Dichtel, C.J. Ellison, E.A. Gormong, L.S. Hamachi, T.R. Hoyer, M. Jin, J.A. Kalow, H.J. Kim, G. Kumar, C.J. LaSalle, S. Liffland, B.M. Lipinski, Y. Pang, R. Parveen, X. Peng, Y. Popowski, E.A. Prebhalo, Y. Reddi, T.M. Reineke, D.T. Sheppard, J.L. Swartz, W.B. Tolman, B. Vlaisavljevich, J. Wissinger, S. Xu, M.A. Hillmyer, Defining the Macromolecules of Tomorrow through

- Synergistic Sustainable Polymer Research, *Chem Rev* 122 (2022) 6322–6373. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00173>.
- [39] L.R. MacFarlane, H. Shaikh, J.D. Garcia-Hernandez, M. Vespa, T. Fukui, I. Manners, Functional nanoparticles through π -conjugated polymer self-assembly, *Nat Rev Mater* 6 (2020) 7–26. <https://doi.org/10.1038/s41578-020-00233-4>.
- [40] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, *Phys Rev Lett* 39 (1977) 1098–1101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.39.1098>.
- [41] A.J. Heeger, Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials, *J Phys Chem B* 105 (2001) 8475–8491. <https://doi.org/10.1021/jp011611w>.
- [42] J.C. Scott, History of Conductive Polymers, in: *Nanostructured Conductive Polymers*, Wiley, 2010: pp. 1–17. <https://doi.org/10.1002/9780470661338.ch1>.
- [43] V.C. Gonçalves, B.M. Nunes, D.T. Balogh, C.A. Olivati, Detection of volatile organic compounds using a polythiophene derivative, *Physica Status Solidi (a)* 207 (2010) 1756–1759. <https://doi.org/10.1002/pssa.200983723>.
- [44] N.R. Armstrong, W. Wang, D.M. Alloway, D. Placencia, E. Ratcliff, M. Brumbach, Organic/Organic' Heterojunctions: Organic Light Emitting Diodes and Organic Photovoltaic Devices, *Macromol Rapid Commun* 30 (2009) 717–731. <https://doi.org/10.1002/marc.200900075>.
- [45] X.Z. Wang, H.L. Tam, K.S. Yong, Z.-K. Chen, F. Zhu, High performance optoelectronic device based on semitransparent organic photovoltaic cell integrated with organic light-emitting diode, *Org Electron* 12 (2011) 1429–1433. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2011.05.012>.
- [46] C. Sekine, Y. Tsubata, T. Yamada, M. Kitano, S. Doi, Recent progress of high performance polymer OLED and OPV materials for organic printed electronics, *Sci Technol Adv Mater* 15 (2014) 034203. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/15/3/034203>.
- [47] E.A. da Silva, Fabricação e caracterização de células solares baseadas em polímeros orgânicos low-bandgap nanoestruturados, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2018.
- [48] R.E. Hummel, *Electronic Properties of Materials*, 4 ed., 2011.
- [49] N.K. Rawat, S. Ahmad, Unveiling nanoconducting polymers and composites for corrosion protection, in: *Nanomaterials-Based Coatings*, Elsevier, 2019: pp. 373–395. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815884-5.00011-9>.
- [50] T.-H. Le, Y. Kim, H. Yoon, Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers, *Polymers (Basel)* 9 (2017) 150. <https://doi.org/10.3390/polym9040150>.
- [51] Bonding Theories for Covalent Molecules (1): Valence Bond Theory., (n.d.) 1–17.
- [52] R.E. Peierls, *Quantum theory of solids*, Clarendon Press, 1996.
- [53] C.D. Canestraro, Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos, Universidade Federal do Paraná, 2010.
- [54] J.L. Bredas, G.B. Street, Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers, *Acc Chem Res* 18 (1985) 309–315. <https://doi.org/10.1021/ar00118a005>.
- [55] F. Wudl, M. Kobayashi, A.J. Heeger, Poly(isothianaphthene), *J Org Chem* 49 (1984) 3382–3384. <https://doi.org/10.1021/jo00192a027>.
- [56] X. Xu, L. Yu, Q. Peng, Recent Advances in Wide Bandgap Polymer Donors and Their Applications in Organic Solar Cells, *Chin J Chem* 39 (2021) 243–254. <https://doi.org/10.1002/cjoc.202000451>.

- [57] J. Cao, L. Yi, L. Zhang, Y. Zou, L. Ding, Wide-bandgap polymer donors for non-fullerene organic solar cells, *J Mater Chem A Mater* 11 (2023) 17–30. <https://doi.org/10.1039/D2TA07463J>.
- [58] R.A. Pethrick, *Polymer structure characterization: from nano to macro organization*, Royal society of chemistry, 2007.
- [59] P.G. Nicholson, V. Ruiz, J. V. Macpherson, P.R. Unwin, Effect of composition on the conductivity and morphology of poly(3-hexylthiophene)/gold nanoparticle composite Langmuir–Schaeffer films, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 5096–5105. <https://doi.org/10.1039/B605691C>.
- [60] A. Javey, Nam, R.S. Friedman, H. Yan, C.M. Lieber, Layer-by-Layer Assembly of Nanowires for Three-Dimensional, Multifunctional Electronics, *Nano Lett* 7 (2007) 773–777. <https://doi.org/10.1021/nl063056l>.
- [61] D.B. Mitzi, L.L. Kosbar, C.E. Murray, M. Copel, A. Afzali, High-mobility ultrathin semiconducting films prepared by spin coating, *Nature* 428 (2004) 299–303. <https://doi.org/10.1038/nature02389>.
- [62] A.N. Aleshin, *Polymer Nanofibers and Nanotubes: Charge Transport and Device Applications*, *Advanced Materials* 18 (2006) 17–27. <https://doi.org/10.1002/adma.200500928>.
- [63] Rayleigh, IV. Measurements of the amount of oil necessary in order to check the motions of camphor upon water, *Proceedings of the Royal Society of London* 47 (1890) 364–367. <https://doi.org/10.1098/rspl.1889.0099>.
- [64] G.G. Roberts, Langmuir–Blodgett films, *Contemp Phys* 25 (1984) 109–128. <https://doi.org/10.1080/00107518408230324>.
- [65] Lord Rayleigh, XLVII. *The theory of anomalous dispersion*, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 33 (1917) 496–499. <https://doi.org/10.1080/14786440608635663>.
- [66] J.A. Zasadzinski, R. Viswanathan, L. Madsen, J. Garnæs, D.K. Schwartz, Langmuir–Blodgett films, *Science* (1979) 263 (1994) 1726–1733. <https://doi.org/10.1126/science.8134836>.
- [67] R.Y.N. Gengler, K. Spyrou, P. Rudolf, A roadmap to high quality chemically prepared graphene, *J Phys D Appl Phys* 43 (2010) 374015. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/37/374015>.
- [68] L.M. Blinov, *Physical Properties and Applications of Langmuir Monomolecular and Multimolecular Structures*, *Russian Chemical Reviews* 52 (1983) 713–735. <https://doi.org/10.1070/RC1983v052n08ABEH002878>.
- [69] L.M. Blinov, Langmuir films, *Soviet Physics Uspekhi* 31 (1988) 623–644. <https://doi.org/10.1070/PU1988v031n07ABEH003573>.
- [70] V. Oliveira, E. Silva, C. Olivati, Fabricação e caracterização de filmes finos de OC8OC8-PPV aplicados em dispositivos sensores de umidade, *Journal of Experimental Techniques and Instrumentation* 1 (2018) 27–40. <https://doi.org/10.30609/JETI.2018-1.5270>.
- [71] R.H. Tredgold, The physics of Langmuir–Blodgett films, *Reports on Progress in Physics* 50 (1987) 1609–1656. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/50/12/002>.
- [72] W.D. Harkins, E. Boyd, States of Monolayers on an Aqueous Subphase, *J Chem Phys* 8 (1940) 129–130. <https://doi.org/10.1063/1.1750557>.

- [73] V.J.R. de Oliveira, Fabricação e caracterização de dispositivos fotovoltaicos utilizando filmes de Langmuir-Blodgett de polímeros com baixo valor de bandgap, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho,” 2018.
- [74] R.B. Venturelli, S. Grippa, Eletrofição: uma alternativa para a produção de nanotecnologias, *Revista Da UNIFEBE* 1 (2017) 150–165.
- [75] T. Lee, P.L. Burn, A.E. Mark, Effect of Surface Roughness on Light-Absorber Orientation in an Organic Photovoltaic Film, *Chemistry of Materials* 31 (2019) 6918–6924. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01337>.
- [76] J. Roncali, Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications, *Chem Rev* 92 (1992) 711–738. <https://doi.org/10.1021/cr00012a009>.
- [77] F. Pierini, M. Lanzi, P. Nakielski, S. Pawłowska, O. Urbanek, K. Zembrzycki, T.A. Kowalewski, Single-Material Organic Solar Cells Based on Electrospun Fullerene-Grafted Polythiophene Nanofibers, *Macromolecules* 50 (2017) 4972–4981. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00857>.
- [78] Z. Yang, M. Moffa, Y. Liu, H. Li, L. Persano, A. Camposeo, R. Saija, M.A. Iatì, O.M. Maragò, D. Pisignano, C.-Y. Nam, E. Zussman, M. Rafailovich, Electrospun Conjugated Polymer/Fullerene Hybrid Fibers: Photoactive Blends, Conductivity through Tunneling-AFM, Light Scattering, and Perspective for Their Use in Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells, *The Journal of Physical Chemistry C* 122 (2018) 3058–3067. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11188>.
- [79] L. Persano, A. Camposeo, F. Di Benedetto, R. Stabile, A.M. Laera, E. Piscopiello, L. Tapfer, D. Pisignano, CdS–Polymer Nanocomposites and Light-Emitting Fibers by In Situ Electron-Beam Synthesis and Lithography, *Advanced Materials* 24 (2012) 5320–5326. <https://doi.org/10.1002/adma.201202440>.
- [80] V. Fasano, M. Moffa, A. Camposeo, L. Persano, D. Pisignano, Controlled Atmosphere Electrospinning of Organic Nanofibers with Improved Light Emission and Waveguiding Properties, *Macromolecules* 48 (2015) 7803–7809. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01377>.
- [81] A. Manuelli, L. Persano, D. Pisignano, Flexible organic field-effect transistors based on electrospun conjugated polymer nanofibers with high bending stability, *Org Electron* 15 (2014) 1056–1061. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.02.016>.
- [82] Z. Al-Busaidi, C. Pearson, C. Groves, M.C. Petty, Enhanced lifetime of organic photovoltaic diodes utilizing a ternary blend including an insulating polymer, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 160 (2017) 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.10.018>.
- [83] B.A. Nieto-Díaz, C. Pearson, Z. Al-Busaidi, L. Bowen, M.C. Petty, C. Groves, Enhanced lifetime of organic photovoltaic diodes achieved by blending with PMMA: Impact of morphology and Donor:Acceptor combination, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 219 (2021) 110765. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110765>.
- [84] M. Corazza, Characterization of Organic Solar Cell Devices and their Interfaces under Degradation: Imaging, Electrical and Mechanical Methods, Technical University of Denmark, 2016.
- [85] U. S. D. of E. N. R. E. L. (NREL), National Renewable Energy Laboratory (NREL) Home Page, Renewable Energy Laboratory (2024).
- [86] P. Cheng, G. Li, X. Zhan, Y. Yang, Next-generation organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors, *Nat Photonics* 12 (2018) 131–142. <https://doi.org/10.1038/s41566-018-0104-9>.

- [87] G.P. Kini, S.J. Jeon, D.K. Moon, Latest Progress on Photoabsorbent Materials for Multifunctional Semitransparent Organic Solar Cells, *Adv Funct Mater* 31 (2021). <https://doi.org/10.1002/adfm.202007931>.
- [88] C.W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl Phys Lett* 48 (1986) 183–185. <https://doi.org/10.1063/1.96937>.
- [89] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene, *Science* (1979) 258 (1992) 1474–1476. <https://doi.org/10.1126/science.258.5087.1474>.
- [90] P.W.M. Blom, V.D. Mihailetschi, L.J.A. Koster, D.E. Markov, Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells, *Advanced Materials* 19 (2007) 1551–1566. <https://doi.org/10.1002/adma.200601093>.
- [91] B.C. Thompson, J.M.J. Fréchet, Polymer–Fullerene Composite Solar Cells, *Angewandte Chemie International Edition* 47 (2008) 58–77. <https://doi.org/10.1002/anie.200702506>.
- [92] C.J. Brabec, S. Gowrisanker, J.J.M. Halls, D. Laird, S. Jia, S.P. Williams, Polymer–Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells, *Advanced Materials* 22 (2010) 3839–3856. <https://doi.org/10.1002/adma.200903697>.
- [93] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions, *Science* (1979) 270 (1995) 1789–1791. <https://doi.org/10.1126/science.270.5243.1789>.
- [94] B. Zheng, L. Huo, Y. Li, Benzodithiophenedione-based polymers: recent advances in organic photovoltaics, *NPG Asia Mater* 12 (2020) 3. <https://doi.org/10.1038/s41427-019-0163-5>.
- [95] A. Wadsworth, M. Moser, A. Marks, M.S. Little, N. Gasparini, C.J. Brabec, D. Baran, I. McCulloch, Critical review of the molecular design progress in non-fullerene electron acceptors towards commercially viable organic solar cells, *Chem Soc Rev* 48 (2019) 1596–1625. <https://doi.org/10.1039/C7CS00892A>.
- [96] L. Ma, S. Zhang, J. Wang, Y. Xu, J. Hou, Recent advances in non-fullerene organic solar cells: from lab to fab, *Chemical Communications* 56 (2020) 14337–14352. <https://doi.org/10.1039/D0CC05528J>.
- [97] D. Baran, R.S. Ashraf, D.A. Hanifi, M. Abdelsamie, N. Gasparini, J.A. Röhr, S. Holliday, A. Wadsworth, S. Lockett, M. Neophytou, C.J.M. Emmott, J. Nelson, C.J. Brabec, A. Amassian, A. Salleo, T. Kirchartz, J.R. Durrant, I. McCulloch, Reducing the efficiency–stability–cost gap of organic photovoltaics with highly efficient and stable small molecule acceptor ternary solar cells, *Nat Mater* 16 (2017) 363–369. <https://doi.org/10.1038/nmat4797>.
- [98] Z. Luo, H. Bin, T. Liu, Z. Zhang, Y. Yang, C. Zhong, B. Qiu, G. Li, W. Gao, D. Xie, K. Wu, Y. Sun, F. Liu, Y. Li, C. Yang, Fine-Tuning of Molecular Packing and Energy Level through Methyl Substitution Enabling Excellent Small Molecule Acceptors for Nonfullerene Polymer Solar Cells with Efficiency up to 12.54%, *Advanced Materials* 30 (2018). <https://doi.org/10.1002/adma.201706124>.
- [99] P.R. Berger, M. Kim, Polymer solar cells: P3HT:PCBM and beyond, *Journal of Renewable and Sustainable Energy* 10 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5012992>.
- [100] M. Seri, F. Mercuri, G. Ruani, Y. Feng, M. Li, Z.-X. Xu, M. Muccini, Toward Real Setting Applications of Organic and Perovskite Solar Cells: A Comparative Review, *Energy Technology* 9 (2021). <https://doi.org/10.1002/ente.202000901>.

- [101] P. Cheng, G. Li, X. Zhan, Y. Yang, Next-generation organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors, *Nat Photonics* 12 (2018) 131–142.
<https://doi.org/10.1038/s41566-018-0104-9>.
- [102] C. Yan, S. Barlow, Z. Wang, H. Yan, A.K.-Y. Jen, S.R. Marder, X. Zhan, Non-fullerene acceptors for organic solar cells, *Nat Rev Mater* 3 (2018) 18003.
<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2018.3>.
- [103] C.B. Nielsen, S. Holliday, H.-Y. Chen, S.J. Cryer, I. McCulloch, Non-Fullerene Electron Acceptors for Use in Organic Solar Cells, *Acc Chem Res* 48 (2015) 2803–2812.
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00199>.
- [104] G. Zhang, J. Zhao, P.C.Y. Chow, K. Jiang, J. Zhang, Z. Zhu, J. Zhang, F. Huang, H. Yan, Nonfullerene Acceptor Molecules for Bulk Heterojunction Organic Solar Cells, *Chem Rev* 118 (2018) 3447–3507. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00535>.
- [105] L. Zhu, M. Zhang, J. Xu, C. Li, J. Yan, G. Zhou, W. Zhong, T. Hao, J. Song, X. Xue, Z. Zhou, R. Zeng, H. Zhu, C.-C. Chen, R.C.I. MacKenzie, Y. Zou, J. Nelson, Y. Zhang, Y. Sun, F. Liu, Single-junction organic solar cells with over 19% efficiency enabled by a refined double-fibril network morphology, *Nat Mater* 21 (2022) 656–663.
<https://doi.org/10.1038/s41563-022-01244-y>.
- [106] O. Doat, B.H. Barboza, A. Batagin-Neto, D. Bégué, R.C. Hiorns, Review: materials and modelling for organic photovoltaic devices, *Polym Int* 71 (2022) 6–25.
<https://doi.org/10.1002/pi.6280>.
- [107] T.H. Kim, N.W. Park, M.A. Saeed, S.Y. Jeong, H.Y. Woo, J. Park, J.W. Shim, Record indoor performance of organic photovoltaics with long-term stability enabled by self-assembled monolayer-based interface management, *Nano Energy* 112 (2023) 108429. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108429>.
- [108] Z.-C. Wen, H. Yin, X.-T. Hao, Recent progress of PM6:Y6-based high efficiency organic solar cells, *Surfaces and Interfaces* 23 (2021) 100921.
<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100921>.
- [109] J. Wang, P. Xue, Y. Jiang, Y. Huo, X. Zhan, The principles, design and applications of fused-ring electron acceptors, *Nat Rev Chem* 6 (2022) 614–634.
<https://doi.org/10.1038/s41570-022-00409-2>.
- [110] C. Zhao, J. Wang, X. Zhao, Z. Du, R. Yang, J. Tang, Recent advances, challenges and prospects in ternary organic solar cells, *Nanoscale* 13 (2021) 2181–2208.
<https://doi.org/10.1039/D0NR07788G>.
- [111] F. Hoefling dos Santos, A.J. Bühler, N.F. Baggio Filho, D.A. Báo Zambra, A importância da determinação do espectro da radiação local para um correto dimensionamento das tecnologias de conversão Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente (AVERMA), *Avances En Energías Renovables y Medio Ambiente (AVERMA)* (2015).
- [112] Quantum Design Europe, Langmuir and Langmuir-Blodgett troughs and deposition troughs, (n.d.).
- [113] F.J. Holler, D.A. Skoog, S.R. Crouch, *Princípios de análise instrumental*, Bookman (2009).
- [114] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Fundamentos de Química Analítica*, 8th ed., São Paulo: Cengage Learning, 2006.
- [115] E.A. da Silva, V.J.R. de Oliveira, M.L. Braunger, C.J.L. Constantino, C. de A. Olivati, Poly(3-octylthiophene)/stearic Acid Langmuir and Langmuir-Blodgett films: Preparation

- and characterization, *Materials Research* 17 (2014) 1442–1448.
<https://doi.org/10.1590/1516-1439.288814>.
- [116] A.V.S. Simões, L.K.M. Roncaselli, V.J.R. de Oliveira, M.E.R.S. Medina, H.H. Ramanitra, M. Stephen, D.L.S. Agostini, R.C. Hiorns, C. de A. Olivati, Polyfullerene Thin Films Applied as NH₃ Sensors, *Materials Research* 24 (2021).
<https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2021-0435>.
- [117] D.M. Mattox, Chapter 6–Vacuum evaporation and vacuum deposition *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, 2010.
- [118] Y. Xu, C. Liu, H. Sun, F. Balestra, G. Ghibaudo, W. Scheideler, Y.-Y. Noh, Metal evaporation dependent charge injection in organic transistors, *Org Electron* 15 (2014) 1738–1744. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.05.006>.
- [119] M. Carta, K.J. Msayib, P.M. Budd, N.B. McKeown, Novel Spirobisindanes for Use as Precursors to Polymers of Intrinsic Microporosity, *Org Lett* 10 (2008) 2641–2643.
<https://doi.org/10.1021/ol800573m>.
- [120] N. Reitzel, D.R. Greve, K. Kjaer, P.B. Howes, M. Jayaraman, S. Savoy, R.D. McCullough, J.T. McDevitt, T. Bjørnholm, Self-Assembly of Conjugated Polymers at the Air/Water Interface. Structure and Properties of Langmuir and Langmuir–Blodgett Films of Amphiphilic Regioregular Polythiophenes, *J Am Chem Soc* 122 (2000) 5788–5800. <https://doi.org/10.1021/ja9924501>.
- [121] R. da Rocha Rodrigues, R.L.C.G. da Silva, L. Caseli, L.O. Péres, Conjugated polymers as Langmuir and Langmuir–Blodgett films: Challenges and applications in nanostructured devices, *Adv Colloid Interface Sci* 285 (2020) 102277.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102277>.
- [122] L.H.C. Mattoso, M. Ferreira, O.N. Oliveira Junior, *Filmes Langmuir-Blodgett de Polímeros Condutores. Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2nd ed., 1994.
- [123] G. Wegner, Ultrathin films of polymers: architecture, characterization and properties, *Thin Solid Films* 216 (1992) 105–116. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(92\)90878-F](https://doi.org/10.1016/0040-6090(92)90878-F).
- [124] A. Pawlicka, R.M. Faria, M. Yonashiro, S.V. Canevarolo, O.N. Oliveira, Effect of polymer molecular weight on Langmuir monolayers and the deposition of Langmuir–Blodgett films of poly(3-butylthiophene) and stearic acid, *Thin Solid Films* 244 (1994) 723–727. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)90558-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)90558-4).
- [125] Y. Jung, R.J. Kline, D.A. Fischer, E.K. Lin, M. Heeney, I. McCulloch, D.M. DeLongchamp, The Effect of Interfacial Roughness on the Thin Film Morphology and Charge Transport of High-Performance Polythiophenes, *Adv Funct Mater* 18 (2008) 742–750. <https://doi.org/10.1002/adfm.200701089>.
- [126] T. Lee, P.L. Burn, A.E. Mark, Effect of Surface Roughness on Light-Absorber Orientation in an Organic Photovoltaic Film, *Chemistry of Materials* 31 (2019) 6918–6924. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01337>.
- [127] L.M. Toma, R.Y.N. Gengler, E.B. Prinsen, D. Gournis, P. Rudolf, A Langmuir–Schaefer approach for the synthesis of highly ordered organoclay thin films, *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010) 12188. <https://doi.org/10.1039/c0cp00286k>.
- [128] R.C. Sanfelice, A. Pavinatto, D.S. Corrêa, Introdução à Nanotecnologia, in: *Nanotecnologia Aplicada a Polímeros*, Editora Blucher, 2022: pp. 27–48.
<https://doi.org/10.5151/9786555502527-01>.
- [129] C.A. Olivati, M. Ferreira, T. Cazati, D.T. Balogh, F.E.G. Guimarães, O.N. Oliveira, R.M. Faria, Anisotropy in the optical properties of oriented Langmuir–Blodgett films of

- OC1OC6-PPV, *Chem Phys Lett* 381 (2003) 404–409.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.10.010>.
- [130] J.Z. Niu, G. Cheng, Z. Li, H. Wang, S. Lou, Z. Du, L.S. Li, Poly (3-dodecylthiophene) Langmuir–Blodgett films: Preparation and characterization, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 330 (2008) 62–66.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.07.041>.
- [131] E.A. da Silva, V.J.R. de Oliveira, M.L. Braunger, C.J.L. Constantino, C. de A. Olivati, Poly(3-octylthiophene)/stearic Acid Langmuir and Langmuir-Blodgett films: Preparation and characterization, *Materials Research* 17 (2014) 1442–1448.
<https://doi.org/10.1590/1516-1439.288814>.
- [132] W. Liu, Q. Liu, C. Xiang, H. Zhou, L. Jiang, Y. Zou, Theoretical exploration of optoelectronic performance of PM6:Y6 series-based organic solar cells, *Surfaces and Interfaces* 26 (2021) 101385. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101385>.
- [133] Y. Xiao, J. Yuan, G. Zhou, K.C. Ngan, X. Xia, J. Zhu, Y. Zou, N. Zhao, X. Zhan, X. Lu, Unveiling the crystalline packing of Y6 in thin films by thermally induced “backbone-on” orientation, *J Mater Chem A Mater* 9 (2021) 17030–17038.
<https://doi.org/10.1039/D1TA05268C>.
- [134] M. Rikukawa, M.F. Rubner, Fabrication of Langmuir-Blodgett films of poly(3-hexylthiophene) and metal-substituted phthalocyanines, *Langmuir* 10 (1994) 519–524.
<https://doi.org/10.1021/la00014a030>.
- [135] J. Roncali, R. Garreau, A. Yassar, P. Marque, F. Garnier, M. Lemaire, Effects of steric factors on the electrosynthesis and properties of conducting poly(3-alkylthiophenes), *J Phys Chem* 91 (1987) 6706–6714. <https://doi.org/10.1021/j100311a030>.
- [136] M.L. Braunger, A. Barros, M. Ferreira, C.A. Olivati, Electrical and electrochemical measurements in nanostructured films of polythiophene derivatives, *Electrochim Acta* 165 (2015) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.232>.
- [137] H. Eckhardt, L.W. Shacklette, K.Y. Jen, R.L. Elsenbaumer, The electronic and electrochemical properties of poly(phenylene vinylenes) and poly(thienylene vinylenes): An experimental and theoretical study, *J Chem Phys* 91 (1989) 1303–1315. <https://doi.org/10.1063/1.457153>.
- [138] Y. Ji, H. Niu, H. Zhang, W. Wu, J. Cai, C. Wang, X. Bai, W. Wang, Synthesis and electrochromic properties of polybismaleimides containing triphenylamine units, *Journal of Solid State Electrochemistry* 18 (2014) 1537–1544.
<https://doi.org/10.1007/s10008-013-2371-1>.
- [139] G. Lopes Colpani, M. Zanetti, R. Carla Frezza Zeferino, L. Luiz Silva, J. Maria Muneron de Mello, H. Gracher Riella, N. Padoin, M. Antônio Fiori, C. Soares, Lanthanides Effects on TiO₂ Photocatalysts, in: *Photocatalysts - Applications and Attributes*, IntechOpen, 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.80906>.
- [140] W. Qiu, S. Zheng, Effects of functionalization of Y6 end-groups with electron-withdrawing groups on the photovoltaic properties at the donor-acceptor interfaces of PM6/Y6 OSCs: A theoretical insight, *Org Electron* 96 (2021) 106235.
<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2021.106235>.
- [141] T. Bjørnholm, T. Hassenkam, N. Reitzel, Supramolecular organization of highly conducting organic thin films by the Langmuir-Blodgett technique, *J Mater Chem* 9 (1999) 1975–1990. <https://doi.org/10.1039/a903019k>.
- [142] S. Izawa, N. Shintaku, M. Hiramoto, Effect of Band Bending and Energy Level Alignment at the Donor/Acceptor Interface on Open-Circuit Voltage in Organic Solar

- Cells, *J Phys Chem Lett* 9 (2018) 2914–2918.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b01134>.
- [143] J. Chen, L. Duan, M. Xiao, Q. Wang, B. Liu, H. Xia, R. Yang, W. Zhu, Tuning the central fused ring and terminal units to improve the photovoltaic performance of Ar(A–D)₂ type small molecules in solution-processed organic solar cells, *J Mater Chem A Mater* 4 (2016) 4952–4961. <https://doi.org/10.1039/C6TA00416D>.
- [144] J. Gao, W. Wang, S. Zhang, S. Xiao, C. Zhan, M. Yang, X. Lu, W. You, Distinction between PTB7-Th samples prepared from Pd(PPh₃)₄ and Pd₂(dba)₃/P(*o*-tol)₃ catalysed stille coupling polymerization and the resultant photovoltaic performance, *J Mater Chem A Mater* 6 (2018) 179–188. <https://doi.org/10.1039/C7TA09464G>.
- [145] P.I.C. Cooke, I.B. Magdău, G.J. Ackland, Calculating the Raman signal beyond perturbation theory for a diatomic molecular crystal, *Comput Mater Sci* 210 (2022) 111400. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111400>.
- [146] J. Zhang, J. Guan, Y. Zhang, S. Qin, Q. Zhu, X. Kong, Q. Ma, X. Li, L. Meng, Y. Yi, J. Zheng, Y. Li, Direct Observation of Increased Free Carrier Generation Owing to Reduced Exciton Binding Energies in Polymerized Small-Molecule Acceptors, *J Phys Chem Lett* 13 (2022) 8816–8824. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.2c02337>.
- [147] G. Healing, I. Nadinov, W.T. Hadmojo, J. Yin, S. Thomas, O.M. Bakr, H.N. Alshareef, T.D. Anthopoulos, O.F. Mohammed, Ultrafast Coherent Hole Injection at the Interface between CuSCN and Polymer PM6 Using Femtosecond Mid-Infrared Spectroscopy, *ACS Appl Mater Interfaces* (2024). <https://doi.org/10.1021/acsami.4c01156>.
- [148] Z. Lin, Y. Huang, X. Duan, Van der Waals thin-film electronics, *Nat Electron* 2 (2019) 378–388. <https://doi.org/10.1038/s41928-019-0301-7>.
- [149] Y.-P. Zhao, Morphological stability of epitaxial thin elastic films by van der Waals force, *Archive of Applied Mechanics (Ingenieur Archiv)* 72 (2002) 77–84. <https://doi.org/10.1007/s004190100194>.
- [150] W. Olthuis, W. Streekstra, P. Bergveld, Theoretical and experimental determination of cell constants of planar-interdigitated electrolyte conductivity sensors, *Sens Actuators B Chem* 24 (1995) 252–256. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(95\)85053-8](https://doi.org/10.1016/0925-4005(95)85053-8).
- [151] D.N. Sadovnichii, A.P. Tyutnev, Yu.M. Milekhin, Electrical effects in polymers and composite materials under electron beam irradiation, *Russian Chemical Bulletin* 69 (2020) 1607–1613. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2944-y>.
- [152] R. Tararam, Influência dos defeitos cristalinos nas propriedades dielétricas e não-ôhmicas do “CA” “CU IND.3” “TI IND.4” ‘O IND.12’(CCTO), Tese de doutorado, Universidade Estadual Paulista, 2010.
- [153] P.R. Bueno, J.A. Varela, E. Longo, SnO₂, ZnO and related polycrystalline compound semiconductors: An overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature, *J Eur Ceram Soc* 28 (2008) 505–529. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.06.011>.
- [154] V.J. Rodrigues de Oliveira, E. Assunção da Silva, M.L. Braunger, H. Awada, H. de Santana, R.C. Hiorns, C. Lartigau-Dagron, C. de Almeida Olivati, Molecular organization relationship of low-bandgap polymers at the air-water interface and in solid films, *J Mol Liq* 268 (2018) 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.018>.
- [155] L. Li, R. Hao, J. Qin, J. Song, X. Chen, F. Rao, J. Zhai, Y. Zhao, L. Zhang, J. Xue, Electrospun Fibers Control Drug Delivery for Tissue Regeneration and Cancer Therapy, *Advanced Fiber Materials* 4 (2022) 1375–1413. <https://doi.org/10.1007/s42765-022-00198-9>.

- [156] N. Grossiord, J.M. Kroon, R. Andriessen, P.W.M. Blom, Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices, *Org Electron* 13 (2012) 432–456. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2011.11.027>.
- [157] N.A.D. Yamamoto, Células solares orgânicas baseadas nas estruturas heterojunção em bicamada e heterojunção de volume, Universidade Federal do Paraná, 2014.
- [158] L.M. de C. Sousa, estudo destaca que a otimização da espessura é fundamental para equilibrar a absorção de luz e o transporte eficiente de cargas, resultando em melhorias na eficiência dos OPVs, Universidade de São Paulo, 2018.
- [159] Y. Zang, Q. Xin, J. Zhao, J. Lin, Effect of Active Layer Thickness on the Performance of Polymer Solar Cells Based on a Highly Efficient Donor Material of PTB7-Th, *The Journal of Physical Chemistry C* 122 (2018) 16532–16539. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03132>.
- [160] D.J. Coutinho, Estudos sobre fotogeração, efeitos de interfaces e de transporte de portadores em células solares orgânicas, Universidade de São Paulo, 2015. <https://doi.org/10.11606/T.76.2015.tde-13082015-113908>.
- [161] N. Grossiord, J.M. Kroon, R. Andriessen, P.W.M. Blom, Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices, *Org Electron* 13 (2012) 432–456. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2011.11.027>.
- [162] N.A.D. Yamamoto, Células solares orgânicas baseadas nas estruturas heterojunção em bicamada e heterojunção de volume, Universidade Federal do Paraná, 2014.
- [163] Y. Liu, M. Hao, Z. Chen, L. Liu, Y. Liu, W. Yang, S. Ramakrishna, A review on recent advances in application of electrospun nanofiber materials as biosensors, *Curr Opin Biomed Eng* 13 (2020) 174–189. <https://doi.org/10.1016/j.cobme.2020.02.001>.
- [164] H.B. Naveed, K. Zhou, W. Ma, Interfacial and Bulk Nanostructures Control Loss of Charges in Organic Solar Cells, *Acc Chem Res* 52 (2019) 2904–2915. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00331>.
- [165] R. Otero, A.L. Vázquez de Parga, J.M. Gallego, Electronic, structural and chemical effects of charge-transfer at organic/inorganic interfaces, *Surf Sci Rep* 72 (2017) 105–145. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2017.03.001>.
- [166] S.N. Banitaba, A. Ehrmann, Application of Electrospun Nanofibers for Fabrication of Versatile and Highly Efficient Electrochemical Devices: A Review, *Polymers (Basel)* 13 (2021) 1741. <https://doi.org/10.3390/polym13111741>.
- [167] E. Bittrich, J. Domke, D. Jehnichen, L. Bittrich, M. Malanin, A. Janke, P. Uhlmann, K.-J. Eichhorn, A. Papamichail, V. Stanishev, V. Darakchieva, M. Al-Hussein, M. Levichkova, T. Fritz, K. Walzer, Morphology of Thin Films of Aromatic Ellagic Acid and Its Hydrogen Bonding Interactions, *The Journal of Physical Chemistry C* 124 (2020) 16381–16390. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03082>.
- [168] P.W. Thulstrup, T. Thormann, J. Spanget-Larsen, H.C. Bisgaard, Interaction between Ellagic Acid and Calf Thymus DNA Studied with Flow Linear Dichroism UV–VIS Spectroscopy, *Biochem Biophys Res Commun* 265 (1999) 416–421. <https://doi.org/10.1006/bbrc.1999.1694>.
- [169] A. Khoukh, Apport de la RMN diffusionnelle à l'étude des systèmes polymères : extrémités de chaîne, contrôle des architectures et autoassemblage, Thèse de doctorat en Physico-chimie des polymères, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2014.

Apêndice

Apêndice

8.1 Resultados obtidos no Estágio no Exterior

Espectros de RMNs de ^1H e ^{13}C foram necessários para a identificação das moléculas sintetizadas durante as manipulações. O dispositivo utilizado foi o modelo de 400 MHz da Bruker, disponível no IPREM, operado pelo Dr. Abdelouahed Khoukh. As condições de análise em termos de temperatura e intervalo entre varreduras permaneceram constantes: 20 °C e 5 segundos. Por outro lado, os solventes e o número de varreduras variaram dependendo, respectivamente, da natureza do produto a ser analisado – orgânico ou não – e da precisão buscada. Assim, neste trabalho, os materiais foram analisados usando clorofórmio, acetona e dimetilsulfóxido (DMSO) como solventes. Na RMN de prótons, 64 varreduras foram fixadas durante a análise dos produtos finais contra 32 varreduras com relação aos outros espectros. A RMN de ^1H é usada para determinar a estrutura do produto e, assim, verificar sua pureza. O espectro de RMN de ^1H é baseado na detecção e análise de sinais de ressonância de prótons. Ele usa o próton como uma sonda para estudar a estrutura química e seu ambiente. Ele fornece informações sobre o número de prótons na molécula, seu ambiente químico e suas diferentes interações[169]. Enquanto o ^{13}C RMN é usado para estudar a conectividade entre átomos de carbono. Este método é menos sensível do que o ^1H RMN, porque o ^{13}C tem uma abundância natural menor.

A Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) é uma técnica pela qual a caracterização de uma ampla variedade de macromoléculas é possível. Durante a injeção, o polímero e o solvente móvel são acionados por uma bomba. Assim, sob o efeito da pressão, as macromoléculas passam pelas diferentes colunas cujos tamanhos são conhecidos. Os polímeros, portanto, viajam dependendo de seus volumes, de modo que em um cromatograma GPC, os primeiros picos representam as maiores moléculas. Assim, para a caracterização utilizando a técnica de GPC, o solvente usado no laboratório para eluição é o THF, entretanto, o utilizado para diluição da amostra é uma solução de THF contendo 20 gotas de tolueno, que é usada como um marcador para calibrar a máquina em uma base de amostra para amostra. Após as moléculas passarem sobre a resina, sua detecção depende do detector usado. Os detectores usados durante este estudo são o detector ultravioleta (UV), com base na absorção de luz UV dos grupos cromofóricos de PFs. As absorbâncias UV dos PFs e do tolueno são fortes a 254 nm, então utilizou-se esse comprimento de onda ao caracterizar os volumes de eluição.

Deste modo, os materiais utilizados neste trabalho, tanto para a síntese do comonomero C(5), quanto para os processos de copolimerização do C(5):Y6 e EA:Y6, através de espectros de RMN e GPC. Com o auxílio do responsável pelo equipamento, Dr. Abdelouahed Khoukh, foi possível identificar os sinais apresentados e relacioná-los com a estrutura do Y6, conforme ilustrado na Figura 47. Destaca-se que os picos localizados em 2,194 e 0,091 ppm são acetona e resíduos, respectivamente. Também foram realizadas análises utilizando GPC, uma vez que o Y6 é um dos materiais-chave para polimerizações. De acordo com a Figura 48, destaca-se o pico que existe em torno de 28,6 a 30,2 minutos no UV. Vale ressaltar que a identificação deste pico específico para o Y6 é importante para futuras identificações de copolímeros.

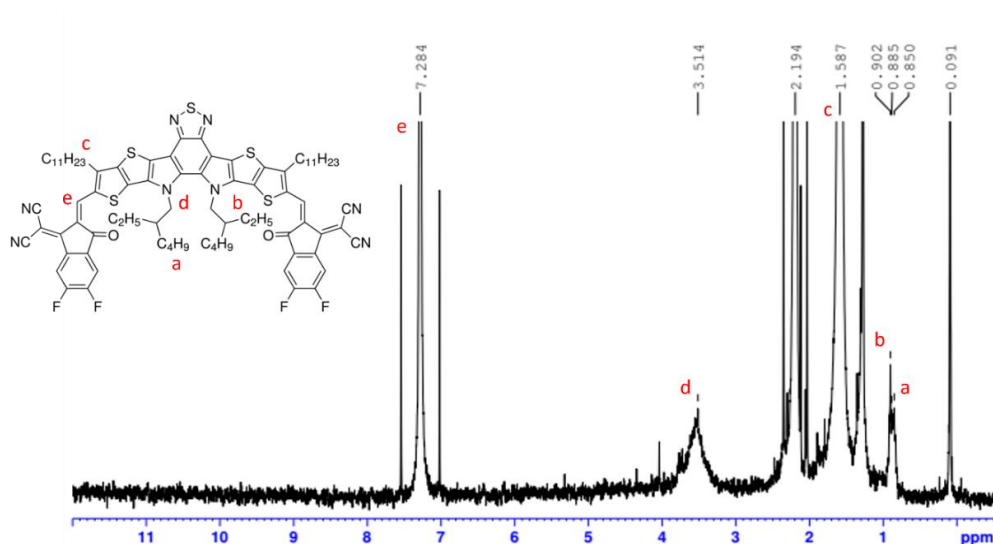


Figura 48. Espectros de ^1H RMN de Y6.

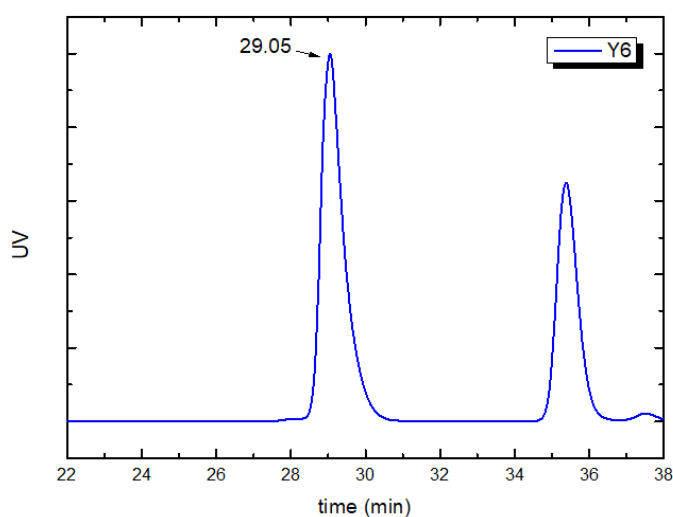


Figura 49. Espectros GPC de UV para Y6.

Considerando que este trabalho utilizou resultados obtidos de trabalhos anteriores do Dr. Roger Hiorns, foi necessário confirmar se o material disponível, correspondente ao comonômero C(3), para trabalhar era equivalente ao material principal para a síntese do comonômero desejado. Portanto, as medidas de RMN de ^1H e ^{13}C foram essenciais para iniciar o trabalho. Destaca-se que na Figura 49 os picos localizados em 2,18 e 1,58 ppm são resíduos de acetona e água, respectivamente. Além disso, através da Figura 50, é possível observar a estrutura da molécula fabricada no trabalho anterior do Dr. Roger no IPREM, que corresponde à molécula utilizada neste trabalho para sintetizar o comonômero desejado. Portanto, com base nestes resultados, foi possível iniciar o processo de síntese do comonômero 5,6,5',6'-tetra-hidroxi-1,1'-espirobisindano-3,3'-diona (C(5)) que havia sido proposto.

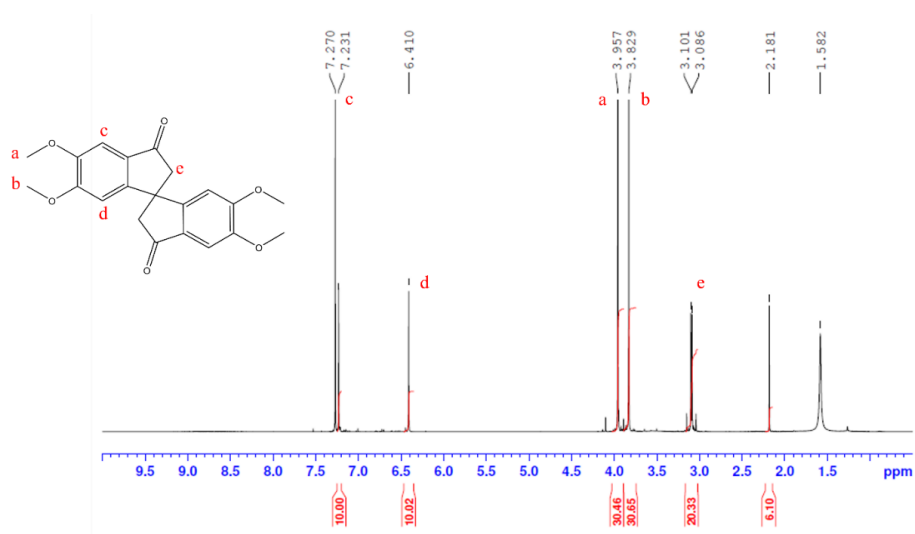


Figura 50. Espectro de RMN de ^1H do comonômero tetra-hidroxi C(3).

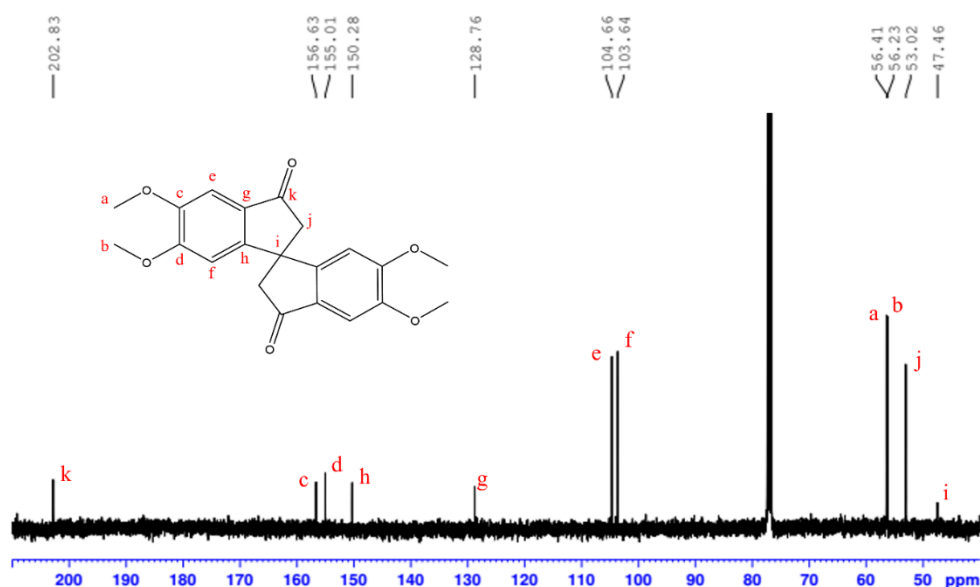


Figura 51. Espectro de RMN de ^{13}C do comonômero tetra-hidroxi C(3).

Após a realização da síntese para a obtenção do comonômero C(5), as mesmas caracterizações foram realizadas com o intuito de observar se esse processo foi realizado com sucesso. Assim, após filtração, recristalização e secagem, o espectro de GPC foi obtido, conforme a Figura 51, onde observa-se vários picos, provavelmente devido a alguma agregação das moléculas na coluna, no entanto, há um único pico principal em 32,39 min que está na área do tempo da coluna associado a moléculas pequenas.

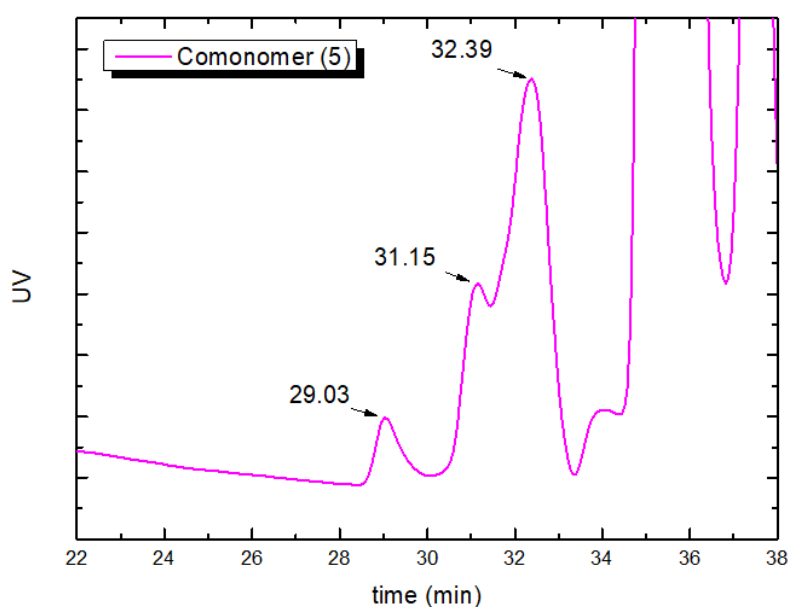


Figura 52. Espectros GPC de UV para comonômero (C5).

Por fim, em decorrência a uma pequena quantidade disponível do comonômero C(3) disponível, para reduzir o risco de perdê-lo nas primeiras sínteses, que muitas vezes podem ser testes de baixo rendimento para descobrir as melhores condições, utilizou-se do ácido elágico, que possui uma estrutura semelhante e estava disponível comercialmente. Assim, o ácido elágico tornou possível praticar o processo de polimerização e avançar nos estudos enquanto ganhava experiência com as técnicas, processos e caracterizações realizadas durante esse período. Da mesma forma que foi realizado para Y6, medições de RMN de ^1H e ^{13}C foram realizadas para ácido elágico, para verificar o material obtido comercialmente. Análises de GPC também foram realizadas, uma vez que a polimerização do ácido elágico com Y6 foi possível para praticar a polimerização inicial.

Conforme mostrado na Figura 52, é possível analisar os espectros de ^1H do ácido elágico, de modo que os picos foram relacionados à estrutura do material. O pico em 2,51 ppm é o pico característico do resíduo de água e o pico em 3,16 ppm provavelmente corresponde a um erro resultante da máquina. Através da Figura 53 é possível observar a estrutura da molécula obtida comercialmente correspondente à molécula a ser estudada neste trabalho. Os picos em 40 e 79,6 ppm são picos característicos do solvente (DMSO) e de resíduos respectivamente.

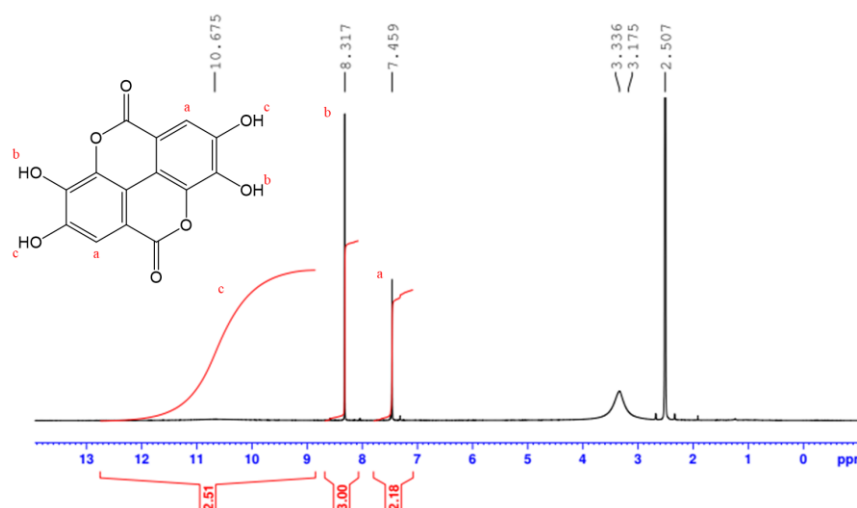


Figura 53. Espectro de RMN de ^1H do ácido elágico.

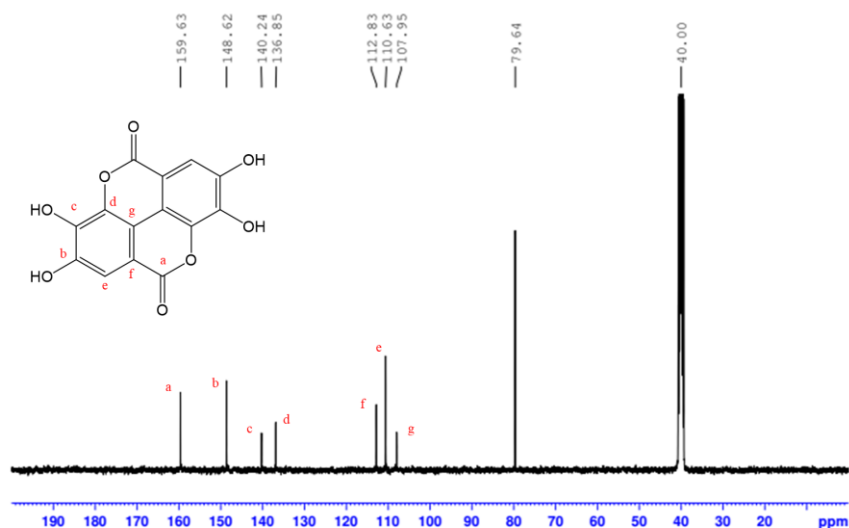


Figura 54. Espectro de RMN de ^{13}C do ácido elágico.

Pela Figura 54, é possível observar um pico correspondente ao ácido elágico em aproximadamente 31,8 a 32,6 min no UV. Os outros picos provavelmente resultam de agregados do ácido no THF. Assim como no Y6, identificar os picos dos materiais utilizados na polimerização é importante para verificar se o copolímero funcionou e quais mudanças ocorreram durante o processo.

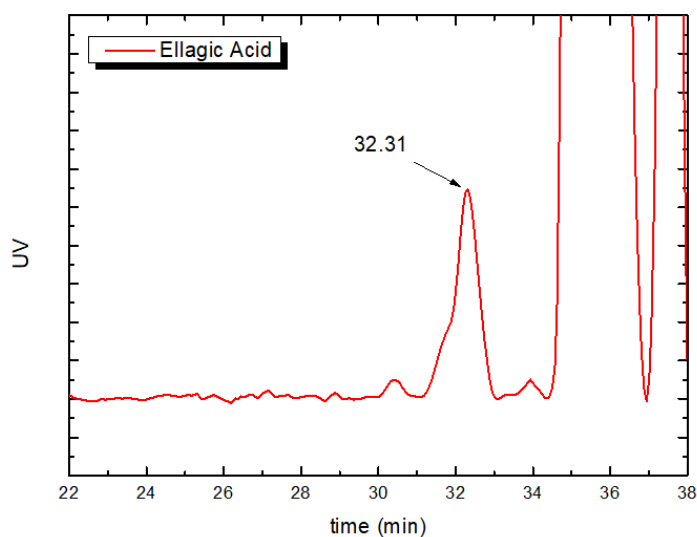


Figura 55. Espectros GPC de UV para ácido elágico.

Por fim, após os processos de copolimerização e a coleta dos produtos finais, foram realizadas novamente as caracterizações utilizando das técnicas de RMN e GPC. Entretanto, em decorrência de problemas técnicos, não foi possível obter os espectros de RMN para o copolímero C(5):Y6.

Conforme observado na Figura 55, o espectro RMN de EA:Y6 aponta a presença de hidrogênios aromáticos em espectros de RMN de ^1H de ambos os comonômeros (7,38, 6,85 e 6,68 ppm) constituindo o copolímero, juntamente com hidrogênios alifáticos em torno de 3,5 ppm. Curiosamente, há um sinal bastante amplo da maioria dos picos, o que tenderia a confirmar a formação de substâncias poliméricas ou oligoméricas, devido a pequenas alterações nos ambientes dos átomos que vão ao longo das cadeias. Já para os espectros de GPC (Fig. 56), observado na Figura 62, tem-se a formação do copolímero, onde analisa os cromatogramas da reação em próximo a 0 h, 24 h e 72 h. Próximo a $T = 0$, o pico para Y6 aparece em torno de 29,05 min. Ele então muda para tempos mais curtos conforme reage com o EA, movendo-se para 28 min após 72 horas. Isso indica a formação de oligômeros de baixo peso molecular. No entanto, há também uma formação constante de material de peso molecular extremamente alto, encontrado em torno de 22 min, com um peso molecular muito mais próximo de várias dezenas de milhares de g mol^{-1} .

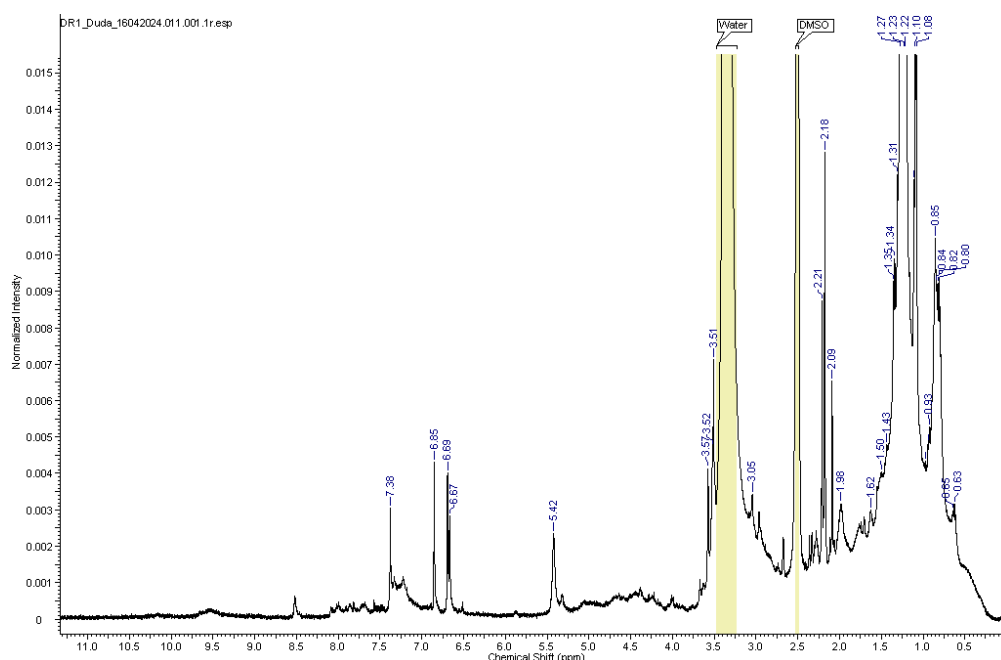


Figura 56. Espectros de RMN de ^1H do copolímero EA:Y6.

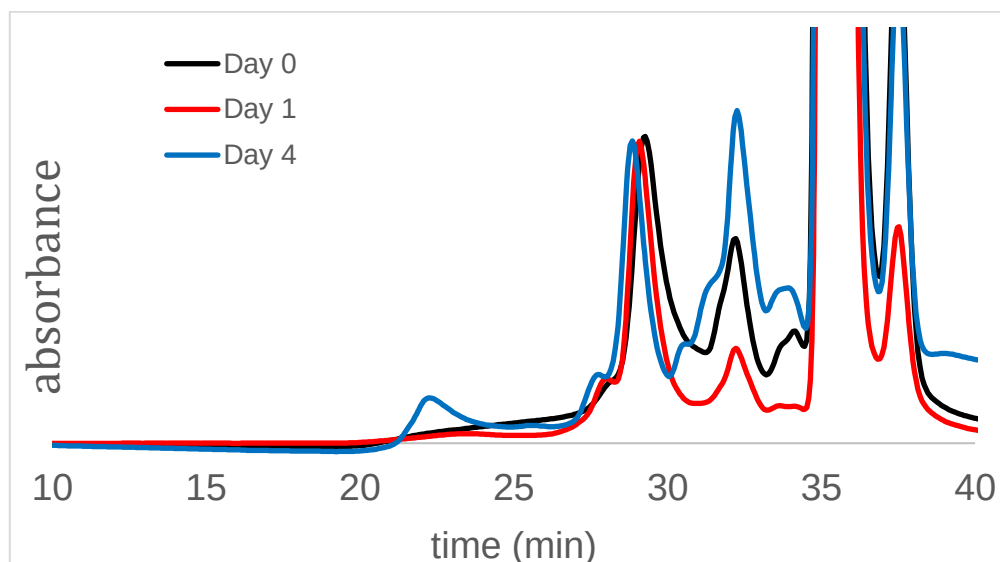


Figura 57. Espectro GPC do copolímero EA:Y6.

Já para os espectros de GPC do copolímero C(5):Y6, na Figura 58, é possível notar que o pico devido ao marcador, tolueno, diminui com o passar do tempo. Isso ocorre porque os espectros foram normalizados em relação ao Y6, para deixar mais clara a formação do copolímero no dia 1 e no dia 4. No dia 1, provavelmente tem-se a formação do copolímero com alto peso molecular, enquanto no dia 4, tem-se a formação de peso molecular muito alto, e talvez até mesmo uma formação de agregados. É relevante citar que os picos na região de 30 a 37 minutos cresceram, mas isso se deve à normalização dos picos em 29,5 min. Se normalizarmos em torno do pico para tolueno, tem-se que o pico de Y6 e o comonômero C(5) diminuiriam com o passar do tempo, e os picos do copolímero aumentariam em altura.

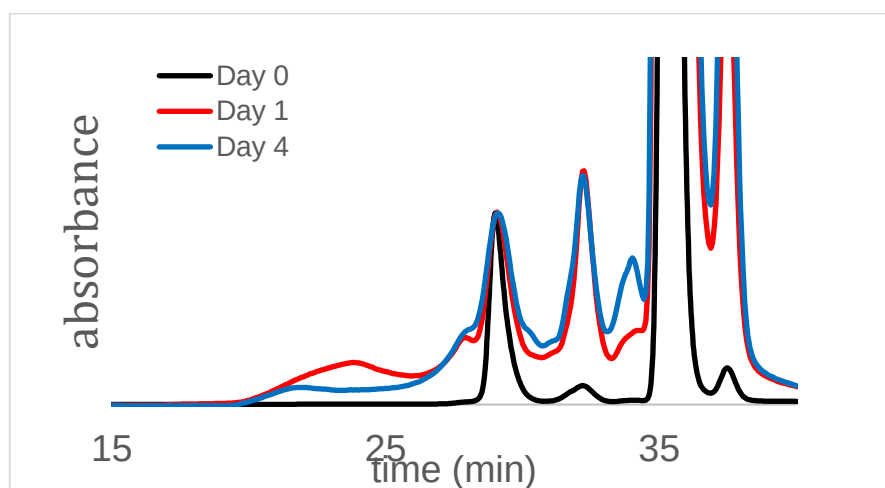


Figura 58. Espectro GPC do copolímero C(5):Y6.