

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)

LUIZ ANTONIO RIGA JUNIOR

**ESTUDO DA ANISOTROPIA ÓPTICA E ELÉTRICA DE FILMES FINOS
DERIVADOS DO POLITIOFENO**

PRESIDENTE PRUDENTE – SP

2024

LUIZ ANTONIO RIGA JUNIOR

**ESTUDO DA ANISOTROPIA ÓPTICA E ELÉTRICA DE FILMES FINOS
DERIVADOS DO POLITIOFENO**

Dissertação apresentada 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, área de concentração em Materiais Poliméricos, Cerâmicos Híbridos, e Nano Estruturais e Materiais Eletrônicos e Fotônicos.

Orientadora: Profa. Dra. Clarissa de Almeida Olivati

Co orientador: Prof. Dr. Augusto Batagin Neto

PRESIDENTE PRUDENTE

2024

R565e Riga Junior, Luiz Antonio
Estudo da anisotropia óptica e elétrica de filmes finos derivados do politiofeno / Luiz Antonio Riga Junior. -- Presidente Prudente, 2024
77 f.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente
Orientadora: Clarissa de Almeida Olivati
Coorientador: Augusto Batagin Neto

1. Politiofenos. 2. Anisotropia. 3. Filmes finos Propriedades
elétricas. 4. Filmes finos Propriedades ópticas. 5. Fotocondutividade.
I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LUIZ ANTONIO RIGA JUNIOR, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 26 dias do mês de fevereiro do ano de 2024, às 14:30 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de LUIZ ANTONIO RIGA JUNIOR, intitulada **Estudo da Anisotropia Óptica e Elétrica em Filmes Finos Derivados do Politiofeno**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Profa. Dra. CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciência e Tecnologia - Unesp/ Câmpus de Presidente Prudente, Prof. Dr. CRISTIANO FRANCISCO WOELLNER (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Universidade Federal do Paraná, Prof. Dr. NERI ALVES (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia - Unesp/Câmpus de Presidente Prudente. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o 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
CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI
Data: 26/02/2024 18:24:53-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente aos meus pais Luiz e Célia, por todo o apoio, incentivo e pela dedicação em sempre garantirem que eu pudesse trilhar o caminho da ciência.

À minha irmã Beatriz e ao meu cunhado Vinícius, por serem meus exemplos na vida e na pesquisa.

Às minhas irmãs Vitória, Leila e meu cunhado Rafael por fazerem parte do meu crescimento e por me incentivarem a sempre buscar o melhor.

À minha orientadora, professora Clarissa, por todos os aprendizados ao longo dos anos, na docência e na orientação. Ao meu coorientador, professor Augusto Batagin, por toda a paciência e ajuda indispensável em todas as etapas do trabalho.

Aos meus amigos do LOFF, por toda a ajuda e discussão de resultados, mas principalmente pelos momentos de descontração e companheirismo.

Aos membros da banca, pela disponibilidade e prontidão.

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

Aos órgãos de fomento CNPq, CAPES, LNLS-CNPq, INEO 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.

“Não a nós, Senhor, não a nós, mas ao Vosso nome dai glória”

- Sl. 113 (115 Heb.) v. 9

RIGA JUNIOR, L. A. **Estudo da anisotropia óptica e elétrica de filmes finos derivados do politiofeno**. 2024. 77f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2024.

RESUMO

Os Politiofenos são polímeros semicondutores amplamente estudados e aplicados em diversos tipos de dispositivos. Na literatura, podem ser encontrados trabalhos que tratam de caracterizações referentes a anisotropia de politiofenos e que no entanto não abordam filmes finos produzidos através da técnica de Langmuir-Schaefer (LS). Este trabalho visou o estudo da anisotropia em filmes finos de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e poli(3-octiltiofeno) (P3OT), confeccionados por LS com alteração no ângulo de deposição utilizado. Os resultados obtidos aparentam indicar boa organização estrutural para os filmes LS de P3HT e P3OT, este indicando a formação de filmes com maior anisotropia óptica bem como anisotropia elétrica mais acentuada em comparação com os filmes LS de P3HT. Para as deposições realizadas, a que obteve melhores resultados de fotocorrente foram para o filme de P3OT depositado com orientação do eletrodo interdigitado ortogonal às barreiras móveis da cuba de Langmuir, indicando uma clara relação entre a orientação de deposição e a intensidade de respostas elétricas dos filmes. Além disso, foram obtidos diferentes resultados de fotocondutividade para faixas de comprometimento de onda distintas, indicando a possibilidade da existência de mecanismos diferenciados de fotoexcitação que dependem do comprimento de onda da luz incidente nos filmes LS de P3OT. Os dados experimentais obtidos possuem grande potencial para a investigação dos mecanismos envolvidos na geração e transporte de carga para filmes LS de politiofenos, que pode culminar no aperfeiçoamento das técnicas de deposição mais adequadas para cada material.

Palavras-chave: Politiofenos; Anisotropia; Filmes de Langmuir-Schaefer; Fotocondutividade

ABSTRACT

Polythiophenes are semiconductor polymers widely studied and applied in different types of devices. In the literature, researches can be found that deal with characterizations relating to the anisotropy of polythiophenes which, however, do not address thin films produced using the Langmuir-Schaefer (LS) technique. This work aimed to study the anisotropy in thin films of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and poly(3-Octylthiophene) (P3OT), made by LS with changes in the deposition angle used. The results obtained appear to indicate good structural organization for the P3HT and P3OT LS films, which indicates the formation of films with greater optical anisotropy as well as more pronounced electrical anisotropy compared to the P3HT LS films. For the depositions carried out, the one that obtained the best photocurrent results were for the P3OT film deposited with the orientation of the interdigitated electrode orthogonal to the mobile barriers of the Langmuir trough, indicating a clear relationship between the deposition orientation and the intensity of electric responses from the films. Furthermore, different photoconductivity results were obtained for different wavelength ranges, indicating the possibility of the existence of different photoexcitation mechanisms that depend on the wavelength of the light incident on the P3OT LS films. The experimental data obtained has great potential for investigating the mechanisms involved in charge generation and transport for polythiophene LS films, which can culminate in the improvement of the most suitable deposition techniques for each material.

Keywords: Polythiophenes; Anisotropy; Langmuir-Schaefer films; Photoconductivity

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da estrutura química de um P3AT.....	12
Figura 2: Representação de uma Isoterma para o ácido esteárico.....	15
Figura 3: Representação esquemática de deposição por Langmuir-Schaefer.....	16
Figura 4: Representação esquemática das direções de transporte de portadores de carga.....	17
Figura 5: Representação estrutural química do a) P3HT e b) P3OT.....	18
Figura 6: Representação do eletrodo interdigitado de ouro.....	19
Figura 7: Eletrodo interdigitado (Au) utilizado.....	20
Figura 8: Representação da cuba de Langmuir.....	21
Figura 9: Representação esquemática da orientação das deposições a) paralela e b) ortogonal para os eletrodos interdigitados.....	23
Figura 10: Espectrofotômetro Cary 100 UV-Vis.....	25
Figura 11: Polarizador do tipo Glan Thompson Polarizer (modelo PTH-SMP) empregado nas medidas de anisotropia óptica por meio de absorção UV-Vis.....	26
Figura 12: Fonte de tensão Keithley modelo 238.....	27
Figura 13: Fonte de tensão Keysight e simulador solar Oriel VERASOL.....	29
Figura 14. Ilustração de uma caixa de simulação típica empregada na simulação dos sistemas via MD com campo clássico (OPLS-AA).....	30
Figura 15. Ilustração do diedral entre quatro átomos.....	31
Figura 16: Isotermas de pressão de superfície para os filmes Langmuir do a) P3HT e b) P3OT.....	32
Figura 17: Vista da monocamada dos filmes de a) P3HT e b) P3OT.....	33
Figura 18: Imagens de microscopia óptica para os filmes LS de 25 camadas de P3HT....	34
Figura 19: Imagens de microscopia óptica para os filmes LS de 25 camadas de P3OT...	34
Figura 20: Imagens AFM para os filmes finos LS de a) P3HT e b) P3OT.....	35
Figura 21: Espectro de absorção óptica UV-Visível para a solução de P3HT.....	36
Figura 22: Espectro de absorção óptica UV-Visível para a solução de P3OT.....	37
Figura 23: Espectros de absorção óptica UV-Visível para os filmes LS do P3HT com diferentes número de camadas.....	38
Figura 24: Espectros de absorção óptica UV-Visível para os filmes LS do P3OT com diferentes número de camadas.....	39
Figura 25: Curvas de Absorbância por número de camadas para os filmes LS de a) P3HT e b) P3OT.....	40
Figura 26: Espectro de absorção polarizada UV-Visível para o filme LS de P3HT com 25 camadas.....	41
Figura 27: Espectro de absorção polarizada UV-Visível para o filme LS de P3OT com 25 camadas.....	42
Figura 28: Curvas de Corrente versus Tensão para os filmes LS do P3HT a) Paralelo e b) Ortogonal, respectivamente, antes e depois das medidas de fotocondutividade....	44
Figura 29: Curvas de Corrente versus Tensão para os filmes LS do P3OT a) Paralelo e	

b) Ortogonal, respectivamente, antes e depois das medidas de fotocondutividade.....	45
Figura 30: Curvas de Corrente versus Tensão para o P3OT Paralelo, antes e depois das medidas de fotocondutividade, para cada faixa de comprimento de onda.....	48
Figura 31: Curvas de Corrente versus Tensão para o P3OT Ortogonal, antes e depois das medidas de fotocondutividade, para cada faixa de comprimento de onda.....	50
Figura 32: Curvas de Corrente versus tempo para o filme Ls do P3HT Paralelo e Ortogonal.....	51
Figura 33: Curvas de Corrente versus tempo para o filme LS do P3OT Paralelo e Ortogonal.....	52
Figura 34: Curvas de Corrente versus tempo para o filme LS de P3OT Paralelo para cada faixa de comprimento de onda.....	53
Figura 35: Curvas de Corrente versus tempo para o filme LS de P3OT Ortogonal para cada faixa de comprimento de onda.....	54
Figura 36: Fitting da fotocorrente para os filmes de P3HT Par e Ort.....	56
Figura 37: Fitting da fotocorrente para os filmes de P3OT Par e Ort.....	56
Figura 38: Valores de amplitude de corrente obtidos através do fitting das fotocorrentes dos filmes de P3HT e P3OT para deposições Par e Ort.....	57
Figura 39: Parâmetros de constante de tempo obtidos através do fitting das curvas de fotocorrente por modelo de tripla-exponencial.....	60
Figura 40: Valores de amplitude de corrente e constantes de tempo obtidos através do fitting das curvas de fotocorrente para os filmes Par e Ort de P3OT variando-se o comprimento de onda.....	62
Figura 41: Snapshots da conformação da cadeia polimérica (decâmero) durante a simulação via MD.....	64
Figura 42: Snapshots do início da simulação via MD.....	66
Figura 43: Distribuição radial de pares considerando: a) carbono terminal da cadeia lateral (grifado em verde) e átomos de oxigênio da água e atmosfera; a) enxofre da cadeia central (grifado em amarelo) e átomos de oxigênio da água e atmosfera.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Condutividade elétrica do P3HT e P3OT em filmes LS Paralelos e Ortogonais, antes e depois da exposição à luz.....	46
Tabela 2: Resistência elétrica do P3HT e P3OT em filmes LS Paralelos e Ortogonais, antes e depois da exposição à luz.....	46

LISTA DE ABREVIATURAS

P3AT - Polialquiltiofeno
P3HT - Poli(3-hexiltiofeno)
P3OT - Poli(3-octiltiofeno)
LB - Langmuir-Blodgett
LS - Langmuir-Schaefer
IDE - <i>Interdigitated Electrode</i>
LMF - Laboratório de microfabricação e Filmes Finos
LNNano - Laboratório Nacional de Nanotecnologia
CNPEM - Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
AFM - <i>Atomic Force Microscopy</i>
MD - <i>Molecular Dynamics</i>
OPLS-AA - <i>Optimized Potential for Liquid Simulations - all atoms</i>
LAMMPS - <i>Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator</i>
LigParGen - <i>Parameter Generator for Organic Ligands</i>
RMS - <i>Root Mean Square</i>
A - Absorção com polarização paralela à orientação das barreiras da cuba de Langmuir
A_⊥ - Absorção com polarização ortogonal à orientação das barreiras da cuba de Langmuir
Par - Orientação de deposição paralela relativa às barreiras da cuba de Langmuir
Ort - Orientação de deposição ortogonal relativa às barreiras da cuba de Langmuir
EDPGP - <i>Environment Dependant Photo-gating Process</i>
PCP - <i>Photo-conducting Process</i>
IPGP - <i>Intrinsic Photo-gating Process</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
1.1. Semicondutores orgânicos.....	10
1.2. Derivados de politiofenos.....	11
1.3. Filmes de Langmuir.....	12
1.4. Anisotropia de polímeros semicondutores.....	16
2. OBJETIVOS.....	17
2.1. Objetivo geral.....	17
2.2. Objetivos específicos.....	17
3. METODOLOGIA.....	18
3.1. Materiais.....	18
3.2. Substrato sólido.....	19
3.3. Fabricação dos filmes de Langmuir.....	20
3.4. Técnicas de caracterização.....	23
3.4.1. Microscopia de força atômica e Microscopia óptica.....	23
3.4.2. Espectro de absorção UV-Vis.....	24
3.4.3. Caracterização elétrica em corrente contínua: curvas I vs. V.....	26
3.4.4. Medidas de fotocondutividade: curvas I _{xt}	28
3.5. Modelagem computacional.....	29
4. RESULTADOS.....	32
4.1 Filmes Langmuir.....	32
4.2. Filmes de Langmuir-Schaefer.....	33
4.3. Microscopia óptica e Microscopia de Força Atômica.....	34
4.4. Espectroscopia de absorção óptica UV-visível.....	36
4.5. Caracterização elétrica em corrente contínua.....	43
Tabela 1: Condutividade elétrica do P3HT e P3OT em filmes LS Paralelos e Ortogonais, antes e depois da exposição à luz.....	46
Tabela 2: Resistência elétrica do P3HT e P3OT em filmes LS Paralelos e Ortogonais, antes e depois da exposição à luz.....	46
4.6. Fotocondutividade.....	50
4.6.1. Análise teórica das curvas de fotocondutividade.....	55
4.7. Modelagem molecular.....	64
5. CONCLUSÕES.....	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

1. INTRODUÇÃO

Esta dissertação se encontra dividida da seguinte forma: inicialmente é apresentada uma breve introdução acerca das principais características dos polímeros conjugados e de filmes obtidos por meio da técnica de Langmuir; em seguida discute-se os objetivos do trabalho e a metodologia empregada. Na seção 4 são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos de cada técnica de caracterização e dados de modelagem, sendo, por fim apresentadas as conclusões preliminares obtidas até o presente momento e perspectivas futuras associadas ao desenvolvimento da dissertação.

1.1. Semicondutores orgânicos

Os polímeros condutores foram inicialmente relatados em meados da década de 70, com os cientistas Shirakawa, McDiarmid e Heeger ao produzirem o primeiro “metal orgânico”, aumentando a condutividade elétrica do poliacetileno em 10 ordens de grandeza por meio do processo denominado “dopagem” (HEEGER, 2001). O processo de dopagem consiste na oxidação/redução da cadeia polimérica, que ocorre devido à ação dos materiais dopantes (aceitadores ou doadores de elétrons) na estrutura do polímero.

Alguns polímeros condutores tais como o polipirrol, politiofeno, polifurano, polianilina e o poli(p-fenileno), apresentam propriedades ópticas e elétricas diferenciadas, que se devem principalmente às suas ligações conjugadas alternadas na cadeia principal. Dentre os polímeros condutores, o politiofeno destaca-se pela sua versatilidade de síntese e funcionalidade das cadeias laterais, o que permite alterar de forma relativamente simples as propriedades do material (HEEGER, 2001).

As propriedades dos polímeros conjugados, são originadas, sobretudo, devido à deslocalização dos elétrons promovida pela conjugação da cadeia, e são as principais responsáveis pelas diversas aplicações destes polímeros. As propriedades eletrônicas, singulares a estes materiais, advém do fato de existir ao longo da cadeia linear a alternância de ligações simples e duplas (HEEGER, 2001). Essas ligações devido à hibridização sp^2 (combinação de um orbital s com dois orbitais p) acabam por gerar uma configuração eletrônica à molécula (HEEGER, 2001). Além disso, devido à dimerização do sistema (instabilidade de Peierls) gera uma região proibida (*gap*) exatamente no nível de Fermi da distribuição eletrônica. Na hibridização ocorrem 3 ligações sigma – σ , e quando aproximamos

outro átomo com hibridização *sp*², ocorre uma sobreposição frontalmente dos orbitais σ e lateralmente dos orbitais π (HEEGER, 2001). As propriedades eletrônicas dos polímeros são baseadas na ligação π , onde os elétrons estão deslocalizados (ligados fracamente a um orbital molecular que se estende ao longo de vários átomos adjacentes dentro dos orbitais dos átomos), enquanto na ligação σ , os elétrons estão localizados (ligados fortemente ao orbital molecular) (HUMMEL, 2011). Na conjugação, os elétrons nos orbitais π possuem maior mobilidade que os elétrons nos orbitais σ , e o sistema de elétrons nos orbitais π possuem todas as características eletrônicas essenciais de materiais orgânicos que são a absorção e emissão de luz e a geração de portadores de carga e transporte (HUMMEL, 2011).

Há mais de 30 anos os polímeros conjugados foram vislumbrados como novos materiais que, futuramente, iriam compor a base da próxima geração de dispositivos ópticos e eletrônicos. O desenvolvimento destes dispositivos eletrônicos baseados em polímeros condutores além da forte presença nas pesquisas acadêmicas contribuiu de maneira importante para o rápido crescimento da nova indústria eletrônica (FORREST, 2004).

Estes materiais são utilizados para diversas aplicações que vão desde sensores até células fotovoltaicas orgânicas. Para a fabricação destes dispositivos, os polímeros conjugados são depositados/transferidos para diversos tipos de substratos na forma de filmes finos, entre elas estão as técnicas de espalhamento simples (casting e spin-coating) e técnicas que permitem a formação de filmes ultrafinos (Layer-by-layer, Langmuir-Blodgett e Langmuir-Schaefer). Dentre estas técnicas, a de Langmuir-Blodgett permite a fabricação de filmes ultrafinos muito bem organizados.

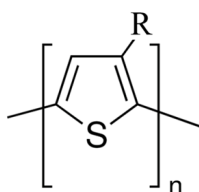
1.2. Derivados de politiofenos

Com o avanço das técnicas de síntese de polímeros, logo após a descoberta da alta condutividade obtida com a dopagem do poliacetileno, os politiofenos foram obtidos quimicamente, pela primeira vez no começo dos anos 80 (LIN; DUDEK, 1980). Os politiofenos, além de possuírem boa estabilidade, podem ser facilmente processados para aplicação nos mais variados tipos de dispositivos, tais como sensores, transistores e células solares.

Por se tratar de um polímero conjugado, os politiofenos apresentam forte interação π -stacking entre seus anéis aromáticos, o que acarreta em uma baixa solubilidade. Ao serem

anexadas cadeias laterais substituintes à cadeia principal dos politiofenos, promove-se um aumento da solubilidade destes materiais (REYNOLDS; THOMPSON; SKOTHEIM, 2019). O primeiro poli(3-alkiltiofeno) (P3AT) foi sintetizado em 1985, obtendo-se um material solúvel, dotado de regiorregularidades variando entre 50 e 80%.

Figura 1: Representação da estrutura química de um P3AT.



Fonte: Autoria própria.

Por não possuir uma molécula de estrutura simétrica, a orientação com a qual os anéis tiofênicos conectam entre si no *backbone* do polímero ocasiona a existência de materiais com regiorregularidade variante, culminando assim na existência de inúmeras possibilidades de isômeros (SILVA, 2014).

Polímeros regioirregulares apresentam estruturas que causam torções mais acentuadas nos anéis de tiofeno, o que ocasiona na perda de conjugação dos polímeros, aumentando assim o seu *bandgap*. Em contrapartida, os P3ATs regiorregularidades apresentam torção mínima, e consequentemente melhor conjugação e melhor condutividade.

1.3. Filmes de Langmuir

O conceito do estudo de filmes finos principiou-se com a observação da formação de um filme fino de óleo quando o mesmo era espalhado sobre a superfície da água. Tal observação foi documentada primeiramente por Benjamin Franklin no século XVIII, e a espessura do filme foi estimada em cerca de 100 moléculas (FRANKLIN, 1835). No século que se seguiu, ficou a cargo de Lord Rayleigh a continuidade dos estudos na área, onde acabou por concluir que, ao forçar a expansão de um filme, este se organizava de forma a ser composto por uma monocamada, apresentando uma espessura monomolecular ao se atingir o máximo possível de expansão de dado filme (RAYLEIGH, 1890).

Atribui-se à Agnes Pockels, que se responsabilizou por estudar o comportamento de filmes finos ao serem contidos por barreiras móveis, a primeira medição direta da área molecular (ROBERTS, 1984). Valendo-se de tal estudo, Lord Rayleigh pôde então determinar a espessura de um filme fino de óleo, espalhado sobre a água (RAYLEIGH, 1917). Nesta mesma década, aos poucos surgiram estudos que tinham por objetivo o aprofundar no entendimento dos fenômenos relacionados ao espalhamento de filmes finos, cuja formação ocorria como monocamada espalhada na interface água-ar. Um pioneiro da área foi Irving Langmuir, que desenvolveu a teoria a respeito de filmes adsorvidos. O mesmo equipamento utilizado por Pockels anteriormente, foi mostrado por Langmuir como capaz de também ser utilizado para elucidar o tamanho e formato das moléculas estudadas, assim como sua orientação na interface água-ar (ROBERTS, 1984).

Em uma parceria entre Langmuir e Katharine Blodgett, ambos desenvolveram uma técnica metodológica que podia promover a transferência de filmes finos de ácidos graxos em interface aquosa, para um substrato sólido, que para tanto, precisava ser imerso e emerso realizando o contato entre filme fino e substrato, com a subsequente adsorção dos ácidos graxos neste. Foi assim possível a confecção de filmes finos compostos por multicamadas, filmes estes que seriam posteriormente denominados Filmes de Langmuir (ZASADZINSKI et al., 1994).

Os filmes fabricados através da técnica de Langmuir, se formam na interface água-ar, em um equipamento conhecido como cuba de Langmuir, um aparato derivado do equipamento que havia sido utilizado previamente por Pockels. O material a ser estudado, em forma de solução, é espalhado cuidadosamente sobre a superfície da água contida na cuba, de modo a não romper a tensão superficial. O material é então comprimido por barreiras que possuem mobilidade em relação à própria cuba, o que proporciona a aplicação de tensão às moléculas de tal material.

A compressão da cuba força a aproximação gradativa das moléculas dispersas sobre a subfase aquosa, até que comece a haver interação entre elas. Mantendo-se as condições de temperatura constante ao longo do processo, este então se caracteriza como uma isoterma de pressão superficial.

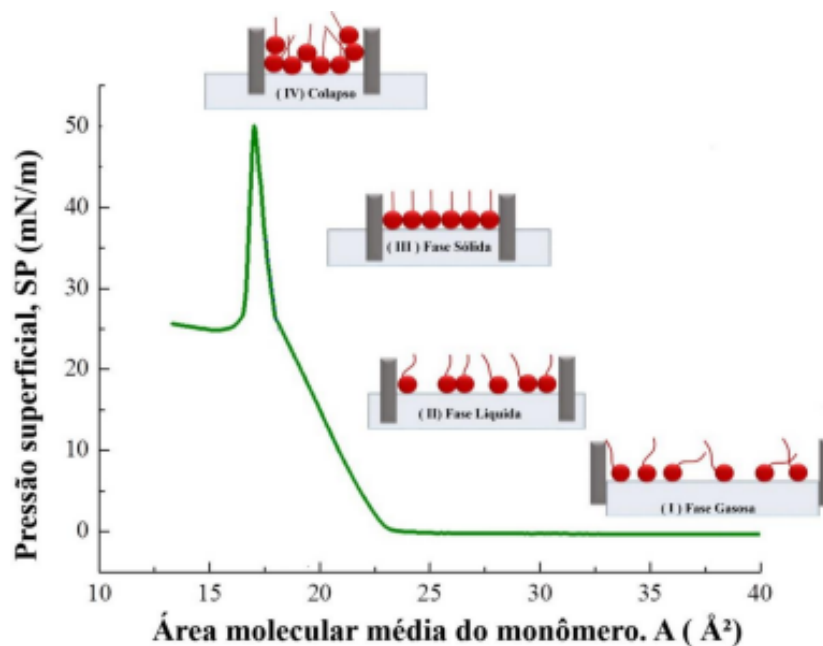
Idealmente, podem ser identificadas três fases distintas ao longo do período de compressão das barreiras da cuba de Langmuir (BLINOV, 1988; OLIVEIRA; SILVA; OLIVATI, 2018):

1. Fase gasosa: esta fase ocorre no início da compressão, no momento em que não existe nenhuma interação considerável entre as moléculas e estas apresentam-se de maneira dispersa e desorganizada sobre a subfase;
2. Fase líquida: Com o progresso da compressão, as moléculas continuam se aproximando, apresentando interações fracas umas com as outras, isto então provoca o início do ordenamento molecular sobre a subfase aquosa;
3. Fase sólida (condensada): Com a compressão, as moléculas são condensadas, passando a apresentar maior grau de interação, culminando em um maior grau de ordenação. Forma-se assim um filme que possui espessura monomolecular na subfase.

É na fase condensada que as moléculas apresentam-se compactadas ao máximo. Caso a compressão continue, ocorre então a “quebra” da monocamada de modo que as moléculas perdem seu grau de ordenação, resultando em um filme multicamadas com espessura irregular (TREDGOLD, 1987).

Para realizar a determinação das fases, pode-se utilizar do estudo das isotermas de pressão superficial dos materiais. Uma representação esquemática para a isoterma de pressão superficial do ácido esteárico é trazida na Figura 2. O ácido esteárico é usado como modelo ao se executar uma isoterma, pois suas características anfífilas proporcionam uma notável diferenciação entre as fases da isoterma. No entanto, estudos aprofundados de materiais específicos revelam isotermas com perfis diversos (HARKINS; BOYD, 1940), que dependem das estruturas químicas dos materiais em questão, de sua organização na monocamada, da temperatura e demais condições que podem vir a influenciar durante o processo de compressão na cuba de Langmuir.

Figura 2: Representação de uma Isoterma para o ácido esteárico.

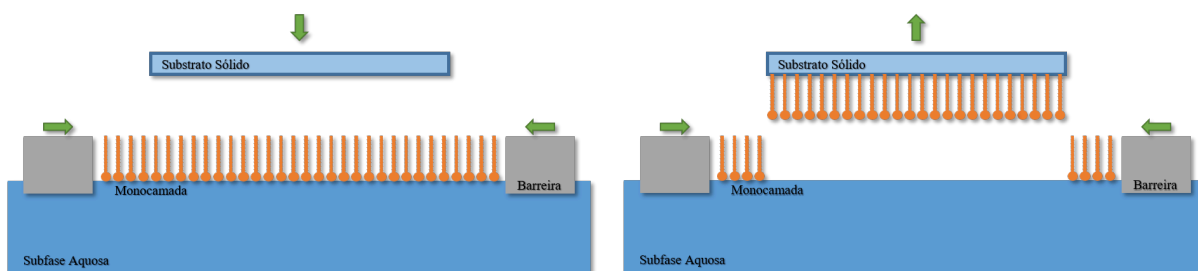


Fonte: Adaptado de (OLIVEIRA; SILVA; OLIVATI, 2018).

Para se efetuar a deposição do filme no substrato, geralmente opta-se por manter a monocamada do material em sua fase sólida (condensada). Nesse estágio as moléculas se encontram em seu maior nível de organização, possuindo menor distância entre si e formando a monocamada do filme. Esta, por sua vez, é depositada ao ser adsorta à superfície do substrato sólido, quando o mesmo entra em contato com as moléculas na superfície da água.

Quando a deposição se dá com o substrato na posição vertical, a técnica empregada recebe o nome de Langmuir-Blodgett (LB). Já quando o substrato entra em contato com a monocamada na posição horizontal, a técnica é nomeada Langmuir-Schaefer (LS). A Figura 3 traz a representação esquemática da deposição de uma camada de filme, realizada através da técnica LS.

Figura 3: Representação esquemática de deposição por Langmuir-Schaefer.



Fonte: Autoria própria.

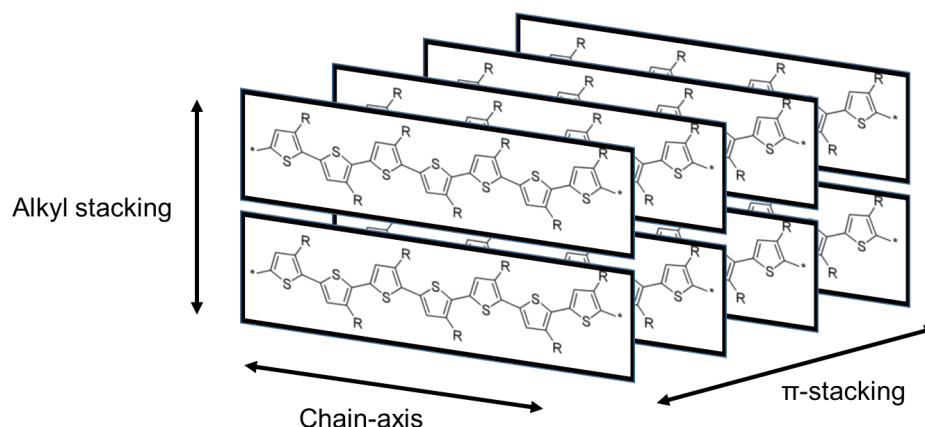
1.4. Anisotropia de polímeros semicondutores

A anisotropia é uma propriedade estrutural que se caracteriza pela não uniformidade de resposta de um material à estímulos direcionais. Em materiais anisotrópicos, ao se realizar medições em eixos diferentes, são obtidos resultados distintos, seja para estímulos mecânicos, elétricos, térmicos, ópticos, entre outros.

Com o desenvolvimento dos estudos de caracterização em polímeros semicondutores, logo se fez evidente que muitos apresentavam características anisotrópicas. Para o caso específico dos politiofenos, já é sabido que tais materiais demonstram diferentes resultados para transporte de carga, havendo maior mobilidade de portadores ao longo do *backbone* da cadeia polimérica com a possibilidade de *hopping* inter-cadeia na direção π -stacking ou mesmo quando tais portadores chegam ao fim ou dobra de uma cadeia polimérica (PATEL; CHABINYC, 2017).

A Figura 4 traz uma representação das direções possíveis de transporte de carga que apresentam mobilidade de portadores diferentes, uma vez que para tal transporte, mecanismos distintos devem ocorrer.

Figura 4: Representação esquemática das direções de transporte de portadores de carga.



Fonte: Autoria própria.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral a fabricação e caracterização de filmes finos, de derivados do politiofeno (P3HT e P3OT), produzidos através da técnica de Langmuir-Schaefer. Contemplando a investigação das características ópticas dos filmes através de medidas de absorção UV-Visível, curvas isotermas aferidas em cuba de Langmuir, caracterização da anisotropia elétrica para diferentes orientações de deposição, acrescidas de um estudo teórico da dinâmica molecular dos filmes finos em questão, através da aplicação de algumas técnicas de modelagem computacional.

2.2. Objetivos específicos

São objetivos específicos do presente trabalho:

- Fabricação de filmes: O domínio das técnicas de preparação dos filmes finos é de fundamental importância. A técnica para a preparação dos filmes utilizada foi a de Langmuir-Schaefer (LS), variando-se o ângulo de deposição em relação à orientação dos dígitos no interdigitado, permitindo o controle de parâmetros referentes à qualidade dos filmes tais como: espessura e morfologia.
- Caracterização óptica: Os filmes obtidos a partir da técnica LS foram caracterizados por medidas espectroscópicas, como microscopia de força atômica (AFM), microscopia óptica e espectrofotometria de absorção óptica na região UV-visível.

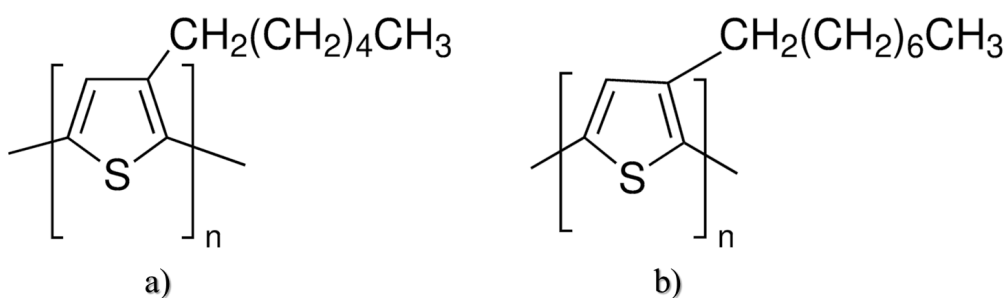
- Caracterização elétrica: Os filmes obtidos foram caracterizados por medidas elétricas, como a obtenção das curvas de I (corrente) *versus* V (tensão), bem como curvas de fotocondutividade de I (corrente) *versus* t (tempo).
- Análise dos resultados experimentais: O estudo primário dos resultados experimentais é fundamental para começar a entender a organização dos filmes. A partir da análise dos espectros foi possível a obtenção da complexidade de organização dos filmes, variando em suas deposições a quantidade de camadas. A partir dos resultados obtidos, pôde-se fazer associações entre a literatura e os resultados práticos obtidos.
- Estudos de modelagem molecular foram realizados no sentido de se avaliar dados associados à interação de cadeias de politiofeno e auxiliar a interpretação dos resultados experimentais.

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais

Os materiais utilizados são derivados alquilados do politiofeno, especificamente, poli(3-hexiltiofeno), e poli(3-octiltiofeno), abreviados neste trabalho por P3HT, P3OT, respectivamente. Os materiais foram obtidos comercialmente através da Sigma-Aldrich.

Figura 5: Representação estrutural química do a) P3HT e b) P3OT.



Fonte: (SIGMA ALDRICH, 2023)

Para a confecção dos filmes através da técnica LS, é necessário a preparação por meio de solução. O solvente escolhido foi o clorofórmio, um solvente volátil, enquanto que os solutos utilizados foram o P3HT e P3OT. As soluções foram preparadas com concentração de

0,2 mg/mL.

3.2. Substrato sólido

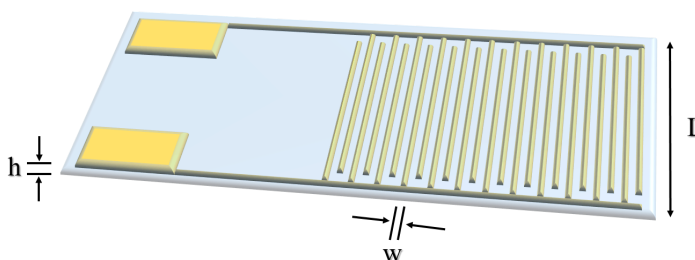
Os substratos sólidos utilizados no trabalho, foram lâminas de vidro (BK7) e lâminas de vidro com eletrodos interdigitados de ouro litografados em sua superfície (Interdigitated Electrodes ou IDE/Au).

As lâminas de vidro foram escolhidas para a realização do crescimento dos filmes e estudá-los por meio de caracterização óptica e morfológica. Já os vidros com eletrodos interdigitados de ouro foram utilizados para as medidas de caracterização elétrica em corrente contínua dos filmes, bem como as medidas de fotocondutividade.

Os substratos interdigitados (IDE) de ouro foram fabricados pelo Laboratório de Microfabricação e Filmes finos (LMF) pertencente ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). O IDE conta com 50 dígitos (N), todos com dimensões de 100 μm de largura (w), 8 mm de comprimento (L) e 110 nm de altura (h).

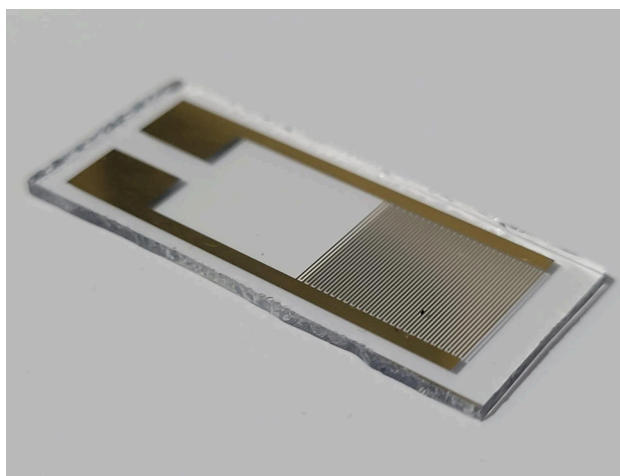
A representação de um interdigitado de ouro contendo $N = 24$ dígitos pode ser vista na Figura 6, enquanto que uma fotografia de um IDE de $N = 50$ dígitos idêntico ao utilizado no trabalho está apresentada na Figura 7, ambas abaixo.

Figura 6: Representação do eletrodo interdigitado de ouro.



Fonte: Autoria própria.

Figura 7: Eletrodo interdigitado (Au) utilizado.



Fonte: Autoria própria.

Para a utilização das lâminas de vidro e dos eletrodos interdigitados, é necessária a devida limpeza dos mesmos para que estejam aptos a fazerem contato com o filme. A limpeza se dá através da imersão dos substratos em acetona, que é subsequentemente aquecida até seu ponto de ebulição. Em seguida, os substratos são imersos em álcool isopropílico, analogamente aquecido até sua ebulição.

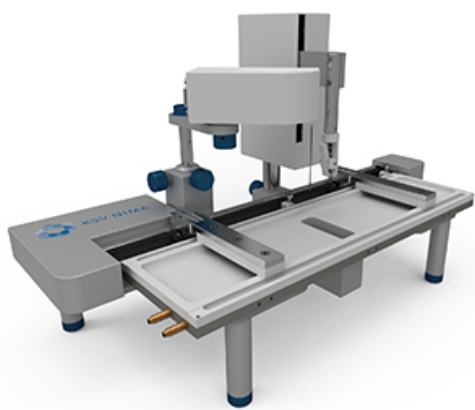
O uso do IDE neste trabalho é indispensável, pois a cada par de dígitos no eletrodo temos uma ampliação da corrente total, facilitando muito o processo de medida ao se realizar a caracterização elétrica para materiais com baixa condutividade, como é o caso dos polímeros semicondutores escolhidos (SHEPPARD; TUCKER; WU, 1993).

3.3. Fabricação dos filmes de Langmuir

Os filmes finos foram produzidos em uma cuba de Langmuir KSV modelo 5000, onde efetua-se o espalhamento da solução do polímero em questão, em superfície aquosa. Preferencialmente, os filmes de Langmuir se constituem por monocamadas obtidas do espalhamento de material anfílico por sobre a superfície da água. Uma vez na água, o material é comprimido por barreiras mecanizadas que proporcionam a organização das cadeias que formam a monocamada através da aplicação de tensão, formando assim o filme ultrafino. Dá-se o nome de fase condensada à fase mais organizada do filme, sendo esta a fase ideal que se busca alcançar em uma deposição.

Os filmes de Langmuir foram depositados utilizando uma cuba de Langmuir KSV modelo 5000, representada na Figura 8. A parte interna da cuba é fabricada em teflon, uma vez que tal material apresenta características inertes, não influenciando assim na composição da subfase aquosa. A cuba conta também com barreiras móveis, sensor de pressão superficial e um dispositivo imersor (dipper). Tal dispositivo imersor é apenas utilizado ao se optar por deposição através da técnica LB, e sendo assim, não teve parte na confecção dos filmes analisados neste trabalho.

Figura 8: Representação da cuba de Langmuir.



Fonte: (“KSV NIMA”, 2023)

Antes da utilização da cuba de Langmuir, primeiramente realizou-se sua limpeza com o uso de um lenço de papel, embebido em clorofórmio. Cuidadosamente limpavam-se o interior da cuba e suas barreiras, prosseguindo com o preenchimento da cuba com um volume aproximado de 1400 mL de água ultrapura, detendo resistividade aproximada de 18 M Ω .cm, provida pelo sistema de purificação Milipore.

As soluções de P3HT e P3OT foram depositadas manualmente, com o auxílio de uma microseringa de precisão com capacidade de 100 μ L. A microseringa foi previamente limpa com passagem de clorofórmio por seu interior repetidas vezes. O processo de espalhamento se deu de forma lenta e cuidadosa, possibilitando assim que as moléculas do material se dispersassem sobre a subfase aquosa de modo uniforme, bem como evitando um possível distúrbio da tensão superficial da água.

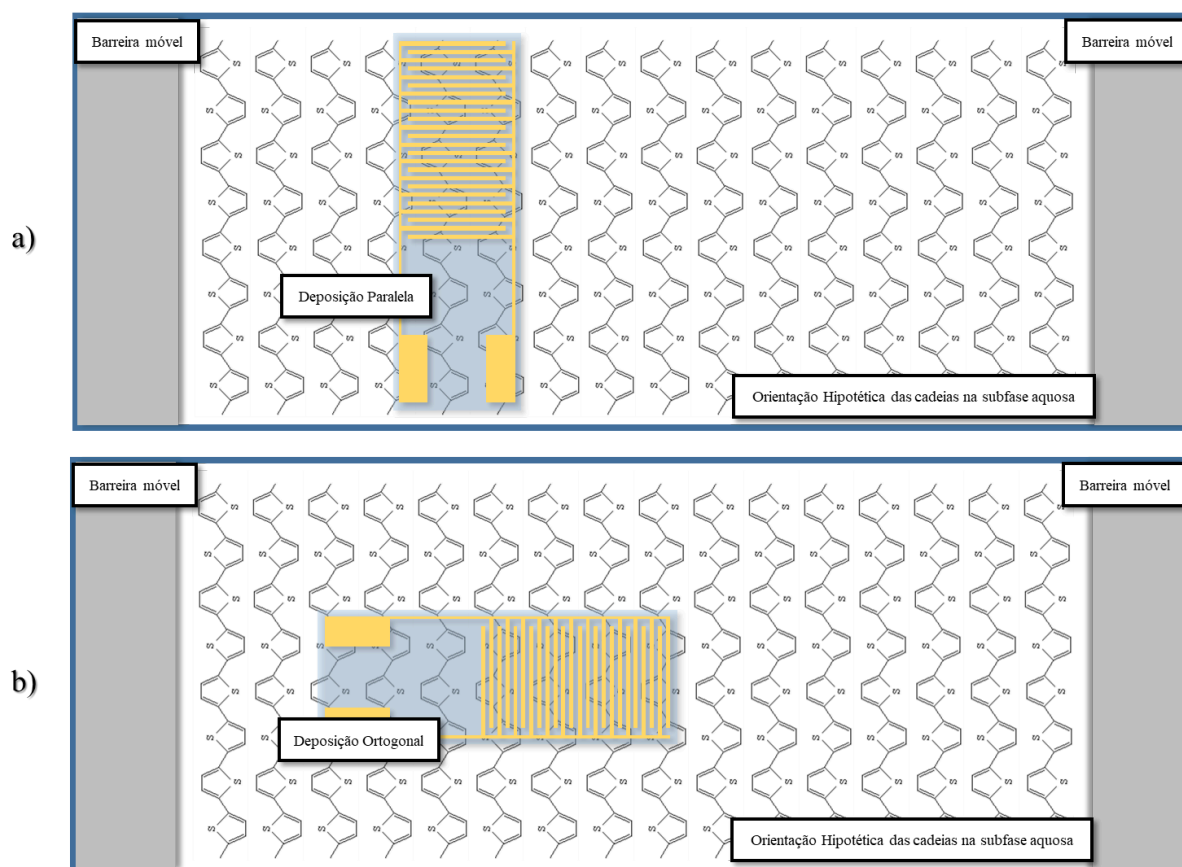
O volume espalhado para a aferição das curvas isotermas de pressão superficial foi de 0,25 mL, enquanto que para a fabricação dos filmes de Langmuir os volumes espalhados variaram entre 0,75 mL e 1,00 mL. A diferença entre os volumes espalhados se justifica na necessidade de haver quantidade suficiente de material na subfase aquosa de modo que seja possível a deposição do número de camadas necessário para a constituição do filme produzido. Após o espalhamento da solução, ocorre a evaporação do solvente, deixando apenas as moléculas dos polímeros na subfase aquosa.

Após o aguardo do tempo de evaporação do solvente, as barreiras da cuba começam a se fechar lentamente, controladas através do *software* do equipamento (KSV Nima - *Device Server Software - Version 2.3*), a uma velocidade constante de 10 mm/min. Isso dá início ao processo de compressão e conseqüentemente, o início da organização gradual das moléculas do polímero espalhadas. Quando as moléculas se aproximam o suficiente umas das outras, começam a apresentar certo grau de interação, caracterizando assim uma isoterma de pressão de superfície.

As barreiras da cuba mantêm a compressão até que se atinja o valor alvo de tensão superficial, estipulado através do estudo das curvas isotermas realizadas para cada material. Ao se atingir tal valor, a monocamada de material formada se encontra na fase condensada, e as barreiras móveis param de comprimir, executando apenas pequenos movimentos que possibilitam a manutenção da monocamada na fase condensada.

Por fim, a deposição dos filmes foi executada através da técnica de LS, onde o substrato sólido (lâmina de vidro ou IDE), se encontra na posição horizontal. Procedeu-se de forma padrão com as lâminas de vidro, fazendo-se contato do substrato com a monocamada de material. Para a deposição nos eletrodos interdigitados, porém, uma variação da técnica LS foi aplicada, onde alterou-se o ângulo formado entre o eletrodo e as barreiras móveis da cuba, efetuando-se as deposições de modo paralelo ou horizontal às barreiras. Um esquema exemplificando o método aplicado é apresentado na Figura 9.

Figura 9: Representação esquemática da orientação das deposições a) paralela e b) ortogonal para os eletrodos interdigitados.



Fonte: Autoria própria.

Os filmes de diferentes deposições foram confeccionados no intuito de se verificar e analisar mais aprofundadamente a anisotropia elétrica de filmes LS de P3HT e P3OT. A partir deste ponto, este trabalho se refere aos filmes finos LS como filmes paralelos ou ortogonais para cada material ao longo de suas caracterizações e apresentação de resultados.

3.4. Técnicas de caracterização

3.4.1. Microscopia de força atômica e Microscopia óptica

Para a caracterização morfológica dos filmes, foram realizadas medidas de microscopia de força atômica (AFM), que foram realizadas para os filmes LS depositados em lâmina de vidro. As imagens morfológicas que foram obtidas revelaram dados topográficos

dos filmes, como a existência da formação de aglomerados, defeitos na superfície e possibilitou o cálculo da rugosidade média de superfície dos filmes LS.

As medidas de AFM são possibilitadas através da análise das forças de interação (forças de Van der Waals e de repulsão entre orbitais eletrônicos) sofridas por uma ponta diminuta do aparelho, que varre uma pequena área escolhida na superfície da amostra. As medidas foram realizadas através da varredura de uma área com dimensões de 30 μm x 30 μm .

Foram realizadas também, medidas de microscopia óptica, a fim de se observar a superfície dos filmes depositados em lâmina de vidro. As imagens foram obtidas para ampliações de 10x, 20x e 100x, proporcionando a visualização da formação de aglomerados bem como outras informações qualitativas que puderam ser derivadas da observação.

3.4.2. Espectro de absorção UV-Vis

A espectroscopia UV-Vis é uma técnica que se vale da absorção específica de determinadas ligações químicas na faixa do ultravioleta e visível para gerar um espectro de absorção característico de cada material. A absorção apresentada por uma amostra é diretamente proporcional à concentração, o que torna esta técnica viável para a obtenção de informações a respeito da quantidade de material presente na amostra, possibilitando o acompanhamento e a verificação do crescimento de filmes finos confeccionados por LS.

Durante o processo de absorção em materiais orgânicos, fótons de determinada energia excitam elétrons em ligações específicas, levando-os a níveis de energia mais elevados no orbital molecular. Desta forma, são possíveis quatro tipos de transições ($\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$, $\sigma-\sigma^*$ e $n-\sigma^*$) (FÖRSTER, 2004), referentes aos tipos de ligações que constituem tal molécula orgânica.

Deste modo, pode-se valer do espectro de absorção de um material específico para se inferir a respeito de sua composição, e em uma análise mais detalhada para transições $\pi-\pi^*$ em polímeros com longos comprimentos de conjugação, pode-se também estudar o grau de organização do material em um filme fino. Tal estudo pode ser realizado através da obtenção do espectro de absorção de filmes, com luz polarizada em ângulos de 0° e 90°, e o subsequente cálculo da razão dicróica para o material (OLIVATI; GONÇALVES; BALOGH, 2012). Sendo que, a absorção UV-visível de polímeros conjugados para transições $\pi-\pi^*$ é

muito sensível à direção de polarização da luz incidente, o que permite o uso de luz polarizada para verificar a anisotropia de filmes (RIKUKAWA; RUBNER, 1994).

Além disso, pode-se fazer uso de uma análise comparativa entre as larguras das bandas de absorção para comprimentos de onda referentes às transições π - π^* para diferentes filmes e materiais, a fim de se inferir a respeito de sua organização, uma vez que quanto maior a organização molecular de um tiofeno, mais larga será a banda de absorção para os comprimentos de onda de tais transições ao longo do comprimento de conjugação (RONCASELLI et al., 2019).

O aparelho utilizado foi o espectrofotômetro *Cary 100 UV-Vis*, que pode ser visualizado na Figura 10. Este equipamento é constituído por uma lâmpada capaz de produzir diferentes comprimentos de onda que podem variar de 190 a 900 nm e são selecionados por meio de uma rede de difração interna. Em seguida, a luz atravessa a amostra, seja ela um filme em substrato ou mesmo a própria solução em cubeta de quartzo ou vidro. A presença de um detector atrás da amostra garante a aferição da intensidade de absorção em cada comprimento de onda incidido.

Figura 10: Espectrofotômetro Cary 100 UV-Vis.



Fonte: Autoria própria.

Os filmes finos LS, com 25 camadas de composição e depositados em lâmina de vidro, foram então caracterizados por meio da obtenção de seu espectro de absorção UV-Vis. A varredura foi efetuada entre os comprimentos de onda de 350 a 900 nm, uma vez que o vidro apresenta opacidade a comprimentos de onda no início da faixa do ultravioleta.

Realizou-se também o acompanhamento do crescimento dos filmes LS para o P3HT e P3OT, medidas essas sendo aferidas com 1, 3, 5, 9 e 15 camadas de filme, que foram suficientes para averiguar a linearidade de crescimento dos filmes Langmuir Schaefer.

Com o auxílio de cubetas de quartzo, também foram obtidas as medidas de absorção para a solução de ambos os materiais dispersando-se um volume de 250 μL de solução, com concentração de 0,2 mg/mL em clorofórmio, completando-se o volume de 3,5 mL da cubeta.

Por fim, por intermédio de um polarizador do tipo *Glan Thompson Polarizer* (modelo PTH-SMP), foram feitas medições da absorção polarizada dos filmes LS de P3HT e P3OT, em polarização com ângulos de 0° , 45° , 90° e 135° em relação a barreira da cuba de Langmuir podendo-se notar a existência de anisotropia óptica nos materiais, de acordo com suas diferentes intensidades de absorção ao se variar a angulação da luz incidente no filme. Na Figura 11 pode-se observar o polarizador utilizado para tais medidas.

Figura 11: Polarizador do tipo *Glan Thompson Polarizer* (modelo PTH-SMP) empregado nas medidas de anisotropia óptica por meio de absorção UV-Vis.



Fonte: Autoria própria.

3.4.3. Caracterização elétrica em corrente contínua: curvas I vs. V

A caracterização elétrica se deu através da obtenção de curvas I vs. V , em corrente contínua. As medidas foram realizadas empregando-se uma fonte de tensão *Keithley semiconductor parameter analyzer mod 238*, que pode ser vista na Figura 12. Através da obtenção das curvas I vs. V , é possível obtermos a condutividade e resistência elétrica dos

filmes finos, depositados no eletrodo interdigitado de ouro, para o P3HT e P3OT em suas deposições paralelas e ortogonais.

Figura 12: Fonte de tensão Keithley modelo 238.



Fonte: Autoria própria.

Para a realização das medidas, os filmes depositados em IDE foram conectados ao suporte de medidas elétricas, um porta amostras constituído de teflon que possui contatos elétricos que se conectam ao IDE. Os filmes então foram submetidos a uma variação de tensão de -10 a 10 V, em passos de 0,5 V. Ao longo da variação de tensão, obtiveram-se os valores de corrente em função da tensão, para ambos os materiais e para os dois métodos de deposição de cada.

As medidas de corrente por tensão foram repetidas após a incidência de luz sobre os filmes, proveniente das medidas de fotocondutividade a serem apresentadas no próximo subtópico. Este procedimento foi realizado a fim de se investigar a alteração nas propriedades condutoras dos filmes finos após sua exposição à luz, tais como um possível acúmulo de carga que pode ser averiguado através de curvas I vs. V .

O cálculo da condutividade dos filmes se dá através do uso das equações da lei de Ohm:

$$V = R \cdot I \text{ (i)}$$

$$R = k \cdot \rho \text{ (ii)}$$

Onde a constante k vista na equação (2) é denominada constante de cela, um valor dependente apenas das características geométricas do eletrodo interdigitado de ouro, podendo ser encontrada através da equação (iii).

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

Onde temos N (número de dígitos), L (comprimento dos dígitos) e a integral elíptica $K(k)$, dada pela equação (iv).

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

A partir das equações (iii) e (iv), pode-se calcular a constante de cela (k), que para os eletrodos interdigitados de ouro utilizados neste trabalho, possui o valor de $5,1 \text{ m}^{-1}$, dado já confirmado em outros trabalhos (SILVA, 2014; FABIANO et al., 2014; OLTHUIS; STREEKSTRA; BERGVELD, 1995).

3.4.4. Medidas de fotocondutividade: curvas $I \times t$

A fotocondutividade para os filmes finos LS de P3HT e P3OT foi aferida por meio de medidas de corrente em função do tempo (I vs. t), em uma tensão constante de 5 V, onde os filmes depositados em eletrodo interdigitado foram incididos por luz em intervalos regulares de tempo. Os aparelhos utilizados para esta caracterização foram a fonte de tensão *Keysight B2912A Precision Source Measure Unit* (SMU) em conjunto com o simulador solar Oriel VERASOL, como podem ser vistos na Figura 13.

Figura 13: Fonte de tensão *Keysight* e simulador solar Oriel VERASOL.



Fonte: Autoria própria.

As medidas de fotocondutividade foram efetuadas para os filmes LS, com iluminação calibrada em 199 mW.cm^{-2} (AM 1,5), intercalando-se intervalos de 5 minutos de iluminação e 5 minutos de escuro. Foram submetidos a estas medidas, os filmes LS de P3HT e P3OT produzidos por deposição ortogonal e paralela.

Em um momento posterior, optou-se por realizar novas medições de fotocondutividade, novamente para ambos os materiais bem como para as duas técnicas de deposição já estabelecidas na Figura 9.

No entanto, o comprimento de onda do simulador foi deliberadamente alterado para cada medida, possibilitando assim a aferição da resposta de cada material e cada deposição, para diferentes comprimentos de onda. As faixas escolhidas para as medições variaram de 400 a 1100 nm, efetuados em intervalos de 100 nm por faixa, exceto pela última, realizada de 900 a 1100 nm (devido a uma limitação do simulador solar).

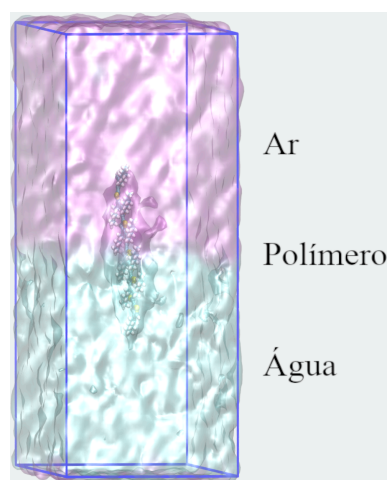
3.5. Modelagem computacional

Possíveis interações entre a interface água-polímero foram preliminarmente avaliadas por meio de simulações de dinâmica molecular (MD) com o campo de força clássico OPLS-AA (do inglês *optimized potentials for liquid simulations - all atoms*) (DODDA et al.,

2017). Tais simulações foram realizadas com o auxílio do pacote computacional LAMMPS (do inglês *large-scale atomic/molecular massively parallel simulator*) (PLIMPTON, 1995).

Caixas de simulação contendo as interfaces água-polímero-ar foram construídas conforme ilustrado na Figura 14 ilustra uma configuração típica confeccionada.

Figura 14. Ilustração de uma caixa de simulação típica empregada na simulação dos sistemas via MD com campo clássico (OPLS-AA).



Fonte: Autoria própria.

Os arquivos de *input* foram confeccionados com o auxílio do pacote computacional Packmol (MARTÍNEZ et al., 2009), da rotina em Python *fftool* (PADUA, 2022), e rotinas especificamente desenvolvidas pelo grupo de pesquisa do coorientador em linguagem Fortran 90. Foram empregados os parâmetros de campo de força OPLS-AA disponíveis no banco de dados *on-line* LigParGen (DODDA et al., 2017).

Os números de moléculas de água e componentes do ar atmosférico (N_2 , O_2 e H_2O) foram estimados considerando o tamanho da caixa de simulação a fim de se obter uma densidade de 1 kg/L (para a água) e quantidades compatíveis com condições normais de temperatura e pressão (para o ar).

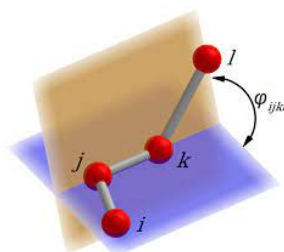
As simulações foram realizadas considerando-se condições periódicas de contorno em x, y e z e parâmetros típicos de campos OPLS-AA:

- Ligações harmônicas entre pares de átomos: $E_L = K_L(r - r_0)^2$ (r_0 e K_L representam, respectivamente, a distância de equilíbrio entre os átomos e K_L o parâmetro de energia).
- Interações harmônicas em ângulos envolvendo três átomos: $E_\theta = K_\theta(\theta - \theta_0)^2$ (θ_0 e K_θ representam, respectivamente, o ângulo de equilíbrio e a constante de energia).
- Interação baseada na combinação de funções periódicas para diedros envolvendo quatro átomos: $E_D = \frac{1}{2}K_1[1 + \cos(\phi)] + \frac{1}{2}K_2[1 - \cos(2\phi)] + \dots$

$$\dots + \frac{1}{2}K_3[1 + \cos(3\phi)] + \frac{1}{2}K_4[1 - \cos(4\phi)]$$

($K_1 - K_4$ são valores de energia, para o ângulo ϕ entre os átomos i, j, k e l dado pela Figura 15.

Figura 15. Ilustração do diedral entre quatro átomos.



Fonte: (TAVARES, 2019).

- Ângulos diedros impróprios entre 4 átomos: $E_\psi = K_\psi(\psi - \psi_0)^2$ (ψ_0 e K_ψ determinam, respectivamente, o valor de equilíbrio do ângulo impróprio e o parâmetro de energia).

Após uma breve pré-minimização, visando melhor distribuir as moléculas no sistema, simulações de MD foram realizadas por um período de 10 ns (10.000.000 passos com *timestep* de 1 fs), considerando um *ensemble* NVT (número de partículas, volume e temperatura constantes) a uma temperatura de 300K.

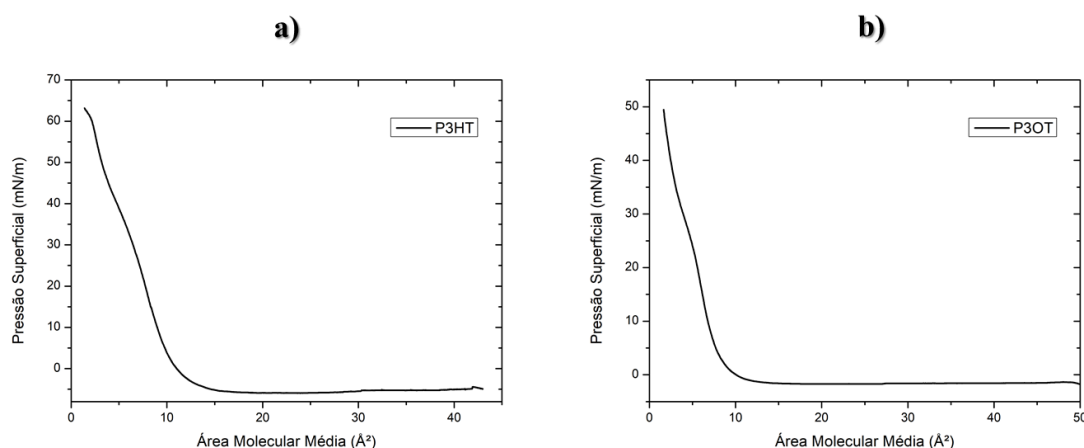
4. RESULTADOS

4.1 Filmes Langmuir

Valendo-se do estudo das curvas isotermas de Pressão Superficial vs. Área Molecular (π -A), é possível a obtenção de informações úteis a respeito dos materiais estudados, que podem ser então aplicadas de forma prática ao longo do processo de confecção dos filmes LS. Dentre os dados que podem ser obtidos, os principais são a área molecular média do material e a pressão mais adequada para que se possa realizar a deposição do material.

A Figura 16 a) e b) representa de forma gráfica os resultados das isotermas, para o P3HT e P3OT respectivamente.

Figura 16: Isotermas de pressão de superfície para os filmes Langmuir do a) P3HT e b) P3OT.



Fonte: Autoria Própria.

Analisando-se as curvas isotermas de pressão superficial, é possível notar uma distinção bem definida entre os estados gasoso e líquido. Também podemos perceber um ombro pouco acentuado, porém visível, na região que corresponde a faixa de transição entre os estados líquido e sólido para os dois materiais.

Comparando-se ambos os materiais em termos de pressão superficial, notamos que as transições entre as regiões das fases gasosa-líquida e líquida-sólida, ocorrem em pressões superficiais mais baixas para o P3OT. Por fim, podemos observar que atingem uma região de

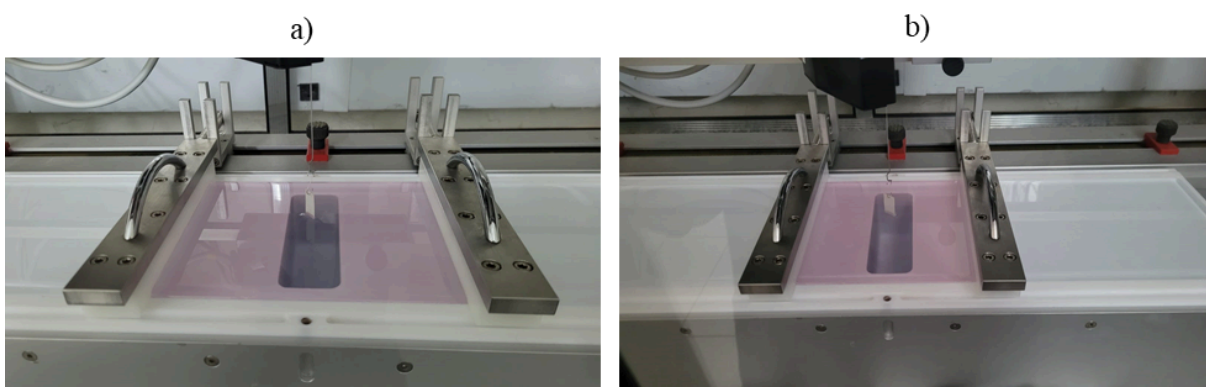
alta compressibilidade, referente à fase sólida, comportando-se de modo esperado para moléculas anfifílicas (FERREIRA et al., 2005).

Através da extrapolação da região linear correspondente a fase sólida para cada material, é possível se obter a área molecular média para o P3HT e P3OT. Para o P3HT, o valor encontrado foi $7,60 \text{ \AA}^2$ aproximadamente. Para o P3OT, o valor estimado foi de cerca de $6,35 \text{ \AA}^2$. Estes valores se encontram dentro dos padrões já estabelecidos para valores experimentais de área molecular média para os politiofenos (CHEN et al., 2014).

4.2. Filmes de Langmuir-Schaefer

A Figura 17 expõe a aparência da monocamada dos filmes de Langmuir para o P3HT e P3OT, como observados logo após a compressão da cuba e obtenção da “fase sólida” de ambos.

Figura 17: Vista da monocamada dos filmes de a) P3HT e b) P3OT.



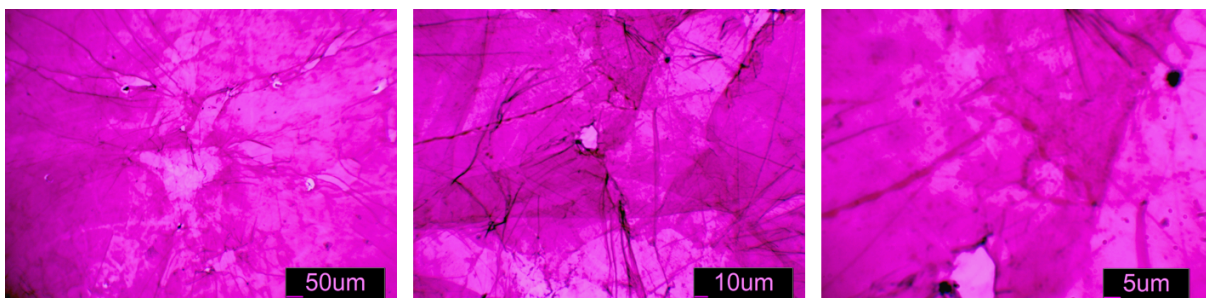
Fonte: Autoria própria.

As fotos que compõem a Figura 17 foram tiradas sob as mesmas condições, em dias diferentes, desta forma é possível notar a visível diferenciação de tonalidades de cor para os dois materiais. Ademais, observou-se que durante a formação da monocamada, o P3OT apresentou uma tendência a formar aglomerados maiores e em maior quantidade que os do P3HT.

4.3. Microscopia óptica e Microscopia de Força Atômica

A Figura 18 apresenta o aspecto assumido pelo filme fino de P3HT, confeccionado através da técnica de Langmuir-Schaefer, obtido a partir de microscopia óptica.

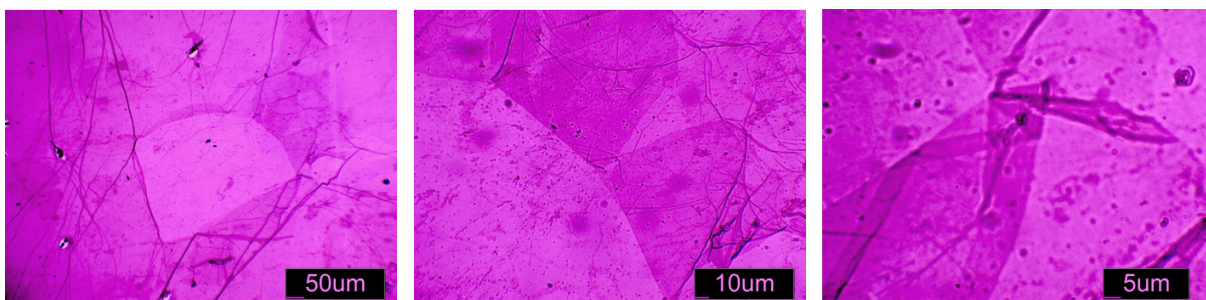
Figura 18: Imagens de microscopia óptica para os filmes LS de 25 camadas de P3HT.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 19, de modo análogo à anterior, apresenta as imagens geradas por microscopia óptica para um filme LS de P3OT também de 25 camadas.

Figura 19: Imagens de microscopia óptica para os filmes LS de 25 camadas de P3OT.



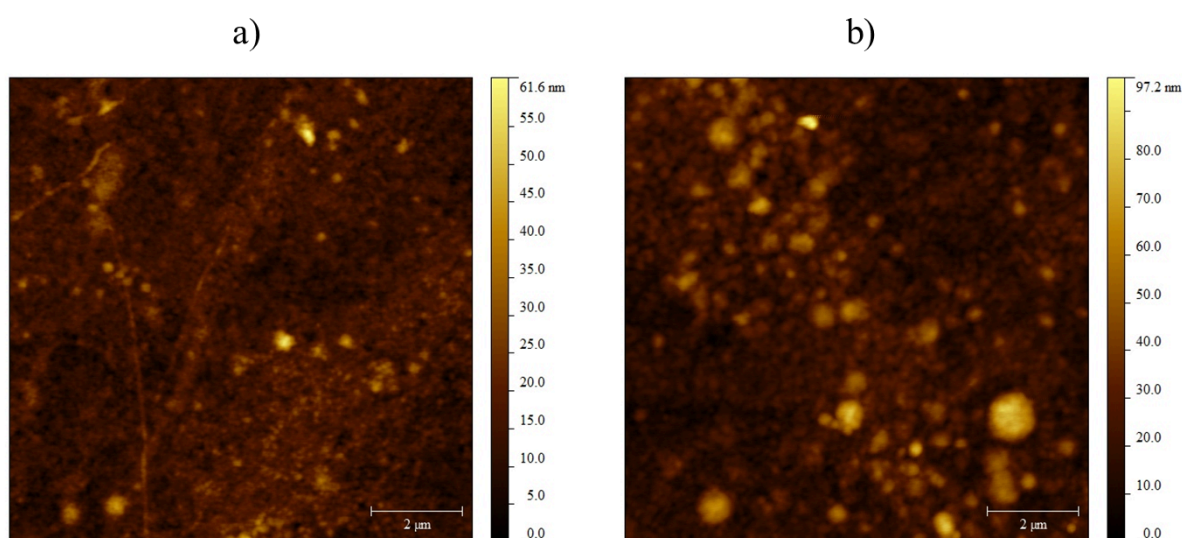
Fonte: Autoria própria.

É visível, ao compararmos as Figuras 18 e 19, que o filme fino de P3OT apresenta uma maior densidade de aglomerados que o filme de P3HT, denotados pelos pontos escuros e isolados no filme, mantendo a mesma característica de aglomeração observada durante o processo de formação da monocamada. O P3OT também aparenta apresentar uma maior definição nos “grãos” cristalinos, que podem ser diferenciados devido à tonalidade notável entre regiões distintas do filme. No caso do P3HT, a falta de uma definição acentuada pode

indicar uma característica mais amorfa. Tal distinção entre os filmes pode indicar uma maior tendência anisotrópica para o P3OT que para o P3HT.

A Figura 20 traz as imagens obtidas por microscopia de força atômica realizada para os filmes finos de Langmuir-Schaefer, confeccionados a partir de P3HT e P3OT, ambos constituídos de 25 camadas.

Figura 20: Imagens AFM para os filmes finos LS de a) P3HT e b) P3OT.



Fonte: Autoria própria.

Pode-se notar, ao compararmos os dados de AFM dispostos na Figura 20, que o P3OT apresenta formação de aglomerados de magnitude superior aos aglomerados formados pelo filme de P3HT. Através das medidas, também foram aferidos os valores de rugosidade média dos filmes analisados, onde o filme de P3HT apresentou um RMS (*root mean square*) de 0,0315 μm , enquanto que para o P3OT, o resultado foi de 0,00238 μm .

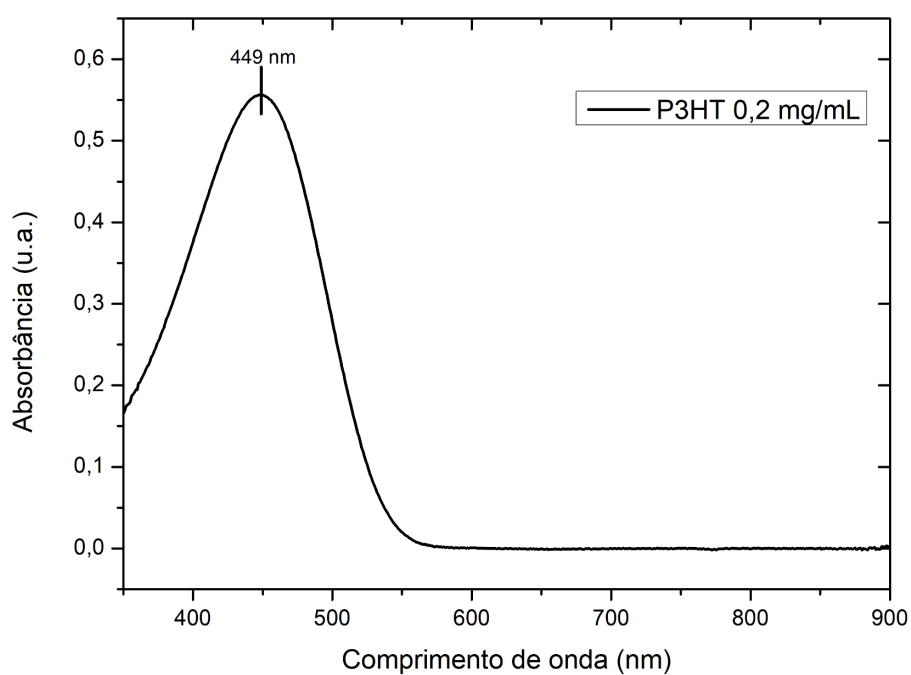
Tal distinção entre os dados de rugosidade média pode ser explicada ao se analisar mais atentamente a imagem formada pela varredura, onde embora possamos ver aglomerados maiores para o P3OT, o que deveria levar à um resultado de rugosidade mais acentuado, também se faz visível uma maior homogeneidade na disposição de tais aglomerados ao longo do filme. Tal comportamento não se verifica na imagem para o P3HT, que possui

aglomerados menores, porém mais concentrados em certas regiões e menos concentrados em outras, o que poderia explicar tal disparidade na rugosidade média entre os materiais.

4.4. Espectroscopia de absorção óptica UV-visível

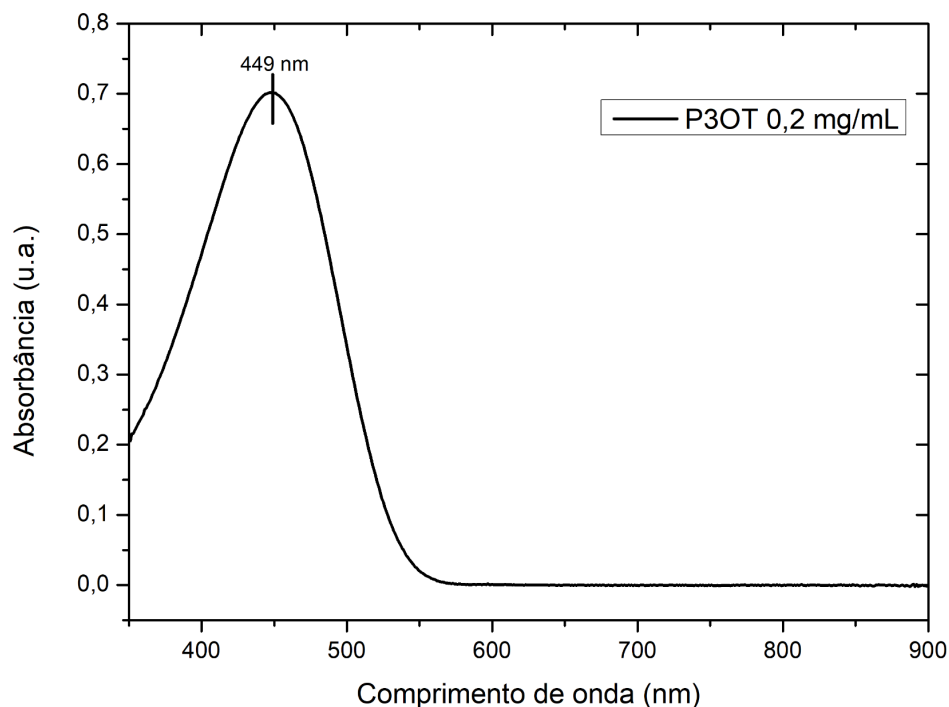
As Figuras 21 e 22, apresentam o resultado para as medidas de absorção realizadas para as soluções de P3HT e P3OT respectivamente, ambas as amostras tiveram uma quantidade de 250 μL de uma solução de 0,2 mg/mL, dispersos em clorofórmio completando-se o volume de 3,5 mL da cubeta de quartzo.

Figura 21: Espectro de absorção óptica UV-Visível para a solução de P3HT.



Fonte: Autoria própria.

Figura 22: Espectro de absorção óptica UV-Visível para a solução de P3OT.

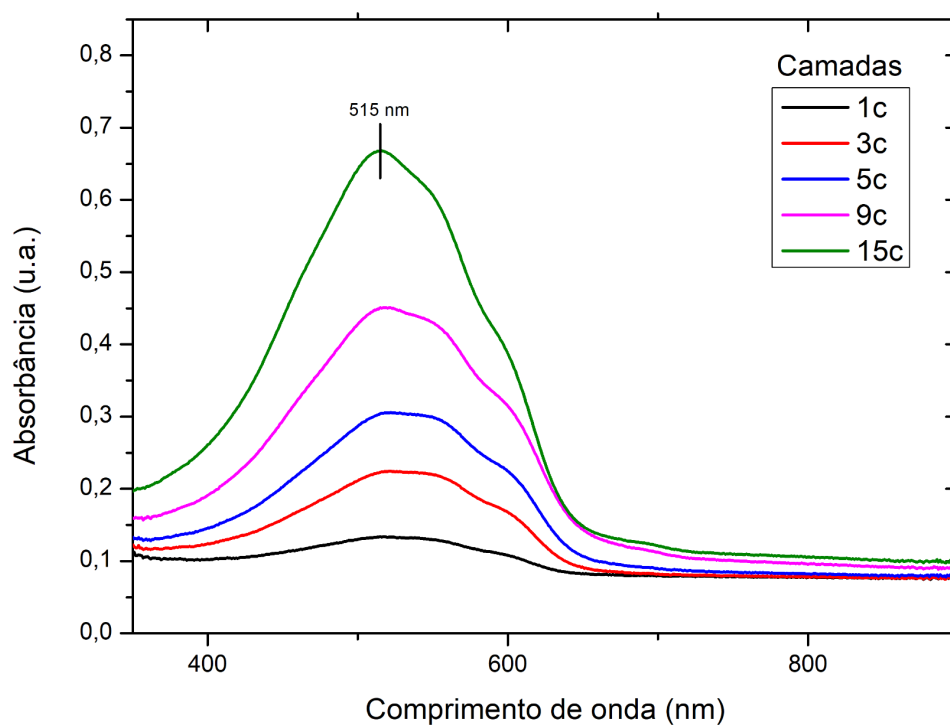


Fonte: Autoria própria.

Observando-se as curvas de absorção das soluções, podemos perceber que ambos os materiais absorvem em uma faixa que compreende a região que vai desde o verde até o ultravioleta. No entanto, a maior absorção é observada na região entre o violeta e o azul, com pico de 449 nm, tanto para a solução de P3HT quanto para a solução de P3OT.

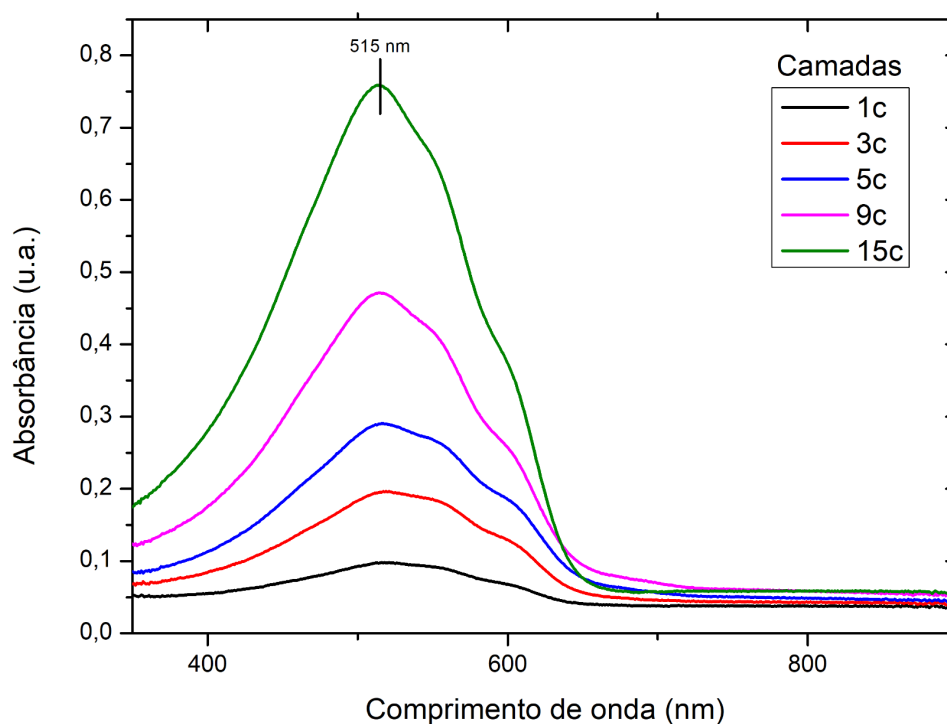
As Figuras 23 e 24 trazem os resultados obtidos através de espectroscopia de absorção UV-Vis para os filmes finos de P3HT e P3OT respectivamente. Os filmes foram depositados através da técnica de Langmuir-Schaefer, em substrato de vidro. Um objetivo secundário da caracterização por absorção óptica UV-Vis nos filmes LS, é a análise da linearidade do crescimento dos filmes. Para tanto, as medidas foram realizadas ao longo do processo de deposição das camadas, medindo-se a absorção para as camadas 1, 3, 5, 9 e 15, para ambos os materiais.

Figura 23: Espectros de absorção óptica UV-Visível para os filmes LS do P3HT com diferentes número de camadas.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 24: Espectros de absorção óptica UV-Visível para os filmes LS do P3OT com diferentes número de camadas.



Fonte: Autoria Própria.

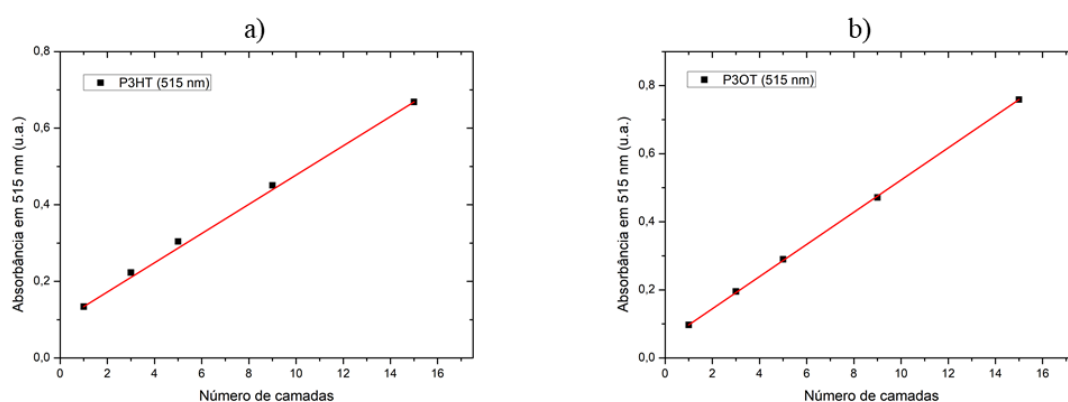
Ao analisarmos as curvas de absorção dos filmes LS, podemos observar que a absorção de luz em ambos os materiais se dá em comprimentos de onda que compreendem a região que vai desde o vermelho ao ultravioleta. No entanto, sua maior absorção se dá na região do verde, com pico em 515 nm, tanto para o filme LS do P3HT quanto para o filme LS do P3OT.

O espectro de absorção é diretamente influenciado pela organização molecular dos filmes, uma vez que filmes com maior ordenamento possuem uma tendência a apresentarem um deslocamento do tipo *red-shift* (CEA et al., 2006; DE OLIVEIRA et al., 2022). Desta forma, ao compararmos os espectros de absorção apresentados pelas soluções de P3HT e P3OT com o espectro obtido para seus respectivos filmes LS, podemos notar uma clara mudança no pico de absorção, partindo de 449 nm nas soluções, para 515 nm nos filmes LS.

Isso denota um claro deslocamento do tipo *red-shift* que por sua vez indica uma alta tendência de organização molecular nos filmes se comparados às suas respectivas soluções.

A Figura 25 apresenta curvas de absorvância por número de camadas para os filmes LS de cada material, onde toma-se por referência o comprimento de onda de 515 nm, que se mostrou o pico de máxima absorção para ambos os filmes.

Figura 25: Curvas de Absorvância por número de camadas para os filmes LS de a) P3HT e b) P3OT.



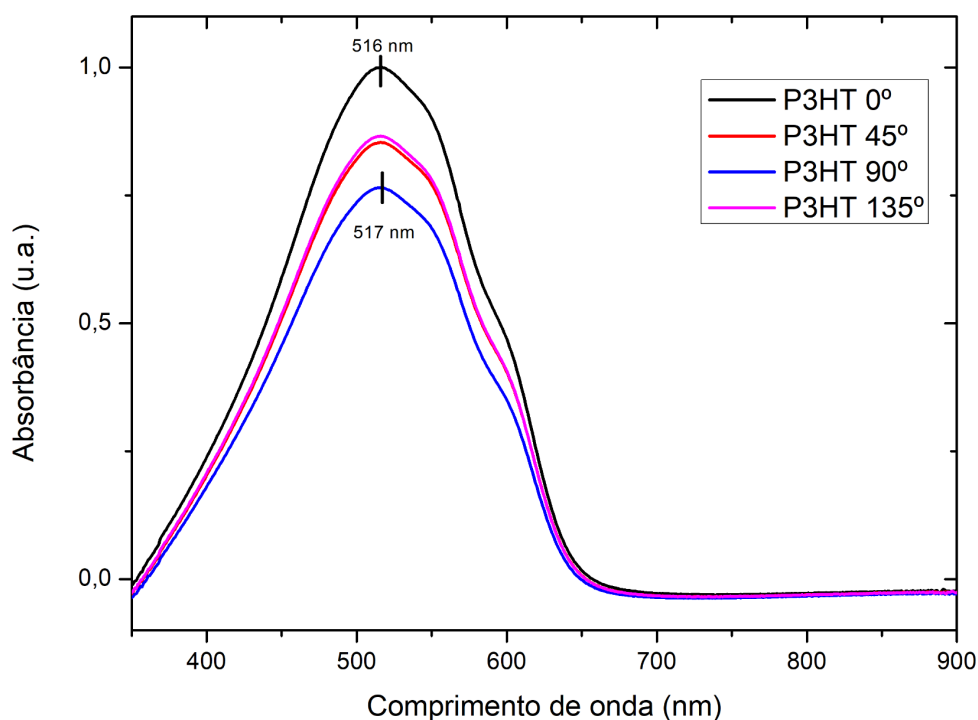
Fonte: Autoria própria.

Observando a Figura 25, notamos que o aumento na absorvância cresce de forma linear com relação ao número de camadas, o que nos indica um crescimento linear. Este resultado indica que a deposição dos filmes em nível molecular foi realizada com sucesso. Analisando pelos parâmetros de ajuste linear $R(\text{P3HT}) = 0,9982$ e $R(\text{P3OT}) = 0,9998$, podemos notar que o filme de P3OT apresenta um crescimento levemente mais linear, o que indica uma maior uniformidade na quantidade de material depositado no substrato por camada adsorvida.

Uma ferramenta útil no processo de caracterização de materiais no âmbito de absorção UV-vis é o cálculo da razão dicróica para uma determinada amostra. O cálculo se dá pela divisão entre dois coeficientes de absorção da luz com polarizações distintas, neste caso, definidas como $A_{//}$: absorção com polarização paralela à orientação das barreiras da cuba de Langmuir, e $A_{\perp}$: absorção com polarização ortogonal à orientação das barreiras da cuba de Langmuir.

A Figura 26 apresenta o gráfico normalizado do espectro de absorção UV-Vis polarizado obtido para o filme LS de P3HT com 25 camadas, variando-se o ângulo de polarização da luz entre 0° , 45° , 90° e 135° .

Figura 26: Espectro de absorção polarizada UV-Visível para o filme LS de P3HT com 25 camadas.



Fonte: Autoria Própria.

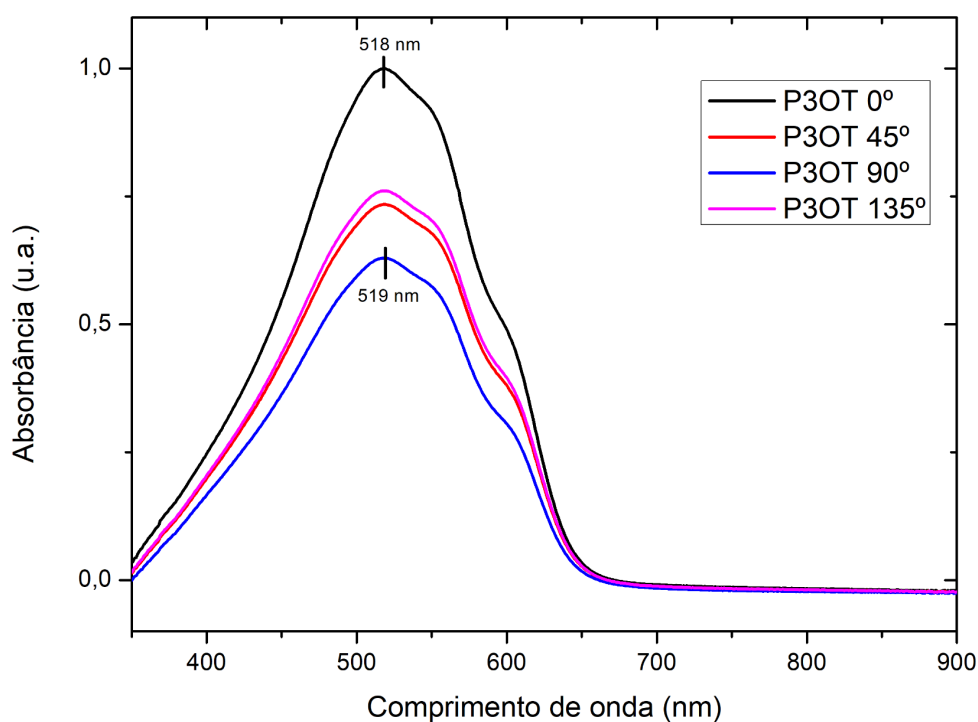
Podemos notar que para todas as angulações de polarização, o filme apresenta uma absorção compreendida desde o vermelho ao ultravioleta, com pico de absorção máxima na região do verde. Para a polarização com ângulo de 0° ($A_{//}$), o P3HT obteve absorção máxima em 516 nm, enquanto que para polarização em 90° ($A_{\perp}$), a absorção máxima foi em 517 nm.

Calculando-se a razão dicróica entre as absorções máximas ($A_{//}/A_{\perp}$), obteve-se um valor aproximado de 1,13, valor este que denota a anisotropia óptica do filme de P3HT (RIKUKAWA; RUBNER, 1994). Além disso, ao manter uma razão dicróica comparável à de filmes de monocamada de outros tiofenos (BOLOGNESI et al., 1997), o filme de 25 camadas

apresenta um alto grau de orientação mesmo com a adsorção de múltiplas camadas ao longo de sua confecção.

A Figura 27, por sua vez, traz o gráfico normalizado do espectro de absorção UV-Vis obtido para o filme LS de P3OT, também de 25 camadas, sob luz polarizada em ângulos de 0° , 45° , 90° e 135° .

Figura 27: Espectro de absorção polarizada UV-Visível para o filme LS de P3OT com 25 camadas.



Fonte: Autoria própria.

Como podemos observar, para o filme LS de P3OT, o espectro de absorção também compreende uma faixa da região do vermelho ao ultravioleta, com pico de absorção máxima na região do verde em todos os ângulos de polarização. No caso da polarização com ângulo de 0° ($A_{//}$), o P3OT apresentou absorção máxima em 518 nm, enquanto que para o ângulo de 90° ($A_{\perp}$), a absorção máxima se deu em 519 nm.

Ao se realizar o cálculo da razão dicróica ($A_{//}/A_{\perp}$) entre os picos de absorção referente às transições entre os estados π - π^* para o filme de P3OT, obteve-se um valor aproximado de 1,56, o que implica em uma anisotropia óptica acentuada através das 25 camadas, novamente comparável aos valores obtidos para filmes de monocamada do poli(3-decilmtoxiofeno) (BOLOGNESI et al., 1997), indicando um alto grau de organização molecular mesmo com a adsorção de múltiplas camadas ao longo da confecção do filme.

Em nova análise, pode-se ressaltar que ambos os filmes LS de P3HT e P3OT foram fabricados com 25 camadas, todas depositadas com orientação paralela à barreira, conforme demonstrado na Figura 9. Para ambos os filmes, os maiores valores de absorção foram observados para polarização com ângulo de 0° ($A_{//}$). Uma vez que a absorção referente à segmentos de conjugação é sensível à direção de polarização da luz, e que a maior absorção se dá quando a luz polarizada se encontra paralela à orientação dos segmentos de conjugação (OLIVATI; GONÇALVES; BALOGH, 2012), então é possível inferir que a orientação preferencial de conjugação das cadeias para ambos os filmes é paralela à polarização da luz em 0° ($A_{//}$), e consequentemente paralela às barreiras da cuba segundo a orientação de deposição utilizada.

Deste modo, podemos concluir que a orientação das cadeias poliméricas em subfase aquosa, tanto para o P3HT quanto para o P3OT, se apresenta de modo muito aproximado à orientação hipotética apresentada na Figura 9. Notamos também que, embora os materiais denotem anisotropia óptica, a razão dicróica para o filme de P3OT é maior, o que pode indicar uma melhor organização estrutural para este material bem como uma característica anisotrópica inerente ao mesmo, sendo mais acentuada do que a observada para o caso do P3HT.

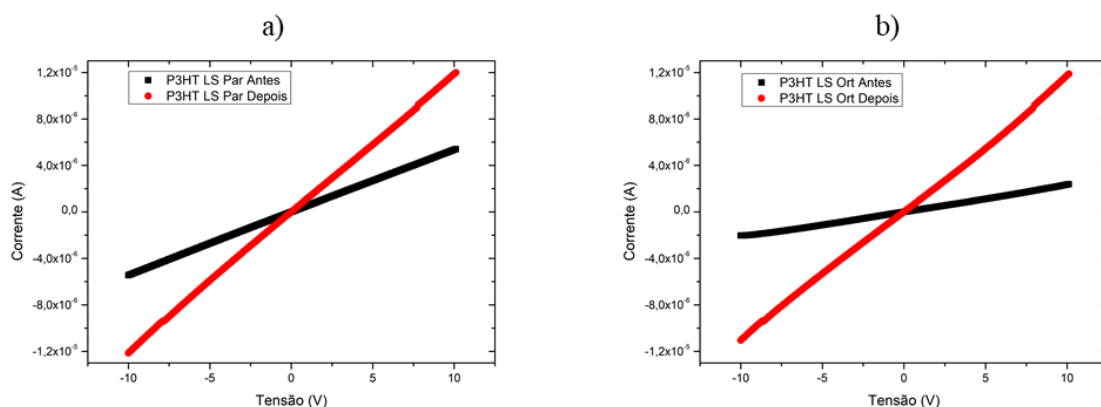
4.5. Caracterização elétrica em corrente contínua

Nessa seção, são apresentados os resultados obtidos para a caracterização elétrica em corrente contínua, que foram realizados primeiramente com o P3HT e P3OT, com as deposições paralelas e ortogonais, com o intuito de analisar o padrão anisotrópico entre os materiais estudados, onde as medidas foram tomadas antes e depois da exposição dos filmes LS às medidas de fotocondutividade. Em seguida, esta seção elenca os resultados da caracterização elétrica para o P3OT, com ambas as deposições e novamente realizadas antes e

depois das medidas de fotocondutividade, dessa vez realizadas com as faixas separadas de comprimento de onda, em intervalos determinados de 100 nm, utilizando o simulador solar.

A Figura 28 traz uma comparação entre as curvas de I vs. V obtidas para os filmes finos de P3HT, com 25 camadas, depositados por Langmuir-Schaefer, com o substrato interdigitado paralelo e ortogonal às barreiras da cuba, respectivamente. Os filmes foram submetidos à tensão elétrica, em um intervalo de -10 V a 10 V, em intervalos de 0,5 V.

Figura 28: Curvas de Corrente *versus* Tensão para os filmes LS do P3HT a) Paralelo e b) Ortogonal, respectivamente, antes e depois das medidas de fotocondutividade.

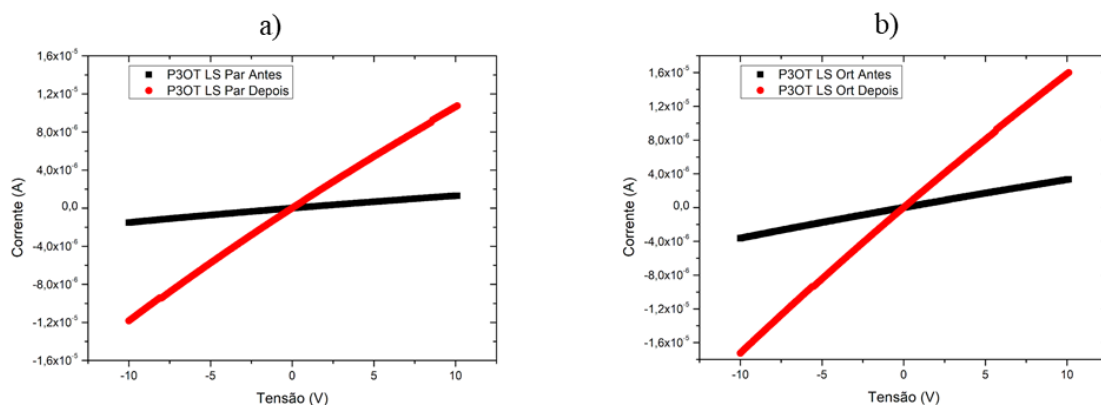


Fonte: Autoria Própria.

Observando a Figura 28, fica evidente o efeito do aumento de condutividade dos filmes LS de P3HT, após a realização das medidas de fotocondutividade. Isso pode ser notado pelo fato de que as curvas de I vs. V após essas medidas são muito mais acentuadas no eixo das abscissas, se comparadas às curvas aferidas antes da exposição à luz.

A Figura 29 traz uma comparação análoga à anterior, exibindo as curvas de I vs. V obtidas para os filmes LS de P3OT, com 25 camadas, depositados em substrato interdigitado paralelo e ortogonal às barreiras da cuba de Langmuir, respectivamente. Assim como no caso anterior, os filmes foram submetidos à tensão elétrica em um intervalo de -10 V a 10 V e medidos de 0,5 em 0,5 V.

Figura 29: Curvas de Corrente *versus* Tensão para os filmes LS do P3OT a) Paralelo e b) Ortogonal, respectivamente, antes e depois das medidas de fotocondutividade.



Fonte: Autoria Própria.

Nota-se que o padrão de aumento da condutividade elétrica para os filmes, mantém-se o mesmo também para o caso do P3OT, uma vez que as curvas de I vs. V , tanto para a deposição paralela, quanto para a deposição ortogonal, apresentam inclinação mais acentuada nos eixos das abscissas se comparadas às curvas aferidas antes das medidas de fotocondutividade.

As curvas de Corrente versus Tensão apresentam comportamento linear para ambos os materiais analisados, quer o filme tenha sido depositado de forma paralela ou ortogonal. Tal comportamento se deve ao fato do tipo de contato formado nas interfaces ser ôhmico Au/P3HT(P3OT)/Au, trabalhos anteriores mostraram a ausência de barreira nestas interfaces (IWAI et al., 2013). Contatos ôhmicos, como os mencionados acima, não influenciam diretamente na densidade de portadores ao longo do volume do material ao se aplicar uma tensão através do filme (IWAI et al., 2013; TOMOZAWA et al., 1989).

Desta forma, podemos nos valer da característica mencionada para obter certas informações relacionadas intrinsecamente aos materiais ou aos filmes, como por exemplo a condutividade elétrica.

A forma linear como a corrente varia em função da tensão, pode ser descrita por uma equação de primeiro grau da seguinte forma: $y = ax + b$, com $b = 0$. Considerando a lei de Ohm, sabemos que a condutividade (σ) é o inverso da resistividade (ρ), podemos então calcular a resistência (R) para cada filme e cada deposição.

A partir das equações (i) e (ii), e utilizando-se o valor da constante de cela (k) como $5,1 \text{ m}^{-1}$ como definidos anteriormente, calcularam-se os valores de Resistência (R) e condutividade (σ) para os filmes de P3HT e P3OT, depositados paralela e ortogonalmente, através das medidas de curvas de Corrente *versus* Tensão apresentados nas Figuras 28 e 29. Os valores calculados de condutividade e resistência podem ser observados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1: Condutividade elétrica do P3HT e P3OT em filmes LS Paralelos e Ortogonais, antes e depois da exposição à luz.

Condutividade (S/m)	Deposição Paralela		Deposição Ortogonal	
	Antes da incidência de Luz	Depois da incidência de Luz	Antes da incidência de Luz	Depois da incidência de Luz
P3HT	$2,73.10^{-6}$	$6,05.10^{-6}$	$1,20.10^{-6}$	$6,00.10^{-6}$
P3OT	$6,59.10^{-7}$	$5,43.10^{-6}$	$1,69.10^{-6}$	$8,08.10^{-6}$

Tabela 2: Resistência elétrica do P3HT e P3OT em filmes LS Paralelos e Ortogonais, antes e depois da exposição à luz.

Resistência (Ω)	Deposição Paralela		Deposição Ortogonal	
	Antes da incidência de Luz	Depois da incidência de Luz	Antes da incidência de Luz	Depois da incidência de Luz
P3HT	$1,89.10^5$	$8,42.10^5$	$4,24.10^6$	$8,50.10^6$
P3OT	$7,73.10^6$	$9,40.10^5$	$3,02.10^6$	$6,31.10^5$

Analisando-se atentamente os valores de condutividade para os filmes LS de P3HT e P3OT, notamos aumento para filmes paralelos e ortogonais após terem sido submetidos às medidas de fotocondutividade, assim como já denotado pelas Figuras 28 e 29.

O acréscimo da condutividade para a orientação paralela do filme LS do P3HT, embora significativo, não chega a ultrapassar uma ordem de grandeza. Já para o filme de

P3HT com deposição ortogonal, notamos uma magnificação de aproximadamente cinco vezes na condutividade do filme após este sofrer a incidência de luz.

Para os valores de condutividade referentes aos filmes LS do P3OT, faz-se notável a diferença de aproximadamente uma ordem de grandeza para o filme depositado em orientação paralela, com uma magnificação por volta de oito vezes no valor de condutividade após o filme ser submetido à luz. Referente ao filme LS do P3OT depositado ortogonalmente, observamos que a condutividade exibida após a incidência de luz é cerca de cinco vezes maior que o observado antes das medidas de fotocondutividade.

Os resultados parecem indicar uma semelhança no comportamento de ambos os materiais quando os filmes LS são depositados ortogonalmente. Tanto o P3HT quanto o P3OT apresentam um acréscimo proporcional em suas condutividades após a incidência de luz sobre os filmes ortogonais. Comparando-se os materiais, no entanto, o filme LS do P3OT (Ort) demonstrou quase o dobro de condutividade que o filme LS do P3HT (Ort) tanto antes quanto após as medidas de fotocondutividade terem sido realizadas.

A maior discrepância, no entanto, foi a demonstrada entre as condutividades obtidas para o filme paralelo do P3OT. Quando comparado ao filme paralelo do P3HT, observamos que o P3OT apresentou menor condutividade do que o filme análogo do outro material antes de ser exposto à luz. Após as medidas de fotocondutividade, o filme paralelo do P3OT, teve um aumento muito grande em sua condutividade, alcançando um valor aproximado do medido para o filme paralelo de P3HT.

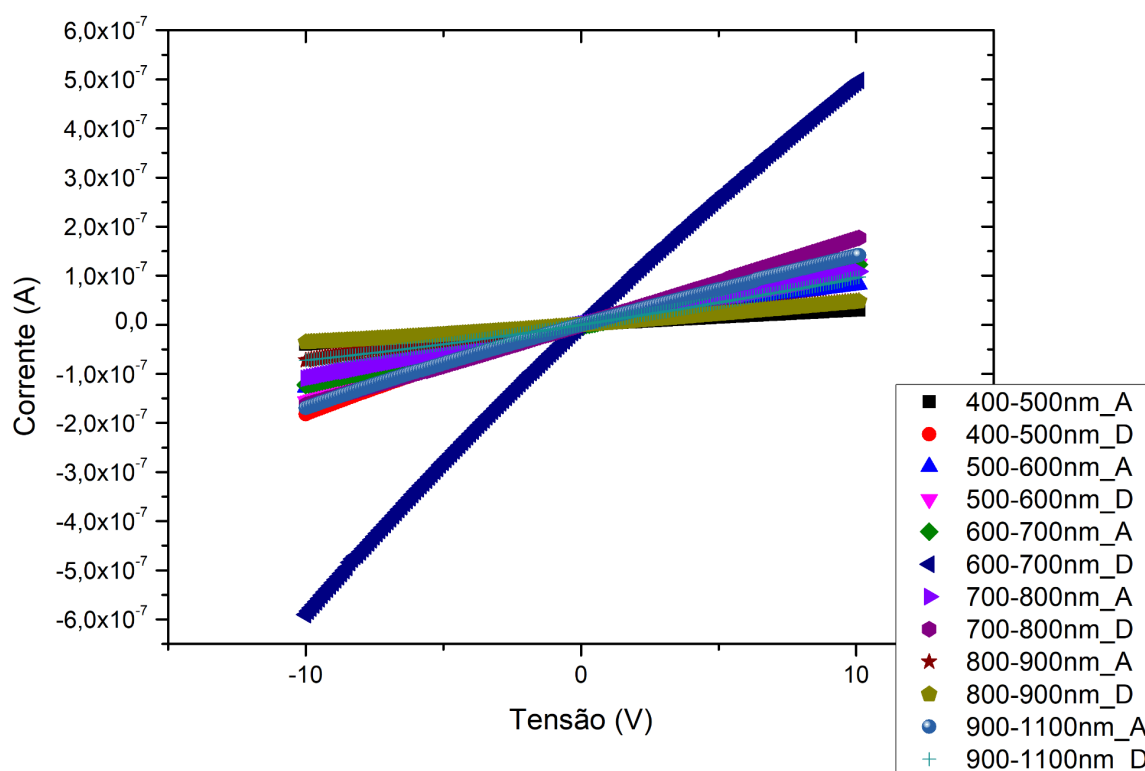
Com isso, os valores encontrados na Tabela 1 parecem indicar que a influência da exposição à luz para os filmes ortogonais de P3HT e P3OT promove um aumento proporcional em ambos, embora o filme de P3OT demonstre uma clara vantagem sobre o filme de P3HT, em termos de condução para os filmes depositados em orientação ortogonal.

Para os filmes paralelos, no entanto, a influência da exposição à luz parece variar de acordo com o material. No filme paralelo de P3HT, a luz promoveu a menor variação de condutividade, enquanto que no filme paralelo de P3OT, a condutividade apresentou a maior variação dentre todos os filmes.

Além disso, o filme paralelo do P3OT aparenta possuir uma desvantagem significativa em sua mobilidade para deposições paralelas dos filmes LS, apresentando seu menor valor de condutividade para esta deposição.

A Figura 30 traz os resultados das curvas de Corrente *versus* Tensão obtidas para os filmes LS de P3OT, depositados com o substrato interdigitado paralelo às barreiras da cuba. As medidas apresentadas foram realizadas, novamente, antes e depois das medidas de fotocondutividade para cada filme, que por sua vez foram tomadas para cada faixa de comprimento de onda, espaçadas por 100 nm entre si. Todos os filmes foram confeccionados com 25 camadas.

Figura 30: Curvas de Corrente *versus* Tensão para o P3OT Paralelo, antes e depois das medidas de fotocondutividade, para cada faixa de comprimento de onda.



Fonte: Autoria Própria.

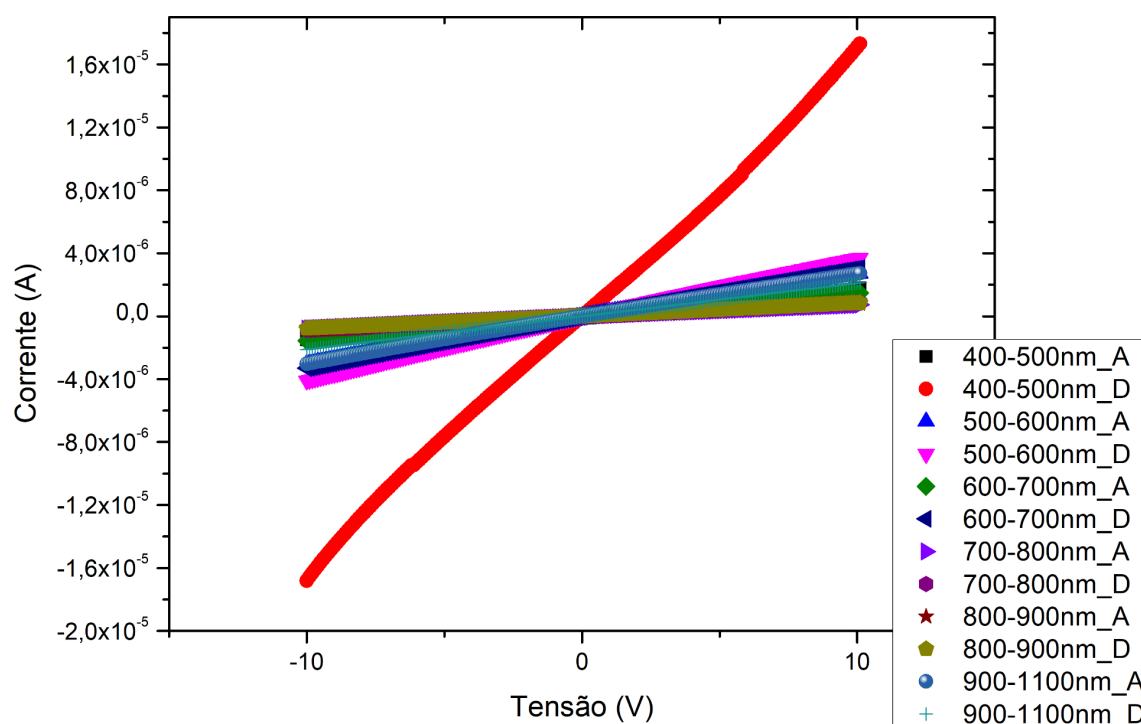
Podemos notar que, novamente, todas as curvas *I vs. V* para o P3OT aferidas após sua exposição à luz durante as medidas de fotocondutividade, apresentaram maior condutividade que suas contrapartes realizadas antes da submissão dos filmes ao simulador solar. Além disso, uma das curvas se destaca muito em relação às outras, uma vez que se apresenta com

uma inclinação muito maior do que as demais, e conseqüentemente, uma condutividade muito mais elevada.

A curva I vs. V em questão foi obtida após a submissão do filme à luz na faixa de comprimento de onda que compreende de 600 a 700 nm (laranja - vermelho). Isto indica que o filme de P3OT depositado com o interdigitado paralelo às barreiras da cuba, pode apresentar maior susceptibilidade à influência da luz nesses comprimentos de onda, no que se refere ao acúmulo de carga do filme LS.

A Figura 31, por sua vez, apresenta os resultados das curvas de Corrente *versus* Tensão obtidas para os filmes LS de P3OT, confeccionados com 25 camadas, que foram depositados com o substrato interdigitado ortogonal às barreiras da cuba de Langmuir. De modo padrão, as medidas foram tomadas antes e depois da exposição dos filmes à luz durante as medidas de fotocondutividade, medidas essas que novamente foram realizadas em faixas separadas de comprimentos de onda, espaçadas por 100 nm por vez.

Figura 31: Curvas de Corrente *versus* Tensão para o P3OT Ortogonal, antes e depois das medidas de fotocondutividade, para cada faixa de comprimento de onda.



Fonte: Autoria Própria.

Ao analisarmos a Figura 31, novamente notamos o padrão já descrito do aumento da condutividade nos filmes após a exposição à luz. Como na Figura 30, uma das curvas I vs. V se destaca entre as demais. A curva I vs. V que corresponde ao filme LS do P3OT ortogonal que foi submetido à faixa de comprimento de onda que compreende de 400 a 500 nm apresentou uma condutividade muito mais elevada. Isto aparenta indicar maior sensibilidade no aumento da condutividade dos filmes LS ortogonais de P3OT ao serem expostos à luz nos comprimentos de onda descritos.

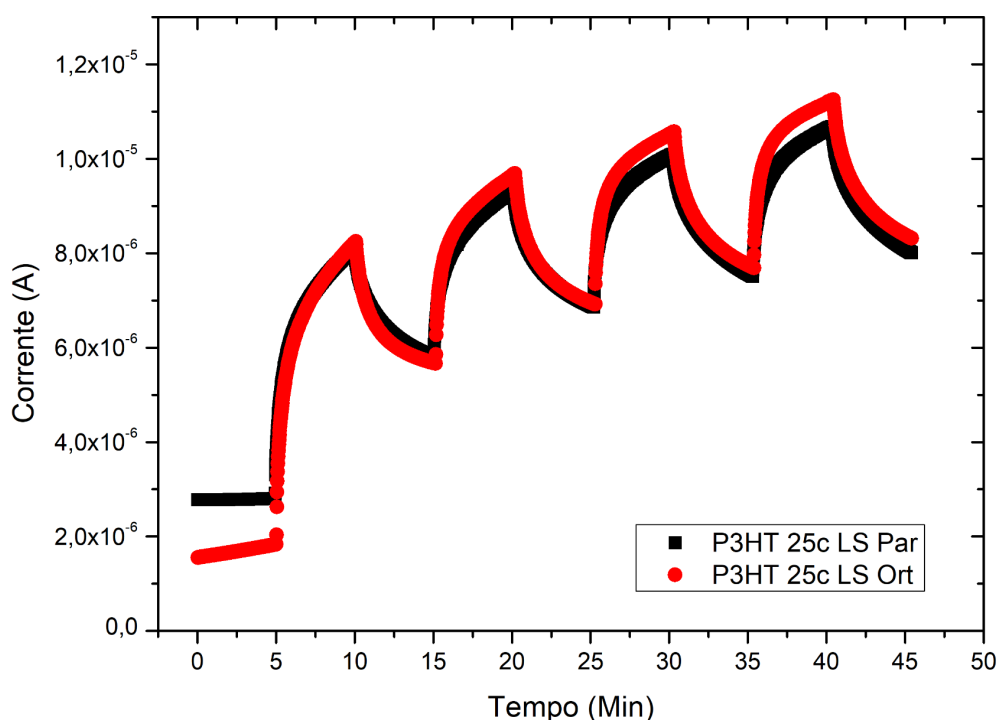
4.6. Fotocondutividade

Essa seção traz os resultados obtidos para a caracterização elétrica por corrente contínua dos filmes LS de P3HT e P3OT, depositados paralela e ortogonalmente, investigando a existência de um padrão anisotrópico. Em seguida, são apresentados os

resultados para as curvas de I vs. t para ambas as deposições do P3OT, dessa vez realizados em comprimentos de onda separados por intervalos de 100 nm, para investigar a influência de cada faixa nos mecanismos de transporte de carga.

A Figura 32 apresenta as curvas de Corrente *versus* tempo para os filmes LS de P3HT, depositados paralela e ortogonalmente, com a incidência de luz, onde o simulador foi ativado e desativado em intervalos de 5 minutos.

Figura 32: Curvas de Corrente *versus* tempo para o filme Ls do P3HT Paralelo e Ortogonal.



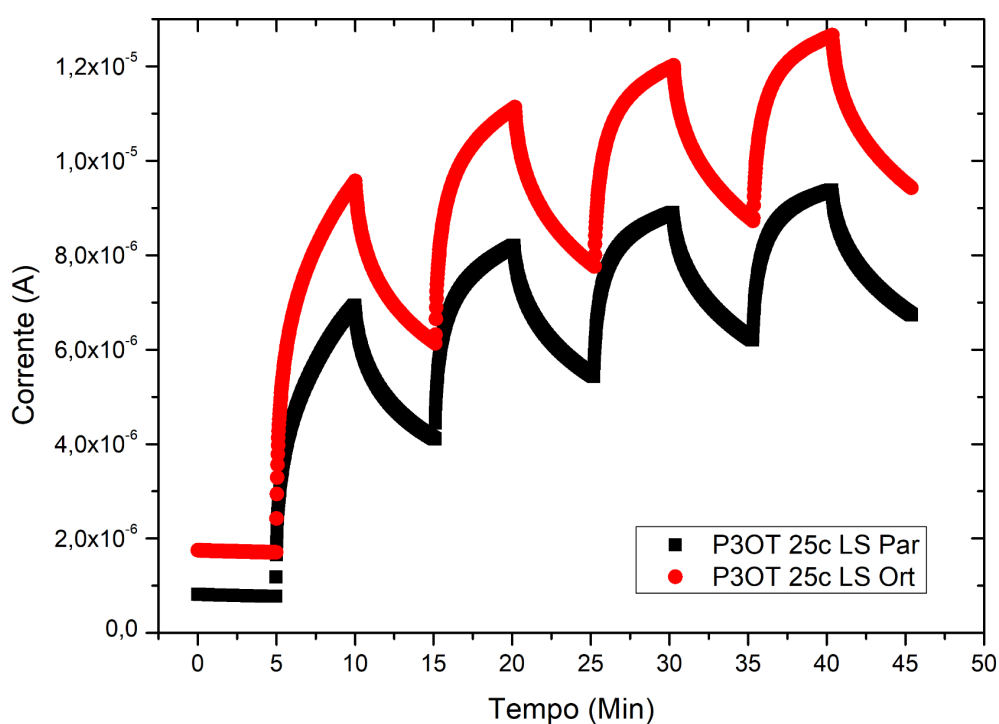
Fonte: Autoria Própria.

Podemos perceber que, para as medidas realizadas com os filmes finos LS de P3HT, a diferença entre suas respostas elétricas à luz não variam de forma muito significativa. Embora o filme de deposição ortogonal demonstre uma resposta levemente mais acentuada na curva I vs. t , a diferença poderia ser originada por diminutas variações nas condições durante a

fabricação dos filmes ou mesmo durante as medidas, como por exemplo a variação da temperatura.

A Figura 33 mostra os resultados das curvas de Corrente *versus* tempo para os filmes LS de P3OT, depositados paralela e ortogonalmente, onde o simulador solar foi ativado e desativado em intervalos de 5 minutos incidindo luz sobre a amostra.

Figura 33: Curvas de Corrente *versus* tempo para o filme LS do P3OT Paralelo e Ortogonal.



Fonte: Autoria Própria.

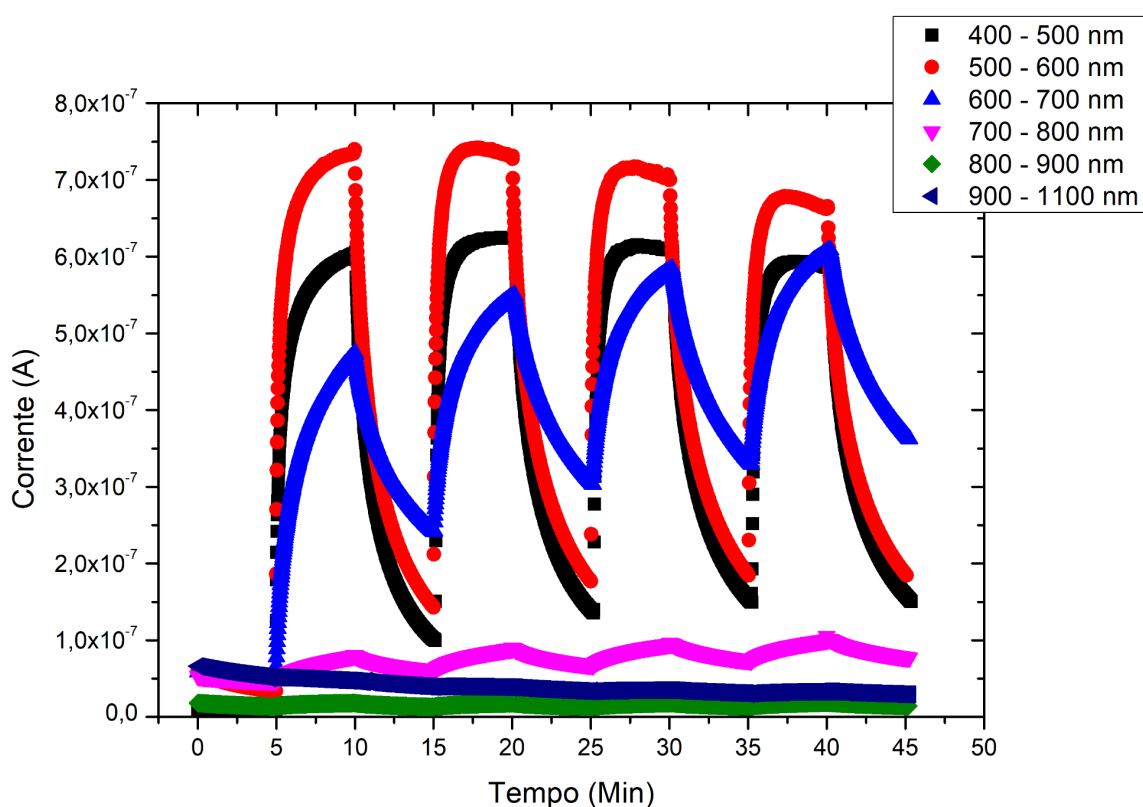
Como podemos notar, diferentemente dos dados apresentados para os filmes LS de P3HT, para o caso dos filmes LS de P3OT temos uma diferença muito acentuada entre as respostas obtidas para ambas as deposições, com a deposição ortogonal se demonstrando muito mais responsiva à incidência de luz do que a curva obtida para a deposição paralela.

Tais dados apresentam uma diferença significativa, que não pode ser explicada apenas por flutuações de temperatura durante a confecção dos filmes. Ademais, efetuando-se as

medidas em duplicata mostraram que os dados foram consistentes e reprodutíveis, indicando uma relação entre a orientação de deposição do filme fino LS de P3OT e sua resposta à incidência de luz.

Por conta disso, optou-se por estudar a responsividade dos filmes LS de P3OT, depositados nas orientações paralela e ortogonal, para faixas separadas de comprimento de onda. A Figura 34 traz as curvas de I vs. t para os filmes de P3OT depositados paralelamente, com variação das faixas de comprimentos de onda entre 400 e 1100 nm.

Figura 34: Curvas de Corrente *versus* tempo para o filme LS de P3OT Paralelo para cada faixa de comprimento de onda.



Fonte: Autoria Própria.

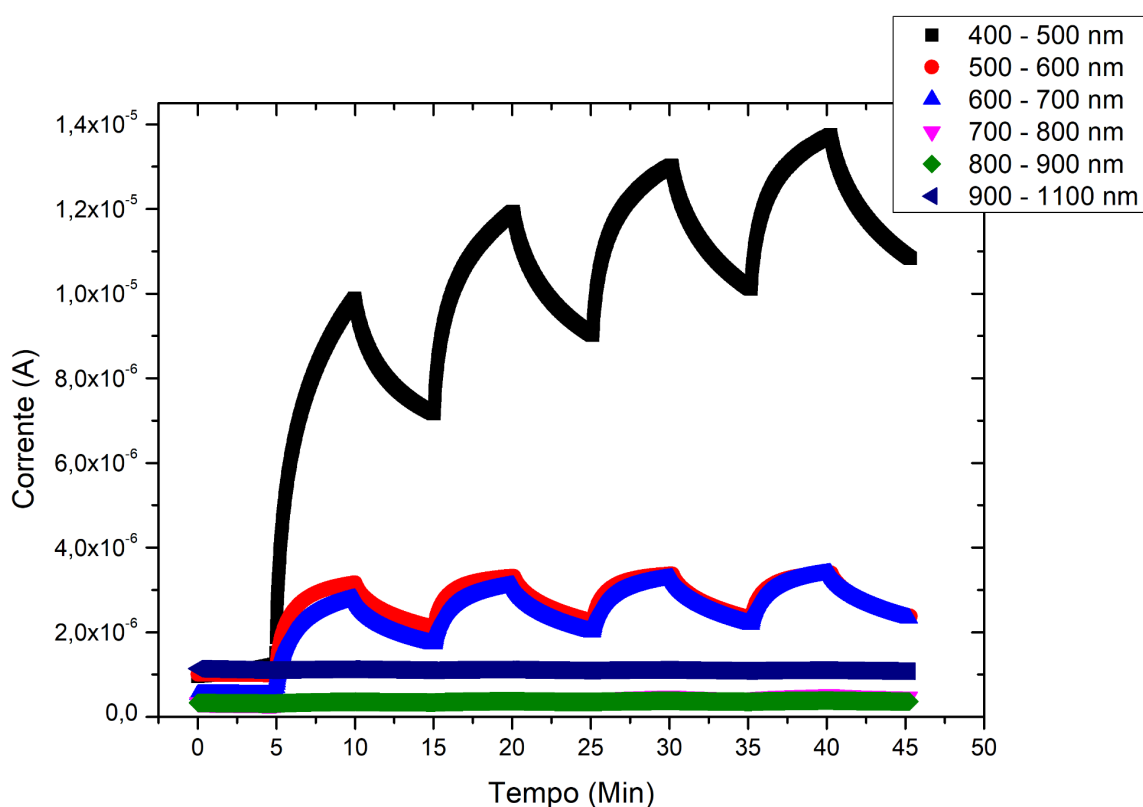
Na Figura 34, podemos observar que os filmes finos LS paralelos apresentam respostas elétricas diferentes ao serem incididos por fótons de comprimento de onda

diferentes, demonstrando a possível ligação de mecanismos de geração de portadores de carga diretamente com os comprimentos de conjugação dos *backbones* das cadeias poliméricas.

Além disso, as curvas de I vs. t mais acentuadas foram as obtidas para as faixas de 400 à 500 nm, 500 à 700 nm e 600 à 700 nm. Para o caso específico da curva obtida para a faixa de 600 à 700 nm, comparando com sua curva I vs. V correspondente na Figura 30, podemos perceber a correlação direta entre o acúmulo de corrente gradual observado ao longo dos ciclos de excitação do filme na faixa em questão, e sua condutividade muito acentuada após as medidas de fotocondutividade.

Analogamente, a Figura 35 apresenta as curvas I vs. t obtidas para os filmes finos LS fabricados com P3OT, depositados ortogonalmente.

Figura 35: Curvas de Corrente *versus* tempo para o filme LS de P3OT Ortogonal para cada faixa de comprimento de onda.



Fonte: Autoria Própria.

Através das medidas apresentadas na Figura 35, notamos novamente diferentes respostas elétricas dos filmes ortogonais, aos comprimentos de onda selecionados, desta vez com uma curva I vs. t muito mais notável que as outras. Para a curva obtida sob iluminação na faixa de 400 à 500 nm, o filme ortogonal de P3OT apresentou uma ampliação muito mais acentuada de corrente do que para as demais faixas.

Relacionando a resposta fotocondutiva do filme ortogonal de P3OT à sua curva de I vs. V para a faixa correspondente, pode-se observar a relação notada previamente entre o acúmulo de corrente ao longo das repetições cíclicas de incidência de luz, com uma condutividade muito acentuada aferida após as medidas de fotocondutividade.

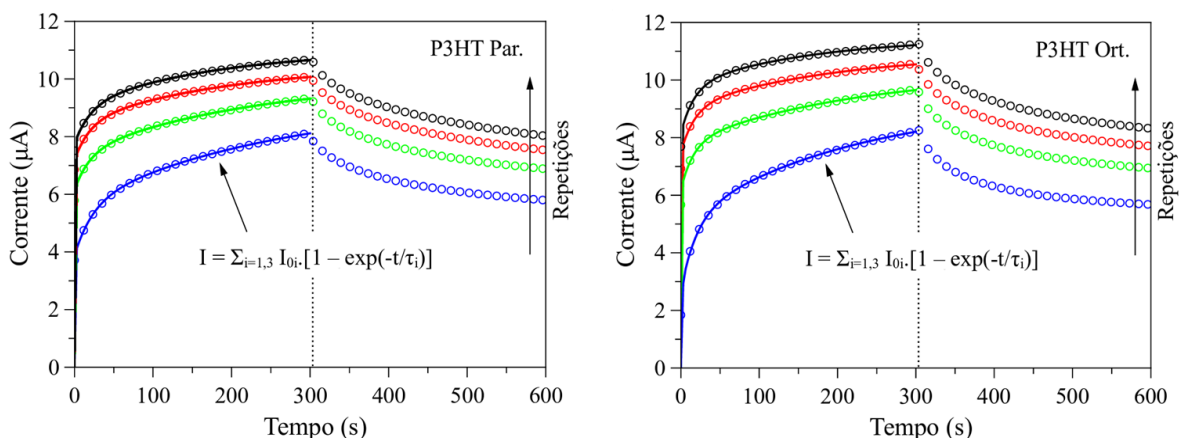
4.6.1. Análise teórica das curvas de fotocondutividade

A fim de se explorar mais detalhadamente a dependência temporal das medidas de I vs. t obtidas, as curvas de fotocorrente referentes ao P3HT e P3OT depositados paralela e ortogonalmente foram submetidas à um *fitting* matemático similar ao proposto por (CZERNIAK-ŁOSIEWICZ et al., 2020). Tal abordagem pressupõe a existência de uma curva de crescimento baseada na combinação de 3 exponenciais com pesos (I_{0i}) e tempos característicos (τ_i) distintos (vide Figura 36).

Embora tal análise tenha sido aplicada previamente apenas em materiais inorgânicos, a aplicação do modelo resultou na obtenção de curvas com alta correspondência às curvas medidas, sendo assim viáveis como segunda perspectiva para o estudo da dependência da fotocorrente em relação ao tempo. Ademais, por meio de comparações entre os resultados obtidos por meio do *fitting*, foi possível também inferir a respeito da dependência da fotocorrente em relação: *i)* ao material; *ii)* à orientação relativa de deposição; *iii)* bem como a respeito da quantidade de repetições realizadas.

A Figura 36 traz os resultados obtidos para o ajuste das curvas I vs. t para os filmes de P3HT Paralelos (Par) e Ortogonais (Ort).

Figura 36: *Fitting* da fotocorrente para os filmes de P3HT Par e Ort.



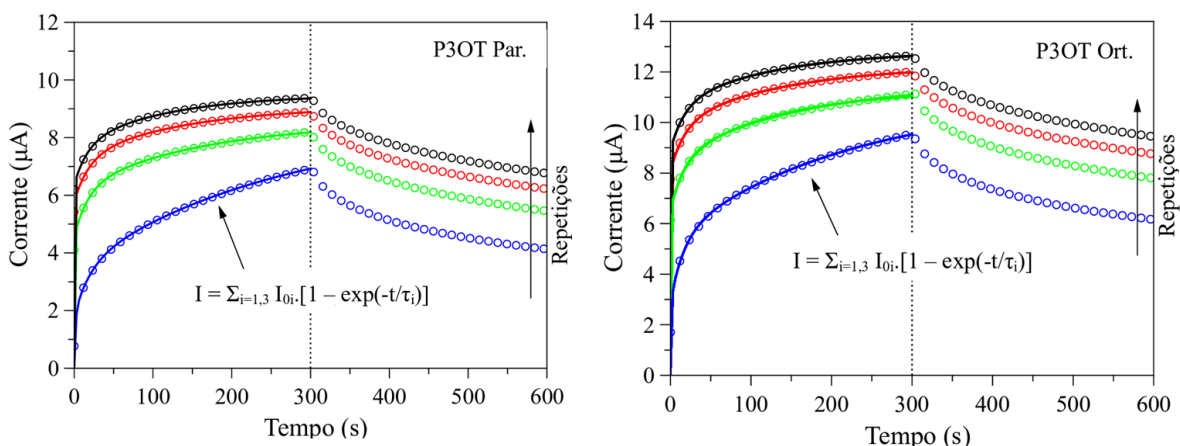
Fonte: Autoria Própria.

Como podemos observar, o modelo de tripla-exponencial proposto é capaz de descrever com os dados aferidos durante as medidas de fotocorrente. Por meio dos ajustes, parâmetros associados à dependência temporal das correntes (componentes I_{0i}), bem como seus pesos relativos foram obtidos.

Pode-se também notar que todas as curvas referentes a cada repetição, ou seja, a cada ciclo de incidência de luz, se encontram em amplitudes muito similares de valores para as correntes, havendo sempre aumento da intensidade de corrente a cada repetição realizada.

Abaixo é possível ver os resultados obtidos para o *fitting* das curvas I vs. t dos filmes de P3OT Paralelos (Par) e Ortogonais (Ort).

Figura 37: *Fitting* da fotocorrente para os filmes de P3OT Par e Ort.



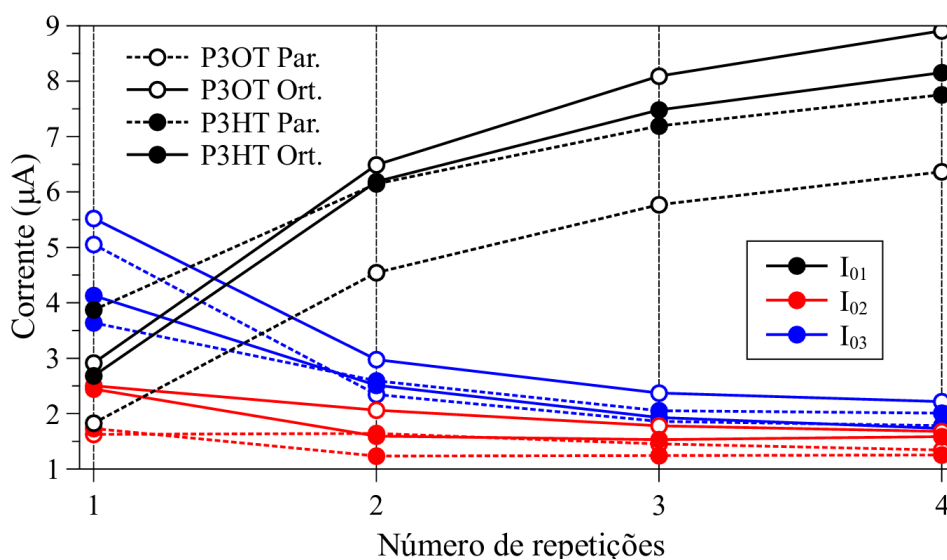
Fonte: Autoria Própria.

Ao analisarmos os resultados referentes ao P3OT, pode-se novamente observar um ajuste adequado das curvas por meio do modelo, obtendo-se novamente três parâmetros referentes à dependência temporal das correntes, e valores de amplitude para cada componente de cada curva de fotocorrente.

Além disso, podemos perceber que novamente há uma relação direta entre o número de repetições dos ciclos de iluminação e a intensidade medida para a corrente no filme. No entanto, ao compararmos os valores de corrente obtidos ao longo das quatro repetições para ambas as deposições, se faz evidente que a intensidade das fotocorrentes obtidas para a deposição ortogonal é mais acentuada que para a deposição com orientação paralela.

A Figura 38 apresenta os valores obtidos através do modelo proposto por (CZERNIAK-ŁOSIEWICZ et al., 2020) para as amplitudes de corrente. Os círculos abertos e fechados diferenciam os materiais (P3OT e P3HT, respectivamente), as linhas pontilhadas e contínuas diferenciam as orientações relativas de deposição (paralela e ortogonal em relação às barreiras da cuba, respectivamente); por fim as cores preto, vermelho e azul diferenciam as componentes de corrente (I_{01} , I_{02} , I_{03} , respectivamente, ordenadas em forma crescente da constante de tempo característico de decaimento τ_i).

Figura 38: Valores de amplitude de corrente obtidos através do *fitting* das fotocorrentes dos filmes de P3HT e P3OT para deposições Par e Ort.



Fonte: Autoria Própria.

Ao estudarmos a variação dos valores apresentados na Figura 38, notamos que para cada um dos três processos, os valores assemelham-se entre si, indicando que podem ser relacionados com mecanismos similares responsáveis pela geração e transporte de carga para os filmes.

Para os valores de I_{01} , é notável a direta dependência da intensidade da amplitude de corrente com o número de repetições dos ciclos de incidência de luz, de modo que a intensidade aumenta a cada repetição. É possível também notar que, para este processo, a intensidade da corrente apresenta certa dependência com o tipo de material constituinte do filme e orientação relativa da deposição.

Dentre estes, a distinção mais clara que pode ser observada para I_{01} está associada às distintas deposições. Em especial, se analisarmos os filmes de P3HT, podemos observar que os valores não dependem apreciavelmente da orientação de deposição. Por outro lado, para os filmes de P3OT, nota-se que os valores apresentam uma variação apreciável de intensidade com relação à orientação relativa, de modo que as intensidades de corrente referentes à deposição ortogonal se apresentam muito mais elevadas que as suas intensidades análogas obtidas para a orientação paralela.

A diferença entre orientações de deposição destacada aqui neste processo, corrobora diretamente os valores calculados para condutividade entre as deposições do P3OT, onde podemos notar a condutividade para orientações ortogonais deste polímero são favorecidas no transporte inter-cadeias na direção π -stacking. A menor condutividade para o P3OT em deposições paralelas, também observada na Tabela 1, é novamente evidenciada na baixa intensidade dos valores de intensidade de corrente nesse processo, uma vez que mesmo ao longo das quatro repetições, todas as intensidades sempre se encontram abaixo tanto dos valores obtidos para a orientação ortogonal, quanto dos valores obtidos para ambas as orientações de deposição do P3HT.

Tal resultado corrobora a possível preferência do transporte de carga inter cadeias na direção de orientação π -stacking para os filmes de P3OT (XIAO et al., 2010), demonstrando não somente um aumento na sua condutividade para os filmes ortogonais, mas também uma desvantagem para os filmes em orientação paralela, com baixa condutividade (como observado na Tabela 1) e com baixas intensidades de amplitude de corrente para o processo I_{01} .

Em suma, os parâmetros referentes à I_{01} evidenciam que as intensidades de correntes dependem simultaneamente da quantidade de repetições e do tipo de material, e somente apresentam dependência em relação à orientação, para o P3OT.

Avaliando-se as intensidades de amplitude de corrente para os valores de I_{02} , podemos notar que a variação ao longo das repetições apresenta certa constância, não denotando distinção clara entre as respostas de fotocorrente em relação ao material utilizado.

Em relação à orientação de deposição, podemos observar que existe um padrão de resposta, onde maiores valores de amplitude de corrente são obtidos para as deposições ortogonais em relação às paralelas. No entanto, a dependência da resposta da fotocorrente em relação à orientação de deposição diminui ao longo das repetições. Isto indica que o processo referente aos parâmetros de I_{02} dependem da orientação, mas tal dependência diminui quanto mais o material é exposto à luz.

Voltando agora a atenção para os valores de I_{03} , podemos notar uma dependência inicial das amplitudes de corrente com o material e com a orientação de deposição. Dependência esta que não se mostra relevante em nenhum dos valores obtidos para as repetições subsequentes.

Para a primeira repetição, ou seja no momento em que a amostra é irradiada pela primeira vez, nota-se que as respostas de corrente para o P3OT são mais intensas do que as respostas demonstradas pelo P3HT. Além disso, existe uma distinção clara entre os valores de amplitude para cada orientação, de modo que os valores para as deposições ortogonais são mais elevados para ambos os materiais.

Ao longo das repetições, nota-se que a distinção entre os valores de amplitude para ambas as deposições de P3HT quase desaparece, uma vez que os valores se aproximam muito e apresentam pequena variação nas três últimas repetições. Isso parece indicar que qualquer que seja o processo representado em I_{03} , nota-se uma atenuação no efeito que causa distinção entre as respostas de fotocorrente em relação à orientação para este material.

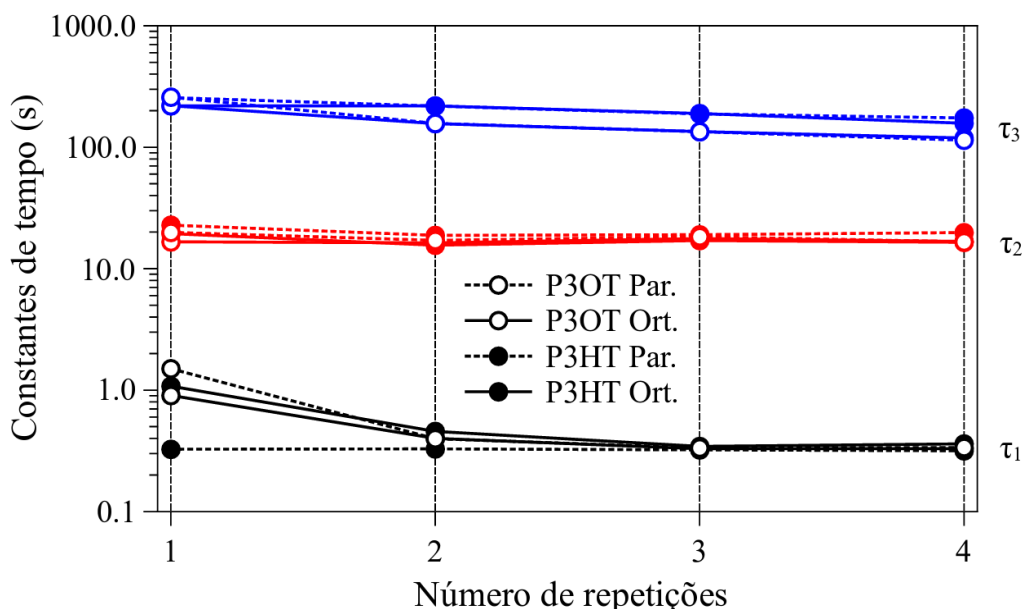
Já para o caso do P3OT, notamos que os valores de amplitude de corrente também apresentam uma queda e subsequente estabilização em sua variação, de modo análogo ao caso do P3HT. No entanto, a distinção entre os valores referentes à orientação de deposição mantém uma diferença significativa. Além disso, a diferença entre os valores de amplitude de

corrente são maiores entre as orientações de deposição para as três últimas repetições, do que a diferença entre ambas as deposições no momento da primeira incidência de luz.

É possível inferir que, para o processo descrito em I_{03} , embora haja distinção entre as respostas da fotocorrente no primeiro momento de incidência de luz sobre o material, a dependência da fotocorrente com relação à orientação de deposição é atenuada e desaparece para os filmes de P3HT, enquanto que para os filmes de P3OT a diferença se mantém ao longo das repetições.

Outros parâmetros obtidos por meio do ajuste das curvas de fotocorrente, são os tempos característicos τ_i , que denotam a dependência temporal da resposta da corrente nos filmes. Foram obtidos três parâmetros referentes aos três processos descritos pelo modelo da tripla-exponencial. A Figura 39 apresenta os valores para os componentes de dependência temporal para as fotocorrentes, dispostos em escala logarítmica.

Figura 39: Parâmetros de constante de tempo obtidos através do *fitting* das curvas de fotocorrente por modelo de tripla-exponencial.



Fonte: Autoria Própria.

Analisando-se os parâmetros de τ , podemos observar para todos os processos tais parâmetros aparentam adquirir uma constância, onde a maior variação de intensidade é notada para o processo descrito por τ_1 . Neste processo, é perceptível que a primeira exposição do filme LS à luz leva a maiores valores de τ , para o P3HT Ort e para o P3OT Par e Ort.

De modo geral, vemos que embora haja pequenas variações nos valores obtidos entre as diferentes deposições e materiais, os valores relativos entre os processos apresentaram grande semelhança com o modelo proposto por (CZERNIAK-ŁOSIEWICZ et al., 2020), demonstrando a aplicabilidade deste modelo para o estudo dos processos de geração e transporte de carga para os filmes LS de P3HT e P3OT. Interessantemente nota-se uma diferença de 1 ordem de grandeza dos tempos característicos, indicando a existência de processos mais lentos em nosso sistema. Contudo, apesar desta disparidade, nota-se um comportamento muito similar em todos os parâmetros τ_i e I_{0i} , os quais também evidenciam a existência de 3 constantes de tempo em diferentes domínios ($\tau_3 \sim 10\tau_2 \sim 100\tau_1$) e o crescimento de I_{01} em detrimento de I_{02} e I_{03} ao longo das repetições.

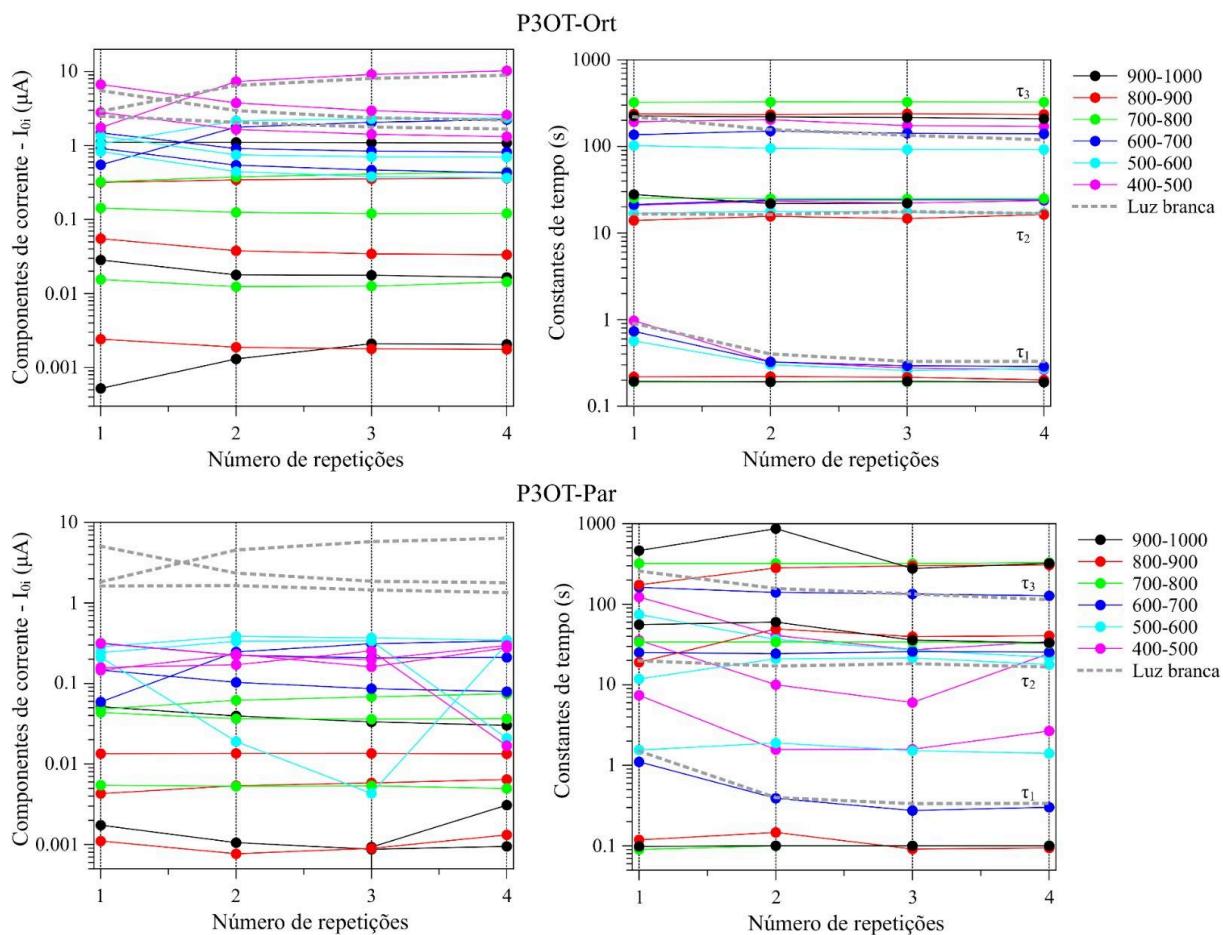
Czerniak-Łosiewicz e colaboradores discutem a existência destas componentes em termos de três efeitos distintos ocorrendo no seu material de estudo (MoS_2): i) τ_1 e I_{01} são associados a “environment dependent photo-gating processes” (EDPGP), devido ao aprisionamento de carga por adsorbatos superficiais (oxigênio e/ou água) e/ou moléculas presentes entre a interface substrato/material; ii) τ_2 e I_{02} são associados a “photo-conducting processes” (PCP) devido à separação de portadores foto-excitados pela aplicação da tensão, ou ainda a estados trapeadores rasos; iii) τ_3 e I_{03} chamados de “intrinsic photo-gating processes” (IPGP) são associados a centros de recombinação elétron-buraco profundos e responsáveis por respostas lentas dos dispositivos (CZERNIAK-ŁOSIEWICZ et al., 2020).

Apesar de nosso sistema se tratar de compostos orgânicos com natureza bem distinta do material estudado por Czerniak-Łosiewicz e colaboradores, as similaridades observadas são indicativas da existência de distintos processos em nossos sistemas, em especial o papel relevante da orientação em I_{01} , pode indicar uma característica desejável para a confecção de sensores baseados em P3OT depositados via LS, onde a presença de analitos pode influenciar mais apreciavelmente o transporte intercadeias (curvas contínuas em preto com círculos abertos em relação às pontilhadas).

Visando complementar nossos estudos, os filmes LS de P3OT foram também submetidos às análises de fotocorrente considerando excitações em comprimentos de onda variados. Tais estudos foram conduzidos no sentido de se avaliar possíveis diferenças de respostas elétricas nos filmes em relação ao comprimento de onda da luz incidente, como já descrito na análise das Figuras 34 e 35.

Os valores de amplitude de corrente e as constantes de tempo encontradas para os filmes LS Par e Ort de P3OT em escala logarítmica estão dispostos na Figura 40.

Figura 40: Valores de amplitude de corrente e constantes de tempo obtidos através do *fitting* das curvas de fotocorrente para os filmes Par e Ort de P3OT variando-se o comprimento de onda.



Fonte: Autoria Própria.

Pode-se notar a evidente diferença na variação dos dados dos parâmetros obtidos para as diferentes orientações de deposição. Dados bem ordenados são obtidos para o filme LS ortogonal de P3OT, enquanto que variações não sistemáticas são observadas para o filme LS paralelo de P3OT.

Comparando-se com os valores obtidos para a luz branca com o filme LS do P3OT depositado ortogonalmente, pode-se notar que os valores de amplitude de corrente e os

valores de constantes de tempo característicos, são bem descritos pelos dados referentes a faixa de 400 à 500 nm, corroborando os dados observados na Figura 35.

A coincidência das amplitudes de corrente e constantes de tempo característicos para o P3OT Ort indicam que, para esta orientação de P3OT, os processos para geração e transporte de carga centrados na faixa de comprimento de onda que compreende de 400 à 500 nm, são os processos dominantes no fenômeno de fotocorrente quando os filmes ortogonais de P3OT são incididos por luz branca.

Como já observados pelas medidas de anisotropia óptica dos filmes LS de P3OT, denotadas na Figura 27 é seguro afirmar que a orientação geral do comprimento de conjugação das moléculas constituintes de filme depositado em interdigitado é ortogonal ao campo elétrico. Isso implica que o transporte de cargas para essa orientação de deposição deve se dar de forma majoritária através de processos de *hopping* de portadores inter-cadeia. Este processo pode estar relacionado com a excitação de agregados específicos (POTAI; KAMPHAN; TRAIPHOL, 2014).

Ao observarmos os dados obtidos para os filmes LS paralelos de P3OT, vemos um aparente desordenamento generalizado, com grande variação de parâmetros para cada repetição. Além disso, especificamente em relação aos valores de amplitude de corrente, notamos que nenhum dos valores se aproxima em intensidade aos valores obtidos para a luz branca com a mesma orientação de deposição. Tal resultado sugere que a fotocorrente induzida pela luz branca envolve um efeito coletivo, associado ao transporte de carga intra-cadeia.

Observando os dados de forma mais aprofundada, pode-se notar que os valores de amplitude de corrente encontrados para a faixa de comprimento de onda entre 600 e 700 nm são os que mais se assemelham ao padrão comportamental descrito pela luz branca para a orientação paralela do filme, embora em intensidade reduzida. Outros comprimentos de onda que descrevem comportamentos menos semelhantes, porém relacionáveis em intensidade são os referentes às faixas de 400 à 500 nm e 500 à 600 nm.

Comparando-se essa análise, com o comportamento de fotocorrente observado na Figura 34, é possível inferir que não há uma faixa de comprimento de onda dominante no fenômeno de geração e transporte de carga para orientação paralela dos filmes LS de P3OT. Deve-se levar em consideração, que para os filmes LS Par de P3OT, os comprimentos de

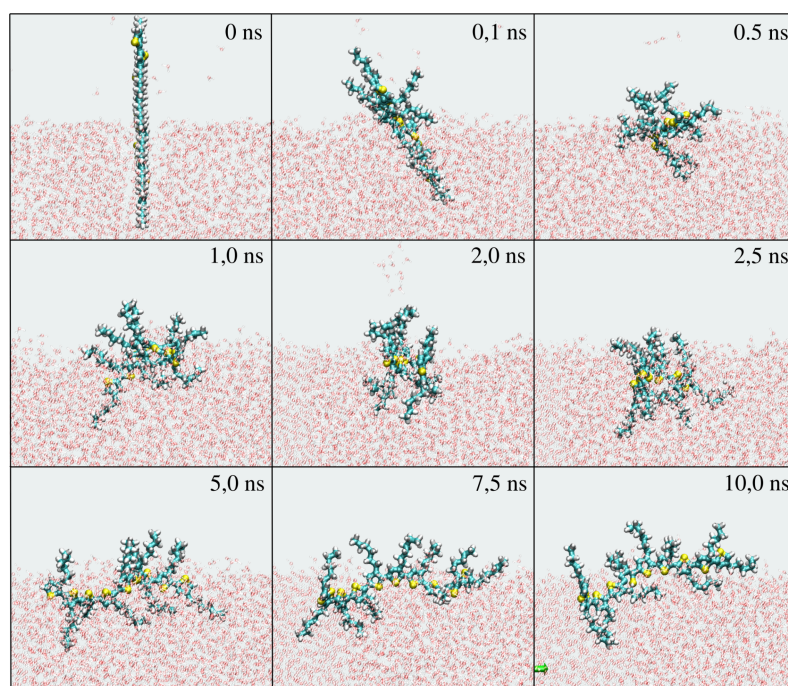
conjugação das moléculas encontram-se paralelos ao campo elétrico, como já indicado pelas medidas de anisotropia óptica dispostas na Figura 27.

De modo geral, podemos interpretar os dados discutidos como indicativos de uma dependência da orientação na geração e transporte de carga para os filmes LS de P3OT. Assim, para a orientação ortogonal, um processo dominante é observado, sendo responsável quase exclusivamente pela resposta fotocondutiva, enquanto que para a orientação paralela, vários processos parecem contribuir de modo similar para a resposta fotocondutiva do filme. Tais fenômenos podem estar associados à presença de distintas formas de agregados nos sistemas (POTAI; KAMPHAN; TRAIPHOL, 2014), o que deve ser investigado em maiores detalhes em trabalhos futuros.

4.7. Modelagem molecular

A Figura 41 ilustra os resultados preliminares advindos do estudo de MD do sistema P3HT. São apresentados *snapshots* evidenciando a evolução do sistema água-polímero-ar ao longo da simulação via MD. As moléculas de N₂, O₂ e H₂O associadas à atmosfera foram omitidas por simplicidade.

Figura 41: *Snapshots* da conformação da cadeia polimérica (decâmero) durante a simulação via MD.



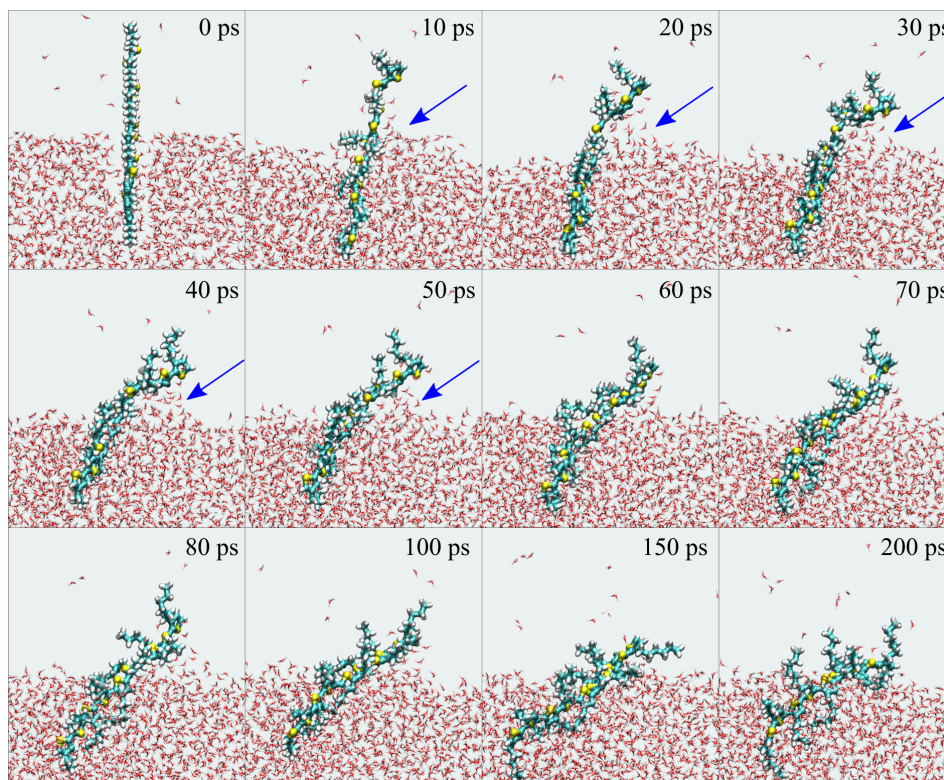
Fonte: Autoria própria.

Ao longo da evolução do sistema, ficou evidente a forte tendência apresentada pela molécula do decâmero de P3HT de se aproximar da interface da água, alinhando-se de forma mais planar, culminando em menores distâncias entre os anéis tiofênicos, em especial os próprios átomos de enxofre.

Em conjunto com o alinhamento mencionado, nota-se também com o passar do tempo que os braços substituintes sofrem repulsão das moléculas de água, sendo forçados para fora da subfase aquosa. Ambas as interações observadas evidenciam de forma clara a característica hidrofóbica dos braços substituintes, enquanto que a forte interação dos átomos de enxofre com as moléculas da água demonstram o potencial de organização que moléculas com características anfífilas, em especial os P3ATs, possuem quando submetidas à técnicas de deposição Langmuir (LB e LS) (BJØRNHOLM; HASSENKAM; REITZEL, 1999).

A fim de melhor avaliar o processo de relaxação da estrutura polimérica na interface, os passos iniciais da simulação foram avaliados. A Figura 42 ilustra os primeiros 200 passos de simulação (primeiros 200 ps) onde se observa o papel relevante das moléculas de água na solvatação da cadeia principal do polímero.

Figura 42: *Snapshots* do início da simulação via MD.



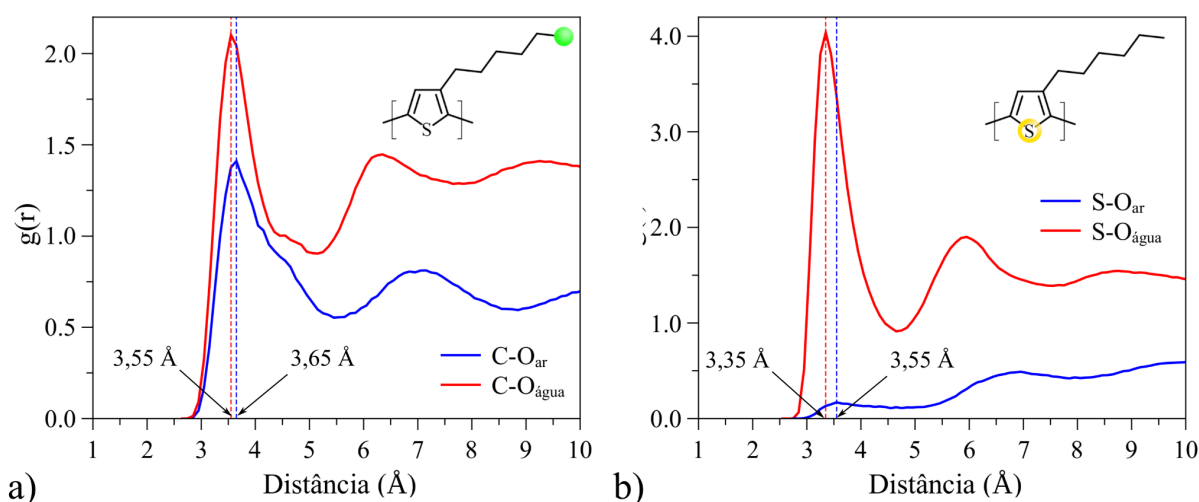
Fonte: Autoria própria.

Como se pode notar através dos *snapshots* apresentados na Figura 42, imediatamente à partir dos primeiros instantes da simulação, vemos que a forte interação entre a cadeia principal do polímero e as moléculas de água, sendo elas impelidas a “escalarem” a cadeia principal do decâmero.

A atração entre as moléculas de água da interface e o polímero, destacadas nos passos de 10 à 50, ocasiona a inclinação constante da cadeia principal, forçando-a a se alinhar rapidamente com a interface aquosa ao mesmo tempo em que os braços laterais são repelidos como demonstrado na Figura 41.

Visando avaliar a tendência de interação entre a cadeia e elementos das diferentes interfaces, análise de distribuição radial de pares foram realizadas considerando-se o carbono terminal das cadeias de P3HT e enxofre da cadeia principal com átomos de oxigênio presentes na água e na atmosfera. A Figura 43 ilustra os resultados obtidos.

Figura 43: Distribuição radial de pares considerando: a) carbono terminal da cadeia lateral (grifado em verde) e átomos de oxigênio da água e atmosfera; a) enxofre da cadeia central (grifado em amarelo) e átomos de oxigênio da água e atmosfera.



Fonte: Autoria própria.

Analisando-se os dados apresentados na Figura 43 é possível notar alta interação da água com o enxofre e interações similares da atmosfera e água com a cadeia lateral. Uma vez que a cadeia principal está sendo "puxada" na direção da água, os valores similares observados para a cadeia lateral indicam uma maior tendência de interação destas cadeias com a atmosfera. Tais dados serão melhor avaliados na continuidade dos trabalhos.

Estudos preliminares foram também realizados para sistemas mais complexos, considerando um número maior de cadeias alinhadas e conformações específicas dos braços laterais. Tais dados estão atualmente sendo avaliados e comporão a versão final da dissertação.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram avaliadas as características anisotrópicas de filmes nanoestruturados de P3HT e P3OT, que foram depositados através da técnica de Langmuir-Schaefer por meio de deposições paralelas e ortogonais em relação às barreiras móveis da cuba de Langmuir utilizada. Através da caracterização do crescimento dos filmes realizada por meio das medidas de absorção UV-Vis, pôde-se notar um crescimento mais

linear para o filme LS de P3OT. Isso indica uma uniformidade na quantidade de material depositado por camada, de modo que para o P3OT, a cada camada depositada, a variação da quantidade de material em relação à camada anterior é desprezível.

Com a realização das medidas de absorção referentes às soluções e aos filmes LS de P3HT e P3OT, notou-se o *red-shift* do espectro de absorção para os filmes, indicando assim um alto grau de organização molecular para os filmes se comparados ao material em solução. No caso das medidas de absorção polarizada, o cálculo da razão dicróica para os filmes LS do P3HT e P3OT demonstraram a existência de anisotropia nos filmes, onde o maior valor de dicróismo encontrado, pertencente ao filme LS de P3OT, indica uma maior organização destes filmes. Além disso, a maior intensidade de absorção se deu para a polarização paralela, ou seja, na orientação paralela de deposição em relação às barreiras da cuba de Langmuir. Isso implica que a orientação geral dos comprimentos de conjugação das cadeias poliméricas dos filmes de P3HT e P3OT, encontra-se paralela às barreiras da cuba quando em subfase aquosa, mantendo-se orientadas dessa forma ao serem adsorvidas no substrato.

Os valores de rugosidade média obtidos com uso da técnica de microscopia de força atômica indicaram um valor muito menor para o P3OT quando comparado ao P3HT, embora a quantidade de aglomerados no filme LS de P3OT seja maior. Isto pode ser explicado pela homogeneidade na distribuição dos aglomerados no filme de P3OT, que não é observada para o filme de P3HT. Os dados dos valores de rugosidade média parecem corroborar a linearidade do crescimento para os filmes de ambos os materiais, inferindo uma adsorção mais uniforme para cada uma das múltiplas camadas do filme LS de P3OT se comparado ao filme de P3HT.

As curvas de I vs. V obtidas para as diferentes deposições dos filmes de P3HT e P3OT demonstraram o caráter ôhmico dos filmes confeccionados para este tipo de estrutura estudada (interface/volume), bem como um grande aumento da condutividade de ambos os materiais após serem submetidos à incidência de luz durante as medidas de fotocondutividade. Esse efeito está relacionado ao acúmulo de portadores de carga no filme fino durante sua fotoexcitação, promovendo a diminuição da resistência, como apresentados nos dados descritos nas Tabelas 1 e 2.

Foi observada assim, dependência da orientação de deposição dos filmes LS do P3OT, referente à geração e acúmulo de portadores de carga, com uma clara vantagem do mesmo em

deposição ortogonal quando comparado seu valor de condutividade com o valor referente à orientação análoga para o filme LS de P3HT.

Da mesma forma, comparando-se os dados de condutividade para os filmes LS paralelos de P3HT e P3OT, este apresentou desvantagem com valores notavelmente mais baixos de condutividade. Embora indique maior dependência à influência de luz, com maior aumento na condutividade após exposição às medidas de I vs. t do que o filme de P3HT Par.

As medidas de corrente *versus* tensão realizadas antes e depois da exposição dos filmes de P3OT paralelos, variando-se as faixas de comprimento de onda no simulador solar, obtiveram resultados similares aos obtidos com o espectro solar completo. Novamente observaram-se maiores condutividades para os filmes após a incidência de luz, indicando acúmulo de cargas nos filmes LS. A curva obtida após a medida de fotocondutividade realizada na faixa de 600 a 700 nm (laranja - vermelho), mostrou-se a de maior condutividade, destacando-se muito em relação às demais curvas.

Analogamente, as curvas I vs. V aferidas para a deposição ortogonal dos filmes finos de P3OT demonstraram a consistência nos resultados de maiores condutividades após exposição à luz. Para a deposição ortogonal, no entanto, a curva de destaque foi a adquirida após as medidas de fotocondutividade para a faixa de 400 a 500 nm (roxo - ciano).

As caracterizações de fotocondutividade conduzidas para os filmes de deposição paralela e ortogonal, para o P3HT não revelaram uma diferenciação tão clara entre as respostas de fotocorrente alcançadas para cada orientação de deposição. Já no caso das medidas obtidas para ambas as orientações dos filmes LS de P3OT, observaram-se valores de corrente muito mais altos para a deposição ortogonal, o que indicou a necessidade de uma investigação mais aprofundada dos possíveis mecanismos causadores da diferenciação.

O ajuste teórico das curvas de fotocondutividade alcançou bons resultados com a obtenção de parâmetros de amplitude de corrente e de tempos característicos muito similares aos observados no modelo proposto, possibilitando a realização de paralelos entre ambos os estudos referentes aos possíveis mecanismos de geração e transporte de portadores de carga nos filmes LS confeccionados.

Deste modo, foi possível observar mais detalhadamente a existência de mecanismos dependentes da orientação dos comprimentos de conjugação e organização molecular dos filmes LS, o que corrobora com as observações de anisotropia já demonstrados

experimentalmente, fornecendo uma perspectiva alternativa para a interpretação das respostas de fotocorrente observadas para os filmes LS de P3HT e P3OT.

Os ensaios de fotocondutividade realizados para a deposição paralela de P3OT apresentaram respostas diferentes dos filmes, em função do comprimento de onda de luz incidida. As curvas de I vs. t com maior resposta de fotocorrente foram as obtidas para as faixas de 400 a 500 nm, 500 a 600 nm e 600 a 700 nm, dentre essas três faixas no entanto, apenas a de 600 a 700 nm indicou acúmulo de corrente com exposições consecutivas à luz.

Esses resultados corroboram os valores bem acentuados de condutividade elétrica obtidos para a curva I vs. V após exposição à luz laranja-vermelha na deposição paralela. Demonstrando um significativo acúmulo de portadores de carga durante a medida de fotocondutividade.

Para o caso das medidas de I vs. t aferidas para a deposição ortogonal de P3OT, apenas uma curva se destacou, dotada de uma resposta muito mais acentuada em relação à incidência de luz. A faixa de 400 a 500 nm indicou acúmulo de corrente com o tempo, culminando no valor destacado de condutividade observado na medida de I vs. V após o ensaio de fotocondutividade.

A melhor resposta de fotocorrente para a deposição ortogonal de P3OT (400 - 500 nm) apresentou um valor de fotocorrente de aproximadamente duas ordens de grandeza maiores que os melhores valores de fotocorrente medidos para a deposição em paralelo. Isso nos indica que, para os filmes de P3OT, a orientação da deposição influencia significativamente na intensidade das respostas elétricas obtidas, demonstrando anisotropia bem estabelecida.

O ajuste teórico realizado para as curvas de fotocondutividade para os filmes LS de P3OT com comprimentos de onda variados, revelou que para diferentes comprimentos de onda, obtém-se diferentes valores de amplitude de corrente e de tempos característicos.

Os dados obtidos no *fitting* revelaram que para a deposição Ort dos filmes de P3OT, a fotoexcitação na faixa de 400-500 nm alcança resultados muito similares aos observados para a luz branca, de modo que tal processo aparenta ser dominante na geração dos portadores de carga nesta orientação de deposição.

Em contrapartida, os parâmetros encontrados no ajuste teórico das curvas de fotocondutividade para os filmes LS de P3OT depositados em orientação Par, aparentam indicar que não há um único processo dominante na geração e transporte de portadores de

carga para os filmes. Dito isto, as amplitudes de corrente obtidas para a fotoexcitação na faixa de 600 à 700 nm apresentou comportamento muito similar ao observado para a fotoexcitação em luz branca para o filme LS de P3OT com a mesma orientação de deposição.

As faixas que compreendem de 400 à 500 nm e de 500 à 600 nm apresentaram valores de amplitude de corrente semelhantes em intensidade com os valores observados para a faixa de 600 à 700 nm, sem no entanto corresponder ao comportamento observado para o *fitting* da curva de fotocorrente para luz branca. Isso parece indicar que não há um processo dominante de geração e transporte de cargas para os filmes LS Par de P3OT.

Para o sistema água-polímero-ar submetido à simulação via MD, notou-se a clara tendência apresentada pelo decâmero de P3HT em se alinhar com a interface da água. Pôde-se observar que, ao mesmo tempo, os braços substituintes são repelidos pelas moléculas de água, forçando-os para fora da subfase aquosa simulada.

No início da simulação via MD, podemos perceber que a tendência hidrofílica dos anéis tiofênicos resulta na subida das moléculas de água através da cadeia principal do polímero, “puxando” os anéis tiofênicos em direção à água. Estes dados são corroborados pelos gráficos obtidos de distribuição radial de pares, ressaltando que à medida que a cadeia principal aumenta sua proximidade com as moléculas de água, as cadeias laterais substituintes aumentam sua tendência de interação com a atmosfera.

Muito embora a existência de anisotropia para derivados dos politiofenos já seja conhecida e razoavelmente documentada na literatura, como previamente discutido, carecem ainda de entendimento dos mecanismos que resultam nas diferenças obtidas em medidas elétricas e ópticas.

Além disso, o estudo anisotrópico de P3ATs fabricados através da técnica de Langmuir-Schaefer não foi tão abordado até então, com estudos se concentrando em filmes obtidos por técnica LB, *self-assembly* e até mesmo monocristais de politiofenos.

Os resultados anisotrópicos obtidos em função de comprimentos de onda para os filmes LS, em específico, trazem dados ainda não observados na literatura, encerrando um grande potencial para estudos mais aprofundados do entendimento dos mecanismos de geração, acúmulo e transporte de carga através de diferentes orientações de filmes finos de semicondutores orgânicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BJØRNHOLM, T.; HASSENKAM, T.; REITZEL, N. Supramolecular organization of highly conducting organic thin films by the Langmuir-Blodgett technique. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, n. 9, p. 1975–1990, 1999.
- BLINOV, L. M. Langmuir films. **Soviet Physics Uspekhi**, v. 31, n. 7, p. 623–644, 31 jul. 1988.
- BOLOGNESI, A. et al. Characterization of poly(3-decylmethoxythiophene) multilayers. **Thin Solid Films**, v. 299, n. 1–2, p. 169–172, maio 1997.
- CEA, P. et al. Use of UV–vis Reflection Spectroscopy for Determining the Organization of Viologen and Viologen Tetracyanoquinodimethanide Monolayers. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 2, p. 963–970, 1 jan. 2006.
- CHEN, L.-H. et al. Fabrication of P3HT/gold nanoparticle LB films by P3HT templating Langmuir monolayer. **Applied Surface Science**, v. 320, p. 736–741, nov. 2014.
- CZERNIAK-ŁOSIEWICZ, K. et al. Time Dependence of Photocurrent in Chemical Vapor Deposition MoS₂ Monolayer—Intrinsic Properties and Environmental Effects. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 34, p. 18741–18746, 27 ago. 2020.
- DE OLIVEIRA, V. J. R. et al. Using Langmuir-Schaefer deposition technique to improve the gas sensing performance of regiorandom polythiophene films. **Sensors and Actuators Reports**, v. 4, p. 100094, nov. 2022.
- DODDA, L. S. et al. LigParGen web server: an automatic OPLS-AA parameter generator for organic ligands. **Nucleic Acids Research**, v. 45, n. W1, p. W331–W336, 3 jul. 2017.
- FABIANO, S. et al. Effect of Gate Electrode Work-Function on Source Charge Injection in Electrolyte-Gated Organic Field-Effect Transistors. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 5, p. 695–700, fev. 2014.
- FERREIRA, M. et al. Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 502–510, jun. 2005.
- FORREST, S. R. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. **Nature**, v. 428, n. 6986, p. 911–918, abr. 2004.
- FÖRSTER, H. UV/VIS Spectroscopy. Em: KARGE, H. G.; WEITKAMP, J. (Eds.). **Characterization I: -/-**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. p. 337–426.
- FRANKLIN, B. **The Works of Benjamin Franklin**. [s.l.] Campe, 1835.
- HARKINS, W. D.; BOYD, E. States of Monolayers on an Aqueous Subphase. **The Journal of Chemical Physics**, v. 8, n. 1, p. 129–130, 1 jan. 1940.
- HEEGER, A. J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 14, p. 2591–2611, 2001.
- HUMMEL, R. E. Electrical Properties of Polymers, Ceramics, Dielectrics, and Amorphous Materials. Em: **Electronic Properties of Materials**. New York, NY: Springer New York, 2011. p. 181–211.
- IWAI, H. et al. MOSFETs. Em: BURGHARTZ, J. N. (Ed.). **Guide to State-of-the-Art Electron Devices**. 1. ed. [s.l.] Wiley, 2013. p. 21–36.
- KSV NIMA**. Disponível em: <<https://dpunion.com.br/cuba-de-langmuir-blodgett-2/>>. Acesso em: 6 out. 2023.

- LIN, J. W.-P.; DUDEK, L. P. Synthesis and properties of poly(2,5-thienylene). **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 18, n. 9, p. 2869–2873, set. 1980.
- MARTÍNEZ, L. et al. P ACKMOL : A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. **Journal of Computational Chemistry**, v. 30, n. 13, p. 2157–2164, out. 2009.
- OLIVATI, C. A.; GONÇALVES, V. C.; BALOGH, D. T. Optically anisotropic and photoconducting Langmuir–Blodgett films of neat poly(3-hexylthiophene). **Thin Solid Films**, v. 520, n. 6, p. 2208–2210, jan. 2012.
- OLIVEIRA, V.; SILVA, E.; OLIVATI, C. Fabricação e caracterização de filmes finos de OC8OC8-PPV aplicados em dispositivos sensores de umidade. **Journal of Experimental Techniques and Instrumentation**, v. 1, n. 1, p. 27–40, mar. 2018.
- OLTHUIS, W.; STREEKSTRA, W.; BERGVELD, P. Theoretical and experimental determination of cell constants of planar-interdigitated electrolyte conductivity sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 24, n. 1–3, p. 252–256, mar. 1995.
- PADUA, A. **fftool v1.0.0**. Disponível em: <<https://zenodo.org/record/18618>>. Acesso em: 10 ago. 2022.
- PATEL, S. N.; CHABINYC, M. L. Anisotropies and the thermoelectric properties of semiconducting polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 3, p. app.44403, 15 jan. 2017.
- PLIMPTON, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. **Journal of Computational Physics**, v. 117, n. 1, p. 1–19, mar. 1995.
- POTAI, R.; KAMPHAN, A.; TRAIPHOL, R. On the formation of non-emissive and emissive aggregates of regioregular poly(3-octylthiophene) in different local environments. **Synthetic Metals**, v. 187, p. 136–144, jan. 2014.
- RAYLEIGH, LORD. On the Superficial Viscosity of Water. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 48, p. 127–140, 1890.
- RAYLEIGH, LORD. XLVII. *The theory of anomalous dispersion*. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 33, n. 198, p. 496–499, jun. 1917.
- REYNOLDS, J. R.; THOMPSON, B. C.; SKOTHEIM, T. A. **Handbook of Conducting Polymers, -2 Volume Set**. [s.l.] CRC Press, 2019.
- RIKUKAWA, M.; RUBNER, M. F. Fabrication of Langmuir-Blodgett films of poly(3-hexylthiophene) and metal-substituted phthalocyanines. **Langmuir**, v. 10, n. 2, p. 519–524, fev. 1994.
- ROBERTS, G. G. Langmuir-Blodgett films. **Contemporary Physics**, v. 25, n. 2, p. 109–128, mar. 1984.
- RONCASELLI, L. K. M. et al. Regioregularity and deposition effect on the physical/chemical properties of polythiophene derivatives films. **Nanotechnology**, v. 30, n. 32, p. 325703, 13 maio 2019.
- SHEPPARD, N. F.; TUCKER, R. C.; WU, CHRISTINE. Electrical conductivity measurements using microfabricated interdigitated electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 65, n. 9, p. 1199–1202, 1 maio 1993.
- SIGMA ALDRICH. **Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)**. Comercial. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/substance/poly3hexylthiophene25diyl12345156074985>>. Acesso em: 5 out. 2023.
- SILVA, E. A. EFEITO DA ADIÇÃO DE MOLÉCULAS ANFIFÍLICAS NA FORMAÇÃO DE FILMES LANGMUIR E LANGMUIR- BLODGETT DE DERIVADOS ALQUILADOS DO POLITIOFENO: APLICAÇÃO EM SENSOES.

Dissertação de Mestrado—Presidente Prudente: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências, 2014.

TAVARES, A. U. Predição da Estrutura Tridimensional de Dissacarídeos utilizando um algoritmo de Evolução Diferencial adaptativo. 2019.

TOMOZAWA, H. et al. Metal-polymer Schottky barriers on processible polymers. **Synthetic Metals**, v. 28, n. 1–2, p. 687–690, jan. 1989.

TREDGOLD, R. H. The physics of Langmuir-Blodgett films. **Reports on Progress in Physics**, v. 50, n. 12, p. 1609–1656, 1 dez. 1987.

XIAO, X. et al. Single Crystals of Polythiophene with Different Molecular Conformations Obtained by Tetrahydrofuran Vapor Annealing and Controlling Solvent Evaporation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 22, p. 7452–7460, 10 jun. 2010.

ZASADZINSKI, J. A. et al. Langmuir-Blodgett films. **Science**, v. 263, n. 5154, p. 1726–1733, 25 mar. 1994.