

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Lucas Kaique Martins Roncaselli

**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOESTRURADOS DE
DERIVADOS DE POLI-FULERENOS**

PRESIDENTE PRUDENTE

2021

Lucas Kaique Martins Roncaselli

**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOESTRURADOS DE
DERIVADOS DE POLI-FULERENOS**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação da Prof^a. Dr^a. Clarissa de Almeida Olivati.

PRESIDENTE PRUDENTE

2021

R769e

Roncaselli, Lucas Kaique Martins

Estudo e caracterização de filmes nanoestruturados de derivados de Poli-Fulerenos. / Lucas Kaique Martins Roncaselli. -- Presidente Prudente, 2021
103 p.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente
Orientadora: Clarissa de Almeida Olivati

1. PCBM. 2. Poli-Fulerenos. 3. Filmes de Langmuir. 4. Aceitadores de Elétrons. 5. Células Solares Orgânicas. I. Título.

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

Essa ficha não pode ser modificada.

Lucas Kaique Martins Roncaselli

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOESTRURADOS DE DERIVADOS DE POLI-FULERENOS

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação da Prof^a. Dr^a. Clarissa de Almeida Olivati.

Banca Examinadora:

Orientador: Clarissa de Almeida Olivati

Instituição: FCT Unesp – Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho

Nome: Henrique de Santana

Instituição: UEL – Universidade Estadual de Londrina

Nome: Nara C. Souza

Instituição: UFMT – Universidade Federal do Mato Grosso

Nome: Neri Alves

Instituição: FCT Unesp – Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho

Nome: Edson Laureto

Instituição: UEL – Universidade Estadual de Londrina

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE LUCAS KAIQUE MARTINS RONCASELLI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 30 dias do mês de abril do ano de 2021, às 09:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de LUCAS KAIQUE MARTINS RONCASELLI, intitulada **Estudo e caracterização de filmes nanoestruturados de derivados de Poli-Fulerenos**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Profa. Dra. CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / UNESP/Câmpus de Presidente Prudente, Prof. Dr. HENRIQUE DE SANTANA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA, Profa. Dra. NARA CRISTINA DE SOUZA (Participação Virtual) do(a) Instituto de Ciências e Letras do Médio Araguaia / UNIVERSIDADE FEDERAL DO MATO GROSSO, Prof. Dr. NERI ALVES (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / UNESP/ Câmpus de Presidente Prudente, Prof. Dr. EDSON LAURETO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Universidade Estadual de Londrina. Após a exposição pelo doutorando 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.

Clarissa Olivati

Profa. Dra. CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a minha família, minha mãe Silvia, meu pai João e minha irmã Livia, que ao longo desses anos em que me dediquei aos estudos nunca desistiram dessa longa jornada que embarquei.

Das diversas republicas em que passei, no total de 5 pra ser mais exato, encontrei muitas pessoas que deixaram seus ensinamentos e amizades. Aos meus amigos: José Eduardo, Luis Camilo, Thiago Souza, que embora fossem de cursos diferentes essa amizade se estendeu por 3 diferentes republicas e rendeu até padrinho de casamento. A jornada segue e as amizades continuam crescendo, ao longo do curso um grupo de estudos muito unido se estabeleceu: José Diego, Osmar Pereira, Wagner Macedo, Gabriel Espirito Santo, Marcus Vinicius e a mais guerreira de todas Bruna Victoriano. Amizades essas que vão perdurar.

Durante a jornada encontrei uma pessoa muito especial, Bruna Coelho que hoje é minha noiva companheira me ajudou e sou muito grato.

A minha orientadora Clarissa de Almeida Olivati, pela orientação, dedicação, e por toda colaboração no trabalho, além da amizade que foi muito importante, não desistindo e sempre me motivando - “vamo que vamo”.

Ao grupo LOFF por todas as amizades, Edilene e Maria (Malu) em especial, que passaram as tardes no makoto quando algo não estava dando muito certo, e a todo grupo que fez e faz parte de toda a trajetória.

Aos professores Prof. Dr. Henrique de Santana, Prof. Dr. Deuber Lincon da Silva Agostini, Profa. Dra. Nara C Souza, Prof. Dr. Neri Alves Prof. Dr. Carlos Jose Leopoldo Constantino e Dr. Roger C Hiorns e amigos que colaboraram com o trabalho e contribuíram para a realização do mesmo.

RONCASELLI, L. K. M. **Estudo e caracterização de filmes nanoestruturados derivados de poli-fulerenos**. 2021. 103f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2021.

RESUMO

Esse trabalho teve como objetivo a fabricação e caracterização de filmes ultrafinos de [6,6] - fenil- C_{61} -ácido butírico-metil éster (PCBM) e de poli(fulerenos). A utilização de fulerenos em diversas aplicações tecnológicas tem sido amplamente estudada devido às suas características excepcionais de coletar elétrons. Neste trabalho, foram utilizados e estudados derivados de poli-fulerenos, sendo que estes apresentam vantagem em relação aos fulerenos C_{60} , devido ao fato de que algumas aplicações destes materiais têm sido difíceis de explorar devido à sua natureza hidrofóbica, à dificuldade de reproduzir sua estrutura química de forma controlada, e a forte tendência do C_{60} de formar dímeros e agregados de uma maneira descontrolada. Uma tentativa de solucionar estes problemas, é a incorporação de polímeros ao fulereno. Uma abordagem mais consistente é necessária para incorporar o fulereno em polímeros para desenvolver estruturas em que o fulereno se arranje em estruturas de nano e meso-escala com tamanhos controlados, para compreender e amplificar as propriedades do fulereno para aplicações tecnológicas. Dentro deste contexto, neste projeto foram fabricados e caracterizados, na forma de filmes de Langmuir, derivados de poli(fulerenos). A formação dos filmes Langmuir foi estudada através de isotermas de pressão e de microscopia de ângulo de Brewster (BAM), onde foram analisadas informações sobre a homogeneidade, comportamento da fase e morfologia do filme. Além disso, os filmes finos fabricados foram caracterizados através de medidas espectroscópicas de absorção no UV-visível, de microscopia AFM, Raman e Voltametria Cíclica. Essas caracterizações forneceram informações sobre a qualidade, uniformidade e morfologia dos filmes. Os filmes em substratos interdigitados de ouro foram, então,

caracterizados eletricamente (medidas DC) dando ênfase no estudo dos mecanismos de transporte e condutividade. Pretendeu-se, como aplicação tecnológica, utilizar esses materiais como elementos (aceitadores de elétrons) de células solares orgânicas. Para isto, foi utilizado um material doador de elétrons bem conhecido pela literatura na fabricação de células solares orgânicas, o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT). Foi possível evidenciar a influência do P3HT nos filmes produzidos, pelo considerável aumento de suas condutividades.

Palavras-Chave: PCBM, Poli-Fulerenos, Filmes de Langmuir, Aceitadores de Elétrons, Células Solares Orgânicas

RONCASELLI, L. K. M. **Study and characterization of nanostructured films derived from poly-fullerenes.** 2021. 103p. Doctoral Thesis (Doctor in Materials Science) – UNESP, Presidente Prudente, 2021.

ABSTRACT

This work aimed to manufacture and characterize ultra-thin films of [6,6]-Phenyl-C₆₁-Butyric Acid-Methyl ester (PCBM) and poly(fullerenes). The use of fullerenes in several technological applications has been widely studied due to its exceptional characteristics of collecting electrons. In this work, poly-fullerene derivatives were used and studied, which have an advantage over C₆₀ fullerenes, due to the fact that some applications of these materials have been difficult to explore due to their hydrophobic nature, the difficulty of reproducing their structure and the strong tendency of C₆₀ to form dimers and aggregates in an uncontrolled manner. An attempt to solve these problems is the incorporation of polymers to fullerene. A more consistent approach is needed to incorporate fullerene in polymers to develop structures in which fullerene is arranged in nano and mesoscale structures with controlled sizes, to understand and amplify the properties of fullerene for technological applications. Within this context, in this project were manufactured and characterized, in the form of Langmuir films, derived from poly-fullerenes. The formation of Langmuir films was studied using pressure isotherms and Brewster's Angle Microscopy (BAM), where information on homogeneity, phase behavior and film morphology were analyzed. In addition, the manufactured thin films were characterized by spectroscopic measurements of UV-visible absorption, AFM microscopy, Raman and Cyclic Voltammetry. These characterizations provided information about the quality, uniformity and morphology of the films. The films on interdigitated gold substrates were then electrically characterized (DC measurements) with an emphasis on the study of

transport and conductivity mechanisms. It was intended, as a technological application, to use these materials as elements (electron acceptors) of organic solar cells. For this, an electron donor material well known by the literature in the manufacture of organic solar cells, poly (3-hexylthiophene) (P3HT), was used. It was possible to evidence the influence of P3HT in the films produced, due to the considerable increase in their conductivities.

Keywords: PCBM, Poly(fullerene), Langmuir Films, Electron Acceptors, Organic Solar Cells

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: a) Estrutura do Fulereo ou C_{60} e os comprimentos das ligações duplas e simples. b) Unidade piracelênica.....	25
Figura 2: Tipos de ligação entre os anéis tiofênicos.....	27
Figura 3: Disposição das ligações entre vários anéis tiofênicos.....	28
Figura 4: Estrutura de uma célula solar de junção $p-n$	29
Figura 5: Diagrama de energia entre doador e aceitador de elétrons contendo os processos de: geração, dissociação e transporte.	30
Figura 6: PCBM e fulerenos funcionalizados pela técnica ATRAP e SACAP. a) PCBM, b) PPCBMB e c) OPCBMMB.....	32
Figura 7: Estrutura química do P3HT.....	32
Figura 8: Representação IDE com $N = 10$ dígitos, h altura, L comprimento e w largura dos dígitos, dimensões de 110 nm de altura (h), 8 mm de comprimento (L) e 100 μm de largura (w).....	33
Figura 9: Soluções de fulerenos.....	35
Figura 10: Isoterma π -A para o ácido esteárico (adaptada de ⁵⁷).	37
Figura 11: Esquema de deposição Langmuir-Blodgett (a) e Langmuir-Schaefer (b) (adaptado de ³⁰).....	38
Figura 12: Esquema de luz não-polarizada incidindo em uma superfície, formando o ângulo de Brewster com a normal.	38
Figura 13: Esquema de luz polarizada incidindo em uma superfície, formando o ângulo de Brewster com a normal.	39
Figura 14: Dispositivo BAM acoplado na cuba de Langmuir.	40
Figura 15: Transições eletrônicas em moléculas cromóforas ⁶⁵	42
Figura 16: Fonte de tensão Keysight modelo B2901A.....	43
Figura 17: Simulador solar Oriel Vera Sol (AM 1,5G).	44
Figura 18: Isoterma de Pressão para solução pura dos derivados do PCBM, a) PCBM, b) PPCBMB e c) OPCBMMB para diferentes solventes: Clorofórmio, Toluol e Xilol.	51
Figura 19: Isoterma de Pressão para solução mista dos derivados de fulereo, a) PCBM:P3HT, b) PPCBMB:P3HT, c) OPCBMMB:P3HT para diferentes solventes: Clorofórmio, Toluol e Xilol d) P3HT puro.	53

Figura 20: Estruturas propostas para os fulerenos puros e as misturas de fulerenos e P3HT na subfase aquosa formando filmes de Langmuir.....	54
Figura 21: Imagens de Microscopia de ângulo de Brewster para os fulerenos: a) espalhando a solução, b) esperando solvente evaporar, c) pressão de superfície 15 mN/m e d) pressão de superfície 20 mN/m.	57
Figura 22: Imagens de Microscopia de ângulo de Brewster para os materiais mistos fulerenos:P3HT: a) espalhando a solução, b) esperando solvente evaporar, c) pressão de superfície 15 mN/m e d) pressão de superfície 20 mN/m.	58
Figura 23: AFM dos fulerenos na forma de filmes LS puros e mistos solubilizados com xilol.....	60
Figura 24: AFM dos fulerenos na forma de filmes LS puros e mistos solubilizados com clorofórmio.	61
Figura 25: Espectros de UV-visível para as soluções dos fulerenos em diferentes solventes e na forma de filme.	64
Figura 26: Espectros de UV-visível para as soluções dos fulerenos:P3HT e na forma de filme misto.....	65
Figura 27: Espectros Raman para os filmes puros solubilizados em xilol.	67
Figura 28: Espectro Raman para os filmes puros solubilizados em clorofórmio.	67
Figura 29: Espectros Raman para os filmes mistos solubilizados em xilol.....	69
Figura 30: Espectro Raman para os filmes mistos solubilizados em clorofórmio.	69
Figura 31: Suporte de amostra e filme sendo irradiado.	71
Figura 32: Curvas de I vs V para os filmes puros e mistos com derivados PCBM's e P3HT, produzidos pela técnica LS solubilizados com xilol.....	72
Figura 33: Curvas de I vs V para os filmes puros e mistos com derivados PCBM's e P3HT, produzidos pela técnica LS solubilizados com clorofórmio.	76
Figura 34: Espectro de absorção UV-vis para o filme de Langmuir-Schaefer de P3HT, a intersecção entre as linhas vermelhas, fornece o comprimento de onda utilizado para o cálculo da energia de Gap.	80
Figura 35: Voltamograma Cíclico para o filme PPCCBMB, comportamento ôhmico que alguns poli-fulerenos apresentaram.....	81
Figura 36: Voltamograma Cíclico para os filmes de Langmuir-Schaefer de PCBM e PCBM:P3HT solubilizados em clorofórmio.	82

Figura 37: Voltamograma Cíclico para os filmes de Langmuir-Schaefer de PPCBMB:P3HT em clorofórmio e PPCBMB:P3HT em xilol.	83
Figura 38: Voltamograma Cíclico para os filmes de Langmuir-Schaefer de OPCBMMB e OPCBMMB:P3HT solubilizados em xilol.	84
Figura 39: Níveis de energia HOMO, LUMO e Gap para os poli-fulerenos.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados das soluções dos materiais.....	34
Tabela 2: Valores de solubilidade para o C ₆₀ em diferentes solventes e momento de dipolo (μ).	49
Tabela 3: Área por molécula encontrada para diferentes tipos de solução dos poli-fulerenos.	51
Tabela 4: Valores de solubilidade para o P3HT em diferentes solventes.....	52
Tabela 5: Área por molécula encontrada para diferentes tipos de solução dos poli-fulerenos com P3HT.....	53
Tabela 6: Dados utilizados para a deposição dos fulerenos puros.....	58
Tabela 7: Dados utilizados para a deposição dos fulerenos mistos com P3HT.....	59
Tabela 8: Valores de Rugosidade Média RMS dos materiais solubilizados com xilol.....	60
Tabela 9: Valores de Rugosidade Média RMS dos materiais solubilizados com clorofórmio.	61
Tabela 10: Valores de condutividade para o fulereno e poli-fulerenos puros e mistos solubilizados com xilol.....	73
Tabela 11: Valores de condutividade para o fulereno e poli-fulerenos puros e mistos solubilizados com clorofórmio.	76
Tabela 12: Valores do potencial de oxidação, EGAP, EHOMO e ELUMO para os Poli-fulerenos.	84

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

AFM – *Atomic Force Microscopy/Microscope*
AMOLED – *Active-Matriz Organic Light-Emitting Diode*
ATRAP – *Atom Transfer Radical Addition Polymerization*
BAM – *Brewster Angle Microscopy/Microscope*
CNPq – Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
DC – *Direct Current*
ET – Eletrodo de Trabalho
FCT/UNESP – Faculdade de Ciências e Tecnologia/Universidade Estadual Paulista
HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*
HT – *Head-Tail*
HH – *Head-Head*
HMDS – Hexametildisilazano ($C_6H_{19}NSi_2$)
ITO – *Indium-Tin-Oxide*
IDE – *Interdigitated Electrodes*
LED – *Light-Emitting Diode*
LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*
LMF – Laboratório de Microfabricação e Filmes Finos
LNNano – Laboratório Nacional de Nanotecnologia
LB – Langmuir-Blodgett
LS – Langmuir-Schaefer
OLED – *Organic Light-Emitting Devices*
OPCBMMB – *Oligo{(phenyl- C_{61} -butyric acid-methyl ester)-alt-[1,4-bis(bromomethyl)-2,5-bis(octyloxy)benzene]}*
PCBM – *[6,6]-Phenyl- C_{61} -Butyric acid-Methyl ester*
P3HT – poli(3-hexiltiofeno)
P3AT – poli(3-alquiltiofeno)
PPCBMB – *Poly{[bispyrrolidino(phenyl- C_{61} -butyric acid-methyl ester)-alt-[2,5-bis(octyloxy)benzene]}*
RMS – *Root Mean Square Roughness*
SACAP – *Sterically controlled Azomethine ylide CycloAddition Polymerization*
SP – *Surface Pressure*
TT – *Tail-Tail*
UV-visível ou **UV-vis** – Ultravioleta-visível
UPPA-IPREM – *Université de Pau et des Pays de L'adour-Institute of Analytical Sciences and Physico-Chemistry for Environment and Materials*
vs – *Versus*
VC – *Voltametria Cíclica*

SUMÁRIO

CAPÍTULO I - Fundamentação Teórica	18
1.1. Introdução	18
1.2. Fullerenos	21
1.2.1. Propriedades dos derivados do Fullerenos	23
1.3. Filmes de Langmuir	25
1.4. Polímeros e Oligômeros.....	26
1.5. Dispositivos fotovoltaicos	28
1.6. Objetivos.....	31
CAPÍTULO II - Materiais e Métodos.....	32
2.1. Materiais.....	32
2.2. Substrato.....	33
2.3. Fabricação dos filmes.....	33
2.4. Técnicas de caracterização	38
2.4.1. Microscopia de Ângulo de Brewster.....	38
2.4.2. Espectrometria de absorção na região UV-visível	40
2.4.3. Caracterização elétrica em corrente contínua	42
2.4.4. Simulador solar	44
2.4.5. Microscopia de Força Atômica	45
2.4.6. Espectroscopia Raman	45
CAPÍTULO III - Resultados e Discussões	48
3.1. Filmes de Langmuir	48
3.1.1. Isotermas de Pressão de superfície, Fullerenos e Fullerenos:P3HT.....	48
3.1.2. Microscopia de Ângulo de Brewster.....	53
3.2. Filmes Langmuir-Schaefer	59
3.2.1. Microscopia de Força Atômica	59

3.2.2. Espectroscopia de absorção óptica na região UV-visível	62
3.2.2.1. Filmes puros	62
3.2.2.2. Filmes mistos	64
3.2.3. Espectroscopia Raman	66
3.2.4. Caracterização elétrica em corrente contínua	70
3.2.5 Voltametria Cíclica	79
CAPÍTULO IV - Considerações Finais	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

CAPÍTULO I - Fundamentação Teórica

1.1. Introdução

Um dos maiores dilemas da humanidade é a procura por alternativas que permitam conciliar o desenvolvimento energético com a sustentabilidade. A crescente demanda por energia acaba prejudicando não somente todo um ecossistema, mas também, gerações futuras, de satisfazerem suas próprias necessidades.

A alta demanda por energia elétrica pode ter um acréscimo de 56% em 30 anos¹, uma vez que o crescimento populacional, as limitações das reservas de combustíveis fósseis e a escassez da água se mostram como fatores cruciais e precisam ter uma atenção especial. O índice de poluição tem aumentado e sua principal causa advém do uso de combustíveis fósseis, isso tem chamado a atenção da comunidade científica para buscar novas fontes de energia renováveis, com baixo impacto ambiental. Alguns países já estabelecem metas para a implantação de energias renováveis, visando alcançar resultados específicos que incluam desde as mudanças climáticas e saúde pública, até o desenvolvimento econômico².

A busca por formas de desenvolvimento sustentável trouxe algumas alternativas como, por exemplo, o aproveitamento da energia irradiada pelo Sol, por meio da utilização de células solares (efeito fotovoltaico) ou até mesmo da energia gerada através da vibração ou pressão (materiais piezoelétricos).

O efeito fotovoltaico foi observado por Edmund Becquerel (1820-1891), em 1839. Becquerel descobriu que ao cobrir placas de platina com brometo e mergulha-las em um eletrólito, produzia-se uma fotocorrente, quando estas eram expostas à luz³. Em 1877, dois inventores britânicos, W. G. Adams (1836-1915) e seu aluno R. E. Day, utilizaram as propriedades fotocondutoras do selênio para desenvolver um dispositivo capaz de produzir eletricidade^{3,4}. Contudo, somente em 1953, um dispositivo fotovoltaico apresentou rendimento

de 4,5%, fato reportado pelos pesquisadores D. Chapin (1906-1995), C. Fuller (1902-1994) e G. L. Pearson (1905-1987), do *Bell Labs*. O dispositivo posteriormente foi aprimorado alcançando uma eficiência de 6%⁵, isso fez com que pesquisas fossem desenvolvidas para aumentar a eficiência dos dispositivos subsequentes, através da busca de novos materiais e novas estruturas para as células⁶.

Atualmente, os materiais mais utilizados como camada ativa das células fotovoltaicas são semicondutores inorgânicos do tipo *p* e do tipo *n*, em junção *pn*. A eficiência de uma célula solar de silício policristalino está em torno de 15-20% porém, a tecnologia envolvida para a fabricação/obtenção destes materiais e células é economicamente inviável e muitos países não possuem forte investimento nessa área.

Uma alternativa aos semicondutores inorgânicos, são os orgânicos, e com a descoberta de uma nova classe de materiais semicondutores, os polímeros conjugados fizeram da eletrônica orgânica uma das áreas que mais se desenvolveu nos últimos anos. Seu estudo envolve materiais que contêm carbono em sua estrutura tornando os dispositivos mais leves, flexíveis e com um custo menor do que os de materiais tradicionais⁷. Os materiais orgânicos possuem uma ampla aplicabilidade, sendo esta, dividida em três grandes áreas: impressão em circuitos elétricos, emissão de luz e absorção de luz.

O progresso e o desenvolvimento dessas áreas vêm crescendo continuamente, o que é evidenciado pelo desenvolvimento: da impressão de transistores, do AMOLED (*Active-Matrix Organic Light-Emitting Diode*, do inglês – diodo emissor de luz de matriz orgânica ativa) e de painéis fotovoltaicos orgânicos, dentre outros, que estão presentes no mercado e constituem uma grande aposta do setor científico-econômico^{5,6}.

No campo dos dispositivos fotovoltaicos, os polímeros introduziram a possibilidade de produzir dispositivos leves, flexíveis e com menores espessuras, trazendo inúmeras possibilidades de integrá-los a confecção de roupas, mochilas e até mesmo janelas. Um ponto

importante é o custo-benefício, pois a síntese e a manipulação de materiais orgânicos requerem laboratórios menos sofisticados, uma vez que esses materiais são mais resistentes à contaminações, enquanto que, o manuseio de materiais inorgânicos deve ser feito com maior cuidado para evitar impurezas. Isso faz com que o custo de produção dos materiais orgânicos possa ser reduzido de forma significativa¹⁰.

Durante as décadas de 70 e 80, foram estudadas e desenvolvidas células solares orgânicas porém, a baixa disponibilização de portadores de cargas livres faziam com que esses dispositivos apresentassem uma eficiência de apenas 10^{-6} %¹¹.

Em 1985 os cientistas H. Kroto (1939-2016), R. F. Curl (1933-86 anos) e R. E. Smalley (1943-2005) descobriram a molécula C_{60} (*buckminsterfullerene*, uma das alotropias dos fulerenos), esta descoberta trouxe grande desenvolvimento na área de semicondutores orgânicos e se destacou por dois fatores importantes: a eficiência dos elétrons transferidos de um polímero no estado exciton para o C_{60} de forma muito rápida¹², este se mostrando excelente para a separação dos portadores de carga nas fotocélulas; possibilitou o desenvolvimento dos *displays* orgânicos de alta eficiência baseados em OLED's (*Organic Light-Emitting Devices*, do inglês – dispositivos orgânicos emissores de luz). Esse avanço se tornou um guia para a pesquisa e desenvolvimento dos dispositivos fotovoltaicos.

O C_{60} apresenta um amplo campo de aplicações e sua habilidade em aceitar elétrons faz com que a molécula se comporte quimicamente como uma olefina eletrodeficiente e toda a sua química é baseada nesta importante característica. A sua baixa solubilidade, era um obstáculo para aplicações práticas, isso vem sendo superado através das modificações do C_{60} ¹³.

As funcionalizações do C_{60} têm o objetivo de produzir novos materiais, além de adequar sua solubilidade, e sua alta reatividade faz com que essa molécula tenha vários tipos de reações como por exemplo: cicloadição, adição nucleofílica, radicalar, hidrogenações,

reduções, oxidações e obtenção de complexos com metais de transição. Entre as citadas, as mais utilizadas são as de cicloadição¹³.

Dentre os C_{60} funcionalizados, o PCBM ([6,6]-*Phenyl-C₆₁-Butyric acid-Methyl ester*, do inglês – [6,6]-fenil C_{61} -ácido butírico-metil éster) é um dos materiais mais estudados e com características interessantes, sua síntese foi realizada por F. Wudl *et al.*¹³ nos anos 90, e é um material frequentemente usado nas células solares ou em dispositivos flexíveis em conjunto com polímeros conjugados como o P3HT (poli(3-hexiltiofeno)).

Neste contexto, este trabalho visa estudar e caracterizar diferentes tipos de funcionalização do PCBM em conjunto com o polímero conjugado P3HT. Viabilizando a disposição desses materiais na forma de filme, utilizando a técnica de Langmuir, fazendo um comparativo entre as diferentes funcionalizações e o acréscimo do P3HT, sempre com foco na viabilidade da utilização destes materiais em dispositivos fotovoltaicos.

1.2. Fulerenos

O buckminsterfulereno, C_{60} ou apenas fulereno, é considerado como o terceiro alótropo do carbono devido a sua grande estabilidade química e estrutural, seguido do diamante e do grafite¹⁴. A pesquisa sobre a estrutura química do fulereno vem crescendo muito, os atrativos para seu estudo se devem à sua afinidade excepcional para coletar elétrons. Esta propriedade faz com que este material seja de grande importância para a optoeletrônica e energia fotovoltaica.

Na eletrônica orgânica, a funcionalização mais utilizada e altamente solúvel é o PCBM^{13,15,16}. Além da aplicação no campo de dispositivos eletrônicos, este material apresenta características excepcionais na área anti-câncer e anti-virais, sendo promissor candidato na citoproteção, fotoclivagem de DNA e inibição enzimática^{13,17}. No entanto, as últimas

propriedades têm sido mais difíceis de se explorar devido sua natureza hidrofóbica. Isso se deve à dificuldade em reproduzir sua estrutura química de forma controlada e também pela forte tendência do C₆₀ para formar dímeros e agregados de uma maneira descontrolada¹⁸.

Na tentativa de solucionar estes problemas, uma abordagem mais consistente é necessária para incorporar o fulereno à polímeros, a fim de desenvolver mecanismos nos quais o fulereno se arranje em estruturas de nano e meso-escala com tamanhos controlados, e assim, compreender e amplificar as propriedades destinadas às aplicações médicas e em bio-eletrônica. O desenvolvimento de polímeros com fulereno fornecerá a oportunidade de controlar nano e meso-estruturas de uma maneira mais viável e reprodutível¹³.

Além disso, na literatura, há poucos relatos sobre copolímeros de fulerenos, deixando uma grande lacuna no nosso conhecimento atual, gerando oportunidades para a descoberta de novos materiais e o desenvolvimento de novas propriedades dos polímeros.

A maioria dos fulerenos modificados é preparada por diferentes abordagens químicas desenvolvidas durante a última década. As metodologias químicas mais importantes projetadas para a síntese de novos poli-fulerenos buscam aspectos sintéticos de novas propriedades e aplicações para os fulerenos funcionalizados. Entre os diferentes procedimentos químicos disponíveis para a preparação de fulerenos modificados, estão as reações de incorporação e transferência de átomos, que desempenham um papel importante, como por exemplo, no trabalho liderado por Hiorns *et al.*^{19,20,21}, que demonstrou que é possível incorporar seu derivado comum, PCBM, de uma maneira fácil e controlada em várias cadeias principais utilizando duas técnicas.

Estas técnicas são denominadas, de: (1) ATRAP (*Atom Transfer Radical Addition Polymerization*, do inglês – polimerização por adição de radicais de transferência de átomos)¹⁹⁻²¹. O trabalho revelou que a reação é confiável e fornecem rendimentos elevados do produto (cerca de 70%). Estes polímeros têm se mostrado promissores como estabilizadores para

dispositivos fotovoltaicos orgânicos, melhorando várias vezes a vida útil dos dispositivos²¹; e (2) SACAP (*Sterically controlled Azomethine ylide CycloAddition Polymerization*, do inglês – polimerização por cicloadição com ildeído de azometínico), que explora o uso de comonômeros para aumentar a solubilidade desses materiais²⁰.

Devido às características hidrofóbicas dos poli-fulerenos, a organização desses materiais é um fator muito importante e uma das formas de analisá-las é por meio da técnica de Langmuir, que permite o estudo da monocamada de moléculas anfifílicas em condições experimentais bem definidas. Esta técnica originalmente era aplicada para ácidos graxos de longa cadeia e álcoois, e posteriormente, passou a incluir moléculas mais complexas, tais como doadores e aceptores de elétrons e polímeros conjugados.

A pesquisa na área de modificação química da superfície da esfera de carbono para obtenção de novos fulerenos funcionalizados vem crescendo gradativamente, trazendo para o setor científico novos compostos com alta solubilidade e novas propriedades.

1.2.1. Propriedades dos derivados do Fullerenos

Os fulerenos constituem uma classe de nanomoléculas (moléculas cujo tamanho é menor que 100 nm) esféricas, formadas por átomos de carbonos, diferente de outras formas alotrópicas como o grafite e o diamante.

A descoberta dessas moléculas de carbono instigou a comunidade científica, porém em 1990, R. Taylor, foi capaz de obter quantidades mínimas de C₆₀ e C₇₀ puros, investigando esses materiais e suas propriedades químicas e espectroscópicas. No entanto, o desenvolvimento, por W. Kratschmer, de um método para síntese do C₆₀ se mostrou mais eficiente e permitiu obter uma quantidade maior de material, o que representou uma etapa decisiva para a área, tornando-se nos últimos 20 anos um dos maiores temas da química^{22,23}.

O carbono é o átomo responsável pela formação de polímeros e estruturas moleculares dos fulerenos. Esses materiais se destacam pelas propriedades químicas e físicas, e a forma mais abundante e representativa dentre esses compostos é o que contém 60 átomos de carbono e pode ser chamado de Fulereno- C_{60} , ou apenas Fulereno. Mais especificamente, a molécula C_{60} foi denominada *buckminsterfullerene* em homenagem ao arquiteto americano R. Buckminster Fuller (1895-1983), que inventou os domos geodésicos constituídos por polígonos. Como o nome é muito longo, no jargão inglês foi introduzido o termo *buckyball*. Atualmente, é utilizado por consenso o termo “*Fullerene*” ou Fulereno para toda a família de “esferas de carbono”²⁴. Neste trabalho, caso não seja especificado o tipo de fulereno, assume-se que seja a molécula C_{60} .

Essas moléculas esféricas têm chamado a atenção principalmente nas áreas biológicas e em ciência dos materiais devido sua alta simetria e seus 60 átomos de carbono equivalentes. Embora seja rico em elétrons, se comporta como uma olefina eletrodeficiente, capaz de aceitar reversivelmente de um até seis elétrons²⁵.

A sua estrutura é a de um icosaedro truncado não regular de 32 faces no total (20 hexágonos e 12 pentágonos) e 30 ligações carbono-carbono equivalentes, o que torna essa molécula altamente simétrica. As ligações entre os anéis do hexágono têm características de ligação π , ou seja, ligações duplas, portanto, são mais curtas (aproximadamente 1,38 Å), enquanto as ligações do pentágono são ligações simples, portanto, são mais longas (aproximadamente 1,45 Å), como é possível observar na Figura 1 (a). Sua estrutura contém seis unidades piracelênicas, que constituem dois pentágonos e dois hexágonos, e suas principais reações acontecem nas ligações [1,2], como mostrado na Figura 1 (b)²⁶.

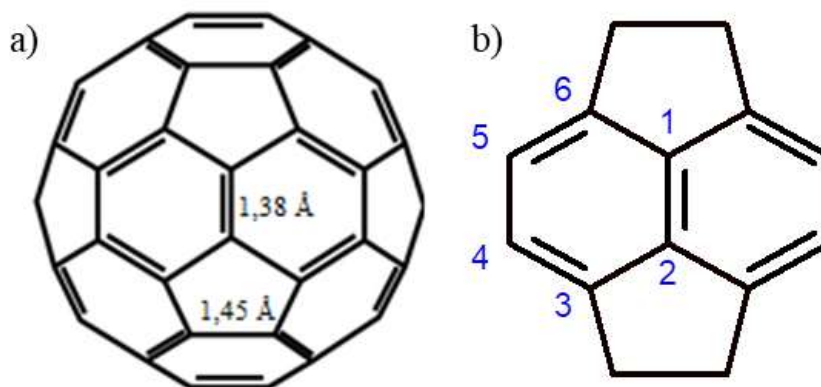


Figura 1: a) Estrutura do Fulereno ou C₆₀ e os comprimentos das ligações duplas e simples. b) Unidade piracelênica.

1.3. Filmes de Langmuir

Em 1891, A. Pockels (1862-1935) mediu a diferença de tensão superficial sob várias condições e através de seu experimento (em uma cuba simples em sua cozinha), mediu com exatidão a área das moléculas de um filme de óleo fato que posteriormente veio a ser publicado através do artigo *Surface Tension*, na revista *Nature*²⁷. Complementarmente, em 1930, surgiram estudos e trabalhos que se aprofundaram neste tema, afim de investigar a formação de filmes sob a água. I. Langmuir (1881-1957) foi o primeiro a iniciar pesquisas com filmes finos, especificamente filmes de óleo sobre a água, além de desenvolver uma teoria de filmes adsorvidos, estudar os efeitos sobre a superfície e estabelecer uma relação entre pressão de superfície e as áreas das moléculas em uma superfície aquosa (Isotermas de pressão vs Área por molécula)²⁸.

A denominação monocamada de Langmuir foi dada em sua homenagem, pois este trabalho foi o que fundamentou esta área de pesquisa. K. Blodgett (1898-1979) continuou seus trabalhos, onde juntos desenvolveram a teoria de filmes transportados para suportes sólidos por meio de imersão e emersão, assim, foi possível a constituição de filmes com multicamadas^{27,28}.

Devido a imensa contribuição para a tecnologia de filmes finos, essa técnica é geralmente conhecida como Langmuir-Blodgett.

Das muitas vantagens que essa técnica proporciona, podemos destacar, por exemplo, a organização dos filmes que é extremamente alta e a taxa de controle de espessura que são muito sensíveis. Esse é um fator de muita importância e com o avanço tecnológico muito dos dispositivos tendem a ficar menores e mais eficientes³¹.

1.4. Polímeros e Oligômeros

Denominam-se polímeros macromoléculas formadas à partir de unidades estruturais menores chamadas de monômeros. As unidades repetitivas, chamadas de mero, provém da estrutura do monômero. Em geral, os polímeros contêm os mesmos elementos nas mesmas proporções relativas. Dentre as variedades de polímeros mais estudadas, o mais importante é o polímero conjugado^{32,34}.

Os polímeros conjugados também foram denominados de metais sintéticos e se destacam pelas propriedades semelhantes à de um metal: propriedades elétricas, magnéticas, eletrônicas e ópticas, que fizeram destes materiais um dos mais importantes no ramo científico. Esses materiais possuem uma grande variedade de aplicações, como em dispositivos eletrocromicos e LED's (*Light-Emitting Diodes*, do inglês – diodos emissores de luz), e devido as propriedades condutoras, podem ser aplicados em células solares, transistores orgânicos e anticorrosivos³⁵.

A condutividade dos polímeros conjugados está ligada a presença do sistema π conjugado em sua estrutura, sendo que as características semicondutoras está associada com a diferença de energia entre os orbitais HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*, do inglês – orbital molecular de maior energia ocupado) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular*

Orbital, do inglês – orbital molecular de menor energia desocupado), e o intervalo de energia entre as bandas de valência e condução é chamado de *Band Gap*^{35,36}.

Quando aplicamos um estímulo elétrico, algumas propriedades eletrônicas dos polímeros podem alterar de acordo com sua cadeia lateral, um exemplo, seria a mudança de coloração variando do vermelho até o azul³⁷. Essas propriedades são de grande importância, pois diferentes variações estruturais moleculares e macromoleculares podem conduzir a diferentes propriedades dos materiais³⁸.

Os politiofenos e seus derivados estão se destacando entre os polímeros condutores convencionais, o poli(3-alkiltiofeno) (P3AT) é um exemplo. Sua estrutura e regularidades fazem com que sejam produzidos materiais otimizados, aprimorando o desempenho de dispositivos^{15,16}.

Como a estrutura do P3AT compõe moléculas assimétricas, esses materiais podem ser classificados em relação à sua regiorregularidade. Isto está relacionado com a quantidade de ligações cabeça-cauda (*head-tail* ou HT), Figura 2 (a), cabeça-cabeça (*head-to-head* ou HH), Figura 2 (b) e cauda-cauda (*tail-to-tail* ou TT), Figura 2 (c)^{41,42}. Alguns exemplos são mostrados na Figura 3.

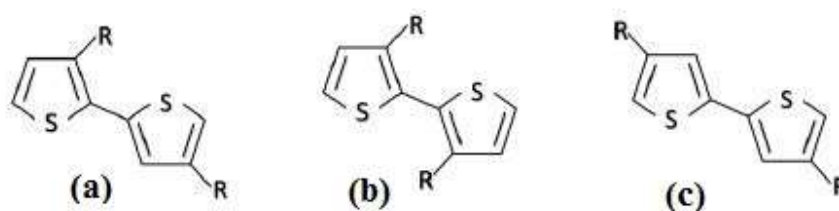


Figura 2: Tipos de ligação entre os anéis tiofênicos.

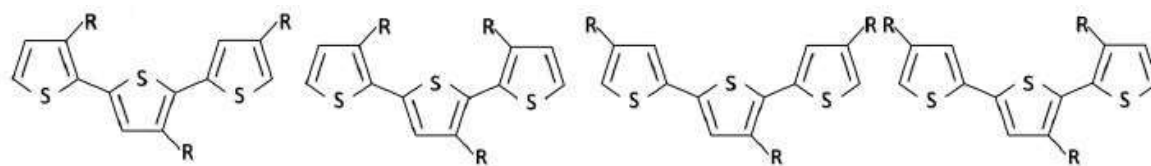


Figura 3: Disposição das ligações entre vários anéis tiofênicos.

O grau de polimerização de um polímero é determinado pelo número de unidades (meros) que se repetem ao longo da sua cadeia. Esse grau de polimerização pode variar entre um alto grau, sendo classificados como polímeros e os de baixo grau, sendo classificados como oligômeros.

Em 1950, Meisel *et al.*⁴³ obtiveram através da reação química utilizando ácido fosfórico, como agente indicador de tiofenos, um líquido que se tratava de uma mistura de trímeros, dímeros e pentâmeros em pequenas quantidades. Isso foi extremamente relevante, pois os polímeros apresentavam características amorfas e eram muito insolúveis. Mas somente na década de 70 que os oligômeros ganharam destaque, sendo aplicados na biologia, demonstrando eficácia para obtenção de produtos com números pares ou ímpares de unidades de repetição⁴⁴.

Uma aplicação muito importante para novos tipos de oligotiofenos está relacionada aos estudos da obtenção de novos polímeros lineares conjugados com fulerenos, obtendo materiais para construção de células fotovoltaicas⁴⁵.

1.5. Dispositivos fotovoltaicos

A interação do C_{60} com a luz tem atraído a atenção dos pesquisadores para a exploração de aplicações relacionadas às propriedades fotofísicas, fotoquímicas e de transferência de carga fotoinduzida de derivados de C_{60} . Tudo começou após a observação feita por Sariciftci¹², em 1992, de que ocorria uma ultrarrápida transferência fotoinduzida de elétrons de polímeros π -conjugados para o C_{60} e que esta transferência criava um estado de separação de cargas de longa

duração. Após esta descoberta, programas intensivos de pesquisa em todo o mundo têm focado na síntese de derivados de C_{60} ⁴⁶.

A construção de uma célula solar utiliza, no mínimo, quatro camadas como ilustrado na Figura 4, Além destas camadas tem o substrato, que pode ser vidro ou um polímero flexível, e sobre esse substrato é depositado o ânodo, geralmente constituído de ITO (*Indium-Tin-Oxide*, do inglês – óxido de índio e estanho). As camadas seguintes são referentes à absorção da luz, geração e dissociação dos éxcitons, e difusão das cargas. A configuração formada pela junção da camada *p* responsável por doar elétrons e a camada *n* responsável por aceitar elétrons, é denominada por junção *p-n*.



Figura 4: Estrutura de uma célula solar de junção *p-n*.

O maior problema associado com tais heterojunções do tipo bi-camadas é que a interação efetiva entre doador e aceitador ocorre somente na interface de contato e é limitada pelo comprimento de difusão do éxciton⁴⁷. Para superar este problema, dispositivos onde pudesse ocorrer maior difusão dos éxcitons entre os semicondutores foram propostos. Yu *et al.*⁴⁸ desenvolveram o conceito de *bulk-heterojunction* (heterojunção dispersa), onde ocorre uma mistura de doador e aceitador para formação de uma rede interpenetrante entre os dois, ocorrendo uma interação efetiva em todo o volume do dispositivo. O maior problema nos primeiros dispositivos deste tipo que usavam o C_{60} , é que o mesmo apresentava uma grande

tendência em se agregar e se cristalizar. Por esta razão, pesquisas foram voltadas para a construção de heterojunções dispersas formadas por polímeros conjugados e derivados solúveis, como por exemplo, o PCBM.

Dispositivos orgânicos que apresentam uma boa eficiência vem sendo obtidos através de filmes híbridos de polímeros condutores e macromoléculas. A separação de cargas é facilitada pela grande área superficial entre doador e aceitador. Os materiais mais são o P3HT, o PCBM e seus derivados⁴⁹.

Quando luz é irradiada sob a camada ativa do dispositivo, o polímero conjugado (neste caso, o P3HT) absorve fótons de comprimento de onda compatível com seu espectro de absorção, o que produz pares de elétron-buraco, chamados de éxcitons, que se difundem para a interface do doador aceitador. Nesta etapa, alguns elétrons dos éxcitons são transferidos do LUMO do doador para o LUMO do aceitador, ocorrendo uma separação de cargas como ilustrado na Figura 5. Nas células solares orgânicas, é indispensável a presença do aceitador (neste caso, o PCBM), pois ele funciona como um dissociador de cargas, separando o par elétron-buraco, dessa forma, assim que o elétron é excitado da banda de valência para a banda de condução do semiconductor, ele é transferido para o aceitador, fazendo com que os elétrons e buracos migrem por materiais diferentes, evitando a recombinação⁵⁰.

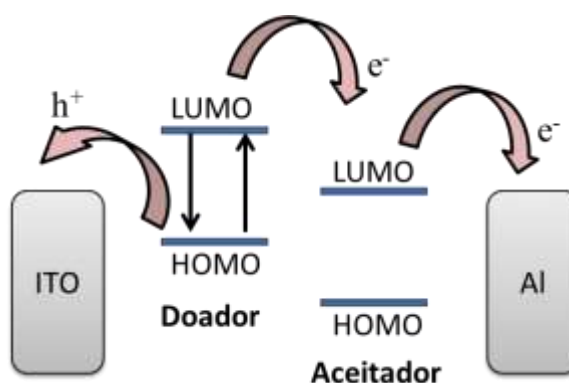


Figura 5: Diagrama de energia entre doador e aceitador de elétrons contendo os processos de: geração, dissociação e transporte.

De maneira geral, esses materiais possuem vantagens peculiares que os tornam altamente atrativos para a aplicação. A facilidade no processamento, a variedade de deposição e a pequena quantidade são fatores que favorecem sua utilização. Além disso também se encontram em diferentes estruturas químicas como (polímeros, oligômeros, dentrímeros, corantes, etc.), o que os coloca na competição da fabricação de novos dispositivos.

1.6. Objetivos

Partindo do que foi apresentado, o objetivo desse trabalho foi fabricar e caracterizar na forma de filmes finos de Langmuir-Schaefer, os derivados de poli-fulerenos.

1.6.1 Objetivos específicos.

A formação dos filmes Langmuir foi estudada através de isotermas de pressão de superfície e da técnica de microscopia BAM (*Brewster Angle Microscopy*, do inglês – microscopia de ângulo de Brewster), com as quais foram analisadas informações sobre a homogeneidade, o comportamento da fase e a morfologia do filme. Além disso, os filmes finos foram caracterizados através de medidas espectroscópicas de absorção UV-vis (ultravioleta-visível), AFM (*Atomic Force Microscopy*, do inglês – microscopia de força atômica) e espectroscopia Raman. Essas caracterizações possibilitaram a coleta de informações sobre a qualidade, uniformidade e morfologia. Os filmes depositados em substratos interdigitados de ouro foram, então, caracterizados eletricamente, via medidas DC (*Direct Current*, do inglês – corrente contínua) e em conjunto com a voltametria cíclica, os filmes foram caracterizados dando ênfase no estudo dos mecanismos de transporte e condutividade.

CAPÍTULO II - Materiais e Métodos

2.1. Materiais

A Figura 6 mostra a representação das moléculas PCBM e os poli-fulerenos utilizados neste trabalho, sendo que a síntese já foi reportada e obtida a partir das técnicas ATRAP e SACAP¹⁹⁻²⁰: a) PCBM, b) *Poly{[bispyrrolidino(phenyl- C_{61} -butyric acid-methyl ester)]-alt-[2,5-bis(octyloxy)benzene]}* (PPCBMB) e c) *Oligo{(phenyl- C_{61} -butyric acid-methyl ester)-alt-[1,4-bis(bromomethyl)-2,5-bis(octyloxy)benzene]}* (OPCBMMB) CuBr_2 e o P3HT.

Para o P3HT regioregular, temos um número de carbonos em sua cadeia lateral igual a $n = 6$ os quais possuem uma alta porcentagem de ligações cabeça-cauda (HT), com uma regularidade maior que 90%, Figura 7. O polímero doador de elétrons utilizado para a fabricação dos filmes foi adquirido comercialmente da empresa Sigma-Aldrich e o PCBM foi adquirido comercialmente pela empresa Merck enquanto que derivados foram adquiridos pela síntese feita pela equipe do Dr. Roger C. Hiorns (UPPA-IPREM).

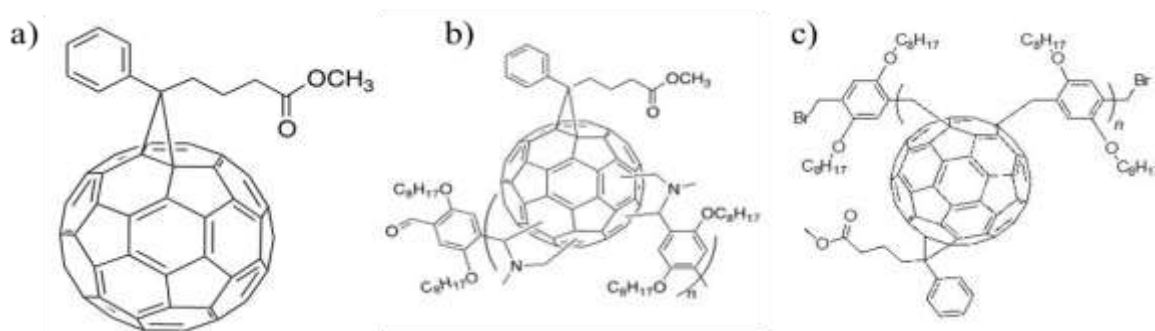


Figura 6: PCBM e fulerenos funcionalizados pela técnica ATRAP e SACAP. a) PCBM, b) PPCBMB e c) OPCBMMB.

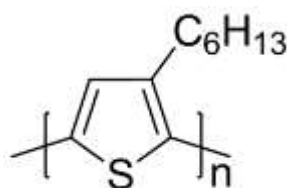


Figura 7: Estrutura química do P3HT

2.2. Substrato

Para realizar as medidas de UV-Visível, AFM, Raman e medidas elétricas, foram utilizados dois tipos de substrato: vidro recoberto por ITO, e eletrodos interdigitados de ouro IDEs (*Interdigitated Electrodes*), produzidos pela Delta Technologies (Figura 8).

A utilização do IDE é importante, pois em cada par de dígitos do eletrodo, a corrente total é amplificada, o que torna mais fácil a caracterização em materiais com baixa condutividade. Estes substratos foram produzidos no Laboratório de Microfabricação e Filmes finos (LMF) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), porém, antes de usá-los, estes necessitaram passar por um processo de limpeza, que consiste na imersão em álcool isopropílico e em acetona a uma temperatura próxima de 50 °C. Logo após a limpeza, o vidro recebe um tratamento, tornando-o hidrofóbico. Esse tratamento consiste na exposição das lâminas de vidro ao vapor do hexametildisilazano (HMDS) por 48 horas^{30,51}.

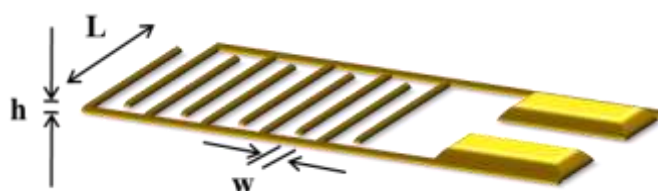


Figura 8: Representação IDE com $N = 10$ dígitos, h altura, L comprimento e w largura dos dígitos, dimensões de 110 nm de altura (h), 8 mm de comprimento (L) e 100 μm de largura (w).

2.3. Fabricação dos filmes

Os filmes foram produzidos a partir do espalhamento de uma quantidade de solução do material de estudo, sobre a subfase aquosa na cuba de Langmuir. Os materiais usualmente empregados na formação dos filmes de Langmuir são anfifílicos, com partes polares

(hidrofílicas) e apolares (hidrofóbicas) bem definidas. A parte hidrofóbica, geralmente constituída de cadeias carbônicas alifáticas, diminui a solubilidade das moléculas na subfase aquosa. A parte hidrofílica é responsável pelo espalhamento do filme na superfície da água devido à sua maior interação com a subfase aquosa²⁹⁻⁵⁰.

Para a fabricação e caracterização do filme Langmuir através da isoterma de pressão superficial e para o processo de deposição dos derivados do PCBM, utilizaram-se os parâmetros apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Dados das soluções dos materiais, para todos os materiais foram utilizados molaridade de 1×10^{-3} mol/L, volume de 10×10^{-3} L e massa de 2,0 mg.

Material	Massa Molar (g/mol)
PCBM	910,9
PPCBMB	1383,5
OPCBMMB	1295,4
P3HT	166
Misto (1:1)	

As soluções dos materiais foram preparadas na forma pura e mista sendo solubilizados com clorofórmio, toluol e xilol, como apresentado na Figura 9. As soluções dos derivados dos fulerenos foram feitas com uma concentração de 0,2 mg/ml e suas respectivas massas foram calculadas através dos mols, ou unidades de repetição. As soluções mistas foram feitas na proporção de fulerenos:P3HT (1:1)^{53,54,55}.



Figura 9: Soluções de fulerenos.

Para a confecção dos filmes Langmuir-Schaefer (LS), foi utilizado uma cuba Langmuir KSV modelo 5000, onde são colocados sobre a cuba aproximadamente 1350 mL de água ultrapura, do sistema de purificação de água da Millipore, com resistividade de 18,2 M Ω .cm. Após a calibragem da balança e do sensor de pressão, inicia-se o processo de espalhamento da solução. Com uma seringa de 250 μ L limpa com clorofórmio, é preenchida com o material e a solução é espalhada.

Os acessórios básicos de uma cuba de Langmuir são as barreiras moveis, sensor de pressão de superfície e um dispositivo imersor (*dipper*) para confecção de filmes tipo Langmuir-Blodgett (LB), já para os filmes tipo LS, estes são feitos manualmente. Cada um desses componentes exerce uma função importante para que se tenha maior controle na confecção do filme. As barreiras controlam a área ocupada pelo filme, o sensor de pressão mede a pressão de superfície (π), normalmente pelo método Wilhelmy. O dispositivo *dipper* possibilita que o substrato seja imerso ou emerso através da monocamada para a deposição dos

filmes LB. As curvas de pressão versus área (π -A) são obtidas com a diminuição da área ocupada pelo material estudado.

O software da cuba KSV fornece alguns parâmetros que devem ser informados para controlar melhor o filme, dados como volume, massa molar da solução, subfase utilizada, dimensões do substrato (para a deposição), e devem ser devidamente preenchidos para cada tipo de fulereno.

O volume espalhado de solução dos filmes foi de 500 μ L, e para dar início à compressão das barreiras, foi necessário esperar 15 minutos, até que o solvente presente na solução evapore e somente as moléculas fiquem dispersas na subfase.

A compressão das barreiras faz com que as moléculas se aproximem cada vez mais umas das outras, até o ponto em que começam a interagir entre si na superfície da subfase, caracterizando uma isoterma de pressão superficial. O estudo das isotermas foi baseado em um sistema termodinâmico comum que é equivalente à isoterma (π -A), representada pela curva de pressão vs volume. Esta é referente à área molecular média ocupada pelas moléculas presentes na interface para diferentes valores de pressão de superfície (*surface pressure* – SP)⁵⁶. A área é encontrada através da reta tangente à fase condensada, como mostrado na Figura 10^{52,56}.

Para realizar a deposição do filme é necessário que o material se encontre na fase condensada, pois é nesta fase que as moléculas se encontram a uma distância mínima uma das outras, formando uma monocamada. Para que isso seja possível, é feita uma analogia à termodinâmica, onde três fases distintas caracterizam a compressão do filme de Langmuir (Figura 10): (A) fase gasosa, na qual as moléculas não interagem entre si; (B) fase líquida, em que as moléculas apresentam alguma interação, e (C) a fase sólida (condensada), onde as moléculas estão relativamente bem orientadas e empacotadas formando um filme de espessura monomolecular (Filme de Langmuir). Quando o filme é comprimido além deste ponto, as moléculas podem se agrupar desordenadamente umas sobre as outras, atingindo uma região de

colapso semelhante ao que ocorre em moléculas tipicamente anfifílicas, como por exemplo, o ácido esteárico (Figura 10).

Para moléculas mais complexas, como polímeros, ligninas e fulerenos, o agrupamento das moléculas ocorre de modo mais organizado, estruturando-se em multicamadas. Quando a deposição é feita de maneira vertical, chamamos então de deposição LB, onde o substrato fica perpendicular à subfase aquosa, como indicado na Figura 11 (a). Quando a deposição é feita de maneira horizontal, chamamos então de deposição LS, onde o substrato fica paralelo à subfase aquosa, como indicado na Figura 11 (b). Através das isotermas de pressão podemos determinar o que seria correspondente à fase sólida, isto é, quando a área sob uma determinada pressão se mantém constante, para que então seja feita a transferência da monocamada do filme de Langmuir para um substrato sólido.

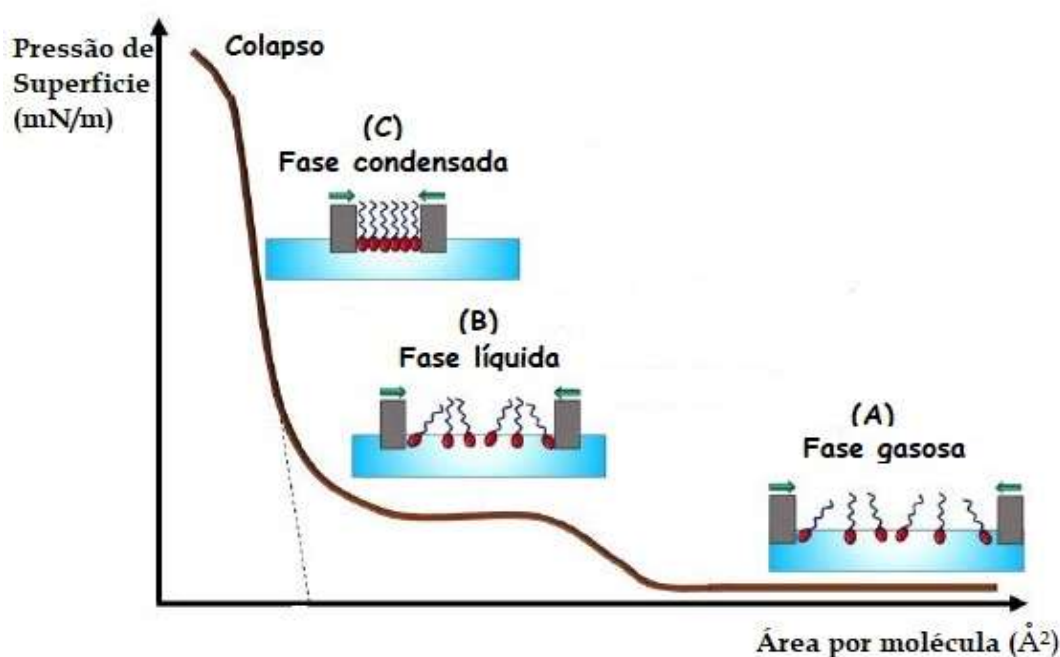


Figura 10: Isoterma π -A para o ácido esteárico (adaptada de ⁵⁷).

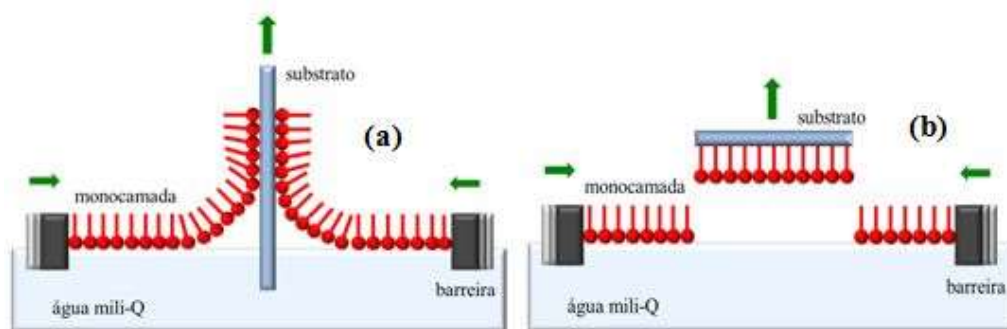


Figura 11: Esquema de deposição Langmuir-Blodgett (a) e Langmuir-Schaefer (b) (adaptado de ³⁰).

2.4. Técnicas de caracterização

2.4.1. Microscopia de Ângulo de Brewster

O cientista inglês D. Brewster (1781-1868), em 1812, observou que um raio de luz não polarizado, quando incide em uma superfície em um determinado ângulo, gera um raio de luz polarizado⁵⁸. O ângulo para polarização completa é dado pela lei de Brewster, onde os raios refletidos e refratados formam um ângulo reto, como mostrado na Figura 12.

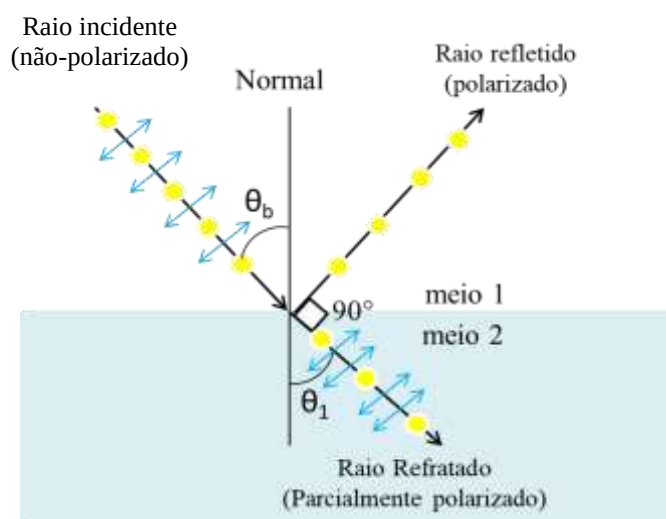


Figura 12: Esquema de luz não-polarizada incidindo em uma superfície, formando o ângulo de Brewster com a normal.

Pela lei de Snell temos que:

$$(1) \frac{\sin \theta_b}{\sin \theta_1} = \frac{n_2}{n_1} = \tan \theta_b$$

Onde:

θ_b : ângulo de Brewster.

θ_1 : ângulo de refração

n_1 : índice de refração do meio 1

n_2 : índice de refração do meio 2

As medidas de BAM são realizadas considerando os índices de refração n_1 e n_2 do ar e da água, respectivamente. O índice de refração para o ar é de 1,0 e para a água, 1,3, uma vez que tais medidas são feitas na cuba de Langmuir onde a interface é ar/água ultrapura, obtendo assim um o ângulo de Brewster de 53° .

Entretanto, para as medidas de BAM, quando não há raio refletido, não é possível observar uma imagem na interface da cuba de Langmuir, resultando em imagens escuras. Isso acontece devido à incidência do raio polarizado justamente na direção em que não se reflete luz polarizada no raio refletido, conforme a Figura 13.

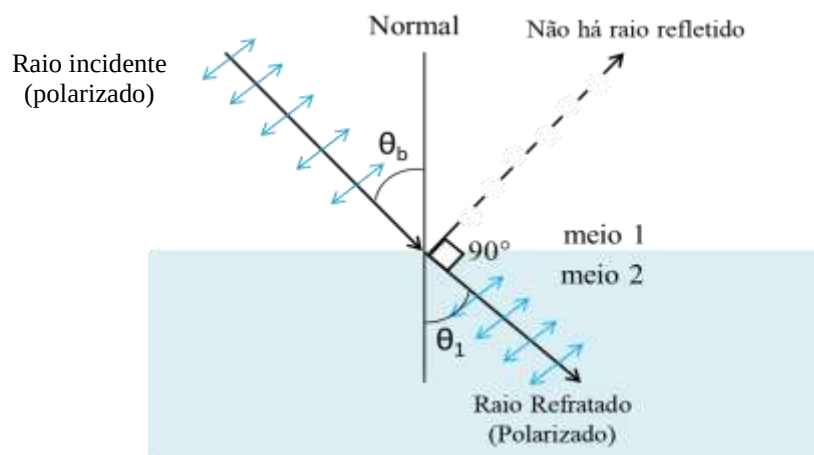


Figura 13: Esquema de luz polarizada incidindo em uma superfície, formando o ângulo de Brewster com a normal.

Entretanto, quando espalhamos um material na subfase aquosa (Filme de Langmuir), modificamos o índice de refração do meio 2, e a condição do ângulo de Brewster não é mais satisfeita, dessa forma, quando a luz incide na interface, observamos a imagem mais clara onde existe material ar/filme, e mais escura quando atinge ar/água. A partir dessas imagens, podemos obter informações sobre a morfologia, além de analisar os filmes formados a partir da técnica de Langmuir em escala micrométrica⁵⁹.

A Figura 14 mostra como o dispositivo KSV NIMA micro-BAM acoplado na cuba de Langmuir. As imagens foram coletadas em diferentes pressões de superfície: no momento em que a solução foi espalhada, durante a espera da evaporação do solvente, quando a pressão atingiu 15 mN/m e, por fim, na pressão de 20 mN/m.

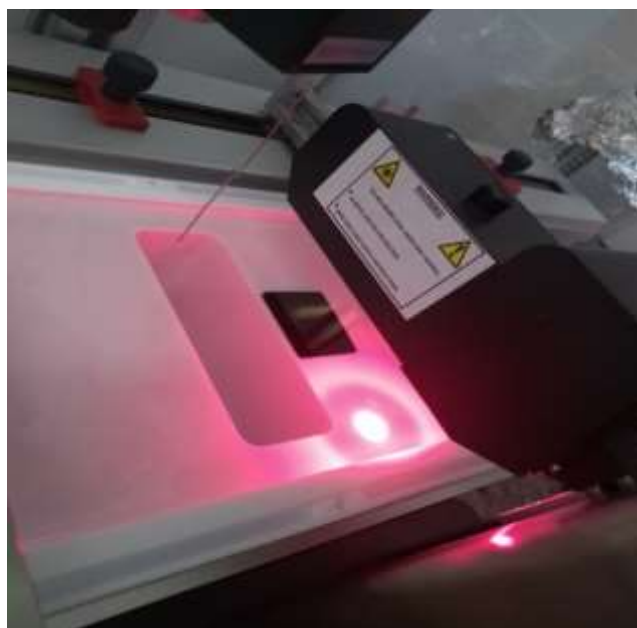


Figura 14: Dispositivo BAM acoplado na cuba de Langmuir.

2.4.2. Espectrometria de absorção na região UV-visível

A espectroscopia UV-visível é utilizada para determinar grupos funcionais tanto em compostos orgânicos, quanto em inorgânicos, podendo ser analisada qualitativamente ou

quantitativamente, sendo o método mais usado nas determinações analíticas em diversas áreas⁶⁰.

Os elétrons presentes nas moléculas podem ser excitados para níveis mais altos de energia. Esses elétrons acabam participando das transições eletrônicas dos compostos orgânicos, e podem ser classificados em três tipos^{60,61}:

- 1) Ligações σ que ficam mais localizadas e contém elétrons que não participam das ligações, assim como aqueles de camadas mais internas. Portanto, possuem uma energia de excitação muito alta e não contribuem para a absorção nas regiões do UV-visível.
- 2) Elétrons emparelhados não-ligantes (elétrons n), tais como no N, O, S e nos halogênios. Estes são menos fortemente ligados que os elétrons σ e podem ser excitados por radiação UV ou visível.
- 3) Elétrons em orbitais π , em ligações duplas ou triplas. Estes são os elétrons mais facilmente excitados e são responsáveis pela maioria dos espectros eletrônicos na região UV-visível.

Como as moléculas orgânicas, compostos aromáticos ou qualquer molécula que apresenta ligação π , apresentam geralmente ligações híbridas, ou seja, orbitais ligantes (π e σ) ocupados e antiligantes (π^* e σ^*) não ocupados. A absorção da radiação resulta na transição entre esses orbitais, ligante para o antiligante que corresponde ao nível do estado excitado (π^* e σ^*) da molécula. Essa absorção modifica a estrutura eletrônica, e as transições geralmente envolvem elétrons π e n (não ligantes), e isso requer que a molécula contenha grupos funcionais insaturados para fornecer orbitais π e n , capazes de absorver radiação UV-visível, as quais são chamadas de cromóforas^{34,62}. As transições mais comuns são $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, que resultam da

absorção de radiações que se enquadram em uma região conveniente menos energética, diferente das transições $n \rightarrow \sigma^*$ e $\sigma \rightarrow \sigma^*$, que requerem geralmente radiações mais energéticas, como mostrado na Figura 15^{60,63,64}.

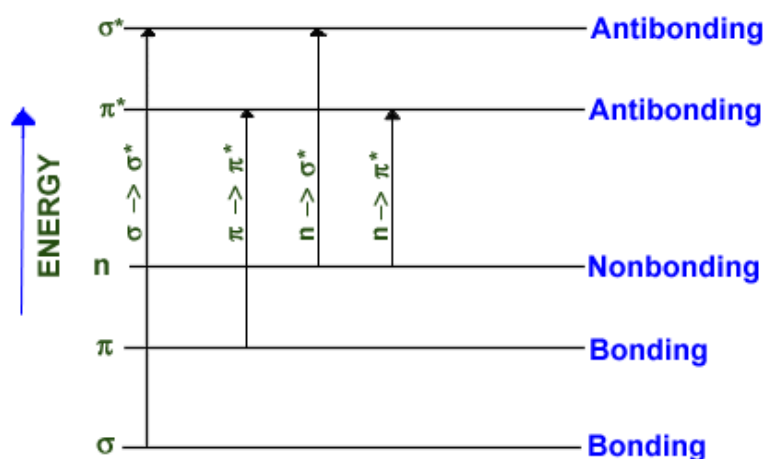


Figura 15: Transições eletrônicas em moléculas cromóforas⁶⁵.

As medidas de absorção óptica foram realizadas em um equipamento Varian Cary 50 scan, utilizando a faixa de 300nm à 900nm. Foram depositados 15 camadas dos materiais em substrato ITO. Estas caracterizações foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino (FCT/UNESP – Presidente Prudente).

2.4.3. Caracterização elétrica em corrente contínua

As medidas I vs V foram realizadas nos filmes para a caracterização da amostra quando aplicada uma corrente contínua. As medidas foram realizadas utilizando-se uma fonte de tensão Keysight modelo B2901A, Figura 16. Assim, os dispositivos IDEs com os filmes puros e mistos foram submetidos às tensões que variaram de -10 V a 10 V, com passos de 0,5 V.



Figura 16: Fonte de tensão Keysight modelo B2901A.

Para o cálculo da condutividade foi utilizado as equações da lei de Ohm sendo:

$$(1) V = R \times I$$

$$(2) \sigma = \frac{1}{R} \times \frac{l}{A}.$$

Através do comportamento linear e da constante de cela κ , foram obtidos os valores de condutividade para os materiais puros e mistos.

A constante de cela $\kappa [\text{cm}^{-1}]$ de um eletrólito sensor de condutividade, é definido como fator de proporcionalidade entre a resistência específica do eletrólito e a resistência medida. Esta constante é determinada pela geometria do sensor. A equação usada para o cálculo de κ pode ser vista na Equação (3):

$$(3) k = \frac{1}{(N-1)L} \frac{2K(k)}{K \left[\frac{1}{(1-k^2)^{\frac{1}{2}}} \right]}$$

Onde N é o número de dígitos, L o comprimento dos dígitos, e K(k) uma integral elíptica dada pela Equação (4).

$$(4) K(k) = \int_{t=0}^1 \frac{dt}{[(1-t^2)(1-k^2t^2)]^{\frac{1}{2}}}$$

Por meio de um modelo teórico, o valor da constante κ é calculado e depende da dimensão do IDE, ou seja, o cálculo considera a altura, o espaçamento, o número e o comprimento dos dígitos. Para o IDE utilizado, a constante é de $5,1 \text{ m}^{-1}$ ^{66,67}.

2.4.4. Simulador solar

A caracterização elétrica dos filmes foi feita em duas situações: no escuro e na exposição à luz. Para isso, foi utilizado um simulador solar Oriel Vera Sol LSS-7120 Solar Simulator (100 mW/cm² - AM 1,5G) como ilustrado na Figura 17.



Figura 17: Simulador solar Oriel Vera Sol (AM 1,5G).

2.4.5. Microscopia de Força Atômica

Foram realizadas medidas de AFM que, simplificada, consiste em uma técnica para obter imagens por meio da medida da força de interação entre uma ponta e a superfície da amostra. Além da topografia, é possível obter a caracterização dos filmes finos, de forma a avaliar a presença de defeitos e aglomerados.

Os filmes fabricados no ITO foram caracterizados morfologicamente por meio da AFM em uma área de $30 \times 30 \mu\text{m}^2$, utilizando o microscópio Nanosurf, modelo EasyScan 2, ponta de silício acoplada a um cantilever e modo de operação contato. As imagens topográficas obtidas foram tratadas e analisadas utilizando o software Gwyddion 2.41.

2.4.6. Espectroscopia Raman

A amplificação do sinal Raman foi reportado pela primeira vez em 1974 por Fleischmann *et al.*⁶⁸ quando utilizava a espectroscopia Raman para entender as reações eletroquímicas da piridina em eletrodos rugosos de Ag. Observou-se que, por este processo, podia-se alcançar uma amplificação do sinal espalhado pela modificação apropriada de superfícies metálicas. Este efeito foi interpretado em 1977 por Jeanmaire e Van Duyne⁶⁹ e Albrecht e Creighton⁷⁰ em estudos independentes.

Para os espectros Raman, emprega-se uma fonte monocromática de radiação (*laser*). Essa radiação incidente interage com os elétrons mais externos das substâncias e nesse processo pode haver ou não transferência de energia. No primeiro caso (chamado de espalhamento inelástico de luz ou espalhamento Raman), a substância em estudo pode ficar em um estado vibracionalmente excitado quando a radiação é espalhada ou então, ela já pode estar nesse estado, o que fará com que a radiação espalhada tenha energia maior que a incidente. O espectro Raman resultante consiste em emissões de baixa frequência chamadas dispersão de Stokes e

emissões de altas frequências denominadas dispersão anti-Stokes. Caso não haja transferência de energia (espalhamento elástico ou espalhamento Rayleigh), a radiação espalhada terá a mesma energia da incidente⁷¹.

O espalhamento Raman deriva do mesmo tipo de alterações vibracionais quantificadas, relacionadas à absorção de infravermelho. Na espectroscopia Raman, a radiação incidente é espalhada pela molécula com uma energia levemente diferente da energia da radiação incidente, de forma que esta diferença se encontra na região da luz infravermelha. Este processo envolve uma variação da polarizabilidade da molécula devido à radiação incidente. Apesar da semelhança entre os espectros Raman e o infravermelho, uma quantidade razoável de diferenças prevalece entre os grupos que são ativos no infravermelho e no Raman, consistindo assim em duas técnicas complementares⁷¹.

Os espectros Raman foram adquiridos usando um espectrógrafo micro-Raman Renishaw, modelo in-via, acoplado a um microscópio Leica, que é equipado com um detector CCD e um laser 633 nm. As medições foram realizadas sobre o ITO para os fulerenos na forma pura e mista. Essas caracterizações foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino (FCT/UNESP – Presidente Prudente).

2.4.7. Voltametria cíclica

A voltametria é uma técnica eletroanalítica que se baseia em fenômenos que ocorrem na interface entre uma superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. Essa técnica vem sendo utilizada em diversas áreas.

A eficiência da voltametria cíclica se deve em grande parte à sua habilidade para descrever o comportamento redox de espécies eletroativas dentro de uma extensa faixa de potencial. A técnica se baseia em registrar a corrente que surge num eletrodo (eletrodo de trabalho ou apenas ET) imerso na solução de interesse, quando este é submetido a uma

varredura contínua e cíclica de potencial, o potencial aplicado no ET é monitorado contra um eletrodo de referência. O potencial aplicado, também chamado de sinal de excitação, é função linear do tempo. Os potenciais extremos onde ocorre a mudança de direção da varredura de potencial são denominados potenciais de inversão⁷².

A variação desse potencial faz com que ocorram reações de oxidação e redução das espécies eletroativas do conjunto substrato e filme. A variação da corrente produzida se dá pela variação da resposta entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo que pode ser medido em função do potencial aplicado, nos fornecendo o que chamamos de voltamograma cíclico⁷².

As curvas de voltametria cíclica (VC) foram obtidas com um equipamento potenciostato / galvanostato, modelo Autolab PGSTAT 302 N, acoplado ao microcomputador com software NOVA 1.8. Para a VC dos filmes foram utilizados, como eletrodo de trabalho ITO e auxiliar, placa de platina (97%) em solução 0.100 mol L⁻¹ do LiClO₄ em acetonitrila (LiClO₄/ACN). A área do eletrodo de trabalho recoberto com o filme foi mantida constante em 1,0 cm². Os potenciais foram determinados com referência ao Ag/AgCl disposto em um capilar Luggin e solução 0.100 mol L⁻¹ do LiClO₄/ACN. As caracterizações foram feitas em colaboração com o Prof. Dr. Henrique de Santana (UEL – Universidade de Londrina).

CAPÍTULO III - Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos dos estudos da formação dos filmes Langmuir e Langmuir-Schaefer dos filmes puros e mistos dos derivados dos fulerenos e do politiofeno: caracterizações morfológicas, espectroscópicas e elétricas.

3.1. Filmes de Langmuir

Os fulerenos quando espalhados a partir de uma solução pura e/ou mista, tem como característica a formação de agregados formando mais de uma camada sobre a subfase aquosa, o que dificulta a formação de uma monocamada verdadeira⁷³.

Por essa razão foi feito um estudo utilizando diferentes solventes a fim de analisar qual se aproxima da monocamada verdadeira, investigando uma relação entre o solvente utilizado e a área por molécula desses derivados.

3.1.1. Isotermas de Pressão de superfície, Fulerenos e Fulerenos:P3HT

O estudo dos fulerenos pela técnica de Langmuir têm como objetivo a caracterização de suas estruturas e a fabricação de filmes finos. Através das isotermas de pressão superficial vs área por molécula (π -A), é possível extrair resultados como: a conformação do material, a área que as moléculas ou monômeros estão ocupando na cuba de Langmuir e também a pressão ideal para deposição dos filmes.

Os filmes LB não foram possíveis de fabricar, pois os fulerenos podem formar monocamadas ou multicamadas estáveis/rígidas na interface ar/água. As monocamadas são mais sensíveis à vibração e fácil de agregar e muito difíceis de serem transferidas para substratos sólidos, entretanto, a deposição horizontal pela técnica LS obteve um crescimento favorável do filme^{74,75}. Pôde-se notar a ausência das transições de fase nas isotermas dos

materiais estudados, essa é uma forte indicação de que se trata de uma isoterma (π -A) líquida expandida de acordo com a classificação de Harkins⁷⁶.

A Figura 18 mostra as isotermas (π -A) das monocamadas dos derivados de fulereno formadas na subfase aquosa. Devido à forte interação das ligações π - π desses materiais, foi possível verificar uma grande facilidade do PCBM de se agregar^{77,78,79}, exibindo uma área molecular menor que os outros materiais, OPCBMMB e o PPCBMB como descrito na Tabela 3.

Uma possível explicação é que a disposição e a interação desses materiais na superfície aquosa mudam de acordo com o grupo funcional de cada material que geralmente é voltado para a água, explicando as diferenças entre as áreas obtidas na análise das isotermas, sendo que o PPCBMB apresentou a maior área, o OPCBMMB, a intermediária e o PCBM, a menor. Por outro lado, o uso de diferentes solventes altera a disposição das moléculas e pode aumentar ou diminuir os agregados de acordo com sua polaridade, ou seja, solventes apolares são os mais utilizados para solubilizar esses materiais. Alguns solventes que possuem menores níveis de polarização são: clorofórmio, toluol e o xilol, uma vez que esses materiais são essencialmente insolúveis em solventes polares^{80,81}. A Tabela 2 nos mostra a solubilidade do C₆₀ nos solventes citados.

Tabela 2: Valores de solubilidade para o C₆₀ em diferentes solventes e momento de dipolo (μ).

Solvente	Solubilidade [C ₆₀] (mg/ml)	μ (D)
Clorofórmio	0,16	1,04
Toluol	2,8	0,36
Xilol	5,2	0,07

Os solventes toluol e xilol apresentaram as melhores solubilidades para o PCBM e os poli-fulerenos, uma vez que esses solventes apresentam menores momentos dipolares facilitando a solubilidade para esses materiais, porém os poli-fulerenos tem um processo mais

lento de solubilização com o clorofórmio, sendo necessário o uso do ultrassom para acelerar o processo, possibilitando o uso da solução.

Através dos resultados obtidos, pode-se estabelecer uma relação entre o solvente utilizado e a área molecular obtida no estudo das isotermas. Pelo fato desses materiais possuírem uma baixa solubilidade em clorofórmio, verificamos uma área relativamente maior, enquanto para solventes como o toluol e o xilol, essas áreas diminuíram consideravelmente, indicando menor nível de agregação. A área ocupada pelo fulereno C_{60} é aproximadamente $89 \text{ \AA}^2$ ⁸².

A pequena diferença entre as áreas obtidas nos solventes toluol e xilol, torna esses solventes favoritos para a confecção dos filmes pela técnica LS, portanto, o solvente escolhido para a caracterização BAM dos filmes e a visualização da formação do filme de Langmuir foi o solvente xilol.

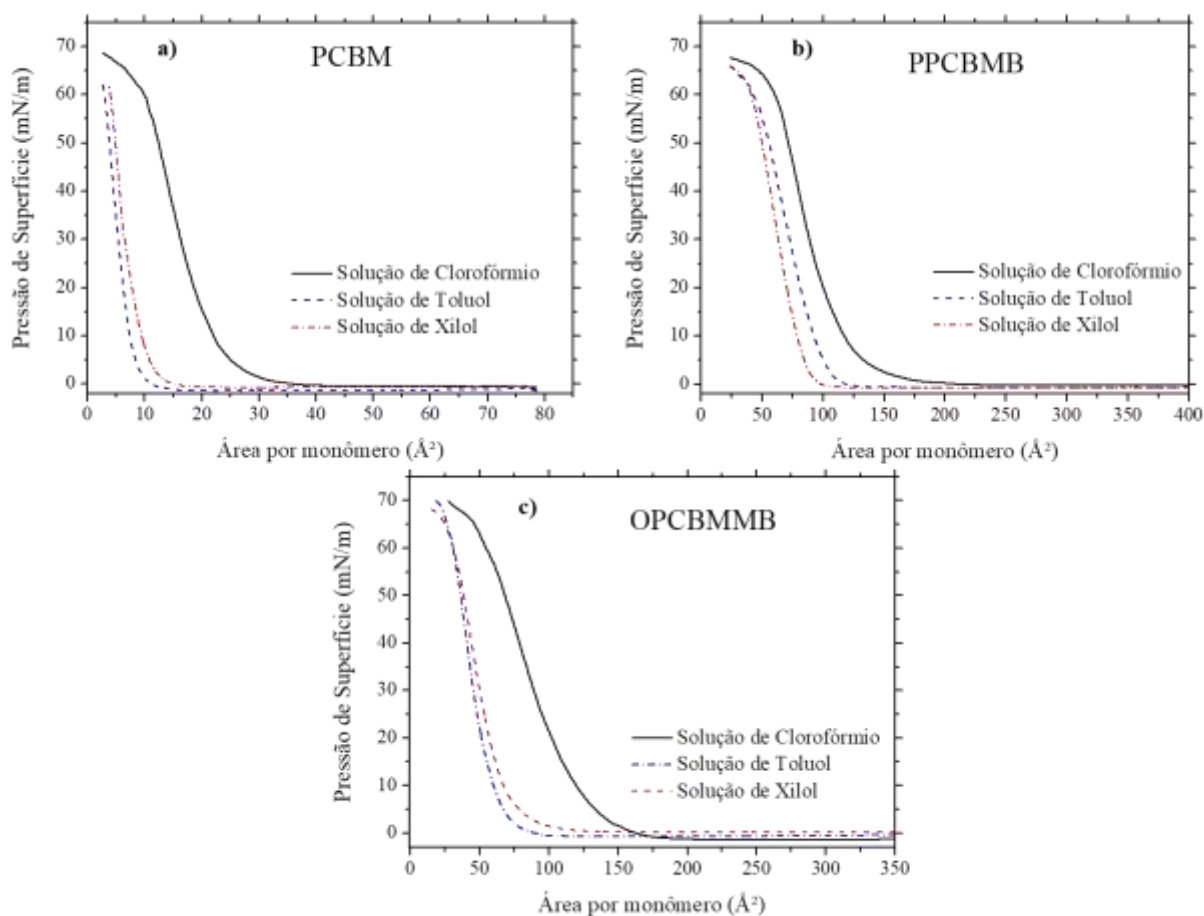


Figura 18: Isoterma de Pressão para solução pura dos derivados do PCB, a) PCB, b) PPCBMB e c) OPCBMBMB para diferentes solventes: Clorofórmio, Toluol e Xilol.

Tabela 3: Área por molécula encontrada para diferentes tipos de solução dos poli-fulerenos.

Solução	PCB	PPCBMB	OPCBMBMB
Área por molécula (Å²)			
Clorofórmio	23	127,3	125,5
Toluol	9,0	103,2	66,7
Xilol	12,4	89,0	75,2

As soluções mistas, por outro lado, apresentam áreas bem diferentes quando comparadas com as soluções puras, uma vez que o acréscimo do P3HT provavelmente influencia na interação e organização desses materiais na interface ar-água e, conseqüentemente, altera as áreas por molécula. Trabalhos anteriores mostraram que a área do

filme de Langmuir do P3HT puro está em torno de $5 \text{ \AA}^2$ ⁸³. A análise dos fulerenos puros e mistos nos mostra que estes possuem uma interação entre si (PCBM – PCBM)⁸⁴⁻⁸⁵, enquanto que, para os fulerenos mistos, essa interação é maior devido a presença do P3HT, ocasionando uma sobreposição entre os materiais, diminuindo assim suas respectivas áreas.

Esse efeito não foi significativo para o PCBM, além de possuir a menor estrutura entre os três materiais estudados, a interação com o P3HT fez com que sua área não sofresse grandes variações como foi observado nos poli-fulerenos (PPCBMB:P3HT e o OPCBMMB:P3HT), de acordo com as isotermas (π -A) da Figura 19. As variações na área por molécula para o PCBM:P3HT e para o OPCBMMB:P3HT não foram tão expressivas, uma vez que suas áreas sofreram um aumento em relação ao puro, já para o oligômero, sua área aumentou quando utilizado o solvente toluol. No caso do PPCBMB:P3HT, houve uma diminuição significativa na área por molécula, indicando a formação de um filme misto na subfase aquosa.

Podemos atribuir a diferença entre as áreas para os materiais mistos de acordo com a mudança do solvente, uma vez que o P3HT apresenta melhores solubilidades em clorofórmio, aumentando assim a interação entre os fulerenos⁸⁶, a Tabela 4 nos mostra a solubilidade do P3HT para os diferentes solventes⁸⁷.

Tabela 4: Valores de solubilidade para o P3HT em diferentes solventes.

Solvente	Solubilidade [P3HT] (mg/ml)
Clorofórmio	14,1
Toluol	0,7
Xilol	2,7

Dessa forma, quando utilizamos o toluol e o xilol, estes por sua vez solubilizam melhor os fulerenos, aumentando a interação com o P3HT⁸⁸. Isso influencia na proximidade entre as áreas obtidas para esses materiais, como exibido na Tabela 5. Portanto, para os filmes mistos, o solvente que apresentou áreas relativamente menores foi o clorofórmio, sendo esse, o escolhido para a caracterização BAM para visualizar a formação do filme de Langmuir na subfase aquosa.

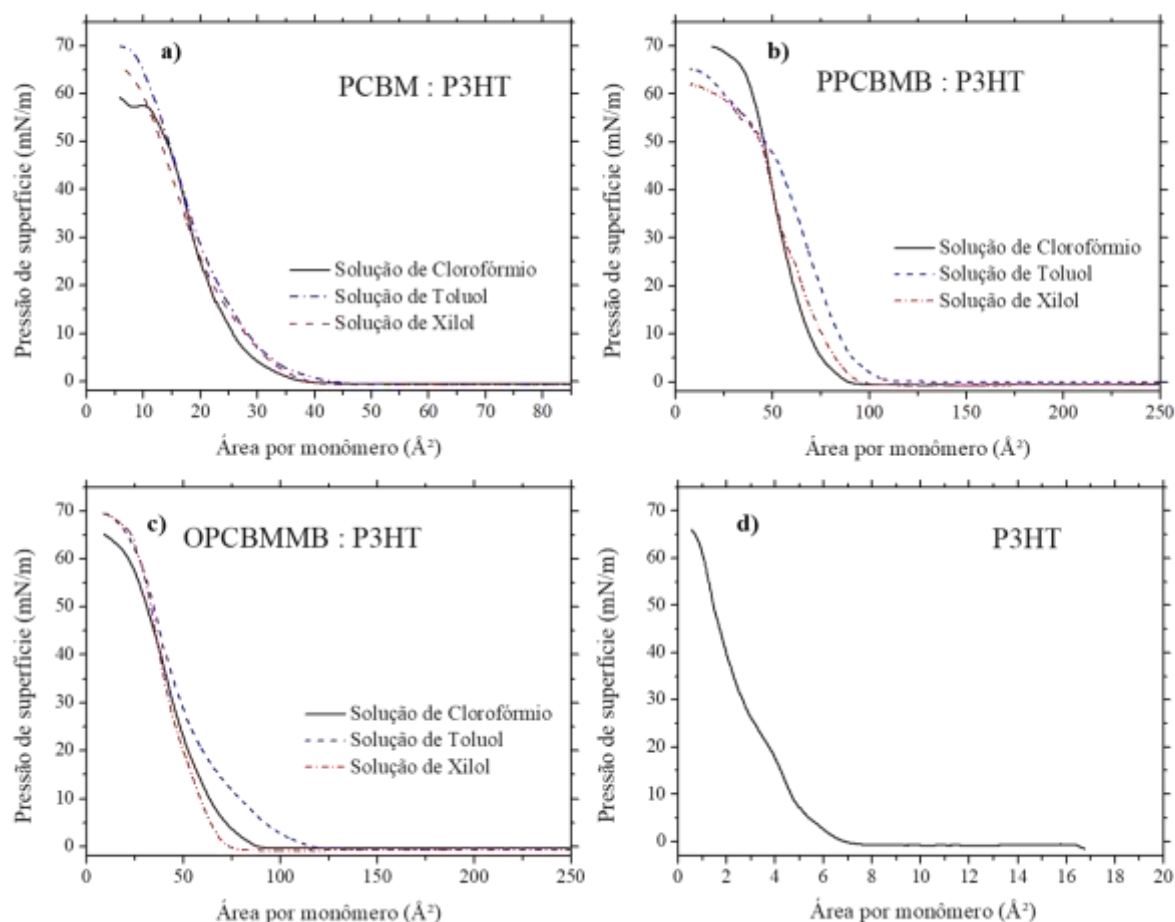


Figura 19: Isoterma de Pressão para solução mista dos derivados de fulereno, a) PCBM:P3HT, b) PPCBMB:P3HT, c) OPCBMMB:P3HT para diferentes solventes: Clorofórmio, Toluol e Xilol d) P3HT puro.

Tabela 5: Área por molécula encontrada para diferentes tipos de solução dos poli-fulerenos com P3HT.

Solução	PCBM:P3HT	PPCBMB:P3HT	OPCBMMB:P3HT
	Área por molécula (Å²)		
Clorofórmio	25,1	77,2	69,8
Toluol	29,2	89,3	75,7
Xilol	27,1	80,6	68,9

Os dados moleculares das isotermas na Figura 19 nos dá as informações na Tabela 5. Esses dados podem ser comparados diretamente com os da Tabela 3. Notamos que nas soluções de clorofórmio de PCBM, há pouca diferença nas áreas moleculares para PCBM puro e PCBM:P3HT. Para OPCBMMB e PPCBMB, há uma diminuição clara e definitiva nas áreas moleculares de cerca de um terço. Isso significa que nessas soluções o OPCBMMB e o

PCBMB estão se agregando e formando estruturas mais verticais, na subfase aquosa. Este processo é mais forte no caso do OPCBMMB. Isso pode ser por dois motivos; primeiro: OPCBMMB tem um peso molecular mais baixo e, portanto, pode-se esperar que se reorganize mais facilmente, segundo: o PCBMB carrega grupos amina mais polares, o que pode favorecer sua interação com a subfase aquosa. A Figura 20 mostra as estruturas possíveis para os fulerenos na forma pura e mista, dispostos na subfase aquosa.

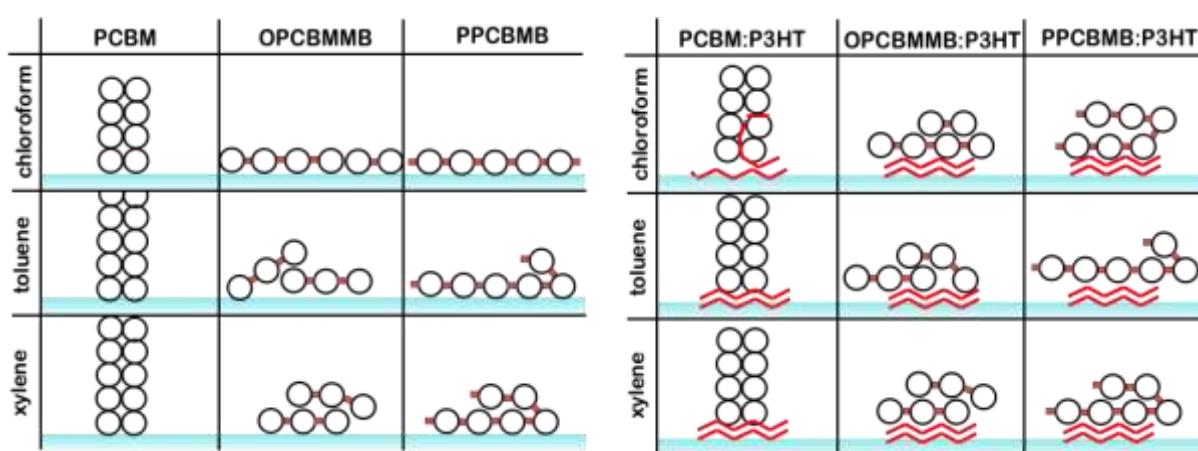


Figura 20: Estruturas propostas para os fulerenos puros e as misturas de fulerenos e P3HT na subfase aquosa formando filmes de Langmuir.

3.1.2. Microscopia de Ângulo de Brewster

Com o intuito de observar a formação dos filmes de Langmuir dos materiais estudados, foram coletadas imagens de BAM.

As imagens de BAM para os materiais puros solubilizados com xilol (Figura 21), e para os materiais mistos solubilizados com clorofórmio (Figura 22), apresentaram quatro situações para cada material. Sendo o primeiro estágio, a) o de espalhamento, onde já é possível visualizar alguns aglomerados dos materiais; o segundo estágio, b) onde todo material foi espalhado e então foi aguardado 15 minutos para a evaporação do solvente, onde foi possível observar que os domínios começam a se formar, e a fase aquosa tende a diminuir gradativamente; o terceiro estágio, c) quando as barreiras comprimem o material a uma pressão

de 15 mN/m, onde se verificou a formação de alguns domínios, e a fase aquosa ainda é observada; e o último estágio, d) quando a pressão atinge 20 mN/m, onde foi possível observar que os agregados dos três materiais formam uma película mais homogênea⁸⁹.

A forte tendência desses materiais de se agregarem é nítida nas imagens, o que indica a formação das multicamadas e da dificuldade em formar uma monocamada verdadeira. De maneira geral, a formação de agregados e domínios de material se mostram bem semelhantes nos três derivados, PCBM, PPCBMB e OPCBMMB, indicando que a agregação é um fator comum nestes materiais^{90,73}.

A formação desses agregados para os materiais mistos também é visualizada e mostra claramente uma mistura próxima de duas fases com domínios separados. Observa-se que, ao aumentar a pressão de superfície da subfase aquosa (15 e 20 mN/m), formam-se domínios com estruturas lamelares (craquelado) para os três materiais e uma interpretação possível seria um sistema com dois componentes que consistem em polímero e fulereno^{53,55}.

Pode-se comparar as imagens das soluções puras e das soluções mistas e estabelecer uma relação com as isotermas obtidas, pois ambas apresentam mudanças significativas. Verifica-se que, na formação da película na pressão de 20 mN/m, os materiais puros apresentaram mudanças entre si, exibindo imagens homogêneas, porém existe uma formação de domínios maiores (regiões mais escuras) para os materiais PPCBMB e OPCBMMB, exibindo as maiores áreas no estudo das isotermas, enquanto que para o PCBM, tem-se uma película mais uniforme, indicando menores áreas. Quando é feita uma comparação com as imagens dos materiais mistos, nota-se a diferença na formação desses domínios, com fases distintas mais evidentes (região preta, branca e cinza escura), isso remete ao modo com que esses materiais estão se organizando na interface ar-água. O acréscimo do P3HT faz com que esses materiais se organizem de forma sobreposta ao outro (região branca e cinza). Não existe

uma diferença nítida entre os materiais mistos e suas áreas no estudo das isotermas, que também exibiram semelhanças entre si.

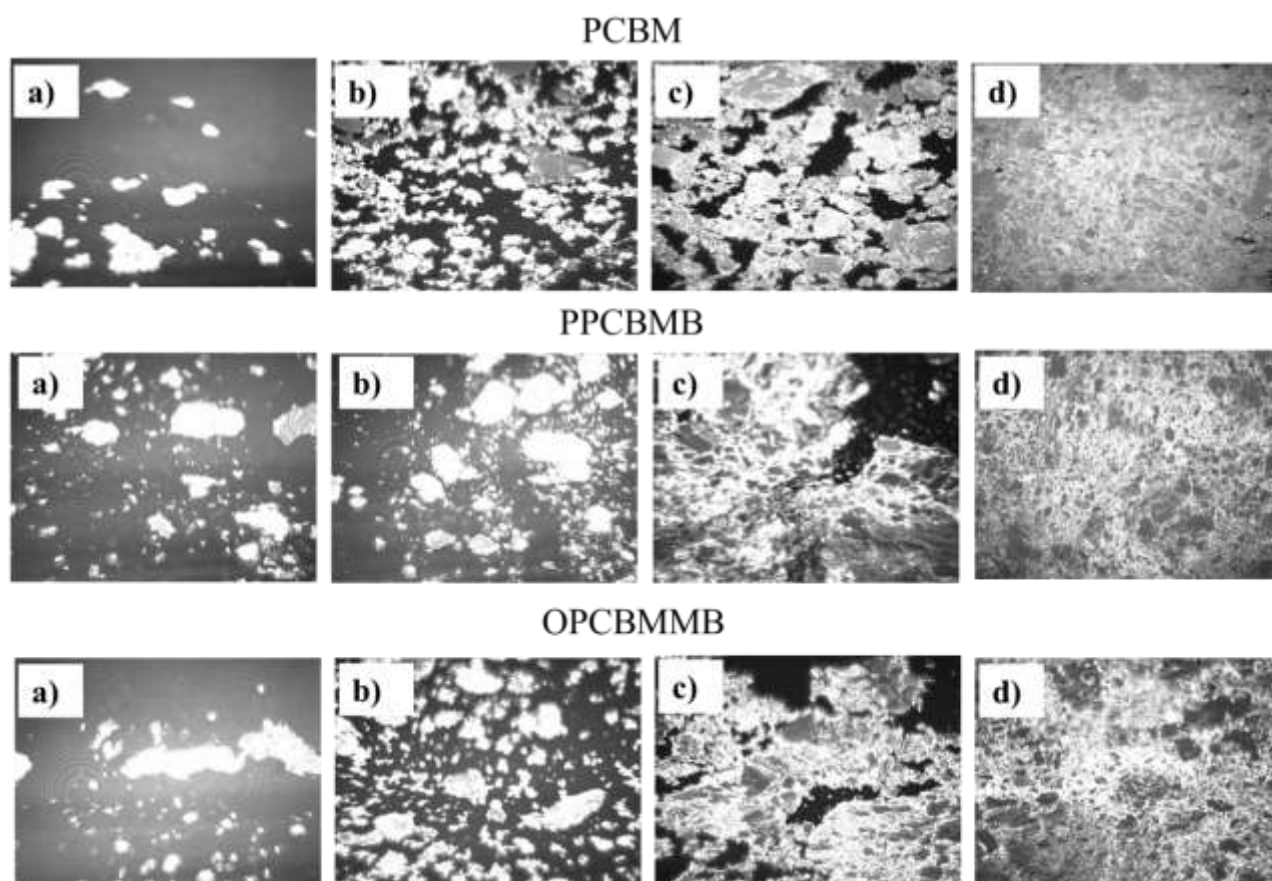


Figura 21: Imagens de Microscopia de ângulo de Brewster para os Fulerenos puros solubilizados em xilol: a) espalhando a solução com xilol, b) esperando solvente evaporar, c) pressão de superfície 15 mN/m e d) pressão de superfície 20 mN/m.

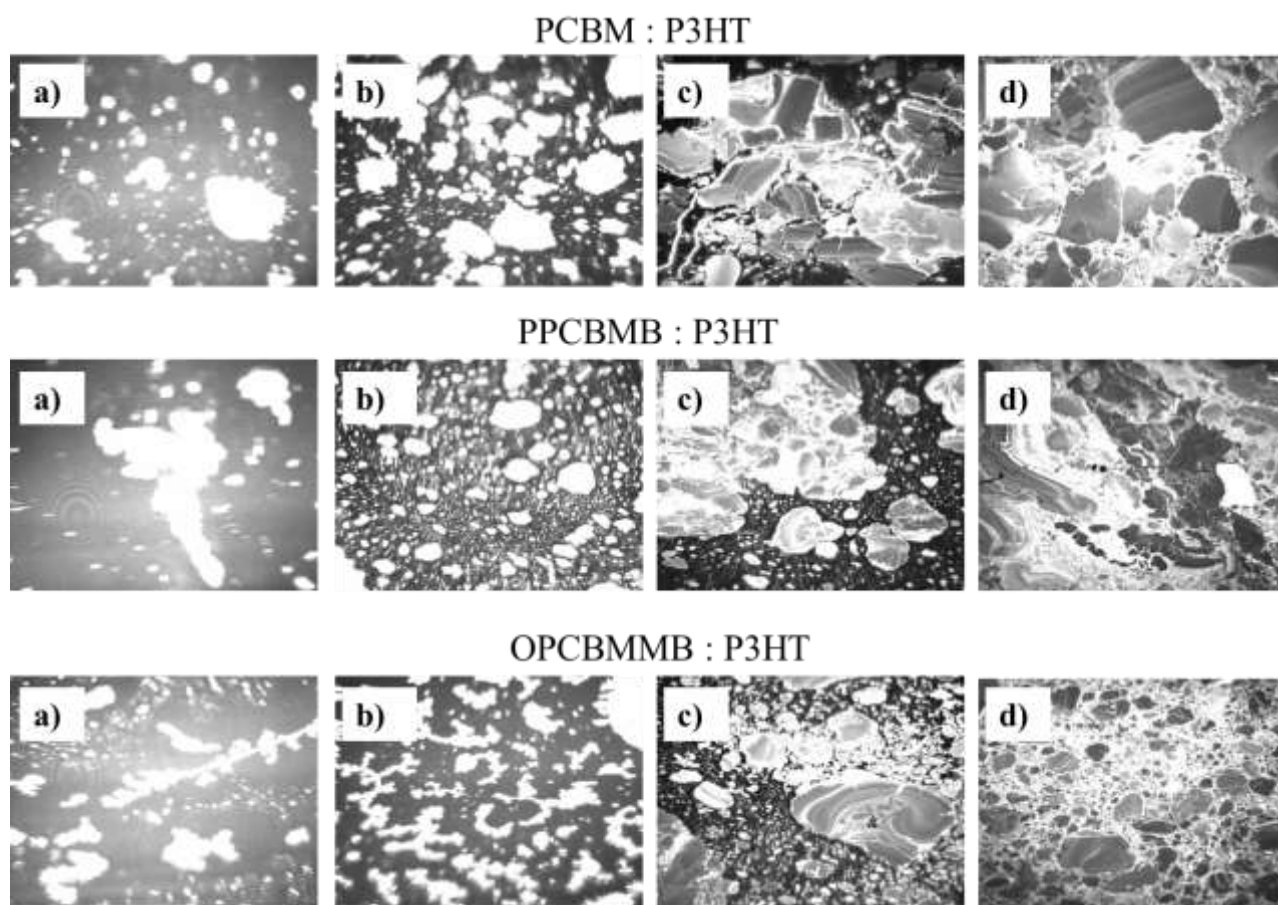


Figura 22: Imagens de Microscopia de ângulo de Brewster para os materiais mistos fulerenos:P3HT solubilizados com clorofórmio: a) espalhando a solução, b) esperando solvente evaporar, c) pressão de superfície 15 mN/m e d) pressão de superfície 20 mN/m.

As Tabelas 6 e 7 nos mostram alguns parâmetros utilizados para a deposição dos filmes puros e mistos. Após a caracterização dos filmes de Langmuir, estes foram transferidos para substratos sólidos.

Tabela 6: Dados utilizados para a deposição dos fulerenos puros.

Derivados do PCBM	PCBM	PPCBMB	OPCBMMB
Volume espalhado (μL)	500		
Taxa de compressão (mm/min)	10		
Pressão de deposição (mN/m)	20		
Número de camadas	15		

Tabela 7: Dados utilizados para a deposição dos fulerenos mistos com P3HT.

Derivados do PCBM	PCBM:P3HT	PPCBMB:P3HT	OPCBMMB:P3HT
Volume espalhado (μL)	500		
Taxa de compressão (mm/min)	10		
Pressão de deposição (mN/m)	20		
Número de camadas	15		

3.2. Filmes Langmuir-Schaefer

Nesta etapa, serão mostradas as caracterizações dos filmes transferidos para o substrato sólido através da técnica LS, comparando entre os dois solventes escolhidos anteriormente, xilol e clorofórmio.

3.2.1. Microscopia de Força Atômica

Para as morfologias em escala nanométrica, foram realizadas medidas de AFM obtendo imagens topográficas com uma área de $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$. A caracterização foi feita com os filmes de PCBM, PPCBMB e OPCBMMB, na forma pura e na mista, contendo o P3HT, e sendo solubilizados com xilol e clorofórmio. Os filmes foram depositados em ITO via LS com 15 camadas.

a) Xilol

A Figura 23 apresenta imagens topográficas de AFM dos filmes solubilizados com xilol. As imagens revelam superfícies com mais aglomerados nos filmes mistos, revelando uma maior rugosidade em comparação aos filmes puros. Os filmes puros e mistos de PCBM e OPCBMMB, exibem uma semelhança entre suas rugosidades, sendo que a maior rugosidade foi obtida para o filme de PCBM puro e PCBM:P3HT misto. Já para o PPCBMB, temos uma menor rugosidade dentre os três materiais, indicando que sua estrutura polimérica tenha afetado

a sua morfologia e diminuído os agregados (indicado na Tabela 8 – onde RMS vem do inglês “Root Mean Square roughness”).

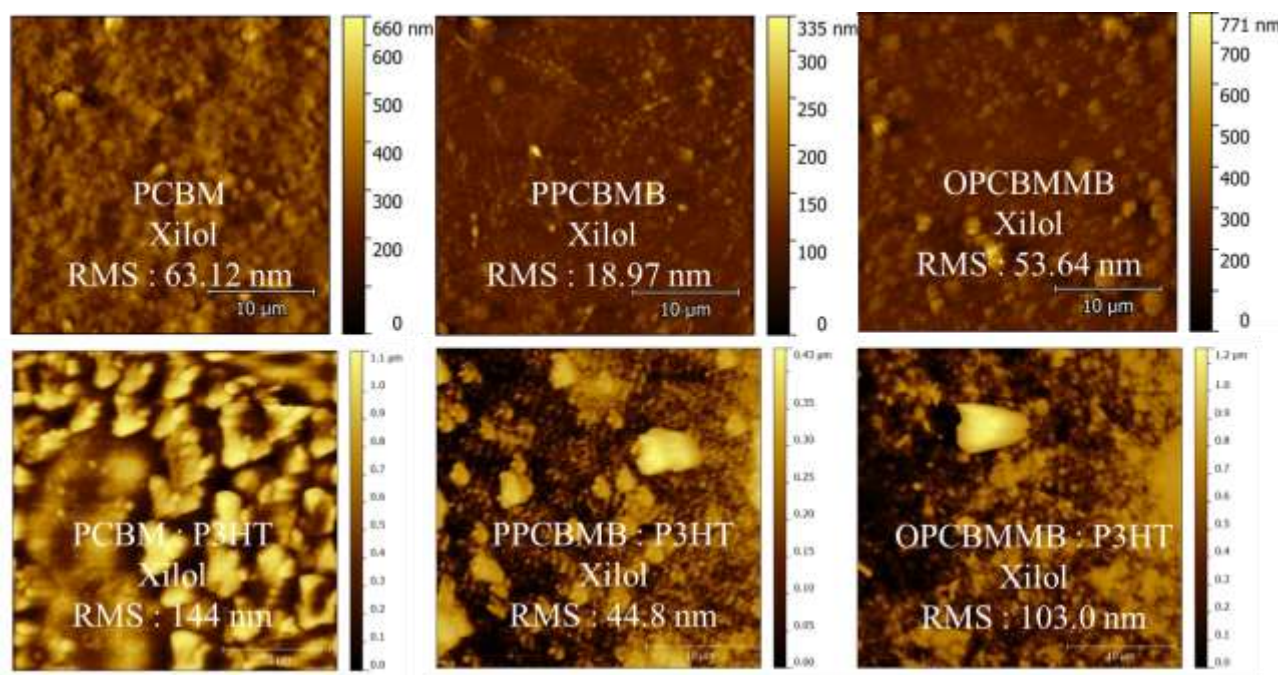


Figura 23: AFM dos fulerenos na forma de filmes LS puros e mistos solubilizados com xilol.

Tabela 8: Valores de Rugosidade Média RMS dos materiais solubilizados com xilol.

Rugosidade Média (RMS)		
PCBM	PPCBMB	OPCBMMB
63,12 nm	18,97 nm	53,64 nm
PCBM:P3HT	PPCBMB:P3HT	OPCBMMB:P3HT
114 nm	44,8 nm	103,0 nm

b) Clorofórmio

A Figura 24 exibe as imagens topográficas de AFM dos filmes solubilizados com clorofórmio, as imagens revelam que os filmes puros apresentam superfícies com mais aglomerados e maior rugosidade em relação aos filmes mistos. O PCBM apresentou a maior rugosidade dentre os materiais solubilizados com clorofórmio, a morfologia dos filmes mistos

com o P3HT, exibe uma diferença na rugosidade quando comparados entre eles, sendo o PCBM:P3HT o que apresentou a maior rugosidade entre os materiais mistos. Verifica-se uma semelhança entre o PPCBMB:P3HT e o OPCBMMB:P3HT, com valores de rugosidade muito próximos, como mostrado na Tabela 9.

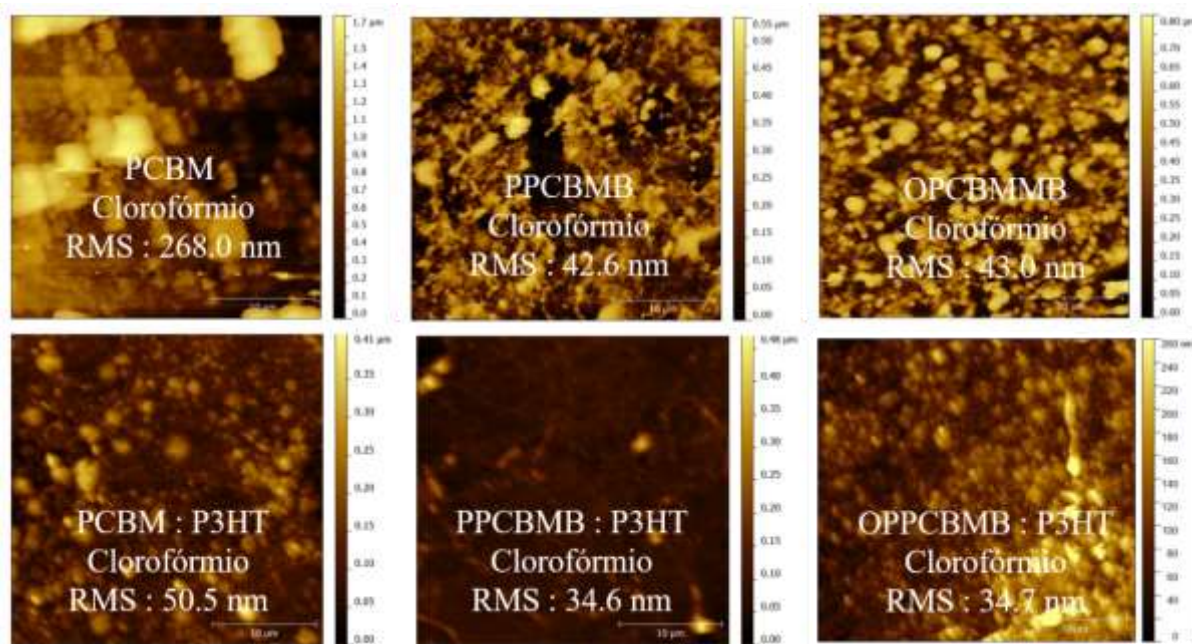


Figura 24: AFM dos fulerenos na forma de filmes LS puros e mistos solubilizados com clorofórmio.

Tabela 9: Valores de Rugosidade Média RMS dos materiais solubilizados com clorofórmio.

Rugosidade Média (RMS)		
PCBM	PPCBMB	OPCBMMB
268,0 nm	42,6 nm	43,0 nm
PCBM:P3HT	PPCBMB:P3HT	OPCBMMB:P3HT
50,5 nm	34,6 nm	34,7 nm

Em relação aos solventes utilizados, ocorre uma mudança na morfologia desses materiais, é possível verificar que a rugosidade é menor quando utilizado o solvente xilol nos materiais puros, enquanto que para os materiais mistos, a menor rugosidade foi obtida utilizando o solvente clorofórmio. Isto está associado a solubilidade do material, uma vez que isso interfere na organização das moléculas na subfase aquosa. Para os fulerenos, tem-se uma

alta solubilidade em xilol, e o P3HT tem uma alta solubilidade em clorofórmio, ocorrendo um tipo de compensação entre os materiais quando estão na forma mista.

Podemos concluir que a morfologia do PPCBMB:P3HT e do OPCBMMB:P3HT solubilizados em clorofórmio possuem características muito semelhantes em relação a rugosidade, e que as imagens dos filmes mistos revelaram alguns domínios separados. Isto pode ser associado à mistura próxima de duas fases (polímero e fulereno), como observado nas imagens obtidas a partir da técnica BAM⁵³.

3.2.2. Espectroscopia de absorção óptica na região UV-visível

3.2.2.1. Filmes puros

A Figura 25 apresenta os espectros de absorção UV-visível para as soluções e filmes puros dos poli-fulerenos, confeccionados com a técnica LS. Os espectros de absorção das soluções puras nos mostram faixas de comprimentos de onda característicos dos fulerenos, compreendidos nos valores de 300 – 450 nm (ultravioleta), referentes às transições singleto excitados^{91,92}. Isso foi verificado no PCBM e no OPCBMMB representados na (Figura 24a e 24c), sendo dois os picos principais compreendidos em 330 nm referente à esfera (C₆₀), e 430 nm referente às ligações entre os anéis de seis membros [6-6]^{93,94,95}.

A utilização de diferentes tipos de solventes como o clorofórmio, toluol e o xilol apresentou diferença somente na intensidade da absorção relativa entre os picos em 430 e 330 nm. Essa intensidade relativa entre os máximos 430 e 330 nm diminui para solução de clorofórmio de PCBM e OPCBMMB em comparação com as soluções de toluol e xilol (Figuras 25a e 25c), conforme visto na literatura^{81,96}, isto pode estar relacionado ao aumento da agregação na solução de clorofórmio de ambos os materiais. Este fato também é verificado na

Figura 25b, na qual há uma diminuição na intensidade relativa entre o máximo em 300 nm e a linha de base da solução de clorofórmio em relação às soluções de toluol e xilol.

Isso nos mostra que o solvente influencia não só a agregação conforme mostrado no estudo das isotermas, mas também a absorção conforme concluído no trabalho de Bensasson *et al.*⁸¹, no qual verificou que a propensão à formação de agregados depende principalmente da polarização do solvente e tem uma relação direta com o máximo de absorção^{20,97}. Como pode ser visto no espectro de absorção UV-vis das soluções PPCBMB, houve um desvio para o azul 300 nm (*blue-shift*) em relação ao máximo apresentado pelo PCBM e para solução de OPCBMMB (330nm). Este fato pode ser atribuído a contribuição da regiorregularidade dos vários isômeros presentes na cadeia e a uma quebra da conjugação do fulereno durante a síntese utilizando o método SACAP^{20,98}.

Há uma clara semelhança dos espectros de OPCBMMB e PCBM (Figura 24 (a) e (c)). A síntese do material feita no trabalho da Ramanitra *et al.*¹⁹, mostra que a grande proporção de PCBM que contém no material OPCBMMB pode sobrepor muitas das propriedades eletrônicas dos oligômeros. A similaridade nestes espectros indica que picos adicionais decorrentes de adições assimétricas durante o ATRAP não ocorreram. Isto sugere que o método de ATRAP ocorreu em uma posição específica (1,4 fenileno na esfera de C₆₀), produzindo produtos simétricos com propriedades similares ao PCBM^{19,94,99}.

Para o filme puro, tem-se uma interação de atração entre as moléculas dos fulerenos, ou seja, tem-se uma maior agregação e organização das moléculas, isso reflete em mudanças no perfil de absorção. Houve um pequeno desvio do pico de 329 nm para 335 nm, aproximadamente 6 nm. Também foi observado nos filmes uma elevação do pico 400 – 500 nm referente às adições de funcionalização nos fulerenos (1,4 fenileno), ficando mais evidente devido a organização dos filmes^{91,92}.

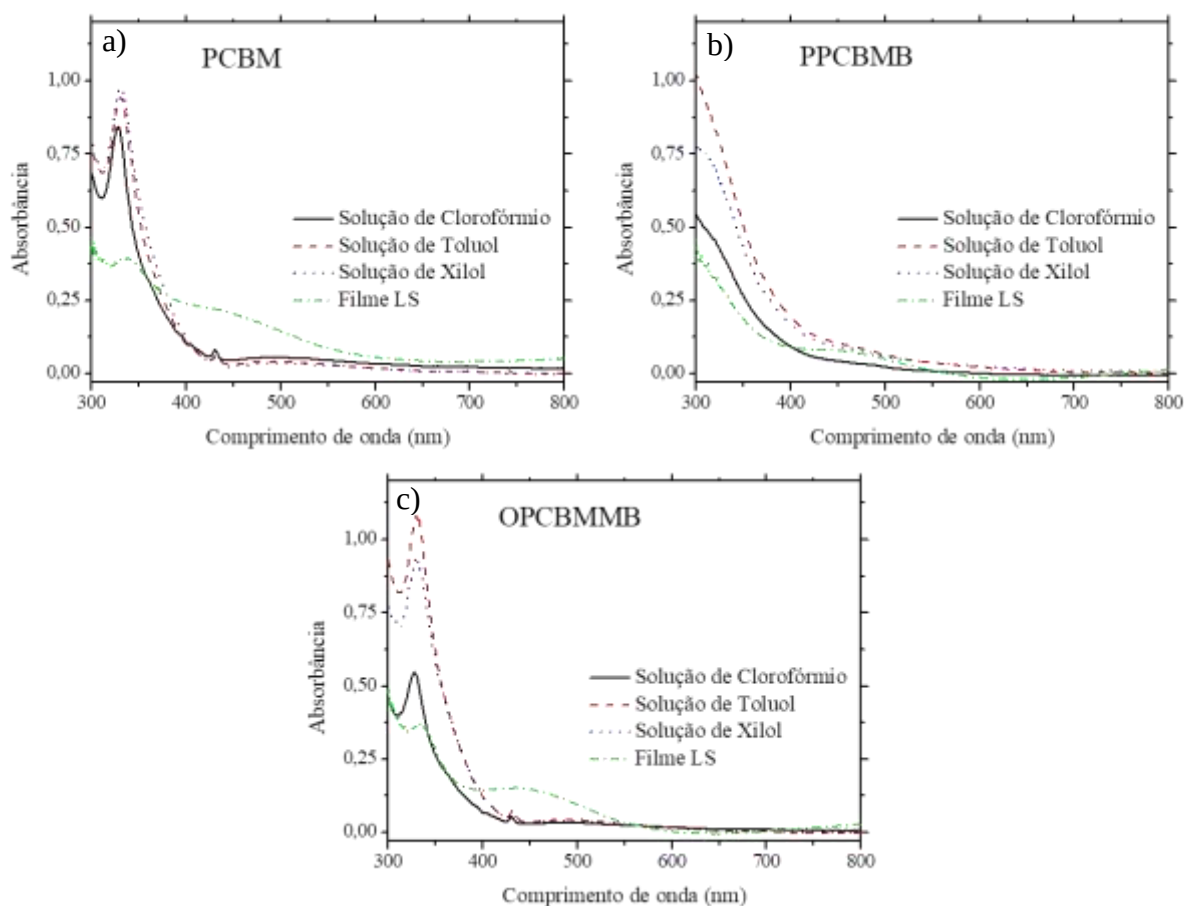


Figura 25: Espectros de UV-visível para as soluções dos fulerenos em diferentes solventes e na forma de filme.

3.2.2.2. Filmes mistos

Na Figura 26, as soluções e filmes mistos contendo o P3HT, seu espectro de absorção é bem característico, com máximos em 450 nm para a solução e 515 nm para o filme. Devido as duplas ligações do P3HT, os níveis eletrônicos se aproximam, diminuindo a transição eletrônica, isso é visualizado pelo aumento da absorção óptica e em maiores comprimentos de onda para o filme produzido em comparação a solução.

Há um deslocamento da banda em direção ao vermelho quando a mistura (P3HT:fulerenos) se encontra na forma de filme e está relacionado com a conjugação do polímero e ordenamento do material. O empacotamento do anel tiofênico do P3HT causa esse

deslocamento contendo dois picos de resolução vibrônica e um ombro, implicando maiores comprimento de conjugação. Esses níveis vibracionais da transição $\pi - \pi^*$ possuem máximos de absorção próximos de 515, 550 e 600 nm, respectivamente, e tem uma relação com as interações intercadeias dos filmes^{100,91,101}. O comportamento do fulereno foi o mesmo para as misturas polímero:fulereno na forma de solução e filme. Para o filme, o seu pico sofre um pequeno desvio (*red-shift*) de aproximadamente 5 nm, esse desvio pode estar associado a um grau de ordenação geral e um maior comprimento de conjugação quando a solução passa para a forma de filme, mostrando que a interação entre os dois materiais foi somente uma soma dos picos individuais¹⁰².

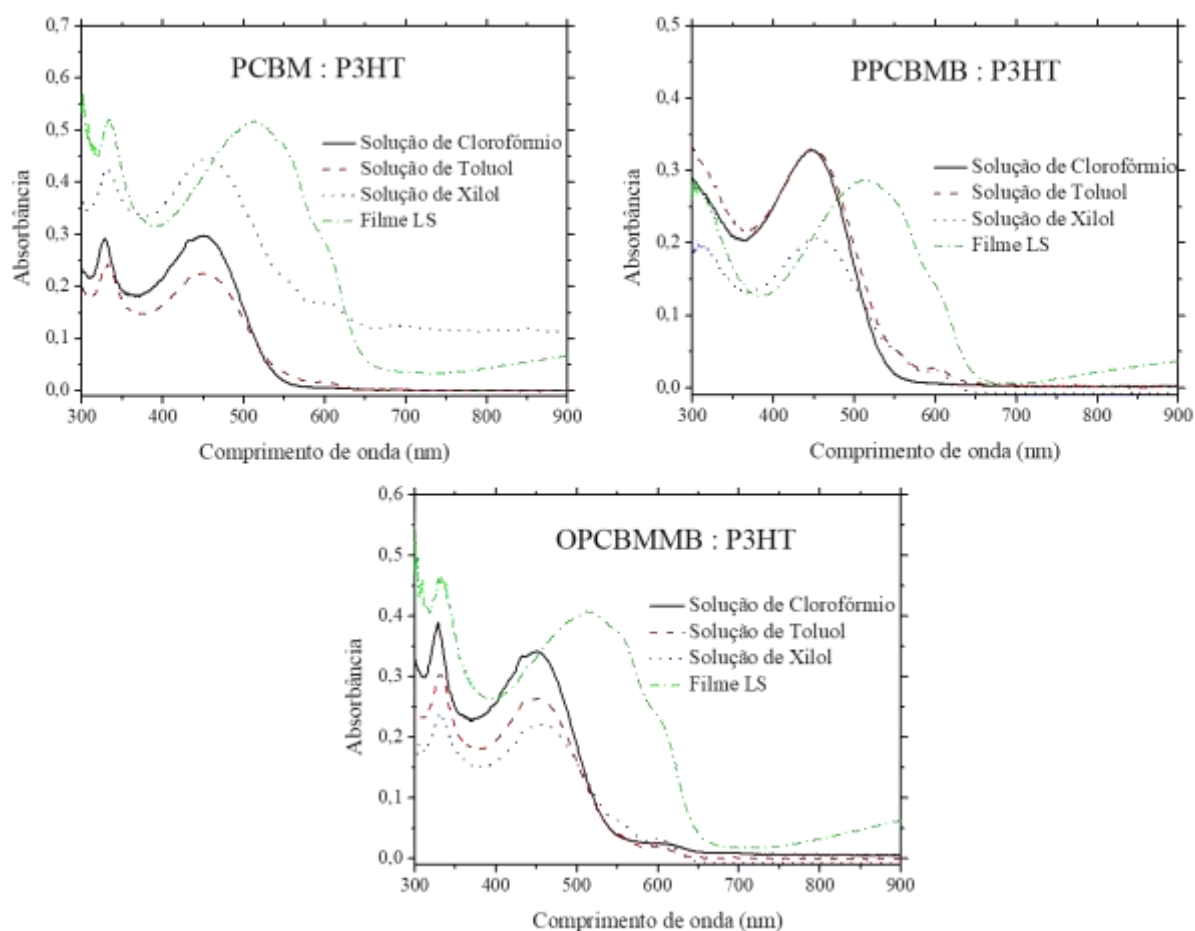


Figura 26: Espectros de UV-visível para as soluções dos fulerenos:P3HT e na forma de filme misto.

3.2.3. Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia/microscopia Raman foram realizadas para obter informações sobre a homogeneidade e distribuição de componentes dentro da amostra de filme, sendo retiradas informações de diferentes regiões do filme puro e misto.

As Figuras 27 e 28 mostram um sinal forte de fotoluminescência (fluorescência) que foi detectado a partir dos filmes puros dos poli-fulerenos solubilizados em xilol e clorofórmio^{103,104}. As diferentes regiões selecionadas nos mostram mudanças nas intensidades, ou seja, quantidades de material para cada região. As imagens de BAM e AFM podem ser utilizadas para confirmar a influência dos agregados na rugosidade dos filmes e nas multicamadas formadas pela agregação do material na subfase aquosa.

Os filmes de PCBM e OPCBM MB puros solubilizados com xilol (Figura 28), apresentam similaridades entre si. Esses materiais apresentam uma diferença grande em suas intensidades. As regiões onde a presença do material é maior (PCBM – círculo preto e OPCBM MB – círculo azul), e regiões onde a presença do material é menor (PCBM – círculo vermelho e OPCBM MB – círculo vermelho e preto), indica que o filme fabricado com esses materiais não é homogêneo, concordando com os valores de rugosidade obtida pela técnica de AFM, onde esses materiais obtiveram as maiores rugosidades. Quando analisamos o PPCBM B, verifica-se uma menor rugosidade entre os três materiais e também um padrão na intensidade, ou seja, houve uma baixa variação na intensidade das três regiões indicando um filme mais homogêneo.

Pode-se dizer que o comportamento se repete quando utilizamos o solvente clorofórmio, pois como mostrado na Figura 28, PCBM e OPCBM MB apresentam as mesmas similaridades. Esses materiais apresentam uma diferença em suas intensidades. As regiões onde a presença do material é maior (PCBM – círculo vermelho e OPCBM MB – círculo vermelho), e regiões onde a presença do material é menor (PCBM – círculo preto e OPCBM MB – círculo preto).

Para os materiais puros, os espectros obtidos em diferentes regiões possuem diferentes intensidades, sugerindo que a quantidade de material varia de acordo com a posição, o que está de acordo com os valores de rugosidade obtidos.

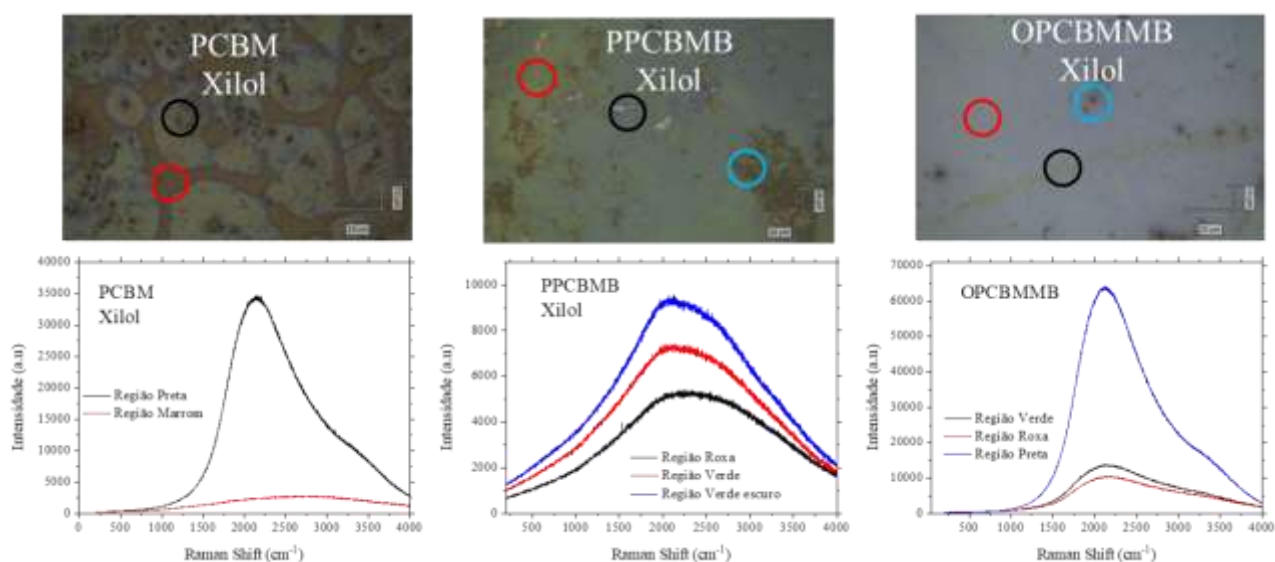


Figura 27: Espectros Raman para os filmes puros solubilizados em xilol.

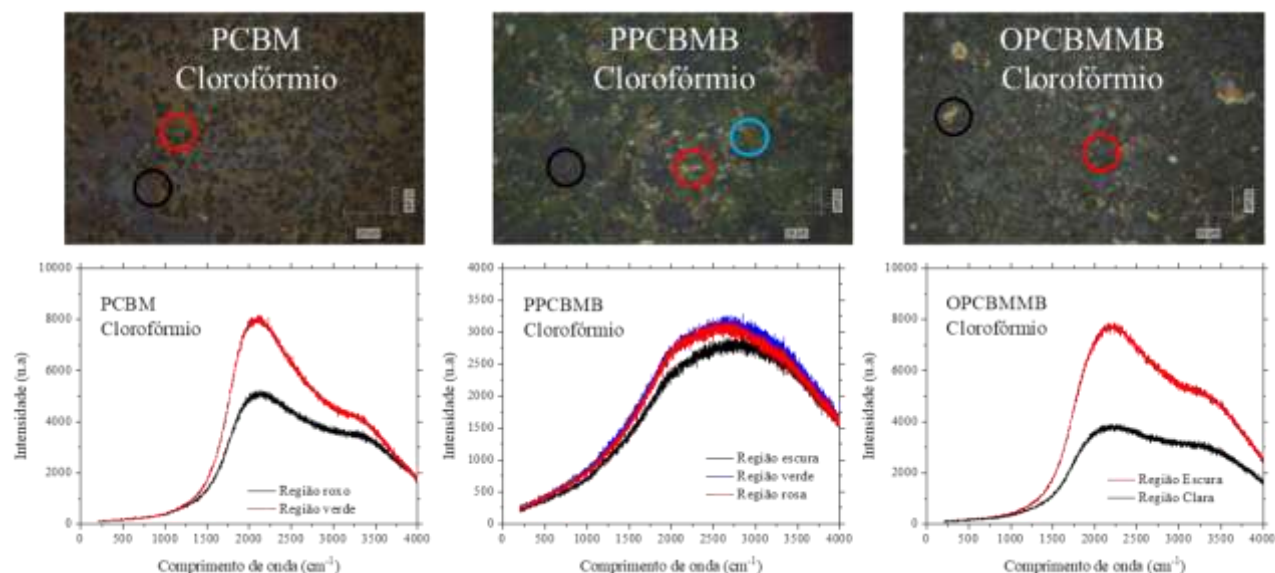


Figura 28: Espectro Raman para os filmes puros solubilizados em clorofórmio.

As Figuras 29 e 30 mostram os espectros Raman dos filmes mistos (fulerenos:P3HT) solubilizados em xilol e clorofórmio, o sinal forte de fotoluminescência (fluorescência)

característico do fulereno se mantém em todos os materiais. A presença do P3HT mostra dois sinais mais dominantes em 1446 e 1390 cm^{-1} que estão associadas ao modo de estiramento C = C e C – C⁵⁵, respectivamente, e um sinal fraco em 727 cm^{-1} , associado a deformação do anel tiofênico C – S – C^{105,106}, visto nos filmes solubilizados com clorofórmio. A alta intensidade em 1446 cm^{-1} corresponde a deformação C = C e indica um aumento na cristalinidade do polímero P3HT e a extensão do comprimento efetivo da conjugação ao longo da cadeia⁸⁵, que é frequentemente usada para indicar a ordenação do filme^{107,101}, como foi observado nos espectros UV-vis, evidenciando uma forte influência na orientação das moléculas nas camadas LS.

Ao trocar o solvente para xilol Figura 30, os sinais correspondentes ao P3HT ficam menos evidentes, ou seja, diminuem sua intensidade, uma vez que o P3HT possui baixa solubilidade com o solvente xilol aumentando os aglomerados como visto anteriormente nas medidas de AFM e, conseqüentemente, diminuindo sua organização.

Segundo Motaung *et al.*, a mistura do P3HT e PCBM faz com que ocorra uma desordem nas cadeias do P3HT devido a difusão das moléculas do PCBM, formando aglomerados, levando a uma separação de fases (polímero e PCBM)¹⁰¹. É nítida a diferença entre as imagens do filme puro e misto. A formação de aglomerados e a homogeneidade são fatores que se diferenciam entre eles, sendo maior a estruturação de aglomerados no filme puro, enquanto que para o filme misto é menor, indicando um filme mais homogêneo.

As regiões observadas nos três materiais mistos estudados (vermelho, azul e preto), apresentaram uma pequena diferença nas intensidades, apesar de conterem as mesmas composições químicas, mostrando que em todas as regiões os dois materiais (fulerenos e P3HT) estão presentes. De maneira geral, os espectros dos materiais mistos são sobreposições dos individuais, isto indica que não houve interação química, apenas interação física, independente do solvente utilizado.

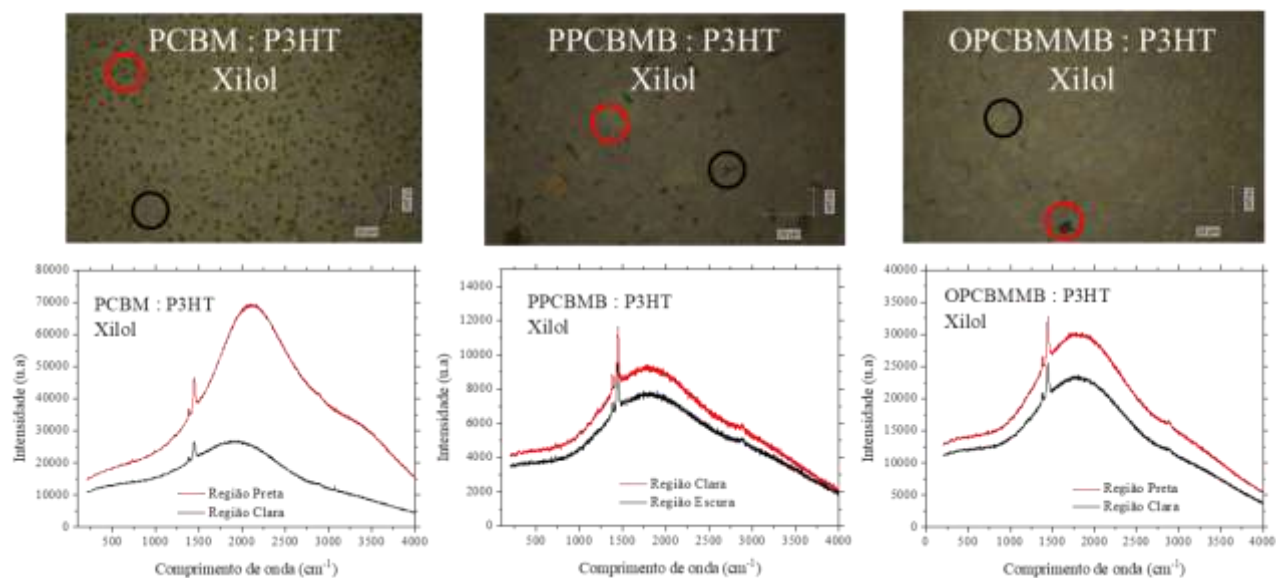


Figura 29: Espectros Raman para os filmes mistos solubilizados em xilol.

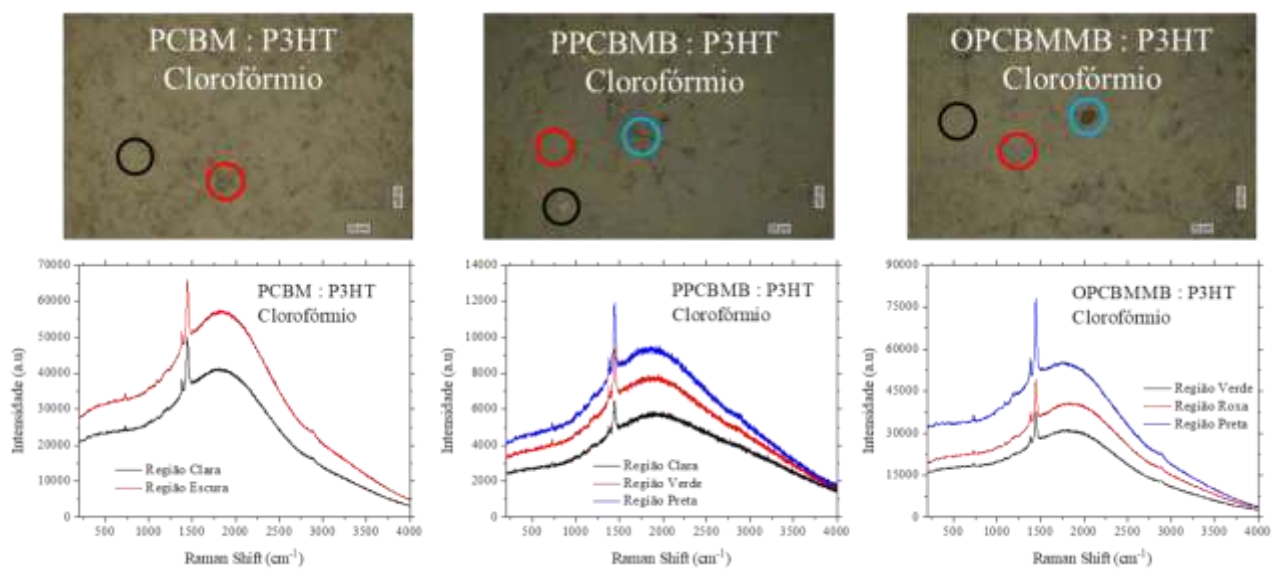


Figura 30: Espectro Raman para os filmes mistos solubilizados em clorofórmio.

3.2.4. Caracterização elétrica em corrente contínua

Para as medidas em corrente contínua os filmes puros e mistos foram transferidos para os substratos IDEs através da técnica LS e foram realizadas as medidas em duas diferentes situações: no escuro e com incidência de luz. As amostras foram acopladas em um suporte e irradiadas como ilustrado na Figura 31. Esses materiais compostos de polímero/fulereno têm como característica a sensibilidade à luz e são candidatos promissores para a conversão de energia solar.

As curvas de I vs V dos materiais apresentados exibiram um comportamento linear devido a configuração Au/filme/Au, que ocasiona um contato ôhmico em ambas as interfaces. Um contato ôhmico, ou contato, neutro tem como característica não influenciar na densidade de portadores do volume do material estudado quando é aplicada uma corrente elétrica^{108,109}. Essa característica possibilita obter informações em relação as propriedades dos materiais, como condutividade e mobilidade¹¹⁰. Como os filmes foram fabricados em dois diferentes solventes, dividiu-se a interpretação em duas categorias a) xilol e b) clorofórmio.



Figura 31: Suporte de amostra e filme sendo irradiado.

a) Xilol

A Figura 32 mostra as curvas I vs V dos materiais puros e mistos, submetidos à luz e ao escuro. Na análise dos filmes no escuro, os materiais puros apresentaram condutividades similares entre si, porém o material PPCBMB apresentou uma condutividade em uma ordem de grandeza maior, como indicado na Tabela 10. Já os materiais PCBM e OPCBMMB tem valores de condutividades semelhantes.

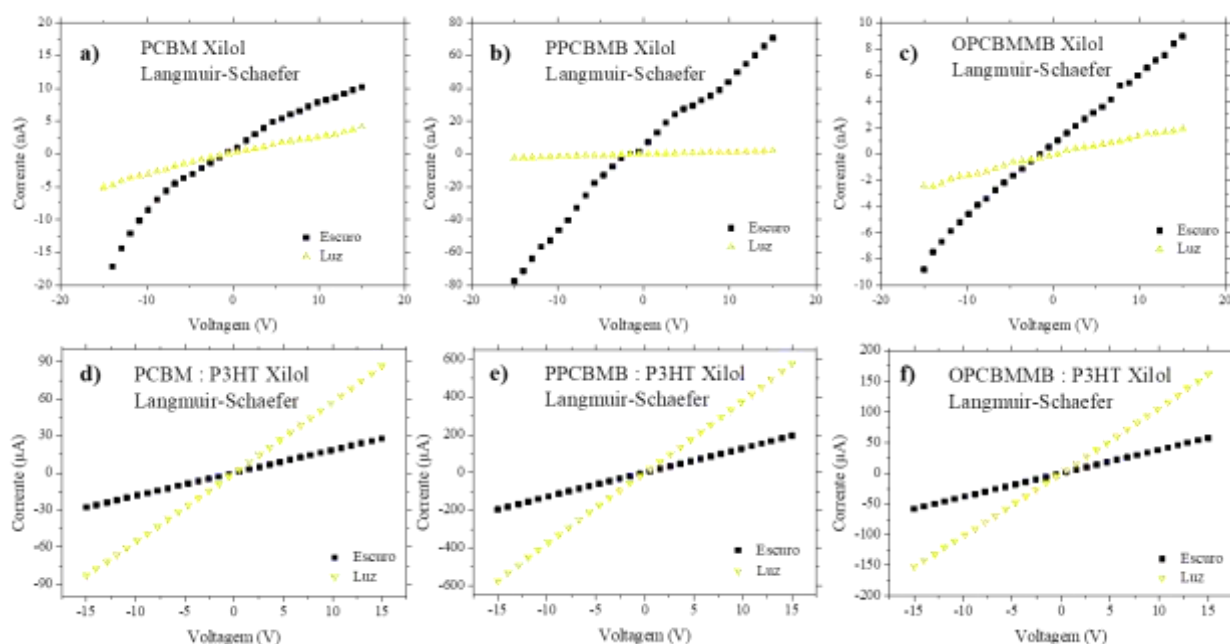


Figura 32: Curvas de I vs V para os filmes puros e mistos com derivados PCBM's e P3HT, produzidos pela técnica LS solubilizados com xilol.

Para os materiais mistos avaliados no escuro, o material OPCBMB:P3HT apresentou maior condutividade em 1 ordem de grandeza em relação aos demais materiais em estudo. Foi verificado uma similaridade nos resultados obtidos com os materiais PCBM:P3HT e PPCBMB:P3HT indicados na Tabela 10.

Entretanto, quando comparamos as curvas dos materiais mistos no escuro, Figuras 32 percebemos uma nítida diferença nos valores de condutividade, o acréscimo de um polímero condutor pode colaborar para o aumento da condutividade segundo a Tabela 10. Sugere-se que esse aumento se dê devido aos processos intercadeia e intracadeia, que fazem com que as cargas sejam conduzidas através das cadeias principais do polímero, como também, entre as cadeias do P3HT, e este fenômeno é conhecido como *hopping* eletrônico¹¹¹.

Tabela 10: Valores de condutividade para o fulereno e poli-fulerenos puros e mistos solubilizados com xilol.

Condutividade (S/m)		
Materiais Puros (Xilol)		
	Escuro	Com luz
PCBM	$4,29 \times 10^{-9}$	$1,52 \times 10^{-9}$
PPCBMB	$2,31 \times 10^{-8}$	$7,33 \times 10^{-10}$
OPCBMMB	$3,44 \times 10^{-9}$	$6,67 \times 10^{-10}$
Materiais Mistos (Xilol)		
	Escuro	Com luz
PCBM:P3HT	$9,50 \times 10^{-6}$	$2,91 \times 10^{-5}$
PPCBMB:P3HT	$6,49 \times 10^{-6}$	$5,23 \times 10^{-4}$
OPCBMMB:P3HT	$1,97 \times 10^{-5}$	$5,38 \times 10^{-5}$
P3HT puro	$4,8 \times 10^{-6}$	

Porém, quando os materiais puros foram expostos à luz, notamos uma pequena diferença na condutividade. O PCBM apresentou maior condutividade entre os três materiais, cerca de 1 ordem de grandeza. Já o PPCBMB e o OPCBMMB apresentaram condutividades semelhantes.

Se tratando dos materiais mistos submetidos à luz, o PPCBMB:P3HT entre os três materiais em questão, exibiu uma melhora significativa em sua condutividade, sendo 1 ordem de grandeza. É possível observar também, que há uma similaridade nos resultados obtidos para os materiais PCBM:P3HT e OPCBMMB:P3HT.

Ao compararmos os filmes puros e mistos submetidos à luz, é possível notar uma nítida diferença entre as condutividades. Os materiais mistos apresentaram um aumento significativo, sendo o PCBM:P3HT 4 ordens; o PPCBMB:P3HT 6 ordens e, OPCBMMB:P3HT 5 ordens de grandeza.

Na análise dos materiais puros e mistos nas condições sob iluminação e escuro, foram verificadas alterações da condutividade para ambos os materiais. Para os materiais puros, houve um decréscimo em 2 ordens para o PPCBMB e uma 1 ordem para o OPCBMMB, na condição de luz. Enquanto que para o PCBM não foi verificada alterações da condutividade.

Em contrapartida, na análise dos materiais mistos PCBM:P3HT e PPCBMB:P3HT, houve um acréscimo na condutividade em 1 e 2 ordens de grandeza, respectivamente. Já para o OPCBMMB:P3HT não houve diferenças.

A diminuição da condutividade quando esses materiais são expostos à luz pode ser explicada pelo fato de esses materiais possuírem PCBM em comum em sua estrutura e conforme observado no trabalho de Chirvase D. *et al.* O PCBM pode ter duas configurações que contribuem para a baixa condutividade: quando não permite a formação dos caminhos necessários para o transporte de elétrons ou quando forma aglomerados volumosos prejudicando a interface metal / fulereno¹¹².

Outro efeito que pode estar associado a queda da condutividade é a “fotocondução negativa”. Esse efeito faz com que, quando o material está iluminado, espécies “captadoras” de portadores livres, ou defeitos excitônicos do material, são geradas, diminuindo a mobilidade dos portadores¹¹³. Esses defeitos possuem um tempo de vida relativamente alto, na ordem de décimos milissegundos, em alguns trabalhos já relataram que centros excitônicos com tempo de minutos até horas^{114,115}.

A condutividade pode ser determinada pelo caminho livre de portadores e pelo seu tempo de localização o decaimento da condutividade mostrado na Tabela 10, pode ser explicado assumindo que a absorção de luz causa a produção dos defeitos excitônicos, quebrando a conjugação e diminuindo o caminho livre de portadores e ou modificando o tempo de localização.

Quando os fótons de luz incidem sobre o filme misto, estes são absorvidos e excitam o doador (P3HT), produzindo éxcitons no polímero conjugado. Os éxcitons se difundem na fase doadora, possibilitando fenômenos de recombinação e dissociação, porém em dispositivos fotovoltaicos o efeito de recombinação é extremamente prejudicial para o seu funcionamento.

O encontro dos éxcitons com o aceitador (PCBM) faz com que ocorra uma rápida dissociação, gerando elétrons e buracos “livres” contribuindo para a fotocorrente⁴⁸, a geração de carga ocorre em todos os lugares da camada ativa, aumentando portanto a condutividade desses materiais expostos à luz¹¹⁶, como mostrado nas Figuras 32.

Quando comparados com os filmes puros expostos à luz, os éxcitons gerados não são suficientes para a geração de transportadores livres, pois a interface possui somente o aceitador (PCBM), com isso, a geração de carga cai drasticamente e a condutividade diminui para aproximadamente 5 ordens de grandeza como mostrado na Tabela 10.

b) Clorofórmio

Quando se variam os solventes, nota-se uma mudança na morfologia e consequentemente uma forma diferente de se organizar. Essa forma de se organizar afeta a condutividade dos materiais.

A Figura 33 mostra as curvas I vs V dos materiais puros e mistos, sob iluminação e no escuro. Na análise dos filmes no escuro, os materiais puros não apresentaram diferenças em suas condutividades. Para os materiais mistos avaliados no escuro, o PCBM:P3HT e o OPCBMMB:P3HT, apresentaram condutividades semelhantes, e foram superiores ao PPCBMB:P3HT em 1 ordem de grandeza conforme a Tabela 11.

Ao compararmos as condutividades dos materiais puros e mistos no escuro, verificamos um aumento de até 3 ordens de grandeza. Como já discutido anteriormente, o acréscimo de um polímero condutor resulta nesse aumento.

Na análise dos filmes puros expostos à luz, as condutividades não exibiram diferenças entre si. O mesmo foi observado para os materiais mistos. Entretanto, quando comparamos os filmes puros e mistos expostos à luz, foi observado um aumento de 5 ordens de grandeza na condutividade.

Na análise dos materiais puros e mistos dentro das sob iluminação e no escuro, apenas os materiais mistos apresentaram mudanças em suas condutividades quando expostos à luz, no qual, os materiais PCBM:P3HT e o OPCBMMB:P3HT tiveram um aumento de 2 ordens de grandeza. Enquanto para o PPCBMB:P3HT, tivemos um aumento de 3 ordens.

Nota-se que os materiais PCBM e OPCBMMB apresentam características semelhantes, o que é observado nos resultados anteriores e no trabalho Ramanitra *et. al.* mostrando que o UV-visível do OPCBMMB é muito semelhante ao PCBM, indicando que na mistura entre aceitador/doador as propriedades de transferência de carga não foram fortemente afetadas pelo processo de oligomerização.¹⁹

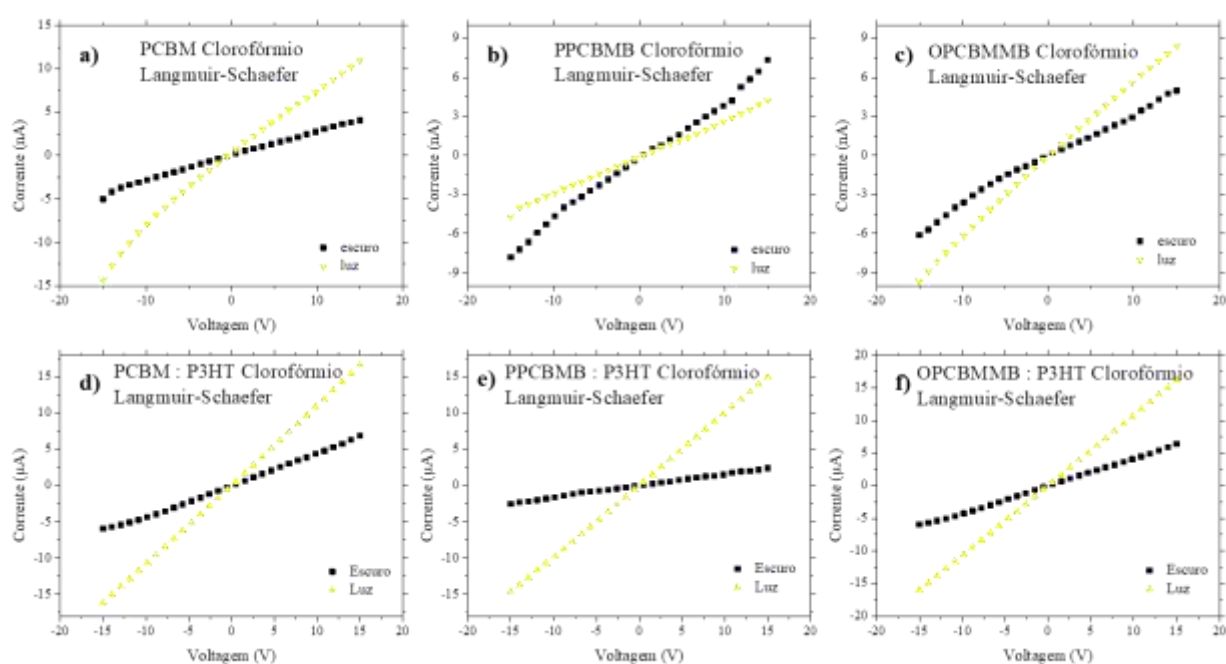


Figura 33: Curvas de I vs V para os filmes puros e mistos com derivados PCBM's e P3HT, produzidos pela técnica LS solubilizados com clorofórmio.

Tabela 11: Valores de condutividade para o fullereno e poli-fullerenos puros e mistos solubilizados com clorofórmio.

Condutividade (S/m)
Materiais Puros (Clorofórmio)

	Escuro	Com luz
PCBM	$1,42 \times 10^{-9}$	$4,0 \times 10^{-9}$
PPCBMB	$1,90 \times 10^{-9}$	$1,23 \times 10^{-9}$
OPCBMMB	$1,51 \times 10^{-9}$	$2,90 \times 10^{-9}$
Materiais Mistos (Clorofórmio)		
	Escuro	Com luz
PCBM : P3HT	$2,28 \times 10^{-6}$	$5,63 \times 10^{-4}$
PPCBMB : P3HT	$7,35 \times 10^{-7}$	$5,15 \times 10^{-4}$
OPCBMMB : P3HT	$2,17 \times 10^{-6}$	$5,51 \times 10^{-4}$
P3HT puro	$4,8 \times 10^{-6}$	

Na comparação entre os dois solventes estudados Xilol e Clorofórmio (Tabelas 10 e 11), dentro das condições de luz e escuro, constatamos algumas alterações no comportamento da condutividade dos materiais.

Quando estudados os filmes puros no escuro, os materiais PCBM e OPCBMMB não expressaram diferenças em suas condutividades. Em contrapartida, o PPCBMB obteve um aumento de 1 ordem de grandeza quando utilizado o solvente xilol. Para os filmes mistos no escuro, o material PCBM:P3HT não apresentou diferença em sua condutividade. Entretanto, o PPCBMB:P3HT e o OPCBMMB:P3HT, exibiram um aumento de 1 ordem de grandeza quando aplicado o solvente xilol.

Na análise com luz, o filme puro PCBM não apresentou diferença. Já os materiais PPCBMB e o OPCBMMB, demonstraram um aumento em 1 ordem de grandeza quando utilizado o solvente clorofórmio. Nos filmes mistos, o material PPCBMB:P3HT manteve a mesma condutividade. No entanto, PCBM:P3HT e o OPCBMMB:P3HT exibiram um aumento em 1 ordem de grandeza quando utilizado o solvente clorofórmio.

Essas alterações podem ser explicadas pela intersecção de dois fatores mostrado no trabalho do Liao *et. al.*: i) A solubilidade do P3HT levaria a conformações diferentes da cadeia e, portanto, uma cristalinidade com tamanhos diferentes. A alta solubilidade do P3HT com o clorofórmio faz com que suas cadeias se “estiquem” proporcionando assim uma maior mobilidade para os portadores de carga. Enquanto que para o xilol sua solubilidade é menor,

levaria a contração das cadeias, resultando em uma menor mobilidade para os portadores de carga. ii) menor agregação das moléculas na formação dos filmes, afetando assim a condutividade do material¹¹⁷.

Podemos estabelecer alguns pontos importantes a respeito da condutividade desses materiais:

- Em relação ao estudo da morfologia desses materiais e ao solvente utilizado. Como analisado nas medidas de AFM, os filmes mistos em que a rugosidade diminuiu foram aqueles fabricados com o solvente clorofórmio, os mesmos apresentaram um aumento significativo sob iluminação cerca de 2 a 3 ordens de grandeza. Isso nos mostra que a morfologia e o solvente utilizado podem influenciar nas condutividades desses materiais.
- Em relação a interface metal-semicondutor orgânico: A resistência de contato segundo E. von Hauff *et al.* mostra a mobilidade do PCBM está ligada a fatores limitantes na maior parte do material e não nos contatos. O contato Schottky entre LUMO do PCBM e o Au, e o ouro que geralmente, forma um contato ôhmico com o HOMO do P3HT, é provável a formação de um dipolo na interface entre o metal e o semicondutor e isso crie uma barreira de energia para os portadores de carga que acabam sendo injetados no semicondutor¹¹⁸. Isso nos remete a alta condutividade obtida quando os materiais estão sob iluminação, esse efeito acaba sendo menor quando trocado o solvente, no caso o xilol.

Em um contexto geral, os filmes puros apresentam um comportamento de baixa condutividade em comparação ao filmes mistos, isso se deve ao fato de o PCBM possuir uma baixa mobilidade de elétrons e um alto *band gap* eletrônico, afetando assim sua condutividade¹¹⁹. Os filmes mistos em contrapartida, apresentaram uma condutividade elevada

por conta da presença do P3HT que possui uma alta mobilidade de elétrons e um baixo *band gap* eletrônico¹²⁰.

3.2.5 Determinação da medida de energia

Para a caracterização elétrica e ótica dos filmes de poli-fulerenos, P3HT e misturas desses foi utilizado as técnicas voltametria cíclica (VC) e espectrofotometria UV-Vis. Através da VC foram determinados os potenciais de oxidação desses materiais e com esse resultado determinou-se as energias do HOMO. Pelos espectros UV-Vis foram determinadas as energias de gap. Através da relação entre essas duas últimas energias, pode ser determinado os valores de energia do LUMO. Pelos resultados obtidos foi possível construir os diagramas de energia desses materiais, nas condições dos filmes obtidos nesse trabalho. Esse procedimento se faz necessário devido à importância desses parâmetros no estudo da eficiência e construção dos dispositivos eletrônicos orgânicos.

Na Figura 34 está indicado, para o P3HT, como foi obtido o valor da energia de gap¹²¹, ou seja, traçando duas retas e a intersecção delas correspondendo ao comprimento de onda desejado. Para o cálculo foi utilizado a constante de Planck (h), com valor de $6,626 \times 10^{-34}$ J.s ou $4,137 \times 10^{-15}$ eV.s, c é a velocidade da luz no vácuo 3×10^8 m/s e λ o comprimento de onda em nanômetros, como na Equação 5.

$$E_{gap} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(4,137 \times 10^{-15}) \times (3 \times 10^8)}{\lambda} = \frac{1241,1}{\lambda} \text{ eV} \quad (\text{Eq. 5})$$

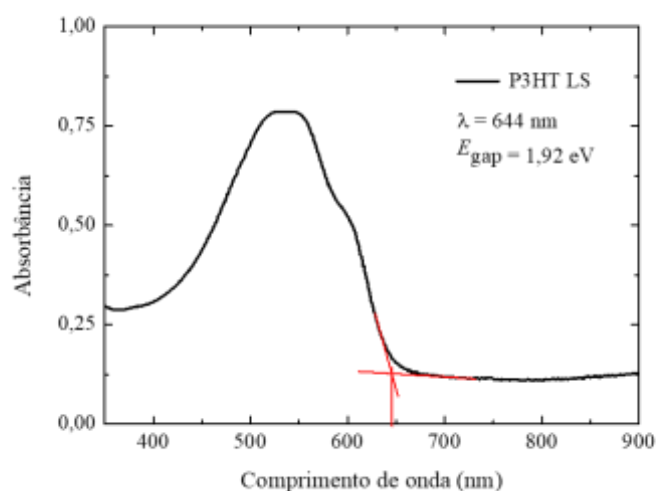


Figura 34: Espectro de absorção UV-vis para o filme de Langmuir-Schaefer de P3HT, a intersecção entre as linhas vermelhas, fornece o comprimento de onda utilizado para o cálculo da energia de Gap.

Para os filmes de poli-fulerenos foi observado uma banda alargada e de pouca intensidade na região entre 400-600 nm, onde foi aplicando o *onset* para cada espectro, em conjunto com as medidas de espectroscopia UV-Vis, foram obtidos os diferentes voltamogramas cíclicos dos materiais, o que tornou possível estimar a energia do LUMO através da relação $E_{\text{gap}} = E_{\text{homo}} - E_{\text{lumo}}$. Algumas medidas de VC apresentaram problemas pois os filmes apresentaram um comportamento resistivo, o que impossibilitou a obtenção do voltamograma, como pode ser verificado na Figura 35, do filme de PPCBMB preparado em xilol. Esses materiais geralmente tem um comportamento complicado nos processos eletroquímicos, a oxidação observada em todos os matérias resultam em processos de multieletron irreversíveis¹²², ou seja, levam a degradação da molécula de C_{60} , limitando comportamento e processos dos filmes de poli-fulereno.

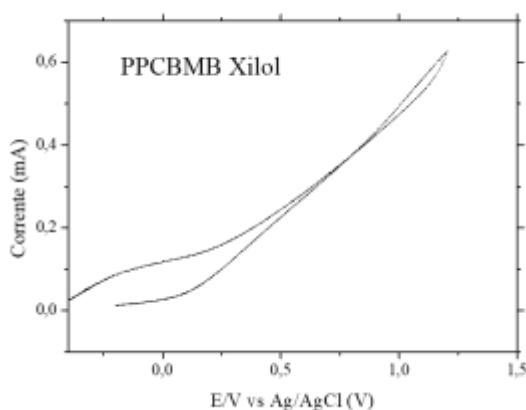


Figura 35: Voltamograma Cíclico para o filme PPCBMB, comportamento ôhmico que alguns poli-fulerenos apresentaram

Somente os filmes de poli-fulerenos (PCBM, PCBM:P3HT em clorofórmio), (PPCBMB:P3HT em clorofórmio, PPCBMB:P3HT em xilol) e (OPCBMMB, OPCBMMB:P3HT em xilol), depositados apresentaram eletroatividade com o potencial aplicado o que possibilitou estimar os diagramas de energia para os dispositivos orgânicos. Uma vez que HOMO e LUMO são diretamente relacionados aos valores de potencial de ionização e afinidade eletrônica, permitindo assim estimar a barreira de energia, E_{GAP} . Nos voltamogramas cíclicos mostrados na Figura 36 é possível observar picos de oxidação e redução para os filmes de PCBM e PCBM:P3HT solubilizado em clorofórmio. Os picos de oxidação para o PCBM têm valores de 0,66V e observa-se um pico de redução em 0,53V. Já o PCBM:P3HT possui pico de oxidação em 0,73V e redução em 0,51V.

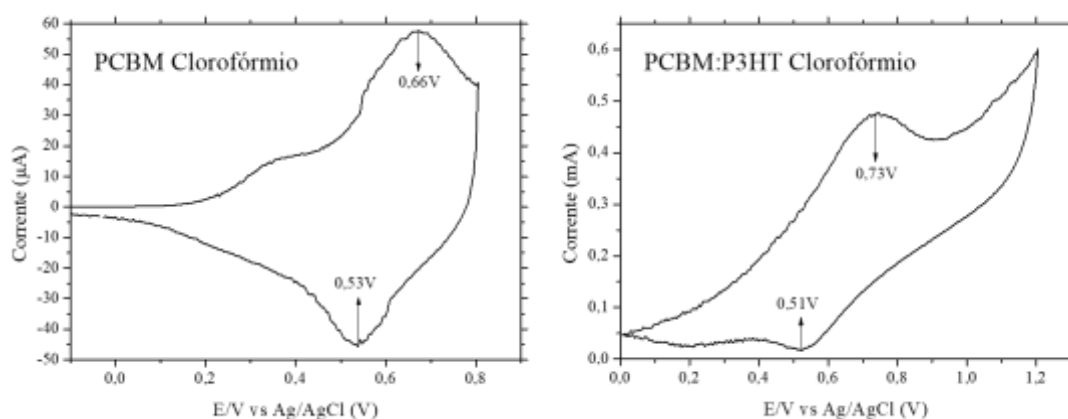


Figura 36: Voltamograma Cíclico para os filmes de Langmuir-Schaefer de PCBM e PCBM:P3HT solubilizados em clorofórmio.

Foi observado uma similaridade no comportamento dos materiais PPCBMB:P3HT em clorofórmio e PPCBMB:P3HT em xilol como apresentado na Figura 37. Os dois filmes apresentaram 3 picos característicos de oxidação e não foi observado redução nos filmes. Por ser um processo de oxidação e levando em conta que o polímero condutor P3HT (doador) possui essa característica e facilidade de doar elétrons, a energia necessária (potencial de oxidação) é relativamente menor, portanto, os dois picos menores são referentes a oxidação do P3HT. Um em 0,68V para o solvente clorofórmio e 0,68V para o xilol, já os outros picos e 0,88V em clorofórmio e 0,95V para o solvente xilol pode estar associado a interação entre P3HT e a cadeia do poli-fulereno estabelecendo mais um nível de oxidação. O pico mais alto é referente ao PPCBMB sendo 1,58V para o clorofórmio e 1,72V para o xilol, uma vez que o material PPCBMB (aceitador), a energia necessária (potencial de oxidação) é relativamente maior. Observamos que o pico para o P3HT puro fica em 1,15V e que existe uma pequena diferença para esses potenciais quando comparado aos filmes com poli-fulerenos, isso se dá pelo efeito da adição do poli-fulereno PPCBMB, que pode mudar os estados localizados gerados por esses materiais¹²³.

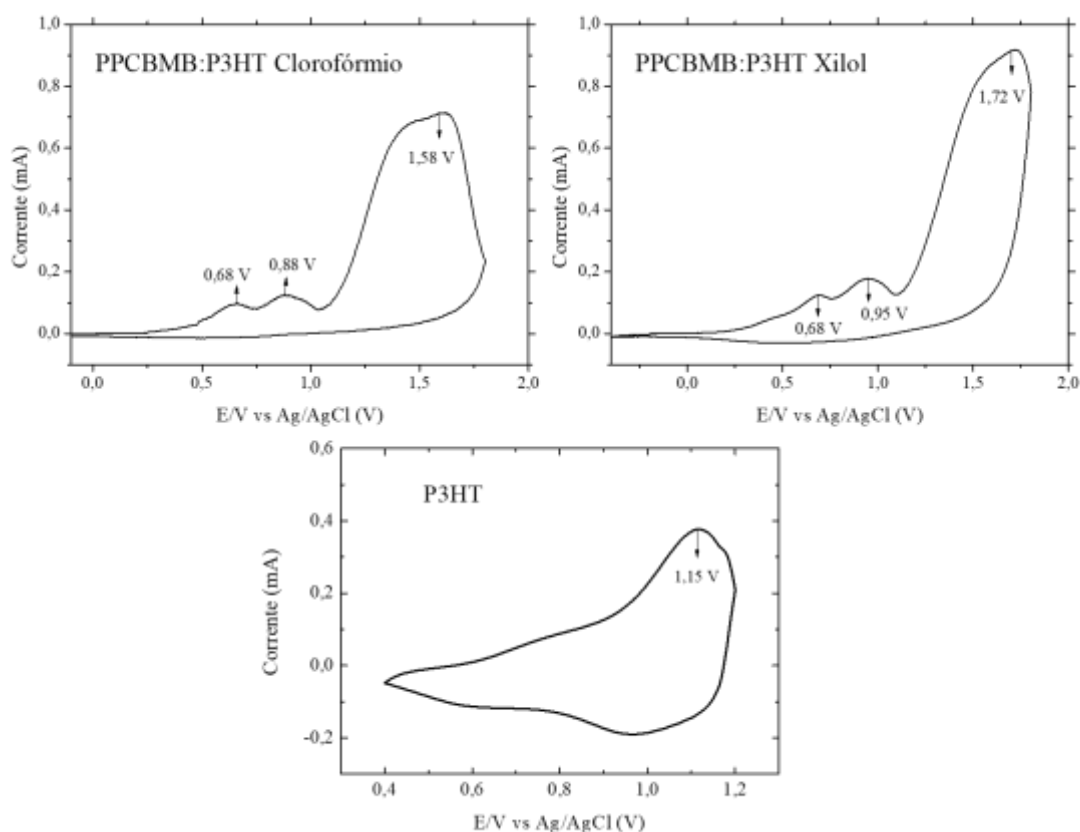


Figura 37: Voltamograma Cíclico para os filmes de Langmuir-Schaefer de PPCBMB:P3HT em clorofórmio e PPCBMB:P3HT em xilol.

Para os filmes de OPCBMMB e OPCBMMB:P3HT solubilizados em xilol Figura 38, observamos o mesmo padrão onde temos para o material puro um pico de oxidação e redução sendo 0,72V e 0,53V respectivamente, já para o filme com P3HT observamos 2 picos sendo um de oxidação referente ao P3HT em 0,62V e um referente ao OPCBMMB em 1,57V.

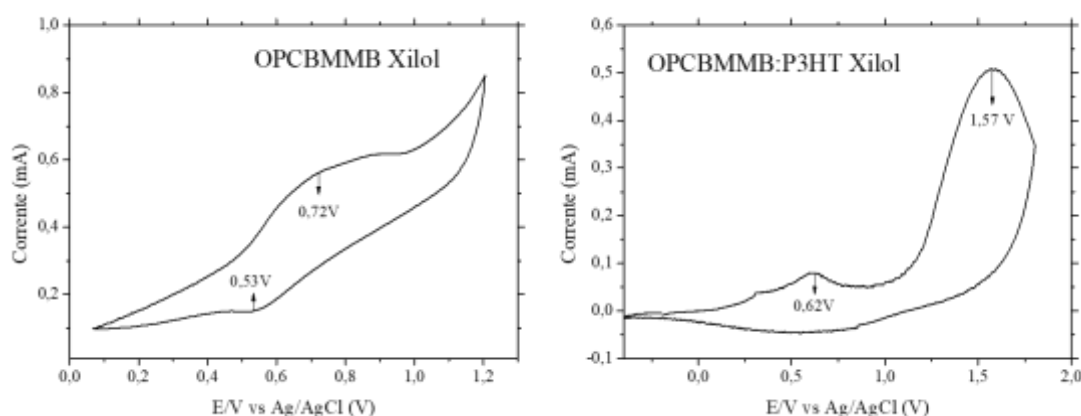


Figura 38: Voltamograma Cíclico para os filmes de Langmuir-Schaefer de OPCBMMB e OPCBMMB:P3HT solubilizados em xilol.

Para o cálculo do HOMO temos que corrigir de acordo com o meio e eletrodo utilizado, sendo o eletrodo Ag/AgCl que possui um fator de correção de $4,43\text{eV}^{124}$ que deve ser acrescida no cálculo do nível energético HOMO como na Equação 6. Na região de potencial anódico dos voltamogramas, antes do primeiro pico e o último pico de oxidação, foi possível estimar o *onset* do potencial oxidação E_{ox} .

$$E_{HOMO} = E_{ox} + 4,43\text{eV} \text{ (Eq. 6)}$$

Para os materiais em que foi possível realizar a voltametria em conjunto com a caracterização UV-vis, podemos estabelecer os valores de HOMO, LUMO e energia de Gap desses materiais conforme a Tabela 12.

Tabela 12: Valores do potencial de oxidação, EGAP, EHOMO e ELUMO para os Poli-fulerenos.

Material	Solvente	EoxI(V)	EoxII(V)	EHOMO(eV)		ELUMO(eV)		EGAP(eV)	
PCBM:P3HT	Clorofórmio	0,94	0,34	5,33	4,34	2,51	2,43	2,82	1,91
PPCBMB:P3HT	Clorofórmio	1,15	0,39	5,58	4,85	2,94	2,90	2,64	1,92
PPCBMB:P3HT	Xilol	1,15	0,39	5,58	4,85	2,94	2,90	2,64	1,92
OPCBMMB:P3HT	Xilol	1,14	0,21	5,57	4,64	2,86	2,72	2,71	1,92
Material	Solvente	Eox(V)		EHOMO(eV)		ELUMO(eV)		EGAP(eV)	
OPCBMMB	Xilol	1,3		5,73		3,02		2,71	
PCBM	Clorofórmio	0,67		5,1		2,28		2,82	
P3HT	Clorofórmio	0,34		4,77		2,85		1,91	

Com base na Tabela 12 podemos elaborar um esquema que represente o diagrama de energia Figura 39.

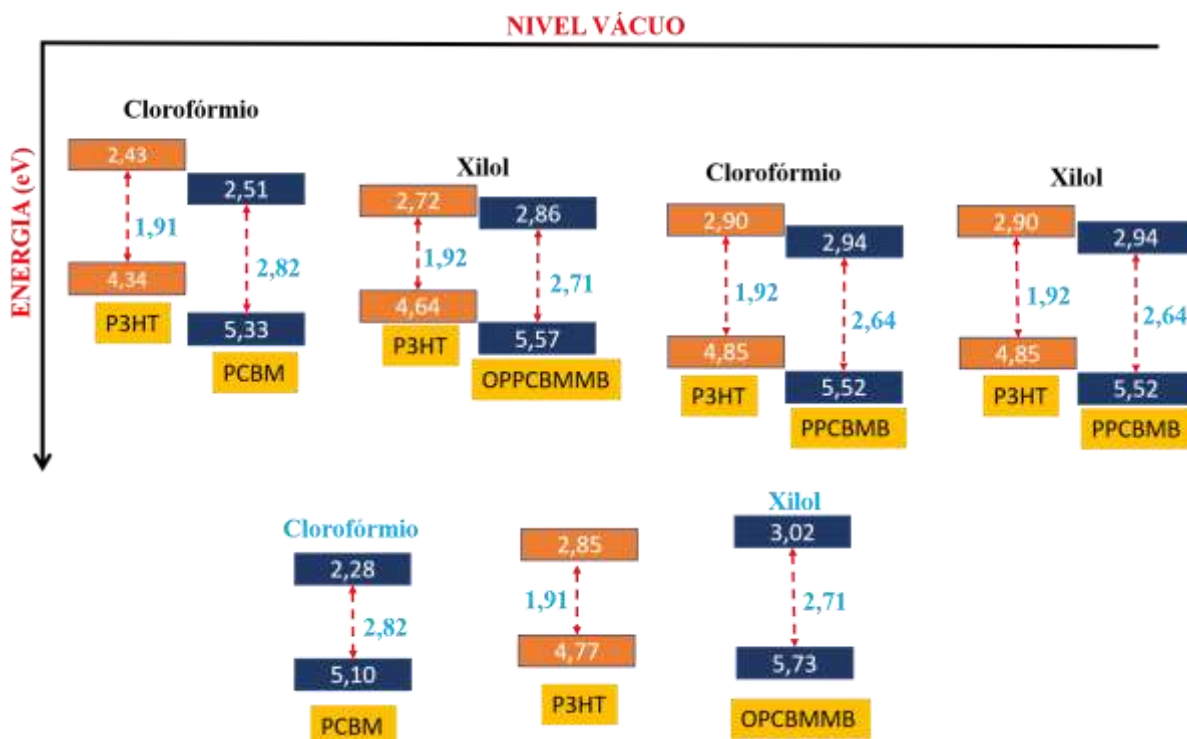


Figura 39: Níveis de energia HOMO, LUMO e Gap para os poli-fulerenos.

Em relação aos resultados obtidos podemos estabelecer algumas hipóteses:

Notamos uma similaridade no comportamento geral dos voltamogramas para os materiais com P3HT independente do solvente utilizado, o Gap se manteve em uma faixa de 1,91eV e 1,92eV para o P3HT e para os fulerenos uma faixa de 2,64eV a 2,82eV não havendo grandes alterações. Entretanto quando comparamos os níveis enérgicos HOMO e LUMO para esses materiais notamos uma diferença clara entre esses níveis, evidenciando que a interação física existente entre eles é capaz de modificar os estados localizados desses materiais¹²³. A interação física entre os materiais também é mostrada nos voltamogramas onde os picos de oxidação característicos de cada material é facilmente identificado, corroborando com as outras medidas realizadas (Uv-vis) e (Raman).

Para os valores de gap quando se faz a comparação entre os materiais puros verificamos que ocorre um deslocamento dos níveis HOMO e LUMO assim observado no trabalho de Stephen, M. *et al*²⁰, isso pode estar relacionado a inserção do P3HT e ao tamanho das cadeias

desses materiais. Outro ponto importante observado nas medidas de UV-vis, há uma absorção aumentada em torno de 400-600 nm devida a modificação (funcionalização) do PCBM, o que tenderia a sugerir que existem mais estados LUMO disponíveis para transferência de carga para os fulerenos¹²⁵.

Uma observação que deve ser feita é em relação a condutividade desses materiais. Para se fazer um melhor aproveitamento da energia luminosa, é interessante o uso de materiais com ampla banda de absorção, para os fulerenos:P3HT foi verificada nas medidas de UV-vis, cobre uma faixa de 380-670nm, sendo assim os fótons podem ser absorvidos pela camada ativa formando os éxcitons. Como a posição relativa do LUMO e o HOMO do P3HT são maiores do que o PCBM, os éxcitons se separarão em cargas na interface do P3HT e da fase do fulerenos. Para uma separação de cargas mais eficiente HOMO e LUMO do material doador devem ser aproximadamente 0,1~0,3eV mais altos do que o material aceitador¹²⁶. Se o deslocamento for muito pequeno, será difícil obter uma separação de carga eficiente; se o deslocamento for muito grande, ocorrerá perda de energia.

Ao fazer essa variação entre os LUMO's e HOMO's dos materiais mistos encontramos os seguintes valores 0,08 eV e 0,99 eV respectivamente para o PCBM:P3HT clorofórmio; 0,14 eV e 0,93 eV respectivamente para OPCBMMB:P3HT xilol e 0,04 eV e 0,67 eV respectivamente para PPCBMB:P3HT em clorofórmio e xilol. Esses resultados estão de acordo com as condutividades obtidas na caracterização elétrica, para os materiais no escuro notamos o mesmo padrão entre PCBM:P3HT e OPCBMMB:P3HT com alturas próximas, enquanto o PPCBMB:P3HT apresenta resultados de 1 ordem de diferença e a altura entre os níveis pode estar associado a essa perda energética.

CAPÍTULO IV - Considerações Finais

4.1. Conclusões

Nos últimos anos, a investigação de diferentes propriedades dos fulerenos, juntamente com o politiofeno P3HT, tem sido realizada devido ao seu alto potencial para aplicações em dispositivos orgânicos e células solares. Este trabalho teve como intuito a fabricação e caracterização de filmes nanoestruturados puros e mistos de fulerenos com P3HT. Dentro deste contexto, foi possível o estudo da solução e dos filmes puros e mistos, através da técnica LS. Os filmes obtidos são reproduzíveis e de boa qualidade, porém a transferência dos materiais através da técnica LB não foi possível devido à dificuldade da deposição. Através da análise das isotermas foi possível identificar características em relação a polaridade dos solventes, que afeta o fenômeno de agregação e as áreas obtidas nas isotermas dos materiais. Assim, foi possível estudar essa relação e obter mais informações através das imagens de BAM, na qual foi possível visualizar e constatar a formação de agregados em diferentes pressões de superfície.

As propriedades da absorção estabeleceram relações quanto ao ordenamento e aos níveis de energia. A solução pura mostrou uma diferença na absorção quando o solvente foi trocado, mas mantendo suas características, diferente do filme puro que apresentou um ordenamento mudando seu espectro devido a organização.

Os filmes mistos possuem uma conjugação maior e, portanto, mais ordenada, diferente da solução mista que não mostra um ordenamento preferencial, dificultada pela presença dos fulerenos.

Através dos espectros Raman dos filmes puros e mistos, foi possível estabelecer relações entre as medidas de UV-vis, AFM e BAM, já que os mesmos indicaram uma maior formação de domínios e agregados para os filmes puros exibindo um menor nível de

homogeneidade, enquanto para os filmes mistos, temos uma separação de fases, não havendo interação química desses materiais.

Se tratando das medidas elétricas, foi possível observar diferenças entre as condutividades de cada material, quando submetidos ao escuro e à luz. Percebemos uma influência do P3HT elevando consideravelmente a condutividade desses materiais.

Em relação ao uso dos solventes, foi observado uma influência na condutividade dos materiais em estudo. Para o solvente xilol foi verificado que o material PPCBM na forma pura e mista, na condição escuro, apresentou os melhores resultados de condutividade em comparação aos outros materiais. Já no solvente clorofórmio, o material OPCBMMB na forma pura e mista, sob a condição de luz exibiu as melhores condutividades em relação aos demais materiais. Em conjunto com a voltametria, podemos estabelecer os valores de oxidação e redução para alguns desses materiais a interação física faz com que os estados energéticos sofram pequenas alterações dos níveis HOMO e LUMO, foi possível estimar e propor um diagrama de energia e relacionar os resultados obtidos com a condutividade.

Em relação à inserção do P3HT, foi observado que o mesmo tem influência positiva nas propriedades dos filmes obtidos, auxiliando na diminuição da rugosidade e aumentando a homogeneidade dos filmes.

Através deste trabalho foi possível fabricar com sucesso filmes puros e mistos de fulerenos através da técnica de LS, comparando os materiais na forma pura e mista através das caracterizações morfológicas (rugosidade, BAM e Raman), propriedades ópticas (UV-visível) e medidas elétricas (DC).

Por fim, vale destacar, que essa tese está sendo finalizada em meio a uma pandemia que nos assola desde o início de 2020. Devido a este fato tivemos algumas dificuldades quanto ao acesso aos laboratórios, manutenção de equipamentos, entre outras, as quais afetaram o andamento das atividades que vinham sendo desenvolvidas. Todavia os resultados aqui

apresentados são de extrema importância para o entendimento da formação e características das heterojunções para futuras aplicações em OPVs.

4.2. Trabalhos realizados

Durante o período como discente de doutorado foram desenvolvidas duas pesquisas envolvendo o estudo de politiofenos (P3AT), da qual foi publicado um artigo na revista *Nanotechnology*, intitulado: *Regioregularity and deposition effect on the physical/chemical properties of polythiophene derivatives films*, no ano de 2019.

Além disso foi realizado um trabalho paralelo em colaboração com os Professores Roger C. Hiorns, Deuber Lincon Agostini, na qual foi desenvolvido um estudo com os materiais: PCBM e PVDF com o intuito de desenvolver um dispositivo piezoelétrico. Este trabalho resultou em uma patente intitulada: *Dispositif transducteur à rendement amélioré*. 2019.

Artigos que estão sendo analisados e já foram escritos e serão submetidos:

- Study of the effect of solvent on the conductivity of Langmuir-Schaefer films of poly(fullerene)s. (2021). Recomendado para publicação na Materials Research (2021)
- Langmuir and Langmuir-Schaefer films of PCBM and PCBM-based oligomers and polymers. A ser submetido (2021).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abdmouleh, Z., Alammari, R. A. M. & Gastli, A. Recommendations on renewable energy policies for the GCC countries. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **50**, 1181–1191 (2015).
2. Griffiths, S. Renewable energy policy trends and recommendations for GCC countries. *Energy Transitions* **1**, 1–15 (2017).
3. Spanggaard, H. & Krebs, F. C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **83**, 125–146 (2004).
4. Wei, X. S., Cruickshank, D. G. M., Mulgrew, B. & Riera-Palou, F. IX. The action of light on selenium. *Philos. Trans. R. Soc. London* **167**, 313–349 (1877).
5. Heeger, A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. *Curr. Appl. Phys.* **1**, 247–267 (2001).
6. M. Vallêra, A. Meio Século De História Fotovoltaica. (2004).
7. Silva, D. C. Da. Síntese Eletroquímica de Filmes Finos de Polímeros e Derivados Para Aplicação Em Dispositivos Fotovoltaicos. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos materiais. 106f. Universidade Federal do Paraná. (2012).
8. Duarte, D. A. P. Otimização de células solares orgânicas do tipo P3HT:PCBM. Dissertação de Mestrado em Engenharia Física. 70f. (2013).
9. Correia, F. C. Copolímeros emissores de luz contendo grupos Fluoreno e Quinolina: Preparação, caracterização e montagem de LEDs. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. 123f. Univesidade de São Paulo (2009).
10. Allared, F. *Synthesis of new building blocks for conjugated oligomers*. *Tetrahedron* (2004).

11. Bernède, J. C. Organic photovoltaic cells: History, principle and techniques. *J. Chil. Chem. Soc.* **53**, 1549–1564 (2008).
12. Wudl, F., Sariciftci, N., Smilowitz, L. & Heeger, A. . Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science* (80-.). **258**, 1474–1476 (1992).
13. Francesco Giacalone, Nazario Martin, F. W. *Fullerene Polymers*. (Wiley, 2009). doi:10.1002/9783527628742.
14. Martín, N. & Giacalone, F. *Fullerene Polymers: Synthesis, Properties and Applications*. *Fullerene Polymers: Synthesis, Properties and Applications* (2009). doi:10.1002/9783527628742.
15. Park, S. H. *et al.* Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nat. Photonics* **3**, 297–303 (2009).
16. Hummelen, J. C. *et al.* Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives. *J. Org. Chem.* **60**, 532–538 (1995).
17. Isakovic, A. *et al.* Distinct cytotoxic mechanisms of pristine versus hydroxylated fullerene. *Toxicol. Sci.* **91**, 173–183 (2006).
18. Wong, H. C. *et al.* Morphological Stability and Performance of Polymer–Fullerene Solar Cells under Thermal Stress: The Impact of Photoinduced PC 60 BM Oligomerization. *ACS Nano* **8**, 1297–1308 (2014).
19. Ramanitra, H. H. *et al.* Increased thermal stabilization of polymer photovoltaic cells with oligomeric PCBM. *J. Mater. Chem. C* **4**, 8121–8129 (2016).
20. Stephen, M. *et al.* Sterically controlled azomethine ylide cycloaddition polymerization of phenyl-C61-butyric acid methyl ester. *Chem. Commun.* **52**, 6107–6110 (2016).

21. Hiorns, R. C. *et al.* Main-Chain Fullerene Polymers for Photovoltaic Devices - Supporting Information. 1–12 (2009).
22. Kroto, H. W. C60 - The Thrid Man. *Ann. Phys* **7**, 404–28 (1959).
23. Kroto, H. W., Allaf, A. W. & Balm, S. P. C60: Buckminsterfullerene. *Chem. Rev.* **91**, 1213 (1991).
24. Walton, R. M. The exohedral chemistry of fullerenes. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **49**, c300–c300 (1993).
25. Macovez, R. Physical Properties of Organic Fullerene Cocrystals. *Front. Mater.* **4**, 1–7 (2018).
26. Willett, G. D., Fisher, K. J. & Dance, I. A. N. G. Fullerenes - Preparation, properties, and carbon chemistry. **30**, 675–693 (1992).
27. POCKELS, A. Relations Between the Surface-Tension and Relative Contamination of Water Surfaces. *Nature* **48**, 152–154 (1893).
28. Zasadzinski, J., Viswanathan, R., Madsen, L., Garnaes, J. & Schwartz, D. Langmuir-Blodgett films. *Science (80-.).* **263**, 1726–1733 (1994).
29. Sharma, S. K., Singhal, R., Malhotra, B. D., Sehgal, N. & Kumar, A. Lactose biosensor based on Langmuir-Blodgett films of poly(3-hexyl thiophene). *Biosens. Bioelectron.* **20**, 651–657 (2004).
30. Silva, E. A. da. Efeito da adição de moléculas anfifílicas na formação de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de derivados alquilados do politiofeno: aplicação em sensores. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais. 83. Universidade Estadual Paulista (2014).
31. Guimarães, juliana A. Estudo de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett visando o

- desenvolvimento de biossensor de colesterol. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. 116f. Universidade Federal do Rio de Janeiro (2009).
32. Adhikari, B. & Majumdar, S. Polymers in sensor applications. *Prog. Polym. Sci.* **29**, 699–766 (2004).
 33. Olivati, C. Estudo das propriedades elétricas e ópticas de dispositivos eletroluminescentes poliméricos. Tese de Doutorado em Física Aplicada. 113f. Universidade de São Paulo (2004).
 34. Faleiros, M. M. Fotoluminescência excitada no ultravioleta em polímeros conjugados. Dissertação de Mestrado em Física Aplicada. 75f. Universidade de São Paulo (2007).
 35. Roncali, J. Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications. *Chem. Rev.* **92**, 711–738 (1992).
 36. Roncali, J. Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear pi-Conjugated Systems. *Chem. Rev.* **97**, 173–206 (1997).
 37. Beaujuge, P. M. & Reynolds, J. R. Color Control in π -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices. *Chem. Rev.* **110**, 268–320 (2010).
 38. Sankaran, B. & Reynolds, J. R. High-contrast electrochromic polymers from alkyl-derivatized poly(3,4-ethylenedioxythiophenes). *Macromolecules* **30**, 2582–2588 (1997).
 39. Ma, J., Li, S. & Jiang, Y. A time-dependent DFT study on band gaps and effective conjugation lengths of polyacetylene, polyphenylene, polypentafulvene, polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, and polythiophene. *Macromolecules* **35**, 1109–1115 (2002).
 40. Kricheldorf, H. R. & Zagorska, M. The Polythiophene paradox. **28**, 263–268 (1989).
 41. Santos, D. A. dos. Estrutura Eletrônica de Polímeros Conjugados: A influência da

- Desordem. Tese de Doutorado em Ciências. 102f. Universidade Estadual de Campinas (1992).
42. Yassar, a, Roncali, J. & Garnier, F. Conductivity and conjugation lenght in poly(3-methylthiophene) thin films. *Macromolecules* **22**, 804–809 (1989).
 43. Meisel, S. L., Johnson, G. C. & Hartough, H. D. Polymerization of Thiophene and Alkylthiophenes. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1910–1912 (1950).
 44. Gommers, F. J. Increase of the Nematicidal Activity of a-Terthienyl and Related Compounds By Light. *Nematologica* **18**, 458–462 (1972).
 45. Roncali, J. Linear π -conjugated systems derivatized with C 60-fullerene as molecular heterojunctions for organic photovoltaics. *Chem. Soc. Rev.* **34**, 483–495 (2005).
 46. Benanti, T. L. & Venkataraman, D. Organic solar cells: An overview focusing on active layer morphology. *Photosynth. Res.* **87**, 73–81 (2006).
 47. Stucky, G. *et al.* Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 585–587 (2002).
 48. Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F. & Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science (80-.).* **270**, 1789–1791 (1995).
 49. Berger, P. R. & Kim, M. Polymer solar cells: P3HT:PCBM and beyond. *J. Renew. Sustain. Energy* **10**, (2018).
 50. Nunzi, J. M. Organic photovoltaic materials and devices. *Comptes Rendus Phys.* **3**, 523–542 (2002).
 51. Nunes, B. M. Fabricação e caracterização elétrica de dispositivos poliméricos: aplicação em sensores. Trabalho de Conclusão de Curso - Bacharel em Física. 39f. Universidade

- Estadual Paulista (2009).
52. Bonardi, C. Potencial de Superfície de Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett. Dissertação de Mestrado em Ciências - Física Aplicada. 88f. Universidade de São Paulo (1995).
 53. Li, G., Shrotriya, V., Yao, Y., Huang, J. & Yang, Y. Manipulating regioregular poly(3-hexylthiophene): [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester blends—route towards high efficiency polymer solar cells. *J. Mater. Chem.* **17**, 3126 (2007).
 54. Klimov, E., Li, W., Yang, X., Hoffmann, G. G. & Loos, J. Scanning Near-Field and Confocal Raman Microscopic Investigation of P3HT-PCBM Systems for Solar Cell Applications. *Macromolecules* **39**, 4493–4496 (2006).
 55. Falke, S., Eravuchira, P., Materny, A. & Lienau, C. Raman spectroscopic identification of fullerene inclusions in polymer/fullerene blends. *J. Raman Spectrosc.* **42**, 1897–1900 (2011).
 56. Mattoso, L. H. C. Filmes de Langmuir de Polímeros condutores. *Polímeros Ciência e Tecnol.* 23-34f. Instituto de Física de São Carlos-USP (1994).
 57. da Silva, E. A. Fabrication and Characterization of Organic Solar Cells based on Nanostructured Low-Bandgap Polymers. *Unesp* vol. 15 (Universidade Estadual Paulista, 2018).
 58. Banks, S. J. & Bart, K. B. P. S. IX. On the laws which regulate the polarisation of light by reflexion from transparent bodies. By David Brewster, LL. D. F. R. S. Edin. and F. S. A. Edin. In a letter addressed to Right Hon. Sir Joseph Banks, Bart. K. B. P. R. S. *Philos. Trans. R. Soc. London* **105**, 125–159 (1815).
 59. Honig, D. & Mdbius, D. Direct Visualization of Monolayers at the Air-Water Interface by Brewster Angle Microscopy. 4590–4592 (1991) doi:10.1021/j100165a003.

60. F. James Holler, Douglas A. Skoog, S. R. C. *Princípios de Análise instrumental*. (2009).
61. Hummel, R. E. *Electronic properties of materials*. (2011).
62. Skotheim, T. e Reynolds, J. *Handbook of conducting polymers*. (2006).
63. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. C. *Fundamentos de Química Analítica*. (2006).
64. Crespilho, F. N. *et al.* Using Electrochemical Data to Obtain Energy Diagrams for Layer-By-Layer Films from Metallic Phthalocyanines. *Int. J. Eletrochemical Sci.* **1**, 151-159f. (2006).
65. Davis, P. D. Fundamentals of Photochemistry (Rohatgi-Mukherjee, K. K.). *J. Chem. Educ.* **57**, A241 (1980).
66. Fabiano, S., Braun, S., Fahlman, M., Crispin, X. & Berggren, M. Effect of Gate Electrode Work Function on Source Charge Injection in Electrolyte Gated Organic Field Effect Transistors. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 695–700 (2014).
67. Olthuis, W., Streekstra, W. & Bergveld, P. Theoretical and experimental determination of cell constants of planar-interdigitated electrolyte conductivity sensors. *Sensors Actuators B. Chem.* **24**, 252–256 (1995).
68. Fleischmann, M., Hendra, P. J. & McQuillan, A. J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chem. Phys. Lett.* **26**, 163–166 (1974).
69. Jeanmaire, D. L. & Dwyne, R. P. VAN. Surface Raman Spectroelectrochemistry Part1. Heterocyclic. *J. Electroanal Chem.* **84**, 1 (1977).
70. Albrecht, M. G. & Creighton, J. A. Anomalous Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5215–5217 (1977).
71. Faria, D. L. A., Afonso, M. C. & Edwards, H. G. M. ‘Espectroscopia Raman : Uma Nova

- Luz'. *Mus. Arqueol. e Etnol.* **12**, 249–267 (2002).
72. Pacheco, W. F., Semaan, F. S., Almeida, V. G. K., Ritta, a. G. S. L. & Aucélio, R. Q. Voltammetry: A Brief Review About Concepts. *Rev. Virtual Química* **5**, 516–537 (2013).
 73. Kolker, A. M. *et al.* Three-dimensional aggregation of fullerene C60 at the air–water interface. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **414**, 433–439 (2012).
 74. Jin, J. *et al.* Structural Characterizations of C 60 -Derivative Langmuir–Blodgett Films and Their Photovoltaic Behaviors. *Langmuir* **15**, 4565–4569 (1999).
 75. No, C. C. H. *et al.* Langmuir - Blodgett Films and Photophysical Properties of a C 60 - Sarcosine Methyl Ester. **60**, 3150–3156 (1996).
 76. Lacey, D. & Holder, S. Langmuir-Blodgett films. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **54**, 201–201 (2007).
 77. Ravaine, S., Mingotaud, C. & Delhaès, P. Langmuir and Langmuir-Blodgett films of C60 derivatives. *Thin Solid Films* **284–285**, 76–79 (1996).
 78. Long, C. *et al.* Tem Study on Langmuir-Blodgett Films of two novel C60 Derivatives Chengfen Long, Yu Xu, Changcheng Zhu and Daoben Zhu Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China. **101**, 439–442 (1997).
 79. Felder-flesch, D. Self or Induced Organization of [60] Fullerene Hexakisadducts. *Struct. Bond.* (2016) doi:10.1007/430_2013_111.
 80. Ruoff, R. S., Tse, D. S., Malhotra, R. & Lorents, D. C. Solubility of fullerene (C60) in a variety of solvents. *J. Phys. Chem.* **97**, 3379–3383 (1993).
 81. Bensasson, R. V., Bienvenue, E., Dellinger, M., Leach, S. & Seta, P. C60 in model biological systems. A visible-UV absorption study of solvent-dependent parameters and

- solute aggregation. *J. Phys. Chem.* **98**, 3492–3500 (1994).
82. Miura, Y. F., Urushibata, M., Matsuoka, I., Morita, S. ichi & Sugi, M. Methodology for fabricating LB films of fullerene. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **284–285**, 93–96 (2006).
 83. Sanfelice, R. C., Gonçalves, V. C. & Balogh, D. T. Langmuir and langmuir-schaefer films of poly(3-hexylthiophene) with gold nanoparticles and gold nanoparticles capped with 1-octadecanethiol. *J. Phys. Chem. C* **118**, 12944–12951 (2014).
 84. Baena, J. R. *et al.* Study of a new C60 derivative at the air-water interface. *Thin Solid Films* **449**, 215–221 (2004).
 85. Motaung, D. E., Malgas, G. F. & Arendse, C. J. Comparative study: The effects of solvent on the morphology, optical and structural features of regioregular poly(3-hexylthiophene):fullerene thin films. *Synth. Met.* **160**, 876–882 (2010).
 86. Roesing, M., Howell, J. & Boucher, D. Solubility characteristics of poly(3-hexylthiophene). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **55**, 1075–1087 (2017).
 87. Perea Ospina, J. D., Langner, S., Ameri, T. & Brabec, C. J. *Solubility and Miscibility for Diluted Polymers and their Extension to Organic Semiconductors. Encyclopedia of Physical Organic Chemistry* (2017). doi:10.1002/9781118468586.
 88. MacHui, F., Langner, S., Zhu, X., Abbott, S. & Brabec, C. J. Determination of the P3HT:PCBM solubility parameters via a binary solvent gradient method: Impact of solubility on the photovoltaic performance. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **100**, 138–146 (2012).
 89. Álvarez-Venicio, V. *et al.* Incorporation in Langmuir-Blodgett films of an amphiphilic derivative of fullerene C60 and oligo-para-phenylenevinylene. *Thin Solid Films* **526**, 246–251 (2012).

90. Eliyahu, S. & Yerushalmi-Rozen, R. Polymer mediated assembly of fullerenes into non-closed packed two-dimensional arrays. *Chem. Commun.* **46**, 5966–5968 (2010).
91. Cook, S., Katoh, R. & Furube, A. Ultrafast studies of charge generation in PCBM: P3HT blend films following excitation of the fullerene PCBM. *J. Phys. Chem. C* **113**, 2547–2552 (2009).
92. Sassara, A., Zerza, G., Chergui, M., Negri, F. & Orlandi, G. The visible emission and absorption spectrum of C₆₀. *J. Chem. Phys.* **107**, 8731–8741 (1997).
93. Izawa, S., Hashimoto, K. & Tajima, K. Synthesis, characterization, and photovoltaic properties of diketopyrrolopyrrole-oligothiophene/fullerene dyads. *Synth. Met.* **162**, 2201–2205 (2012).
94. Hiorns, R. C. *et al.* Synthesis of donor-acceptor multiblock copolymers incorporating fullerene backbone repeat units. *Macromolecules* **43**, 6033–6044 (2010).
95. Wang, G. W., Zhang, T. H., Cheng, X. & Wang, F. Selective addition to [60]fullerene of two different radicals generated from Mn(III)-based radical reaction. *Org. Biomol. Chem.* **2**, 1160–1163 (2004).
96. Sun, Y.-P., Ma, B. & Bunker, C. E. Effects of solvent environment on vibronic structures of the C₇₀ fluorescence spectrum. Reverse Ham behaviour in solvent polarity dependence. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2099 (1994) doi:10.1039/c39940002099.
97. Schweizer, K. S. & Chandler, D. Quantum theory of solvent effects on electronic spectra: Predictions of the exact solution of the mean spherical model. *J. Chem. Phys.* **78**, 4118–4125 (1983).
98. Leach, S. *et al.* Electronic spectra and transitions of the fullerene C₆₀. *Chem. Phys.* **160**, 451–466 (1992).
99. Liu, J. *et al.* Dumb-belled PCBM derivative with better photovoltaic performance. *J.*

- Mater. Chem.* **22**, 1758–1761 (2012).
100. Chen, T. A., Wu, X. & Rieke, R. D. Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 233–244 (1995).
 101. Motaung, D. E., Malgas, G. F., Arendse, C. J., Mavundla, S. E. & Knoesen, D. Structural and photo-physical properties of spin-coated poly (3-hexylthiophene) thin films. **116**, 279–283 (2009).
 102. Ayzner, A. L., Tassone, C. J., Tolbert, S. H. & Schwartz, B. J. Reappraising the Need for Bulk Heterojunctions in Polymer - Fullerene Photovoltaics : The Role of Carrier Transport in All-Solution-Processed P3HT / PCBM Bilayer Solar Cells. 20050–20060 (2009) doi:10.1021/jp9050897.
 103. Wang, X. *et al.* High-Resolution spectroscopic mapping of the chemical contrast from nanometer domains in P3HT:PCBM organic blend films for Solar-Cell applications by. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 492–499 (2010).
 104. Wang, X. *et al.* Morphology related photodegradation of low-band-gap polymer blends. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1–12 (2014).
 105. Bento, D. C., da Silva, E. A., de Almeida Olivati, C., Louarn, G. & de Santana, H. Characterization of the interaction between P3ATs with PCBM on ITO using in situ Raman spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **26**, 7844–7852 (2015).
 106. Kuzmany, H., Pfeiffer, R., Hulman, M. & Kramberger, C. Raman spectroscopy of fullerenes and fullerene-nanotube composites. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* vol. 362 2375–2406 (2004).

107. Lewandowska, K. *et al.* Spectroscopic properties and orientation of molecules in Langmuir-Blodgett layers of selected functionalized fullerenes. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **118**, 204–209 (2014).
108. Sze, S. M. & Ng, K. K. *Physics of Semiconductor Devices. Applied Physics Letters* vol. 109 (John Wiley & Sons, Inc., 2006).
109. Tomozawa, H. *et al.* Metal-polymer Schottky barriers on processible polymers. *Synth. Met.* **28**, 687–690 (1989).
110. Chiang, C. K. *et al.* Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098–1101 (1977).
111. Hutchison, G. R., Ratner, M. A. & Marks, T. J. Hopping Transport in Conductive Heterocyclic Oligomers: Reorganization Energies and Substituent Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 2339–2350 (2005).
112. Chirvase, D., Parisi, J., Hummelen, J. C. & Dyakonov, V. Influence of nanomorphology on the photovoltaic action of polymer-fullerene composites. *Nanotechnology* **15**, 1317–1323 (2004).
113. Mergulhão, S., Faria, R. M., Ferreira, G. F. L. & Sworakowski, J. Transport of holes in uniformly and non-uniformly protonated poly(o-methoxyaniline). *Chem. Phys. Lett.* **269**, 489–493 (1997).
114. McCall, R. P. *et al.* IR absorption, photoinduced IR absorption, and photoconductivity of polyaniline. *Synth. Met.* **29**, 433–438 (1989).
115. McCall, R. P. *et al.* Massive polarons in large-energy-gap polymers. *Phys. Rev. B* **39**, 10174–10178 (1989).
116. Blom, P. W. M., Mihailetschi, V. D., Koster, L. J. A. & Markov, D. E. Device physics of polymer:Fullerene bulk heterojunction solar cells. *Adv. Mater.* **19**, 1551–1566 (2007).

117. Liao, H.-C. *et al.* Insights into solvent vapor annealing on the performance of bulk heterojunction solar cells by a quantitative nanomorphology study. *RSC Adv.* **4**, 6246 (2014).
118. von Hauff, E., Dyakonov, V. & Parisi, J. Study of field effect mobility in PCBM films and P3HT:PCBM blends. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **87**, 149–156 (2005).
119. Schafferhans, J., Baumann, A., Wagenpfahl, A., Deibel, C. & Dyakonov, V. Oxygen doping of P3HT:PCBM blends: Influence on trap states, charge carrier mobility and solar cell performance. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **11**, 1693–1700 (2010).
120. Glatthaar M.a b Riede, M. . b K. N. . S.-H. K. . Z. B. . N. M. . b H. A. . G. A. . *et al.* Efficiency limiting factors of organic bulk heterojunction solar cells identified by electrical impedance spectroscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells* vol. 91 390–393 (2007).
121. Braunger, M. L., Barros, A., Ferreira, M. & Olivati, C. A. Electrical and electrochemical measurements in nanostructured films of polythiophene derivatives. *Electrochim. Acta* **165**, 1–6 (2015).
122. Chlistunoff, J., Cliffel, D. & Bard, A. J. Electrochemistry of fullerene films. *Thin Solid Films* **257**, 166–184 (1995).
123. Mahendia, P. *et al.* Study of induced structural, optical and electrochemical properties of Poly(3-hexylthiophene) (P3HT), [6,6]-phenyl-C61-butyric-acid-methyl-ester (PCBM) and their blend as an effect of graphene doping. *J. Phys. Chem. Solids* **148**, 109644 (2021).
124. Micaroni, L., Nart, F. C. & Hümmelgen, I. A. Considerations about the electrochemical estimation of the ionization potential of conducting polymers. *J. Solid State Electrochem.* **7**, 55–59 (2002).

125. Bregadiolli, B. A. Study and development of materials for applications in hybrid solar cells. (Universidade Estadual Paulista UNESP, UPPA, 2016).
126. Hou, J. & Guo, X. Active Layer Materials for Organic Solar Cells. *Green Energy Technol.* **128**, 17–42 (2013).