

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

*Caracterização Fotofísica dos Derivados de Carbazol e Tetrazina para Sensoriamento de
Radiação Ultravioleta.*

Caroline Marxs Nascimento Coutinho

**Uberlândia - MG
2026**

Caroline Marxs Nascimento Coutinho

Caracterização Fotofísica dos Derivados de Carbazol e Tetrazina para Sensoriamento de Radiação Ultravioleta.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, para obtenção do título de Mestre em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Marletta

UBERLÂNDIA - MG

2026

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

C871c
2026 Coutinho, Caroline Marxs Nascimento, 2000-
 Caracterização fotofísica dos derivados de carbazol e tetrazina para
 sensoriamento de radiação ultravioleta [recurso eletrônico] / Caroline
 Marxs Nascimento Coutinho. - 2026.

 Orientador: Alexandre Marletta.
 Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-graduação em Física.
 Modo de acesso: Internet.
 Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2026.10026>
 Inclui bibliografia.
 Inclui ilustrações.

 1. Física. I. Marletta, Alexandre, 1970-, (Orient.). II. Universidade
Federal de Uberlândia. Programa de Pós-graduação em Física. III. Título.

CDU: 53

Nelson Marcos Ferreira
Bibliotecário(a)-Documentalista - CRB-6/3074



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado				
Data:	23 de fevereiro de 2026	Hora de início:	09:00	Hora de encerramento:	11:40
Matrícula do Discente:	12412FIS008				
Nome do Discente:	Caroline Marxs Nascimento Coutinho				
Título do Trabalho:	<i>Caracterização Fotofísica dos Derivados de Carbazol e Tetrazina para Sensoriamento de Radiação Ultravioleta</i>				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Síntese e desenvolvimento de materiais avançados				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	N.A				

Reuniu-se, por meio de videoconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Viviane Pilla - INFIS/UFU, Fernando Henrique Cristovan - UFG - Jataí e Alexandre Marletta - INFIS/UFU.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Alexandre Marletta apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu a discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação

interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Marletta, Professor(a) do Magistério Superior**, em 24/02/2026, às 07:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Viviane Pilla, Professor(a) do Magistério Superior**, em 24/02/2026, às 07:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Henrique Cristovan, Usuário Externo**, em 24/02/2026, às 10:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **7078431** e o código CRC **7C256EC4**.

Referência: Processo nº 23117.010262/2026-18

SEI nº 7078431

I DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Ozanar e Elizete, e
à minha irmã, Danielle, dedico este trabalho.
Agradeço imensamente pelo incentivo incondicional
e pelo esforço constante para garantir a minha educação.*

II AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pela saúde física e mental que me permitiram iniciar e concluir este curso com sucesso. Agradeço também por nunca me deixar desistir e por me conceder força para enfrentar todos os desafios ao longo desta caminhada.

Aos meus pais, Ozanar Nascimento da Silva e Elizete Pereira Coutinho, pelo apoio emocional e financeiro, por sempre colocarem a minha educação como prioridade e por acreditarem no meu potencial. À minha irmã, Danielle Marxs Nascimento Coutinho, pelo companheirismo de tantos anos e por ser meu alicerce nos momentos difíceis.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Alexandre Marletta, pela orientação dedicada, pelos conselhos, pelos ensinamentos e por todos os incentivos para que eu continuasse investindo na minha formação acadêmica, contribuições fundamentais para o meu crescimento como pesquisadora.

Ao Dr. Bruno Zanatta, pela atenção, pelos conselhos e por me ensinar as técnicas experimentais e analíticas essenciais para o desenvolvimento deste estudo.

Ao Prof. Dr. Maurício Foschini, pela ajuda em etapas importantes deste trabalho, pelas discussões enriquecedoras e pela generosidade em compartilhar seu conhecimento.

À Profa. Dra. Leni Akcelrud e à Dra. Sandra, pela colaboração na síntese dos polímeros LaPPS80 e LaPPS81-S e por todo o suporte técnico e científico oferecido.

Aos amigos e colegas que encontrei ao longo do curso, que dividiram comigo momentos de aflição, aprendizado e descontração, em especial à turma de mestrado 2024/1 e ao grupo GEM. Agradeço também a todos que, dentro ou fora da universidade, com uma frase motivacional, um gesto gentil ou uma conversa breve, ajudaram a manter minha serenidade.

À Universidade Federal de Uberlândia (UFU), pelo apoio acadêmico.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro que me permitiu dedicar-me integralmente ao programa de pós-graduação e ao desenvolvimento desta pesquisa.

A todos os professores que contribuíram para a minha formação, especialmente os do Colegiado de Física da UFU, pelos ensinamentos, pela dedicação e pela gentileza ao longo de toda a minha trajetória acadêmica.

RESUMO

III RESUMO

Este trabalho investiga as propriedades fotofísicas e os mecanismos de transporte de carga em polímeros conjugados do tipo doador–aceitador, derivados de carbazol e tetrazina. Os materiais analisados foram sintetizados no Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa (LaPPS), da Universidade Federal do Paraná (UFPR), sendo o polímero LaPPS80 baseado na combinação carbazol–tetrazina (2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9-(tridecan-7-yl)-9H-carbazole-alt-3,6-bis(4-octylthiophen-2-yl)-1,2,4,5-tetrazine) e o LaPPS81 derivado de carbazol condensado–tetrazina (5,11-bis(2 Ethylhexyl)dihydroindolo[3,2-b]-carbazole-alt-3,6-Bis(4-octylthiophen-2-yl)-1,2,4,5 tetrazine), ao decorrer do trabalho. Vale ressaltar que o LaPPS81 possui diferentes rotas de síntese, recebendo as notações específicas LaPPS81-C e LaPPS81-S ao longo deste trabalho.

O trabalho propõe uma nova aplicação desses materiais como fotodetectores seletivos na região do ultravioleta–visível. A caracterização espectroscópica por absorção óptica, fotoluminescência (PL) e fotoluminescência de excitação (PLE) revelou que a transição do estado em solução para o estado sólido em filme fino induz fortes interações intermoleculares. Tais interações são evidenciadas por deslocamentos de Stokes, da ordem de aproximadamente 59 nm, 101 nm e 139 nm, bem como por pronunciados *red-shifts* na emissão. Esses resultados indicam a formação de agregados moleculares e de estados excitados deslocalizados, os quais são fundamentais para os processos de condução elétrica nesses sistemas poliméricos.

Dispositivos fotoresistores com arquitetura planar e eletrodos interdigitados de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) foram fabricados e caracterizados. A análise morfológica e elétrica determinou que o oligômero LaPPS81-C, devido à baixa massa molar, não forma redes de percolação eficientes. Em contrapartida, os polímeros LaPPS80 e LaPPS81-S resultaram em dispositivos funcionais com comportamentos físicos distintos e complementares. O LaPPS80 apresentou máxima sensibilidade em 450 nm, mas exibiu o fenômeno anômalo de fotocondutividade negativa (NPC) sob excitação UV (280–370 nm), atribuído à ativação de centros de recombinação profundos por fótons de alta energia. O LaPPS81-S demonstrou fotocondutividade positiva, com alta seletividade em 370 nm, e notável anisotropia na resposta à polarização da luz, evidenciando um alinhamento molecular macroscópico que favorece o transporte de carga vetorial.

Testes de estabilidade elétrica (20 ciclos de varredura), indicaram a robustez dos dispositivos, que mantiveram a resposta ôhmica sem degradação ou histerese significativa. A análise das curvas $I \times V$ sugeriu a predominância de mecanismos de injeção por tunelamento

direto em baixos campos elétricos, com transição para regimes compatíveis com emissão de campo em altas tensões.

A espectroscopia de impedância elétrica corroborou a modulação da resistência de volume sob iluminação, indicando que o LaPPS81 apresenta maior condutividade intrínseca em comparação ao LaPPS80. Em conjunto, esses resultados sugerem que a família LaPPS possui potencial para aplicação em sensores ópticos seletivos, cuja resposta pode ser ajustada por meio de engenharia molecular e controle morfológico.

Palavras-chave: polímeros conjugados; fotodetectores UV; fotocondutividade negativa; anisotropia; mecanismos de transporte.

IV ABSTRACT

This work investigates the photophysical properties and charge transport mechanisms in donor–acceptor conjugated polymers derived from carbazole and tetrazine. The materials analyzed were synthesized at the Paulo Scarpa Polymer Laboratory (LaPPS), Federal University of Paraná (UFPR). The polymer LaPPS80 is based on the carbazole–tetrazine combination (2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9-(tridecan-7-yl)-9H-carbazole- alt-3,6-bis(4-octylthiophen-2-yl)-1,2,4,5-tetrazine), whereas LaPPS81 is derived from condensed carbazole–tetrazine (5,11-bis(2-ethylhexyl)dihydroindolo[3,2-b]-carbazole-alt- 3,6-bis(4-octylthiophen-2-yl)-1,2,4,5-tetrazine). It is worth noting that LaPPS81 can be obtained through different synthetic routes and is therefore denoted throughout this work as LaPPS81-C and LaPPS81-S.

This study proposes a novel application of these materials as selective photodetectors in the ultraviolet–visible region. Spectroscopic characterization by optical absorption, photoluminescence (PL), and photoluminescence excitation (PLE) revealed that the transition from solution to the solid state (thin films) induces strong intermolecular interactions. These interactions are evidenced by Stokes shifts on the order of approximately 59 nm, 101 nm, and 139 nm, as well as by pronounced red-shifts in the emission spectra. These results indicate the formation of molecular aggregates and delocalized excited states, which play a key role in charge transport in these polymeric systems.

Photoresistor devices with planar architecture and interdigitated fluorine-doped tin oxide (FTO) electrodes were fabricated and characterized. Morphological and electrical analyses showed that the oligomer LaPPS81-C, due to its low molar mass, does not form efficient percolation networks. In contrast, the polymers LaPPS80 and LaPPS81-S yielded functional devices with distinct and complementary physical behaviors. LaPPS80 exhibited maximum sensitivity at 450 nm but showed the anomalous phenomenon of negative photoconductivity (NPC) under UV excitation (280–370 nm), attributed to the activation of deep recombination centers by high-energy photons. LaPPS81-S demonstrated positive photoconductivity, with high selectivity at 370 nm, and notable anisotropy in the response to light polarization, indicating a macroscopic molecular alignment that favors directional charge transport.

Electrical stability tests (20 voltage sweep cycles) indicated the robustness of the devices, which maintained ohmic behavior without significant degradation or hysteresis. Analysis of the I–V curves suggested the predominance of direct tunneling injection mechanisms at low electric fields, with a transition to regimes consistent with field emission at higher

voltages.

Impedance spectroscopy corroborated the modulation of bulk resistance under illumination, indicating that LaPPS81 exhibits higher intrinsic conductivity compared to LaPPS80. Taken together, these results suggest that the LaPPS family holds potential for application in selective optical sensors, with responses that can be tuned through molecular engineering and morphological control.

Keywords: conjugated polymers; UV photodetectors; negative photoconductivity; anisotropy; charge-transport mechanisms.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de Força Atômica (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
D-A	Doador-Aceitador (<i>Donor-Acceptor</i>)
DC	Corrente Contínua (<i>Direct Current</i>)
DT	Tunelamento Direto (<i>Direct Tunneling</i>)
EI	Espectroscopia de Impedância (<i>Impedance Spectroscopy - IS</i>)
EQE	Eficiência Quântica Externa (<i>External Quantum Efficiency</i>)
FN	Fowler-Nordheim
FTO	Óxido de Estanho Dopado com Flúor (<i>Fluorine-doped Tin Oxide</i>)
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
ICT	Transferência de Carga Intramolecular (<i>Intramolecular Charge Transfer</i>)
ITO	Óxido de Índio Dopado com Estanho (<i>Indium Tin Oxide</i>)
LaPPS	Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa
LUMO	Orbital Molecular Desocupado de Mais Baixa Energia (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura (<i>Scanning Electron Microscopy - SEM</i>)
NPC	Fotocondutividade Negativa (<i>Negative Photoconductivity</i>)
NPCap	Fotocapacitância Negativa (<i>Negative Photocapacitance</i>)
OFET	Transistor Orgânico de Efeito de Campo (<i>Organic Field-Effect Transistor</i>)
OLED	Diodo Orgânico Emissor de Luz (<i>Organic Light-Emitting Diode</i>)
OPD	Fotodetector Orgânico (<i>Organic Photodetector</i>)
OPV	Fotovoltaico Orgânico (<i>Organic Photovoltaic</i>)
PCE	Eficiência de Conversão de Energia (<i>Power Conversion Efficiency</i>)

PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (<i>Poly(3,4-ethylenedioxythiophene polystyrene sulfonate)</i>)
PL	Fotoluminescência (<i>Photoluminescence</i>)
PLED	Diodo Emissor de Luz Polimérico (<i>Polymer Light-Emitting Diode</i>)
PLE	Excitação de Fotoluminescência (<i>Photoluminescence Excitation</i>)
PM-OPD	Fotodetector Orgânico do Tipo Fotomultiplicador (<i>Photomultiplication Organic Photodetector</i>)
PPC	Fotocondutividade Positiva (<i>Positive Photoconductivity</i>)
Tz	Tetrazina (<i>Tetrazine</i>)
UV	Ultravioleta (<i>Ultraviolet</i>)
UV-Vis	Espectroscopia de Absorção Ultravioleta-Visível (<i>Ultraviolet-Visible</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Absorbância
c	Concentração
E	Energia
E_g	Energia de <i>gap</i> (Bandgap)
E_F	Energia de Fermi
F	Campo elétrico
G	Ganho fotocondutivo
h	Constante de Planck
I	Corrente elétrica
I_{ph}	Fotocorrente
I_{escuro}	Corrente de escuro
k_B	Constante de Boltzmann
l	Caminho óptico (espessura)
L	Distância entre os eletrodos (canal)
P_{opt}	Potência óptica incidente
R	Resistência elétrica
t	Tempo
T	Temperatura
V	Tensão elétrica
Z'	Parte real da impedância
Z''	Parte imaginária da impedância
α	Coefficiente de absorção
ϵ	Coefficiente de extinção molar

η	Eficiência quântica externa
λ	Comprimento de onda
μ	Mobilidade dos portadores de carga
ν	Frequência da luz
π	Ligação pi (ou orbital)
π^*	Orbital anti-ligante
ρ	Resistividade elétrica
σ	Condutividade elétrica
τ	Tempo de vida ou trânsito
ϕ_B	Altura da barreira de potencial
Φ_m	Função trabalho do metal

SUMÁRIO

I	DEDICATÓRIA	i
II	AGRADECIMENTOS	ii
III	RESUMO	iii
IV	ABSTRACT	v
	Sumário	xi
	Lista de ilustrações	xiv
	Lista de tabelas	xviii
1	Introdução	1
2	Referencial Teórico	4
1	Física dos Polímeros Semicondutores	4
1.1	Conceito de Polímeros e Sistemas Conjugados	4
2	Estrutura de Bandas: Hibridização e Formação HOMO-LUMO	4
2.1	Dopagem e Portadores de Carga: Pólarons e Bipólarons	5
2.2	Modelo de Confinamento Quântico	6
3	Processos Fotofísicos e Óptica Linear	7
3.1	Absorção Óptica Linear e Lei de Beer-Lambert	7
3.2	Princípio de Franck-Condon e Relaxação	7
3.3	Excitação e Emissão: Diagrama de Jablonski	8
3.4	Transferência de Energia e Teoria dos Éxcitons Moleculares	9
4	Transporte e Injeção de Cargas	11
4.1	Transporte de Cargas: Modelo de <i>Hopping</i> e Armadilhas	13
4.1.1	O Papel das Armadilhas (<i>Traps</i>)	14
4.1.2	Fotocondutividade Negativa (NPC)	14
5	Interfaces e Contatos Elétricos: Adesivos Condutores	15
5.1	Física da Condução em Compósitos (Teoria da Percolação)	16
6	Materiais e Caracterização Morfológica	17
6.1	Engenharia Molecular: Copolímeros Doador-Aceitador (D-A)	17
6.1.1	Unidades Doadoras: Carbazol e Indolocarbazol	17
6.1.2	Unidade Aceitadora: <i>s</i> -Tetrazina	19
6.1.3	Funcionalização Lateral	19
6.2	Caracterização Morfológica e Dimensional	20
6.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	20
6.2.2	Interferometria Óptica	20
6.2.3	Espectroscopia de Impedância Elétrica	21
3	Metodologia	23

1	Materiais e Métodos	23
1.1	Origem e Síntese dos Materiais	23
1.1.1	Síntese do Polímero (LaPPS80 - derivado de Carbazol + Tetrazina)	23
1.1.2	Síntese do Polímero (LaPPS81 - derivado de Carbazol Condensado + Tetrazina)	24
1.2	Preparação das Soluções dos Monômeros e Polímeros	25
1.3	Preparação e Deposição dos Filmes Finos	26
1.4	Confecção dos Contatos Elétricos	27
1.5	Fabricação de Fotoresistores Interdigitados	27
1.6	Caracterização Óptica	29
1.6.1	Espectroscopia de Absorção UV-Vis e Fotoluminescência (PL/PLE)	29
1.7	Caracterização Elétrica (IxV e IxT)	30
1.8	Espectroscopia de Impedância (EI)	32
1.9	Caracterização Morfológica e Dimensional	33
1.9.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	34
1.9.2	Interferometria Óptica	34
2	Parâmetros de Desempenho de Fotodetectores	35
2.1	Eficiência Quântica Externa (EQE)	36
4	Resultados e Discussões	38
1	Fotocaracterização dos Materiais	38
1.1	Fotocaracterização dos Monômeros Precursores	38
1.1.1	Carbazol (Unidade Doadora do LaPPS80)	38
1.1.2	Absorção Óptica	38
1.1.3	Fotoluminescência (PL) e Excitação (PLE)	40
1.1.4	Carbazol Condensado (Unidade Doadora do LaPPS81)	40
1.1.5	Absorção Óptica	40
1.1.6	Fotoluminescência (PL)	41
1.1.7	Tetrazina (Unidade Aceitadora)	42
1.2	Absorção e Emissão	43
2	Fotocaracterização dos Polímeros LaPPS80 e LaPPS81	44
2.0.1	Absorção em Solução	44
2.0.2	Absorção em Filme Fino	45
2.1	Fotoluminescência (PL)	46
2.1.1	PL em Solução	46
2.1.2	PL em Filme Fino	48
2.2	Espectros de Excitação (PLE)	49
2.2.1	PLE em Solução	49

3	Caracterização Elétrica dos Fotoresistores	50
3.1	Seleção dos Materiais	50
3.2	Análise dos Fotoresistores	50
3.2.1	Curvas I-V	50
3.2.2	Análise do LaPPS81-S	51
3.2.3	Resposta Temporal $I(t)$ - LaPPS80	51
3.2.4	Resposta Temporal $I(t)$ - LaPPS81-S	52
3.3	Estabilidade Elétrica	54
3.3.1	Análise do LaPPS80 e LaPPS81-S	55
4	Análise Quantitativa: Responsividade e EQE	55
4.1	Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE)	58
4.1.0.1	Análise do LaPPS80	60
4.1.0.2	Análise do LaPPS81-S	61
4.1.0.3	Comportamento do LaPPS81-S: Fotocapacitância Negativa	63
4.1.0.4	Conclusão da Análise de Impedância	63
4.2	Resistência em Função do Comprimento de Onda	63
5	Conclusão	66
1	Conclusão	66
1.1	Perspectivas Futuras	67
	Referências	68
A	Apêndice A	74
1	Processo de Produção do Dispositivo	74
1.1	Etapas de Fabricação	74
1.2	Decapagem e Limpeza do Substrato	74
1.3	Metalização por Evaporação de Alumínio	75
2	Caracterização Elétrica dos OLEDs Baseados em LaPPS80 e LaPPS81	76
2.1	Evolução da Arquitetura do Dispositivo	76
2.1.1	Primeiras Medidas: Dispositivo OLED (Sanduíche)	76
2.2	Confecção dos Contatos Elétricos	80
3	Medidas de Impedância	80
3.1	Validação do Sistema: Resistor Comercial	80

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diagrama esquemático da estrutura eletrônica. A) Formação das bandas e gap óptico. B) Formação de pólarons e bipólarons com níveis intra-gap.	5
Figura 2 – Analogia entre o confinamento quântico e a estrutura de bandas em polímeros. À esquerda, uma interrupção na conjugação (ex: torção) confina o elétron em um espaço menor (L_1), resultando em maior separação energética (E_{g1}) e absorção deslocada para o azul. À direita, uma cadeia planar estendida (L_2) reduz o confinamento, diminuindo o <i>gap</i> (E_{g2}) e deslocando a absorção para o vermelho.	6
Figura 3 – Ilustração dos princípios da absorção óptica. A) Nível microscópico: transição eletrônica. B) Nível macroscópico: atenuação do feixe segundo a Lei de Beer-Lambert.	7
Figura 4 – Diagrama de coordenadas configuracionais ilustrando o Princípio de Franck-Condon. A transição de absorção (seta azul) ocorre verticalmente. Após relaxação vibracional (seta ondulada), ocorre a emissão (seta vermelha) com menor energia, caracterizando o Deslocamento Stokes.	8
Figura 5 – Diagrama de Jablonski ilustrando as transições eletrônicas fotofísicas. Linhas retas representam processos radiativos (absorção, fluorescência e fosforescência) e linhas onduladas representam processos não-radiativos (relaxação vibracional, conversão interna e cruzamento intersistema). As escalas de tempo típicas para cada processo estão indicadas.	9
Figura 6 – Representação esquemática da Teoria de Kasha para éxcitons moleculares. À esquerda, agregados H resultam em deslocamento hipsoocrômico (azul) e supressão da fluorescência. À direita, agregados J causam deslocamento batocrômico (vermelho) e favorecem a emissão.	11
Figura 7 – Comparação entre (A) uma junção Schottky, na qual há formação de uma barreira de potencial para injeção de carga, e (B) uma junção ôhmica, caracterizada por alinhamento favorável das bandas e injeção eficiente. Mini-gráficos I-V ilustram o comportamento retificador (A) e linear (B).	12
Figura 8 – Representação esquemática do transporte de carga em polímeros desordenados. A) No espaço real, a variação energética dos sítios obriga o portador a realizar saltos (<i>hopping</i>). B) Em termos de Densidade de Estados (DOS), o sistema é modelado por uma distribuição Gaussiana com estados de armadilha localizados profundamente no <i>gap</i>	13

Figura 9 – Fundamentos dos contatos elétricos com adesivos condutores. A) Esquema das resistências parasitas em um dispositivo: R_c representa a interface crítica entre o adesivo e o filme fino. B) Ilustração da Teoria da Percolação.	16
Figura 10 – Princípios do Fotoresistor. Configuração planar com eletrodos interdigitados, onde a redução de L aumenta drasticamente o ganho.	16
Figura 11 – Design molecular dos copolímeros Doador-Aceitador	17
Figura 12 – Estrutura do Carbazol	18
Figura 13 – Estrutura do Carbazol Condensado (Indolocarbazol)	18
Figura 14 – Estrutura da Tetrazina	19
Figura 15 – Princípio de funcionamento da interferometria óptica (Configuração de Michelson). O feixe de luz é dividido em dois caminhos ópticos: um braço de referência e um braço de medição. A recombinação dos feixes gera padrões de interferência que permitem a determinação precisa da espessura (Hariharan, 2003).	21
Figura 16 – Rota sintética para a obtenção do polímero LaPPS80.	24
Figura 17 – Rota sintética para a obtenção do polímero LaPPS81.	25
Figura 18 – Câmara de atmosfera controlada (<i>glove-box</i> adaptada) contendo a <i>spin-coater</i>	26
Figura 19 – Equipamento de <i>spin-coating</i> utilizado para deposição dos filmes finos.	27
Figura 20 – Detalhe do contato elétrico confeccionado com o compósito condutor à base de grafeno.	28
Figura 21 – Substrato com eletrodos interdigitados de FTO utilizado na confecção dos fotoresistores.	28
Figura 22 – Representação esquemática da arquitetura de fotoresistor interdigitado. (a) Vista em corte transversal, mostrando o polímero preenchendo o canal entre os eletrodos de FTO. (b) Vista superior simplificada, ilustrando a geometria de “pentas” intercalados que define a área ativa do dispositivo.	29
Figura 23 – Arranjo experimental para caracterização óptica: (a) Espectrofotômetro de absorção UV-Vis FEMTO 800xi. (b) Fluorímetro Sistema modular para medidas de fotoluminescência (PL).	30
Figura 24 – Fonte de medida (SourceMeter) Keithley 2410-C utilizada na caracterização elétrica.	31
Figura 25 – Esquema do setup experimental para fotodetecção. O sistema óptico (fonte e polarizador) ilumina a amostra isolada no criostato sob vácuo. Um nanovoltímetro/fonte (Keithley) realiza as medidas elétricas, sendo controlado remotamente por um computador para aquisição e armazenamento dos dados.	32

Figura 26 – Potenciostato <i>CompactStat</i> utilizado para as medidas de impedância (EI).	33
Figura 27 – Arranjo experimental para medidas de impedância. O dispositivo, montado em criostato sob vácuo, é iluminado frontalmente através de um polarizador. A caracterização elétrica (AC) é realizada por um Potenciostato interfaceado com um computador para controle dos parâmetros de frequência e tensão.	33
Figura 28 – Micrografia de MEV evidenciando a estrutura interdigitada dos eletrodos de FTO.	34
Figura 29 – Imagem de interferometria óptica mostrando o perfil topográfico do filme polimérico sobre o substrato.	35
Figura 30 – Espectro de absorção do clorofórmio (CHCl_3) utilizado como solvente. .	39
Figura 31 – Espectros de absorção UV-Vis do carbazol nas concentrações de 10^{-4} (C4), 10^{-5} (C5) e 10^{-6} (C6) $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	39
Figura 32 – Espectros de fotoluminescência (PL) do carbazol. A invariância da forma de linha com a concentração indica emissão de origem monomérica.	40
Figura 33 – Espectros de PLE do carbazol comparados aos espectros de absorção (ABS), evidenciando a correspondência dos estados excitados.	41
Figura 34 – Espectro de absorção UV-Vis do carbazol condensado (indolocarbazol).	41
Figura 35 – Espectros de PL do carbazol condensado. O deslocamento para o vermelho em relação ao carbazol simples reflete a conjugação estendida.	42
Figura 36 – Espectros de PLE do carbazol condensado comparados à absorção. . .	42
Figura 37 – Espectro de absorção UV-Vis da tetrazina ($10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).	43
Figura 38 – Espectros de PL da tetrazina em diferentes concentrações, evidenciando a sensibilidade do perfil de emissão ao ambiente molecular.	44
Figura 39 – Espectros de absorção dos polímeros LaPPS80 e LaPPS81 (onde LaPPS81-S re) em solução de clorofórmio.	45
Figura 40 – Espectros de absorção do LaPPS80 e LaPPS81 em filme fino (sobre quartzo).	46
Figura 41 – Espectros de fotoluminescência dos polímeros em solução.	47
Figura 42 – Espectros de fotoluminescência dos polímeros em filme fino.	48
Figura 43 – Espectros de PLE (linhas sólidas) sobrepostos aos espectros de absorção (linhas tracejadas) para as amostras em solução.	50
Figura 44 – Curvas $I \times V$ comparativas dos fotoresistores no escuro e sob iluminação.	51
Figura 45 – Teste de estabilidade elétrica (20 ciclos sucessivos) para os dispositivos fotoresistores. (a) O LaPPS80 apresenta comportamento linear e estável com correntes menores. (b) O LaPPS81-S apresenta alta condutividade, atingindo o limite de compliância do equipamento (1 mA), mas mantendo a estabilidade entre os ciclos.	52

Figura 46 – Resposta temporal ($I \times t$) do dispositivo LaPPS80 para diferentes comprimentos de onda.	53
Figura 47 – Resposta temporal ($I \times t$) do dispositivo LaPPS81-S.	54
Figura 48 – Espectros de impedância sob iluminação de 280 nm.	58
Figura 49 – Espectros de impedância sob iluminação de 370 nm.	59
Figura 50 – Espectros de impedância sob iluminação de 405 nm.	59
Figura 51 – Espectros de impedância sob iluminação de 450 nm.	59
Figura 52 – Espectros de impedância sob iluminação de 530 nm.	60
Figura 53 – Resistência em função do comprimento de onda de excitação para LaPPS80 (eixo esquerdo, vermelho) e LaPPS81-S (eixo direito, azul). As áreas hachuradas indicam regiões de fotocondutividade negativa (acima da linha de escuro) e positiva (abaixo da linha de escuro). . . .	64
Figura 54 – Esquema ilustrativo do processo de decapagem química seletiva do FTO.	75
Figura 55 – (a) Substrato de FTO antes da decapagem. (b) Substrato após a remoção seletiva do FTO.	76
Figura 56 – (a) e (b) Vista interna da câmara de evaporação, detalhando a barca de tungstênio. (c) Vista geral do sistema de alto vácuo.	77
Figura 57 – Máscara de cobre utilizada para definição da área ativa durante a evaporação.	78
Figura 58 – Dispositivo finalizado (arquitetura sanduíche) com contatos elétricos reforçados.	78
Figura 59 – Representação esquemática em corte transversal da arquitetura “sanduíche” do dispositivo (FTO/PEDOT:PSS/LaPPS/Al), detalhando a sequência de camadas depositadas sobre o substrato de vidro.	79
Figura 60 – Curva $I \times V$ do dispositivo sanduíche baseado em LaPPS80 sob iluminação.	79
Figura 61 – Curva $I \times V$ do dispositivo sanduíche baseado em LaPPS81-C.	79
Figura 62 – Curva $I \times V$ do dispositivo sanduíche baseado em LaPPS81-S.	80
Figura 63 – Comparação da resposta em escuro entre o fotoresistor comercial e os fotoresistores baseados em LaPPS80 e LaPPS81.	81
Figura 64 – Espectro de impedância do resistor comercial utilizado como referência para validação do sistema de medida.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Parâmetros de desempenho (Responsividade e EQE) dos dispositivos LaPPS80 e LaPPS81-S sob iluminação despolarizada (Luz D) e tensão de 6V.	55
Tabela 2	– Parâmetros de desempenho (Responsividade e EQE) sob iluminação polarizada Vertical (V) e Horizontal (H) com tensão de 6V.	57
Tabela 3	– Valores de resistência (R_{bulk}) para o LaPPS80 sob diferentes condições de iluminação. A resistência no escuro foi de $73.438,7 \Omega$	61
Tabela 4	– Valores de capacitância (C) para o LaPPS80 sob diferentes condições de iluminação. A capacitância no escuro foi de $2,088 \times 10^{-10}$ F.	61
Tabela 5	– Valores de resistência (R_{bulk}) para o LaPPS81-S sob diferentes condições de iluminação. A resistência no escuro foi de $8.668,38 \Omega$	62
Tabela 6	– Valores de capacitância (C) para o LaPPS81-S sob diferentes condições de iluminação. A capacitância no escuro foi de $2,317 \times 10^{-10}$ F.	62

1 INTRODUÇÃO

"A exposição excessiva à radiação solar é reconhecida como o principal fator de risco para o desenvolvimento do câncer de pele", segundo o Instituto Nacional de Câncer (INCA) (Instituto Nacional de Câncer, 2023). A detecção de radiação ultravioleta (UV) desempenha um papel fundamental em diversas áreas tecnológicas estratégicas, abrangendo desde o monitoramento ambiental e industrial até o sensoriamento óptico e aplicações biomédicas para prevenção de riscos à saúde (FEBrACE, 2024; Fang *et al.*, 2023). Tradicionalmente, esse tipo de detecção é realizado utilizando semicondutores inorgânicos de largo *gap*, como Ga_2O_3 e ligas baseadas em AlGaIn, os quais apresentam elevada estabilidade e responsividade (Fernández *et al.*, 2020; Higashiwaki *et al.*, 2016; Chen *et al.*, 2019). Entretanto, tais materiais exigem processos de fabricação em altas temperaturas, substratos rígidos e técnicas de deposição a vácuo, limitando sua integração em dispositivos flexíveis, de baixo custo e produzidos em grande área.

Nesse contexto, a optoeletrônica orgânica consolidou-se como uma alternativa promissora nas últimas décadas. Impulsionada pelo desenvolvimento de semicondutores conjugados processáveis em solução, essa tecnologia oferece vantagens significativas, como leveza, flexibilidade mecânica, compatibilidade com substratos poliméricos e, crucialmente, a capacidade de ajuste fino das propriedades ópticas e elétricas através da engenharia molecular (Zou *et al.*, 2024a; Lan *et al.*, 2021; Ren *et al.*, 2020). Dentre as diversas aplicações, como diodos emissores de luz (OLEDs) e células solares orgânicas (OPVs), os fotodetectores orgânicos (OPDs) têm ganhado destaque. Avanços recentes possibilitaram o desenvolvimento de OPDs com alta detectividade e, especialmente, dispositivos do tipo *narrowband* — isto é, seletivos a uma faixa estreita de comprimentos de onda sem a necessidade de filtros ópticos externos (Xie *et al.*, 2020). A detecção *filter-free* é particularmente atrativa, pois reduz custos de fabricação e minimiza perdas ópticas, permitindo o desenvolvimento de sensores compactos e integráveis.

Uma classe de materiais particularmente promissora para essas aplicações é a dos copolímeros do tipo Doador-Aceitador (D-A) (Armin *et al.*, 2015). A arquitetura D-A permite o controle eficaz dos níveis de energia de fronteira (HOMO e LUMO) e a modulação do *bandgap* óptico. Entre as unidades doadoras, derivados de carbazol têm se destacado devido à sua estabilidade térmica, alto potencial de ionização e facilidade de funcionalização nas posições 2,7 (Wu *et al.*, 2005; Bekkar *et al.*, 2020; Blouin *et al.*, 2008). Estruturas mais condensadas, como o indolo[3,2-b]carbazol, promovem maior planaridade da cadeia e transporte eficiente de carga (Boudreault *et al.*, 2007). Por outro lado, a s-tetrazina constitui um dos blocos aceptores mais eletronegativos, apresentando forte

caráter de transferência de carga intramolecular (ICT) e capacidade de facilitar a separação de éxcitons (Li, Z. *et al.*, 2010; Peng *et al.*, 2019).

Neste cenário, o Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa da Universidade Federal do Paraná (LaPPS/UFPR) sintetizou uma família de polímeros baseada nessas unidades: o LaPPS80 (carbazol-tetrazina) (2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) -9-(tridecan-7-yl)-9H-carbazole-alt-3,6-bis(4-octylthiophen-2-yl)-1,2,4,5-tetrazine) e o LaPPS81 (indolocarbazol-tetrazina) (5,11-bis(2 Ethylhexyl)dihydroindolo[3,2-b]-carbazole-alt-3,6-Bis(4-octylthiophen-2-yl)-1,2,4,5 tetrazine) (Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa, 2023).

Os estudos pioneiros sobre estes materiais concentraram-se majoritariamente em sua aplicação como camada ativa em células solares orgânicas (Cassemiro *et al.*, 2025; Silva, 2016). Tais trabalhos investigaram rotas de síntese, estabilidade térmica e alinhamento energético, visando otimizar a eficiência de conversão de energia (PCE) em heterojunções com derivados de fulereno ($PC_{71}BM$).

Entretanto, embora tenham demonstrado uma tensão de circuito aberto (V_{oc}) elevada, os dispositivos fotovoltaicos apresentaram eficiências de conversão modestas (cerca de 1,12% para o LaPPS81) (Cassemiro *et al.*, 2025). Os autores desses estudos apontaram que a simples otimização dos níveis de energia não era suficiente para prever o comportamento macroscópico dos dispositivos. Sugeriu-se que propriedades fotofísicas complexas, como a possível atuação da tetrazina como centro de armadilhamento de elétrons (*electron traps*) ou mecanismos de recombinação não-radiativa, desempenham um papel crítico no transporte de carga. De fato, a literatura indicou explicitamente a necessidade de um "estudo fotofísico detalhado" para compreender as limitações e potenciais desses sistemas. É precisamente nesta lacuna que o presente trabalho se insere. Esta dissertação propõe uma mudança de paradigma para os polímeros LaPPS80 e LaPPS81: ao invés de investigá-los sob a óptica da *geração* de energia (onde armadilhas são prejudiciais), realiza-se a primeira investigação aprofundada de suas propriedades como materiais para *deteção* de radiação, explorando mecanismos que podem favorecer a seletividade espectral.

Diferentemente dos estudos anteriores limitados a diodos fotovoltaicos, este trabalho explora a arquitetura de fotoresistores com eletrodos interdigitados para avaliar diretamente a fotocondutividade intrínseca dos materiais. A pesquisa abrange a caracterização fotofísica detalhada (absorção, fotoluminescência e excitação de fotoluminescência) tanto em solução quanto em filmes finos, correlacionando as propriedades moleculares e morfológicas com a resposta elétrica final. O objetivo central é estabelecer as relações fundamentais entre a estrutura química (núcleo carbazol no LaPPS80 *versus* indolocarbazol no LaPPS81), a morfologia no estado sólido e a resposta espectral dos fotodetectores. Busca-se avaliar o potencial desses polímeros para o desenvolvimento de sensores de luz seletivos, capazes de responder a comprimentos de onda específicos — como a resposta em 370 nm observada para

o LaPPS81-S e em 450 nm para o LaPPS80 —, além de investigar fenômenos complexos como a fotocondutividade negativa (NPC) e a anisotropia na resposta à polarização da luz.

A dissertação está estruturada da seguinte forma: O Capítulo 2 apresenta o referencial teórico sobre a fotofísica de polímeros conjugados, mecanismos de transporte de carga e os princípios de funcionamento de fotodetectores. O Capítulo 3 detalha a metodologia experimental, desde a preparação das soluções e deposição dos filmes até a fabricação dos dispositivos e técnicas de caracterização. O Capítulo 4 apresenta e discute os resultados, correlacionando os dados espectroscópicos com as medidas de fotocorrente, resposta temporal e impedância eletroquímica. Por fim, o Capítulo 5 sumariza as conclusões e aponta perspectivas para pesquisas futuras.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Este capítulo estabelece os fundamentos físicos e químicos necessários para a interpretação dos fenômenos investigados. Inicialmente, discutem-se as propriedades eletrônicas dos polímeros conjugados e o modelo de bandas. Em seguida, abordam-se os processos fotofísicos como absorção e emissão, os mecanismos de transporte e injeção de carga em interfaces e os princípios de operação de dispositivos optoeletrônicos. Por fim, são descritas as características dos materiais da família LaPPS e as técnicas de caracterização morfológica.

1 Física dos Polímeros Semicondutores

1.1 Conceito de Polímeros e Sistemas Conjugados

Polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de unidades químicas menores, denominada mero. O número de repetições define o grau de polimerização (n), que determina propriedades como peso molecular e viscosidade. Enquanto polímeros saturados comportam-se como isolantes, os polímeros conjugados apresentam propriedades semicondutoras devido à sua estrutura eletrônica específica (Akcelrud, 2007).

A característica fundamental desses materiais é a hibridização sp^2 dos átomos de carbono na cadeia principal. Essa configuração gera três orbitais σ coplanares (ligações fortes que definem a estrutura) e um orbital p_z perpendicular ao plano molecular contendo um elétron desemparelhado. A superposição lateral dos orbitais p_z de átomos adjacentes forma as ligações π deslocalizadas, permitindo a mobilidade eletrônica ao longo da cadeia (Akcelrud, 2007) (Mano *et al.*, 1999).

2 Estrutura de Bandas: Hibridização e Formação HOMO-LUMO

A propriedade semicondutora dos polímeros conjugados advém fundamentalmente da hibridização sp^2 . A interação entre os orbitais atômicos p_z dá origem a dois orbitais moleculares estendidos ao longo da cadeia, análogos às bandas de energia em semicondutores inorgânicos, conforme ilustrado na Figura 1 (Painel A).

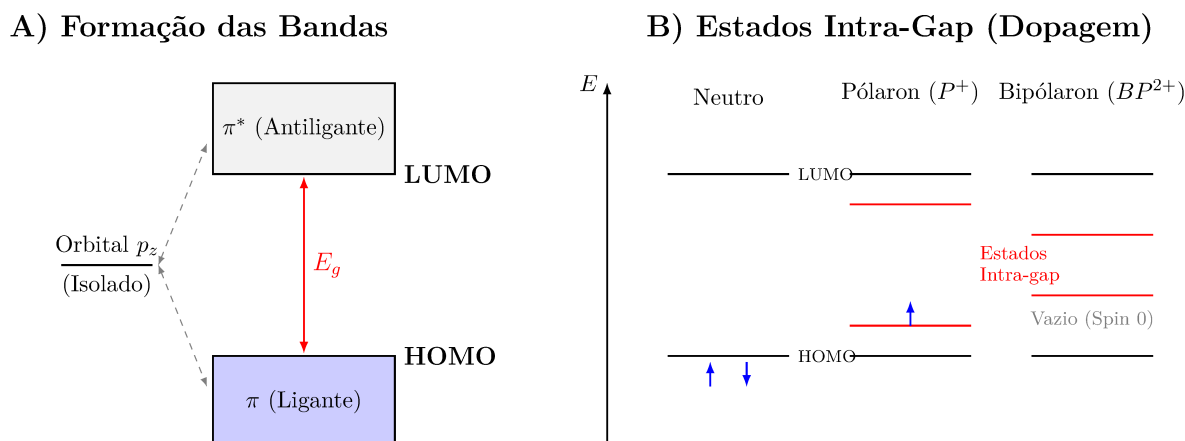


Figura 1 – Diagrama esquemático da estrutura eletrônica. A) Formação das bandas e gap óptico. B) Formação de pólarons e bipólarons com níveis intra-gap.

- **Orbital Ligante (π):** Corresponde energeticamente à Banda de Valência. O nível ocupado de maior energia nesta banda é denominado HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). Ele representa o estado fundamental dos elétrons deslocalizados (Canevarolo Jr., 2006).
- **Orbital Antiligante (π^*):** Corresponde energeticamente à Banda de Condução. O nível desocupado de menor energia é denominado LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Este orbital é populado apenas quando o material é excitado (termicamente ou opticamente) ou dopado (tipo-n) (Canevarolo Jr., 2006).

A diferença energética entre o topo do HOMO e a base do LUMO define o *bandgap* óptico (E_g) do material. Em polímeros conjugados, este *gap* surge devido à dimerização da cadeia (alternância de comprimentos de ligação simples e dupla), um fenômeno conhecido como instabilidade de Peierls. Quanto maior a extensão da conjugação (deslocalização da nuvem π), menor será o valor de E_g , deslocando a absorção para comprimentos de onda maiores (Hümmelgen *et al.*, 1998).

2.1 Dopagem e Portadores de Carga: Pólarons e Bipólarons

Polímeros conjugados em seu estado puro (intrínseco) geralmente possuem baixa condutividade elétrica. Para torná-los condutores, realiza-se o processo de dopagem (química ou eletroquímica), que consiste na oxidação ou redução da cadeia polimérica. Diferentemente dos semicondutores inorgânicos, onde a dopagem introduz átomos substitucionais, em polímeros a dopagem é um processo redox que altera o número de elétrons na cadeia (Pethrick, 1998; Bianchi, 2002):

- **Dopagem tipo-p (Oxidação):** Consiste na remoção de elétrons da banda de valência (HOMO) utilizando agentes oxidantes. A remoção de um elétron cria uma

vacância (buraco) e provoca uma distorção local na rede para acomodar a carga, formando um radical-cátion denominado **pólaron positivo**. Se a oxidação continuar, pode-se formar um **bipólaron positivo** (dois buracos acoplados) (Rezende, 1996).

- **Dopagem tipo-n (Redução):** Consiste na adição de elétrons à banda de condução (LUMO). A injeção do elétron também distorce a cadeia, formando um radical-ânion denominado **pólaron negativo** (Rezende, 1996).

2.2 Modelo de Confinamento Quântico

Fisicamente, a cadeia polimérica pode ser modelada como um poço de potencial unidimensional, onde os elétrons π estão confinados. A largura do poço é definida pelo comprimento de conjugação efetiva (n_{eff}). Conforme o modelo da partícula na caixa, a energia do *gap* é inversamente proporcional ao quadrado do comprimento da caixa. Portanto, segmentos conjugados mais longos apresentam menor confinamento e menor E_g (deslocamento para o vermelho), enquanto interrupções na conjugação (defeitos ou torções) aumentam o E_g (deslocamento para o azul), conforme ilustrado na Figura 2 (Pedersen *et al.*, 2000).

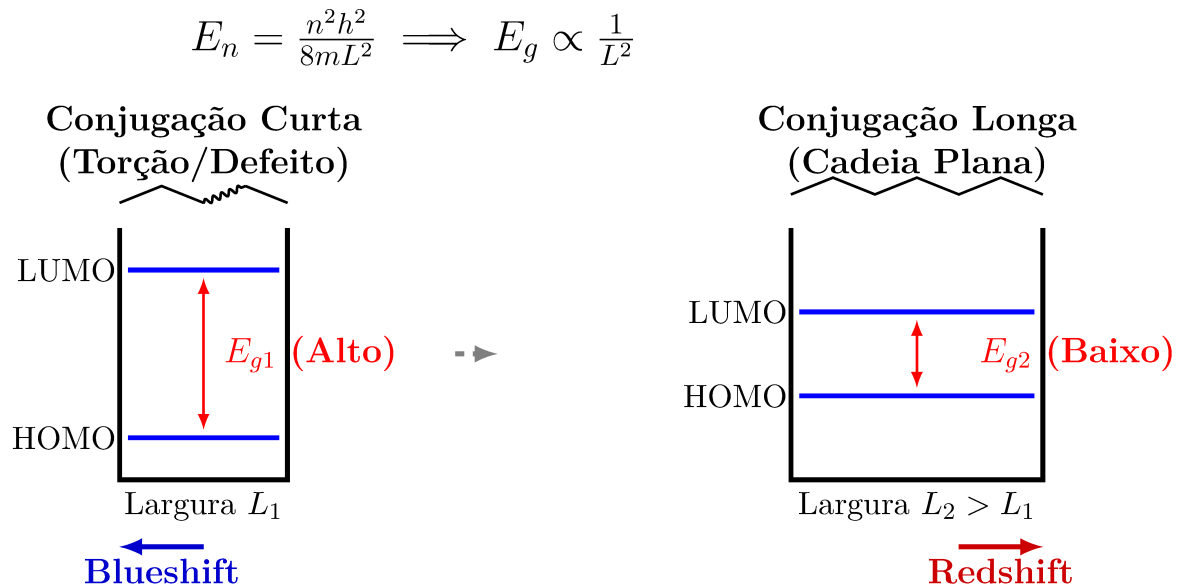


Figura 2 – Analogia entre o confinamento quântico e a estrutura de bandas em polímeros. À esquerda, uma interrupção na conjugação (ex: torção) confina o elétron em um espaço menor (L_1), resultando em maior separação energética (E_{g1}) e absorção deslocada para o azul. À direita, uma cadeia planar estendida (L_2) reduz o confinamento, diminuindo o *gap* (E_{g2}) e deslocando a absorção para o vermelho.

3 Processos Fotofísicos e Óptica Linear

3.1 Absorção Óptica Linear e Lei de Beer-Lambert

O processo de absorção óptica Linear ocorre quando a energia de um fóton incidente ($h\nu$) é igual ou superior à energia do *gap* (E_g) do material, promovendo um elétron da banda de valência (HOMO) para a banda de condução (LUMO) e gerando um estado excitado (Valeur, 2001).

A intensidade da luz absorvida é descrita quantitativamente pela Lei de Beer-Lambert, que relaciona a atenuação do feixe luminoso com as propriedades do meio absorvedor:

$$A(\lambda) = \log \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) = \epsilon(\lambda)cl \quad (2.1)$$

onde I_0 e I são as intensidades da luz incidente e transmitida, respectivamente; $\epsilon(\lambda)$ é o coeficiente de extinção molar (em $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), característico de cada material; c é a concentração da espécie absorvedora (em $\text{mol} \cdot L^{-1}$); e l é o caminho óptico percorrido pelo feixe (espessura da amostra, em cm) (Valeur, 2001; Lakowicz, 2006; Odian, 2004), como mostra a (figura 3):

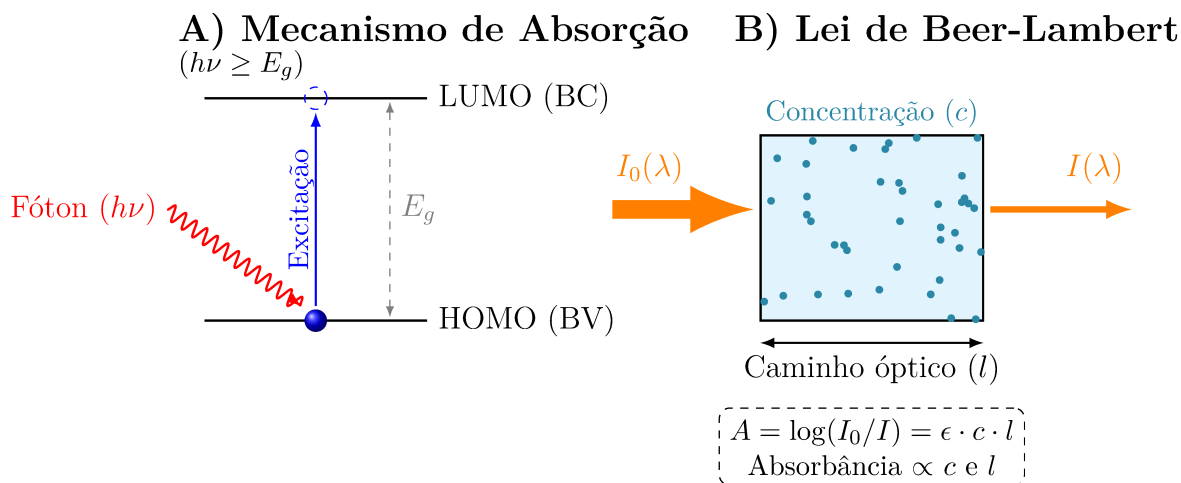


Figura 3 – Ilustração dos princípios da absorção óptica. A) Nível microscópico: transição eletrônica. B) Nível macroscópico: atenuação do feixe segundo a Lei de Beer-Lambert.

3.2 Princípio de Franck-Condon e Relaxação

As transições eletrônicas de absorção e emissão em materiais orgânicos obedecem ao Princípio de Franck-Condon, o qual afirma que as transições eletrônicas ocorrem de forma vertical. Esse princípio decorre diretamente da aproximação de Born-Oppenheimer, segundo a qual os elétrons se movimentam muito mais rapidamente que os núcleos. Assim,

durante uma transição eletrônica — que ocorre em uma escala de tempo da ordem de 10^{-15} s — as posições nucleares podem ser consideradas praticamente fixas. Por isso, a transição é representada verticalmente no diagrama de coordenadas configuracionais (Figura 4), sem alteração imediata da geometria molecular (Gosavi *et al.*, 2008; Ezenwa *et al.*, 2013; Lakshmi *et al.*, 2000).

Após a absorção (excitação), a molécula passa por rápidas etapas de relaxação vibracional e reorganização eletrônica até atingir o nível de menor energia do estado excitado (S_1). A emissão de luz (fotoluminescência) ocorre a partir desse estado relaxado, retornando para um nível vibracional do estado fundamental. Como parte da energia é dissipada nesses processos, os fótons emitidos possuem menor energia (maior comprimento de onda) que os absorvidos, resultando no deslocamento Stokes (Alliprandini Filho, 2012; Atkins *et al.*, 2002; Hümmelgen *et al.*, 1998).

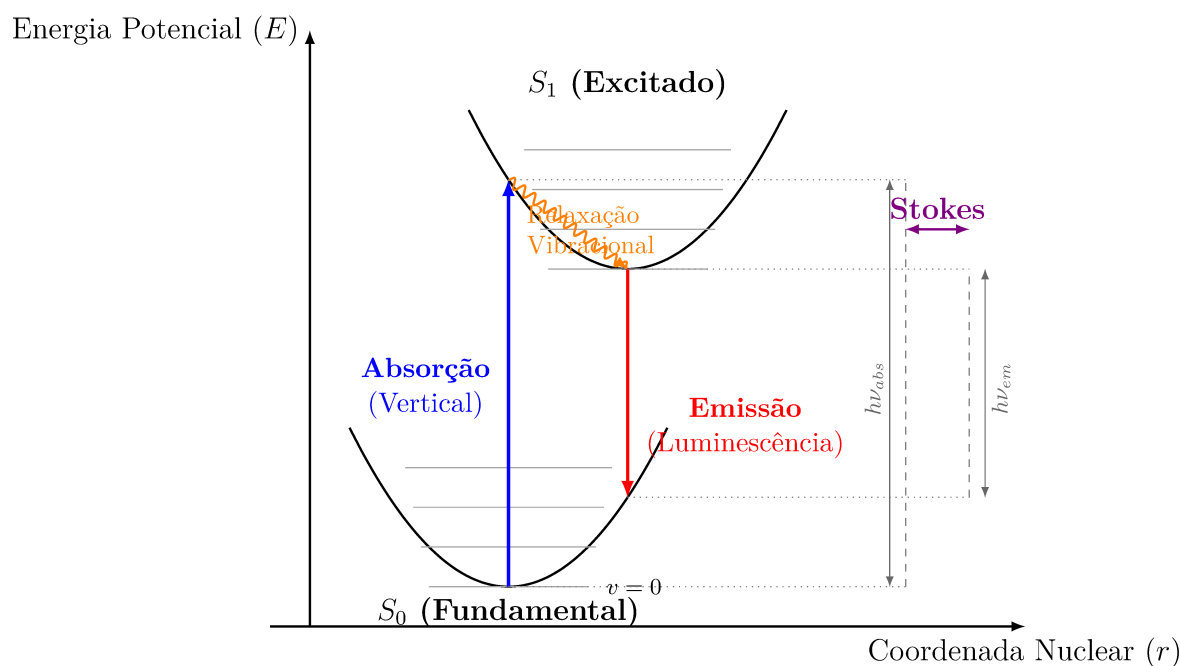


Figura 4 – Diagrama de coordenadas configuracionais ilustrando o Princípio de Franck-Condon. A transição de absorção (seta azul) ocorre verticalmente. Após relaxação vibracional (seta ondulada), ocorre a emissão (seta vermelha) com menor energia, caracterizando o Deslocamento Stokes.

3.3 Excitação e Emissão: Diagrama de Jablonski

Os processos de relaxação de energia são descritos pelo Diagrama de Jablonski (Figura 5). A absorção (femtosegundos) leva a molécula do estado fundamental singlete (S_0) para um estado excitado (S_n). Então podem ocorrer as seguintes relaxações energéticas:

- **Relaxação Vibracional e Conversão Interna:** Processos não-radiativos rápidos

(10^{-12} s) que dissipam o excesso de energia térmica, levando o sistema ao nível vibracional mais baixo de S_1 (Valeur, 2001; Lakowicz, 2006).

- **Fluorescência:** Decaimento radiativo permitido por spin ($S_1 \rightarrow S_0$), com tempo de vida típico de nanossegundos (10^{-9} s).
- **Fosforescência:** Ocorre se houver Cruzamento Intersistema (ISC) para o estado tripleto (T_1). A transição $T_1 \rightarrow S_0$ é proibida por spin, resultando em tempos de vida longos (milissegundos a segundos) (Valeur, 2001; Lakowicz, 2006).

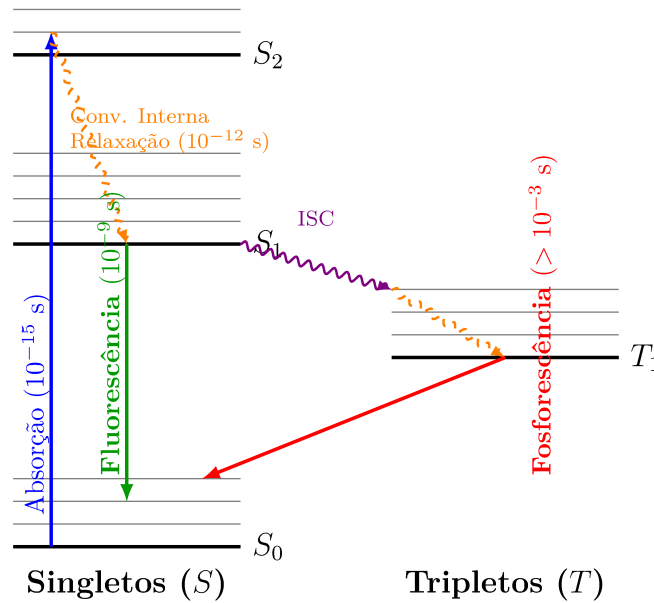


Figura 5 – Diagrama de Jablonski ilustrando as transições eletrônicas fotofísicas. Linhas retas representam processos radiativos (absorção, fluorescência e fosforescência) e linhas onduladas representam processos não-radiativos (relaxação vibracional, conversão interna e cruzamento intersistema). As escalas de tempo típicas para cada processo estão indicadas.

3.4 Transferência de Energia e Teoria dos Éxcitons Moleculares

Em filmes sólidos e soluções concentradas, as cadeias poliméricas encontram-se próximas o suficiente para que ocorram interações eletrostáticas significativas entre elas. A teoria de éxcitons moleculares, proposta por Kasha, descreve como o acoplamento entre os momentos de dipolo de transição de moléculas vizinhas altera a estrutura dos níveis de energia (Kasha, 1963; Jaffé, 1963).

Quando dois monômeros (com nível de energia excitado E_0) interagem, o estado excitado se desdobra em dois novos níveis (E' e E''), um fenômeno conhecido como desdobramento de Davydov. A geometria do empacotamento molecular determina qual

desses níveis é permitido para transições ópticas (absorção/emissão) e qual é proibido, resultando em diferentes comportamentos espectrais:

- **Agregados J (Arranjo "Cabeça-Cauda"):** Neste arranjo, os dipolos estão alinhados linearmente. A interação atrativa reduz a energia do estado excitado permitido (o nível inferior).
 - **Consequência na Absorção:** Ocorre um deslocamento para comprimentos de onda maiores (*red-shift* ou efeito batocrômico) em relação ao monômero isolado.
 - **Consequência na Emissão:** Como o nível emissor é o de menor energia (respeitando a regra de Kasha) e a transição é permitida, a fluorescência é favorecida e intensa.
- **Agregados H (Empilhamento "Face-a-Face"):** Neste arranjo, as moléculas empilham-se como cartas de baralho ou sanduíches. A repulsão dipolar eleva a energia do estado excitado permitido (o nível superior).
 - **Consequência na Absorção:** Ocorre um deslocamento para comprimentos de onda menores (*blue-shift* ou efeito hipsoocrômico).
 - **Consequência na Emissão:** Após a excitação para o nível superior, o elétron relaxa termicamente para o nível inferior. No entanto, neste nível inferior, os dipolos se cancelam, tornando a transição radiativa para o estado fundamental proibida. Isso resulta na supressão da fluorescência (*quenching*) ou em baixíssima eficiência quântica.

A Figura 6 ilustra esquematicamente o desdobramento dos níveis de energia para ambos os casos, agregados do tipo H e J.

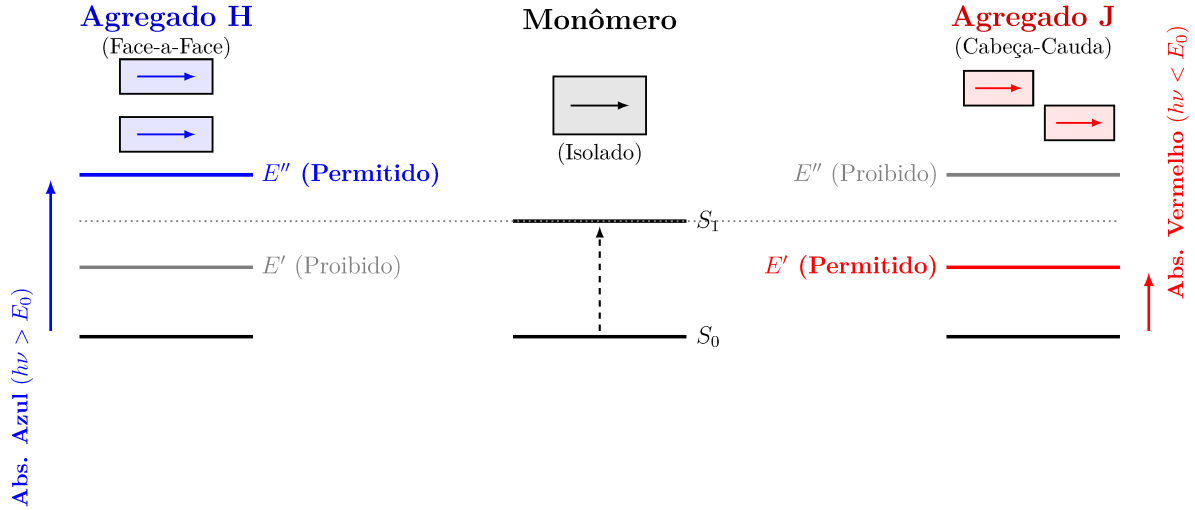


Figura 6 – Representação esquemática da Teoria de Kasha para éxcitons moleculares. À esquerda, agregados H resultam em deslocamento hipsoocrômico (azul) e supressão da fluorescência. À direita, agregados J causam deslocamento batocrômico (vermelho) e favorecem a emissão.

4 Transporte e Injeção de Cargas

O desempenho de dispositivos optoeletrônicos orgânicos é frequentemente limitado pela eficiência da injeção de portadores de carga na interface entre o eletrodo metálico e o semiconductor orgânico. Devido ao desalinhamento energético entre a função trabalho do metal (Φ_m) e os orbitais de fronteira do polímero (HOMO ou LUMO), forma-se uma barreira de potencial na interface, denominada Barreira Schottky (ϕ_B) (Silva, 2016; Rezende, 1996). Entretanto, um dos aspectos fundamentais deste trabalho é demonstrar que, apesar da possibilidade de formação dessa barreira, a interface metal/polímero investigada apresenta comportamento predominantemente ôhmico. Isso significa que a injeção de carga não é limitada por uma barreira Schottky pronunciada, mas ocorre de forma eficiente, com relação corrente–tensão aproximadamente linear e simétrica.

Esse comportamento ôhmico pode emergir de diferentes fatores físicos: (i) alinhamento favorável entre Φ_m e os níveis eletrônicos do polímero; (ii) presença de estados interfaciais que reduzem a altura efetiva da barreira; (iii) forte tunelamento devido à pequena espessura da camada orgânica; (iv) modificação química da interface induzida pelo processamento do material (Rezende, 1996).

Assim, o trabalho busca integrar a análise teórica da junção metal–semiconductor (barreira Schottky) com os mecanismos de transporte (emissão termiônica, tunelamento direto e Fowler–Nordheim) para evidenciar experimentalmente que, no caso estudado, a junção não se comporta como retificadora, mas sim como uma junção ôhmica.

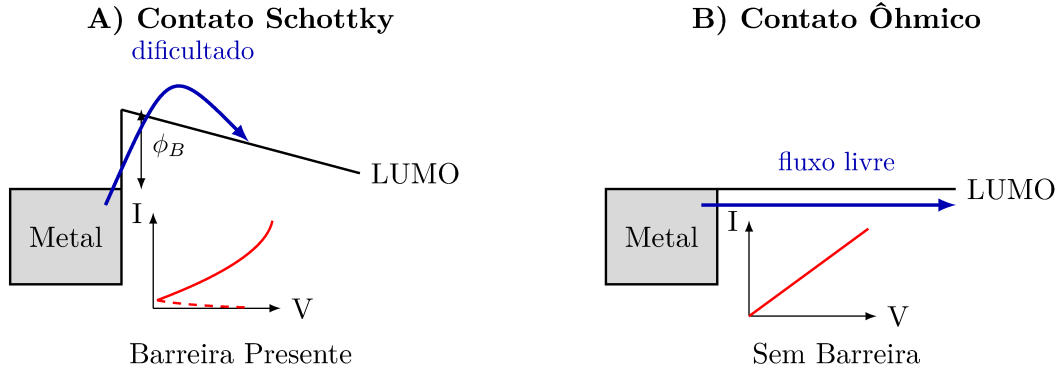


Figura 7 – Comparação entre (A) uma junção Schottky, na qual há formação de uma barreira de potencial para injeção de carga, e (B) uma junção ôhmica, caracterizada por alinhamento favorável das bandas e injeção eficiente. Mini-gráficos I-V ilustram o comportamento retificador (A) e linear (B).

A injeção de corrente através desta barreira não é linear e pode ser descrita por diferentes mecanismos físicos, dependendo da temperatura (T) e da intensidade do campo elétrico aplicado (F). Os três regimes principais são:

- **Emissão Termiônica (Richardson-Schottky):** Este mecanismo domina em altas temperaturas ou baixas barreiras de potencial. Nele, os portadores de carga adquirem energia térmica suficiente ($k_B T$) para "saltar" sobre a barreira de potencial. A densidade de corrente (J) depende exponencialmente da temperatura e da redução da barreira pelo efeito de imagem, seguindo a relação (Sze *et al.*, 2021):

$$J \propto T^2 \exp\left(\frac{-\phi_B}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

- **Tunelamento Fowler-Nordheim (FN):** Este regime ocorre sob altos campos elétricos. O forte campo elétrico deforma as bandas de energia do polímero a ponto de transformar a barreira de potencial (originalmente retangular ou trapezoidal) em uma barreira triangular muito fina. Isso permite que o portador atravesse a barreira por tunelamento quântico, sem necessitar de ativação térmica. A corrente torna-se independente da temperatura e depende fortemente do campo elétrico (F), conforme a equação (Sze *et al.*, 2021):

$$J_{FN} \propto F^2 \exp\left(\frac{-\kappa}{F}\right) \quad (2.3)$$

Experimentalmente, este regime é identificado pela linearidade em um gráfico de $\ln(J/F^2)$ versus $1/F$ com inclinação negativa (Zanatta, 2021).

- **Tunelamento Direto (DT):** Dominante em filmes muito finos ou sob pequenas tensões, onde a barreira de potencial ainda mantém sua forma trapezoidal (o campo elétrico não é forte o suficiente para torná-la triangular). O portador tunela através de

toda a espessura da barreira. Diferentemente do regime FN, a corrente no regime DT apresenta uma dependência mais fraca com o campo e é frequentemente identificada por um crescimento logarítmico em gráficos de análise de injeção (Rezende, 1996).

A transição entre o regime de Tunelamento Direto (pequenas voltagem) e Fowler-Nordheim (grandes voltagem) é um indicativo importante da qualidade da interface metal-polímero e da espessura do filme, sendo crucial para o desempenho de dispositivos optoeletrônicos orgânicos (Zanatta, 2021; Silva, 2016).

4.1 Transporte de Cargas: Modelo de *Hopping* e Armadilhas

Em semicondutores inorgânicos cristalinos (como o Silício), o transporte de carga ocorre através de bandas de energia contínuas e deslocalizadas (Kittel, 2005; Oliveira *et al.*, 2012). No entanto, em polímeros conjugados amorfos, como os da família LaPPS, a falta de ordem de longo alcance, combinada com as variações conformacionais das cadeias, resulta na localização dos estados eletrônicos.

Neste regime, o transporte de carga não é do tipo "banda", mas ocorre através de saltos sucessivos (*hopping*) entre estados localizados (segmentos da cadeia polimérica). Este processo é descrito como um tunelamento assistido por fônons, onde o portador de carga precisa receber energia térmica da rede para superar a diferença de energia entre o sítio ocupado e o sítio vizinho vazio (Bässler, 1993).

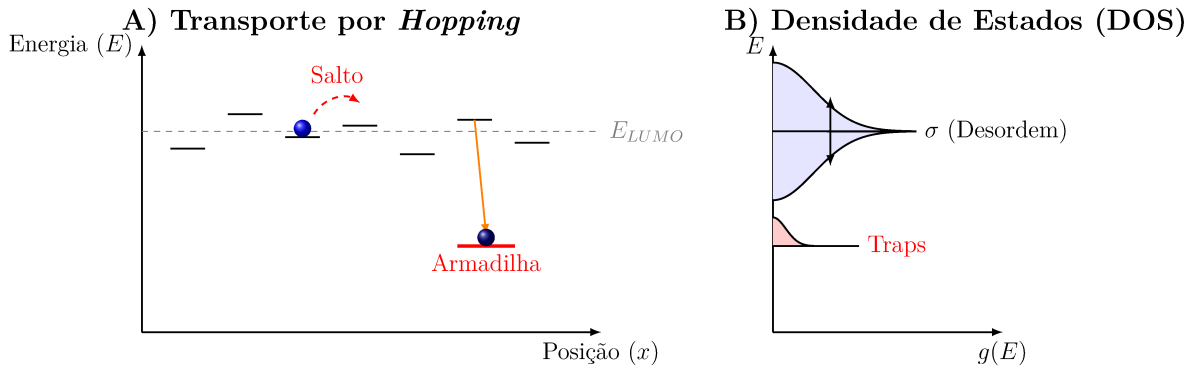


Figura 8 – Representação esquemática do transporte de carga em polímeros desordenados. A) No espaço real, a variação energética dos sítios obriga o portador a realizar saltos (*hopping*). B) Em termos de Densidade de Estados (DOS), o sistema é modelado por uma distribuição Gaussiana com estados de armadilha localizados profundamente no *gap*.

A mobilidade (μ) dos portadores é, portanto, fortemente dependente de dois fatores de desordem:

- **Desordem Energética (σ):** Variação nos níveis de energia dos orbitais HOMO/LUMO devido a diferenças no comprimento de conjugação e ambiente dielétrico local. É

modelada por uma distribuição Gaussiana de estados (Density of States - DOS) (Bässler, 1993).

- **Desordem Posicional (Σ):** Variação nas distâncias intermoleculares e na sobreposição dos orbitais π , que afeta a probabilidade de tunelamento (Bässler, 1993).

4.1.1 O Papel das Armadilhas (*Traps*)

A presença de defeitos químicos, impurezas ou extremidades de cadeia cria estados de energia localizados profundamente dentro do *bandgap*, denominados armadilhas ou *traps* (Sze *et al.*, 2021). Diferentemente dos estados de transporte (que participam do fluxo de corrente), as armadilhas capturam o portador e o retêm por um tempo significativo ($\tau_{release}$), muito maior que o tempo de trânsito típico. A existência de armadilhas afeta o dispositivo de duas formas principais (Bässler, 1993; Scher *et al.*, 1975):

1. **Redução da Mobilidade Efetiva:** O portador passa grande parte do tempo "preso", reduzindo a velocidade média de deriva e, conseqüentemente, a corrente elétrica.
2. **Efeitos de Memória e Histerese:** O preenchimento e esvaziamento lento das armadilhas podem causar respostas temporais lentas e histerese nas curvas $I \times V$.

No contexto de fotodetectores, a interação da luz com estas armadilhas é crítica. A iluminação pode preencher armadilhas (aumentando a corrente por liberar portadores) ou, em casos específicos como o observado neste trabalho, ativar centros de recombinação que levam à **Fotocondutividade Negativa (NPC)** (Zanatta, 2021).

4.1.2 Fotocondutividade Negativa (NPC)

Embora a resposta padrão de semicondutores à iluminação seja o aumento da condutividade (Fotocondutividade Positiva - PPC), decorrente da geração de pares elétron-buraco, certos sistemas desordenados exibem o fenômeno anômalo de **Fotocondutividade Negativa (NPC)** (Sze *et al.*, 2021). Neste regime, observa-se uma diminuição da corrente elétrica (aumento da resistência) sob iluminação em comparação ao estado de escuro ($\sigma_{luz} < \sigma_{escuro}$) (Rose, 1963).

O princípio de funcionamento baseia-se no efeito fotocondutivo intrínseco: a absorção de fótons com energia $h\nu \geq E_g$ gera pares elétron-buraco (éxcitons) que, sob a ação de um campo elétrico externo, dissociam-se em portadores livres, aumentando a condutividade do material (Sze *et al.*, 2021). A variação da condutividade ($\Delta\sigma$) resulta em uma fotocorrente (I_{ph}) dada por (Rose, 1963):

$$I_{ph} = q\eta G \frac{P_{opt}}{h\nu} \quad (2.4)$$

onde q é a carga elementar, η é a eficiência quântica externa (número de portadores gerados por fóton incidente), P_{opt} é a potência óptica incidente e $h\nu$ a energia do fóton.

Um parâmetro crítico para o desempenho de fotoresistores é o **Ganho Fotocondutivo** (G). Diferentemente de fotodiodos ideais (onde $G \leq 1$), fotoresistores podem apresentar ganho $G \gg 1$. O ganho é definido como a razão entre o tempo de vida do portador (τ_{life}) antes da recombinação e o tempo de trânsito (τ_{tr}) necessário para percorrer a distância entre os eletrodos (L) (Rose, 1963; Sze *et al.*, 2021):

$$G = \frac{\tau_{life}}{\tau_{tr}} = \frac{\tau_{life}\mu V}{L^2} \quad (2.5)$$

na qual μ é a mobilidade do portador e V é a tensão aplicada. Fisicamente, se $\tau_{life} \gg \tau_{tr}$, um único fóton absorvido pode resultar na injeção e coleta de múltiplos elétrons pelo circuito externo para manter a neutralidade de carga, conferindo alta sensibilidade ao dispositivo (Sze *et al.*, 2021).

5 Interfaces e Contatos Elétricos: Adesivos Condutores

A integridade do sinal elétrico em dispositivos optoeletrônicos depende criticamente da qualidade das interfaces entre o filme semicondutor, o eletrodo metálico e o circuito externo de medição. A resistência total medida (R_{total}) em um experimento de dois terminais é a soma da resistência do dispositivo (R_{dev}) e das resistências de contato (R_c) (Schroder, 2006):

$$R_{total} = R_{dev} + 2R_c + R_{fios} \quad (2.6)$$

Para garantir que as propriedades intrínsecas do polímero sejam sondadas, é fundamental que $R_c \ll R_{dev}$ e que o contato apresente comportamento ôhmico (linear), evitando a formação de barreiras de potencial parasitas que distorceriam as curvas $I \times V$, conforme ilustrado na Figura 9. Para conectar os eletrodos finos (filmes de nm de espessura) aos fios macroscópicos, utilizam-se adesivos condutores (ECAs - *Electrically Conductive Adhesives*) (Li, Y. *et al.*, 2008).

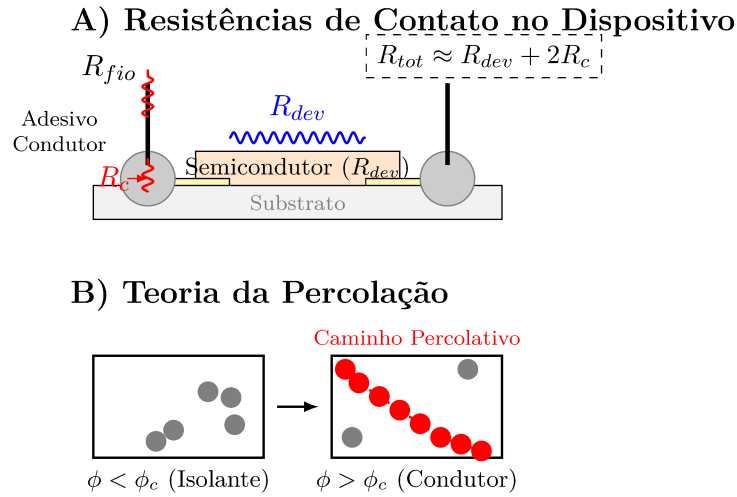


Figura 9 – Fundamentos dos contatos elétricos com adesivos condutores. A) Esquema das resistências parasitas em um dispositivo: R_c representa a interface crítica entre o adesivo e o filme fino. B) Ilustração da Teoria da Percolação.

Geometria Planar (Fotoresistor)

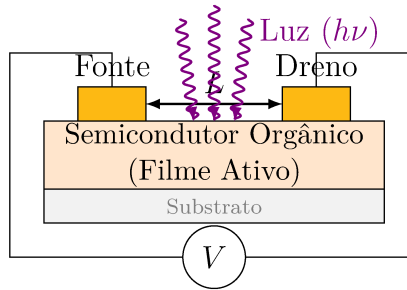


Figura 10 – Princípios do Fotoresistor. Configuração planar com eletrodos interdigitados, onde a redução de L aumenta drasticamente o ganho.

5.1 Física da Condução em Compósitos (Teoria da Percolação)

O adesivo condutor, como a cola de grafeno, é um compósito formado por uma matriz polimérica isolante (o veículo ou ligante) preenchida com partículas condutoras (carga).

O comportamento elétrico desses materiais é descrito pela Teoria da Percolação. A condutividade (σ) depende da fração volumétrica (ϕ) da carga condutora. Para baixas concentrações, o material é isolante. À medida que ϕ aumenta, atinge-se um limiar de percolação (ϕ_c), onde as partículas formam o primeiro caminho contínuo de condução através da matriz. Acima deste limiar, a condutividade segue a lei de potência (Kirkpatrick, 1973; Stauffer *et al.*, 1994):

$$\sigma \propto (\phi - \phi_c)^t \quad (2.7)$$

onde t é o expoente crítico que depende da dimensionalidade do sistema. O transporte de carga nesses compósitos ocorre por uma combinação de contato metálico direto entre

as partículas e tunelamento quântico através das finas barreiras de polímero isolante que separam partículas adjacentes (Kirkpatrick, 1973).

6 Materiais e Caracterização Morfológica

6.1 Engenharia Molecular: Copolímeros Doador-Aceitador (D-A)

Os materiais ativos utilizados neste trabalho, denominados LaPPS80 e LaPPS81, pertencem à classe dos copolímeros conjugados com arquitetura Doador-Aceitador (D-A). Esta estratégia de engenharia molecular consiste na alternância de unidades ricas em elétrons (doadoras) e deficientes em elétrons (aceitadoras) ao longo da cadeia polimérica. A interação eletrônica entre essas unidades promove uma hibridização dos orbitais moleculares, resultando na elevação do nível HOMO (proveniente do doador) e no rebaixamento do nível LUMO (proveniente do aceitador), o que reduz efetivamente o *bandgap* óptico e estende a absorção para a região do visível, como esquematizado na Figura 11 (Cassemiro *et al.*, 2025).

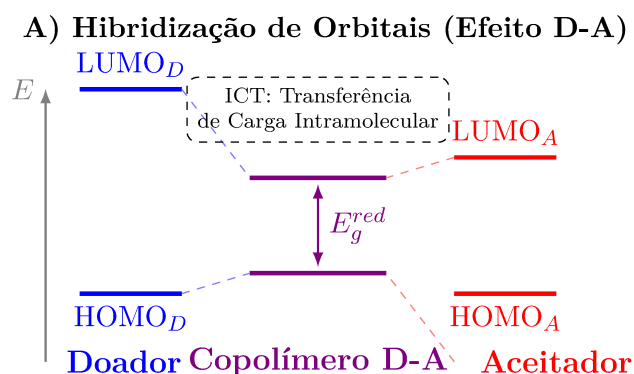


Figura 11 – Design molecular dos copolímeros Doador-Aceitador

- . A) Diagrama de níveis de energia ilustrando a redução do *bandgap* (E_g^{red}) através da hibridização do HOMO do doador com o LUMO do aceitador.

6.1.1 Unidades Doadoras: Carbazol e Indolocarbazol

As unidades doadoras selecionadas fornecem a estabilidade química e as propriedades de transporte de buracos:

- **Carbazol (LaPPS80):** Um heterociclo aromático tricíclico contendo nitrogênio (Figura 12). É amplamente utilizado devido à sua alta estabilidade térmica e fotoquímica, além de seu baixo potencial de oxidação, o que facilita a injeção de buracos (formação de radicais cátions estáveis) (Blouin *et al.*, 2008).

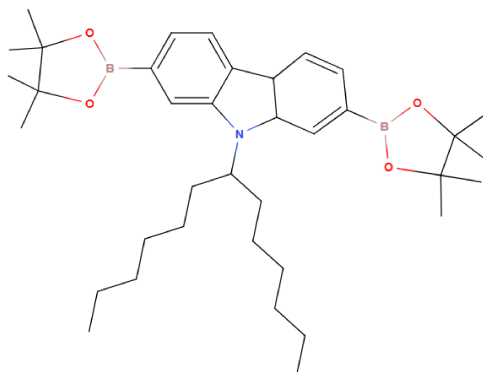


Figura 12 – Estrutura do Carbazol

- **Indolocarbazol (LaPPS81):** Uma estrutura fundida pentacíclica mais rígida e planar que o carbazol simples (Figura 13). Essa planaridade estendida favorece o empacotamento π - π^* intercadeias no estado sólido, aumentando a mobilidade dos portadores de carga e a delocalização eletrônica, o que se reflete em um *red-shift* nos espectros de absorção (Boudreault *et al.*, 2007).

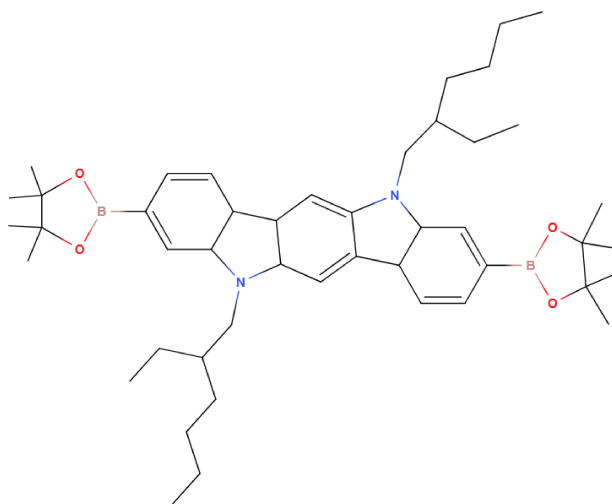


Figura 13 – Estrutura do Carbazol Condensado (Indolocarbazol)

6.1.2 Unidade Aceitadora: *s*-Tetrazina

A *s*-tetrazina atua como a unidade aceitadora forte no esqueleto polimérico (Figura 14). Sendo um anel de seis membros com quatro átomos de nitrogênio (altamente eletro-negativos), ela possui um LUMO de baixa energia e elevada afinidade eletrônica. Sua incorporação induz um forte caráter de Transferência de Carga Intramolecular (ICT) ao longo da cadeia, fundamental para modular o *gap* eletrônico e facilitar a dissociação de éxcitons (Li, Z. *et al.*, 2010).

Na estrutura apresentada na Figura 14, o efeito ICT pode ser visualizado pelo arranjo Doador- Aceitador-Doador (D-A-D). O anel central de *s*-tetrazina atua como a forte unidade (A), puxando a densidade eletrônica devido à alta eletronegatividade de seus átomos de nitrogênio. Simultaneamente, os anéis de tiofeno adjacentes atuam como unidades doadoras (D), sendo ricos em elétrons. Através do sistema π -conjugado, ocorre a transferência da densidade eletrônica dos tiofenos para a tetrazina. Essa separação espacial das funções de onda do HOMO (mais localizado nos doadores) e do LUMO (mais localizado no aceitador) é o que diminui o bandgap óptico e facilita a separação de cargas (dissociação do éxciton), característica vital para a aplicação do material em fotodetectores.

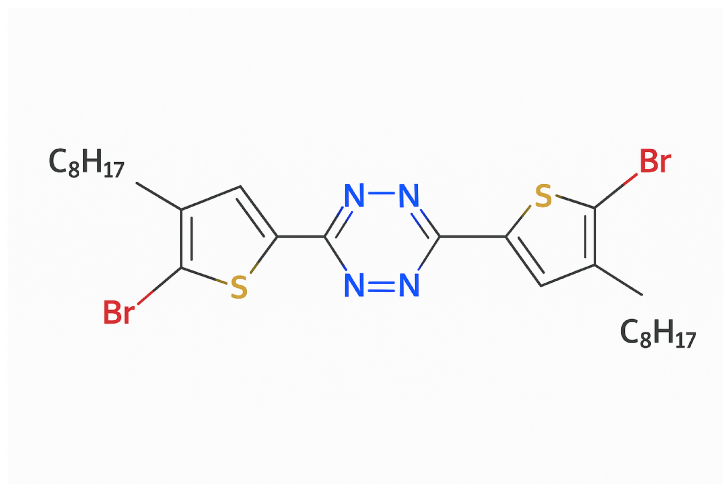


Figura 14 – Estrutura da Tetrazina

6.1.3 Funcionalização Lateral

Para garantir a processabilidade em solução, cadeias laterais alquílicas (como grupos tridecnil e etil-hexil) foram inseridas nos átomos de nitrogênio das unidades doadoras. Além de promover a solubilidade em solventes orgânicos comuns (clorofórmio), essas ramificações influenciam o arranjo supramolecular no filme sólido, podendo inibir a agregação excessiva ou induzir alinhamento preferencial, impactando diretamente a morfologia e o desempenho do dispositivo (Peng *et al.*, 2019).

6.2 Caracterização Morfológica e Dimensional

A análise morfológica e a determinação precisa das dimensões dos dispositivos são fundamentais para a correta interpretação dos dados elétricos. Para tal, empregam-se duas técnicas complementares: a microscopia eletrônica e a interferometria óptica.

6.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica de caracterização estrutural e morfológica de alta resolução. O equipamento utiliza um feixe de elétrons de alta energia, gerado por uma fonte emissora e focado por um conjunto de lentes eletromagnéticas, para varrer a superfície da amostra ponto a ponto. Quando o feixe de elétrons primários atinge a amostra, ele penetra no material formando um "volume de interação". A interação (elástica e inelástica) entre o feixe incidente e os átomos do material gera diversos sinais que podem ser captados por detectores específicos. Para a formação de imagens, os dois sinais mais importantes são:

Elétrons Secundários (SE - Secondary Electrons): São gerados por espalhamento inelástico e possuem baixa energia cinética. Por terem baixa energia, apenas os elétrons secundários gerados muito próximos à superfície da amostra conseguem escapar e ser detectados. Consequentemente, este sinal é altamente sensível à topografia, fornecendo imagens com excelente resolução tridimensional da morfologia da superfície. Elétrons Retroespalhados (BSE - Backscattered Electrons): São elétrons do feixe primário que sofreram espalhamento elástico com os núcleos dos átomos da amostra, retornando com alta energia. A intensidade desse sinal é proporcional ao número atômico (Z) da região analisada, fornecendo um contraste composicional na imagem (elementos mais pesados aparecem mais claros).

6.2.2 Interferometria Óptica

Para a determinação da espessura dos eletrodos interdigitados (parâmetro crítico para o cálculo da resistividade), utiliza-se a interferometria óptica de perfilometria, conforme esquematizado na Figura 15. Esta técnica não destrutiva baseia-se na interferência entre um feixe de luz refletido pela superfície da amostra e um feixe de referência refletido por um espelho interno no microscópio (Hariharan, 2003).

A análise das franjas de interferência geradas pela diferença de caminho óptico permite reconstruir o perfil topográfico 3D da superfície com resolução vertical nanométrica (sub-nanômetro), possibilitando medir degraus entre o eletrodos interdigitados e o substrato sem a necessidade de contato físico mecânico que poderia danificar a camada ativa (Hariharan, 2003).

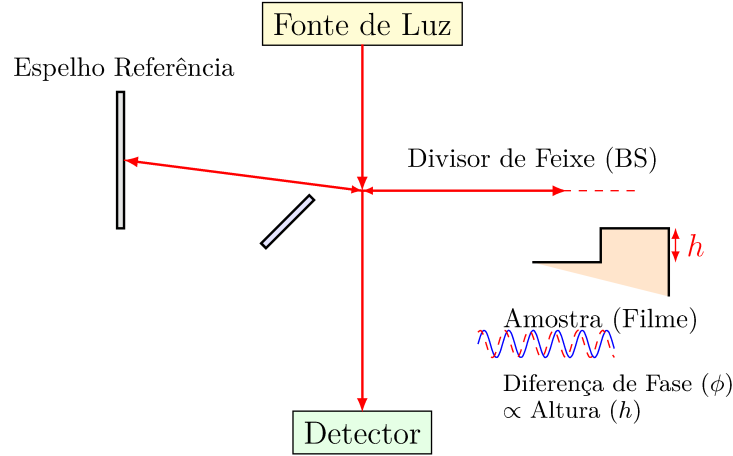


Figura 15 – Princípio de funcionamento da interferometria óptica (Configuração de Michelson). O feixe de luz é dividido em dois caminhos ópticos: um braço de referência e um braço de medição. A recombinação dos feixes gera padrões de interferência que permitem a determinação precisa da espessura (Hariharan, 2003).

6.2.3 Espectroscopia de Impedância Elétrica

A impedância elétrica é uma grandeza fundamental para entender o comportamento dinâmico de materiais e dispositivos quando submetidos a um estímulo de tensão alternada. Enquanto a resistência, definida em regime CC, mede apenas a oposição do material à passagem de corrente contínua, a impedância generaliza esse conceito para o regime AC, no qual os efeitos dependentes do tempo — como armazenamento de carga, polarização dielétrica e processos de relaxação — tornam-se relevantes. Assim, a impedância não é um escalar, mas uma grandeza complexa, definida como (Macdonald, 1987) (Alexander *et al.*, 2017)

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = Z'(\omega) + jZ''(\omega), \quad (2.8)$$

onde $Z'(\omega)$ é a parte real (resistiva) e $Z''(\omega)$ a parte imaginária (reativa). Essa representação complexa é crucial, pois permite decompor a resposta do sistema em contribuições associadas a diferentes mecanismos físicos.

No contexto de materiais semicondutores e dispositivos optoeletrônicos, a impedância fornece informações que não são acessíveis por técnicas DC tradicionais. Em baixas frequências, a resposta elétrica está dominada por processos mais lentos, como migração de cargas, recombinação profunda, efeitos interfaciais ou a formação de barreiras Schottky (Sze *et al.*, 2021). Já em altas frequências, apenas processos rápidos conseguem acompanhar a variação da tensão aplicada, refletindo mecanismos intrínsecos como transporte eletrônico, condutividade de volume e polarização dielétrica. Dessa forma, a varredura da impedância ao longo de um intervalo de frequências permite mapear fenômenos que ocorrem em diferentes escalas temporais, cada um com sua assinatura específica no diagrama de

Nyquist ou nos espectros $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ (Barsoukov *et al.*, 2005) (Alexander *et al.*, 2017) (Bisquert, 2003).

Fisicamente, a impedância reativa (Z'') está associada à capacidade do sistema de armazenar energia, seja na forma de campo elétrico (capacitância), seja na forma de campo magnético (indutância). Em materiais semicondutores, o termo capacitivo é geralmente mais relevante, decorrente da presença de regiões de acumulação e depleção, estados de interface, dipolos moleculares e outros mecanismos de polarização. Já a parte resistiva (Z') descreve a dissipação de energia, relacionada ao fluxo de portadores livres, à resistência série do material e às perdas associadas a processos de recombinação não radiativa (Macdonald, 1987).

A Espectroscopia de Impedância (EI) se aproveita justamente dessa sensibilidade da impedância a diferentes mecanismos para separar contribuições físicas complexas, modelando o dispositivo por meio de circuitos equivalentes compostos por resistores, capacitores e elementos não ideais, como o *Constant Phase Element* (CPE). Essa abordagem, sistematizada por Barsoukov e Macdonald (Barsoukov *et al.*, 2005), permite interpretar a resposta elétrica de materiais a partir de parâmetros físicos extraídos do ajuste experimental, tais como resistência de carga, capacitância de junção, tempos de relaxação, difusão iônica e processos interfaciais. Assim, a impedância não apenas quantifica a oposição ao fluxo de corrente AC, mas serve como uma ferramenta poderosa para investigar a dinâmica interna de semicondutores e dispositivos optoeletrônicos, fornecendo uma visão temporalmente resolvida das interações entre portadores, interfaces e estrutura eletrônica. (Barsoukov *et al.*, 2005).

3 METODOLOGIA

1 Materiais e Métodos

1.1 Origem e Síntese dos Materiais

Os monômeros e polímeros utilizados neste trabalho foram sintetizados, caracterizados e gentilmente cedidos pelo **Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa (LaPPS)**, vinculado à Universidade Federal do Paraná (UFPR). A seguir, descrevem-se os procedimentos experimentais e as rotas sintéticas adotadas pelo grupo colaborador para a obtenção dos materiais fornecidos.

1.1.1 Síntese do Polímero (LaPPS80 - derivado de Carbazol + Tetrazina)

A síntese do LaPPS80 foi realizada via reação de acoplamento Suzuki. Os monômeros 3,6-bis(5-bromo-4-octiltiofen-2-il)-1,2,4,5-tetrazina (0,32 mmol) e 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9-(heptadecan-9-il)-9H-carbazol (0,32 mmol) foram dissolvidos em tolueno (34 mL) e solução aquosa de K_2CO_3 (2 M, 12 mL). O catalisador $Pd(PPh_3)_4$ (20 mg) foi adicionado e a mistura foi mantida sob agitação a 100°C por 72 h.

O polímero foi purificado via extração Soxhlet (metanol/acetona), resultando no LaPPS80 como um sólido laranja (Rendimento: 63%). A rota sintética realizada pelos colaboradores é apresentada na Figura 16.

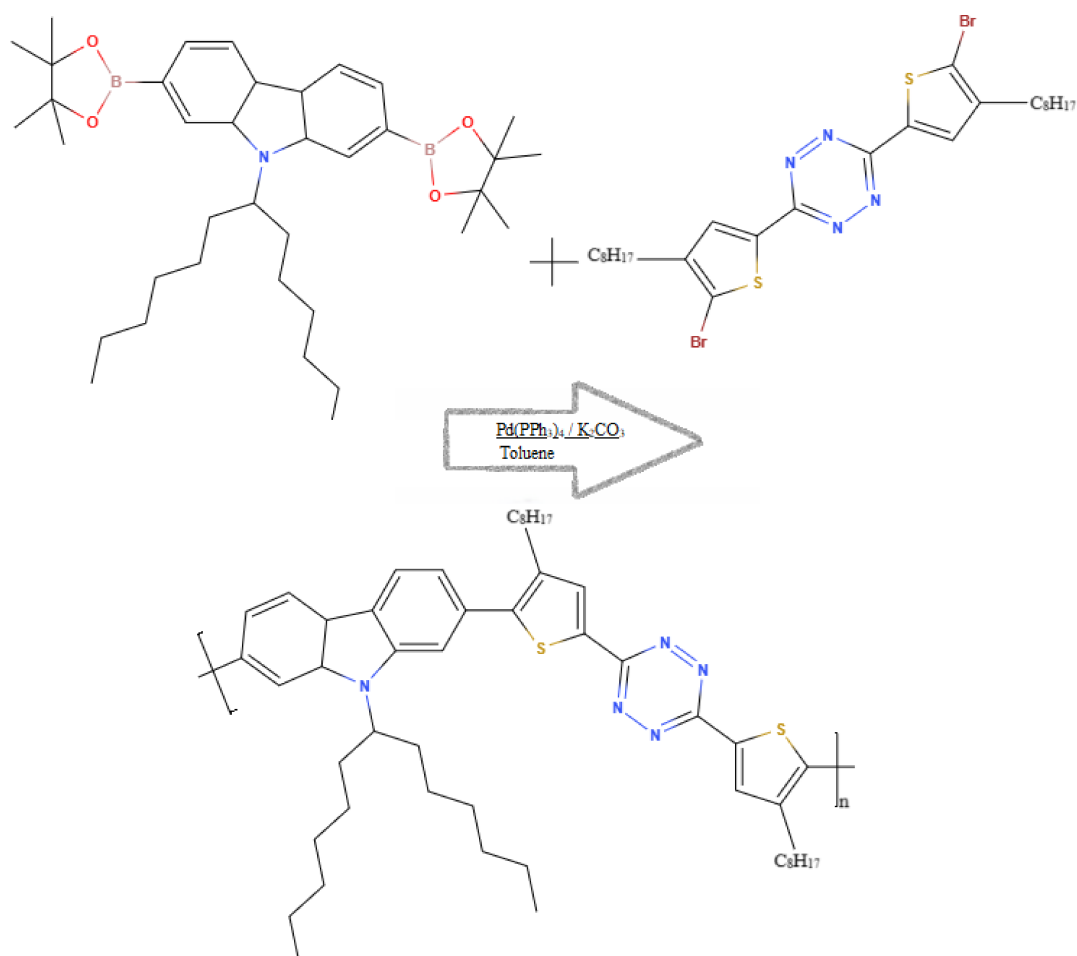


Figura 16 – Rota sintética para a obtenção do polímero LaPPS80.

O LaPPS80 - (Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa, 2023) é um polímero conjugado sintetizado a partir dos monômeros de carbazol (Figura 12) e de tetrazina (Figura 14) via reação de acoplamento Suzuki-Miyaura. As informações de síntese foram disponibilizadas pelo Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa e estão detalhadas na referência (Cassemiro *et al.*, 2025). A Figura 16 ilustra a estrutura química do LaPPS80.

1.1.2 Síntese do Polímero (LaPPS81 - derivado de Carbazol Condensado + Tetrazina)

O copolímero poli(5,11-bis(2-etilhexil)-5,11-dihidroindolo[3,2-b]carbazol-alt-3,6-bis(4-octiltiofen-2-il)-1,2,4,5-tetrazina), denominado LaPPS81, foi sintetizado seguindo um protocolo de acoplamento Suzuki similar ao anterior.

A síntese procedeu-se em um balão de fundo redondo, onde foram adicionados 3,6-bis(5-bromo-4-octiltiofen-2-il)-1,2,4,5-tetrazina (199 mg, 0,32 mmol), 5,11-bis(2-etilhexil)-3,9-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5,11-dihidroindolo[3,2-b]carbazol (231 mg, 0,32 mmol) e carbonato de potássio (3,32 g, 23,98 mmol) sob atmosfera de argônio. Tolueno (34 mL) e água destilada (12 mL) foram adicionados após ciclos de desgaseificação. O

catalisador tetraquis(trifenilfosfina)paládio(0) (20 mg, 0,017 mmol) dissolvido em tolueno (2 mL) foi adicionado gota a gota. A mistura foi mantida em refluxo por 72 h.

Após resfriamento, a fase orgânica foi extraída e lavada com água. A camada orgânica concentrada foi precipitada em uma mistura de metanol/ CHCl_3 . O polímero bruto foi submetido à extração Soxhlet com metanol e acetona para a remoção de oligômeros e impurezas. O L81 foi obtido como um sólido vermelho intenso (150 mg, Rendimento: 50%). A rota de síntese é ilustrada na Figura 17.

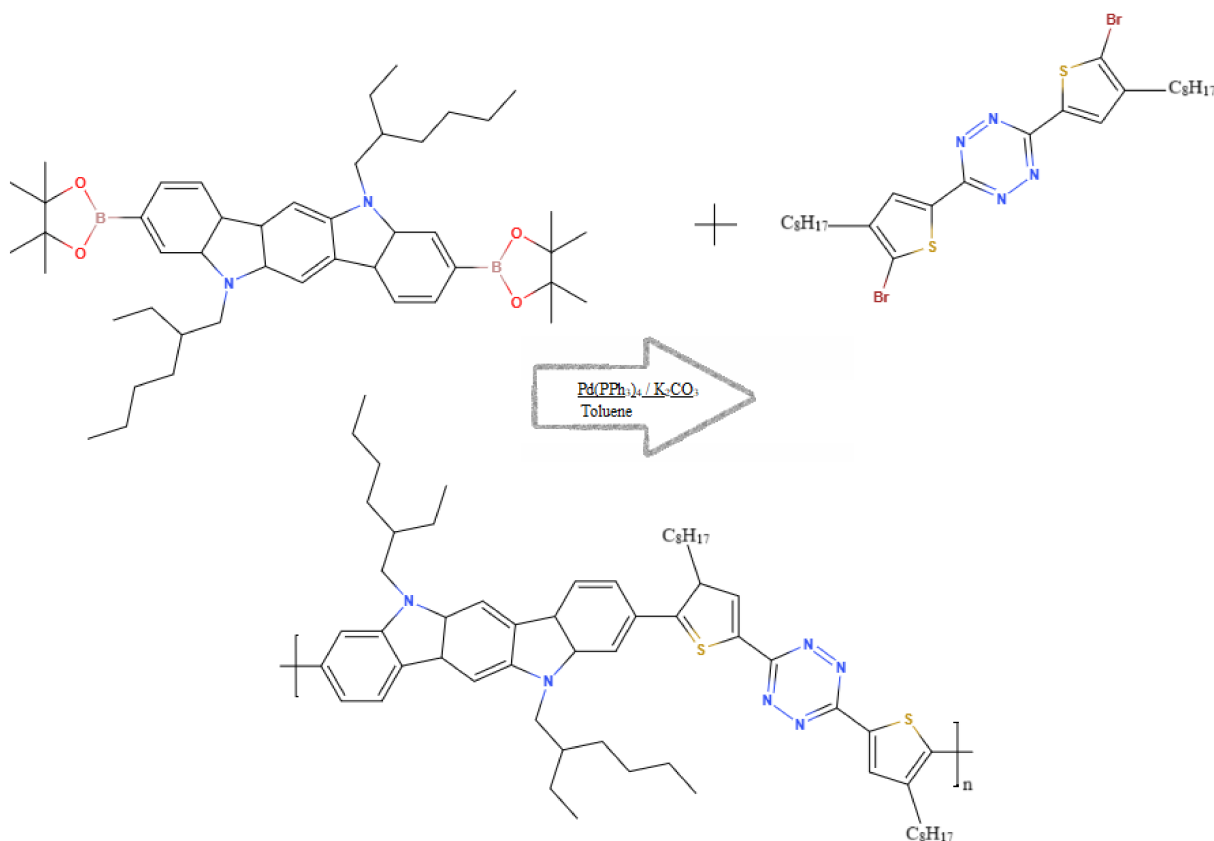


Figura 17 – Rota sintética para a obtenção do polímero LaPPS81.

O LaPPS81 (Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa, 2023; Cassemiro *et al.*, 2025) é um polímero conjugado formado pelos monômeros de carbazol condensado (Figura 13) e de tetrazina (Figura 14), utilizando também a reação de acoplamento Suzuki-Miyaura. A Figura 17 ilustra a estrutura química do LaPPS81.

1.2 Preparação das Soluções dos Monômeros e Polímeros

Foram preparadas soluções em três concentrações iniciais (10^{-4} mol/L, 10^{-5} mol/L e 10^{-6} mol/L) para os três monômeros e os dois polímeros.

Para a **Tetrazina** (massa molar de 628,53 g/mol), dissolveram-se aproximadamente 0,00063 g do soluto em 10 mL de clorofórmio (CHCl_3 , PM: 119,38 g/mol), grau P.A.

Para o **Carbazol** (massa molar de 601,47 g/mol), foram dissolvidos cerca de 0,00060 g do soluto em 10 mL do mesmo solvente.

Para o **Carbazol Condensado** (massa molar de 732,70 g/mol), dissolveram-se aproximadamente 0,00072 g em 10 mL de clorofórmio. De modo análogo, os polímeros LaPPS80 e LaPPS81, com massas molares de 817,52 g/mol e 963,47 g/mol, respectivamente, tiveram suas soluções preparadas nas mesmas concentrações (10^{-4} mol/L, 10^{-5} mol/L e 10^{-6} mol/L) utilizando clorofórmio como solvente para a análise espectral.

1.3 Preparação e Deposição dos Filmes Finos

A deposição da camada ativa (LaPPS80 ou LaPPS81) foi realizada utilizando soluções em clorofórmio. O procedimento foi conduzido sob atmosfera inerte de nitrogênio, com umidade controlada ($\approx 20\%$), para evitar defeitos superficiais decorrentes da evaporação rápida do solvente ou da interação com a umidade atmosférica. O ciclo de deposição consistiu em duas etapas: (i) 1000 rpm por 18 s e (ii) 1400 rpm por 18 s, resultando em filmes homogêneos.

Sistema de Atmosfera Controlada Adaptado: Para viabilizar a deposição em ambiente inerte, foi desenvolvido um sistema de baixo custo (Figura 18), consistindo em uma câmara plástica transparente acoplada a um *trap* de nitrogênio líquido. A *spin-coater* (Figura 19) foi posicionada no interior desta câmara. O nitrogênio líquido atua removendo o vapor d'água e o oxigênio, mantendo a umidade relativa em torno de 20%, monitorada por um termo-higrômetro digital. Esta adaptação mostrou-se essencial para o processamento dos polímeros hidrofóbicos, prevenindo a degradação e garantindo a adesão dos filmes.



Figura 18 – Câmara de atmosfera controlada (*glove-box* adaptada) contendo a *spin-coater*.



Figura 19 – Equipamento de *spin-coating* utilizado para deposição dos filmes finos.

1.4 Confecção dos Contatos Elétricos

Os contatos elétricos externos foram feitos utilizando fio de aço inox 304L polido brilhante, diâmetro de aproximadamente 0,20mm trançados.

Para fixá-los aos eletrodos:

Compósito Condutor à base de Grafeno: Como alternativa desenvolvida no laboratório, preparou-se um adesivo condutor misturando-se plumas de grafeno, (Figura 20), a um verniz polimérico transparente comercial. A formulação otimizada foi de aproximadamente 10% m/m de grafeno (0,006 g de grafeno para 0,06 g de verniz). A mistura foi homogeneizada manualmente até atingir viscosidade aparentemente uniforme, sendo aplicada sobre as trilhas metálicas.

Após a secagem do material condutor, aplicou-se uma camada de resina epóxi (Araldite) sobre as junções evitar o desprendimento dos fios duranteo manuseio.

1.5 Fabricação de Fotorresistores Interdigitados

Visando explorar essa propriedade de forma mais eficiente, adotou-se uma arquitetura planar de fotorresistor.

Foram utilizados substratos fabricados contendo eletrodos de óxido de estanho dopado

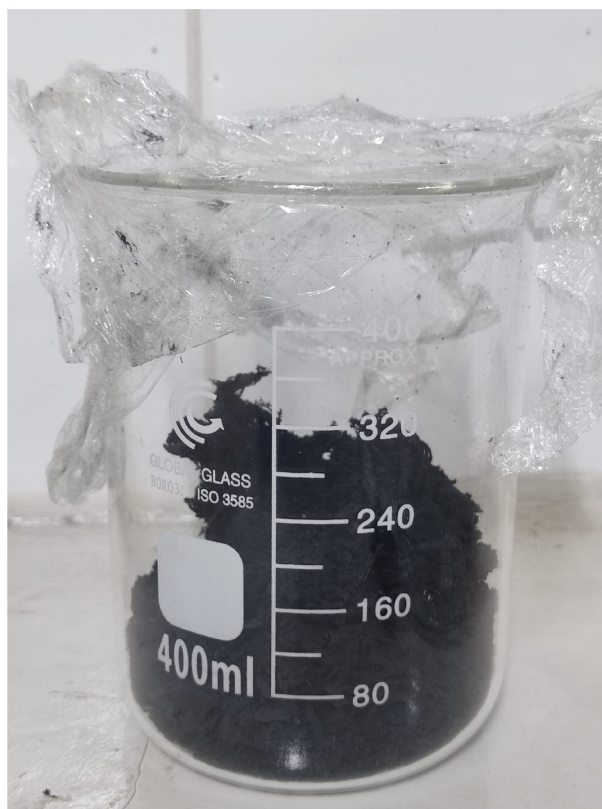


Figura 20 – Detalhe do contato elétrico confeccionado com o compósito condutor à base de grafeno.

com flúor (FTO) interdigitados (Figura 21). A geometria em "pentes" intercalados maximiza a área de interface e reduz a distância de trânsito dos portadores de carga na camada ativa.

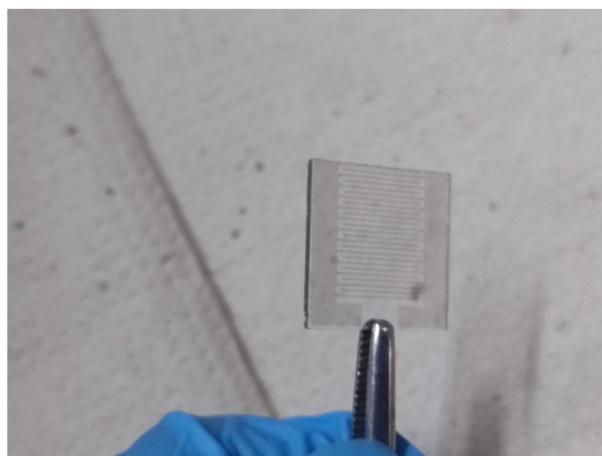


Figura 21 – Substrato com eletrodos interdigitados de FTO utilizado na confecção dos fotoresistores.

A camada polimérica (LaPPS80 ou LaPPS81) foi depositada por *spin-coating* (sob atmosfera de N_2) preenchendo o canal entre os eletrodos. A estrutura final resulta na

configuração:

Vidro/FTO (interdigitado) / LaPPS80 (ou LaPPS81) – *Figura 22*

Os contatos externos foram feitos nos terminais do FTO utilizando o adesivo condutor de grafeno e reforço de resina epóxi, conforme metodologia descrita anteriormente. Esta configuração permite a exposição direta do polímero à radiação incidente, aumentando a sensibilidade do dispositivo.

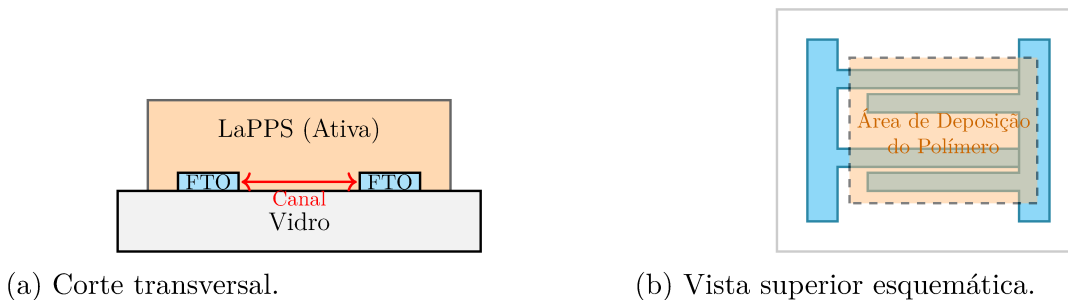


Figura 22 – Representação esquemática da arquitetura de fotoresistor interdigitado. (a) Vista em corte transversal, mostrando o polímero preenchendo o canal entre os eletrodos de FTO. (b) Vista superior simplificada, ilustrando a geometria de “pentes” intercalados que define a área ativa do dispositivo.

1.6 Caracterização Óptica

1.6.1 Espectroscopia de Absorção UV-Vis e Fotoluminescência (PL/PLE)

Os espectros de absorção óptica foram obtidos em um espectrofotômetro de feixe simples FEMTO 800xi, operando na faixa espectral de 190 a 1100 nm, com passo de 2 nm. As medidas foram realizadas utilizando cubetas de quartzo (com caminho ótico de 1cm) para as soluções e suportes para os filmes.

As medidas de fotoluminescência (PL) e de excitação de fotoluminescência (PLE) foram feitas em um arranjo experimental modular (Figura 23).

A fonte de excitação utilizada foi uma lâmpada de xenônio (ISS, modelo 11650) acoplada a um monocromador Newport (modelo 74125), permitindo a seleção de comprimentos de onda na região do UV-Vis. As curvas obtidas revelaram uma variação expressiva da condutividade sob incidência de luz, evidenciando o caráter fotocondutivo dos polímeros LaPPS80 e LaPPS81.

A detecção do sinal foi realizada por um espectrômetro de fibra óptica Ocean Optics (modelo USB4000), com faixa de operação entre 178 e 850 nm. Para as medidas em solução, o sistema de detecção foi posicionado em geometria de 90° em relação ao feixe de excitação, minimizando a interferência da luz espalhada (*scattering*) e da fonte de excitação no espectro de emissão.



(a)



(b)

Figura 23 – Arranjo experimental para caracterização óptica: (a) Espectrofotômetro de absorção UV-Vis FEMTO 800xi. (b) Fluorímetro Sistema modular para medidas de fotoluminescência (PL).

1.7 Caracterização Elétrica (IxV e IxT)

As medições elétricas dos dispositivos foram realizadas em vácuo, utilizando um criostato (CRYO Industries, Modelo: REF-396-/D22, S/N: 2987) acoplado a uma fonte-medidora (Keithley 2410-C SourceMeter) (Figura 24). O equipamento permite a aplicação controlada de tensão ou corrente com leitura simultânea da resposta elétrica.

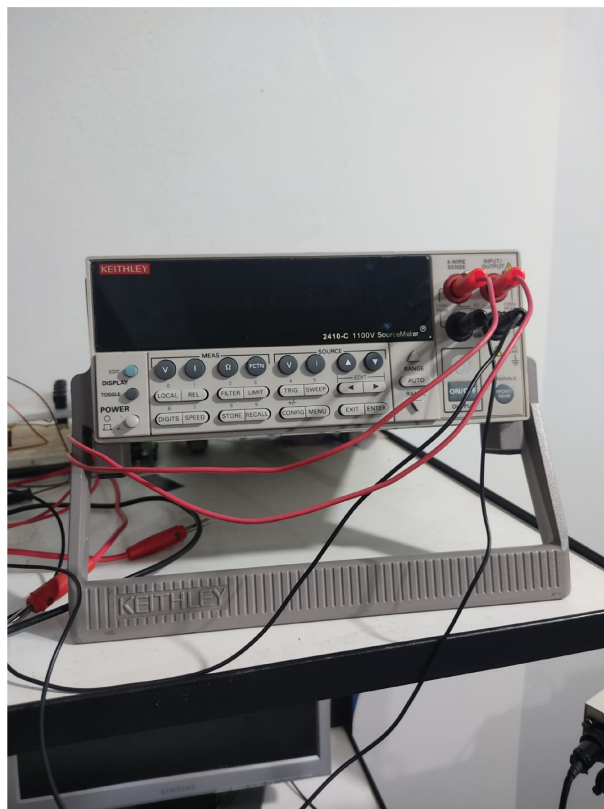


Figura 24 – Fonte de medida (SourceMeter) Keithley 2410-C utilizada na caracterização elétrica.

As medidas elétricas sob iluminação foram realizadas em um sistema experimental ilustrado na Figura 25. A fonte de excitação óptica consistiu em uma lâmpada posicionada frontalmente alinhado à amostra, com um polarizador linear inserido no caminho óptico para controle da polarização da luz incidente.

A amostra foi montada no dedo frio de um criostato mantido sob vácuo dinâmico. A caracterização elétrica foi realizada por uma unidade de medida e fonte (SMU) Keithley conectada aos terminais da amostra. Todo o sistema de medida foi controlado por um computador através de uma interface de comunicação (GPIB/USB), utilizando um software dedicado para o controle da varredura de tensão e aquisição automatizada dos dados de corrente.

Com base nessa resposta, o estudo foi direcionado para a arquitetura de fotoresistores com eletrodos interdigitados, mais adequada para a investigação da fotocondutividade. Nessa configuração, foram realizadas varreduras de tensão (curvas $I \times V$) e monitoramento da corrente em função do tempo (curvas $I \times t$).

Embora o equipamento permita operações em tensões elevadas, estabeleceu-se um limite máximo de 6 V para todas as medidas apresentadas nesta dissertação. Testes preliminares indicaram correntes próximas a 1 mA em 7 V; portanto, a limitação em 6 V foi adotada para garantir a integridade física dos filmes poliméricos e evitar a ruptura

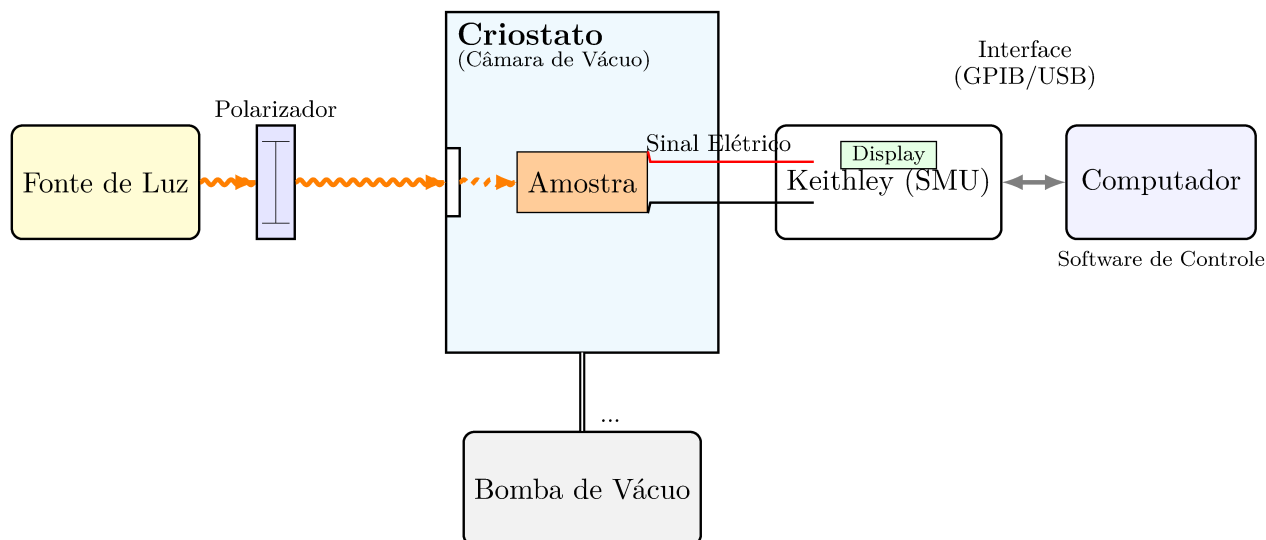


Figura 25 – Esquema do setup experimental para fotodetecção. O sistema óptico (fonte e polarizador) ilumina a amostra isolada no criostato sob vácuo. Um nanovoltímetro/fonte (Keithley) realiza as medidas elétricas, sendo controlado remotamente por um computador para aquisição e armazenamento dos dados.

dielétrica das amostras.

Os experimentos de estabilidade temporal e resposta dinâmica foram realizados alternando-se condições de escuro e iluminação (com diferentes intensidades e comprimentos de onda), permitindo a análise dos tempos de subida e decaimento da fotocorrente.

1.8 Espectroscopia de Impedância (EI)

As medidas de impedância foram realizadas em um potenciostato CompactStat (*Ivium Technologies*), ilustrado na Figura 26. O equipamento permite a execução de Espectroscopia de Impedância (EI) com controle preciso da frequência e amplitude do sinal senoidal aplicado.

A aquisição e o armazenamento dos dados foram feitos através do software IviumSoft. As análises dos diagramas de *Nyquist* e *Bode* obtidos permitem investigar os processos de transporte e recombinação de cargas nas interfaces e no volume do dispositivo.

As medidas de Espectroscopia de Impedância (EI) e Capacitância foram realizadas utilizando o arranjo experimental esquematizado na (Figura 27). A excitação óptica seguiu a mesma configuração dos ensaios de fotocorrente, composta por uma fonte luminosa e um polarizador linear alinhados frontalmente à janela do criostato.

O dispositivo foi mantido sob vácuo no interior do criostato para garantir estabilidade térmica e dielétrica. A aquisição dos dados foi realizada por um Potenciostato/Galvanostato [*Ivium Technologies*], conectado aos terminais da amostra. Este instrumento aplica um sinal de tensão alternada (AC) de pequena amplitude sobreposto a uma tensão contínua



Figura 26 – Potenciostato *CompactStat* utilizado para as medidas de impedância (EI).

(DC) e registra a resposta em corrente. Todo o controle dos parâmetros de frequência, amplitude e polarização, bem como o processamento dos diagramas de Nyquist e Bode, foi realizado através de um computador conectado ao potenciostato via interface digital.

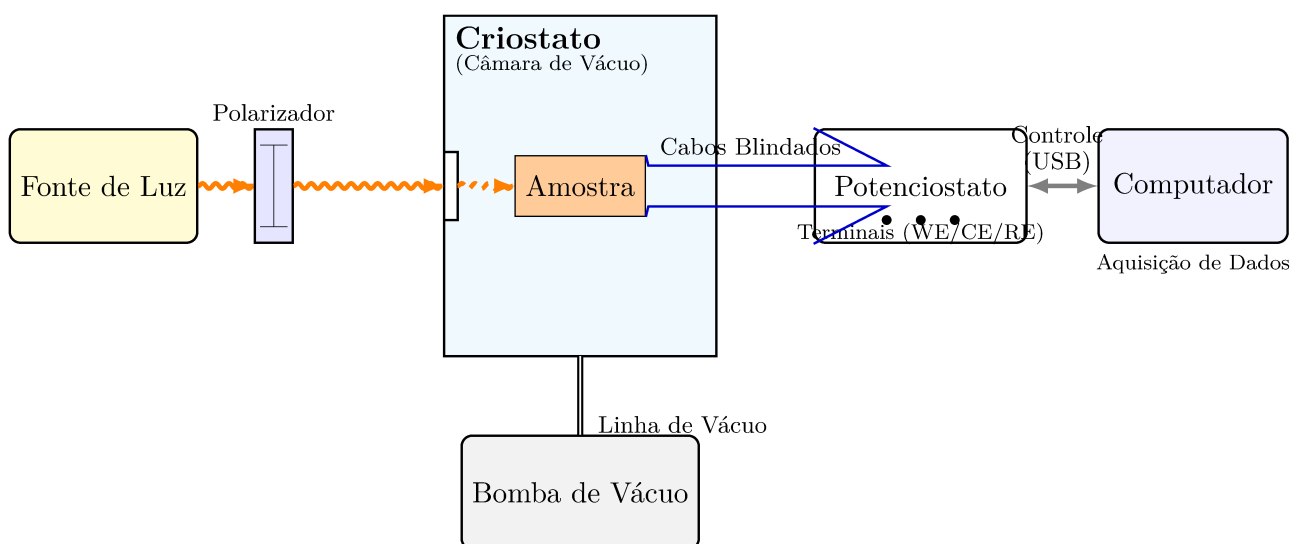


Figura 27 – Arranjo experimental para medidas de impedância. O dispositivo, montado em criostato sob vácuo, é iluminado frontalmente através de um polarizador. A caracterização elétrica (AC) é realizada por um Potenciostato interfaceado com um computador para controle dos parâmetros de frequência e tensão.

1.9 Caracterização Morfológica e Dimensional

A morfologia dos dispositivos e a espessura dos filmes foram analisadas para correlacionar os parâmetros estruturais com o desempenho elétrico.

1.9.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A geometria dos eletrodos interdigitados foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no RELAM (Rede de Laboratórios Multiusuários da UFU). As micrografias (Figura 28) permitiram determinar com precisão a distância entre os dígitos dos eletrodos (canal condutor), parâmetro fundamental para o cálculo da mobilidade e da condutividade do material.

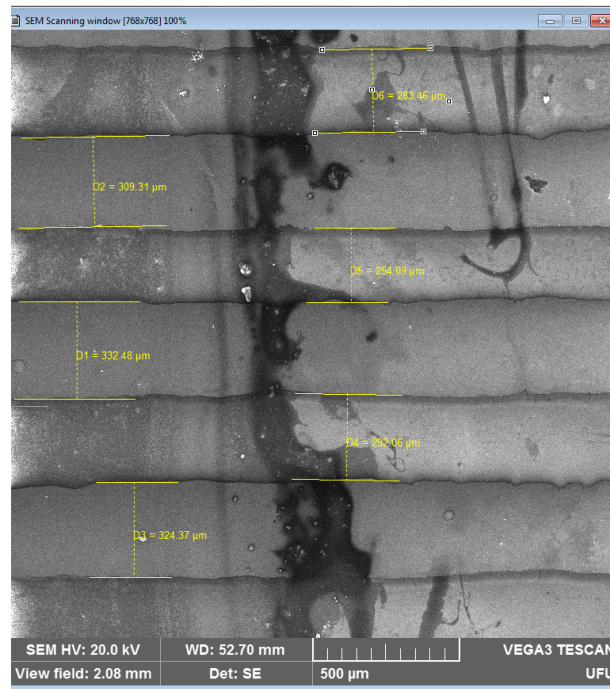


Figura 28 – Micrografia de MEV evidenciando a estrutura interdigitada dos eletrodos de FTO.

1.9.2 Interferometria Óptica

Complementarmente, utilizou-se a interferometria óptica (realizada no LTM - Laboratório de Tribologia e Materiais) para a determinação da espessura do FTO. Essa técnica não destrutiva permite obter o perfil topográfico da amostra com resolução nanométrica, medindo a diferença de altura entre o substrato e a camada polimérica depositada. A espessura do filme é um dado crítico para normalizar a densidade de corrente e compreender a absorção óptica no volume do material.

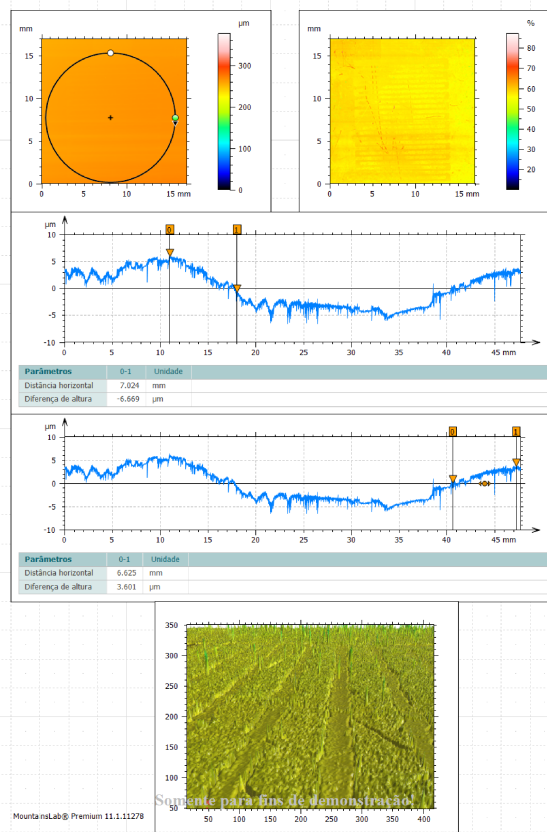


Figura 29 – Imagem de interferometria óptica mostrando o perfil topográfico do filme polimérico sobre o substrato.

A espessura da camada de FTO foi determinada por interferometria óptica de perfilometria, utilizando o método do degrau topográfico entre a região revestida e uma área onde o revestimento foi removido. Esse degrau é medido a partir da diferença entre a altura da superfície do FTO e a do substrato de vidro adjacente, permitindo uma determinação precisa e não destrutiva do filme. A análise do perfil, realizada no software MountainsLab, revelou uma espessura média dos eletrodos interdigitados de $(5,1 \pm 1,5) \mu\text{m}$. A incerteza relativamente alta observada nessa medição reflete a acentuada rugosidade superficial natural característica da película condutora.

2 Parâmetros de Desempenho de Fotodetectores

Para a caracterização elétrica e óptica dos dispositivos, é fundamental definir a fotocorrente (ΔI) como a diferença entre a corrente medida sob iluminação e a corrente de vazamento medida no escuro. Essa definição permite isolar a contribuição associada exclusivamente à resposta fotoelétrica do dispositivo. De acordo com (Zhang; Winkler *et al.*, 2024), a fotocorrente é dada por:

$$\Delta I = I_{\text{luz}} - I_{\text{escuro}}. \quad (3.1)$$

No entanto, para permitir uma comparação quantitativa direta entre experimentos realizados com diferentes fontes de excitação — caracterizadas por distintos comprimentos de onda e potências ópticas — faz-se necessária a normalização da fotocorrente pela potência óptica incidente (P). A grandeza resultante é denominada *responsividade elétrica* ($\mathcal{R}$), um parâmetro amplamente utilizado na caracterização de fotodetectores fotocondutivos e fotovoltaicos (Zou *et al.*, 2024b), sendo definida como:

$$\mathcal{R} = \frac{\Delta I}{P}. \quad (3.2)$$

A responsividade é expressa em unidades de A/W (ampère por watt) e permite avaliar diretamente a eficiência do dispositivo na conversão da potência óptica incidente em corrente elétrica. Essa normalização elimina a influência de variações na intensidade da fonte luminosa, isolando a resposta intrínseca do material e da arquitetura do dispositivo. A partir da responsividade, é possível determinar outro parâmetro fundamental: a Eficiência Quântica Externa (EQE).

2.1 Eficiência Quântica Externa (EQE)

A Eficiência Quântica Externa (EQE), frequentemente denotada por η_{ext} , é uma métrica fundamental que quantifica a eficiência de conversão fotoelétrica de um fotodetector em função do comprimento de onda da radiação incidente. Fisicamente, o EQE representa a razão entre o número de portadores de carga coletados nos eletrodos e o número de fótons incidentes sobre o dispositivo (Sze *et al.*, 2021; Zou *et al.*, 2024b):

$$EQE = \frac{N_{\text{el}}}{N_{\text{ph}}}, \quad (3.3)$$

tal que, N_{el} é a taxa de elétrons (ou lacunas) coletados por segundo e N_{ph} é a taxa de fótons incidentes por segundo.

Do ponto de vista experimental, o EQE pode ser diretamente relacionado à responsividade elétrica ($\mathcal{R}$) e à energia do fóton incidente. Considerando que a corrente fotogerada é dada por $I = N_{\text{el}} \cdot e$, onde e é a carga elementar, e que a potência óptica incidente é $P = N_{\text{ph}} \cdot h\nu$, sendo $h\nu$ a energia do fóton, a expressão do EQE pode ser reescrita como (Zou *et al.*, 2024b):

$$EQE = \frac{I/e}{P/h\nu} = \mathcal{R} \cdot \frac{h\nu}{e} = \mathcal{R} \cdot \frac{hc}{e\lambda}. \quad (3.4)$$

Nesta expressão, h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), c é a velocidade da luz no vácuo ($3,0 \times 10^8 \text{ m/s}$) e λ é o comprimento de onda da radiação incidente. Substituindo os valores das constantes físicas, obtém-se a relação simplificada, amplamente empregada na caracterização experimental de fotodetectores (Zou *et al.*, 2024b):

$$EQE(\%) = \mathcal{R} \left(\frac{A}{W} \right) \cdot \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \cdot 100. \quad (3.5)$$

Em fotodetectores convencionais, como fotodiodos ideais operando sem mecanismos de ganho interno, o valor máximo teórico da eficiência quântica externa é limitado a 100%, o que corresponde à coleta de um único elétron para cada fóton absorvido. Entretanto, em fotodetectores orgânicos do tipo fotomultiplicadores (*photomultiplication-type organic photodetectors*, PM-OPDs), valores de $EQE \gg 100\%$ têm sido amplamente reportados na literatura.

Esse comportamento é atribuído à presença de mecanismos de ganho interno, sendo o mais relevante a injeção de portadores assistida por armadilhas (*trap-assisted carrier injection* ou *trap-assisted tunneling*) sob polarização reversa. Nesse regime, portadores fotogerados ficam aprisionados em estados de armadilha localizados próximos à interface com o eletrodo, modificando o campo elétrico local e reduzindo a barreira de injeção. Como consequência, um único fóton incidente pode desencadear a injeção sucessiva de múltiplos portadores no circuito externo, resultando em ganho fotocondutivo e em valores de EQE muito superiores a 100% (Zhang; Liu *et al.*, 2018; Zhang; Wang *et al.*, 2015; Tang *et al.*, 2021; Li, W. *et al.*, 2023).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

1 Fotocaracterização dos Materiais

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos dos monômeros e dos polímeros LaPPS80 e LaPPS81, incluindo medidas ópticas em solução e em filme fino — absorção (ABS), fotoluminescência (PL) e excitação de fotoluminescência (PLE) — bem como a caracterização elétrica dos fotodetectores fabricados.

1.1 Fotocaracterização dos Monômeros Precursores

A análise individual das unidades doadoras (carbazol e carbazol condensado) e da unidade aceitadora (tetrazina) em solução permite identificar as contribuições espectrais de cada cromóforo isolado, auxiliando na interpretação das bandas de absorção e emissão observadas nos polímeros finais.

1.1.1 Carbazol (Unidade Doadora do LaPPS80)

O monômero de carbazol foi analisado em três concentrações distintas: 10^{-4} (C4), 10^{-5} (C5) e 10^{-6} (C6) mol·L⁻¹. O objetivo foi investigar a influência da concentração nas propriedades de absorção e fotoluminescência (PL), verificando possíveis efeitos de agregação em solução.

A Figura 30 apresenta o espectro de absorção do clorofórmio utilizado (CHCl₃). A escolha deste solvente deve-se à sua capacidade de dissolver compostos orgânicos, como tetrazinas e carbazois, além de sua transparência na região do UV-Vis, permitindo a análise espectral dos compostos dissolvidos.

1.1.2 Absorção Óptica

A Figura 31 apresenta os espectros de absorção UV-Vis.

- Na concentração 10^{-4} mol·L⁻¹ (C4), observa-se uma banda intensa centrada em ~ 310 nm, atribuída às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ localizadas no núcleo carbazólico isolado (Johnson, 1974), e uma segunda banda de menor intensidade em 360 nm.
- A concentração 10^{-5} mol·L⁻¹ (C5) apresenta uma banda definida em 370 nm.
- A solução mais diluída (C6) exibe apenas uma banda discreta na região de 310 nm.

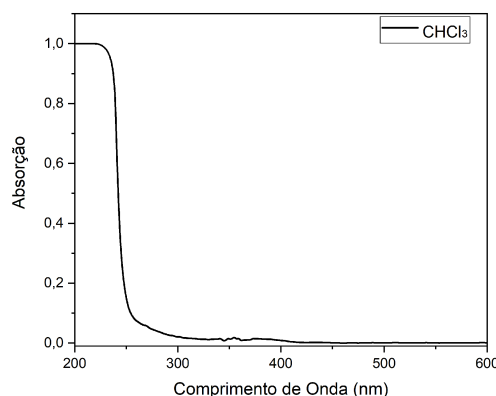


Figura 30 – Espectro de absorção do clorofórmio (CHCl₃) utilizado como solvente.

A saturação observada no extremo ultravioleta (< 280 nm) deve-se à absorção intrínseca do solvente (clorofórmio).

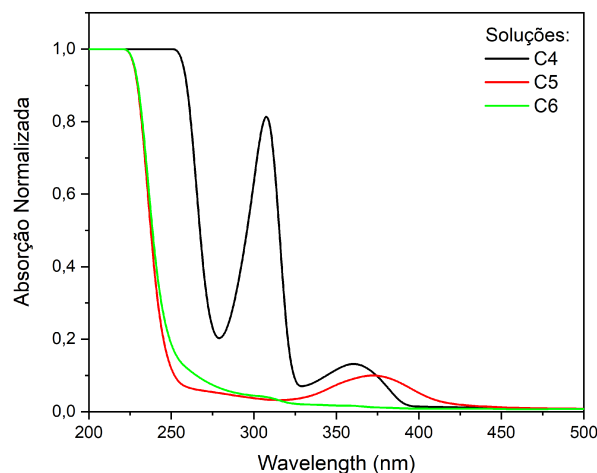


Figura 31 – Espectros de absorção UV-Vis do carbazol nas concentrações de 10^{-4} (C4), 10^{-5} (C5) e 10^{-6} (C6) mol·L⁻¹.

Também, ao elevar a concentração para 10^{-4} mol·L⁻¹ (curva C4), o aumento no número de moléculas no caminho óptico permite a observação de bandas de menor intensidade, não observadas nas concentrações mais diluídas devido ao baixo sinal, como a situada em aproximadamente 310 nm. Embora transições de baixa intensidade em sistemas orgânicos sejam frequentemente associadas a transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$, no carbazol o par de elétrons não ligantes do nitrogênio encontra-se deslocalizado no sistema aromático, em conformidade com a regra de Hückel. Assim, as bandas observadas são mais adequadamente atribuídas a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ de baixa probabilidade, frequentemente acompanhadas de estrutura vibrônica característica de sistemas rígidos, conforme relatado para derivados de carbazol (Wang *et al.*, 2011).

1.1.3 Fotoluminescência (PL) e Excitação (PLE)

Os espectros de PL normalizados (Figura 32), foram excitados nos máximos de absorção de seus respectivos espectros, revelam que a emissão ocorre nas mesmas regiões espectrais para todas as concentrações, com picos centrados em torno de 389 nm, 410 nm e um ombro em 435 nm. A forma de linha permanece inalterada, indicando que o ambiente eletrônico e as interações intermoleculares não sofrem modificações significativas com a diluição nestas faixas.

A emissão vibronicamente estruturada é típica de sistemas com elevada rigidez conformacional, como relatado por Wang *et al.* para derivados de carbazol (Wang *et al.*, 2011). A Figura 33 compara os espectros de Excitação de Fotoluminescência (PLE) com a absorção, demonstrando que os estados que absorvem a luz são os mesmos que relaxam radiativamente.

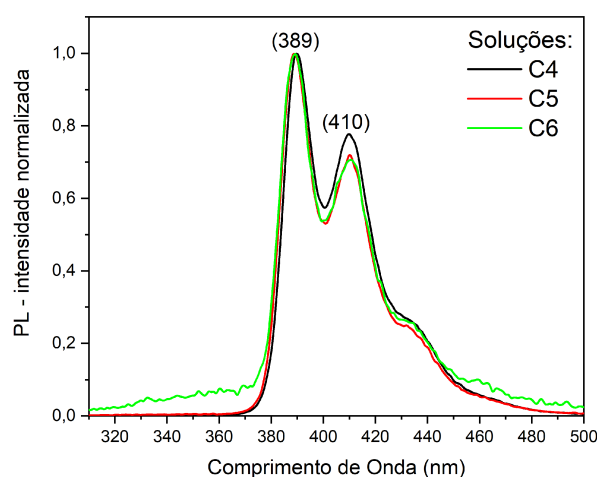


Figura 32 – Espectros de fotoluminescência (PL) do carbazol. A invariância da forma de linha com a concentração indica emissão de origem monomérica.

1.1.4 Carbazol Condensado (Unidade Doadora do LaPPS81)

O carbazol condensado (indolocarbazol) foi caracterizado nas mesmas concentrações (denominadas Cc4, Cc5 e Cc6). A fusão de dois núcleos de carbazol estende a conjugação π , alterando significativamente as propriedades ópticas.

1.1.5 Absorção Óptica

O espectro de absorção (Figura 34) mostra um deslocamento para comprimentos de onda maiores (*red-shift*) em comparação ao carbazol simples. Isso é consistente com a redução

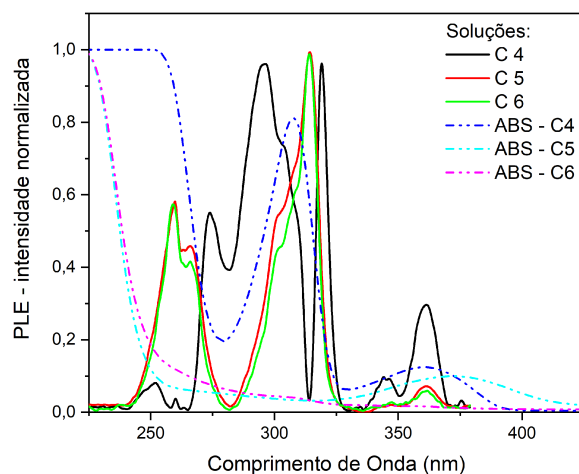


Figura 33 – Espectros de PLE do carbazol comparados aos espectros de absorção (ABS), evidenciando a correspondência dos estados excitados.

do *gap* óptico esperada para sistemas com maior delocalização eletrônica (Boudreault *et al.*, 2007). A concentração Cc6 apresentou baixa relação sinal-ruído devido à baixa absortividade na região, mas as concentrações Cc4 e Cc5 mostram perfis idênticos.

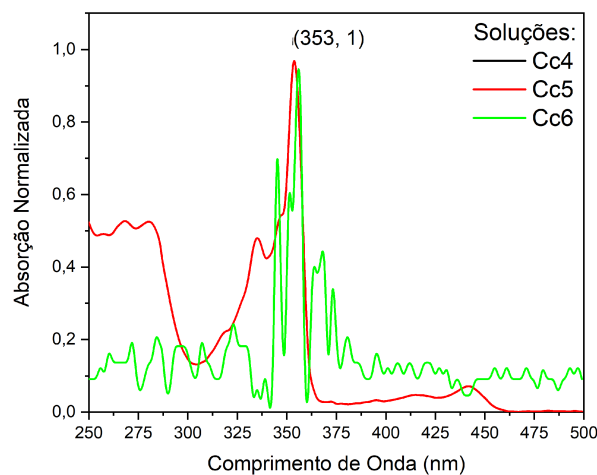


Figura 34 – Espectro de absorção UV-Vis do carbazol condensado (indolocarbazol).

1.1.6 Fotoluminescência (PL)

A emissão do carbazol condensado (Figura 35) ocorre predominantemente na faixa de 450–550 nm, com picos em 458 nm e 487 nm. Comparado ao carbazol simples (emissão em 389–410 nm), o deslocamento para o verde confirma a menor energia do estado excitado S_1 no sistema condensado. A similaridade entre os espectros das diferentes concentrações sugere alta estabilidade fotofísica e ausência de agregação crítica em solução.

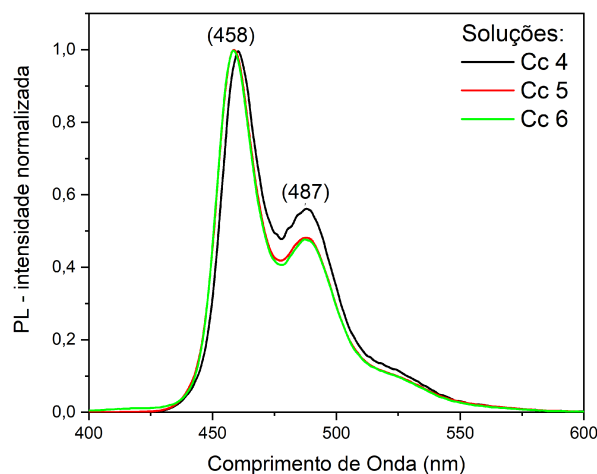


Figura 35 – Espectros de PL do carbazol condensado. O deslocamento para o vermelho em relação ao carbazol simples reflete a conjugação estendida.

A Figura 36 apresenta os espectros de PLE, que coincidem com as bandas de absorção, validando a origem da emissão.

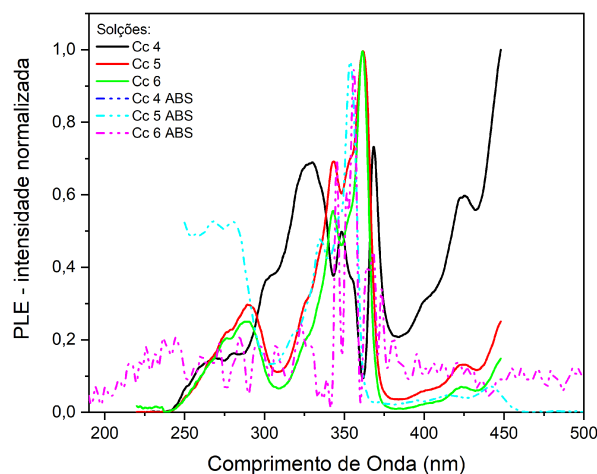


Figura 36 – Espectros de PLE do carbazol condensado comparados à absorção.

1.1.7 Tetrazina (Unidade Aceitadora)

A tetrazina atua como a unidade aceitadora de elétrons na estrutura D-A dos polímeros. Devido à alta eletronegatividade dos nitrogênios no anel, ela estabiliza os estados excitados e facilita a Transferência de Carga Intramolecular (ICT).

1.2 Absorção e Emissão

O espectro de absorção da tetrazina na concentração de 10^{-5} mol·L⁻¹ (Figura 37) apresenta um pico intenso em 373 nm e um ombro em 355 nm, atribuídos às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel heterocíclico (Casemiro *et al.*, 2025). (Nota: Os espectros das outras concentrações apresentaram saturação ou ruído e não são mostrados).

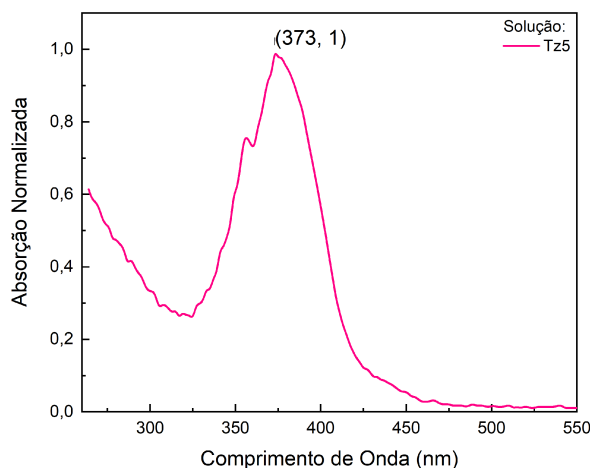


Figura 37 – Espectro de absorção UV-Vis da tetrazina (10^{-5} mol·L⁻¹).

A fotoluminescência da tetrazina (Figura 38) exibe um comportamento complexo e dependente da concentração. A solução mais concentrada (Tz4) apresenta emissão com pico em 428 nm e uma segunda banda em 570 nm, sugerindo a possível formação de espécies emissivas distintas (como excímeros ou agregados) em altas concentrações, uma característica comum em moléculas planares ricas em nitrogênio (Miomandre *et al.*, 2018).

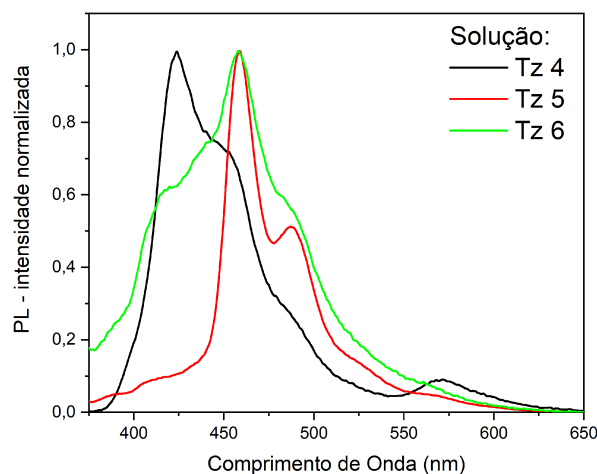


Figura 38 – Espectros de PL da tetrazina em diferentes concentrações, evidenciando a sensibilidade do perfil de emissão ao ambiente molecular.

2 Fotocaracterização dos Polímeros LaPPS80 e LaPPS81

2.0.1 Absorção em Solução

A Figura 39 apresenta os espectros de absorção em solução (clorofórmio) dos polímeros LaPPS80 e LaPPS81. Em todos os materiais, observa-se uma banda intensa na região do ultravioleta-visível, associada a transições eletrônicas do tipo π - π^* , características de sistemas conjugados baseados em carbazol.

Vale ressaltar que o polímero LaPPS81 foi obtido por diferentes rotas de síntese, sendo designado, ao longo deste trabalho, como LaPPS81-C e LaPPS81-S. Essas nomenclaturas refletem variações nas sintéticas empregadas, as quais podem influenciar a organização estrutural da cadeia polimérica, incluindo o grau de conjugação efetiva e a interação intermolecular.

Além disso, a principal distinção entre os polímeros LaPPS80 e LaPPS81 está relacionada à estrutura da unidade doadora. O LaPPS80 é baseado em unidades de carbazol, enquanto o LaPPS81 incorpora uma estrutura de carbazol condensado, o que promove um aumento no comprimento de conjugação ao longo da cadeia polimérica.

Dessa forma, as diferenças estruturais entre LaPPS80 e LaPPS81, bem como as variações decorrentes das rotas sintéticas (C e S), refletem-se diretamente nos perfis espectrais observados.

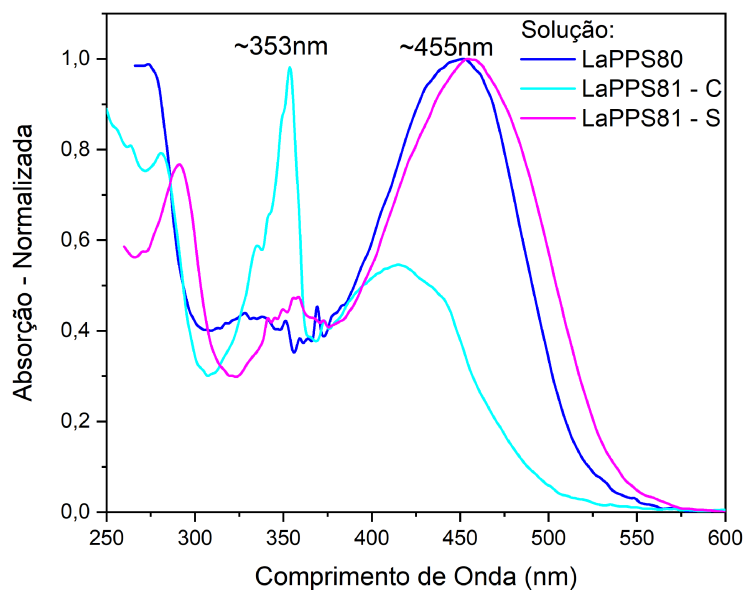


Figura 39 – Espectros de absorção dos polímeros LaPPS80 e LaPPS81 (onde LaPPS81-S re) em solução de clorofórmio.

As amostras LaPPS80 (curva azul) e LaPPS81-S (curva magenta) apresentam perfis espectrais semelhantes. Ambas exibem uma única banda de absorção larga, associada à conjugação do polímero, sem estrutura vibrônica definida, centrada em aproximadamente 455 nm. Esse comportamento é típico de cadeias poliméricas em solução que se encontram em conformação desordenada (amorfa), nas quais há uma distribuição de comprimentos efetivos de conjugação. Em contraste, a amostra L81-C (curva ciano) demonstra um comportamento distinto. O seu espectro é dominado por um conjunto de picos de absorção agudos e bem resolvidos, com o máximo principal em ≈ 353 nm. Essa estrutura fina sugere uma maior rigidez conformacional ou a ordenamento mesmo em solução, diferindo significativamente da natureza amorfa das outras amostras. A presença de estrutura vibrônica bem definida indica uma menor largura de distribuição de estados eletrônicos, frequentemente associada a maior rigidez conformacional e/ou maior ordenamento molecular no estado fundamental (Casseiro *et al.*, 2025).

2.0.2 Absorção em Filme Fino

Os espectros de absorção em filme fino (Figura 40) revelam um alargamento das bandas e deslocamentos espectrais quando comparados aos dados em solução, indicativo das interações intermoleculares no estado sólido.

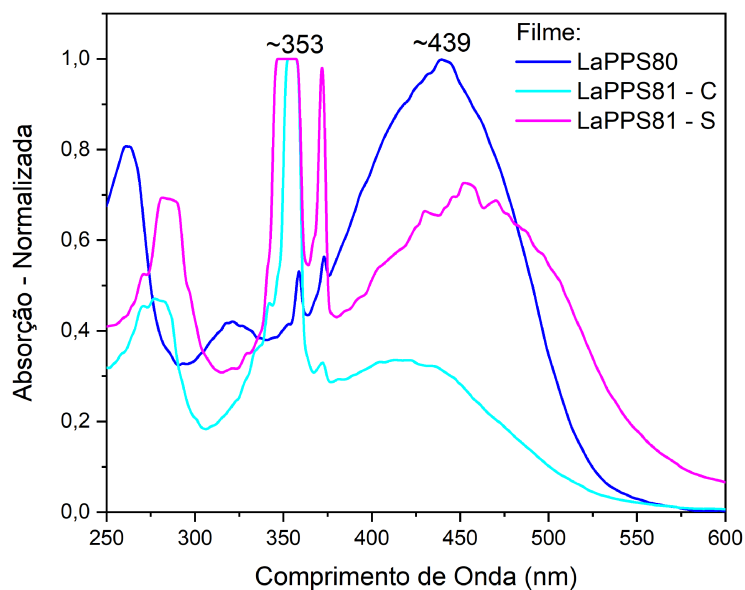


Figura 40 – Espectros de absorção do LaPPS80 e LaPPS81 em filme fino (sobre quartzo).

Para a amostra LaPPS80 (curva azul), observa-se uma banda de absorção única, larga e sem estrutura, com máximo ($\lambda_{\max}$) em aproximadamente 439 nm. O pequeno deslocamento hipsoocrômico (para o azul) em relação à solução pode indicar a formação de agregados do tipo H ou torções na cadeia principal devido ao empacotamento no estado sólido.

As amostras baseadas no polímero 81 (L81-C, curva ciano; e LaPPS81-S, curva magenta) apresentam espectros mais complexos, sugerindo uma morfologia mista onde coexistem diferentes tipos de organização molecular (**Bassler1993**). Estes espectros podem ser descritos como uma superposição de duas contribuições:

1. Uma banda larga na região de 430–460 nm, similar à fase amorfa observada na amostra LaPPS80;
2. Um conjunto de picos agudos em menores comprimentos de onda, com o pico principal em ≈ 351 nm, atribuído às espécies mais ordenadas ou segmentos de cadeia com menor comprimento de conjugação efetiva, porém maior rigidez estrutural.

2.1 Fotoluminescência (PL)

2.1.1 PL em Solução

A Figura 41 apresenta os espectros de fotoluminescência (PL) em solução dos polímeros, fornecendo informações sobre a relaxação dos estados excitados.

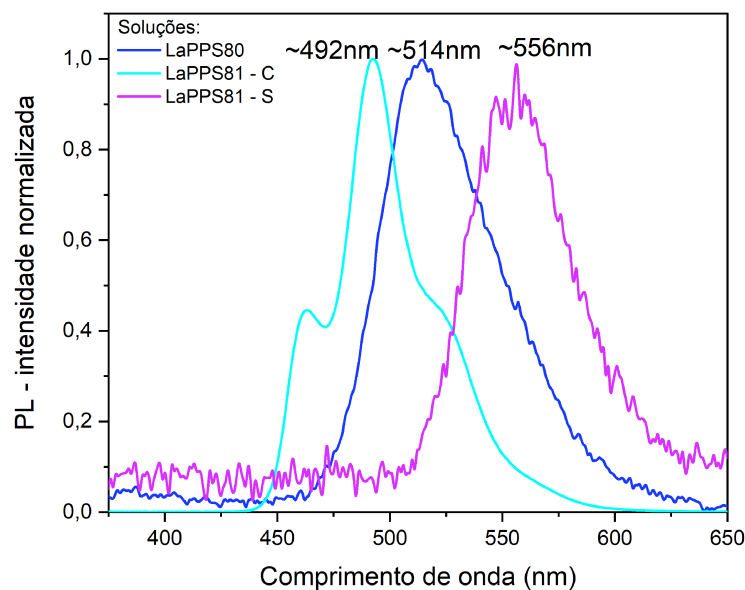


Figura 41 – Espectros de fotoluminescência dos polímeros em solução.

A amostra LaPPS80 (curva preta) exibe uma banda de emissão com máximo (λ_{em}) em 514 nm. Considerando sua absorção em 455 nm, calcula-se um deslocamento stokes ($\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{abs}$) de aproximadamente 59 nm, valor típico para relaxação vibracional em polímeros conjugados dissolvidos.

O deslocamento de Stokes, está definido como a diferença entre os máximos de absorção e emissão, está associado à energia dissipada por processos de relaxação vibracional, reorganização conformacional da cadeia polimérica e reestruturação do ambiente ao redor do estado excitado antes da emissão radiativa (Scheblykin *et al.*, 2007). A determinação quantitativa desse deslocamento é fundamental para a interpretação espectroscópica de materiais conjugados, pois fornece informações diretas sobre o grau de estabilização do estado excitado, o acoplamento elétron-fônon e a distribuição dos comprimentos efetivos de conjugação. Além disso, o deslocamento de Stokes é um parâmetro relevante para aplicações optoeletrônicas, uma vez que deslocamentos maiores tendem a reduzir a sobreposição entre absorção e emissão, minimizando processos de reabsorção e perdas ópticas internas em dispositivos. (Scheblykin *et al.*, 2007).

No caso do LaPPS80, baseado em unidades de carbazol, o menor comprimento de conjugação implica maior liberdade conformacional, favorecendo processos de relaxação no estado excitado e resultando em um deslocamento de Stokes significativo. Por outro lado, o LaPPS81, que incorpora unidades de carbazol condensado, apresenta maior extensão de conjugação e maior rigidez estrutural. No entanto, o deslocamento de Stokes ainda mais elevado observado para este polímero (101 nm) sugere a presença de processos adicionais, como maior desordem local, formação de estados agregados ou múltiplos sítios emissivos,

que contribuem para uma relaxação energética mais pronunciada antes da emissão. Dessa forma, os valores de $\Delta\lambda$ refletem não apenas o comprimento de conjugação, mas também a complexidade estrutural e a heterogeneidade do sistema.

O comportamento da amostra LaPPS81-C (curva ciano) é consistente com a sua estrutura absorvedora ordenada. O espectro de emissão é estruturado, apresentando um pico principal em 492 nm e um ombro em 460 nm. Esta emissão está deslocada para o azul em relação às outras amostras, mas apresenta um Deslocamento Stokes de ≈ 139 nm em relação ao seu pico de absorção principal (353 nm), indicando uma reconfiguração geométrica significativa no estado excitado.

2.1.2 PL em Filme Fino

A Figura 42 apresenta os espectros de PL dos filmes finos. Uma observação geral é que a emissão no estado sólido está significativamente deslocada para o vermelho em comparação à solução, evidenciando fortes interações intermoleculares π - π e a formação de estados excitados deslocalizados (excímeros ou agregados).

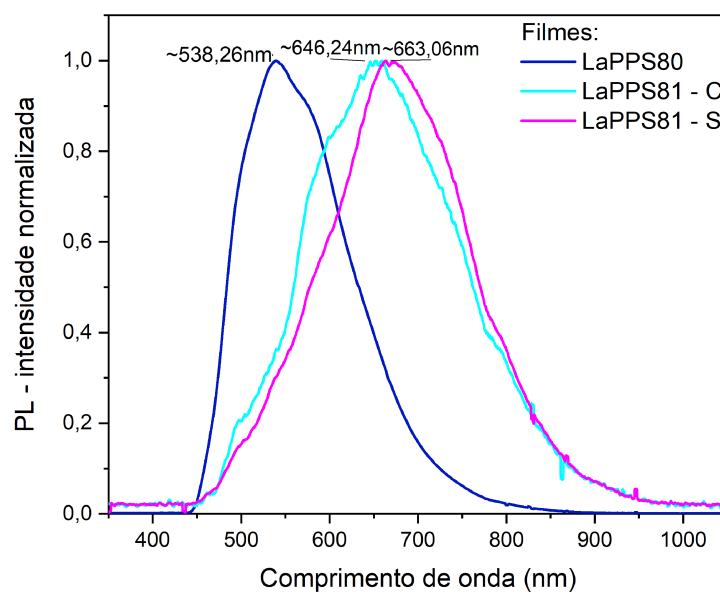


Figura 42 – Espectros de fotoluminescência dos polímeros em filme fino.

A amostra LaPPS80 (curva preta) exibe uma banda larga com máximo em 538 nm (deslocamento stokes de ≈ 99 nm em relação à absorção do filme).

No caso da amostra LaPPS81-C (curva ciano), enquanto em solução a emissão ocorria em 492 nm, no filme o pico desloca-se para 646 nm. Esse deslocamento indica que a energia absorvida pela fase ordenada (em ≈ 350 nm) não é reemitida diretamente; em vez disso, ocorre uma eficiente transferência de energia para estados agregados de baixa energia

(provavelmente excímeros) que dominam a luminescência no vermelho. Comportamento similar é observado para a LaPPS81-S (curva magenta), cuja emissão máxima ocorre em 663 nm.

Importante destacar que em solução, as amostras LaPPS81-C e LaPPS81-S apresentam diferenças nos espectros de fotoluminescência, refletindo variações na estrutura intramolecular decorrentes das distintas rotas de síntese. Nesse regime, as cadeias poliméricas encontram-se isoladas, e a emissão é predominantemente governada pelas propriedades eletrônicas individuais de cada sistema.

Por outro lado, nos filmes finos, observa-se uma forte similaridade entre os espectros dessas amostras. Esse comportamento indica que, no estado sólido, as interações intermoleculares passam a desempenhar um papel dominante, promovendo a formação de estados excitados delocalizados, como agregados ou excímeros. Como consequência, as diferenças estruturais entre LaPPS81-C e LaPPS81-S tornam-se menos pronunciadas, sendo suprimidas pelo caráter coletivo da emissão no filme.

2.2 Espectros de Excitação (PLE)

2.2.1 PLE em Solução

A Figura 43 apresenta os espectros de excitação de fotoluminescência (PLE) para as amostras em solução, sobrepostos aos respectivos espectros de absorção (ABS). O PLE permite identificar quais espécies absorvedoras contribuem efetivamente para a emissão monitorada. Vale ressaltar que não foi possível obter espectros de PLE com boa relação sinal-ruído para os filmes devido ao intenso espalhamento de luz (*scattering*).

Para a amostra **LaPPS81-C** (curva ciano), o espectro de PLE é uma réplica quase exata do espectro de absorção (curva tracejada azul), reproduzindo a estrutura fina vibrônica em ≈ 353 nm. Essa coincidência confirma que as espécies ordenadas que absorvem a luz são as mesmas que emitem fluorescência em 492 nm, indicando um processo direto de absorção-emissão sem intermediários não-radiativos significativos.

A amostra **LaPPS80** (curva azul) também apresenta boa concordância entre o PLE e a absorção (tracejada vermelha), indicando que a banda larga centrada em 455 nm é responsável pela emissão em 514 nm.

Já para a amostra **LaPPS81-S** (curva magenta), observa-se uma disparidade interessante. Enquanto a absorção (tracejada magenta) é dominada pela banda larga em 455 nm, o espectro de PLE assemelha-se mais ao perfil da amostra cristalina LaPPS81-C, com contribuições em comprimentos de onda menores. Isso sugere que, embora a fase amorfa domine a absorção total, existe uma subpopulação de espécies mais ordenadas (ou agregados) que contribui desproporcionalmente para a emissão monitorada, ou que ocorre

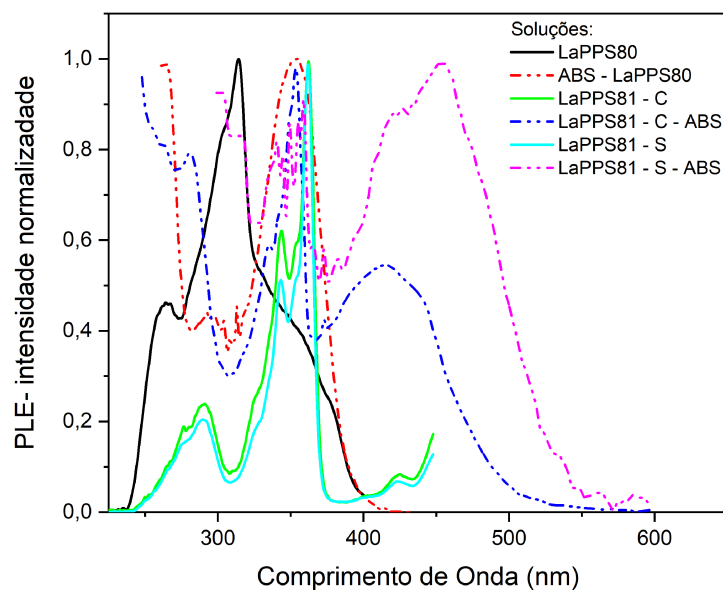


Figura 43 – Espectros de PLE (linhas sólidas) sobrepostos aos espectros de absorção (linhas tracejadas) para as amostras em solução.

uma transferência de energia complexa entre os cromóforos em solução.

3 Caracterização Elétrica dos Fotoresistores

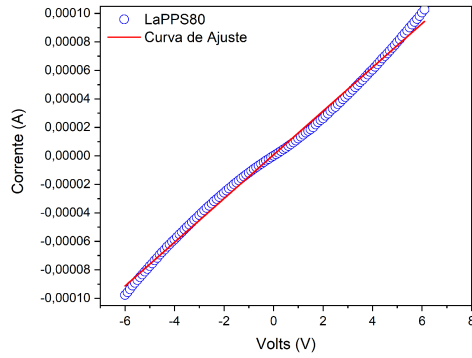
3.1 Seleção dos Materiais

Nos testes iniciais com a nova arquitetura, verificou-se que o LaPPS81-C é um oligômero e não apresentou sinal elétrico mensurável. Isso é atribuído à sua menor massa molar e conjugação reduzida, dificultando a formação de uma rede de percolação eficiente entre os eletrodos. Dessa forma, o estudo prosseguiu com os polímeros LaPPS80 e LaPPS81-S, que exibiram respostas robustas.

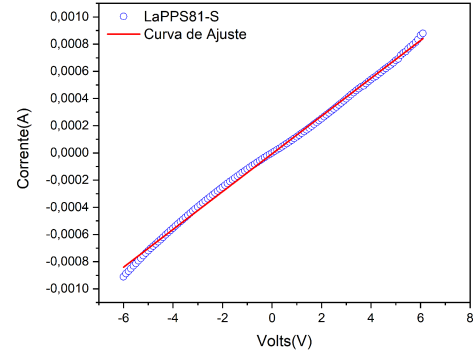
3.2 Análise dos Fotoresistores

3.2.1 Curvas I-V

A Figura 44 apresenta as curvas $I \times V$ dos fotoresistores baseados em LaPPS80 e LaPPS81-S. Observa-se o comportamento resistivo (ôhmico) na faixa de tensão operada.



(a) LaPPS80



(b) LaPPS81-S

Figura 44 – Curvas $I \times V$ comparativas dos fotoresistores no escuro e sob iluminação.

3.2.2 Análise do LaPPS81-S

Para o polímero LaPPS81-S, o teste de estabilidade (Figura 45b) revela um cenário parecido em termos de magnitude de corrente. O dispositivo apresenta uma condutividade significativamente semelhante à do LaPPS80, atingindo correntes na ordem de miliampéres (10^{-4} A).

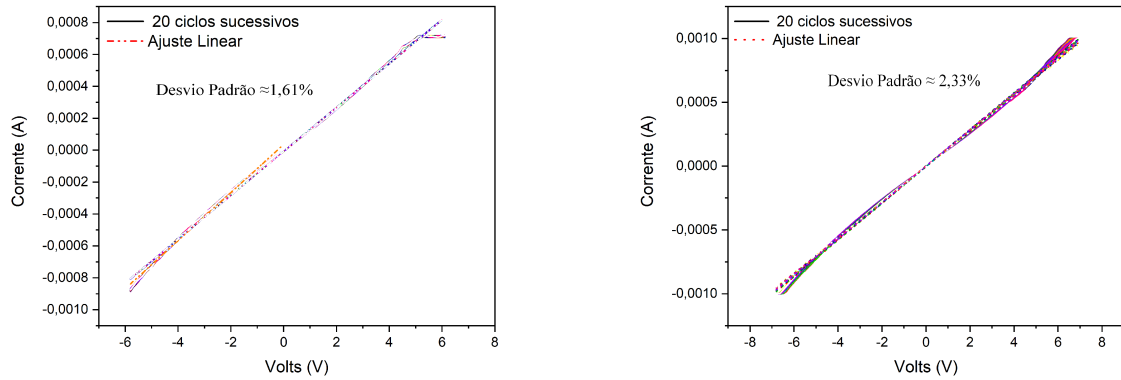
Devido a essa alta condutividade, a corrente atinge o limite de compliância (segurança) do equipamento de medida, fixado em 1 mA, resultando nos patamares de saturação observados nas extremidades da tensão ($> |6,6|$ V). Apesar da saturação instrumental, a sobreposição das curvas na região linear (entre -6 V e +6 V) demonstra que o LaPPS81-S também possui alta estabilidade e reprodutibilidade. A ausência de histerese significativa sugere que, mesmo com fluxos de corrente mais intensos, o material mantém sua integridade estrutural e eletrônica.

3.2.3 Resposta Temporal $I(t)$ - LaPPS80

A resposta temporal foi avaliada sob tensão fixa de 6 V, com ciclos de iluminação de 20 s (ligado/desligado). A Figura 46 compila as respostas para diferentes comprimentos de onda.

A análise revela:

- **450 nm (azul):** Observa-se a maior fotocorrente média, associada também a uma boa estabilidade temporal do sinal, indicando maior sensibilidade do dispositivo nessa faixa espectral. Esse comportamento sugere uma absorção mais eficiente e uma geração de portadores mais efetiva em 450 nm.
- **280 nm e 370 nm (UV):** A fotocorrente apresenta valores reduzidos e flutuações mais pronunciadas, com resposta próxima ao nível de escuro. Esse comportamento

(a) LaPPS80 (Escala de μA)

(b) LaPPS81-S (Escala de mA)

Figura 45 – Teste de estabilidade elétrica (20 ciclos sucessivos) para os dispositivos fotoresistores. (a) O LaPPS80 apresenta comportamento linear e estável com correntes menores. (b) O LaPPS81-S apresenta alta condutividade, atingindo o limite de compliância do equipamento (1 mA), mas mantendo a estabilidade entre os ciclos.

indica baixa eficiência fotogeradora nessa região espectral, possivelmente associada a efeitos de armadilhamento de carga (*charge trapping*), recombinação não radiativa ou mesmo degradação do material sob excitação UV.

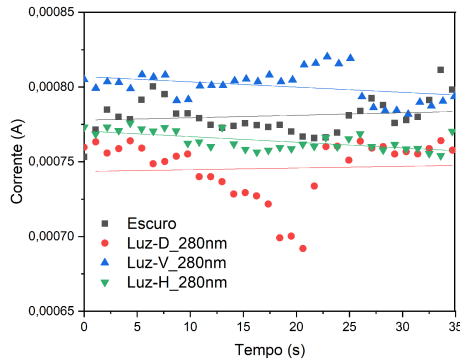
- **405 nm e 530 nm:** Nessas excitações, a corrente elétrica não apresenta variação significativa em relação à condição de escuro, caracterizando um comportamento de alta resistência mesmo sob iluminação. Tal resultado sugere baixa absorção óptica ativa ou baixa eficiência na separação e transporte de cargas nessas faixas espectrais.

3.2.4 Resposta Temporal $I(t)$ - LaPPS81-S

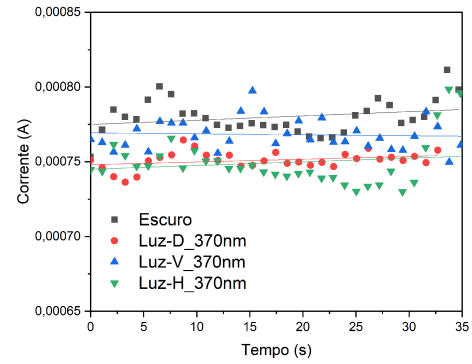
A Figura 47 apresenta a resposta temporal para o polímero LaPPS81-S.

Para o LaPPS81-S:

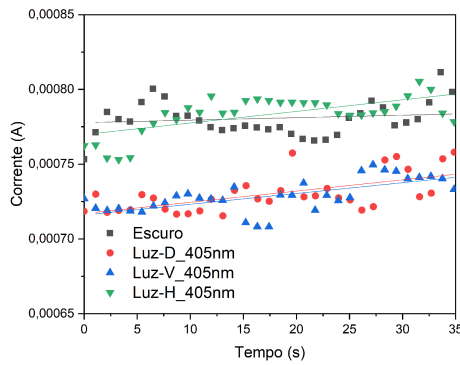
- **Região ultravioleta – 280 nm e 370 nm:** A excitação no UV resulta em um aumento claro e reprodutível da corrente em relação à condição de escuro. A fotocorrente apresenta boa estabilidade temporal, indicando que a radiação ultravioleta é eficientemente absorvida pelo material, promovendo a geração de portadores e sua contribuição efetiva para o transporte elétrico. Esse comportamento evidencia a sensibilidade do dispositivo na região UV, compatível com aplicações em detecção ultravioleta.
- **405 nm:** A excitação em 405 nm também produz um aumento da corrente em relação ao escuro, porém com menor contraste quando comparada à resposta observada no



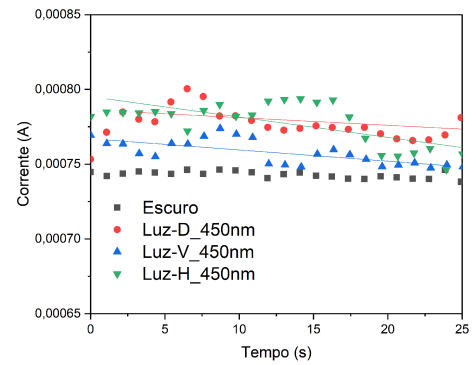
(a) Excitação em 280 nm



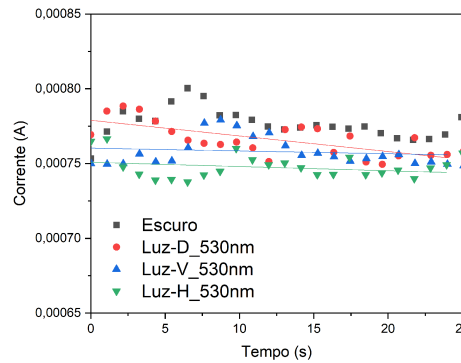
(b) Excitação em 370 nm



(c) Excitação em 405 nm



(d) Excitação em 450 nm

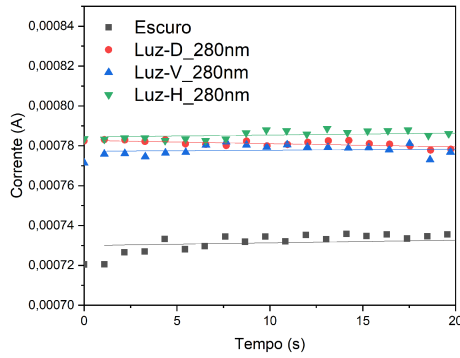


(e) Excitação em 530 nm

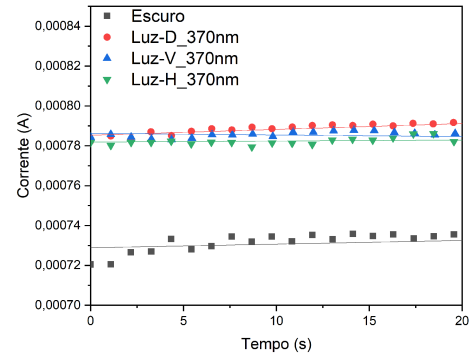
Figura 46 – Resposta temporal ($I \times t$) do dispositivo LaPPS80 para diferentes comprimentos de onda.

UV. Isso sugere uma absorção menos eficiente ou uma menor taxa de geração de portadores nessa faixa espectral.

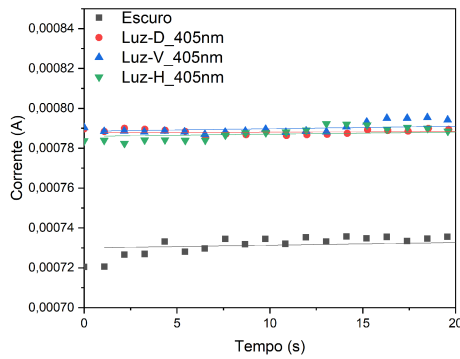
- **450 nm e 530 nm:** Embora a fotocorrente seja superior ao nível de escuro, a variação relativa induzida pela iluminação é mais modesta e não apresenta diferenças significativas entre as polarizações. Esse comportamento indica uma resposta menos seletiva nessas regiões do visível, reforçando que a maior eficiência fotogeradora do



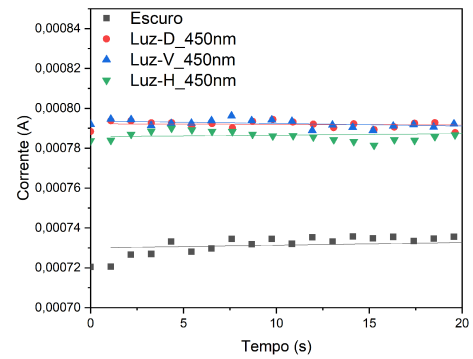
(a) Excitação em 280 nm



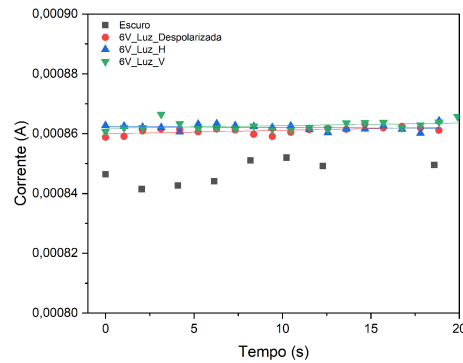
(b) Excitação em 370 nm



(c) Excitação em 405 nm



(d) Excitação em 450 nm



(e) Excitação em 530 nm

Figura 47 – Resposta temporal ($I \times t$) do dispositivo LaPPS81-S.

dispositivo está concentrada na região ultravioleta.

3.3 Estabilidade Elétrica

A estabilidade operacional dos dispositivos é um parâmetro crítico para aplicações em fotodetectores, garantindo que a resposta elétrica não sofra degradação ou flutuações significativas (histerese) sob ciclos repetidos de operação. Para avaliar a robustez dos

filmes de LaPPS80 e LaPPS81-S, foram realizadas 20 varreduras consecutivas de corrente em função da tensão ($I \times V$) no intervalo de -6 V a +6 V.

3.3.1 Análise do LaPPS80 e LaPPS81-S

A Figura 45a apresenta as curvas sobrepostas de 20 ciclos de varredura para o dispositivo baseado em LaPPS80. Observa-se um comportamento perfeitamente linear (ôhmico) em toda a faixa de tensão, com correntes máximas na ordem de $1,0 \times 10^{-4}$ A ($100 \mu\text{A}$).

A sobreposição quase perfeita das 20 curvas indica uma excelente estabilidade elétrica e química do filme. Não foram observados sinais de *trapping* (armadilhamento) irreversível de cargas ou degradação térmica induzida pelo campo elétrico (efeito Joule), confirmando que o LaPPS80 forma uma interface estável com os eletrodos de FTO e suporta o estresse elétrico repetitivo sem perda de desempenho.

4 Análise Quantitativa: Responsividade e EQE

A Tabela 1 apresenta os valores de responsividade ($\mathcal{R}$) e eficiência quântica externa (EQE) obtidos para os dispositivos LaPPS80 e LaPPS81-S sob iluminação despolarizada e polarização reversa de 6 V. Observa-se que o desempenho dos dispositivos é fortemente dependente da densidade de potência óptica incidente, evidenciando diferentes regimes de operação característicos de fotodetectores orgânicos do tipo fotomultiplicadores (PM-OPDs).

Tabela 1 – Parâmetros de desempenho (Responsividade e EQE) dos dispositivos LaPPS80 e LaPPS81-S sob iluminação despolarizada (Luz D) e tensão de 6V.

Comp. de Onda (λ)	Potência (P)	LaPPS80		LaPPS81-S	
		$\mathcal{R}$ (A/W)	EQE (%)	$\mathcal{R}$ (A/W)	EQE (%)
280 nm	75,1 nW	295,3	130.793 ^a	618,0	273.697 ^a
370 nm	79,1 μW	0,705	236	0,760	255
405 nm	31,4 mW	0,0009 ^b	0,26 ^b	0,0019 ^b	0,58 ^b
450 nm	60,0 μW	0,382	105	1,007	277
530 nm	1,08 mW	0,020	4,7	0,050	11,7

^a Valores elevados devido ao ganho por fotomultiplicidade (PM) sob baixa potência (10^{-8} W).

^b Valores reduzidos devido à saturação do detector sob alta potência incidente (31,4 mW).

Na região do ultravioleta profundo (280 nm), sob potência incidente de $7,5 \times 10^{-8}$ W, o dispositivo LaPPS80 apresentou uma responsividade de 295,3 A/W, correspondente a um EQE de aproximadamente $1,3 \times 10^5\%$, enquanto o dispositivo LaPPS81-S exibiu valores ainda mais elevados, com $\mathcal{R} = 618,0$ A/W e $EQE \approx 2,7 \times 10^5\%$. Esses valores altos são

indicativos de um regime de forte ganho fotomultiplicativo, típico de PM-OPDs operando sob baixíssima densidade de fótons (Zhang; Liu *et al.*, 2018; Zhang; Wang *et al.*, 2015).

Para a excitação em 370 nm, com potência óptica de $7,9 \times 10^{-5}$ W, observa-se uma redução significativa do ganho, porém mantendo-se valores de $EQE > 100\%$. Especificamente, o LaPPS80 apresentou $\mathcal{R} = 0,705$ A/W e $EQE = 236\%$, enquanto o LaPPS81-S alcançou $\mathcal{R} = 0,760$ A/W e $EQE = 255\%$. Esses resultados indicam que, embora o aumento da potência leve à ocupação parcial dos estados de armadilha, o mecanismo de injeção assistida por armadilhas permanece ativo nesse regime intermediário (Tang *et al.*, 2021). Em 450 nm, também sob potência na faixa de μW ($6,0 \times 10^{-5}$ W), o dispositivo LaPPS81-S apresentou desempenho superior ao LaPPS80, com $\mathcal{R} = 1,007$ A/W e $EQE = 277\%$, enquanto o LaPPS80 exibiu $\mathcal{R} = 0,382$ A/W e $EQE = 105\%$. A manutenção de $EQE > 100\%$ nessa faixa espectral reforça a atuação do mecanismo de fotomultiplicação, embora com ganho mais moderado quando comparado ao regime de baixíssima potência observado em 280 nm. Em contraste, sob excitação em 405 nm, onde a potência incidente atinge $3,14 \times 10^{-2}$ W, ambos os dispositivos apresentam uma resposta significativamente atenuada. Para o LaPPS80, a responsividade cai para $9,0 \times 10^{-4}$ A/W, com $EQE = 0,26\%$, enquanto o LaPPS81-S apresenta $\mathcal{R} = 1,9 \times 10^{-3}$ A/W e $EQE = 0,58\%$. Esses valores, muito inferiores à unidade, indicam claramente a saturação do detector e a supressão do ganho fotomultiplicativo devido à elevada densidade de portadores fotogerados, condição que excede a faixa dinâmica linear dos dispositivos (Zhang; Liu *et al.*, 2018).

Por fim, na excitação em 530 nm, sob potência de $1,08 \times 10^{-3}$ W, observa-se uma resposta fotoelétrica modesta. O dispositivo LaPPS80 apresenta $\mathcal{R} = 0,020$ A/W e $EQE = 4,7\%$, enquanto o LaPPS81-S alcança $\mathcal{R} = 0,050$ A/W e $EQE = 11,7\%$. Esses valores refletem a redução da absorção óptica e da eficiência de injeção assistida por armadilhas nessa faixa espectral, resultando em ganho interno significativamente menor.

Adicionalmente, a Tabela 2 explora a influência da polarização da luz incidente no desempenho dos dispositivos.

Tabela 2 – Parâmetros de desempenho (Responsividade e EQE) sob iluminação polarizada Vertical (V) e Horizontal (H) com tensão de 6V.

λ (nm)	Orientação	Potência (W)	LaPPS80		LaPPS81-S	
			R (A/W)	EQE (%)	R (A/W)	EQE (%)
280	Vertical	2.39×10^{-8}	357,4	1.5×10^5	2089,9	9.2×10^5
	Horizontal	3.67×10^{-8}	578,8	2.5×10^5	1513,1	6.7×10^5
370	Vertical	3.66×10^{-5}	0,378	127	1,363	457
	Horizontal	5.75×10^{-5}	0,038	13	0,840	282
405	Vertical	1.40×10^{-2}	0,003	1,0*	0,004	1,3*
	Horizontal	1.36×10^{-2}	0,001	0,2*	0,004	1,3*
450	Vertical	4.00×10^{-5}	0,869	239	1,444	398
	Horizontal	2.00×10^{-5}	0,593	163	2,860	788
530	Vertical	5.02×10^{-4}	0,062	14,6	0,100	23,4
	Horizontal	3.53×10^{-4}	0,014	3,2	0,160	37,4

*Valores reduzidos devido à saturação do detector.

A influência da polarização da luz incidente no desempenho fotoelétrico dos dispositivos é detalhada na Tabela 2. Em 280 nm, sob polarização vertical, o dispositivo LaPPS80 apresentou $\mathcal{R} = 357,4$ A/W e $EQE \approx 1,5 \times 10^5\%$, enquanto sob polarização horizontal esses valores aumentam para $\mathcal{R} = 578,8$ A/W e $EQE \approx 2,5 \times 10^5\%$. Para o LaPPS81-S, observam-se valores ainda mais elevados, atingindo EQE da ordem de $9,2 \times 10^5\%$ (polarização vertical) e $6,7 \times 10^5\%$ (polarização horizontal).

Na excitação em 370 nm, diferenças marcantes entre as polarizações tornam-se evidentes. O LaPPS80 apresenta $EQE = 127\%$ sob polarização vertical, valor que cai para apenas 13% sob polarização horizontal. Em contraste, o dispositivo LaPPS81-S mantém valores elevados, com $EQE = 457\%$ (vertical) e 282% (horizontal), indicando maior robustez do ganho fotomultiplicativo em relação à orientação do campo elétrico óptico.

Em 450 nm, a anisotropia óptica é particularmente pronunciada no dispositivo LaPPS81-S, que apresenta $EQE = 398\%$ sob polarização vertical e $EQE = 788\%$ sob polarização horizontal, correspondendo a um aumento de aproximadamente um fator 2. Para o LaPPS80, os valores variam de 239% (vertical) para 163% (horizontal), indicando uma anisotropia menos acentuada.

Sob excitação em 405 nm, independentemente da polarização, ambos os dispositivos operam em regime de saturação, apresentando valores de EQE próximos ou inferiores à unidade. O LaPPS80 exibe $EQE = 1,0\%$ (vertical) e 0,2% (horizontal), enquanto o LaPPS81-S apresenta $EQE \approx 1,3\%$ para ambas as polarizações, confirmando a supressão do ganho interno nesse regime.

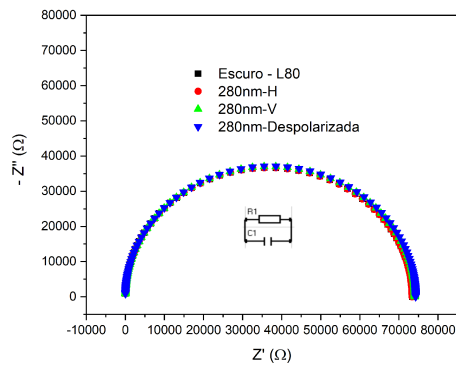
Na faixa de 530 nm, os valores de EQE permanecem relativamente baixos, porém ainda revelam anisotropia mensurável. O LaPPS81-S apresenta $EQE = 23,4\%$ sob polarização

vertical e 37,4% sob polarização horizontal, enquanto o LaPPS80 exibe valores de 14,6% e 3,2%, respectivamente. Esses resultados indicam que a orientação estrutural do filme ativo influencia o transporte de carga mesmo em regimes de ganho reduzido.

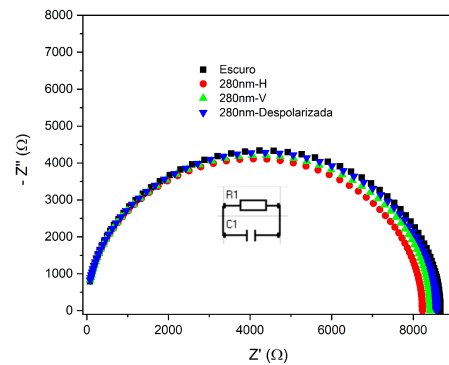
A superioridade na resposta fotoelétrica do dispositivo LaPPS81-S, evidenciada pelos picos de $\mathcal{R}$ e EQE na região de 280 nm, pode ser explicada pelas especificidades de sua estrutura química. A modificação estrutural presente no LaPPS81-S (Carbazol condensado) promove uma interação diferenciada no estado excitado, o que se reflete em um maior deslocamento de Stokes em relação ao LaPPS80. Fotofisicamente, este aumento no deslocamento de Stokes sugere um maior relaxamento estrutural da molécula após a fotoexcitação. No contexto de fotodetectores baseados no efeito de fotomultiplicidade, essa forte reorganização conformacional atua favorecendo a localização temporal de portadores de carga em estados de armadilha (traps) morfológicas. A captura eficiente de uma das cargas deforma a banda de energia localmente, intensificando o tunelamento de cargas opostas pelo circuito externo, o que justifica a expressiva amplificação do sinal observada nas Tabelas 1 e 2.

4.1 Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE)

As figuras a seguir apresentam os diagramas de Nyquist comparativos entre LaPPS80 e LaPPS81-S para cada comprimento de onda de excitação.



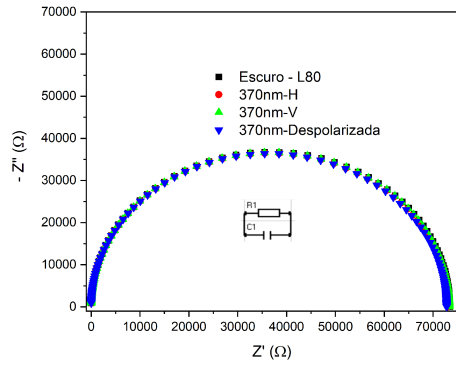
(a) LaPPS80



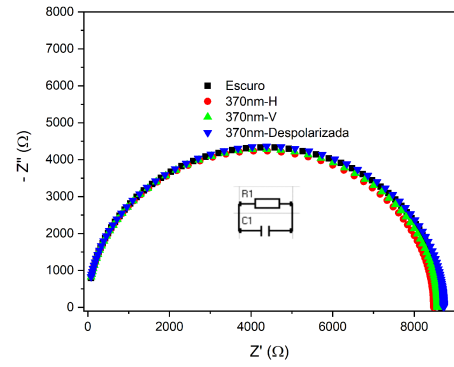
(b) LaPPS81-S

Figura 48 – Espectros de impedância sob iluminação de 280 nm.

Os espectros de impedância são apresentados na forma de diagramas de Nyquist ($Z'' \times Z'$). Para ambos os polímeros, a resposta característica observada é um semicírculo único deprimido. Do ponto de vista físico, esse comportamento pode ser modelado por um circuito equivalente composto por um resistor em paralelo com um elemento de fase constante (R-CPE), representando a resistência de volume (R_{bulk}) e a capacitância geométrica e de interface do filme polimérico.

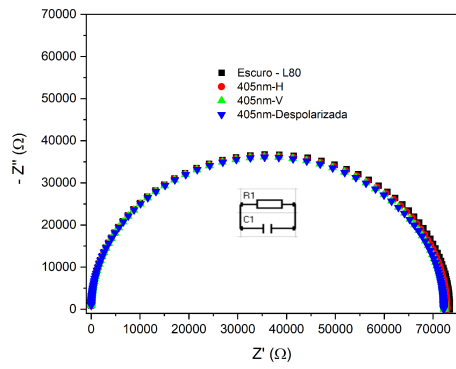


(a) LaPPS80

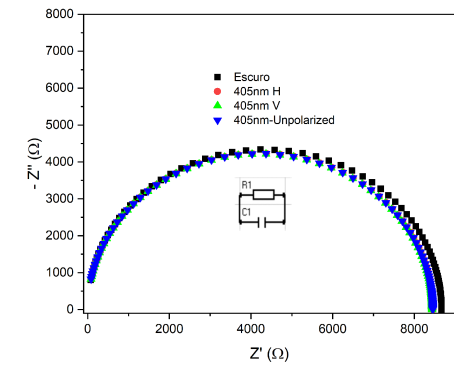


(b) LaPPS81-S

Figura 49 – Espectros de impedância sob iluminação de 370 nm.

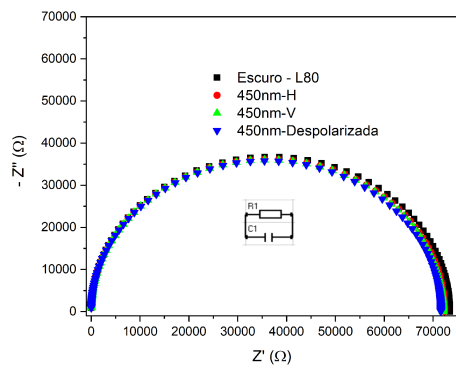


(a) LaPPS80

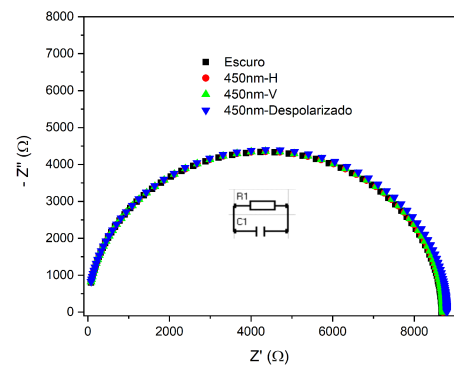


(b) LaPPS81-S

Figura 50 – Espectros de impedância sob iluminação de 405 nm.

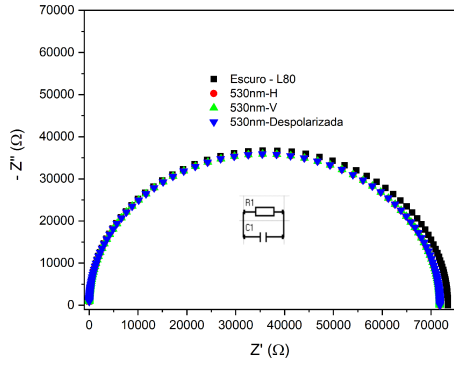


(a) LaPPS80

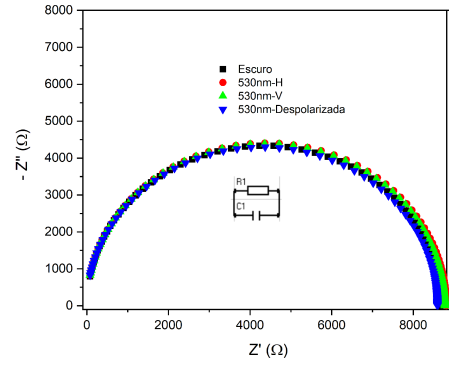


(b) LaPPS81-S

Figura 51 – Espectros de impedância sob iluminação de 450 nm.



(a) LaPPS80



(b) LaPPS81-S

Figura 52 – Espectros de impedância sob iluminação de 530 nm.

No diagrama de Nyquist, o diâmetro do arco projetado no eixo real (Z') é diretamente proporcional à resistência elétrica do material. Portanto, variações nesse diâmetro sob iluminação indicam mudanças na densidade de portadores livres ou na mobilidade de carga no dispositivo.

Os valores quantitativos da resistência de volume (R_{bulk}), extraídos diretamente do diâmetro dos semicírculos de Nyquist, são apresentados nas Tabelas 3 e 5. Em ambos os casos, as variações relativas de resistência sob iluminação são da ordem de poucos por cento, o que é consistente com os deslocamentos sutis observados nos diagramas de Nyquist e confirma a alta estabilidade elétrica dos dispositivos.

4.1.0.1 Análise do LaPPS80

Ao observar a Figura 48, nota-se um comportamento anômalo para a excitação em 280 nm. O diâmetro dos arcos sob iluminação apresenta-se ligeiramente maior do que o arco no escuro, indicando um aumento da resistência elétrica do material. Quantitativamente, a resistência no escuro é $R_{escuro} = 73.438,7 \, \Omega$, enquanto sob iluminação em 280 nm atinge $74.286,8 \, \Omega$ para luz despolarizada (+1,15%) e $74.054,8 \, \Omega$ para luz vertical (+0,84%), conforme a Tabela 3. Esse aumento confirma a ocorrência de fotocondutividade negativa (NPC), em concordância com os resultados obtidos nas medidas em regime DC.

Por outro lado, nas faixas de 405 nm e 450 nm (Figuras 50 e 51), observa-se o comportamento clássico de fotocondutividade positiva. Em 405 nm, a resistência decresce de $73.438,7 \, \Omega$ no escuro para $72.179,3 \, \Omega$ (luz despolarizada), correspondendo a uma redução de 1,71%. Em 450 nm, a diminuição é ainda mais pronunciada, atingindo $71.593,4 \, \Omega$ (-2,51%). A redução sistemática do diâmetro dos arcos sob iluminação confirma a fotogeração eficiente de portadores nessas faixas do espectro visível.

A caracterização da capacitância (C) em função da iluminação fornece informações com-

Tabela 3 – Valores de resistência (R_{bulk}) para o LaPPS80 sob diferentes condições de iluminação. A resistência no escuro foi de 73.438,7 Ω .

LaPPS80 – Resistência [Ω] (Escuro – 73438.7)					
Condição	280 nm	370 nm	405 nm	450 nm	530 nm
Luz Despolarizada	74286.8 ($\pm 1.2\%$)	72761.1 ($\pm 1\%$)	72179.3 ($\pm 1.7\%$)	71593.4 ($\pm 2.6\%$)	73438.7 ($+0.00\%$)
Luz Vertical (V)	74054.8 ($\pm 0.9\%$)	73296.3 ($\pm 0.2\%$)	72289.8 ($\pm 1.6\%$)	72057.9 ($\pm 1.9\%$)	71783.6 ($\pm 2.3\%$)
Luz Horizontal (H)	73364.9 ($\pm 0.1\%$)	72993.7 ($\pm 0.6\%$)	72833.5 ($\pm 0.8\%$)	72368.2 ($\pm 1.5\%$)	71771.8 ($\pm 2.3\%$)

plementares cruciais sobre a dinâmica de ocupação de estados de armadilha e a polarização interfacial nos dispositivos. Enquanto a resistência informa sobre o transporte de carga, a capacitância revela o comportamento do armazenamento de cargas e a reconfiguração do campo elétrico interno sob fotoexcitação.

As Tabelas 4 e 6 resumem os valores de capacitância extraídos do modelo de circuito equivalente para os polímeros LaPPS80 e LaPPS81-S, respectivamente.

Tabela 4 – Valores de capacitância (C) para o LaPPS80 sob diferentes condições de iluminação. A capacitância no escuro foi de $2,088 \times 10^{-10}$ F.

LaPPS80 – Capacitância [F] (Escuro – $2,088 \times 10^{-10}$)					
Condição	280 nm	370 nm	405 nm	450 nm	530 nm
Luz Despolarizada	$2,083 \times 10^{-10}$ (-0,24%)	$2,090 \times 10^{-10}$ (+0,10%)	$2,091 \times 10^{-10}$ (+0,14%)	$2,093 \times 10^{-10}$ (+0,24%)	$2,092 \times 10^{-10}$ (+0,19%)
Luz Vertical (V)	$2,087 \times 10^{-10}$ (-0,05%)	$2,092 \times 10^{-10}$ (+0,19%)	$2,095 \times 10^{-10}$ (+0,34%)	$2,096 \times 10^{-10}$ (+0,38%)	$2,091 \times 10^{-10}$ (+0,14%)
Luz Horizontal (H)	$2,086 \times 10^{-10}$ (-0,10%)	$2,090 \times 10^{-10}$ (+0,10%)	$2,091 \times 10^{-10}$ (+0,14%)	$2,093 \times 10^{-10}$ (+0,24%)	$2,092 \times 10^{-10}$ (+0,19%)

4.1.0.2 Análise do LaPPS81-S

O resultado mais expressivo para o LaPPS81-S, apresentado na Tabela 5, ocorre sob excitação de 370 nm (Figura 49). A resistência no escuro é $R_{escuro} = 8.668,38 \Omega$, enquanto sob iluminação despolarizada assume o valor de 8.722,66 Ω . Apesar da variação percentual ser relativamente pequena (+0,63%), observa-se uma modificação clara no diâmetro do semicírculo, especialmente quando comparada às demais condições de excitação, indicando uma forte resposta elétrica do material a esse comprimento de onda.

Tabela 5 – Valores de resistência (R_{bulk}) para o LaPPS81-S sob diferentes condições de iluminação. A resistência no escuro foi de 8.668,38 Ω .

LaPPS81 – Resistência [Ω] (Escuro – 8668.38)					
Condição	280 nm	370 nm	405 nm	450 nm	530 nm
Luz Despolarizada	8567.83 ($\pm 1.2\%$)	8722.66 ($\pm 0.6\%$)	8453.33 ($\pm 2.5\%$)	8798.90 ($\pm 1.5\%$)	8594.01 ($\pm 0.9\%$)
Luz Vertical (V)	8426.48 ($\pm 2.8\%$)	8569.51 ($\pm 1.1\%$)	8435.62 ($\pm 2.7\%$)	8711.03 ($\pm 0.5\%$)	8770.54 ($\pm 1.2\%$)
Luz Horizontal (H)	8226.10 ($\pm 5.10\%$)	8476.62 ($\pm 2.2\%$)	8458.42 ($\pm 2.4\%$)	8699.59 ($\pm 0.4\%$)	8813.66 ($\pm 1.7\%$)

Nas demais faixas espectrais (280, 405 e 450 nm), o LaPPS81-S apresenta fotocondutividade positiva moderada. Em 280 nm, por exemplo, a resistência diminui para 8.226,10 Ω sob luz horizontal, correspondendo a uma redução de aproximadamente 5,1% em relação ao escuro. Em 405 nm, a resistência atinge 8.435,62 Ω (-2,69%), enquanto em 450 nm as variações são inferiores a 1%. Esses resultados indicam que, embora o material responda em toda a faixa espectral, a excitação em 370 nm é a mais eficiente para a modulação do transporte elétrico.

É relevante notar a diferença de escala entre os dois materiais. O LaPPS80 apresenta resistência de aproximadamente $7,3 \times 10^4 \Omega$, enquanto o LaPPS81-S opera na faixa de $8,7 \times 10^3 \Omega$. Essa diferença de quase uma ordem de grandeza indica que o LaPPS81-S possui condutividade intrínseca superior, ou forma filmes com melhor percolação elétrica entre os eletrodos interdigitados, favorecendo o transporte e a extração de cargas no dispositivo.

Tabela 6 – Valores de capacitância (C) para o LaPPS81-S sob diferentes condições de iluminação. A capacitância no escuro foi de $2,317 \times 10^{-10}$ F.

LaPPS81-S – Capacitância [F] (Escuro – $2,317 \times 10^{-10}$)					
Condição	280 nm	370 nm	405 nm	450 nm	530 nm
Luz Despolarizada	$2,215 \times 10^{-10}$ (-4,40%)	$2,225 \times 10^{-10}$ (-3,97%)	$2,238 \times 10^{-10}$ (-3,41%)	$2,250 \times 10^{-10}$ (-2,89%)	$2,247 \times 10^{-10}$ (-3,02%)
Luz Vertical (V)	$2,226 \times 10^{-10}$ (-3,93%)	$2,236 \times 10^{-10}$ (-3,50%)	$2,250 \times 10^{-10}$ (-2,89%)	$2,250 \times 10^{-10}$ (-2,89%)	$2,241 \times 10^{-10}$ (-3,28%)
Luz Horizontal (H)	$2,215 \times 10^{-10}$ (-4,40%)	$2,225 \times 10^{-10}$ (-3,97%)	$2,238 \times 10^{-10}$ (-3,41%)	$2,250 \times 10^{-10}$ (-2,89%)	$2,247 \times 10^{-10}$ (-3,02%)

4.1.0.3 Comportamento do LaPPS81-S: Fotocapacitância Negativa

Em contraste, o dispositivo LaPPS81-S exibe um comportamento distinto e sistemático de redução da capacitância sob iluminação, fenômeno conhecido como Fotocapacitância Negativa (Negative Photocapacitance - NPCap).

Partindo de uma capacitância no escuro de $2,317 \times 10^{-10}$ F, a iluminação em 280 nm (luz despolarizada) provocou uma queda para $2,215 \times 10^{-10}$ F, correspondendo a uma redução significativa de $-4,40\%$. Esse efeito é consistente em todo o espectro, com reduções de $-3,97\%$ em 370 nm e $-2,89\%$ em 450 nm.

Fisicamente, a fotocapacitância negativa é uma assinatura direta do esvaziamento de estados de armadilha (detrapping). No escuro, portadores aprisionados em estados profundos ou interfaciais contribuem para a polarização do dispositivo (aumentando C). Sob iluminação, esses portadores são fotoexcitados e liberados para a banda de condução, deixando de contribuir para a capacitância e passando a contribuir para a fotocorrente.

Este resultado é fundamental para validar o mecanismo de alto ganho ($\text{EQE} \gg 100\%$) observado anteriormente no LaPPS81-S. A liberação dessas cargas armadilhadas altera o perfil de potencial nas interfaces do dispositivo, estreitando a barreira de tunelamento e facilitando a injeção massiva de portadores a partir dos eletrodos, conforme previsto pelo modelo de injeção assistida por armadilhas (Trap-Assisted Tunneling).

4.1.0.4 Conclusão da Análise de Impedância

A comparação entre os dois materiais revela que a superioridade do LaPPS81-S como fotodetector não reside apenas em sua menor resistência ôhmica (maior condutividade), mas também em sua dinâmica ativa de estados de armadilha. Enquanto o LaPPS80 opera passivamente, o LaPPS81-S utiliza a interação luz-matéria para modular sua estrutura eletrônica interna (evidenciada pela queda de capacitância), ativando mecanismos de ganho interno que resultam em sua elevada responsividade.

4.2 Resistência em Função do Comprimento de Onda

A (Figura 53) compila os valores da resistência real de volume (R_{bulk}), extraídos dos diâmetros dos semicírculos de Nyquist, em função do comprimento de onda de excitação. As linhas horizontais tracejadas representam a resistência basal de cada dispositivo no escuro (R_{escuro}), servindo como referência para classificar o tipo de fotocondutividade.

Para o LaPPS80 (eixo esquerdo, em vermelho), observa-se um comportamento dual bem definido. Na região do ultravioleta, a resistência sob iluminação ultrapassa o valor de

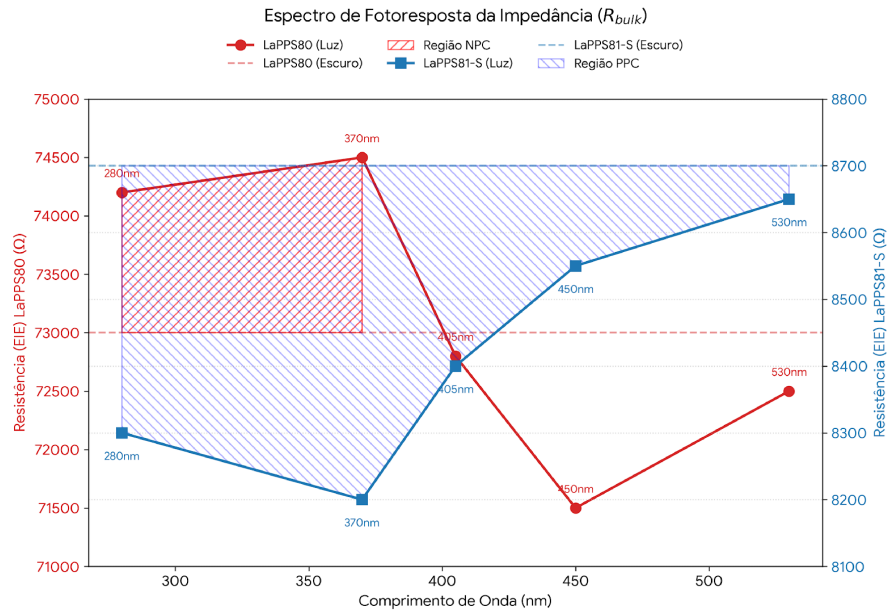


Figura 53 – Resistência em função do comprimento de onda de excitação para LaPPS80 (eixo esquerdo, vermelho) e LaPPS81-S (eixo direito, azul). As áreas hachuradas indicam regiões de fotocondutividade negativa (acima da linha de escuro) e positiva (abaixo da linha de escuro).

escuro, caracterizando fotocondutividade negativa (NPC). Em 280 nm, R_{bulk} aumenta de 73.438,7 Ω (escuro) para aproximadamente 74.300 Ω , enquanto em 370 nm atinge cerca de 74.500 Ω , correspondendo a um aumento máximo da ordem de 1,5%. Esse comportamento indica que a excitação por fótons de maior energia favorece a ocupação de estados de armadilha profundos, reduzindo a mobilidade efetiva dos portadores.

Em contraste, na região do visível (405–530 nm), observa-se fotocondutividade positiva (PPC). A resistência decresce para aproximadamente 72.200 Ω em 405 nm e atinge um mínimo em torno de 71.600 Ω em 450 nm, correspondendo a reduções de até 2,5% em relação ao valor de escuro. Esse regime evidencia a fotogeração eficiente de portadores livres, com aumento da condutividade elétrica do material sob excitação visível.

O LaPPS81-S (eixo direito, em azul) apresenta fotocondutividade positiva em toda a faixa espectral investigada. A resistência sob iluminação é sistematicamente inferior ao valor de escuro de 8.668,38 Ω , variando entre aproximadamente 8.230 Ω e 8.460 Ω . O valor mínimo ocorre em 370 nm, onde R_{bulk} atinge cerca de 8.480 Ω , caracterizando a condição de máxima resposta fotoelétrica.

A coincidência entre o mínimo de resistência em 370 nm e o pico de absorção óptica do LaPPS81-S reforça a interpretação de que a resposta fotoelétrica do material é governada pela eficiência de fotogeração de portadores nessa faixa espectral. Esse resultado evidencia a seletividade intrínseca do polímero para a detecção na região do UV-A, em excelente concordância com os dados de absorção, fotocorrente em regime DC e espectroscopia de

impedância elétrica.

5 CONCLUSÃO

1 Conclusão

As análises espectroscópicas revelaram que a deposição em filme fino induz modificações significativas na estrutura eletrônica dos materiais em comparação à solução. Observou-se um alargamento das bandas de absorção e, notavelmente, grandes Deslocamentos Stokes e emissões deslocadas para o vermelho (*red-shift*) nos espectros de fotoluminescência. Esses fenômenos evidenciam a formação de agregados intermoleculares e estados excitados deslocalizados (excímeros) no estado sólido, fundamentais para o transporte de carga.

Na etapa de fabricação dos dispositivos, estabeleceu-se que a massa molar e a capacidade de formação de filme são parâmetros críticos. O oligômero LaPPS81-C, devido à sua cristalinização excessiva e baixa conectividade, falhou em formar uma rede de percolação elétrica eficiente, sendo descartado para aplicações em dispositivos planares. Em contrapartida, os polímeros LaPPS80 e LaPPS81-S formaram filmes homogêneos sobre os eletrodos interdigitados de FTO, permitindo a fabricação de fotoresistores funcionais.

A caracterização elétrica revelou comportamentos distintos e complementares entre os dois polímeros selecionados:

- O LaPPS80 demonstrou maior sensibilidade na região do azul (450 nm), atuando como um fotocondutor clássico. No entanto, sob iluminação UV (280 nm e 370 nm), o material exibiu o fenômeno de Fotocondutividade Negativa (NPC), caracterizado pelo aumento da resistência sob iluminação, sugerindo a predominância de processos de armadilhamento de portadores induzidos por fótons de alta energia.
- O LaPPS81-S comportou-se como um fotodetector altamente seletivo no UV-A (370 nm), com fotocondutividade negativa em todas as faixas testadas. Além disso, apresentou forte anisotropia na resposta à polarização da luz, indicando que o alinhamento molecular macroscópico no filme influencia diretamente a eficiência de fotogeração e transporte de cargas.

A Espectroscopia de Impedância Elétrica (EI) corroborou os resultados de corrente contínua (DC). Os diagramas de Nyquist confirmaram a redução da resistência real do dispositivo sob iluminação nas faixas de alta sensibilidade e permitiram observar que o LaPPS81-S possui uma condutividade intrínseca (resistência de volume) cerca de uma ordem de grandeza superior à do LaPPS80.

1.1 Perspectivas Futuras

Com base nos resultados obtidos e nas limitações identificadas, sugerem-se as seguintes direções para a continuidade da pesquisa:

1. Investigação da Fotocondutividade Negativa: Realizar estudos aprofundados sobre a origem do efeito NPC no LaPPS80, utilizando técnicas de corrente termicamente estimulada (TSC) para mapear a densidade e a profundidade das armadilhas energéticas.
2. Otimização da Morfologia: Empregar técnicas de microscopia de força atômica (AFM) e difração de raios X (XRD) em incidência rasante para correlacionar a anisotropia elétrica observada no LaPPS81-S com a organização estrutural das cadeias poliméricas.
3. Engenharia de Dispositivos: Explorar a deposição de camadas de transporte seletivo (como óxidos metálicos ou polímeros condutores) para melhorar a coleta de cargas e encapsular os dispositivos para mitigar efeitos de degradação foto-oxidativa.
4. Sinergia de Materiais: Estudar a fabricação de blendas poliméricas (LaPPS80:LaPPS81-S) para combinar a sensibilidade no visível de um com a seletividade no UV e alta mobilidade do outro, visando a obtenção de fotodetectores de banda larga.

Em suma, este trabalho demonstrou a viabilidade do uso dos polímeros da família LaPPS em dispositivos optoeletrônicos, destacando a importância do controle da nanoestrutura e da compreensão dos mecanismos de recombinação para o desenvolvimento de sensores fotossensíveis eficientes.

REFERÊNCIAS

- AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Barueri, SP: Manole, 2007.
- ALEXANDER, C. K.; SADIKU, M. N. O. **Fundamentals of Electric Circuits**. 6. ed. [S. l.]: McGraw-Hill Education, 2017.
- ALLIPRANDINI FILHO, P. **Aplicação da técnica de elipsometria de emissão para caracterização de materiais luminescentes**. 2012. Diss. (Mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- ARMIN, A.; JANSEN-VAN VUUREN, R. D.; KOPIDAKIS, N.; BURN, P. L.; MEREDITH, P. Narrowband light detection via internal quantum efficiency manipulation of organic photodiodes. **Nature Communications**, v. 6, p. 6343, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms7343>.
- ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Físico-Química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. (**Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. 2. ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1002/0471716243>.
- BÄSSLER, H. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study. **Physica Status Solidi (b)**, Wiley-VCH, v. 175, n. 1, p. 15–56, 1993. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.2221750102>.
- BEKKAR, F.; BETTAHAR, F.; MORENO, I.; MEGHABAR, R.; HAMADOUCHE, M.; HERNÁEZ, E.; VILAS-VILELA, J. L.; RUIZ-RUBIO, L. Polycarbazole and Its Derivatives: Synthesis and Applications. A Review of the Last 10 Years. **Polymers**, v. 12, n. 10, p. 2227, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym12102227>.
- BIANCHI, R. F. **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos**. 2002. f. 141. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- BISQUERT, J. Theory of the impedance of electron diffusion and recombination in a thin layer. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 2, p. 325–333, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp011941g>.
- BLOUIN, N.; LECLERC, M. Poly(2,7-carbazole)s: Structure–Property Relationships. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, n. 9, p. 1110–1119, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar800057k>.

BOUDREAULT, P.-L. T.; WAKIM, S.; BLOUIN, N.; MICHAUD, A.; LECLERC, M. Synthesis, characterization, and application of indolo[3,2-b]carbazole semiconductors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, p. 9125–9136, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja071923y>.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006. ISBN 978-8588098107.

CASSEMIRO, S. M.; ZANLORENZI, C.; TURCHETTI, D. A.; ARAÚJO, F. L. de; FARIA, R. M.; MARLETTA, A.; AKCELRUD, L. Theoretical and experimental photovoltaic behaviors of an *s*-tetrazine based D–A copolymer. **Polymer**, Elsevier, v. 319, p. 128056, 2025. DOI: [10.1016/j.polymer.2025.128056](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2025.128056).

CHEN, X.; REN, F.; GU, S.; YE, J. Review of gallium-oxide-based solar-blind ultraviolet photodetectors. **Photonics Research**, v. 7, n. 4, p. 381–404, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1364/PRJ.7.000381>.

EZENWA, I. A.; OKEREKE, N. A.; OKOLI, L. N. Optical Properties of Copper Selenide Thin Film. **International Research Journal of Engineering Science, Technology and Innovation**, v. 2, n. 4, p. 82–87, 2013.

FANG, W.; LI, Q.; LI, J.; LI, Y.; ZHANG, Q.; CHEN, R.; WANG, M.; YUN, F.; WANG, T. Deep ultraviolet photodetector: Materials and devices. **Crystals**, v. 13, p. 915, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst13060915>.

FEBRACE. **Sistema de monitoramento de radiação ultravioleta: uma ferramenta de auxílio no combate ao câncer de pele**. [S. l.: s. n.], 2024. Universidade de São Paulo. Disponível em: <https://virtual.febrace.org.br/2024/ENG/3620/poster/>. Acesso em: 18 nov. 2025.

FERNÁNDEZ, S.; NARANJO, F. B.; SÁNCHEZ-GARCÍA, M. Á.; CALLEJA, E. III-Nitrides resonant cavity photodetector devices. **Materials**, v. 13, n. 19, p. 4428, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13194428>.

GOSAVI, S. R.; DESHPANDE, N. G.; GUDAGE, Y. G.; SHARMA, R. Physical, optical and electrical properties of copper selenide (CuSe) thin films deposited by solution growth technique at room temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 448, n. 1–2, p. 344–348, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.03.068>.

HARIHARAN, P. **Optical Interferometry**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 2003.

HIGASHIWAKI, M.; SASAKI, K.; MURAKAMI, H.; KUMAGAI, Y.; KOUKITU, A.; KURAMATA, A.; MASUI, T.; YAMAKOSHI, S. Recent progress in Ga₂O₃ power devices. **Semiconductor Science and Technology**, v. 31, n. 3, p. 034001, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/3/034001>.

HÜMMELGEN, I. A.; ROMAN, L. S.; LIMA, J. R. de. Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 8, n. 3, p. 55–63, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14281998000300008>.

INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER. **Câncer de pele: fatores de risco**. Acesso em: jan. 2026. 2023.

JAFFÉ, H. H. Theory of molecular excitons (Davydov, A. S.; Kasha, Michael; Oppenheimer, Max, Jr.) **Journal of Chemical Education**, American Chemical Society, v. 40, n. 2, a142, 1963. DOI: <https://doi.org/10.1021/ed040pA142.1>.

JOHNSON, G. E. Spectroscopic study of carbazole by photoselection. **Journal of Physical Chemistry**, American Chemical Society, v. 78, n. 15, p. 1512–1520, 1974. DOI: <https://doi.org/10.1021/j100608a014>.

KASHA, M. Energy Transfer Mechanisms and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates. **Radiation Research**, Radiation Research Society, v. 20, n. 1, p. 55–98, 1963. DOI: <https://doi.org/10.2307/3571331>.

KIRKPATRICK, S. Percolation and Conduction. **Reviews of Modern Physics**, American Physical Society, v. 45, n. 4, p. 574–588, 1973. DOI: 10.1103/RevModPhys.45.574.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8. ed. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2005.

LABORATÓRIO DE POLÍMEROS PAULO SCARPA. **Polímeros LaPPS**. Acesso em: 18 jul. 2025. Universidade Federal do Paraná. 2023. Disponível em: <https://lappsufpr.wixsite.com/polymers/blank-cihc>.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3. ed. New York: Springer, 2006. DOI: 10.1007/978-0-387-46312-4.

LAKSHMI, M.; BINDU, K.; BINI, S.; VIJAYAKUMAR, K. P.; SUDHA KARTHA, C.; ABE, T.; KASHIWABA, Y. Chemical bath deposition of different phases of copper selenide thin films by controlling bath parameters. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 370, n. 1–2, p. 89–95, 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)00923-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)00923-8).

LAN, Z.; LEE, M.-H.; ZHU, F. Recent Advances in Solution-Processable Organic Photodetectors and Applications in Flexible Electronics. **Advanced Intelligent Systems**, v. 4, p. 2100167, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1002/aisy.202100167>.

LI, W.; ZHAO, Y.; TANG, X. High-stability broadband photomultiplication-type organic photodetectors enabled by trap-assisted carrier injection. **Organic Electronics**, v. 113, p. 106679, 2023. DOI: 10.1016/j.orgel.2022.106679.

LI, Y.; WONG, C. P. **Electrically Conductive Adhesives**. [S. l.]: Springer, 2008.

LI, Z.; DING, J.; SONG, N.; LU, J.; TAO, Y. Development of a new s-tetrazine-based copolymer for efficient solar cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, p. 13160–13161, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja106052e>.

MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy. **Annals of Biomedical Engineering**, v. 20, p. 289–305, 1987. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02368532>.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 1999.

MIOMANDRE, F.; AUDEBERT, P. 1,2,4,5-Tetrazines: An intriguing heterocycles family with outstanding characteristics in the field of luminescence and electrochemistry.

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 367, p. 22–31, 2018.

ODIAN, G. G. **Principles of Polymerization**. 4. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1002/047147875X>.

OLIVEIRA, I. S.; JESUS, V. L. B. de. **Física do Estado Sólido**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2012.

PEDERSEN, T. G.; JOHANSEN, P. M.; PEDERSEN, H. C. Particle-in-a-box model of one-dimensional excitons in conjugated polymers. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 61, n. 15, p. 10504–10510, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.10504>.

PENG, L.; AL., et. Development of s-tetrazine-based polymers for efficient solar-cell applications. **Polymer**, v. 165, p. 143–150, 2019.

PETHRICK, R. A. Book review: Conductive electroactive polymer–intelligent materials systems. Edited by G. G. Wallace, G. M. Spinks and P. R. Teasdale. **Polymer International**, Wiley, v. 46, n. 2, p. 157–158, 1998. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199806\)46:2<157::AID-PI26>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199806)46:2<157::AID-PI26>3.0.CO;2-F).

REN, H.; CHEN, J.-D.; LI, Y.-Q.; TANG, J.-X. Recent Progress in Organic Photodetectors and Their Applications. **Advanced Science**, v. 8, n. 1, p. 2002418, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/adv.202002418>.

REZENDE, S. M. **A física de materiais e dispositivos eletrônicos**. Recife: Editora da Universidade Federal de Pernambuco, 1996.

ROSE, A. Concepts in Photoconductivity and Allied Problems. **Interscience Publishers**, 1963.

- SCHEBLYKIN, I. G.; YARTSEV, A.; PULLERITS, T.; GULBINAS, V.; SUNDSTRÖM, V. Excited State and Charge Photogeneration Dynamics in Conjugated Polymers. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 23, p. 6303–6321, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp068864f>.
- SCHER, H.; MONTROLL, E. W. Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids. **Physical Review B**, v. 12, n. 6, p. 2455–2477, 1975. DOI: 10.1103/PhysRevB.12.2455.
- SCHRODER, D. K. **Semiconductor Material and Device Characterization**. 3. ed. [S. l.]: Wiley, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1002/0471749095>.
- SILVA, S. d. F. C. d. **Influência de parâmetros físicos no desempenho de PLEDs**. 2016. f. 116. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- STAUFFER, D.; AHARONY, A. **Introduction to Percolation Theory**. 2. ed. [S. l.]: Taylor & Francis, 1994.
- SZE, S. M.; LI, Y.; NG, K. K. **Physics of Semiconductor Devices**. 4. ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2021.
- TANG, X.; CHEN, H.; ZENG, Q. Visible-blind ultraviolet narrowband photomultiplication-type organic photodetector with ultrahigh external quantum efficiency. **Materials Horizons**, v. 8, n. 5, p. 1421–1429, 2021. DOI: 10.1039/D1MH00776A.
- VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1002/3527600248>.
- WANG, Z.; LU, P.; XUE, S.; GU, C.; LV, Y.; ZHU, Q.; WANG, H. A solution-processable deep red molecular emitter for non-doped organic red-light-emitting diodes. **Dyes and Pigments**, v. 91, n. 3, p. 342–349, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.03.034>.
- WU, Y.; LI, Y.; GARDNER, S.; ONG, B. S. Indolo[3,2-b]carbazole-based thin-film transistors with high mobility and stability. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 2, p. 614–618, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja0456149>.
- XIE, B.; XIE, R.; ZHANG, K.; YIN, Q.; HU, Z.; YU, G.; HUANG, F.; CAO, Y. Self-filtering narrowband high performance organic photodetectors enabled by manipulating localized Frenkel exciton dissociation. **Nature Communications**, v. 11, p. 2871, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16675-x>.
- ZANATTA, B. S. **Estudo da interface Cu_{2-x}Se/PEDOT:PSS/MEH-PPV**. 2021. Diss. (Mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

ZHANG, T.; WINKLER, L. C.; WOLANSKY, J.; SCHRÖDER, J.; LEO, K.; BENDUHN, J. High-Performance Filterless Blue Narrowband Organic Photodetectors. **Advanced Optical Materials**, v. 10, n. 3, p. 2101631, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.202308719>.

ZHANG, Y.; LIU, X.; LI, Y.; WANG, J. Research Progress in Organic Photomultiplication Photodetectors. **Advanced Optical Materials**, v. 6, n. 18, p. 1800466, 2018. DOI: [10.1002/adom.201800466](https://doi.org/10.1002/adom.201800466).

ZHANG, Y.; WANG, J.; LIU, X. Achieving extremely high external quantum efficiency in organic photodetectors by trap-assisted photomultiplication. **Scientific Reports**, v. 5, p. 9181, 2015. DOI: [10.1038/srep09181](https://doi.org/10.1038/srep09181).

ZOU, J.; ZHANG, S.; TANG, X. Recent Advances in Organic Photodetectors. **Photonics**, v. 11, n. 11, p. 1014, 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/photonics11111014>.

ZOU, J.; ZHANG, S.; TANG, X. Recent Advances in Organic Photodetectors. **Photonics**, v. 11, n. 11, p. 1014, 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/photonics11111014>.

A APÊNDICE A

Neste apêndice, é importante destacar que a primeira tentativa de estudo dos polímeros foi realizada por meio de dispositivos do tipo OLED (configuração sanduíche). Entretanto, devido às limitações inerentes a essa arquitetura, optou-se por migrar para a utilização de fotoresistores com eletrodos interdigitados, os quais possibilitam uma análise mais eficaz da fotocondutividade dos materiais. Ainda assim, os resultados iniciais obtidos com a configuração sanduíche foram mantidos neste trabalho, tanto para fins de registro histórico quanto para futuras comparações.

1 Processo de Produção do Dispositivo

1.1 Etapas de Fabricação

O processo de fabricação dos dispositivos pode ser dividido em quatro etapas principais:

- (i) Preparo, decapagem e limpeza do substrato condutor (FTO);
- (ii) Deposição das camadas transportadora de buracos (PEDOT:PSS) e ativa (LaPPS80 e LaPPS81) pela técnica de *spin-coating*;
- (iii) Metalização por evaporação térmica de alumínio utilizando máscaras de sombra;
- (iv) Confecção dos contatos elétricos externos.

Cada etapa foi conduzida sob condições controladas de atmosfera, temperatura e umidade, visando garantir a reprodutibilidade e a estabilidade estrutural dos dispositivos. Nas subseções seguintes, detalham-se os parâmetros experimentais e as adaptações implementadas no processo.

1.2 Decapagem e Limpeza do Substrato

Os substratos de vidro recobertos com óxido de estanho dopado com flúor (FTO — *fluorine-doped tin oxide*) foram inicialmente inspecionados com um multímetro para identificação da face condutora.

Para definir a geometria do dispositivo, empregou-se a técnica de decapagem química selet condutoras foram protegidas com esmalte comercial, aplicado com o auxílio de fitas

adesivas para delimitação da área (máscara). Após a secagem da proteção, preparou-se uma pasta densa de pó de zinco (Zn) em água Milli-Q e uma solução de ácido clorídrico (HCl) a $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

O processo sobre as regiões expostas, seguida da imersão do substrato na solução de HCl por aproximadamente 30 s. Nessa reação, o zinco libera hidrogênio nascente, que reduz o óxido condutor, enquanto o ácido dissolve o metal residual, removendo o FTO das áreas não protegidas. Após o tempo de reação, as amostras foram enxaguadas em água corrente e limpas com hastes flexíveis de algodão para eliminar resíduos. O procedimento foi repetido até a completa remoção da camada condutora nas áreas desejadas.

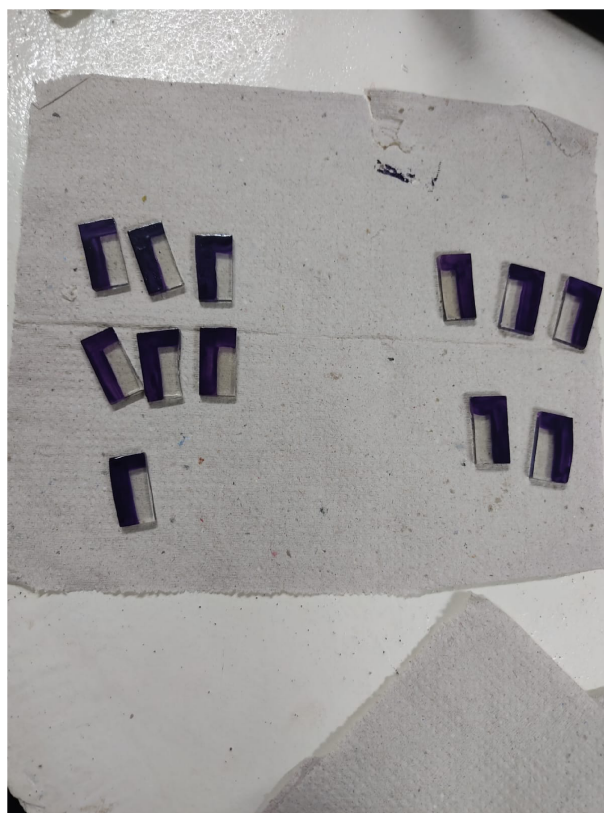


Figura 54 – Esquema ilustrativo do processo de decapagem química seletiva do FTO.

Por fim, a camada protetora foi removida com acetona e os substratos foram submetidos a uma limpeza rigorosa com detergente neutro e água Milli-Q. As amostras limpas foram armazenadas em recipientes revestidos com papel alumínio para evitar contaminação e fotodegradação antes da deposição dos filmes (Figura 55).

1.3 Metalização por Evaporação de Alumínio

A metalização consistiu na deposição do cátodo de alumínio (Al) por evaporação térmica em alto vácuo (Figura 56). O sistema alcança pressões da ordem de 10^{-3} mbar, minimizando a presença de contaminantes.



(a)



(b)

Figura 55 – (a) Substrato de FTO antes da decapagem. (b) Substrato após a remoção seletiva do FTO.

A geometria dos eletrodos foi definida por máscaras de sombra confeccionadas em cobre (Figura 57). Estas máscaras foram produzidas por corrosão química, conforme metodologia descrita por Zanatta (Zanatta, 2021), utilizando transferência térmica de toner e corrosão em solução de peróxido de hidrogênio e HCl.

Durante a evaporação, o alumínio foi aquecido em uma barca de tungstênio por uma corrente elétrica (50–200 A). vapor metálico condensou-se sobre as regiões delimitadas pela máscara, formando o contato superior. O alumínio foi escolhido devido à sua baixa função trabalho, adequada para a injeção de elétrons nos polímeros conjugados estudados.

2 Caracterização Elétrica dos OLEDs Baseados em LaPPS80 e LaPPS81

2.1 Evolução da Arquitetura do Dispositivo

2.1.1 Primeiras Medidas: Dispositivo OLED (Sanduíche)

A primeira etapa experimental deste trabalho consistiu na fabricação de dispositivos com arquitetura vertical tipo sanduíche (FTO/PEDOT:PSS/LaPPS/Al), conforme ilustrado



(a)



(b)



(c)

Figura 56 – (a) e (b) Vista interna da câmara de evaporação, detalhando a barca de tungstênio. (c) Vista geral do sistema de alto vácuo.

na fotografia do dispositivo real (Figura 58) e no esquema em corte transversal (Figura 59). Essa configuração é amplamente utilizada em eletrônica orgânica para avaliação de diodos emissores de luz (OLEDs) e propriedades de transporte de carga.

Durante as medidas de corrente em função da tensão ($I \times V$), observou-se que a resposta elétrica dos polímeros apresentava variação significativa sob iluminação. Essa observação revelou, experimentalmente, que o LaPPS80 e o LaPPS81 exibem comportamento fotoreativo, com modulação da condutividade induzida pela luz.

As Figuras 60, 61 e 62 apresentam as curvas $I \times V$ preliminares obtidas para os dispositivos fabricados com LaPPS80, LaPPS81-C e LaPPS81-S, respectivamente, nesta

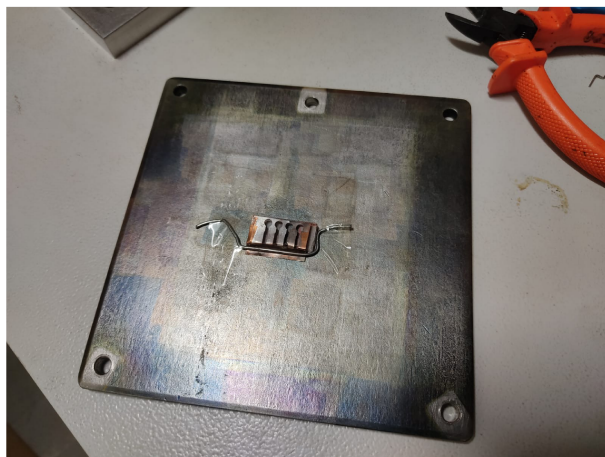


Figura 57 – Máscara de cobre utilizada para definição da área ativa durante a evaporação.

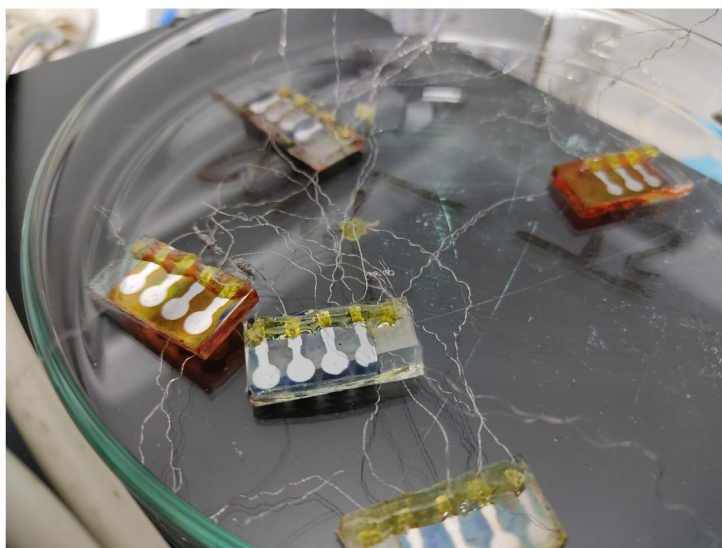


Figura 58 – Dispositivo finalizado (arquitetura sanduíche) com contatos elétricos reforçados.

configuração vertical.

A partir dessas evidências, optou-se por direcionar a investigação para a fotocondutividade utilizando uma geometria planar de fotoresistores com eletrodos interdigitados. Diferentemente do dispositivo sanduíche, os fotoresistores proporcionam:

1. Fabricação simplificada (sem necessidade de evaporação de alumínio a vácuo);
2. Exposição direta da camada ativa à luz incidente (sem absorção parasita do metal);
3. Avaliação da condutividade intrínseca do material sem a influência dominante das barreiras de injeção verticais.

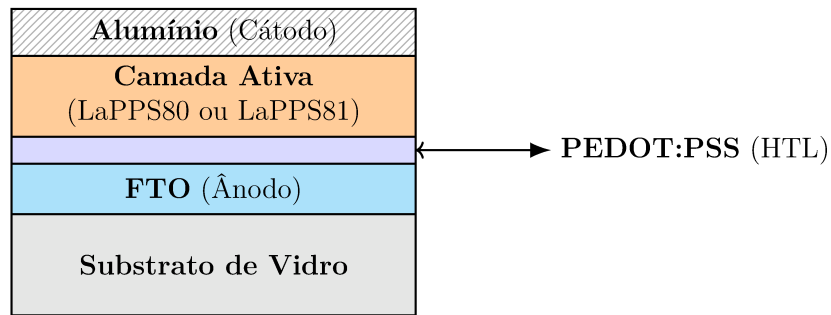


Figura 59 – Representação esquemática em corte transversal da arquitetura “sanduíche” do dispositivo (FTO/PEDOT:PSS/LaPPS/Al), detalhando a sequência de camadas depositadas sobre o substrato de vidro.

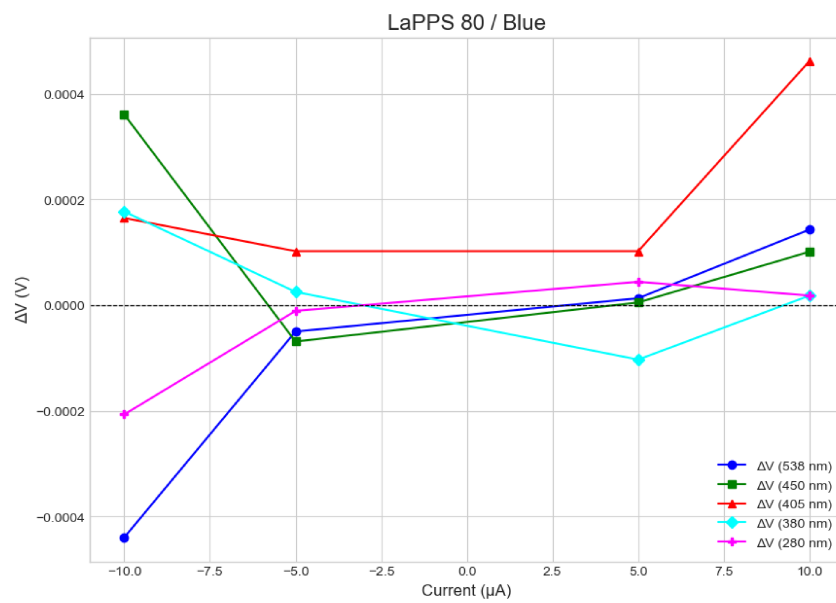


Figura 60 – Curva $I \times V$ do dispositivo sanduíche baseado em LaPPS80 sob iluminação.

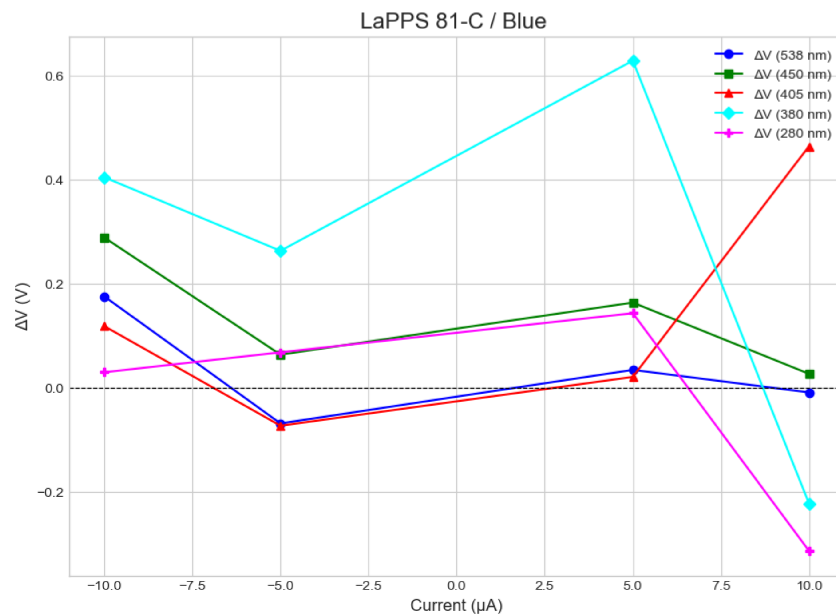


Figura 61 – Curva $I \times V$ do dispositivo sanduíche baseado em LaPPS81-C.

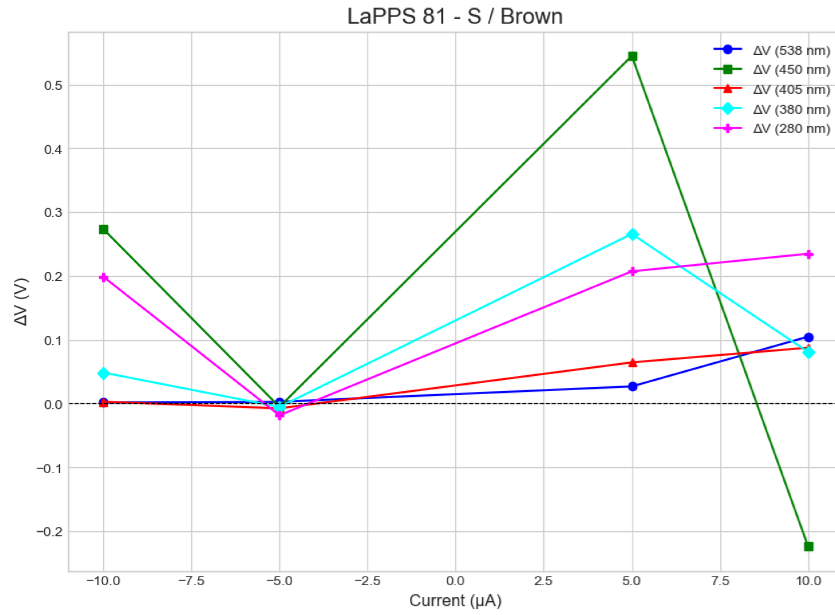


Figura 62 – Curva $I \times V$ do dispositivo sanduíche baseado em LaPPS81-S.

2.2 Confeção dos Contatos Elétricos

Os contatos elétricos externos foram realizados utilizando fios metálicos finos trançados. Para fixá-los aos eletrodos:

(1) **Tinta Condutiva de Prata:** Utilizou-se uma tinta comercial de prata para fixar os fios às trilhas de alumínio e ao FTO, garantindo ancoragem elétrica e mecânica. Após a secagem do material condutor, aplicou-se uma camada de resina epóxi (Araldite) sobre as junções para conferir robustez mecânica e evitar o desprendimento dos fios durante o manuseio.

3 Medidas de Impedância

3.1 Validação do Sistema: Resistor Comercial

Para validar o sistema de medidas de impedância e a metodologia de análise, foram realizados testes preliminares utilizando um resistor comercial de valor conhecido. A Figura 63 apresenta o espectro de impedância obtido. O comportamento puramente resistivo (ausência de semicírculo capacitivo) e o valor constante da impedância confirmam a calibração adequada do equipamento para as faixas de frequência utilizadas.

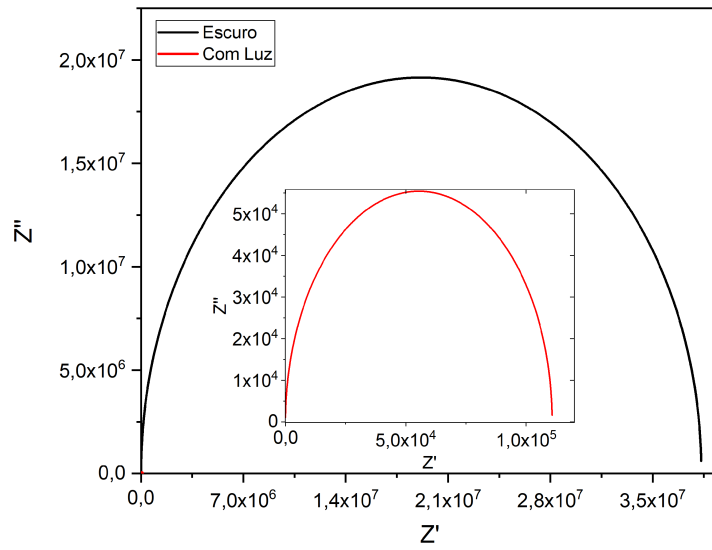


Figura 63 – Comparação da resposta em escuro entre o fotoresistor comercial e os fotore-sistores baseados em LaPPS80 e LaPPS81.

A Figura 64 compara a resposta em escuro do fotoresistor comercial com a dos fotoresistores baseados em LaPPS80 e LaPPS81. Observa-se que os dispositivos orgânicos apresentam níveis de corrente significativamente mais baixos, refletindo suas propriedades intrínsecas de baixa condutividade elétrica em comparação com o resistor metálico.

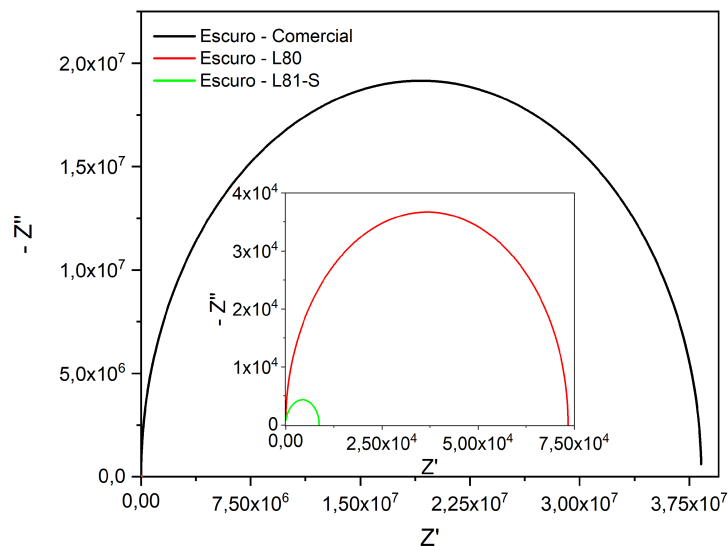


Figura 64 – Espectro de impedância do resistor comercial utilizado como referência para validação do sistema de medida.