

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**LEONARDO BAJERSKI**

**EFEITOS OPTOELETRÔNICOS DA INCORPORAÇÃO DE  
FTALOCIANINA DE COBALTO NA CAMADA SEMICONDUTORA DE  
FOTOTRANSISTORES ELETROQUÍMICOS ORGÂNICOS**

**CURITIBA**

**2026**

**LEONARDO BAJERSKI**

**EFEITOS OPTOELETRÔNICOS DA INCORPORAÇÃO DE  
FTALOCIANINA DE COBALTO NA CAMADA  
SEMICONDUCTORA DE FOTOTRANSISTORES  
ELETROQUÍMICOS ORGÂNICOS**

**Optoelectronic effects upon incorporation of liquid crystalline Cobalt  
Phthalocyanine in the semiconducting layer of organic  
electrochemical phototransistors**

Dissertação apresentada como requisito para  
obtenção do título de Mestre em Física e As-  
tronomia da Universidade Tecnológica Fede-  
ral do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Jonas Kublitski  
Coorientadora: Prof(a). Dr(a). Keli Fabiana  
Seidel

**CURITIBA**

**2026**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es).

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



LEONARDO BAJERSKI

**EFEITOS OPTOELETRÔNICOS DA INCORPORAÇÃO DE FTALOCIANINA DE COBALTO NA CAMADA  
SEMICONDUCTORA DE FOTOTRANSISTORES ELETROQUÍMICOS ORGÂNICOS**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Física da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Física.

Data de aprovação: 22 de Maio de 2026

Dr. Jonas Kublitski, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Emilson Ribeiro Viana Junior, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Ivan Helmuth Bechtold, Doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina (Ufsc)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 31/07/2026.

## AGRADECIMENTOS

A conclusão deste trabalho representa não apenas o resultado de uma pesquisa acadêmica, mas também de uma trajetória marcada por aprendizados, desafios, dificuldades experimentais e pelo apoio de muitas pessoas e instituições. Por isso, registro aqui minha sincera gratidão a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização desta dissertação.

Agradeço primeiramente aos meus pais, Reginaldo Bajerski e Jacinta Rossi Bajerski, pelo apoio, pelo carinho, pelo incentivo e pela compreensão durante todo esse período. O suporte recebido ao longo da minha formação foi essencial para que eu pudesse seguir em frente, especialmente nos momentos em que a rotina entre trabalho, estudos, experimentos e escrita se tornou mais exigente.

À minha noiva, Karine Viana, agradeço pelo companheirismo, pela paciência, pelo incentivo e pelo apoio constante ao longo desta caminhada. Sua presença foi fundamental nos momentos de dificuldade e nas etapas mais intensas deste trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Jonas Kublitski, agradeço pela orientação, pela confiança e pelas contribuições ao longo do desenvolvimento desta pesquisa. Sua atuação foi fundamental para o direcionamento do trabalho e para a construção desta dissertação.

À minha coorientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Keli Fabiana Seidel, agradeço pela disponibilidade, pelas sugestões e pelas contribuições realizadas durante o desenvolvimento da pesquisa, que auxiliaram na organização das ideias, no amadurecimento das análises e no aprimoramento da escrita.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, agradeço pela oportunidade de realização deste mestrado, pela formação acadêmica proporcionada e pela estrutura institucional oferecida ao longo do curso.

Agradeço ao grupo G.O.O.D. da Universidade Federal do Paraná, coordenado pelo Prof. Dr. José P. M. Serbena, pelo acolhimento, pela infraestrutura disponibilizada e pelo suporte durante a realização dos experimentos. A possibilidade de desenvolver as etapas experimentais nesse ambiente foi essencial para a execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ivan H. Bechtold, da Universidade Federal de Santa Catarina, agradeço pelo fornecimento do material CoPc-LC utilizado neste trabalho, contribuição fundamental para a realização dos experimentos envolvendo a incorporação do cristal líquido à blenda semicondutora.

Aos colegas Wesley Astudillo, Renan Barbieri Estefani, Jonas Lazzaretti, Denny Silva, Gabriela Mariano e Raquel Bettega, agradeço pelos treinamentos, pelas orientações práticas, pelo auxílio experimental e pela disponibilidade ao longo das etapas realizadas em laboratório. As contribuições de cada um foram importantes para o desenvolvimento das medidas e para minha formação experimental.

Agradeço também às agências de fomento e instituições que apoiam a pesquisa científica no Brasil, incluindo a CAPES, bem como aquelas que contribuem para a manutenção da infraestrutura e das atividades de pesquisa do grupo G.O.O.D. da UFPR.

Agradeço aos amigos e a todos que estiveram presentes durante este período, pelo apoio, pela paciência e pelas palavras de incentivo. A todos que fizeram parte desta caminhada, meu sincero agradecimento.

Agradeço também às agências de fomento e instituições que apoiam a pesquisa científica no Brasil. Agradeço o apoio do projeto INCT Advanced Quantum Materials, envolvendo as agências brasileiras CNPq (Proc. 408766/2024-7), FAPESP e CAPES, bem como àquelas que contribuem para a manutenção da infraestrutura e das atividades de pesquisa do grupo G.O.O.D. da UFPR.

*There's plenty of room at the bottom.*

Richard P. Feynman

## RESUMO

A optoeletrônica orgânica oferece um caminho promissor para o desenvolvimento de dispositivos leves, processáveis por solução e compatíveis com arquiteturas flexíveis, voltados a aplicações como fotodetectores, sensores ópticos, memórias optoeletrônicas e sistemas neuromórficos capazes de emular funções sinápticas por meio de estímulos luminosos. Neste contexto, este trabalho investiga a incorporação da ftalocianina de cobalto líquido-cristalina (CoPc-LC) na camada semicondutora de fototransistores orgânicos com porta eletrolítica baseados na blenda P3HT:PCBM. O objetivo é avaliar de que modo a incorporação de um cristal líquido modifica as propriedades elétricas, ópticas e funcionais da camada ativa, com ênfase na transdução de luz em corrente elétrica e na possibilidade de armazenamento temporário da resposta fotoinduzida. Para isso, foram fabricados dispositivos em substratos de vidro com eletrodos interdigitados de ITO, utilizando deposição da camada semicondutora por *spin coating*, gel iônico como eletrólito e grafite como eletrodo de porta. A caracterização envolveu curvas de saída e de transferência, medidas elétricas no escuro e sob iluminação, espectros de absorbância, resposta transiente da corrente de dreno sob pulsos de luz, ensaios de retenção, modulação por intensidade luminosa e protocolos inspirados em plasticidade sináptica. Inicialmente, diferentes concentrações de CoPc-LC foram comparadas, sendo a formulação de 50 mg/mL selecionada por apresentar melhor resposta fotocondutiva transiente. Os resultados mostram que a incorporação de CoPc-LC aumenta a corrente no estado ligado, eleva a mobilidade estimada em aproximadamente 70% e amplia significativamente a transcondutância em relação ao dispositivo de controle. Sob iluminação, o dispositivo com CoPc-LC opera na faixa de  $\mu\text{A}$  e apresenta corrente cerca de uma ordem de grandeza superior à da blenda P3HT:PCBM sem aditivo. Além disso, mantém retenção superior a 70% sob luz branca nas condições analisadas e apresenta resposta dependente da intensidade e da duração do estímulo óptico. Os ensaios neuromórficos indicam comportamento compatível com resposta analógica, plasticidade de curto prazo, reaprendizado acelerado e apagamento ativo da memória. Conclui-se que a incorporação de CoPc-LC favorece o transporte de carga e intensifica a resposta optoeletrônica da blenda P3HT:PCBM, transformando o fototransistor com porta eletrolítica em uma plataforma promissora para dispositivos capazes de detectar, modular e reter informações luminosas. Dessa forma, o uso de cristais líquidos surge como uma estratégia relevante para o desenvolvimento de fototransistores orgânicos aplicados a sensores ópticos, memórias fotoativas e arquiteturas neuromórficas de baixo custo e processáveis por solução.

**Palavras-chave:** Fototransistor orgânico. Transistor eletroquímico orgânico. Semicondutores orgânicos. Cristais líquidos. Plasticidade sináptica.

## ABSTRACT

Organic optoelectronics offers a promising route for the development of lightweight, solution-processable devices compatible with flexible architectures, targeting applications such as photodetectors, optical sensors, optoelectronic memories, and neuromorphic systems capable of emulating synaptic functions through light stimuli. In this context, this work investigates the incorporation of liquid-crystalline cobalt phthalocyanine (CoPc-LC) into the semiconducting layer of electrolyte-gated organic phototransistors based on the P3HT:PCBM blend. The aim is to evaluate how the incorporation of a liquid crystal modifies the electrical, optical, and functional properties of the active layer, with emphasis on light-to-current transduction and on the possibility of temporarily storing the photoinduced response. For this purpose, devices were fabricated on glass substrates with interdigitated ITO electrodes, using *spin coating* to deposit the semiconducting layer, an ion gel as the electrolyte, and graphite as the gate electrode. The characterization included output and transfer curves, electrical measurements in the dark and under illumination, absorbance spectra, transient drain-current response under light pulses, retention tests, modulation by light intensity, and protocols inspired by synaptic plasticity. Initially, different CoPc-LC concentrations were compared, and the 50 mg/mL formulation was selected because it presented the best transient photoconductive response. The results show that the incorporation of CoPc-LC increases the on-state current, raises the estimated mobility by approximately 70%, and significantly enhances the transconductance compared with the control device. Under illumination, the CoPc-LC device operates in the  $\mu\text{A}$  range and exhibits a current approximately one order of magnitude higher than that of the P3HT:PCBM blend without the additive. In addition, it maintains retention above 70% under white light in the analyzed conditions and shows a response dependent on the intensity and duration of the optical stimulus. The neuromorphic tests indicate behavior compatible with analog response, short-term plasticity, accelerated relearning, and active memory erasure. Therefore, the incorporation of CoPc-LC favors charge transport and intensifies the optoelectronic response of the P3HT:PCBM blend, turning the electrolyte-gated phototransistor into a promising platform for devices capable of detecting, modulating, and retaining light-based information. Thus, the use of liquid crystals emerges as a relevant strategy for the development of organic phototransistors applied to optical sensors, photoactive memories, and low-cost, solution-processable neuromorphic architectures.

**Keywords:** Organic phototransistors. Electrochemical organic transistor. Organic semiconductors. Liquid crystal. Synaptic plasticity.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – Representação esquemática da arquitetura bicamada proposta por Tang e das estruturas moleculares representativas dos materiais ativos empregados na interface doador–aceitador. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 24 |
| Figura 2 – Representação esquemática da hibridização $sp^2$ do carbono, da formação de ligações $\pi$ por sobreposição lateral de orbitais $p_z$ e da deslocalização eletrônica em sistemas conjugados. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 25 |
| Figura 3 – Representação esquemática simplificada da evolução dos níveis eletrônicos desde moléculas isoladas até sólidos orgânicos com diferentes graus de ordem, destacando o alargamento dos estados e o surgimento de uma densidade de estados distribuída em filmes amorfos. . . . .                                                                                                                                                                                                                       | 27 |
| Figura 4 – Representação esquemática de um éxciton de Frenkel em um semiconductor orgânico, no qual o elétron excitado e a lacuna permanecem fortemente ligados por interação coulombiana e localizados em uma mesma unidade molecular. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                 | 29 |
| Figura 5 – Representação esquemática da transferência de carga fotoinduzida em uma interface doador–aceitador, evidenciando (a) o <i>offset</i> energético entre os níveis HOMO e LUMO e (b) a formação de polarons após a separação de cargas. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                         | 30 |
| Figura 6 – Comparação esquemática entre arquiteturas de heterojunção). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 31 |
| Figura 7 – Esquema simplificado da interface doador/aceitador: (a) fotoexcitação no doador e transferência eletrônica; (b) formação do estado de transferência de carga (CT). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 32 |
| Figura 8 – Representação esquemática da transição de ordem entre as fases cristalina, líquido-cristalina e isotrópica. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 38 |
| Figura 9 – Representação esquemática das principais fases líquido-cristalinas e seu ordenamento molecular. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 39 |
| Figura 10 – Representação esquemática do empilhamento molecular em cristais líquidos discóticos. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 40 |
| Figura 11 – Evolução morfológica esquemática de filmes de P3HT:PCBM: (a) estado <i>as-cast</i> ; (b) após recozimento térmico otimizado; (c) morfologia próxima do ideal; (d) recozimento excessivo ou envelhecimento. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 42 |
| Figura 12 – Comparação esquemática entre os modos de operação de um EGOFET e de um OECT. Em (a), a modulação é predominantemente interfacial, associada à formação de EDLs. Em (b), a modulação ocorre por dopagem iônica do canal semiconductor. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                       | 45 |
| Figura 13 – Representação esquemática da arquitetura de um transistor eletroquímico orgânico. Em (a), são mostrados os três eletrodos do dispositivo, o canal semiconductor orgânico entre fonte e dreno e o eletrólito em contato com o canal e com o eletrodo de porta. Em (b), ilustra-se esquematicamente um possível funcionamento em modo de acumulação do tipo p, com redistribuição de ânions no eletrólito, incorporação dessas espécies no canal e aumento da condutividade do semiconductor. . . . . | 46 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 14 – Comparação esquemática entre os regimes operacionais de depleção e de acumulação em transistores eletroquímicos orgânicos. Em (a), no regime de depleção, o canal é inicialmente condutor e a aplicação de uma polarização de porta reduz a corrente de dreno por desdopagem. Em (b), no regime de acumulação, o canal é inicialmente pouco condutor e a polarização de porta aumenta a corrente de dreno por dopagem eletroquímica. . . . . | 48 |
| Figura 15 – Curvas características esquemáticas de um OECT do tipo n operando em modo de acumulação. Em (a), são apresentadas as curvas de saída, mostrando a dependência de $I_D$ com $V_D$ para diferentes valores de $V_G$ , com transição entre os regimes aproximadamente linear e de saturação. Em (b), é apresentada a curva de transferência, mostrando a variação de $I_D$ com $V_G$ . . . . .                                                  | 49 |
| Figura 16 – Representação esquemática dos regimes linear e de saturação no canal de um OECT e do procedimento de extração de $V_{th}$ a partir da relação entre $\sqrt{I_D}$ e $V_G$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                           | 50 |
| Figura 17 – Representação esquemática do mecanismo de <i>photon-modulated electrochemical doping</i> em um OECT fotoativo baseado em P3HT:PCBM e gel iônico: (a) estado inicial no escuro, (b) fotogeração e separação de cargas sob iluminação com compensação iônica no canal, e (c) persistência parcial da dopagem e relaxação lenta após o desligamento da luz. . . . .                                                                             | 53 |
| Figura 18 – Resposta transiente de um OECT submetido a um pulso de tensão no eletrodo porta, na forma de uma onda quadrada, onde sua resposta na corrente de saída é apresentada no gráfico abaixo. . . . .                                                                                                                                                                                                                                              | 56 |
| Figura 19 – Representação esquemática de uma curva de histerese em OECT, mostrando a diferença entre as varreduras de ida e de retorno da corrente de dreno $I_D$ em função da tensão de porta $V_G$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                                           | 58 |
| Figura 20 – a) Esquema de uma sinapse biológica. b) LTP (vermelho) e STP (azul) das sinapses artificiais. c) PPF e PPD das memórias artificiais. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 60 |
| Figura 21 – Representação esquemática da facilitação por pulso pareado (PPF), mostrando dois pulsos de tensão aplicada na porta e as respostas correspondentes de corrente pós-estímulo, com amplitudes $A_1$ e $A_2$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                          | 61 |
| Figura 22 – Representação esquemática da arquitetura do dispositivo estudado: (a) substrato com eletrodos interdigitados de fonte e dreno recobertos pela camada ativa semicondutora; (b) arquitetura completa do transistor, incluindo eletrólito e eletrodo de gate. . . . .                                                                                                                                                                           | 65 |
| Figura 23 – Estruturas químicas dos materiais utilizados neste trabalho: (a) poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno) [P(VDF-HFP)]; (b) 1,2-diclorobenzeno; (c) líquido iônico 1-etil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida [EMIM][TFSI]; (d) PCBM; (e) P3HT; e (f) ftalocianina de cobalto (CoPc) núcleo ftalocianínico presente na estrutura da CoPc-LC . . . . .                                                              | 67 |
| Figura 24 – Substrato de vidro/ITO pré-estruturado utilizado na fabricação dos dispositivos. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 68 |
| Figura 25 – Representação esquemática das etapas de deposição da camada semicondutora por <i>spin coating</i> : deposição da solução, rotação do substrato, formação do filme fino e tratamento térmico subsequente. . . . .                                                                                                                                                                                                                             | 73 |
| Figura 26 – Espectros de emissão normalizados das fontes de luz utilizadas e espectro de absorção da camada ativa, permitindo a comparação entre a emissão incidente e a faixa de absorção do filme semicondutor. . . . .                                                                                                                                                                                                                                | 75 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 27 – Representação esquemática do protocolo de escrita, retenção e apagamento, mostrando os estímulos aplicados e a resposta transiente esperada de $I_D$ . . .                                                                                                                 | 76  |
| Figura 28 – Representação esquemática do protocolo de potenciação de longo prazo, com blocos de pulsos ópticos e pulsos elétricos de gate, e a resposta esperada de $I_{DS}$ ao longo do tempo. . . . .                                                                                | 77  |
| Figura 29 – Representação esquemática do protocolo de facilitação por pares de pulsos, indicando os pulsos ópticos aplicados e a resposta transiente correspondente de $I_{DS}$ . . . . .                                                                                              | 78  |
| Figura 30 – Influência da concentração de CoPc-LC nas curvas de transferência dos dispositivos: (a) curvas de transferência em escala linear; (b) corrente de dreno em função da concentração para $V_G = -0,2$ V em 3 ciclos de medida consecutivos. . . . .                          | 80  |
| Figura 31 – Dependência da resposta fotocondutiva transiente com a concentração de CoPc-LC, medida em $V_D = -0,8$ V, sob pulsos de luz com duração de 0,4 s. . . . .                                                                                                                  | 81  |
| Figura 32 – Efeitos elétricos da inserção de CoPc-LC na camada ativa do OECT. Curvas de saída do dispositivo (a) sem CoPc-LC e (b) com CoPc-LC. Curvas de transferência em escala (c) linear e (d) logarítmica. Todas as medidas foram obtidas na ausência de luz. . . . .             | 82  |
| Figura 33 – Comparação da razão ON/OFF extraída das curvas de transferência, para $V_D = -0,8$ V: (a) dispositivo sem CoPc-LC; (b) dispositivo com CoPc-LC (50 mg/mL). . . . .                                                                                                         | 83  |
| Figura 34 – Curvas de $g_m$ em função de $V_G$ , para $V_D = -0,8$ V: (a) dispositivo sem CoPc-LC; (b) dispositivo com CoPc-LC (50 mg/mL). . . . .                                                                                                                                     | 84  |
| Figura 35 – Ajuste linear de $\sqrt{ I_D }$ em função de $V_G$ , para a obtenção de $\mu$ e $V_{th}$ : (a) dispositivo sem CoPc-LC; (b) dispositivo com CoPc-LC (50 mg/mL). . . . .                                                                                                    | 85  |
| Figura 36 – Espectros de absorbância da blenda P3HT:PCBM sem CoPc-LC e com concentrações selecionadas de CoPc-LC. . . . .                                                                                                                                                              | 87  |
| Figura 37 – Curvas de transferência do dispositivo com CoPc-LC, comparando as condições de escuro e iluminação, para $V_D = -1$ V, utilizando uma fonte de luz a partir de um LED branco. . . . .                                                                                      | 89  |
| Figura 38 – Dependência de $ I_D $ com a irradiância da luz branca para os dispositivos sem e com CoPc-LC, medida em $V_D = -0,8$ V. O eixo vertical esquerdo corresponde ao dispositivo com CoPc-LC, enquanto o eixo vertical direito corresponde ao dispositivo sem CoPc-LC. . . . . | 90  |
| Figura 39 – Resposta dinâmica a pulsos ópticos curtos de 40 ms, medida em $V_D = -1$ V: (a) dispositivo sem CoPc-LC; (b) dispositivo com CoPc-LC. . . . .                                                                                                                              | 92  |
| Figura 40 – Respostas transientes experimentais, representadas em termos de $-\Delta EPSC$ , medidas em $V_D = -0,8$ V e $V_G = -0,2$ V: (a,b,c) dispositivo sem CoPc-LC; (d,e,f) dispositivo com CoPc-LC. . . . .                                                                     | 94  |
| Figura 41 – Índices de plasticidade de curto prazo em função do intervalo entre pulsos luminosos utilizando o LED branco: (a) PPF; (b) PTP, para os dispositivos sem CoPc-LC e com CoPc-LC. . . . .                                                                                    | 95  |
| Figura 42 – Retenção da corrente de dreno em função do tempo para diferentes irradiâncias de luz branca: (a) dispositivo com CoPc-LC; (b) dispositivo sem CoPc-LC. . . . .                                                                                                             | 99  |
| Figura 43 – Dinâmica de relaxação da corrente de dreno após pulsos ópticos de diferentes durações, medida em $V_D = -0,8$ V: (a) dispositivo com CoPc-LC; (b) dispositivo de controle (P3HT:PCBM). . . . .                                                                             | 101 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 44 – Resposta transiente da amostra com CoPc-LC sob iluminação com máximos de emissão em 560 nm, 630 nm e 580 nm, medida em $V_D = -0,8$ V, obtida no ensaio com pulso óptico de 60 s, seguido de 300 s de monitoramento no escuro para avaliação da retenção. . . . . | 104 |
| Figura 45 – Comparativo do reaprendizado: (a) dispositivo com CoPc-LC; (b) dispositivo sem CoPc-LC. . . . .                                                                                                                                                                   | 107 |
| Figura 46 – Apagamento ativo da memória (LTD): (a) dispositivo com CoPc-LC; (b) dispositivo sem CoPc-LC. . . . .                                                                                                                                                              | 108 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 8 – Especificações dos materiais e reagentes utilizados no trabalho. . . . .                                                                                                                  | 68  |
| Tabela 9 – Especificações técnicas do substrato de vidro/ITO utilizado neste trabalho utilizado para compor os EGTs construídos neste trabalho. . . . .                                              | 69  |
| Tabela 10 – Parâmetros elétricos extraídos das curvas de transferência dos dispositivos sem CoPc-LC e com CoPc-LC (50 mg/mL). . . . .                                                                | 86  |
| Tabela 11 – Resposta de corrente e retenção percentual em função da irradiância da luz branca para os dispositivos com CoPc-LC e sem CoPc-LC. A retenção foi calculada após 300 s no escuro. . . . . | 98  |
| Tabela 12 – Resposta de pico de corrente, corrente final e retenção percentual para pulsos ópticos de diferentes durações. . . . .                                                                   | 101 |
| Tabela 13 – Retenção percentual da amostra com CoPc-LC para diferentes comprimentos de onda e diferentes durações de pulso. . . . .                                                                  | 103 |
| Tabela 14 – Valores de $ I_D $ imediatamente após o pulso e após 300 s de retenção para a amostra com CoPc-LC sob iluminação de diferentes comprimentos de onda. . . . .                             | 105 |

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

### ABREVIATURAS

rpm rotações por minuto

### SIGLAS

|              |                                                                                                                                   |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ABNT         | Associação Brasileira de Normas Técnicas                                                                                          |
| BHJ          | Heterojunção em volume, do inglês <i>Bulk Heterojunction</i>                                                                      |
| CAPES        | Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior                                                                       |
| CAS          | <i>Chemical Abstracts Service</i>                                                                                                 |
| CoPc-LC      | Ftalocianina de cobalto líquido-cristalina                                                                                        |
| CT           | Transferência de carga, do inglês <i>Charge Transfer</i>                                                                          |
| DIO          | 1,8-diiodooctano                                                                                                                  |
| DOS          | Densidade de estados, do inglês <i>Density of States</i>                                                                          |
| EDL          | Camada dupla elétrica, do inglês <i>Electrical Double Layer</i>                                                                   |
| EGOFET       | Transistor orgânico de efeito de campo com porta eletrolítica, do inglês <i>Electrolyte-Gated Organic Field-Effect Transistor</i> |
| [EMIM][TFSI] | 1-etil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida                                                                         |
| G.O.O.D.     | Grupo G.O.O.D. da Universidade Federal do Paraná                                                                                  |
| HOMO         | Orbital molecular ocupado de maior energia, do inglês <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>                                   |
| HPLC         | Cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês <i>High-Performance Liquid Chromatography</i>                                 |
| ITO          | Óxido de índio-estanho                                                                                                            |
| LC           | Cristal líquido, do inglês <i>Liquid Crystal</i>                                                                                  |
| LUMO         | Orbital molecular desocupado de menor energia, do inglês <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>                               |
| MTR          | Múltiplas armadilhas e liberação, do inglês <i>Multiple Trapping and Release</i>                                                  |
| o-DCB        | orto-diclorobenzeno                                                                                                               |
| OEET         | Transistor eletroquímico orgânico, do inglês <i>Organic Electrochemical Transistor</i>                                            |
| OFET         | Transistor orgânico de efeito de campo, do inglês <i>Organic Field-Effect Transistor</i>                                          |
| OLED         | Diodo orgânico emissor de luz, do inglês <i>Organic Light-Emitting Diode</i>                                                      |
| OPECT        | Transistor fotoeletroquímico orgânico, do inglês <i>Organic Photoelectrochemical Transistor</i>                                   |
| OPV          | Fotovoltaico orgânico, do inglês <i>Organic Photovoltaic</i>                                                                      |
| P(VDF-HFP)   | poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno)                                                                               |
| P3HT         | poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil)                                                                                                     |
| PCBM         | éster metílico do ácido fenil-C <sub>61</sub> -butírico                                                                           |
| PEDOT:PSS    | poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poliestireno sulfonato                                                                              |
| PPGFA        | Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia                                                                                  |
| RMS          | Raiz do valor quadrático médio, do inglês <i>Root Mean Square</i>                                                                 |
| SMU          | Unidade fonte-medidora, do inglês <i>Source Meter Unit</i>                                                                        |
| UFPR         | Universidade Federal do Paraná                                                                                                    |
| UFSC         | Universidade Federal de Santa Catarina                                                                                            |
| UTFPR        | Universidade Tecnológica Federal do Paraná                                                                                        |
| UV           | Ultravioleta                                                                                                                      |

## ACRÔNIMOS

|      |                                                                                      |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| EPSC | Corrente pós-sináptica excitatória, do inglês <i>Excitatory Postsynaptic Current</i> |
| LTD  | Depressão de longo prazo, do inglês <i>Long-Term Depression</i>                      |
| LTM  | Memória de longo prazo, do inglês <i>Long-Term Memory</i>                            |
| LTP  | Potenciação de longo prazo, do inglês <i>Long-Term Potentiation</i>                  |
| PPF  | Facilitação por pares de pulsos, do inglês <i>Paired-Pulse Facilitation</i>          |
| PTP  | Potenciação pós-tetânica, do inglês <i>Post-Tetanic Potentiation</i>                 |
| STM  | Memória de curto prazo, do inglês <i>Short-Term Memory</i>                           |
| STP  | Plasticidade de curto prazo, do inglês <i>Short-Term Plasticity</i>                  |

## LISTA DE SÍMBOLOS

### LETRAS LATINAS

|           |                                                               |                                      |
|-----------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| $A_1$     | Amplitude associada ao primeiro pulso                         | [A]                                  |
| $A_2$     | Amplitude associada ao segundo pulso                          | [A]                                  |
| $A_{10}$  | Amplitude associada ao décimo pulso                           | [A]                                  |
| $b$       | Parâmetro de assistência por campo no modelo de Onsager–Braun |                                      |
| $C$       | Capacitância efetiva do sistema                               | [F]                                  |
| $C^*$     | Capacitância volumétrica do canal                             | [F/cm <sup>3</sup> ]                 |
| $D$       | Coefficiente de difusão excitônica                            | [cm <sup>2</sup> /s]                 |
| $d$       | Espessura do filme semiconductor ou do canal                  | [nm]                                 |
| $E$       | Energia                                                       | [eV]                                 |
| $e$       | Carga elementar                                               | [C]                                  |
| $F$       | Campo elétrico                                                | [V/m]                                |
| $g_m$     | Transcondutância                                              | [S]                                  |
| $I$       | Corrente elétrica                                             | [A]                                  |
| $I_D$     | Corrente de dreno                                             | [A]                                  |
| $ I_D $   | Módulo da corrente de dreno                                   | [A]                                  |
| $I(0)$    | Corrente no instante inicial                                  | [A]                                  |
| $I_{ss}$  | Corrente em estado estacionário                               | [A]                                  |
| $I_{on}$  | Corrente no estado ligado                                     | [A]                                  |
| $I_{off}$ | Corrente no estado desligado                                  | [A]                                  |
| $k_B$     | Constante de Boltzmann                                        | [J/K]                                |
| $k_d$     | Taxa de dissociação do par interfacial                        | [s <sup>-1</sup> ]                   |
| $k_f$     | Taxa de recombinação geminada                                 | [s <sup>-1</sup> ]                   |
| $L$       | Comprimento do canal                                          | [μm]                                 |
| $L_D$     | Comprimento de difusão excitônica                             | [nm]                                 |
| $N(E)$    | Densidade de estados em função da energia                     | [cm <sup>-3</sup> eV <sup>-1</sup> ] |
| $N_t$     | Densidade total de sítios disponíveis                         | [cm <sup>-3</sup> ]                  |
| $R_{ij}$  | Distância entre os sítios $i$ e $j$                           | [nm]                                 |
| $R_S$     | Resistência efetiva associada ao transporte iônico            | [Ω]                                  |
| $R(\%)$   | Retenção percentual de corrente                               | [%]                                  |
| $T$       | Temperatura absoluta                                          | [K]                                  |
| $t$       | Tempo                                                         | [s]                                  |
| $V_D$     | Tensão de dreno                                               | [V]                                  |
| $V_G$     | Tensão de porta                                               | [V]                                  |
| $V_{oc}$  | Tensão de circuito aberto                                     | [V]                                  |
| $V_{th}$  | Tensão de limiar                                              | [V]                                  |
| $W$       | Largura do canal                                              | [μm]                                 |

### LETRAS GREGAS

|                 |                                                             |                         |
|-----------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------|
| $\beta$         | Parâmetro de dependência da mobilidade com o campo elétrico | [(m/V) <sup>1/2</sup> ] |
| $\gamma$        | Parâmetro de localização da função de onda eletrônica       | [m <sup>-1</sup> ]      |
| $\Delta E_{ij}$ | Diferença de energia entre os sítios $i$ e $j$              | [eV]                    |
| $\Delta I_D$    | Variação da corrente de dreno                               | [A]                     |
| $-\Delta EPSC$  | Variação da corrente pós-sináptica excitatória              | [A]                     |
| $\Delta t$      | Intervalo temporal entre pulsos                             | [s]                     |
| $\varepsilon_0$ | Permissividade elétrica do vácuo                            | [F/m]                   |
| $\varepsilon_r$ | Permissividade relativa do meio                             |                         |

|                |                                                               |                          |
|----------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------|
| $\eta_{CT}$    | Eficiência de dissociação do estado de transferência de carga |                          |
| $\lambda$      | Comprimento de onda da radiação incidente                     | [nm]                     |
| $\mu$          | Mobilidade efetiva dos portadores de carga                    | [cm <sup>2</sup> /(V s)] |
| $\nu$          | Frequência de salto entre sítios                              | [s <sup>-1</sup> ]       |
| $\nu_0$        | Frequência de tentativa de salto                              | [s <sup>-1</sup> ]       |
| $\sigma$       | Largura energética da densidade de estados                    | [eV]                     |
| $\sigma_{DOS}$ | Largura energética da distribuição gaussiana de estados       | [eV]                     |
| $\tau$         | Tempo característico ou tempo de vida                         | [s]                      |
| $\tau_e$       | Tempo de trânsito eletrônico                                  | [s]                      |
| $\tau_i$       | Constante de tempo iônica                                     | [s]                      |

## SUBSCRITOS

|             |                                                           |
|-------------|-----------------------------------------------------------|
| 0           | Valor inicial ou estado neutro                            |
| 10          | Valor associado ao décimo pulso                           |
| <i>base</i> | Valor de linha de base                                    |
| <i>D</i>    | Dreno                                                     |
| <i>G</i>    | Porta                                                     |
| <i>ij</i>   | Referente à transição entre os sítios <i>i</i> e <i>j</i> |
| <i>on</i>   | Estado ligado                                             |
| <i>off</i>  | Estado desligado                                          |
| <i>r</i>    | Relativo                                                  |
| <i>ss</i>   | Estado estacionário, do inglês <i>steady state</i>        |
| <i>th</i>   | Limiar, do inglês <i>threshold</i>                        |

## NOTAÇÕES

|                         |                                                    |
|-------------------------|----------------------------------------------------|
| $ \cdot $               | Módulo ou valor absoluto de uma grandeza           |
| $\partial/\partial V_G$ | Derivada parcial em relação à tensão de porta      |
| $\sqrt{ I_D }$          | Raiz quadrada do módulo da corrente de dreno       |
| $\pi-\pi$               | Interação entre orbitais pi de sistemas conjugados |

## SUMÁRIO

|          |                                                                                                                               |           |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO . . . . .</b>                                                                                                   | <b>19</b> |
| <b>2</b> | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA . . . . .</b>                                                                                        | <b>22</b> |
| 2.1      | SEMICONDUCTORES ORGÂNICOS . . . . .                                                                                           | 22        |
| 2.1.1    | Breve Histórico . . . . .                                                                                                     | 23        |
| 2.1.2    | Propriedades semicondutoras em sólidos orgânicos . . . . .                                                                    | 25        |
| 2.1.3    | Principais Características . . . . .                                                                                          | 26        |
| 2.1.4    | Absorção de luz e geração de cargas livres . . . . .                                                                          | 28        |
| 2.1.5    | Transporte eletrônico em semicondutores orgânicos . . . . .                                                                   | 34        |
| 2.1.6    | Cristais líquidos . . . . .                                                                                                   | 37        |
| 2.1.7    | P3HT:PCBM – Morfologia . . . . .                                                                                              | 41        |
| 2.2      | FÍSICA DOS TRANSISTORES ORGÂNICOS DE PORTA ELETRO-<br>LÍTICA . . . . .                                                        | 43        |
| 2.2.1    | Arquitetura do dispositivo e princípios de funcionamento . . . . .                                                            | 43        |
| 2.2.2    | Modelo de Bernards e Malliaras para a corrente de dreno para descrição do<br>transporte de cargas no canal de OECTs . . . . . | 50        |
| 2.2.3    | Resposta à luz . . . . .                                                                                                      | 52        |
| 2.2.4    | Resposta transiente e aplicações neuromórficas . . . . .                                                                      | 54        |
| <b>3</b> | <b>OBJETIVOS . . . . .</b>                                                                                                    | <b>64</b> |
| 3.1      | OBJETIVO GERAL . . . . .                                                                                                      | 64        |
| 3.2      | OBJETIVOS ESPECÍFICOS . . . . .                                                                                               | 64        |
| <b>4</b> | <b>MATERIAIS E MÉTODOS . . . . .</b>                                                                                          | <b>65</b> |
| 4.1      | ESTRUTURA DOS DISPOSITIVOS . . . . .                                                                                          | 65        |
| 4.2      | MATERIAIS . . . . .                                                                                                           | 66        |
| 4.2.1    | Estruturas moleculares dos materiais do canal e do eletrólito . . . . .                                                       | 66        |
| 4.2.2    | Substrato, fonte e dreno . . . . .                                                                                            | 68        |
| 4.2.3    | Camada ativa . . . . .                                                                                                        | 69        |
| 4.2.4    | Eletrólito . . . . .                                                                                                          | 70        |
| 4.2.5    | Eletrodo porta . . . . .                                                                                                      | 70        |
| 4.3      | MÉTODOS . . . . .                                                                                                             | 70        |
| 4.3.1    | Preparação dos substratos . . . . .                                                                                           | 70        |
| 4.3.2    | Formulação das soluções . . . . .                                                                                             | 71        |
| 4.3.3    | Deposição de filmes finos . . . . .                                                                                           | 73        |
| 4.4      | TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO . . . . .                                                                                          | 74        |
| 4.4.1    | Caracterização elétrica . . . . .                                                                                             | 74        |
| 4.4.2    | Caracterização optoeletrônica . . . . .                                                                                       | 74        |
| <b>5</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .</b>                                                                                      | <b>79</b> |
| 5.1      | INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE COPC-LC NA RESPOSTA<br>ELÉTRICA E FOTOCONDUTIVA DA BLEND A P3HT:PCBM . . . . .                  | 79        |
| 5.2      | PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DE CARGA NO ESCURO . . . . .                                                                       | 81        |
| 5.3      | DESEMPENHO OPTOELETRÔNICO DO FOTOTRANSISTOR . . . . .                                                                         | 87        |
| 5.3.1    | Resposta dinâmica rápida a pulsos ópticos . . . . .                                                                           | 91        |

|          |                                                                     |            |
|----------|---------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.3.2    | Quantificação da plasticidade de curto prazo: PPF e PTP . . . . .   | 93         |
| 5.4      | MODULAÇÃO SENSORIAL E CONSOLIDAÇÃO DA MEMÓRIA .                     | 97         |
| 5.4.1    | Modulação por intensidade e resposta analógica . . . . .            | 98         |
| 5.4.2    | Consolidação da memória sob estímulos ópticos prolongados . . . . . | 100        |
| 5.4.3    | Análise do Fenômeno de Reaprendizagem Acelerada . . . . .           | 106        |
| 5.4.4    | Apagamento Ativo e Depressão Sináptica . . . . .                    | 107        |
| <b>6</b> | <b>CONCLUSÕES . . . . .</b>                                         | <b>110</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>                                        | <b>112</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

A optoeletrônica orgânica tem se consolidado, nas últimas décadas, como uma área de destaque na ciência dos materiais, impulsionada pelo desenvolvimento de semicondutores orgânicos com propriedades ajustáveis e compatíveis com aplicações em dispositivos leves, flexíveis e processáveis por técnicas de baixo custo (BRABEC *et al.*, 2001; FACCHETTI, 2011; KALTENBRUNNER *et al.*, 2012; LI, 2012; OSTROVERKHOVA, 2016). Em comparação com os semicondutores inorgânicos convencionais, esses materiais oferecem maior versatilidade de projeto molecular e compatibilidade com métodos de deposição em solução, o que favorece seu emprego em arquiteturas de grande área e em substratos não convencionais (FACCHETTI, 2011; KALTENBRUNNER *et al.*, 2012; NUNZI, 2002). Nesse contexto, os semicondutores orgânicos vêm sendo amplamente investigados em dispositivos como diodos orgânicos emissores de luz, células solares orgânicas, fotodetectores e transistores, consolidando a eletrônica orgânica como uma plataforma promissora tanto para conversão de energia quanto para sensoriamento e processamento funcional de sinais (BAEG *et al.*, 2013; OSTROVERKHOVA, 2016; PEUMANS *et al.*, 2003; SIRRINGHAUS, 2014).

Entre os sistemas mais estudados nesse campo, a blenda P3HT:PCBM ocupa posição de referência, especialmente por reunir absorção óptica eficiente, separação interfacial de cargas e relativa simplicidade de processamento (BRABEC *et al.*, 2001; LI *et al.*, 2005; SARICIFTCI *et al.*, 1992; YANG *et al.*, 2005; YU *et al.*, 1995). Inicialmente explorada de forma intensa em células solares orgânicas, essa heterojunção também despertou interesse em outras arquiteturas optoeletrônicas, incluindo fotodetectores e transistores fotoativos, justamente por permitir investigar, em um mesmo sistema, a relação entre fotogeração, transporte de carga e morfologia do filme (BAEG *et al.*, 2013; OSTROVERKHOVA, 2016; PEUMANS *et al.*, 2003). Do ponto de vista fotofísico, essa relevância também está associada à geração de excítons em semicondutores orgânicos, à sua difusão limitada e à necessidade de interfaces doador-aceitador eficientes para promover separação de cargas (MIKHENKO *et al.*, 2015). Entretanto, o desempenho da blenda depende fortemente de sua organização nanoscópica. A separação de fases entre doador e aceitador, o tamanho e a conectividade dos domínios, a formação de caminhos percolativos para elétrons e lacunas e a estabilidade morfológica do filme influenciam diretamente a eficiência de separação de cargas, a mobilidade dos portadores e a resposta elétrica do dispositivo (ERB *et al.*, 2005; JØRGENSEN *et al.*, 2008; MA *et al.*, 2005; PADINGER *et al.*, 2003; YANG *et al.*,

2005). Dessa forma, embora a blenda P3HT:PCBM seja um sistema clássico, seus desafios de controle morfológico e estabilidade continuam centrais para o avanço de dispositivos orgânicos mais eficientes e reprodutíveis (JØRGENSEN *et al.*, 2008; SCHARBER; SARICIFTCI, 2013; ZHANG *et al.*, 2025).

É nesse cenário que se insere a hipótese desta dissertação. Considerando que o desempenho da blenda está intimamente ligado à sua organização supramolecular, propõe-se investigar a incorporação de cristais líquidos como estratégia de controle morfológico da camada ativa. Materiais líquido-cristalinos apresentam capacidade de auto-organização e podem influenciar o empacotamento molecular, a anisotropia estrutural e o transporte de carga em sistemas orgânicos (CHANDRASEKHAR, 1992; GENNES, 1974; LASCHAT *et al.*, 2007; O'NEILL; KELLY, 2003; SERGEYEV *et al.*, 2008; WöHRLE *et al.*, 2016). Em particular, cristais líquidos discóticos têm sido discutidos como semicondutores orgânicos capazes de formar estruturas colunares, favorecer ordenamento molecular e atuar como componentes ou aditivos funcionais em dispositivos optoeletrônicos (ADAM *et al.*, 1994; BUSHBY; KAWATA, 2011; LASCHAT *et al.*, 2007; SCHMIDT-MENDE *et al.*, 2001; SERGEYEV *et al.*, 2008; WöHRLE *et al.*, 2016). Assim, a introdução desse terceiro componente pode modificar a separação de fases, a conectividade entre domínios e a dinâmica de transporte no filme, com possível impacto sobre as propriedades elétricas e optoeletrônicas do dispositivo (KUMAR; KUMAR, 2017; PETRITSCH *et al.*, 1999; SCHMIDT-MENDE *et al.*, 2001; SOUSA *et al.*, 2020a). No presente trabalho, essa hipótese é explorada em dispositivos orgânicos fotoativos baseados em P3HT:PCBM, buscando compreender em que medida a modulação morfológica pode contribuir não apenas para a resposta fotoelétrica, mas também para comportamentos funcionais associados à plasticidade sináptica artificial (ALMULLA *et al.*, 2024; CHEN *et al.*, 2023).

Diante disso, esta pesquisa tem como objetivo investigar a fabricação e a caracterização de dispositivos orgânicos fotoativos baseados na blenda P3HT:PCBM, com e sem a incorporação de cristal líquido, correlacionando a composição da camada ativa com a resposta elétrica, optoeletrônica e funcional observada. O trabalho concentra-se na análise de como a modificação morfológica da blenda pode influenciar o transporte de carga, a fotoresposta e a dinâmica temporal do dispositivo em arquiteturas transistores acopladas a eletrólito. Com isso, busca-se contribuir para a compreensão de estratégias de engenharia estrutural aplicadas a semicondutores orgânicos, em uma perspectiva que articula fundamentos de optoeletrônica orgânica, controle morfológico e funcionalidades inspiradas em sistemas neuromórficos (ALMULLA *et al.*, 2024;

CHEN *et al.*, 2023; FRIEDLEIN *et al.*, 2018; OHAYON *et al.*, 2023; RIVNAY *et al.*, 2018).

Esta dissertação está organizada da seguinte forma. Após esta introdução, o Capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica, na qual são discutidos os principais conceitos relacionados aos semicondutores orgânicos, à blenda P3HT:PCBM, aos cristais líquidos e aos transistores eletroquímicos orgânicos. No Capítulo 4, são descritos os materiais utilizados, a arquitetura dos dispositivos, os procedimentos de fabricação e as técnicas de caracterização empregadas. No Capítulo 5, são apresentados e discutidos os resultados experimentais, com ênfase na influência da incorporação do cristal líquido sobre a resposta elétrica, optoeletrônica e funcional dos dispositivos. Por fim, o Capítulo 6 reúne as conclusões do trabalho e as perspectivas para investigações futuras.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

Os semicondutores orgânicos consolidaram-se como uma classe relevante de materiais para a eletrônica e a optoeletrônica, especialmente em aplicações que demandam flexibilidade mecânica, processamento em baixa temperatura e versatilidade de projeto molecular (BRÜTTING, 2005; OSTROVERKHOVA, 2016; FACCHETTI, 2011). Constituídos por moléculas e polímeros conjugados à base de carbono, esses materiais apresentam propriedades eletrônicas que podem ser ajustadas por modificações na estrutura química, no comprimento de conjugação e no empacotamento molecular no estado sólido (COROPCEANU *et al.*, 2007).

Em comparação com semicondutores inorgânicos convencionais, tipicamente baseados em redes cristalinas rígidas, os materiais orgânicos apresentam baixo peso, flexibilidade mecânica e compatibilidade com técnicas de processamento de menor custo. Entre essas técnicas, destacam-se métodos por solução e impressão, como *spin-coating* e *doctor-blading*, além de rotas em fase vapor, como a evaporação térmica (FACCHETTI, 2011; BRÜTTING, 2005). Tais estratégias permitem a fabricação de dispositivos em grandes áreas e sobre substratos flexíveis ou geometricamente irregulares, ampliando o campo de utilização desses materiais (SIRRINGHAUS, 2014; SOMEYA *et al.*, 2016).

Além disso, determinadas classes de materiais e dispositivos orgânicos, em especial os voltados à bioeletrônica, apresentam boa compatibilidade com ambientes aquosos e contextos biomédicos, característica importante para sensores e interfaces bioeletrônicas (LU; CHEN, 2025; SOMEYA *et al.*, 2016). Nesse contexto, dispositivos como os transistores eletroquímicos orgânicos têm demonstrado elevado potencial para a detecção de biomoléculas e o monitoramento de processos fisiológicos (LU; CHEN, 2025).

A compreensão do funcionamento desses dispositivos exige o exame dos princípios físico-químicos que governam o comportamento eletrônico e estrutural dos materiais orgânicos semicondutores. Assim, as seções seguintes apresentam os conceitos fundamentais necessários à análise dessas propriedades e à discussão das arquiteturas de dispositivos abordadas neste trabalho.

### 2.1.1 Breve Histórico

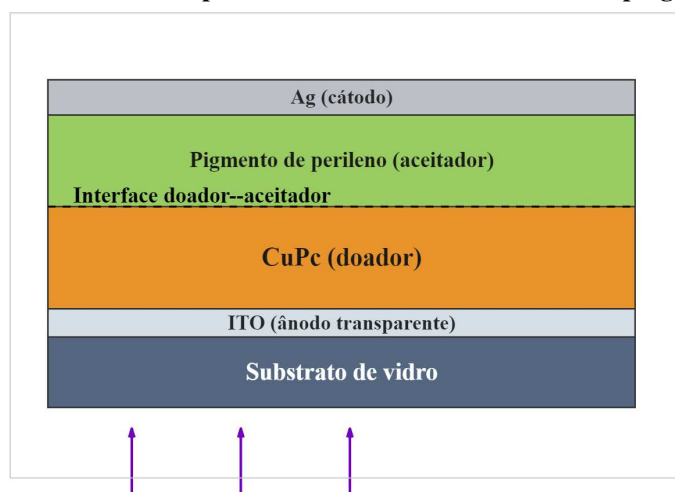
O estudo dos semicondutores orgânicos remonta às primeiras décadas do século XX, quando começaram a ser investigadas as propriedades ópticas e eletrônicas de cristais moleculares. Desde então, o campo evoluiu de observações fundamentais sobre fotofísica e transporte de carga em sólidos moleculares para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos baseados em materiais orgânicos. Entre os sistemas pioneiramente estudados, destacam-se cristais como o antraceno, que contribuíram para a formulação de conceitos centrais da área (POPE; SWENBERG, 1999; BRÜTTING, 2005). Entre as décadas de 1960 e 1970 ocorreram avanços decisivos para a consolidação da eletrônica orgânica. Nesse período, foram observados fenômenos de eletroluminescência em cristais moleculares e demonstrada a condução elétrica em polímeros conjugados (OSTROVERKHOVA, 2016). A relevância dessas descobertas foi posteriormente reconhecida com o Prêmio Nobel de Química de 2000, concedido a Heeger, MacDiarmid e Shirakawa (Nobel Prize Outreach, 2026).

Paralelamente, o efeito fotovoltaico em materiais orgânicos passou a ser investigado experimentalmente a partir do final da década de 1950. Nesse contexto, destacam-se os trabalhos pioneiros de Kearns e Calvin (1958) (KEARNS; CALVIN, 1958), que demonstraram a geração de fotocorrente em filmes de ftalocianina de magnésio. Apesar disso, os dispositivos iniciais baseavam-se em arquiteturas de camada única com contatos de Schottky e apresentavam eficiências de conversão extremamente baixas, tipicamente inferiores a 0,1%, com exemplos reportados na faixa de 0,006% a 0,027% (LI *et al.*, 2022; ANTOHE, 2000).

Uma limitação central dessas primeiras estruturas era o curto comprimento de difusão dos éxcitons em materiais orgânicos (PEUMANS *et al.*, 2003). Como a dissociação ocorria predominantemente na região interfacial responsável pela separação de cargas, apenas os éxcitons gerados suficientemente próximos a essa interface contribuíam para a geração de corrente. Para contornar essa limitação, Tang demonstrou, em 1986, uma célula fotovoltaica orgânica baseada em uma arquitetura bicamada formada por um material doador e um aceitador (TANG, 1986). Essa configuração estabeleceu a base conceitual das arquiteturas doador–aceitador, que mais tarde culminariam nas heterojunções em volume (*bulk heterojunctions*, BHJ) (YU *et al.*, 1995).

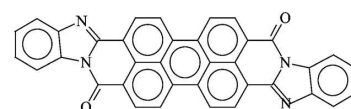
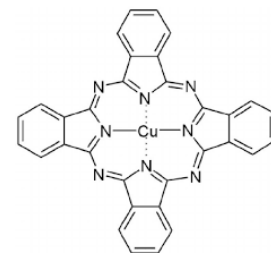
Na Fig. 1, observa-se esquematicamente a arquitetura bicamada proposta por Tang, na qual a interface entre o material doador e o aceitador constitui a região central para a dissociação dos éxcitons.

**Figura 1 – Representação esquemática da arquitetura bicamada proposta por Tang e das estruturas moleculares representativas dos materiais ativos empregados na interface doador–aceitador.**



Luz incidente pelo ITO

**(a) Arquitetura esquemática da célula bicamada.**



**(b) Estruturas moleculares representativas da ftalcianina de Cobre (CuPc, doador, painel superior) e do pigmento de perileno (aceitador, inferior).**

**Fonte:** Autor.

Nas décadas seguintes, o aprimoramento do desempenho desses dispositivos passou a depender fortemente do avanço na ciência de materiais. Nesse contexto, a mobilidade dos portadores de carga tornou-se uma grandeza central. Em OLEDs, a mobilidade influencia a condução e o balanço de cargas, afetando a tensão de operação e a eficiência luminosa (ECCHER *et al.*, 2015). Em transistores orgânicos, ela condiciona diretamente a modulação de corrente no canal e, consequentemente, o desempenho do dispositivo (BRÜTTING, 2005; MELO *et al.*, 2017).

A busca por maior eficiência de transporte levou ao desenvolvimento de estratégias de engenharia molecular e de controle morfológico, incluindo o uso de materiais com maior tendência ao ordenamento estrutural. Entre essas abordagens, destacam-se sistemas com capacidade de auto-organização, como certos cristais líquidos semicondutores, que podem formar estruturas mais ordenadas e favorecer o transporte de carga em direções preferenciais.

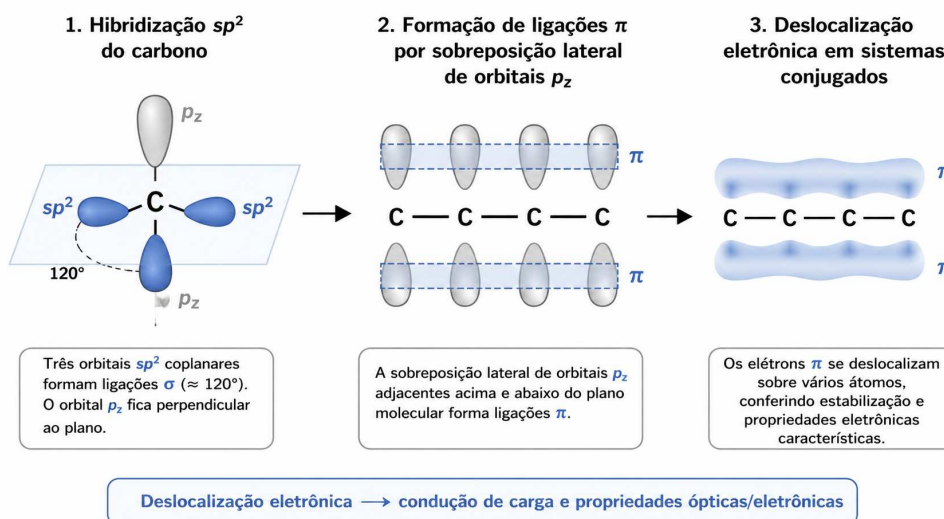
Como resultado do progresso em arquitetura de dispositivos, síntese molecular e controle morfológico, os semicondutores orgânicos avançaram de forma significativa nas últimas décadas. Atualmente, esses materiais sustentam tecnologias já consolidadas, como telas baseadas em OLEDs, e continuam sendo amplamente investigados em aplicações como transistores orgânicos, sensores e células solares orgânicas de alta eficiência.

### 2.1.2 Propriedades semicondutoras em sólidos orgânicos

A origem das propriedades semicondutoras em materiais orgânicos está diretamente relacionada à estrutura eletrônica de moléculas conjugadas à base de carbono. Diferentemente dos semicondutores inorgânicos, nos quais a condução elétrica emerge de redes cristalinas covalentes extensas, nos materiais orgânicos a funcionalidade semicondutora surge inicialmente no nível molecular e é posteriormente modulada pela forma como essas moléculas se organizam no estado sólido.

O ponto de partida dessa descrição é a versatilidade eletrônica do átomo de carbono. Em moléculas orgânicas semicondutoras, a configuração mais relevante é a hibridização  $sp^2$ , na qual um orbital atômico  $2s$  combina-se com dois orbitais  $2p$  para formar três orbitais híbridos coplanares, responsáveis pelas ligações sigma ( $\sigma$ ) e pela integridade estrutural da molécula. Permanece, então, um orbital  $p_z$  não hibridizado, orientado perpendicularmente ao plano molecular. Como ilustrado no painel esquerdo da Fig. 2, essa configuração reúne um arcabouço estrutural  $\sigma$  no plano molecular e um orbital  $p_z$  disponível para interações eletrônicas fora desse plano.

**Figura 2 – Representação esquemática da hibridização  $sp^2$  do carbono, da formação de ligações  $\pi$  por sobreposição lateral de orbitais  $p_z$  e da deslocalização eletrônica em sistemas conjugados.**



**Fonte:** Autor.

Quando há alternância entre ligações simples e duplas, estabelece-se um sistema conjugado. Nessa situação, a sobreposição lateral dos orbitais  $p_z$  de átomos vizinhos, mostrada no painel direito da Fig. 2, origina ligações  $\pi$  e torna possível a deslocalização parcial da densidade eletrônica ao longo da cadeia ou do núcleo aromático (OSTROVERKHOVA, 2016). Essa conjugação reduz o confinamento eletrônico e leva à formação de orbitais moleculares ligantes ( $\pi$ ) e

antiligantes ( $\pi^*$ ) (BRÜTTING, 2005). Em termos energéticos, o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*) e o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) desempenham papel análogo, respectivamente, ao da banda de valência e ao da banda de condução em semicondutores inorgânicos. A separação energética entre esses níveis define o *gap* molecular, que em muitos sistemas orgânicos situa-se na faixa do visível, tipicamente entre 1,5 e 3,0 eV (BRÜTTING, 2005).

Entretanto, nesses materiais, é necessário distinguir o *gap* óptico do *gap* elétrico. Em razão da baixa constante dielétrica, usualmente na faixa de  $\epsilon_r \approx 2$  a 4, a blindagem coulombiana é ineficiente. Como consequência, a absorção de um fóton não gera imediatamente cargas livres, mas sim um estado excitado ligado pela atração coulombiana entre o elétron promovido e a lacuna remanescente. Essa quase-partícula é denominada éxciton. Assim, a diferença entre o *gap* óptico e o *gap* elétrico está associada à energia de ligação excitônica, que frequentemente se situa entre 0,5 e 1,0 eV (BRÜTTING, 2005; OSTROVERKHOVA, 2016; POPE; SWENBERG, 1999). Dessa forma, o *gap* óptico corresponde à energia necessária para criar o éxciton, enquanto o *gap* elétrico, ou *gap* de transporte, está associado à geração de cargas efetivamente separadas.

A passagem do nível molecular para o material sólido ocorre por meio da agregação de moléculas individuais ou de cadeias polimerizadas. Os sólidos orgânicos são formados predominantemente por interações intermoleculares relativamente fracas, como forças de van der Waals, embora também possam apresentar contribuições de interações  $\pi$ - $\pi$ , dipolares ou ligações de hidrogênio (BRÜTTING, 2005).

Em termos gerais, o comportamento semicondutor desses materiais resulta de dois níveis complementares de organização. No primeiro, a molécula conjugada define a estrutura eletrônica básica, com níveis separados por um *gap* na faixa de interesse. No segundo, a agregação dessas moléculas no estado sólido passa a influenciar propriedades como mobilidade, absorção óptica e eficiência de separação de cargas.

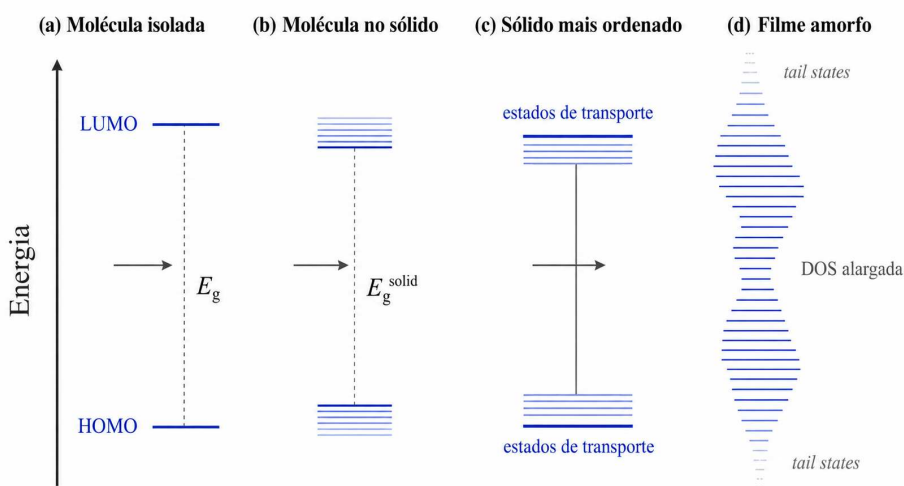
### 2.1.3 Principais Características

Uma vez organizados no estado sólido, os semicondutores orgânicos passam a apresentar propriedades eletrônicas fortemente condicionadas pela natureza molecular do material e pelo grau de desordem estrutural do filme. Como as moléculas interagem predominantemente por forças intermoleculares relativamente fracas, a identidade eletrônica das unidades individuais é, em grande medida, preservada. Por essa razão, a descrição desses sistemas costuma ser

mais adequada em termos de estados eletrônicos localizados do que por bandas extensamente deslocalizadas, como ocorre em semicondutores inorgânicos cristalinos (SCHWOERER; WOLF, 2007; BRÜTTING, 2005).

Nesse cenário, a desordem estrutural do sólido origina flutuações no ambiente eletrostático local e nas distâncias intermoleculares, resultando em desordem energética e posicional. Uma consequência direta desse quadro é o surgimento de uma distribuição estatística de energias eletrônicas, usualmente descrita pela densidade de estados (DOS, *Density of States*). Em materiais orgânicos amorfos ou fracamente ordenados, essa distribuição é frequentemente modelada pelo formalismo de Bässler, no qual a DOS é representada por uma distribuição gaussiana cuja largura energética  $\sigma_{\text{DOS}}$  constitui uma medida do grau de desordem do material (BÄSSLER, 1993; BRÜTTING, 2005). Conforme representado na Fig. 3, a transição de moléculas isoladas para sólidos orgânicos com diferentes graus de ordenamento leva ao alargamento dos níveis eletrônicos e ao surgimento de uma densidade de estados distribuída, particularmente percebida em filmes amorfos.

**Figura 3 – Representação esquemática simplificada da evolução dos níveis eletrônicos desde moléculas isoladas até sólidos orgânicos com diferentes graus de ordem, destacando o alargamento dos estados e o surgimento de uma densidade de estados distribuída em filmes amorfos.**



**Fonte:** Do autor.

A existência desse panorama energético desordenado faz com que os portadores de carga ocupem preferencialmente estados de menor energia na periferia da distribuição, frequentemente denominados estados de cauda (*tail states*). Esses estados podem atuar como armadilhas eletrônicas (*traps*), afetando processos de injeção, aprisionamento e transporte de carga (OSTROVERKHOVA, 2016).

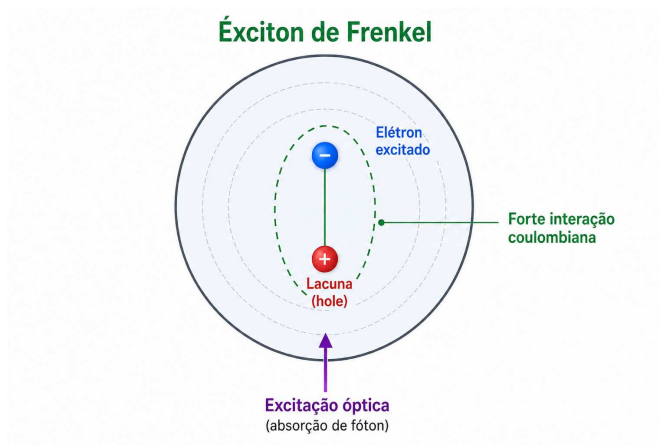
A natureza molecular desses materiais também se manifesta na formação de quase-partículas carregadas. Em razão do forte acoplamento entre a carga e as vibrações da rede molecular, a presença de um portador induz uma distorção local da estrutura do material. Essa entidade composta, formada pela carga e pela deformação estrutural associada, é conhecida como polaron (COROPCEANU *et al.*, 2007). A formação de polarons constitui uma característica central da eletrônica orgânica, influenciando diretamente a mobilidade, a resposta ao campo elétrico e os próprios mecanismos de transporte.

Para descrever a dinâmica de transporte em materiais com esse grau de desordem, são frequentemente empregados modelos baseados em processos de captura e liberação de portadores por *hopping*, como o modelo de Múltiplas Armadilhas e Liberação (MTR, *Multiple Trapping and Release*). Nesse modelo, os portadores transitam momentaneamente por estados de transporte efetivos, mas são continuamente capturados e liberados por estados de cauda da DOS (BRÜTTING, 2005). Desse modo, a mobilidade deixa de depender apenas da estrutura química da molécula e passa a ser fortemente influenciada pela organização supramolecular do filme. A largura da distribuição de estados, a presença de armadilhas e as flutuações nas distâncias intermoleculares afetam diretamente a probabilidade de transporte por *hopping*, tornando a morfologia um fator decisivo para o desempenho eletrônico do material.

#### 2.1.4 Absorção de luz e geração de cargas livres

As propriedades ópticas dos semicondutores orgânicos refletem sua baixa constante dielétrica e a fraca blindagem coulombiana. Como ilustrado na Fig. 4, as excitações fotoinduzidas dominantes nesses materiais são éxcitons de Frenkel, nos quais elétron e lacuna permanecem fortemente ligados por interação coulombiana e localizados em uma mesma unidade molecular. Em semicondutores orgânicos, a energia de ligação excitônica situa-se tipicamente entre 0,5 e 1,0 eV (BRÜTTING, 2005; POPE; SWENBERG, 1999), valor muito superior à energia térmica à temperatura ambiente,  $k_B T \approx 25$  meV para  $T \approx 300$  K. Por essa razão, a geração eficiente de cargas livres requer mecanismos adicionais de separação.

**Figura 4 – Representação esquemática de um éxciton de Frenkel em um semiconductor orgânico, no qual o elétron excitado e a lacuna permanecem fortemente ligados por interação coulombiana e localizados em uma mesma unidade molecular.**



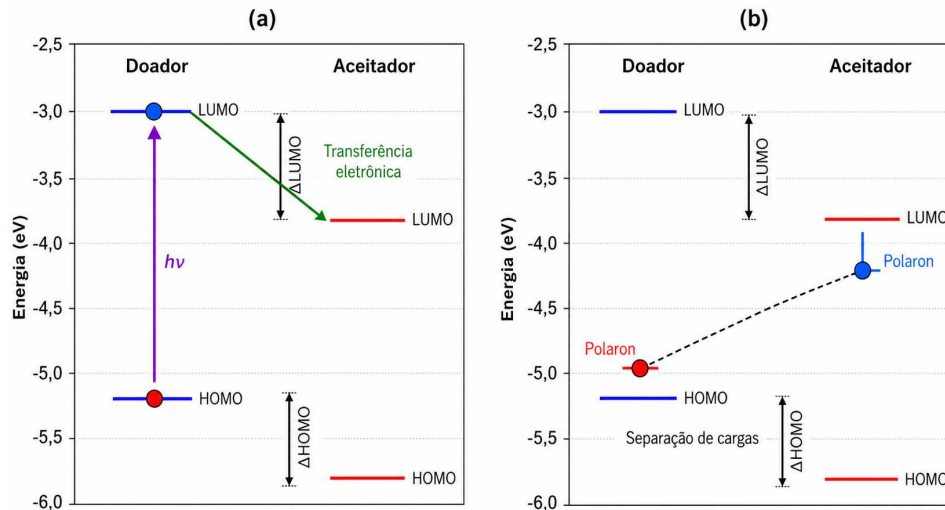
**Fonte:** Autor.

A absorção de luz em semicondutores orgânicos constitui a etapa inicial da conversão optoeletrônica em dispositivos como células solares, fotodetectores e fototransistores. Em sistemas  $\pi$ -conjugados, essa excitação está associada a transições eletrônicas do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , nas quais um elétron é promovido do HOMO para o LUMO, dando origem a um estado excitado eletrônico (BRÜTTING, 2005; POPE; SWENBERG, 1999). Após a absorção de um fóton, a excitação inicial geralmente popula o estado singleto excitado  $S_1$ , a partir do qual o sistema pode relaxar por emissão radiativa, processos não radiativos ou conversão intersistema para estados tripleto de menor energia. Para que a energia absorvida seja convertida em portadores livres, entretanto, é necessário um mecanismo eficiente de dissociação excitônica, o que torna essencial a presença de uma interface entre um material doador e um material aceitador.

Nesse contexto, o trabalho de Sariciftci *et al.* mostrou que a transferência eletrônica fotoinduzida entre polímeros conjugados e fulerenos ocorre em escalas de tempo ultrarrápidas, da ordem de subpicossegundos a dezenas de femtossegundos em heterojunções polímero–fulereno (SARICIFTCI *et al.*, 1992; CLARKE; DURRANT, 2010; TRESS, 2014). Esse processo é favorecido pelo desalinhamento energético entre os níveis eletrônicos dos materiais, em particular pela diferença entre os níveis LUMO do doador e do aceitador, que fornece a força motriz para a transferência de carga. Quando o éxciton alcança a interface, o elétron pode ser transferido para o aceitador, enquanto a lacuna permanece no doador. Forma-se, então, um estado interfacial de transferência de carga (*charge-transfer state*, CT), no qual elétron e lacuna já se encontram espacialmente separados, embora ainda ligados pela atração coulombiana (BRÜTTING, 2005; POPE; SWENBERG, 1999). Em muitas células solares baseadas em polímeros conjugados, a

absorção óptica ocorre predominantemente no doador; ainda assim, a excitação também pode ocorrer no aceitador, caso em que a separação de cargas pode envolver a transferência de lacunas do aceitador para o doador, conduzindo igualmente à formação de um estado interfacial de cargas separadas (CLARKE; DURRANT, 2010; DEIBEL; DYAKONOV, 2010).

**Figura 5 – Representação esquemática da transferência de carga fotoinduzida em uma interface doador–aceitador, evidenciando (a) o *offset* energético entre os níveis HOMO e LUMO e (b) a formação de polarons após a separação de cargas.**



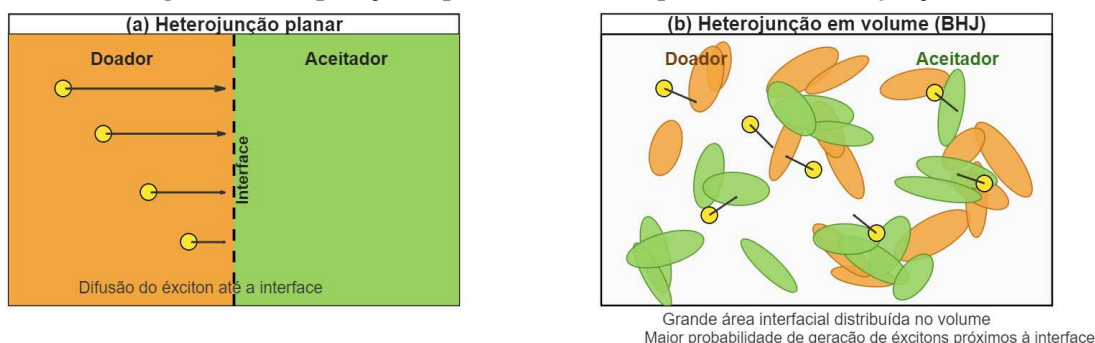
**Fonte:** Elaborado pelo autor com base em (CLARKE; DURRANT, 2010).

A eficiência dessa conversão depende não apenas da formação do estado CT, mas também da capacidade de o éxciton alcançar a interface antes de recombinar. Em semicondutores orgânicos, o transporte de éxcitons ocorre predominantemente por difusão excitônica, sendo caracterizado pelo comprimento de difusão  $L_D$ , dado por  $L_D = \sqrt{D\tau}$ , em que  $D$  é o coeficiente de difusão excitônica e  $\tau$  é o tempo de vida do éxciton antes de sua recombinação. Em polímeros conjugados, os valores típicos de  $L_D$  situam-se, em geral, na ordem de 10 nm (BRÜTTING, 2005; CLARKE; DURRANT, 2010; SCHARBER; SARICIFTCI, 2013). Essa curta distância de difusão impõe uma limitação importante à arquitetura dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos: em heterojunções planares, apenas os éxcitons gerados suficientemente próximos à interface doador–aceitador contribuem efetivamente para a geração de cargas.

Para contornar essa limitação, Yu *et al.* demonstraram que uma mistura interpenetrante doador–aceitador em escala nanométrica poderia aumentar significativamente a eficiência de conversão, estabelecendo a base da arquitetura de heterojunção em volume (*bulk heterojunction*, BHJ) (YU *et al.*, 1995; BRÜTTING, 2005). Nessa morfologia, a distância média entre os pontos de geração dos éxcitons e uma interface doador–aceitador torna-se comparável ao comprimento

de difusão excitônica, favorecendo a dissociação de cargas.

**Figura 6 – Comparação esquemática entre arquiteturas de heterojunção).**



**Fonte:** Elaborado pelo autor com base em (YU *et al.*, 1995; CLARKE; DURRANT, 2010).

A blenda P3HT:PCBM, geralmente organizada na forma de uma heterojunção em volume, constitui um dos sistemas mais estudados na eletrônica orgânica, especialmente por reunir, em uma mesma arquitetura, absorção óptica eficiente, separação interfacial de cargas e forte dependência morfológica do desempenho do dispositivo. (BRÜTTING, 2005; POPE; SWENBERG, 1999; CLARKE; DURRANT, 2010; PROCTOR *et al.*, 2013). A eficiência global do processo depende criticamente da morfologia nanoscópica da blenda, uma vez que a dissociação excitônica e o transporte subsequente de cargas exigem, simultaneamente, ampla área interfacial e caminhos percolativos contínuos para elétrons e lacunas.

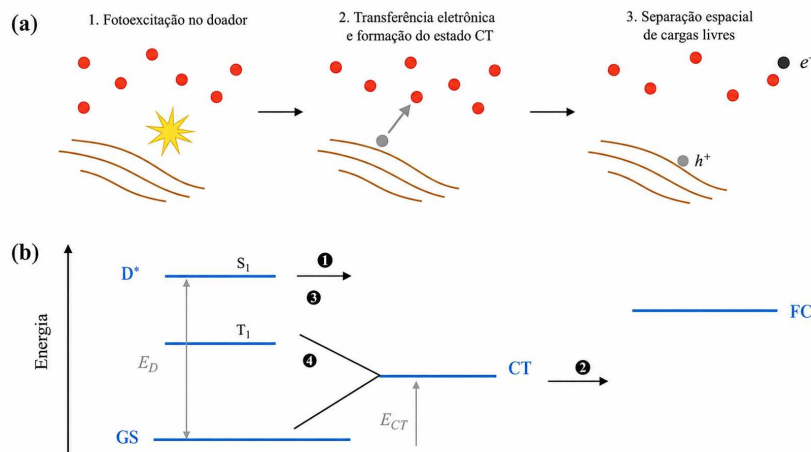
No P3HT, o coeficiente de difusão  $D$  é sensível ao grau de acoplamento eletrônico entre moléculas adjacentes e, portanto, à ordem molecular e à morfologia do filme. Tanto  $D$  quanto  $\tau$  dependem fortemente da agregação das cadeias, do grau de cristalinidade e das condições de processamento. Como consequência, valores típicos de  $L_D$  em filmes de P3HT situam-se na faixa de aproximadamente 8 a 10 nm, dependendo da regioregularidade do polímero e da organização estrutural do material (CLARKE; DURRANT, 2010; BRÜTTING, 2005; MIKHENKO *et al.*, 2015). O tamanho característico dos domínios, aqui denotado por  $d$ , exerce papel central nesse equilíbrio morfológico. Quando os domínios são muito grandes ( $d \gg L_D$ ), parte significativa dos éxcitons é gerada a distâncias superiores ao seu comprimento de difusão em relação à interface, favorecendo a recombinação antes da separação de cargas. Por outro lado, quando os domínios são excessivamente pequenos ( $d \ll L_D$ ), a mistura muito íntima entre as fases pode comprometer a formação de caminhos percolativos contínuos para elétrons e lacunas, aumentando as perdas por recombinação durante o transporte. Em geral, a condição mais favorável é obtida quando o tamanho médio dos domínios é da mesma ordem de grandeza de  $L_D$ , permitindo, ao mesmo tempo, o acesso dos éxcitons à interface e o escoamento eficiente dos portadores (CLARKE;

DURRANT, 2010; DEIBEL; DYAKONOV, 2010).

Na interface P3HT:PCBM, a dissociação inicial do éxciton ocorre pela formação de um estado CT, produzindo uma separação espacial inicial entre elétron e lacuna (SARICIFTCI *et al.*, 1992; CLARKE; DURRANT, 2010). Além disso, a energia do estado CT está intimamente relacionada à tensão de circuito aberto  $V_{oc}$  dos dispositivos fotovoltaicos, uma vez que perdas adicionais de tensão frequentemente decorrem de processos de recombinação não radiativa envolvendo esses estados interfaciais (VANDEWAL *et al.*, 2014; ULLBRICH *et al.*, 2019). Desse modo, o estado CT deve ser entendido simultaneamente como um centro de separação excitônica e como um potencial centro de recombinação.

A Fig. 7 esquematiza essa sequência de processos, mostrando a fotoexcitação no doador, a transferência inicial de elétron para o aceitador e a formação do estado CT na interface.

**Figura 7 – Esquema simplificado da interface doador/aceitador: (a) fotoexcitação no doador e transferência eletrônica; (b) formação do estado de transferência de carga (CT).**



**Fonte:** Elaborado pelo autor com base em (VANDEWAL, 2016).

A eficiência global do dispositivo depende da competição entre a formação ultrarrápida do estado CT e sua evolução cinética posterior, que pode resultar tanto em dissociação bem-sucedida quanto em recombinação geminada. Após sua formação, o estado CT pode seguir diferentes caminhos: dissociar-se em portadores livres, contribuindo para a fotocorrente, ou recombinar, retornando ao estado fundamental. Seus tempos de vida característicos podem variar de picossegundos a nanossegundos, dependendo da morfologia do sistema, da separação inicial entre as cargas e do grau de delocalização eletrônica (TRESS, 2014; DEIBEL; DYAKONOV, 2010; CLARKE; DURRANT, 2010; BRAUN, 1984).

A etapa subsequente à formação do estado CT corresponde à sua dissociação em portadores livres. Sob a ótica energética, essa etapa envolve a superação do poço de potencial

coulombiano que ainda estabiliza parcialmente o par interfacial. Em materiais orgânicos, a baixa constante dielétrica relativa, com valores típicos de  $\varepsilon_r$  entre 2 e 4, torna essa barreira particularmente relevante, de modo que a separação completa das cargas depende da ação combinada da temperatura, do campo elétrico interno, do grau de delocalização eletrônica e da microestrutura local da interface (CLARKE; DURRANT, 2010; DEIBEL; DYAKONOV, 2010; LI, 2012). O par interfacial pode sofrer recombinação geminada antes da dissociação completa e, mesmo após a formação de portadores livres, elétrons e lacunas podem voltar a se encontrar durante o transporte, originando processos de recombinação não geminada (DEIBEL; DYAKONOV, 2010; CLARKE; DURRANT, 2010).

Do ponto de vista teórico, essa etapa é frequentemente descrita, em primeira aproximação, pelo modelo de Onsager–Braun, no qual a dissociação do estado CT é tratada como um processo termicamente ativado e assistido pelo campo elétrico (ONSAGER, 1938; BRAUN, 1984). Nesse formalismo, a eficiência de dissociação do estado CT pode ser representada por:

$$\eta_{CT} = \frac{k_d(F)}{k_d(F) + k_f}. \quad (1)$$

Nessa expressão,  $k_d(F)$  representa a taxa de dissociação do par interfacial na presença de campo elétrico, enquanto  $k_f$  representa a taxa de recombinação geminada. Assim, a eficiência de dissociação aumenta quando a taxa de dissociação se torna maior em relação à taxa de recombinação.

A influência do campo elétrico não aparece diretamente em  $\eta_{CT}$ , mas sim na taxa  $k_d(F)$ . No modelo de Onsager–Braun, essa dependência pode ser escrita, de forma aproximada, como:

$$k_d(F) = k_d(0) \left[ 1 + b + \frac{b^2}{3} + \frac{b^3}{18} \right]. \quad (2)$$

Nessa equação,  $k_d(0)$  é a taxa de dissociação na ausência de campo elétrico, e  $b$  é um parâmetro adimensional associado ao efeito do campo elétrico sobre a barreira coulombiana. Esse parâmetro é definido por:

$$b = \frac{e^3 F}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_r(k_B T)^2}. \quad (3)$$

Nessa expressão,  $e$  é a carga elementar,  $F$  é o campo elétrico interno,  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $\varepsilon_r$  é a permissividade relativa do meio,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta. Portanto, o aumento do campo elétrico interno eleva o valor de  $b$ , aumentando  $k_d(F)$  e favorecendo a dissociação do estado CT em relação à recombinação geminada. Para que haja

geração efetiva de portadores livres, essa separação adicional das cargas deve ocorrer em uma escala temporal compatível com a extração, superando as vias de recombinação (BRAUN, 1984; DEIBEL; DYAKONOV, 2010; CLARKE; DURRANT, 2010).

Entretanto, apesar de sua importância na descrição qualitativa da dissociação de pares de carga, o modelo de Onsager–Braun não captura integralmente todos os processos envolvidos na fotogeração em heterojunções orgânicas modernas. Resultados experimentais sugerem que fatores adicionais, como delocalização eletrônica, desordem energética, morfologia da heterojunção e a possível participação de estados excitados de transferência de carga (*hot CT states*), também podem favorecer a separação das cargas em campos elétricos relativamente baixos (CLARKE; DURRANT, 2010; VANDEWAL *et al.*, 2014; GÉLINAS, 2014). Tais estados correspondem a configurações de transferência de carga ainda não totalmente relaxadas energeticamente após a fotoexcitação, podendo apresentar maior excesso de energia e, conseqüentemente, maior probabilidade de evoluir para cargas livres antes da recombinação.

Uma vez separados, os portadores passam a se deslocar pelas redes percolantes da heterojunção até os eletrodos. O transporte eficiente dessas cargas permite sua coleta e, conseqüentemente, a geração de fotocorrente no dispositivo.

#### 2.1.5 Transporte eletrônico em semicondutores orgânicos

Após a geração e a separação de portadores de carga, o desempenho de dispositivos optoeletrônicos orgânicos passa a ser fortemente condicionado pelo transporte dessas cargas através da camada ativa. Em semicondutores orgânicos desordenados, esse transporte ocorre predominantemente por saltos (hopping) entre estados eletrônicos localizados (COROPCEANU *et al.*, 2007).

Nesses materiais, a DOS é frequentemente descrita pelo modelo gaussiano proposto por Bäessler (BÄSSLER, 1993). Como o sólido é constituído por unidades moleculares acopladas por interações intermoleculares relativamente fracas, o transporte ocorre entre estados eletrônicos localizados, cujas energias variam estatisticamente em função do ambiente conformacional e eletrostático local. Nesse contexto, a DOS deixa de ser interpretada como uma banda contínua, no sentido cristalino, e passa a ser descrita como uma distribuição de sítios energeticamente separados, cuja largura está diretamente associada ao grau de desordem do material (BÄSSLER, 1993; BRÜTTING, 2005). Nesse formalismo, os níveis energéticos seguem uma distribuição estatística dada por

$$N(E) = \frac{N_t}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right), \quad (4)$$

onde  $N_t$  representa a densidade total de sítios disponíveis e  $\sigma$  caracteriza a largura da distribuição energética. Valores típicos de  $\sigma$  situam-se na faixa de dezenas a cerca de uma centena de meV (BÄSSLER, 1993; BRÜTTING, 2005).

Fisicamente, o parâmetro  $\sigma$  expressa a amplitude das flutuações energéticas entre sítios de transporte e pode ser interpretado como uma medida da heterogeneidade eletrônica do filme. Essa heterogeneidade resulta não apenas da desordem energética, associada a variações no ambiente eletrostático local, mas também da desordem posicional, ligada a flutuações nas distâncias intermoleculares e na orientação relativa entre moléculas ou segmentos conjugados. Em conjunto, esses fatores modificam simultaneamente a distribuição de energias disponíveis e a conectividade eletrônica entre sítios, tornando a mobilidade fortemente sensível à microestrutura do material.

É útil distinguir, nesse ponto, dois tipos complementares de desordem. A **desordem estática** corresponde àquela associada à estrutura congelada do material em uma dada configuração morfológica, incluindo variações permanentes nas energias dos sítios e nos acoplamentos intermoleculares. Nessa classe incluem-se, por exemplo, diferenças locais de empacotamento, variações de comprimento de conjugação e flutuações de orientação entre moléculas ou segmentos. Já a **desordem dinâmica** decorre das vibrações moleculares e do acoplamento entre portadores de carga e fônons, que introduzem flutuações temporais tanto nas energias eletrônicas quanto nos acoplamentos entre sítios (COROPCEANU *et al.*, 2007).

Nessa paisagem energética, os portadores tendem a relaxar para estados de menor energia, incluindo estados de cauda (*tail states*) que podem atuar como armadilhas (traps). Como consequência, o transporte eletrônico em semicondutores orgânicos desordenados não depende apenas da disponibilidade de portadores livres, mas também da capacidade de esses portadores percorrerem caminhos conectados entre sítios energeticamente e espacialmente acessíveis. Assim, a morfologia do filme, o empacotamento molecular e a conectividade entre domínios tornam-se fatores decisivos para a mobilidade efetiva.

Além da desordem energética e posicional, a mobilidade em semicondutores orgânicos frequentemente apresenta dependência com o campo elétrico aplicado. Em muitos sistemas desordenados, esse comportamento pode ser descrito pelo formalismo de Poole–Frenkel:

$$\mu(F) = \mu_0 \exp(\beta\sqrt{F}), \quad (5)$$

onde  $F$  representa o campo elétrico aplicado e  $\beta$  é um parâmetro associado à desordem energética do material (BÄSSLER, 1993). Em termos físicos, essa dependência expressa o fato de que o campo elétrico externo reduz efetivamente a barreira para a liberação de portadores de estados localizados ou fracamente aprisionados, aumentando a probabilidade de transporte. Em materiais desordenados, a literatura mostra ainda que a resposta ao campo não depende apenas da desordem energética, mas também da desordem posicional: quando o campo impõe maior direcionalidade ao movimento dos portadores, ele pode tanto favorecer a saída de estados de cauda quanto dificultar trajetórias percolativas que contornariam regiões fracamente acopladas (COROPCEANU *et al.*, 2007). Isso é particularmente relevante no presente trabalho, pois o fototransistor opera sob polarização elétrica e em uma arquitetura baseada em heterojunção doador–aceitador. Nessa condição, o campo não atua apenas sobre a deriva dos portadores já gerados, mas influencia o transporte ao longo da blenda P3HT:PCBM e pode também afetar diretamente a eficiência de dissociação dos estados fotoexcitados, ao favorecer a separação de pares elétron–lacuna e reduzir a probabilidade de recombinação geminada. Desse modo, sua atuação não se restringe à condução após a fotogeração, mas se estende à própria conversão de excitações eletrônicas em cargas efetivamente móveis.

Microscopicamente, o transporte por *hopping* pode ser descrito pelo modelo de Miller–Abrahams (MILLER; ABRAHAMS, 1960). Para saltos entre dois sítios  $i$  e  $j$ , a taxa de transição, no caso de  $\Delta E_{ij} > 0$ , pode ser expressa como

$$\nu_{ij} = \nu_0 \exp(-2\gamma R_{ij}) \exp\left(-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}\right), \quad (6)$$

onde  $\nu_0$  é a frequência de tentativa de salto,  $\gamma$  é o parâmetro de localização da função de onda eletrônica,  $R_{ij}$  representa a distância entre os sítios e  $\Delta E_{ij}$  é a diferença de energia entre os estados. Essa expressão mostra que o transporte é simultaneamente sensível à organização espacial do material e à distribuição energética disponível: saltos para estados de maior energia requerem ativação térmica, enquanto a separação intermolecular afeta exponencialmente a taxa de transição. No formalismo de Miller–Abrahams, o campo elétrico pode ser incorporado ao balanço energético entre os sítios, modificando a probabilidade efetiva de saltos ascensionais e, portanto, a mobilidade macroscópica (COROPCEANU *et al.*, 2007).

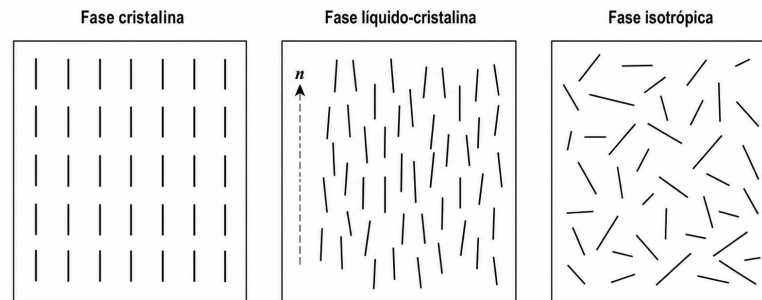
Em materiais altamente ordenados, nos quais a sobreposição orbital entre moléculas adjacentes é mais significativa, o transporte pode apresentar características mais próximas de um regime de transporte estendido. Entretanto, em filmes orgânicos desordenados ou policristalinos, o mecanismo predominante continua sendo o *hopping* entre estados localizados (COROPCEANU *et al.*, 2007).

De modo geral, o transporte eletrônico em semicondutores orgânicos é governado pela interação entre estrutura molecular, desordem estática, desordem dinâmica e empacotamento supramolecular. Variações no grau de ordem e na distância intermolecular afetam diretamente a sobreposição orbital e a conectividade entre sítios de transporte, razão pela qual estratégias de auto-organização e controle morfológico são fundamentais para melhorar a mobilidade. Entre essas estratégias, destacam-se os semicondutores baseados em cristais líquidos, discutidos na Seção 2.1.6.

#### 2.1.6 Cristais líquidos

Cristais líquidos constituem uma classe de materiais cuja ordem molecular é intermediária entre a de um sólido cristalino e a de um líquido isotrópico. Nessas fases intermediárias, denominadas mesofases, as moléculas preservam certo grau de ordenamento coletivo, ao mesmo tempo em que mantêm mobilidade suficiente para fluir (CHANDRASEKHAR, 1992; GENNES, 1974). Essa combinação entre ordem e fluidez confere aos cristais líquidos propriedades anisotrópicas, tanto ópticas quanto elétricas, que podem ser exploradas no controle do transporte de carga em dispositivos orgânicos. A transição esquemática entre as fases cristalina, líquido-cristalina e isotrópica é mostrada na Fig. 8.

**Figura 8 – Representação esquemática da transição de ordem entre as fases cristalina, líquido-cristalina e isotrópica.**

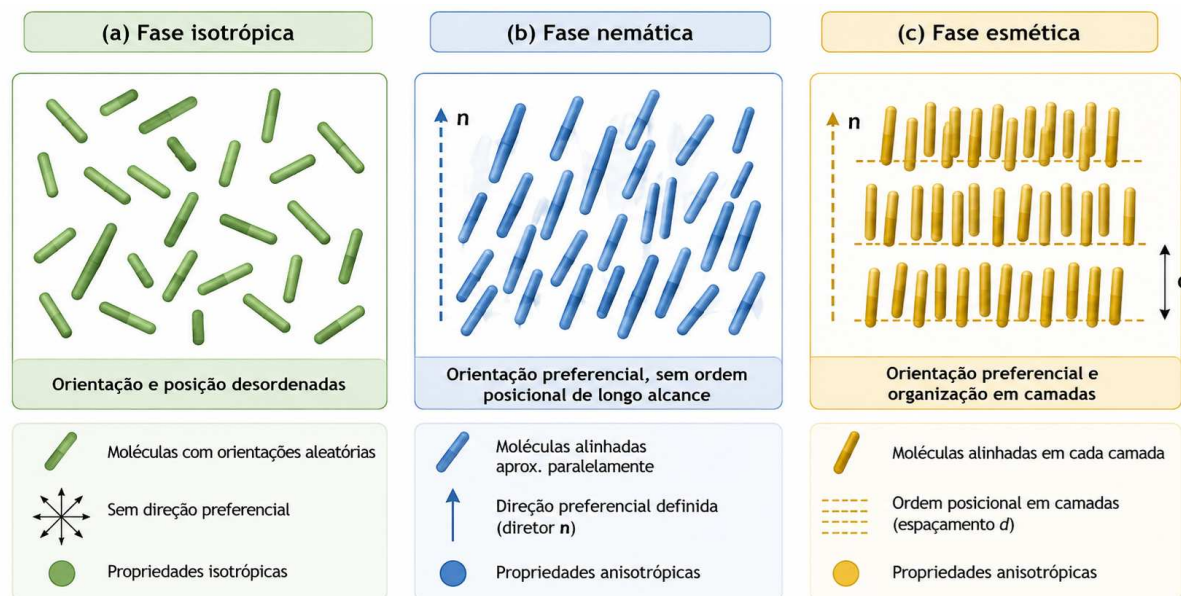


**Fonte:** Elaborado pelo autor com base em (CHANDRASEKHAR, 1992).

Como ilustrado na Fig. 8, a fase líquido-cristalina constitui um estado intermediário da matéria entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico. Nessa fase, o material preserva certo grau de ordenamento molecular característico dos sólidos, mas já apresenta mobilidade molecular semelhante à de líquidos. Em outras palavras, os cristais líquidos não correspondem a uma única estrutura, mas a uma fase da matéria na qual coexistem fluidez e anisotropia estrutural (CHANDRASEKHAR, 1992).

A classificação das mesofases líquido-cristalinas depende da natureza da ordem molecular presente no sistema. A fase nemática, por exemplo, é uma subfase da fase líquido-cristalina na qual as moléculas tendem a se alinhar em torno de uma direção média preferencial, denominada diretor, sem que haja ordem posicional de longo alcance. Já nas fases esmélicas, além da ordem orientacional, ocorre organização em camadas, introduzindo ordem posicional em uma dimensão (CHANDRASEKHAR, 1992). Trata-se, portanto, de diferentes mesofases que podem ser exibidas por materiais líquido-cristalinos. Essas diferenças estruturais afetam diretamente propriedades físicas como viscosidade, resposta a campos externos e anisotropia de transporte. As principais fases líquido-cristalinas e seus diferentes tipos de ordenamento estão representados esquematicamente na Fig. 9.

**Figura 9 – Representação esquemática das principais fases líquido-cristalinas e seu ordenamento molecular.**



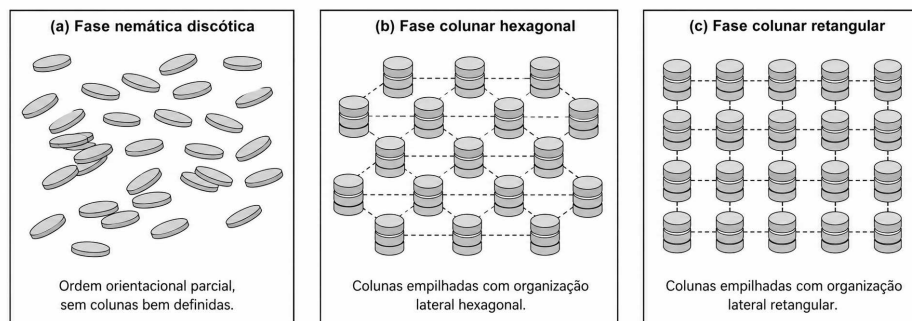
**Fonte:** Autor.

Além da distinção entre as mesofases, a própria geometria molecular dos mesógenos influencia de maneira decisiva o tipo de organização supramolecular obtida. De modo geral, os cristais líquidos utilizados em eletrônica orgânica podem ser agrupados em duas classes principais: calamíticos e discóticos (CHANDRASEKHAR, 1992; SERGEYEV *et al.*, 2008; LASCHAT *et al.*, 2007). Moléculas calamíticas possuem geometria alongada, semelhante a bastões, e tendem a formar fases nemáticas ou esméticas. Nas fases esméticas, em particular, a organização em camadas pode favorecer o transporte de carga no plano dessas camadas, resultando em comportamento anisotrópico (LASCHAT *et al.*, 2007; WURZBACH *et al.*, 2016; BUSHBY; KAWATA, 2011).

Os cristais líquidos discóticos, por sua vez, são constituídos por moléculas com núcleo aromático plano, geralmente rodeado por cadeias laterais flexíveis. Essa arquitetura favorece o empilhamento dos núcleos conjugados por interações  $\pi$ - $\pi$ , levando à formação de fases colunares (LASCHAT *et al.*, 2007; BUSHBY; KAWATA, 2011). Nessas fases, as moléculas se organizam em colunas que podem se distribuir em redes bidimensionais no plano do material. Como consequência, o transporte de carga tende a ser favorecido ao longo do eixo das colunas, onde a sobreposição entre orbitais eletrônicos é mais eficiente (SERGEYEV *et al.*, 2008; BUSHBY; KAWATA, 2011; WURZBACH *et al.*, 2016). Esse tipo de empilhamento molecular é ilustrado esquematicamente na Fig. 10. No contexto deste trabalho, o interesse recai justamente sobre materiais líquido-cristalinos desse tipo, em particular sobre a ftalocianina de cobalto líquido-

cristalina (CoPc-LC), uma vez que sua auto-organização colunar pode contribuir para modificar a morfologia da blenda ativa e influenciar suas propriedades de transporte e resposta optoeletrônica.

**Figura 10 – Representação esquemática do empilhamento molecular em cristais líquidos discóticos.**



**Fonte:** Elaborado pelo autor com base em (BUSHBY; KAWATA, 2011).

Essa anisotropia é particularmente relevante porque, em comparação com filmes amorfos, a auto-organização líquido-cristalina reduz parte da desordem posicional associada à distribuição aleatória de distâncias e orientações intermoleculares. Como a sobreposição  $\pi$ - $\pi$  pode tornar-se mais regular e a conectividade entre sítios de transporte mais eficiente em direções preferenciais, materiais líquido-cristalinos podem apresentar mobilidades superiores às observadas em sistemas fortemente desordenados (BUSHBY; KAWATA, 2011; LASCHAT *et al.*, 2007; WURZBACH *et al.*, 2016).

No contexto de dispositivos orgânicos, essa característica motivou o uso de cristais líquidos não apenas como materiais transportadores, mas também como componentes capazes de modificar a organização nanoscópica de blendas ativas. Uma das estratégias empregadas para aumentar a estabilidade de blendas orgânicas consiste na introdução de um terceiro componente na camada ativa, formando sistemas ternários. Em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, pequenas quantidades de um material adicional podem alterar a organização nanoscópica da blenda doador-aceitador, influenciando tanto a separação de fases quanto a dinâmica de transporte de carga (CLARKE; DURRANT, 2010; LI, 2012). Nesse cenário, materiais baseados em cristais líquidos têm sido investigados como agentes capazes de atuar sobre a organização supramolecular da camada ativa, inclusive em arquiteturas fotovoltaicas orgânicas de heterojunção em volume (KUMAR; KUMAR, 2017; SCHMIDT-MENDE *et al.*, 2001).

Embora a heterojunção P3HT:PCBM tenha sido amplamente estudada no contexto de células solares orgânicas, seus processos de fotoexcitação, separação de cargas e transporte também podem ser explorados em dispositivos baseados em transistor. Quando a blenda passa

a operar em contato com um gel iônico, a resposta do dispositivo deixa de depender apenas da fotofísica da heterojunção e passa a envolver também a modulação iônica do canal. A compreensão do sistema investigado neste trabalho exige, portanto, articular a fotofísica da blenda P3HT:PCBM com a física de operação dos transistores eletroquímicos orgânicos.

### 2.1.7 P3HT:PCBM – Morfologia

No sistema P3HT:PCBM, a morfologia do filme ativo é determinada pelas condições de processamento empregadas na deposição e pelos tratamentos realizados após a formação da camada. Estudos experimentais mostram que pequenas variações na organização nanoscópica da blenda podem provocar mudanças significativas nas propriedades eletrônicas do sistema, influenciando a mobilidade dos portadores, a eficiência de separação de cargas e, consequentemente, a eficiência de conversão de potência (LI *et al.*, 2005; MA *et al.*, 2005).

Quando uma mistura de P3HT:PCBM é depositada por técnicas como *spin coating*, o filme obtido é geralmente descrito como *as-cast*, isto é, recém-depositado, como esquematizado na Fig. 11(a). Nessa condição inicial, a morfologia da blenda não corresponde ao estado de equilíbrio termodinâmico, mas a um estado metaestável determinado pela cinética de evaporação do solvente durante a deposição. Durante o *spin coating*, a evaporação rápida do solvente reduz a mobilidade molecular das espécies presentes na solução e limita a reorganização estrutural do sistema. Com isso, a blenda doador–aceitador tende a permanecer em uma configuração desordenada, caracterizada por baixa cristalinidade do P3HT, dispersão relativamente homogênea das moléculas de PCBM na matriz polimérica e ausência de caminhos contínuos bem definidos para o transporte de cargas (LI *et al.*, 2005; CLARKE; DURRANT, 2010).

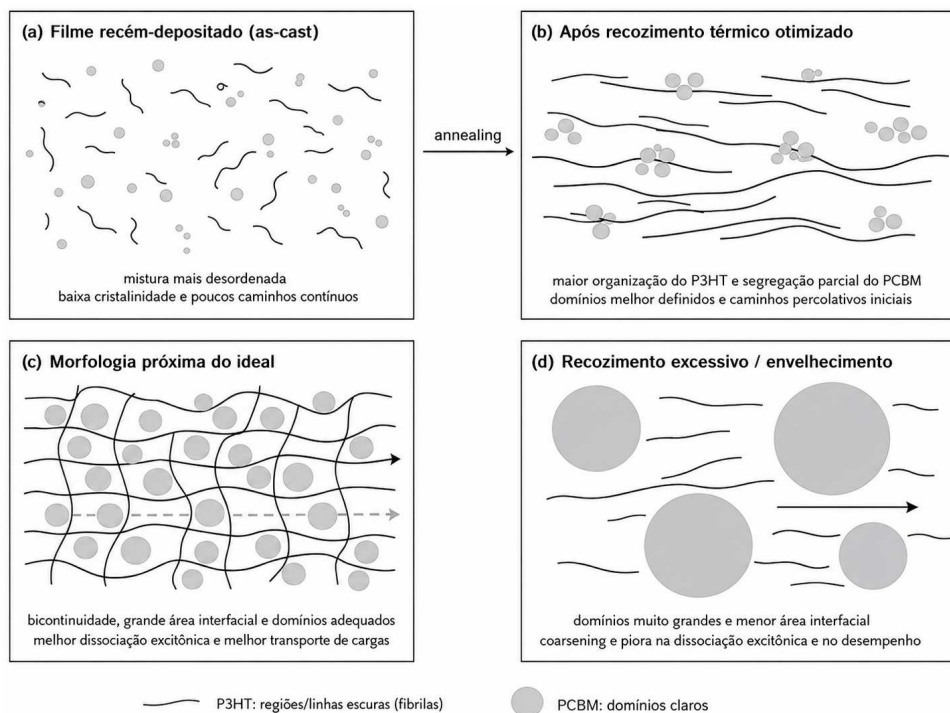
Entre as estratégias de controle morfológico, o recozimento térmico (*thermal annealing*) destaca-se como uma das mais eficazes na otimização de dispositivos baseados em P3HT:PCBM. Trabalhos clássicos mostraram que esse tratamento promove a reorganização das cadeias de P3HT e induz uma segregação parcial entre as fases doadora e aceitadora, resultando em domínios mais bem definidos e em redes de transporte mais eficientes para elétrons e lacunas (MA *et al.*, 2005; YANG *et al.*, 2005). Em termos físicos, o recozimento atua justamente sobre as limitações do estado *as-cast*, permitindo que a blenda evolua para uma configuração mais próxima do equilíbrio termodinâmico, com maior cristalinidade do P3HT, segregação de fases mais definida e menor desordem eletrônica efetiva, como esquematizado na Fig. 11(b). Como consequência, a dispersão energética dos sítios de transporte tende a diminuir, favorecendo o aumento da

mobilidade (MA *et al.*, 2005; LI *et al.*, 2005; CLARKE; DURRANT, 2010).

A otimização dessa estrutura exige, entretanto, atender a dois requisitos complementares. Por um lado, a geração eficiente de cargas requer grande área interfacial entre doador e aceitador, o que favorece uma mistura em escala fina. Por outro, a extração eficiente dos portadores exige domínios relativamente puros e conectados, capazes de sustentar caminhos contínuos de percolação (CLARKE; DURRANT, 2010). A eficiência do dispositivo depende, portanto, do balanço entre proximidade interfacial para dissociação excitônica e conectividade morfológica para transporte de cargas, condição representada esquematicamente na Fig. 11(c), na qual coexistem grande área interfacial e caminhos percolativos contínuos para ambas as fases. Em outras palavras, a mesma interface que favorece a geração de cargas não pode comprometer a formação de vias contínuas para sua extração.

A Fig. 11 ilustra esquematicamente a evolução morfológica de filmes de P3HT:PCBM em diferentes condições de processamento e envelhecimento.

**Figura 11 – Evolução morfológica esquemática de filmes de P3HT:PCBM: (a) estado *as-cast*; (b) após recozimento térmico otimizado; (c) morfologia próxima do ideal; (d) recozimento excessivo ou envelhecimento.**



**Fonte:** Autor.

No entanto, a morfologia mais favorável ao transporte e à dissociação de cargas nem sempre corresponde ao estado mais estável do ponto de vista termodinâmico. Além do desempenho inicial, a viabilidade de dispositivos depende também da estabilidade da camada

ativa ao longo do tempo. Nesse contexto, um dos processos mais recorrentes é a segregação progressiva entre os componentes doador e aceitador. A difusão de moléculas de PCBM pode favorecer a formação de agregados maiores ao longo do tempo, sobretudo sob estresse térmico ou durante a operação. Esse crescimento morfológico dos domínios (*coarsening*) aumenta o tamanho médio das fases e reduz a área interfacial entre os materiais, dificultando a dissociação excitônica e elevando a probabilidade de recombinação de portadores (CLARKE; DURRANT, 2010; DEIBEL; DYAKONOV, 2010).

Essa evolução estrutural pode contribuir para o fenômeno conhecido como *burn-in loss*, caracterizado por uma queda relativamente rápida da eficiência nas primeiras horas de operação. Estudos de estabilidade em células solares orgânicas indicam que parte importante dessa perda inicial está associada a mudanças na camada ativa, além de processos de degradação química e interfacial (JØRGENSEN *et al.*, 2008).

Diante dessas limitações, diferentes estratégias vêm sendo empregadas para aumentar a estabilidade de blendas orgânicas. Entre elas destacam-se o controle das condições de processamento, a engenharia molecular dos materiais e o uso de aditivos na solução ativa. Aditivos de alto ponto de ebulição, como o 1,8-diiodooctano (DIO), têm sido amplamente utilizados para ajustar a separação de fases e melhorar a organização nanoscópica da blenda (LI, 2012; OSTROVERKHOVA, 2016). Nesse contexto, a introdução de componentes com tendência à auto-organização, como certos materiais baseados em cristais líquidos, torna-se particularmente relevante como estratégia para modular simultaneamente a morfologia e a estabilidade da blenda ativa.

## 2.2 FÍSICA DOS TRANSISTORES ORGÂNICOS DE PORTA ELETROLÍTICA

### 2.2.1 Arquitetura do dispositivo e princípios de funcionamento

Dentre as diferentes classes de transistores existentes, os transistores de porta eletrolítica (EGTs, do inglês *Electrolyte-Gated Transistors*) compõem uma classe de dispositivos que explora de forma eficiente as propriedades de materiais orgânicos e meios iônicos. De modo geral, um transistor é um dispositivo de três terminais no qual a corrente entre fonte (source, S) e dreno (drain, D) é modulada por uma tensão aplicada ao eletrodo de porta (gate, G ou  $V_G$ ). Em transistores de efeito de campo convencionais, essa modulação ocorre por meio de uma camada dielétrica sólida, que separa eletricamente a porta do canal semiconductor. Assim, a tensão de

porta gera um campo elétrico através do dielétrico e altera a densidade de portadores em uma região próxima à interface dielétrico/semicondutor.

Nos EGTs, a camada dielétrica é substituída por um eletrólito, que pode ser líquido, sólido iônico ou gel. Quando uma tensão de porta ( $V_G$ ) é aplicada, os íons móveis do eletrólito se redistribuem, formando camadas duplas elétricas, conhecidas como EDLs (*Electric Double Layers*), nas interfaces porta/eletrólito e eletrólito/semicondutor. Como a separação entre cargas opostas nessas regiões ocorre em escala nanométrica, a capacitância efetiva pode ser elevada, permitindo a modulação da corrente ( $I_D$ ) do canal em baixas tensões de operação (RIVNAY *et al.*, 2018; INAL *et al.*, 2018).

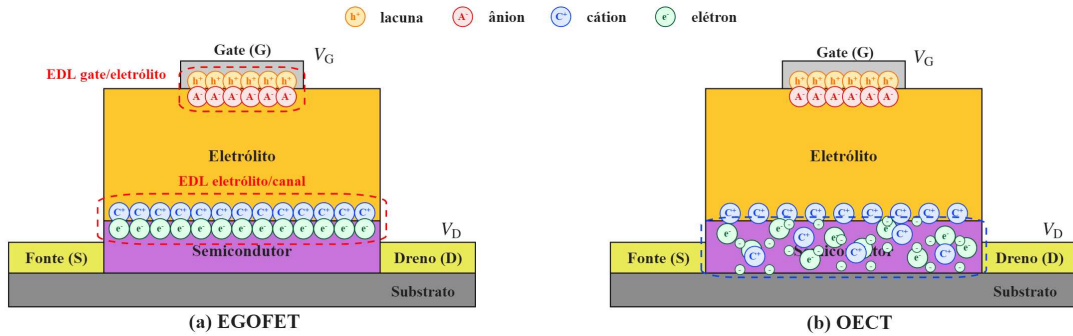
A presença de um eletrólito, entretanto, não implica necessariamente um único mecanismo de operação. Em um primeiro limite, característico dos transistores orgânicos de efeito de campo com porta eletrolítica, ou EGOFETs (*Electrolyte-Gated Organic Field-Effect Transistors*), a modulação ocorre predominantemente por efeito de campo (field-effect). Nesse caso, os íons do eletrólito acumulam-se nas interfaces, formando as EDLs, e a alteração da  $I_D$  está associada principalmente à variação da densidade de portadores na região próxima à interface eletrólito/semicondutor.

Em um segundo limite, a modulação deixa de ser apenas interfacial e passa a envolver a entrada de íons no filme semicondutor. Nesse caso, a condutividade ( $\sigma$ ) do canal é alterada por processos de dopagem ou desdopagem iônica, que podem ocorrer em uma região mais próxima da superfície ou se estender por uma fração significativa do volume do filme, dependendo do material, do eletrólito e das condições de polarização (RIVNAY *et al.*, 2018; INAL *et al.*, 2018; LU; CHEN, 2025). Esse modo de operação caracteriza os transistores eletroquímicos orgânicos, ou OECTs (*Organic Electrochemical Transistors*). Também existem OECTs formados por materiais orgânicos previamente dopados ionicamente, como os dispositivos baseados em PEDOT:PSS, nos quais a aplicação da tensão de porta pode promover processos de desdopagem do canal (STAVRINIDOU *et al.*, 2013; RIVNAY *et al.*, 2018; LU; CHEN, 2025; RAMÍREZ *et al.*, 2025).

Dessa forma, EGOFETs e OECTs podem ser entendidos como dois limites de operação dentro da família dos EGTs. Nos EGOFETs, o domínio de modulação é predominantemente interfacial e está associado à formação de EDLs nas interfaces. Nos OECTs, o domínio de modulação está associado à dopagem iônica do canal semicondutor, podendo variar de uma região mais superficial até uma modulação volumétrica mais pronunciada, conforme esquematizado na

Fig. 12 (a) e (b), respectivamente.

**Figura 12 – Comparação esquemática entre os modos de operação de um EGOFET e de um OEET. Em (a), a modulação é predominantemente interfacial, associada à formação de EDLs. Em (b), a modulação ocorre por dopagem iônica do canal semiconductor.**

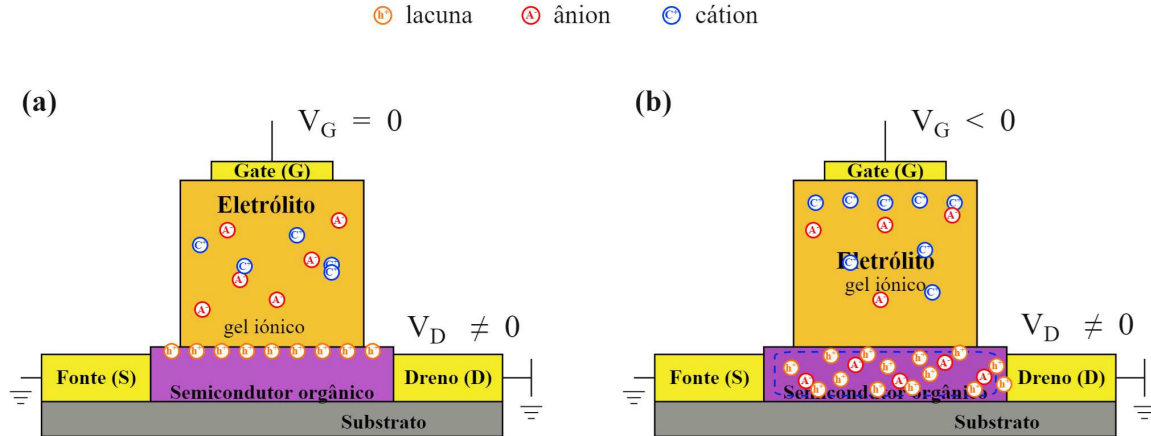


**Fonte:** Autor.

Outra possibilidade explorada em EGTs é a utilização de semicondutores capazes de responder à incidência luminosa, formando fototransistores orgânicos de porta eletrolítica ou transistores fotoeletroquímicos orgânicos. Nesses dispositivos, a corrente no canal pode ser influenciada tanto pela redistribuição de íons no eletrólito quanto pela geração de portadores induzida pela luz no semicondutor fotoativo (ALMULLA *et al.*, 2024; CHEN *et al.*, 2023). Dessa forma, a resposta elétrica passa a depender do acoplamento entre processos iônicos, eletrônicos e ópticos, o que amplia as possibilidades de aplicação dessa classe de dispositivos em fotodetecção, sensoriamento e sistemas optoeletrônicos híbridos.

Em relação à arquitetura do OEET, representada esquematicamente na Fig. 13, o canal semiconductor orgânico localiza-se entre os eletrodos de fonte e dreno, enquanto o eletrólito estabelece o acoplamento eletroquímico entre esse canal e o eletrodo de porta. Quando uma tensão de dreno  $V_D$  é aplicada em relação à fonte, estabelece-se uma corrente de dreno  $I_D$  ao longo do canal. Essa corrente pode ser modulada pela tensão de porta  $V_G$ , aplicada ao eletrodo de porta por meio do eletrólito. Diferentemente do que ocorre em transistores com dielétrico sólido, nos OEETs não há uma camada dielétrica rígida separando a porta do canal. Em seu lugar, o potencial aplicado à porta é transmitido ao sistema por meio do eletrólito, permitindo o acoplamento entre dinâmica iônica e resposta eletrônica do canal. No painel (b) da Fig. 13, ilustra-se a lógica básica de operação em modo de acumulação, em que a quantidade de íons indicada é simbólica e tem apenas a finalidade de representar sua distribuição no sistema.

**Figura 13 – Representação esquemática da arquitetura de um transistor eletroquímico orgânico. Em (a), são mostrados os três eletrodos do dispositivo, o canal semicondutor orgânico entre fonte e dreno e o eletrólito em contato com o canal e com o eletrodo de porta. Em (b), ilustra-se esquematicamente um possível funcionamento em modo de acumulação do tipo p, com redistribuição de ânions no eletrólito, incorporação dessas espécies no canal e aumento da condutividade do semicondutor.**



**Fonte:** Autor com base em (COLUCCI *et al.*, 2020).

Como ilustrado na Fig. 13, o eletrólito não atua apenas como meio passivo entre a porta e o canal, mas participa diretamente da modulação do dispositivo por meio do transporte e da redistribuição de espécies iônicas. Em termos gerais, eletrólitos empregados em EGTs podem ser líquidos, sólidos iônicos ou géis. No caso dos géis iônicos, espécies móveis encontram-se dispersas em uma matriz polimérica, preservando a condução iônica e, ao mesmo tempo, oferecendo maior estabilidade mecânica e geométrica do que eletrólitos líquidos convencionais (DRUET *et al.*, 2023; ALMULLA *et al.*, 2024). Essa característica favorece o contato estável com o canal orgânico e a operação do dispositivo em configurações compactas.

No limite eletroquímico característico dos OEETs, a aplicação de uma tensão de porta estabelece um gradiente eletroquímico no eletrólito, promovendo a migração de espécies iônicas em direção ao canal semicondutor. Diferentemente do regime puramente interfacial associado aos EGOFETs, nesse caso a modulação da corrente envolve a entrada ou a remoção de íons no filme semicondutor. Essa movimentação altera o estado de dopagem do canal e, conseqüentemente, modifica sua condutividade entre fonte e dreno. Dependendo da polaridade da tensão aplicada, da natureza do eletrólito e das propriedades do material ativo, a dopagem iônica pode ocorrer em uma região mais próxima da superfície ou se estender por uma fração significativa do volume do filme. Em materiais inicialmente dopados, como o PEDOT:PSS, a inserção iônica pode compensar as cargas presentes no polímero, promovendo desdopagem e reduzindo a corrente de dreno. Em outros semicondutores orgânicos, especialmente em dispositivos operando em modo de acumulação, a polarização pode favorecer o processo oposto, aumentando a densidade de

portadores e a condutividade do canal (BERNARDS; MALLIARAS, 2007; CAMPANA *et al.*, 2014; RIVNAY *et al.*, 2018).

A extensão da dopagem iônica nos OECTs depende da estrutura do semicondutor, da morfologia do filme e da acessibilidade das espécies iônicas ao canal. Em muitos polímeros conjugados e materiais de condução mista, as interações entre cadeias vizinhas são relativamente fracas, predominantemente do tipo van der Waals, o que pode favorecer a penetração parcial de íons ou moléculas solvatadas (envolvidas e estabilizadas por solventes) sob a ação de um gradiente de potencial eletroquímico (SCHWOERER; WOLF, 2007). Quando essa modulação envolve uma fração significativa do filme, torna-se relevante a capacitância volumétrica do canal, usualmente representada por  $C^*$ . Diferentemente da capacitância interfacial por unidade de área, mais apropriada para transistores estritamente capacitivos ou de modulação superficial,  $C^*$  expressa a capacidade do material de armazenar carga ao longo de seu volume (RIVNAY *et al.*, 2018; INAL *et al.*, 2018). Essa grandeza depende da estrutura química, da organização do filme e da acessibilidade iônica do semicondutor, razão pela qual parâmetros geométricos como largura  $W$ , comprimento  $L$  e espessura  $d$  aparecem explicitamente nas expressões da corrente e da transcondutância em OECTs (RIVNAY *et al.*, 2018; ALMULLA *et al.*, 2024).

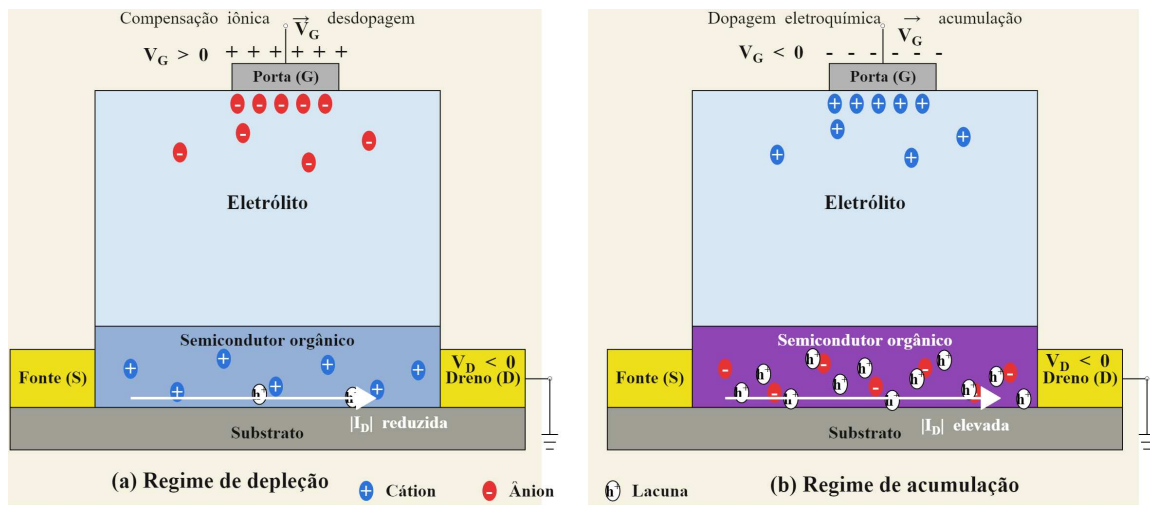
A comparação esquemática entre os regimes de depleção e de acumulação em OECTs é apresentada na Fig. 14. Em termos gerais, esses dispositivos podem operar em um desses dois regimes a depender do estado inicial de dopagem do material que compõe o canal. No regime de depleção, representado no painel (a) da Fig. 14, o canal já apresenta condutividade significativa em  $V_G = 0$ , pois o semicondutor se encontra inicialmente dopado. Quando uma tensão de porta adequada é aplicada, íons do eletrólito penetram no filme e compensam as cargas presentes no polímero, promovendo sua desdopagem. Como consequência, a densidade de portadores diminui e a corrente de dreno é reduzida (STAVRINIDOU *et al.*, 2013; RIVNAY *et al.*, 2018). Nessa condição, o dispositivo apresenta comportamento normalmente ligado, uma vez que permanece condutor mesmo na ausência de polarização de porta.

No regime de acumulação, representado no painel (b) da Fig. 14, o canal encontra-se inicialmente pouco dopado ou praticamente neutro quando  $V_G = 0$ . A aplicação da tensão de porta induz a entrada de espécies iônicas no canal e favorece a formação de portadores no polímero, aumentando progressivamente sua condutividade. Em um OECT de acumulação do tipo p, esse processo pode ser expresso, de forma esquemática, pela reação eletroquímica



em que  $P^0$  representa o polímero em estado neutro,  $Q^-$  a espécie aniônica proveniente do eletrólito e  $e^-$  o elétron transferido ao eletrodo. Nesse processo, a remoção de um elétron do polímero leva à formação de uma carga positiva no material, frequentemente descrita como um polaron, enquanto o ânion incorporado ao canal estabiliza eletrostaticamente esse estado dopado. Em primeira aproximação, cada ânion incorporado ao canal é compensado pela formação de uma carga positiva no semiconductor e pelo fluxo correspondente de carga eletrônica no circuito externo, preservando a neutralidade global do sistema. Em outras palavras, o OECT funciona como um transdutor iônico-eletrônico, no qual a incorporação de espécies iônicas no canal é convertida em uma variação mensurável de corrente elétrica.

**Figura 14 – Comparação esquemática entre os regimes operacionais de depleção e de acumulação em transistores eletroquímicos orgânicos. Em (a), no regime de depleção, o canal é inicialmente condutor e a aplicação de uma polarização de porta reduz a corrente de dreno por desdopagem. Em (b), no regime de acumulação, o canal é inicialmente pouco condutor e a polarização de porta aumenta a corrente de dreno por dopagem eletroquímica.**



Fonte: Autor.

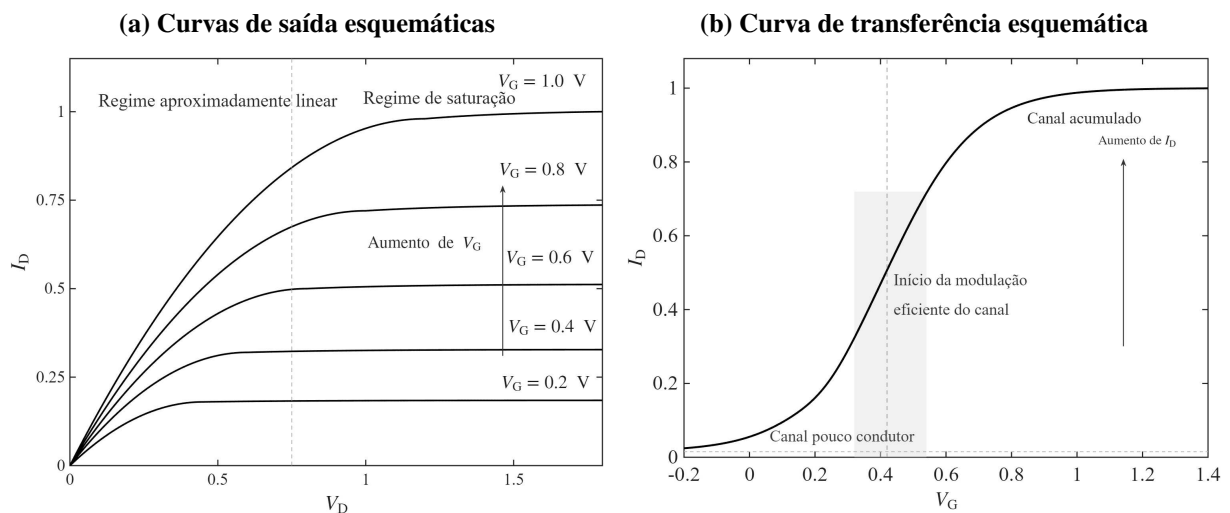
A distinção entre os regimes de depleção e de acumulação afeta diretamente a forma das curvas elétricas e a interpretação do funcionamento do dispositivo. Dispositivos operando em depleção tendem a exibir alta corrente inicial, enquanto dispositivos de acumulação geralmente apresentam menor corrente de fundo e maior contraste entre os estados ligado e desligado. Em ambos os casos, a modulação da corrente está associada à alteração do estado de dopagem do canal por meio da migração e inserção de íons provenientes do eletrólito.

Do ponto de vista experimental, essa física manifesta-se principalmente nas curvas de saída e de transferência do transistor, esquematizadas na Fig. 15. Nas curvas de saída,

mostradas no painel (a), observa-se a dependência da corrente de dreno  $I_D$  com a tensão de dreno  $V_D$ , aplicada em relação à fonte, para diferentes valores de  $V_G$ . Em baixas tensões  $V_D$ , o dispositivo opera em um regime aproximadamente linear, no qual a corrente cresce quase proporcionalmente com a tensão aplicada. À medida que  $V_D$  aumenta, o gradiente de potencial ao longo do canal deixa de ser uniforme, a modulação de carga torna-se espacialmente não homogênea e o dispositivo passa gradualmente a um regime de saturação.

As curvas de transferência, apresentadas no painel (b), complementam essa análise, pois mostram diretamente como a corrente de dreno responde à variação da tensão de porta. Por meio delas, é possível identificar a intensidade da modulação gerada pela tensão aplicada ao eletrodo de porta, a região associada ao início da condução mais eficiente e a sensibilidade elétrica do dispositivo à polarização aplicada. Em conjunto, as curvas de saída e de transferência constituem a manifestação experimental mais direta da arquitetura e do princípio de funcionamento do OECT, pois traduzem em grandezas elétricas observáveis a modulação eletroquímica induzida pela tensão de porta.

**Figura 15 – Curvas características esquemáticas de um OECT do tipo n operando em modo de acumulação.**  
**Em (a), são apresentadas as curvas de saída, mostrando a dependência de  $I_D$  com  $V_D$  para diferentes valores de  $V_G$ , com transição entre os regimes aproximadamente linear e de saturação.**  
**Em (b), é apresentada a curva de transferência, mostrando a variação de  $I_D$  com  $V_G$ .**



Fonte: Autor.

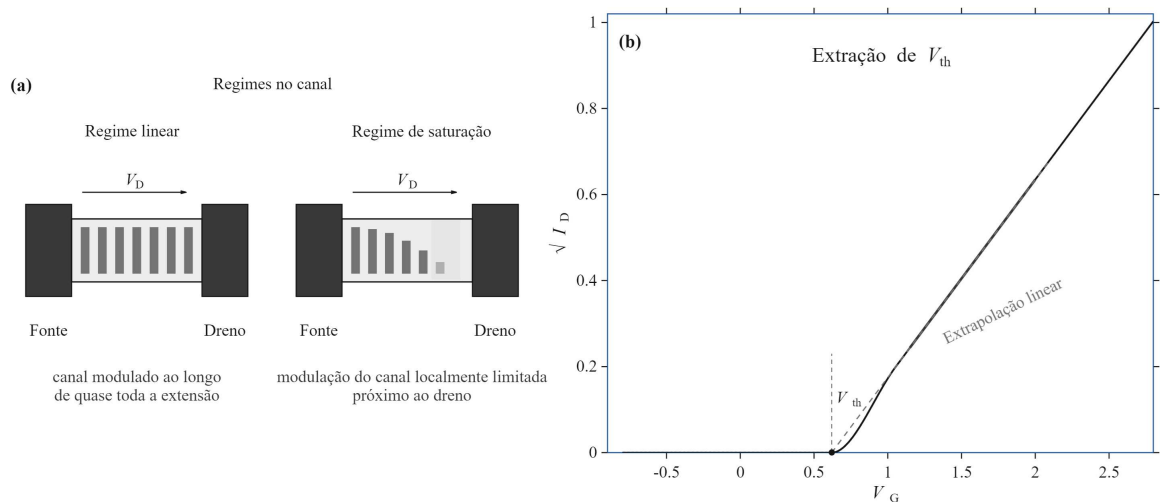
As expressões quantitativas para a corrente de dreno e a interpretação analítica dessas curvas serão discutidas na subseção seguinte, dedicada ao modelo de Bernards e Malliaras.

### 2.2.2 Modelo de Bernards e Malliaras para a corrente de dreno para descrição do transporte de cargas no canal de OECTs

O modelo proposto por Bernards e Malliaras (BERNARDS; MALLIARAS, 2007) constitui uma das descrições clássicas do comportamento elétrico de transistores eletroquímicos orgânicos, sendo este o primeiro modelo proposto na literatura da área, com base em parâmetros macroscópicos para OECTs. Nesse formalismo, a corrente de dreno é tratada a partir do acoplamento entre o transporte eletrônico no canal polimérico e o transporte iônico no eletrólito, admitindo-se que a modulação da condutividade ocorre em todo o volume do semiconductor. Essa descrição distingue os OECTs dos transistores de efeito de campo convencionais, nos quais a modulação de carga se concentra predominantemente em uma região interfacial estreita (RIVNAY *et al.*, 2018; INAL *et al.*, 2018).

A análise do modelo requer ainda a definição da tensão de limiar  $V_{th}$  (threshold), que representa, de forma geral, o valor de tensão de porta a partir do qual a modulação do canal se torna suficientemente intensa para estabelecer uma condução mais eficiente no dispositivo. Essa grandeza é importante porque aparece explicitamente nas expressões da corrente de dreno e delimita, juntamente com  $V_D$ , a transição entre os regimes linear e de saturação. Como ilustrado na Fig. 16, essa transição pode ser compreendida pela mudança no perfil de modulação do canal, enquanto  $V_{th}$  pode ser extraída experimentalmente a partir da curva de transferência, especialmente na região em que ocorre um aumento significativo da condutividade do canal.

**Figura 16 – Representação esquemática dos regimes linear e de saturação no canal de um OECT e do procedimento de extração de  $V_{th}$  a partir da relação entre  $\sqrt{I_D}$  e  $V_G$ .**



Fonte: Autor.

No **regime linear**, a tensão  $V_D$  ainda é suficientemente pequena para que o canal

permanença modulado ao longo de praticamente toda a sua extensão. Nessa condição, a densidade de portadores e o estado de dopagem variam de forma aproximadamente gradual entre fonte e dreno, e a corrente cresce aproximadamente de maneira linear com  $V_D$ . Esse regime é descrito pela condição  $|V_D| < |V_G - V_{th}|$ .

À medida que  $V_D$  aumenta, o potencial local próximo ao dreno passa a restringir a modulação adicional da carga no canal. O transistor entra então no **regime de saturação**, em que a corrente deixa de crescer linearmente com  $V_D$ . Em OECTs, esse comportamento pode ser interpretado como a formação de uma região na qual a modulação eletroquímica do canal se torna localmente limitada, de modo análogo ao estrangulamento do canal em transistores de efeito de campo. Esse regime é descrito por  $|V_D| > |V_G - V_{th}|$  (BERNARDS; MALLIARAS, 2007; CAMPANA *et al.*, 2014).

No modelo de Bernards e Malliaras, a corrente de dreno no regime linear é dada por

$$I_D^{\text{lin}} = \frac{Wd}{L} \mu C^* \left( V_G - V_{th} - \frac{V_D}{2} \right) V_D, \quad (8)$$

enquanto, no regime de saturação, assume a forma

$$I_D^{\text{sat}} = \frac{Wd}{2L} \mu C^* (V_G - V_{th})^2. \quad (9)$$

Nessas expressões,  $W$  representa a largura do canal,  $L$  o comprimento entre fonte e dreno,  $d$  a espessura do filme semiconductor,  $\mu$  a mobilidade efetiva dos portadores no canal,  $C^*$  a capacitância volumétrica do material e  $V_{th}$  a tensão de limiar do transistor. A presença explícita de  $d$  nessas equações é uma das assinaturas mais claras do caráter volumétrico de operação dos OECTs, uma vez que a modulação de carga não se restringe a uma interface, mas se distribui por todo o volume ativo do canal (BERNARDS; MALLIARAS, 2007; RIVNAY *et al.*, 2018).

Fisicamente, essas equações mostram que a corrente de dreno em OECTs resulta da ação conjunta entre o transporte eletrônico no semiconductor e o armazenamento iônico no volume do canal. A mobilidade  $\mu$  expressa a eficiência com que os portadores se deslocam ao longo da fase eletronicamente ativa, enquanto  $C^*$  quantifica a capacidade do material de acomodar carga induzida eletroquimicamente. Já os parâmetros geométricos  $W$ ,  $L$  e  $d$  definem a extensão espacial sobre a qual essa modulação se estabelece. A resposta elétrica do dispositivo deve, portanto, ser entendida como resultado da interação entre material, geometria e eletrólito.

A transcondutância é definida por

$$g_m = \frac{\partial I_D}{\partial V_G}, \quad (10)$$

e quantifica a eficiência com que a tensão de porta modula a corrente de dreno. No regime de saturação, essa grandeza pode ser escrita como

$$g_m = \frac{Wd}{L} \mu C^* (V_G - V_{th}). \quad (11)$$

Essa expressão evidencia que a resposta do transistor depende diretamente do produto  $\mu C^*$ , frequentemente adotado como figura de mérito para comparar materiais ativos em OEECTs, além da geometria do canal (INAL *et al.*, 2018; FRIEDLEIN *et al.*, 2018). A transcondutância mede quão eficientemente uma perturbação eletroquímica aplicada ao eletrodo de porta é convertida em modulação eletrônica da corrente de dreno, de modo que materiais com alto produto  $\mu C^*$  combinam transporte eletrônico eficiente e elevada capacidade de armazenamento iônico. Essa mesma relação sugere o compromisso intrínseco entre ganho e velocidade: canais mais espessos tendem a fornecer maior resposta elétrica, mas também impõem trajetórias mais longas para redistribuição iônica, o que pode retardar a resposta temporal do dispositivo (BERNARDS; MALLIARAS, 2007; RIVNAY *et al.*, 2015; RIVNAY *et al.*, 2018).

Experimentalmente,  $V_{th}$  é frequentemente extraída a partir da representação de  $\sqrt{I_D}$  em função de  $V_G$  no regime de saturação. Nessa condição, a Equação 9 prevê uma dependência linear entre  $\sqrt{I_D}$  e  $V_G$ , de modo que a extrapolação da região linear até  $\sqrt{I_D} = 0$  fornece uma estimativa de  $V_{th}$ , como indicado na Fig. 16.

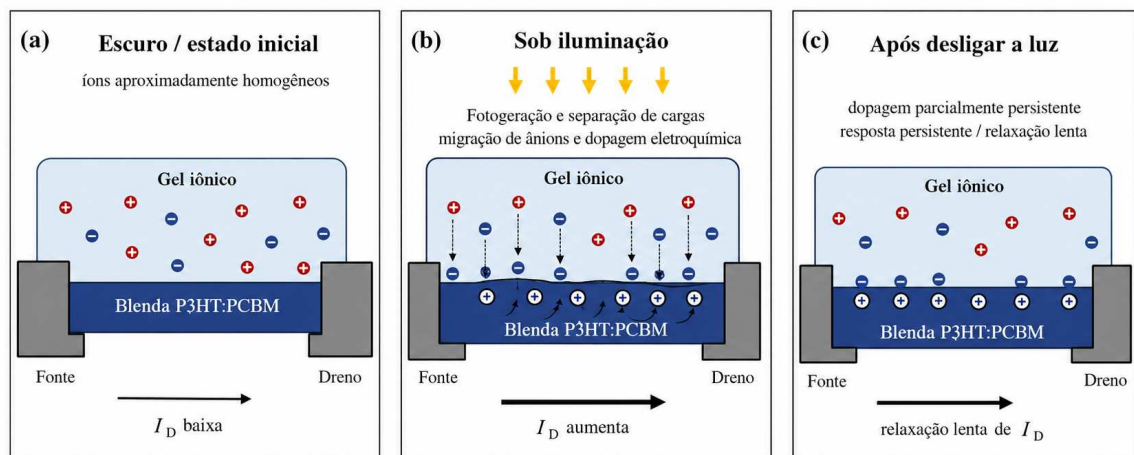
Desse modo, o modelo de Bernards e Malliaras fornece uma base analítica importante para relacionar as propriedades do material, a geometria do dispositivo e a resposta elétrica observada experimentalmente. Sua relevância reside justamente em permitir a interpretação quantitativa das curvas características do OEECT e a extração de parâmetros elétricos fundamentais para a análise do dispositivo.

### 2.2.3 Resposta à luz

Em OEECTs fotoativos, a incorporação de semicondutores orgânicos responsivos à luz permite que a iluminação atue não apenas como fonte de portadores fotogerados, mas também como estímulo capaz de modificar a resposta eletroquímica do dispositivo (ALMULLA *et al.*, 2024; CHEN *et al.*, 2023). Em uma arquitetura baseada em heterojunção orgânica do tipo

P3HT:PCBM, Chen *et al.* descreveram esse mecanismo como *photon-modulated electrochemical doping*, no qual as cargas fotoinduzidas na camada ativa interagem com espécies iônicas móveis presentes no eletrólito (CHEN *et al.*, 2023). Dessa forma, a fotoresposta resulta do acoplamento entre separação de cargas no semiconductor fotoativo e redistribuição iônica no meio eletrolítico. Nesse quadro, a iluminação perturba o equilíbrio entre cargas eletrônicas no semiconductor e íons no eletrólito, fazendo com que a luz exerça um papel funcionalmente análogo ao de um estímulo de porta.

**Figura 17 – Representação esquemática do mecanismo de *photon-modulated electrochemical doping* em um OECT fotoativo baseado em P3HT:PCBM e gel iônico: (a) estado inicial no escuro, (b) fotogeração e separação de cargas sob iluminação com compensação iônica no canal, e (c) persistência parcial da dopagem e relaxação lenta após o desligamento da luz.**



**Fonte:** Autor.

Quando a blenda P3HT:PCBM absorve luz, há geração de éxcitons e subsequente separação de cargas na interface entre as fases doadora e aceitadora. Como discutido anteriormente, esse processo leva à formação de estados de transferência de carga e de portadores fotogerados. Em um dispositivo em contato com gel iônico, porém, essas cargas não evoluem em um meio eletricamente neutro e passivo; sua presença modifica o potencial eletroquímico local do canal e favorece a compensação iônica proveniente do eletrólito, o que pode prolongar a persistência da resposta elétrica e alterar a própria eficiência de modulação do transistor (CHEN *et al.*, 2023; ALMULLA *et al.*, 2024).

Como indicado esquematicamente na Fig. 17c, os ânions inseridos no canal durante o pulso luminoso permanecem temporariamente próximos às regiões dopadas do P3HT, dificultando a relaxação da corrente de drenagem.

tando a recombinação imediata das cargas fotoinduzidas. Observa-se, assim, um decaimento lento da corrente após o término da excitação luminosa, acompanhado por uma componente não volátil da resposta elétrica (CHEN *et al.*, 2023). Esse comportamento reflete a diferença entre a escala temporal da fotogeração de cargas e a escala mais lenta associada à redistribuição iônica no canal, razão pela qual a resposta final do dispositivo não pode ser interpretada como uma fotocorrente puramente instantânea, mas como um processo eletroquímico acoplado e dependente do tempo (RIVNAY *et al.*, 2015; RIVNAY *et al.*, 2018; ALMULLA *et al.*, 2024).

A interpretação desse mecanismo é apoiada por observações experimentais reportadas por Chen *et al.* (CHEN *et al.*, 2023). Medidas *in situ* de absorção antes e após a iluminação mostraram diminuição da absorção na região do visível e aumento no infravermelho próximo, em concordância com um processo de dopagem fotoinduzida da camada ativa. Além disso, medidas do potencial de circuito aberto entre eletrodos auxiliares imersos no eletrólito revelaram variações simultâneas à resposta de corrente do canal, indicando a formação de gradientes de concentração iônica sob iluminação. Experimentos de absorção transiente mostraram ainda que, na presença do eletrólito, o estado de cargas separadas na blenda P3HT:PCBM apresenta maior tempo de vida do que no filme sem eletrólito, reforçando a interpretação de que a migração iônica estabiliza os portadores fotoinduzidos e prolonga a resposta elétrica do dispositivo (CHEN *et al.*, 2023).

Desse modo, em fototransistores baseados na heterojunção P3HT:PCBM e operando em contato com gel iônico, a fotoresposta resulta de uma sequência acoplada de processos: a heterojunção gera cargas fotoinduzidas, o meio iônico estabiliza e reorganiza essas cargas no entorno do canal, e essa reorganização modifica a dopagem eletroquímica e a condutância do dispositivo. A luz, portanto, não atua apenas como agente de fotogeração, mas como um estímulo que é convertido em modulação eletrônica amplificada da corrente de dreno por meio do acoplamento entre fotofísica da blenda e dinâmica iônica do eletrólito (CHEN *et al.*, 2023; ALMULLA *et al.*, 2024).

#### 2.2.4 Resposta transiente e aplicações neuromórficas

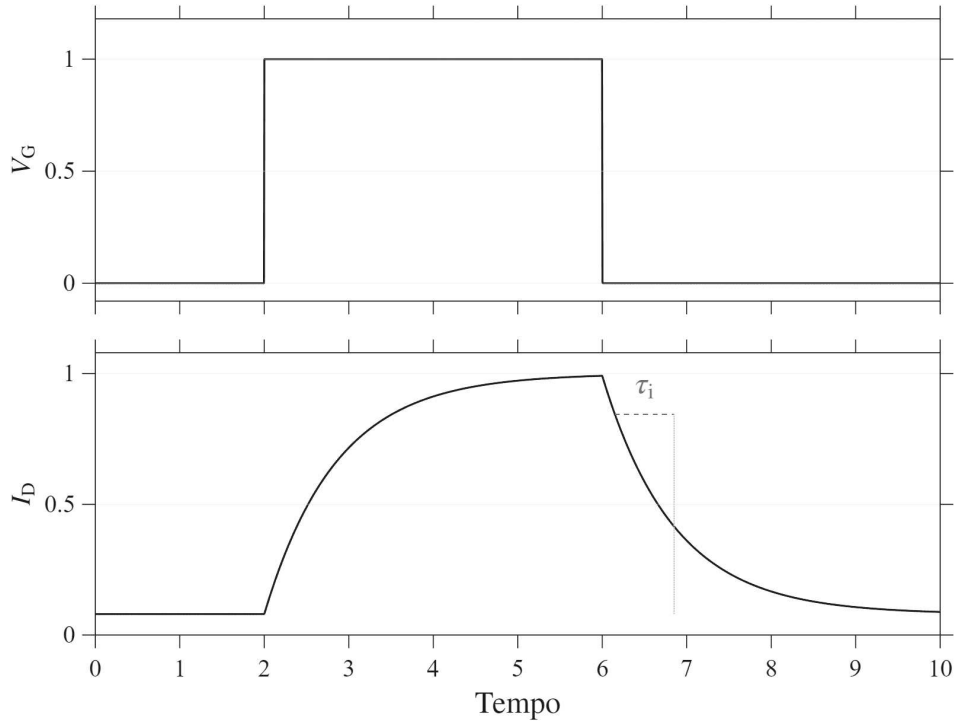
A resposta transiente de OECTs é um aspecto central de sua operação, pois a modulação de corrente nesses dispositivos depende não apenas do estado estacionário final, mas também da dinâmica temporal associada à aplicação e à remoção de estímulos no eletrodo de porta. Diferentemente de transistores do tipo OFET, cuja resposta pode ser descrita predominantemente

em termos eletrônicos, os OECTs operam por acoplamento entre transporte eletrônico no canal e transporte iônico no eletrólito. Como consequência, a evolução temporal da corrente de dreno reflete diretamente a cinética de processos eletroquímicos e difusivos, com escala de tempo normalmente maiores e bem mais relevantes do que a escala em OFET. (RIVNAY *et al.*, 2018; INAL *et al.*, 2018).

Essa dinâmica iônica, que frequentemente limita a velocidade de resposta do dispositivo, também constitui a base física de seu comportamento neuromórfico. Como a inserção, a permanência e a relaxação de íons no canal não ocorrem instantaneamente, a condutância passa a depender não apenas do estímulo aplicado em um dado instante, mas também do histórico recente de polarização. Em dispositivos fotoativos, essa dependência temporal torna-se ainda mais relevante, pois a fotogeração na heterojunção e a redistribuição iônica no canal operam em escalas de tempo distintas, fazendo com que a resposta final reflita a superposição entre um processo fotofísico rápido e um reequilíbrio eletroquímico mais lento (CHEN *et al.*, 2023; RIVNAY *et al.*, 2015; ALMULLA *et al.*, 2024). Nesse regime, a microestrutura do filme e a interação íon-polímero tornam-se fatores decisivos para a definição dos tempos característicos de relaxação e, portanto, para a transição entre respostas transitórias de curto prazo e estados mais persistentes de memória.

Após a remoção do pulso, o sistema tende a retornar ao estado inicial, mas essa relaxação não é imediata, pois depende da extração ou redistribuição dos íons e do restabelecimento do equilíbrio eletroquímico no interior do polímero. Esse comportamento pode ser visualizado na Fig. 18, na qual a corrente cresce e decai de forma gradual em resposta a um pulso aplicado na porta. Embora os portadores eletrônicos respondam relativamente rápido ao campo aplicado entre dreno e fonte, a resposta global do dispositivo tende a ser limitada pela dinâmica iônica, já que a modulação da condutividade depende do tempo necessário para que eletrólito e polímero alcancem um novo estado de equilíbrio (RIVNAY *et al.*, 2015; BERNARDS; MALLIARAS, 2007).

**Figura 18 – Resposta transiente de um OECT submetido a um pulso de tensão no eletrodo porta, na forma de uma onda quadrada, onde sua resposta na corrente de saída é apresentada no gráfico debaixo.**



**Fonte:** Autor.

Essa diferença de escalas temporais pode ser descrita, em primeira aproximação, por dois tempos característicos. O primeiro é o **tempo de trânsito eletrônico**,  $\tau_e$ , que representa o tempo necessário para que os portadores atravessem o comprimento do canal sob a ação da tensão de dreno. Em uma descrição simplificada, esse tempo pode ser expresso por

$$\tau_e = \frac{L^2}{\mu V_D}, \quad (12)$$

onde  $L$  é o comprimento do canal,  $\mu$  é a mobilidade efetiva dos portadores. O segundo é a **constante de tempo iônica**,  $\tau_i$ , associada ao tempo necessário para o carregamento e descarregamento eletroquímico do canal. Em uma descrição equivalente do circuito RC, essa constante pode ser aproximada por

$$\tau_i = R_S C, \quad (13)$$

onde  $R_S$  representa a resistência efetiva associada ao transporte iônico no eletrólito e  $C$  a capacitância efetiva do sistema. Em OECTs, essa capacitância não deve ser interpretada como puramente interfacial, mas como uma capacitância associada ao armazenamento de carga em todo o volume ativo do canal.

Na prática, em muitos OECTs descritos na literatura, especialmente em geometrias micrométricas, observa-se que  $\tau_i$  é significativamente maior que  $\tau_e$ , o que indica que a resposta transiente do dispositivo é predominantemente limitada pela dinâmica iônica (RIVNAY *et al.*, 2015; INAL *et al.*, 2018). Em outras palavras, o tempo necessário para a migração, inserção e relaxação dos íons no canal tende a ser o principal fator determinante da velocidade de resposta do transistor. Esse comportamento explica por que o aumento da espessura do canal frequentemente leva, ao mesmo tempo, a maior transcondutância e a tempos de resposta mais longos, estabelecendo um compromisso estrutural entre amplificação e rapidez de operação (BERNARDS; MALLIARAS, 2007; RIVNAY *et al.*, 2015; RIVNAY *et al.*, 2018).

O modelo de Bernards e Malliaras (BERNARDS; MALLIARAS, 2007) descreve a evolução temporal da corrente de dreno  $I_D(t)$  após a aplicação de um degrau de tensão na porta  $V_G$  por meio da expressão

$$I_D(t) = I_{ss} + [I(0) - I_{ss}] \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad (14)$$

em que  $I(0)$  é a corrente no instante inicial,  $I_{ss}$  é a corrente de estado estacionário e  $\tau_i$  representa a constante de tempo associada à resposta iônica do dispositivo. Nesse formalismo, a transição entre os estados de dopagem e desdopagem é governada pela dinâmica de redistribuição dos íons no eletrólito e por sua interação com o canal semiconductor. A forma exponencial da resposta, apresentada esquematicamente na Fig. 18, reflete a cinética de redistribuição iônica no eletrólito, a penetração parcial desses íons no canal polimérico e o subsequente reequilíbrio eletroquímico do dispositivo.

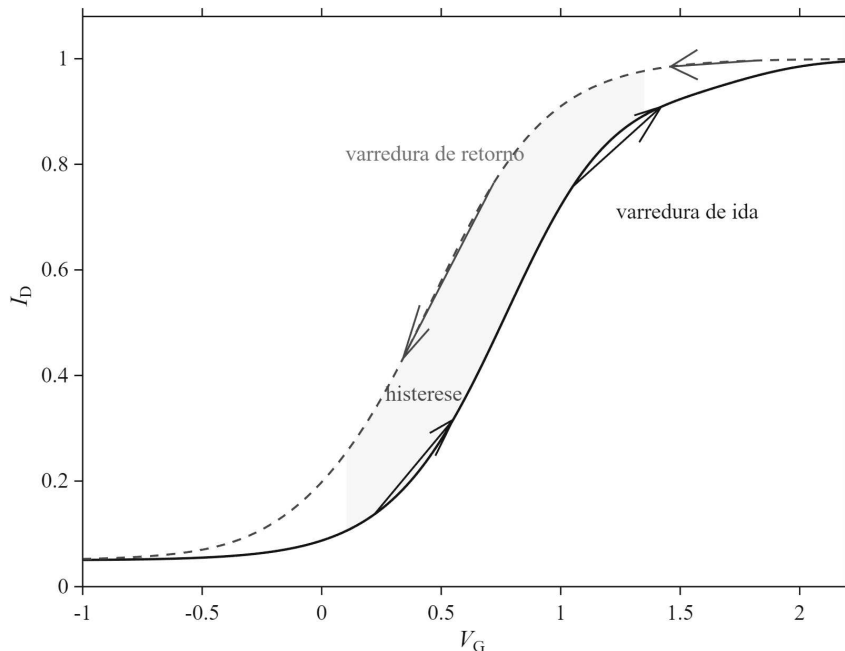
Também são relevantes a razão ON/OFF, definida pela razão entre a corrente no estado ligado e no estado desligado, e a inclinação sub-limiar (*subthreshold swing*,  $SS$ ), que expressa a eficiência com que a corrente é modulada pela tensão de porta e fornece informações sobre o controle eletroquímico do canal e a influência de estados de armadilha. Em aplicações bioeletrônicas, essas grandezas estão diretamente relacionadas à sensibilidade do dispositivo, à amplificação de sinais de baixa amplitude e à estabilidade de operação em meios aquosos. Além disso, em transistores com porta eletrolítica, a modulação da corrente não depende apenas da resposta eletrônica instantânea, mas também da dinâmica de redistribuição iônica no eletrólito e no canal. Essa característica torna esses dispositivos adequados para investigar respostas temporais dependentes do histórico de estímulos, como retenção, relaxação e efeitos de memória. No contexto neuromórfico, portanto, a razão ON/OFF, a inclinação sub-limiar e a transcondutância

estabelecem a base elétrica sobre a qual se manifestam os efeitos de plasticidade sináptica, uma vez que a emulação de sinapses artificiais depende tanto da dinâmica iônica quanto da capacidade do transistor de convertê-la em variações mensuráveis da corrente de dreno.

A dinâmica iônica dos OECTs pode levar não apenas a respostas transientes lentas, mas também ao aparecimento de histerese em suas curvas elétricas. Em termos gerais, a histerese ocorre quando a resposta do dispositivo, por exemplo a corrente de dreno  $I_D$ , depende não apenas do valor instantâneo da tensão aplicada, mas também da trajetória seguida durante a excitação elétrica. Em OECTs, esse comportamento está associado ao fato de que a inserção e a extração de íons no canal não são instantâneas nem perfeitamente reversíveis (BERNARDS; MALLIARAS, 2007; RIVNAY *et al.*, 2015).

Como ilustrado na Fig. 19, a curva obtida na varredura de ida pode diferir daquela registrada na varredura de retorno, originando um laço de histerese. Esse efeito revela que a resposta elétrica do dispositivo depende do histórico recente de polarização, em razão da ocupação iônica do canal e de sua relaxação eletroquímica.

**Figura 19 – Representação esquemática de uma curva de histerese em OECT, mostrando a diferença entre as varreduras de ida e de retorno da corrente de dreno  $I_D$  em função da tensão de porta  $V_G$ .**



**Fonte:** Autor.

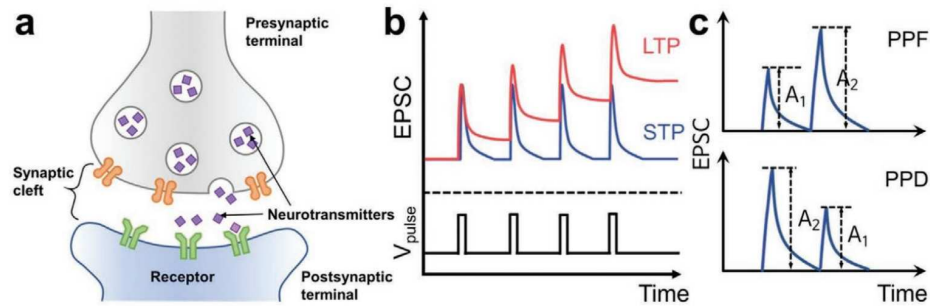
Do ponto de vista físico, a histerese pode ser interpretada como a manifestação macroscópica da retenção parcial de íons e da persistência temporária do estado de dopagem do canal. Como a inserção e a extração iônica obedecem a cinéticas distintas, o sistema pode permanecer, por certo intervalo de tempo, em um estado de condutância diferente daquele correspondente ao

equilíbrio instantâneo imposto pela tensão externa. Essa assimetria temporal constitui um dos mecanismos pelos quais o dispositivo pode armazenar informação sobre estímulos anteriores. Embora a histerese possa ser indesejada em aplicações que exigem resposta elétrica altamente reprodutível e livre de memória, ela também pode ser explorada de forma funcional em dispositivos neuromórficos. Nesse caso, a dependência da condutância em relação ao histórico de estímulos fornece uma base física para a emulação de memória e plasticidade sináptica (GKOUPIDENIS *et al.*, 2015; BURGT *et al.*, 2017).

A analogia entre uma sinapse biológica e um OECT pode ser estabelecida a partir do fato de que ambos os sistemas processam sinais por meio de variações de condutância mediadas por espécies iônicas. Em uma sinapse, um estímulo no terminal pré-sináptico desencadeia a liberação de neurotransmissores na fenda sináptica, alterando a resposta do terminal pós-sináptico. Essa resposta pode ainda ser modulada por espécies químicas que modificam a eficiência da transmissão sináptica, por exemplo ao alterar a sensibilidade dos receptores, a intensidade do sinal ou o tempo de relaxação da resposta. De forma funcionalmente análoga, em um OECT, a aplicação de um potencial no eletrodo de porta promove a redistribuição de íons no eletrólito, que interagem com o canal polimérico e modificam seu estado de dopagem, resultando na variação da corrente de dreno (BURGT *et al.*, 2017; RIVNAY *et al.*, 2018). Nesse caso, propriedades como a composição do eletrólito, a espécie iônica, a mobilidade dos íons e a interação entre íons e canal exercem papel semelhante ao de elementos moduladores da transmissão, pois controlam a eficiência com que o estímulo aplicado é convertido em variação de condutância. No transistor, o eletrodo de porta pode ser associado ao terminal pré-sináptico, o eletrólito à região de mediação iônica análoga à fenda sináptica, e o canal ao elemento pós-sináptico cuja condutância é modulada pelo estímulo (BERNARDS; MALLIARAS, 2007; INAL *et al.*, 2018).

Essa analogia é ilustrada na Fig. 20, cuja parte (a) apresenta o esquema de uma sinapse biológica, enquanto as partes (b) e (c) mostram, respectivamente, respostas associadas à plasticidade de curto e longo prazo e os comportamentos de facilitação e depressão por pulsos pareados. Assim, o paralelismo entre sinapse e OECT não se reduz a uma semelhança estrutural, mas se fundamenta no fato de que, em ambos, a resposta do sistema é mediada por espécies iônicas e apresenta dependência temporal.

**Figura 20 – a) Esquema de uma sinapse biológica. b) LTP (vermelho) e STP (azul) das sinapses artificiais. c) PPF e PPD das memórias artificiais.**



**Fonte:** (LEE *et al.*, 2021).

A capacidade de um OECT emular uma sinapse artificial depende de como sua condutância varia diante de estímulos sucessivos ao longo do tempo. Nesse contexto, distinguem-se dois regimes principais: a plasticidade de curto prazo (*short-term plasticity*, STP) e a plasticidade de longo prazo (*long-term plasticity*, LTP). A STP está associada a variações temporárias da condutância, em geral relacionadas a processos iônicos reversíveis e a uma relaxação relativamente rápida após a remoção do estímulo. Já a LTP corresponde a modificações mais persistentes do estado condutivo do canal, que podem surgir quando estímulos repetidos ou mais intensos conduzem a estados mais duradouros de ocupação iônica ou de modulação eletroquímica (GKOUPIDENIS *et al.*, 2015; BURGT *et al.*, 2017). A distinção entre esses dois regimes pode ser observada esquematicamente na Fig. 20b, em que a resposta azul relaxa mais rapidamente, enquanto a resposta vermelha persiste por mais tempo.

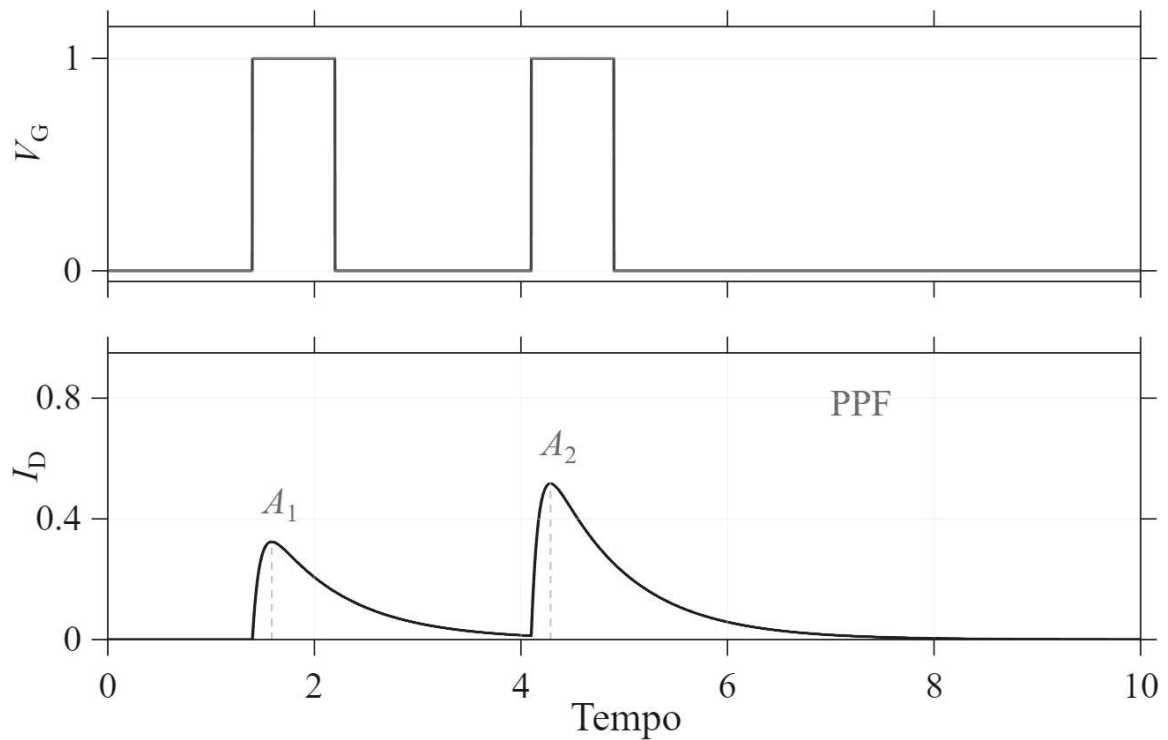
Fisicamente, a diferença entre STP e LTP está ligada ao grau de persistência com que o sistema retorna ao equilíbrio após a excitação. Na STP, predominam redistribuições iônicas superficiais ou fracamente retidas, que relaxam em escalas de tempo relativamente curtas. Na LTP, por outro lado, entram em jogo estados mais persistentes de ocupação iônica, polarização local ou reorganização eletroquímica do canal, tornando mais lenta a recuperação da condutância. Assim, a plasticidade observada em OECTs pode ser compreendida como resultado direto da interação entre transporte iônico, estrutura do canal e dinâmica de relaxação do sistema.

Uma vez estabelecida a capacidade do dispositivo de exibir plasticidade temporal, seu comportamento neuromórfico pode ser avaliado quantitativamente por métricas inspiradas na neurofisiologia. Essas grandezas permitem verificar em que medida a resposta do transistor reproduz efeitos característicos de sinapses biológicas, como facilitação temporal, integração de estímulos e retenção de memória de curto prazo (GKOUPIDENIS *et al.*, 2015; ZUCKER; REGEHR, 2002). Uma das grandezas mais empregadas é a corrente excitatória pós-sináptica

(*excitatory postsynaptic current*, EPSC), correspondente à resposta de corrente do dispositivo após a aplicação de um pulso de porta. Em analogia com sistemas biológicos, a EPSC fornece uma medida da intensidade da resposta pós-sináptica artificial e de seu decaimento ao longo do tempo. Esse decaimento reflete a dinâmica de relaxação iônica e eletrônica do canal após a remoção do estímulo. Quanto mais lenta essa relaxação, maior tende a ser a persistência da resposta e mais pronunciado o efeito de memória associado ao pulso aplicado.

A facilitação por pulso pareado (*paired-pulse facilitation*, PPF) é utilizada para avaliar a influência do histórico recente de estímulos sobre a resposta do dispositivo. Esse efeito pode ser visualizado na Fig. 21, que mostra dois pulsos de porta sucessivos e as respostas correspondentes de corrente pós-estímulo, com amplitudes  $A_1$  e  $A_2$ . Quando o segundo pulso é aplicado antes que o dispositivo retorne completamente ao estado basal, a segunda resposta pode apresentar amplitude superior à primeira.

**Figura 21 – Representação esquemática da facilitação por pulso pareado (PPF), mostrando dois pulsos de tensão aplicada na porta e as respostas correspondentes de corrente pós-estímulo, com amplitudes  $A_1$  e  $A_2$ .**



Fonte: Autor.

A PPF é definida pela razão entre a amplitude da resposta ao segundo pulso e a amplitude da resposta ao primeiro pulso, sendo expressa por

$$\text{PPF}(\%) = \left( \frac{A_2}{A_1} \right) \times 100, \quad (15)$$

onde  $A_1$  e  $A_2$  correspondem às amplitudes da resposta ao primeiro e ao segundo pulso, respectivamente. Valores de PPF superiores a 100% indicam que o segundo estímulo ainda encontra o dispositivo sob influência do primeiro, caracterizando memória de curto prazo.

A potenciação pós-tetânica (*post-tetanic potentiation*, PTP) é empregada para quantificar o acúmulo de resposta após uma sequência de pulsos. Uma forma simples de expressá-la consiste em comparar a amplitude da resposta ao décimo pulso com a observada no primeiro:

$$\text{PTP}(\%) = \left( \frac{A_{10}}{A_1} \right) \times 100. \quad (16)$$

Essa métrica fornece uma medida do ganho acumulado do dispositivo sob estimulação repetitiva e é útil para avaliar sua capacidade de integração temporal. A razão entre a resposta ao décimo pulso e ao primeiro deve ser entendida como uma definição operacional, adequada para comparar o grau de potenciação obtido sob um protocolo padronizado de pulsos.

O decaimento temporal da facilitação pode ser descrito por um modelo biexponencial, frequentemente empregado para ajustar a dependência da PPF com o intervalo entre pulsos  $\Delta t$ :

$$\text{PPF}(\Delta t) = 1 + C_1 \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_1}\right) + C_2 \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_2}\right), \quad (17)$$

onde  $C_1$  e  $C_2$  são coeficientes de ajuste que representam os pesos relativos das contribuições rápida e lenta para a facilitação observada, enquanto  $\tau_1$  e  $\tau_2$  correspondem às constantes de tempo associadas a esses processos (ZUCKER; REGEHR, 2002). Em geral, a componente rápida está relacionada à redistribuição inicial de íons e ao reequilíbrio próximo à interface eletrólito/canal, enquanto a componente lenta tende a refletir processos de penetração mais profunda de espécies iônicas, retenção temporária no volume do filme ou relaxação prolongada do estado de dopagem (GKOUPIDENIS *et al.*, 2015; BURGT *et al.*, 2017). Desse modo, a resposta neuromórfica do OECT pode ser compreendida como a superposição de escalas temporais distintas.

Outra forma de quantificar a retenção de memória no dispositivo consiste em analisar o decaimento temporal da resposta fotoinduzida após o desligamento do estímulo luminoso. Para isso, a corrente foi tratada em relação à linha de base medida antes do pulso, definindo-se  $\Delta I(t) = I(t) - I * 0$ , em que  $I * 0$  representa a corrente de base no escuro imediatamente antes da aplicação do estímulo. Considerando  $t = 0$  como o instante imediatamente após o fim do pulso luminoso, o decaimento temporal foi ajustado por uma função exponencial estendida, também conhecida como função de Kohlrausch–Williams–Watts:

$$\Delta I(t) = \Delta I * \text{LTP} + (\Delta I * \text{peak} - \Delta I * \text{LTP}) \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau * d} \right)^\beta \right]. \quad (18)$$

Nessa expressão,  $\Delta I * \text{peak}$  é a variação máxima da corrente em relação à linha de base, medida imediatamente após o pulso luminoso;  $\Delta I * \text{LTP}$  representa a componente persistente da resposta após a relaxação parcial;  $\tau_d$  é a constante característica de decaimento; e  $\beta$  é o parâmetro de dispersão associado à relaxação não exponencial do sistema.

O parâmetro  $\beta$  fornece uma medida do grau de dispersão temporal do processo de relaxação. Quando  $\beta = 1$ , o termo exponencial corresponde a um decaimento simples. Valores de  $\beta < 1$ , por outro lado, indicam uma relaxação mais dispersiva, compatível com a presença de múltiplos processos contribuindo para o decaimento da corrente. No caso dos fototransistores eletroquímicos orgânicos estudados neste trabalho, essa dispersão pode estar associada à heterogeneidade do canal semiconductor, à redistribuição iônica no eletrólito e aos processos de aprisionamento e recombinação de cargas após o estímulo luminoso (WILLIAMS; WATTS, 1970; GKOUPIDENIS *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2023).

Em conjunto, essas métricas relacionam a resposta elétrica observada aos mecanismos de retenção iônica e relaxação do canal. Elas permitem distinguir se o transistor exibe apenas uma resposta transitória simples ou se é capaz de reproduzir integração temporal, facilitação, retenção de memória e modulação de condutância dependente do histórico de excitação. Nessa perspectiva, o peso sináptico artificial pode ser entendido como a manifestação macroscópica da memória eletroquímica do dispositivo, determinada pela dinâmica de inserção, permanência e relaxação de íons no material ativo.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Investigar os efeitos optoeletrônicos da incorporação da ftalocianina de cobalto líquido-cristalina (CoPc-LC) na blenda semicondutora P3HT:PCBM, utilizando como plataforma um fototransistor orgânico com porta eletrolítica.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- avaliar a influência da concentração de CoPc-LC nas propriedades elétricas dos dispositivos, por meio de curvas de transferência, curvas de saída e medidas transientes;
- analisar parâmetros elétricos associados ao funcionamento do transistor, como corrente de dreno, modulação pela tensão de porta, transcondutância e tensão limiar;
- comparar a resposta fotoelétrica dos dispositivos em função da incorporação de CoPc-LC;
- investigar o comportamento neuromórfico dos dispositivos por meio de protocolos de escrita e apagamento de memória optoeletrônica.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

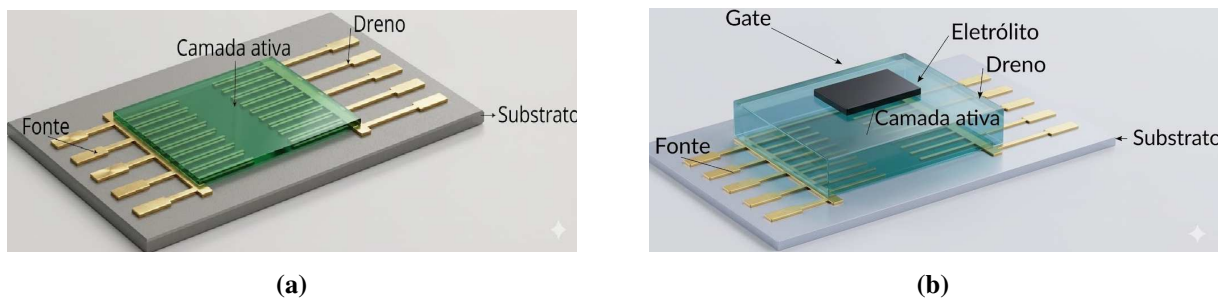
Este capítulo apresenta a arquitetura dos dispositivos, os materiais empregados e os procedimentos experimentais adotados para sua fabricação e caracterização. Inicialmente, é apresentada a estrutura básica do transistor e a identificação de seus elementos funcionais, de modo a facilitar a compreensão das etapas subsequentes. Em seguida, são descritos os materiais utilizados em cada componente do dispositivo, incluindo substrato, eletrodos, camada ativa, eletrólito e eletrodo de gate. Por fim, são detalhados os procedimentos de fabricação e as técnicas de caracterização elétrica, optoeletrônica e óptica empregadas neste trabalho.

### 4.1 ESTRUTURA DOS DISPOSITIVOS

Os transistores fabricados são constituídos por um substrato pré-estruturado, sobre o qual estão definidos os eletrodos de fonte e dreno, uma camada ativa semicondutora depositada na região do canal, um eletrólito posicionado sobre essa região e um eletrodo de gate, responsável por modular a corrente elétrica no dispositivo.

A Figura 22 apresenta uma representação esquemática da arquitetura do transistor estudado neste trabalho. Para facilitar a visualização dos diferentes componentes, a figura foi dividida em duas partes. Na Figura 22(a), é mostrada a configuração do substrato com os eletrodos interdigitados de fonte e dreno recobertos pela camada ativa semicondutora. Já na Figura 22(b), é apresentada a arquitetura completa do dispositivo, incluindo também o eletrólito e o eletrodo de gate. Essa representação permite visualizar de forma mais clara a organização geral da estrutura e a posição relativa de cada componente no dispositivo final.

**Figura 22 – Representação esquemática da arquitetura do dispositivo estudado: (a) substrato com eletrodos interdigitados de fonte e dreno recobertos pela camada ativa semicondutora; (b) arquitetura completa do transistor, incluindo eletrólito e eletrodo de gate.**



Fonte: autor.

Na arquitetura adotada, os eletrodos de fonte e dreno são definidos sobre o substrato e apresentam geometria interdigitada, de modo a ampliar a área efetiva de interação com a camada ativa. Essa configuração favorece a formação do canal de condução entre os eletrodos, região na qual ocorre o transporte de carga modulado pelo potencial aplicado ao gate.

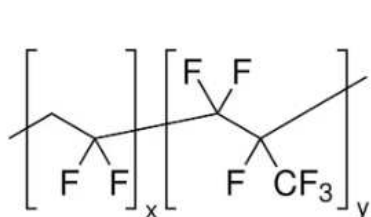
De forma resumida, a função de cada elemento do dispositivo pode ser descrita da seguinte maneira: o substrato atua como base-sustentação mecânica da estrutura; os eletrodos de fonte e dreno definem os contatos elétricos do canal; a camada ativa corresponde ao material semicondutor responsável pelo transporte de carga; o eletrólito estabelece o acoplamento iônico necessário à modulação do canal; e o eletrodo porta (gate) atua como eletrodo de controle, permitindo variar a resposta elétrica do transistor.

## 4.2 MATERIAIS

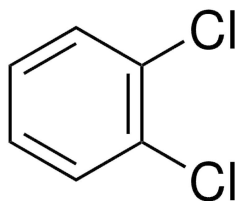
### 4.2.1 Estruturas moleculares dos materiais do canal e do eletrólito

As estruturas químicas dos principais materiais empregados na preparação da camada ativa semicondutora e do eletrólito são apresentadas na Figura 23. Nessa figura, estão representadas as unidades estruturais do poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno) [P(VDF-HFP)], utilizado como matriz do gel iônico, do solvente 1,2-diclorobenzeno (o-DCB), do líquido iônico [EMIM][TFSI], e dos materiais semicondutores PCBM e P3HT, utilizados na composição da camada ativa. A CoPc-LC utilizada neste trabalho não é um material comercial, tendo sido sintetizada previamente por Apostol et al. (APOSTOL *et al.*, 2015).

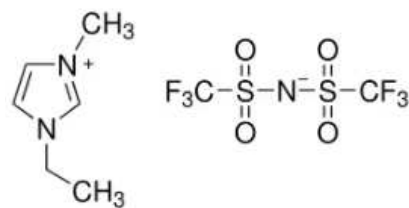
**Figura 23 – Estruturas químicas dos materiais utilizados neste trabalho: (a) poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno) [P(VDF-HFP)]; (b) 1,2-diclorobenzeno; (c) líquido iônico 1-etil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida [EMIM][TFSI]; (d) PCBM; (e) P3HT; e (f) ftalocianina de cobalto (CoPc) núcleo ftalocianínico presente na estrutura da CoPc-LC**



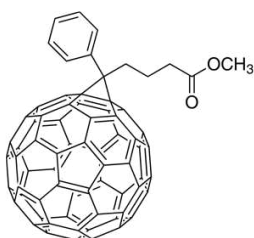
**(a) P(VDF-HFP).**



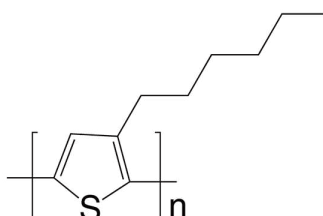
**(b) 1,2-diclorobenzeno.**



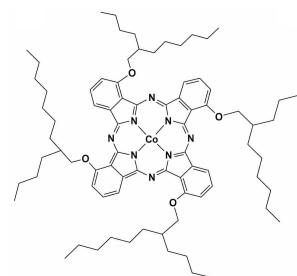
**(c) [EMIM][TFSI].**



**(d) PCBM.**



**(e) P3HT.**



**(f) CoPc.**

Fonte: do autor.

De forma resumida, a síntese envolveu a preparação inicial do precursor 3-(2-butiloctiloxi)ftalonitrila, seguida por uma reação de ciclotetramerização que levou à formação da ftalocianina tetra-substituída. Posteriormente, realizou-se a inserção do íon cobalto no centro macrocíclico, obtendo-se a 1,8,15,22-tetra(2-butiloctiloxi)-ftalocianina de cobalto(II) (CoPc-LC). A presença das cadeias alcoxiladas periféricas confere ao composto comportamento cristalino líquido discótico, favorecendo sua auto-organização em estruturas colunares (APOSTOL *et al.*, 2015). Esse composto é cristalino à temperatura ambiente e apresenta mesofase colunar retangular entre 54 e 294 °C durante o aquecimento, adotando uma fase cristalina plástica colunar retangular abaixo de 42 °C após o resfriamento (APOSTOL *et al.*, 2015; SOUSA *et al.*, 2020a). A apresentação dessas estruturas auxilia na identificação dos compostos empregados e na distinção entre os materiais utilizados na fase semicondutora e aqueles empregados na preparação do eletrólito.

As especificações dos materiais e reagentes empregados neste trabalho estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Especificações dos materiais e reagentes utilizados no trabalho.

| Componente                            | Nome químico                                                      | Especificações                                                                                                | Fornecedor                                            |
|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| <b>P3HT</b>                           | poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil)                                     | CAS: 110134-47-9 /<br>104934-50-1<br>massa molar > 45 kDa<br>regiorregularidade > 93%                         | Lumtec                                                |
| <b>PCBM</b>                           | éster metílico do ácido<br>fenil-C <sub>61</sub> -butírico        | CAS: 160848-22-6<br>pureza > 99,8%                                                                            | Lumtec                                                |
| <b>Solvente</b>                       | 1,2-diclorobenzeno (o-DCB)                                        | CAS: 95-50-1<br>grau para síntese                                                                             | Merck<br>Schuchardt                                   |
| <b>CoPc-LC</b>                        | 1,8,15,22-tetra-(2-butiloctiloxi)-<br>ftalocianina de cobalto(II) | derivado líquido-cristalino<br>de ftalocianina de cobalto<br>mesofase colunar retangular<br>entre 54 e 294 °C | fornecido pelo<br>Prof. Ivan H.<br>Bechtold<br>(UFSC) |
| <b>Componentes do gel iônico</b>      |                                                                   |                                                                                                               |                                                       |
| <b>Polímero</b>                       | poli(fluoreto de vinilideno-co-<br>hexafluoropropileno)           | CAS: 9011-17-0<br>matriz polimérica                                                                           | Sigma-Aldrich                                         |
| <b>Líquido iônico</b>                 | 1-etil-3-metilimidazólio<br>bis(trifluorometilsulfonil)imida      | CAS: 65039-09-0<br>pureza ≥ 98% (HPLC)                                                                        | Aldrich<br>Chemistry                                  |
| <b>Solvente</b>                       | acetona                                                           | solvente para preparo do gel                                                                                  | Synth                                                 |
| <b>Substrato</b>                      |                                                                   |                                                                                                               |                                                       |
| <b>Substrato pré-<br/>estruturado</b> | vidro/ITO com eletrodos<br>interdigitados                         | largura do canal: 30 mm<br>comprimento do canal:<br>50 μm                                                     | Ossila                                                |

#### 4.2.2 Substrato, fonte e dreno

Para a fabricação dos dispositivos, foram utilizados substratos pré-estruturados de vidro recobertos por óxido de índio-estanho (ITO, do inglês *indium tin oxide*), adquiridos da Ossila, conforme mostrado na Figura 24. Nesses substratos, os eletrodos de fonte e dreno já se encontram definidos em geometria interdigitada, com dimensões descritas na Tabela 9. Essa geometria define a região do canal sobre a qual a camada ativa semicondutora é posteriormente depositada, estabelecendo o caminho de condução elétrica entre os eletrodos. Essa configuração corresponde à arquitetura apresentada na Seção 4.1.

Figura 24 – Substrato de vidro/ITO pré-estruturado utilizado na fabricação dos dispositivos.



Fonte: Ossila.

As dimensões e especificações técnicas dessa plataforma são apresentadas na Tabela 9. A utilização de substratos pré-padronizados favorece a reprodutibilidade experimental e elimina etapas adicionais de definição dos contatos elétricos, como processos de fotolitografia, metalização ou uso de máscaras.

**Tabela 9 – Especificações técnicas do substrato de vidro/ITO utilizado neste trabalho utilizado para compor os EGTs construídos neste trabalho.**

| Parâmetro                             | Especificação / valor     |
|---------------------------------------|---------------------------|
| <i><b>Substrato base</b></i>          |                           |
| Material                              | vidro sodo-cálcico polido |
| Dimensões                             | 20 mm × 15 mm             |
| Espessura                             | 1,1 mm                    |
| <i><b>Camada condutora de ITO</b></i> |                           |
| Tipo                                  | ITO totalmente oxidado    |
| Espessura                             | 100 nm                    |
| Resistência de folha                  | 20 $\Omega/\square$       |
| Rugosidade RMS                        | 1,8 nm                    |
| <i><b>Geometria do canal</b></i>      |                           |
| Largura ( $W$ )                       | 30 mm                     |
| Comprimento ( $L$ )                   | 50 $\mu\text{m}$          |

A principal vantagem desses substratos está na presença de eletrodos interdigitados de ITO previamente padronizados, o que elimina a necessidade de etapas adicionais de metalização, como evaporação a vácuo e uso de máscaras. Dessa forma, a fabricação dos dispositivos pode ser conduzida por processamento em solução, com maior simplicidade experimental.

#### 4.2.3 Camada ativa

A camada ativa semicondutora foi baseada em formulações contendo P3HT e PCBM, com ou sem a incorporação de CoPc-LC. As estruturas químicas do PCBM e do P3HT estão apresentadas, respectivamente, nas Figuras 23(d) e 23(e). O P3HT atua como material semicondutor doador, responsável pelo transporte de lacunas, enquanto o PCBM é empregado como aceitador eletrônico, favorecendo a separação e o transporte de cargas na blenda.

Neste trabalho, o CoPc-LC foi investigado como componente adicional da camada ativa, com potencial influência sobre a organização do filme e as propriedades optoeletrônicas do dispositivo. Como diferentes formulações e concentrações foram avaliadas ao longo da etapa de otimização experimental, esses parâmetros são apresentados na Subseção 4.3.2 e discutidos posteriormente na seção de resultados.

#### 4.2.4 Eletrólito

O eletrólito utilizado nas medidas foi um gel iônico preparado a partir de P(VDF-HFP), do líquido iônico [EMIM][TFSI] e de acetona como solvente. As estruturas químicas do P(VDF-HFP) e do líquido iônico [EMIM][TFSI] estão apresentadas, respectivamente, nas Figuras 23(a) e 23(c). No gel, o P(VDF-HFP) atua como matriz polimérica, enquanto o líquido iônico fornece as espécies móveis responsáveis pelo acoplamento iônico entre o canal e o eletrodo de gate durante a operação do dispositivo.

#### 4.2.5 Eletrodo porta

O eletrodo de gate foi constituído por grafite com diâmetro de 0,7 mm, posicionado sobre o eletrólito no momento das medições elétricas e optoeletrônicas. Sua função é aplicar o potencial responsável por modular a condutividade do canal semicondutor.

### 4.3 MÉTODOS

A fabricação dos dispositivos envolveu, de forma sequencial, a preparação dos substratos, a formulação das soluções semicondutoras e do gel iônico, a deposição da camada ativa por *spin coating* e, posteriormente, a montagem final do eletrólito e do eletrodo de gate para as medidas elétricas e optoeletrônicas.

#### 4.3.1 Preparação dos substratos

O procedimento padrão de higienização dos substratos foi realizado em uma sequência de cinco etapas, projetadas para remover progressivamente diferentes tipos de contaminantes superficiais:

1. **Banho em acetona:** o substrato foi imerso em acetona e submetido a banho de ultrassom por 20 min. Esta etapa teve como objetivo principal remover resíduos orgânicos e gordura acumulados na superfície.
2. **Banho em álcool isopropílico:** em seguida, o substrato foi submetido a um segundo banho de ultrassom por 20 min, desta vez em álcool isopropílico, para enxaguar a superfície e remover resíduos de acetona.

3. **Banho em água ultrapura:** um último banho de ultrassom, com duração de 20 min, foi realizado em água ultrapura deionizada, visando remover sais e outras impurezas solúveis.
4. **Secagem:** após os banhos, os substratos foram secos com jatos de nitrogênio gasoso, garantindo a remoção da umidade sem deixar resíduos.
5. **Tratamento UV-ozônio:** como etapa final, os substratos foram expostos a tratamento UV-ozônio por 15 min. A radiação ultravioleta gera ozônio, um agente oxidante capaz de decompor e remover traços remanescentes de contaminantes orgânicos da superfície.

Nos casos em que os substratos foram reutilizados após a caracterização elétrica, foi realizada uma etapa preliminar adicional de limpeza. Antes do protocolo padrão descrito acima, os substratos foram submetidos a banho de ultrassom em tolueno por 20 min, com o objetivo de dissolver e remover o filme semicondutor remanescente da medição anterior, preparando a superfície para um novo ciclo de higienização e fabricação.

#### 4.3.2 Formulação das soluções

A preparação das soluções semicondutoras foi realizada em ambiente protegido da luz. Neste trabalho, foram investigadas formulações baseadas em uma blenda binária de P3HT:PCBM e em blendas ternárias de P3HT:PCBM:CoPc-LC. Para a blenda binária de controle, foi adotada a proporção de 1:1 em massa entre P3HT e PCBM, com concentração total de 20 mg/mL. Para as blendas ternárias, foi adotada a proporção de 3:3:1 em massa entre P3HT, PCBM e CoPc-LC, respectivamente, enquanto a concentração total da solução foi variada ao longo da etapa de otimização experimental. Foram avaliadas formulações ternárias obtidas a partir da blenda P3HT:PCBM com diferentes concentrações de CoPc-LC, correspondentes a 20, 30, 50, 75 e 100 mg/mL. A escolha desse intervalo de concentrações constitui uma varredura paramétrica projetada para mapear o comportamento morfológico e optoeletrônico da blenda ternária. Valores inferiores (20 e 30 mg/mL) avaliam o efeito inicial do cristal líquido na rede, enquanto concentrações intermediárias investigam a formação de canais de percolação independentes para o transporte de carga. O limite superior de 100 mg/mL força o sistema à saturação, permitindo identificar o ponto crítico de segregação de fase macroscópica, que intensifica a recombinação de cargas e degrada o desempenho. Além de avaliar a proximidade do limite de solubilidade no *o*-diclorobenzeno, a adoção desta faixa estabelece parâmetros

comparativos diretos com a literatura, isolando o efeito da concentração da física inerente à auto-organização da ftalocianina no filme.

Nessa etapa, a proporção entre P3HT e PCBM foi mantida constante, enquanto a quantidade de CoPc-LC incorporada à solução foi variada, permitindo investigar especificamente o efeito do cristal líquido sobre as propriedades do dispositivo. A comparação entre essas formulações é apresentada na seção de resultados. Com base no desempenho elétrico e optoeletrônico observado, a formulação contendo 50 mg/mL de CoPc-LC foi selecionada para as análises subsequentes. As soluções foram preparadas utilizando *o*-diclorobenzeno como solvente e mantidas sob agitação magnética a 65 °C por 1 h, de modo a promover a dissolução dos componentes e a homogeneização da blenda.

Para a obtenção dos filmes, a deposição foi realizada aplicando-se um volume fixo de 100  $\mu$ L (0,1 mL) de solução sobre cada substrato. A massa efetiva de cada material presente no filme depositado é determinada pela concentração total da solução e pela proporção estequiométrica da mistura. No sistema binário de controle (20 mg/mL, proporção 1:1), a deposição de 2,0 mg totais de soluto resulta em 1,0 mg de P3HT e 1,0 mg de PCBM. Nas formulações ternárias, que seguem a proporção em massa de 3:3:1 (P3HT:PCBM:CoPc-LC), o cristal líquido constitui 1/7 da massa total. O cálculo da massa absoluta de CoPc-LC presente em cada amostra é feito multiplicando a concentração total pelo volume depositado (0,1 mL) e pela fração mássica correspondente (1/7). Portanto, para as concentrações avaliadas, a quantidade de cristal líquido transferida para a superfície do dispositivo antes da evaporação do solvente é a seguinte: 0,29 mg (para a solução de 20 mg/mL), 0,43 mg (para 30 mg/mL), 0,71 mg (para 50 mg/mL), 1,07 mg (para 75 mg/mL) e 1,43 mg (para 100 mg/mL).

O gel iônico utilizado como eletrólito foi preparado a partir de PVDF-HFP, do líquido iônico EMIM TFSI e de acetona como solvente. A formulação foi baseada no procedimento descrito por Lucas Junior (2023) e posteriormente adotado por Silva (2025), no qual o gel é preparado com polímero, líquido iônico e acetona na proporção em massa de 1:4:7, respectivamente (JUNIOR, 2023; SILVA, 2025).

A mistura foi mantida sob agitação a 50 °C por 1 h e 30 min, até a completa dissolução do polímero. Após o resfriamento à temperatura ambiente, um volume de 100  $\mu$ L da solução foi depositado sobre uma lâmina de vidro limpa pelo método de *drop casting*. Em seguida, a amostra foi mantida em repouso por 10 a 15 min, à temperatura ambiente, para permitir a evaporação parcial da acetona e a formação de um material com aspecto gelatinoso.

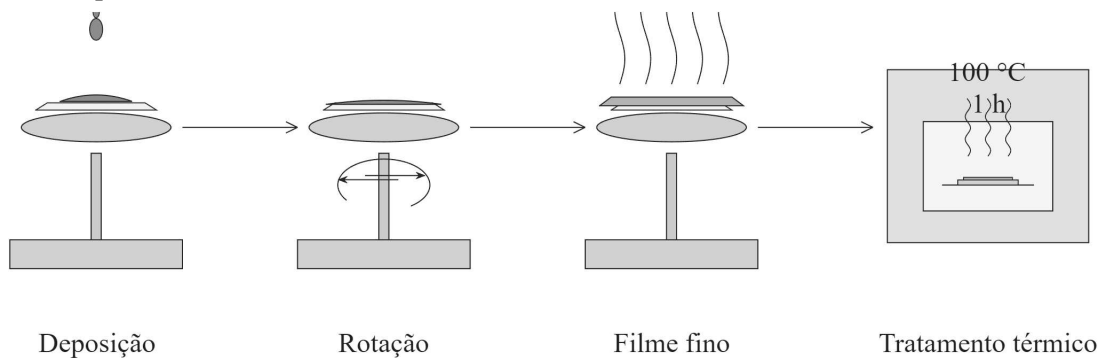
Conforme a arquitetura apresentada na Seção 4.1, esse gel não foi depositado permanentemente durante a etapa inicial de fabricação. Sua aplicação foi realizada apenas no momento da montagem final para as medições elétricas e optoeletrônicas, quando o material foi cuidadosamente transferido para a superfície do filme semicondutor na região do canal do dispositivo.

#### 4.3.3 Deposição de filmes finos

A deposição da camada semicondutora sobre a região interdigitada dos substratos foi realizada pela técnica de *spin coating*. Nesse processo, um volume de 100  $\mu\text{L}$  da solução foi depositado sobre o substrato, seguido por um programa de rotação em duas etapas: uma etapa inicial a 600 rpm por 5 s, com o objetivo de promover o espalhamento da solução, e uma segunda etapa a 1200 rpm por 50 s, responsável pela formação do filme fino final.

A Figura 25 apresenta uma representação esquemática das principais etapas desse processo. Inicialmente, a solução é depositada sobre o substrato; em seguida, a rotação promove seu espalhamento sobre a superfície; posteriormente, forma-se um filme fino recobrindo a região ativa do dispositivo; por fim, o substrato é submetido ao tratamento térmico.

**Figura 25 – Representação esquemática das etapas de deposição da camada semicondutora por *spin coating*: deposição da solução, rotação do substrato, formação do filme fino e tratamento térmico subsequente.**



Fonte: autor.

Após a deposição, os dispositivos foram submetidos a tratamento térmico em forno a vácuo, a 100 °C por 1 h, com o objetivo de favorecer a evaporação do solvente e promover a reorganização do filme semicondutor, contribuindo para a estabilização de suas propriedades elétricas e optoeletrônicas (HUANG *et al.*, 2009).

O gel iônico e o eletrodo de gate não foram depositados permanentemente durante a etapa de formação da camada ativa. Esses elementos foram posicionados posteriormente, no

momento da montagem para as medidas elétricas e optoeletrônicas, sobre a região correspondente ao canal do transistor, conforme a arquitetura esquemática apresentada na Figura 22.

#### 4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As medições elétricas e optoeletrônicas dos dispositivos foram realizadas utilizando uma SMU (*source meter unit*) de duplo canal, modelo Keithley 2602, controlada por software com interface em LabVIEW. Para minimizar interferências externas e garantir maior estabilidade experimental, todas as medidas foram conduzidas em sala escura e sob atmosfera ambiente.

##### 4.4.1 Caracterização elétrica

A caracterização elétrica foi empregada para avaliar o comportamento dos dispositivos em regime estacionário e transiente, por meio de curvas de saída, curvas de transferência e curvas de  $I_D$  transiente.

**Curvas de saída.** As curvas de saída foram obtidas medindo-se a corrente entre fonte e dreno,  $I_D$ , em função da tensão dreno-fonte,  $V_D$ , com taxa de varredura de 50 mV/s. Nessas medidas, a tensão de porta,  $V_G$ , foi mantida constante em cada varredura e ajustada progressivamente de -0,2 V a 0,4 V, em intervalos de 0,1 V. Para cada valor fixo de  $V_G$ , a tensão  $V_D$  foi varrida de 0,2 V a -0,8 V.

**Curvas de transferência.** As curvas de transferência foram obtidas pela medição de  $I_D$  em função de  $V_G$ , mantendo-se  $V_D$  fixo em -0,8 V. Nessas medidas, a tensão de porta foi ajustada progressivamente de -0,2 V a 0,4 V, em intervalos de 0,1 V, com taxa de varredura de 50 mV/s.

**Curvas de  $I_D$  transiente.** As medidas transientes foram realizadas monitorando-se  $I_D$  ao longo do tempo sob aplicação de pulsos elétricos na porta, com  $V_G$  alternando entre 0 V e 0,4 V, enquanto  $V_D$  foi mantido fixo em -0,8 V. A frequência dos pulsos de tensão de porta foi variada com o objetivo de investigar os processos de carga e descarga do dispositivo e sua dinâmica temporal de resposta.

##### 4.4.2 Caracterização optoeletrônica

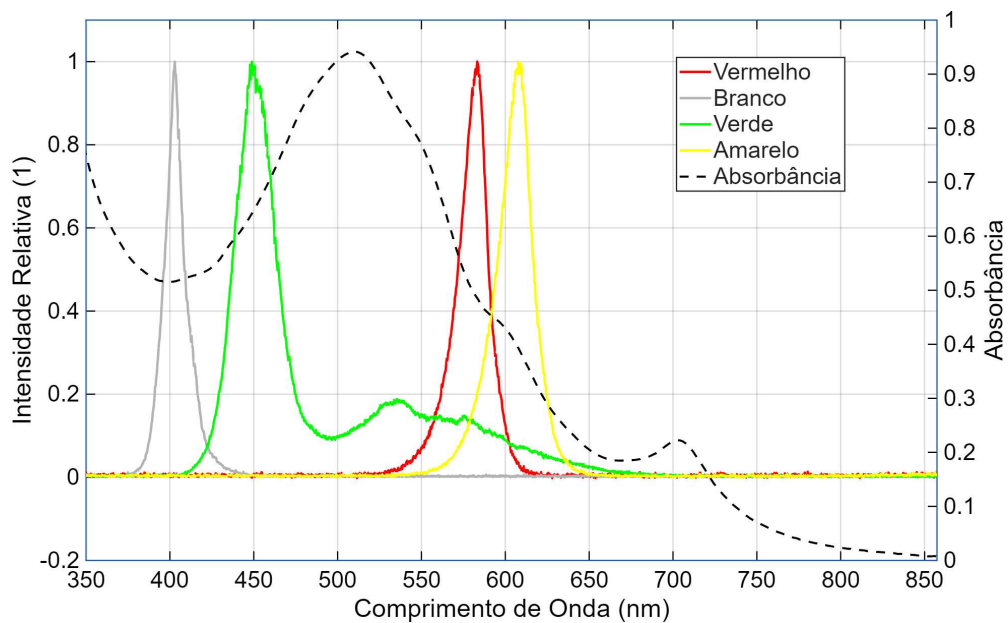
A caracterização optoeletrônica foi realizada por meio de medidas transientes de  $I_D$  sob iluminação controlada, com o objetivo de avaliar a resposta fotoelétrica dos dispositivos e

investigar efeitos de memória e plasticidade induzidos por luz.

Nessas medidas, os dispositivos foram polarizados com  $V_D$  fixo em  $-0,8\text{ V}$ , enquanto estímulos ópticos e, quando necessário, pulsos elétricos em  $V_G$  foram aplicados de forma controlada. A resposta do sistema foi monitorada por meio da corrente  $I_D$  em função do tempo. Nas medidas pulsadas, os protocolos foram iniciados com aplicação de potencial positivo no gate.

As medidas com luz pulsada foram realizadas utilizando fontes de luz em diferentes comprimentos de onda. Os espectros de emissão dessas fontes, juntamente com o espectro de absorção da camada ativa, são apresentados na Figura 26. Essa comparação permite verificar a sobreposição entre a emissão incidente e a faixa espectral absorvida pelo filme semiconductor.

**Figura 26 – Espectros de emissão normalizados das fontes de luz utilizadas e espectro de absorção da camada ativa, permitindo a comparação entre a emissão incidente e a faixa de absorção do filme semiconductor.**

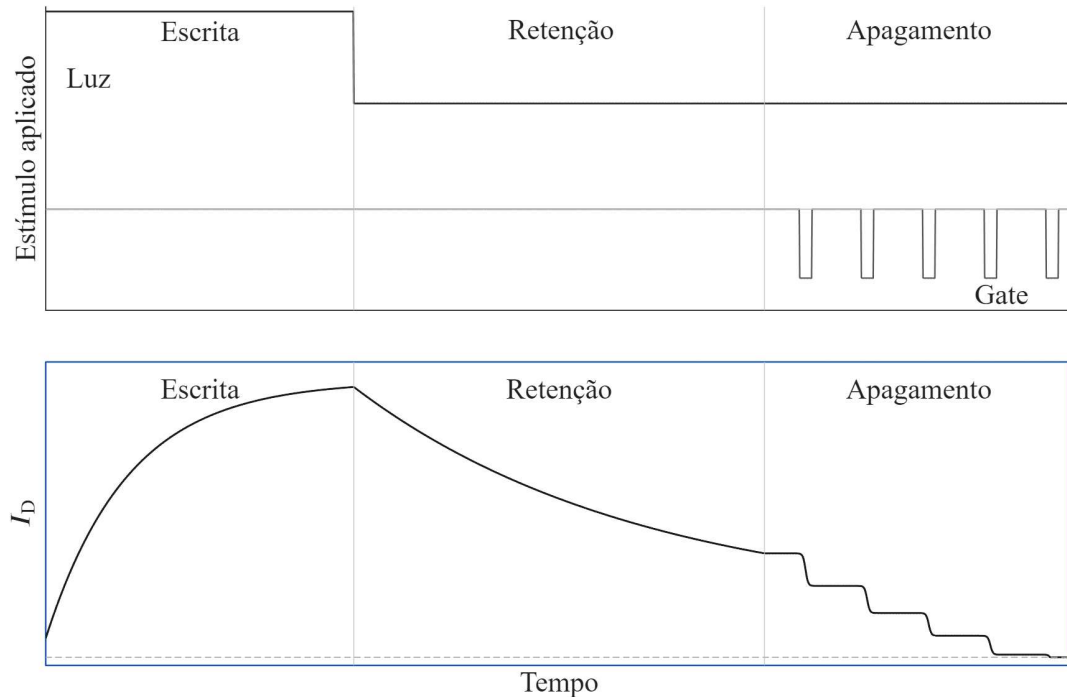


A irradiância incidente foi controlada por meio da variação da tensão de alimentação das fontes de luz. Para os ensaios de modulação por intensidade, foram utilizados diferentes níveis de excitação, posteriormente convertidos em irradiâncias equivalentes para análise comparativa da resposta do dispositivo. Os principais protocolos transientes empregados neste trabalho são descritos a seguir.

**Ciclagem de escrita/apagamento.** Nesse protocolo, a etapa de escrita foi realizada por meio da aplicação de um pulso de luz de 60 s. Em seguida, o dispositivo foi mantido em escuro por 300 s, etapa correspondente ao tempo de retenção. O apagamento foi realizado mediante a

aplicação de um pulso positivo de gate de 0,4 V por 40 s, seguido do retorno a 0 V por 300 s. Esse ciclo foi repetido sucessivamente para avaliar a reversibilidade e a retenção do estado condutor. A Figura 27 mostra esquematicamente esse protocolo.

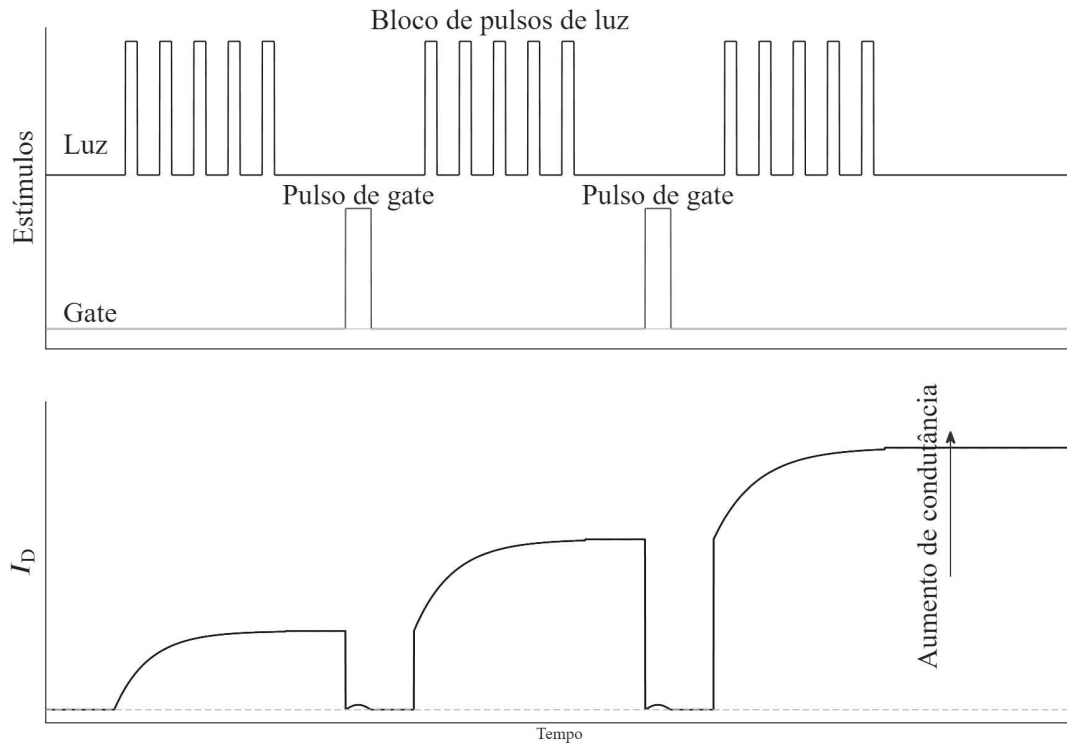
**Figura 27 – Representação esquemática do protocolo de escrita, retenção e apagamento, mostrando os estímulos aplicados e a resposta transiente esperada de  $I_D$ .**



Fonte: autor.

**Potenciação de longo prazo (LTP).** O protocolo de LTP foi composto por três blocos de estímulos ópticos. Em cada bloco, foram aplicados 280 pulsos de luz, com duração de 0,4 s ligados e 0,23 s desligados. Entre os blocos, foi aplicado um pulso positivo no gate para promover o apagamento parcial e a desacomodação iônica do sistema. Neste trabalho, esse pulso foi aplicado em  $V_G = 0,4$  V por 40 s. A Figura 28 apresenta a representação esquemática desse protocolo.

**Figura 28 – Representação esquemática do protocolo de potenciação de longo prazo, com blocos de pulsos ópticos e pulsos elétricos de gate, e a resposta esperada de  $I_{DS}$  ao longo do tempo.**



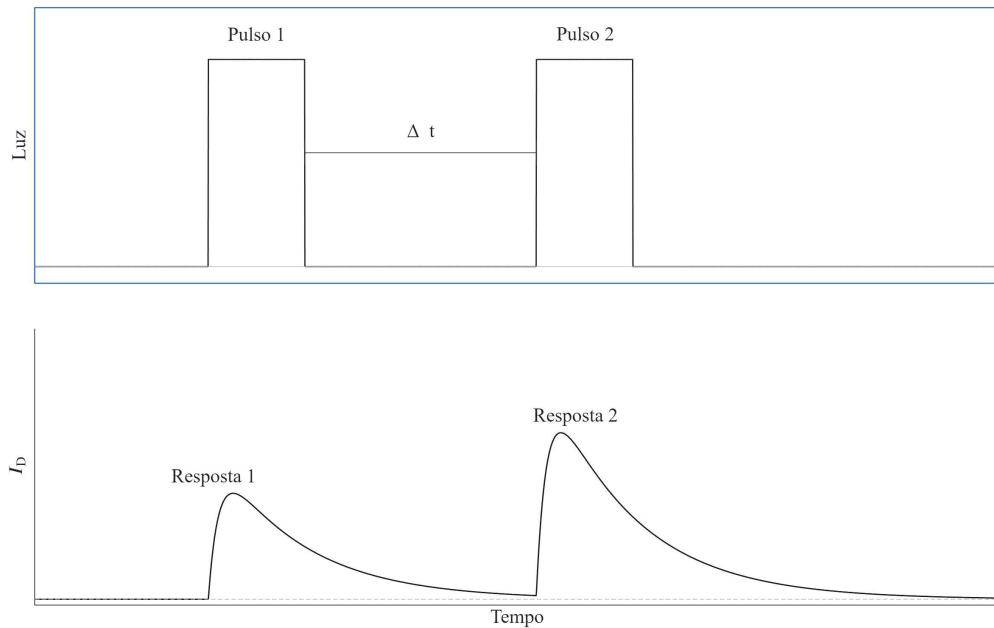
Fonte: autor.

**Resposta dinâmica rápida.** Para avaliar a velocidade de chaveamento do dispositivo, foram aplicados 280 pulsos ópticos com tempo ligado de 0,04 s e tempo desligado de 0,04 s, monitorando-se a resposta transiente de  $I_D$ .

**Modulação por intensidade.** A resposta do dispositivo foi investigada para diferentes irradiâncias a partir da repetição do protocolo de escrita descrito anteriormente. Nessas medidas, cada ciclo foi iniciado por um procedimento de apagamento, seguido de estabilização em 0 V e, então, aplicação de um pulso de luz de 60 s. As irradiâncias correspondentes foram estimadas a partir da calibração da fonte de luz branca com auxílio de um fotodiodo, utilizando a corrente medida no detector e sua responsividade para a obtenção da potência óptica incidente e, posteriormente, da irradiância.

**Plasticidade de curto prazo (PPF/PTP).** Para a análise de facilitação por pares de pulsos e potenciação pós-tetânica, foram aplicados pares de pulsos ópticos com duração de 0,4 s ligados e 0,23 s desligados, mantendo-se a irradiância padrão correspondente a  $[I_{pad}] \text{ W/cm}^2$ . O intervalo entre os pulsos foi variado em  $\Delta t = 0,5 \text{ s}$ , 1 s, 2 s, 5 s, 10 s e 20 s. A Figura 29 apresenta a representação esquemática desse protocolo.

**Figura 29 – Representação esquemática do protocolo de facilitação por pares de pulsos, indicando os pulsos ópticos aplicados e a resposta transiente correspondente de  $I_{DS}$ .**



Fonte: autor.

**Transição de memória de curto para longo prazo.** A transição entre memória de curto prazo e memória de longo prazo foi investigada por meio da aplicação de pulsos únicos de luz com duração de 30 s, 40 s, 50 s e 60 s. Após cada pulso, foi monitorado o decaimento natural de  $I_D$ , avaliando-se a persistência do estado condutor em função do tempo de estímulo.

**Reaprendizado.** O protocolo de reaprendizado foi dividido em três etapas: aprendizado inicial, esquecimento e reaprendizado. Na primeira etapa, foram aplicados 280 pulsos ópticos. Em seguida, o dispositivo foi mantido em repouso por 300 s, sem aplicação de potencial, para permitir o relaxamento natural da corrente. Por fim, novos pulsos foram aplicados, quantificando-se o número necessário para que o dispositivo retornasse ao nível máximo de condutância previamente atingido.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

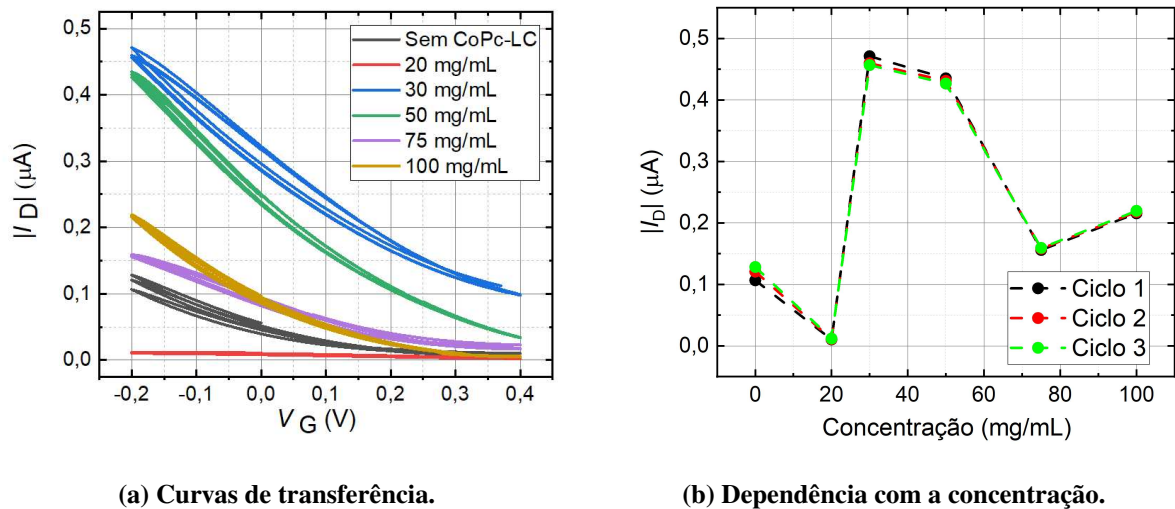
### 5.1 INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE COPC-LC NA RESPOSTA ELÉTRICA E FOTOCONDUTIVA DA BLENDAS P3HT:PCBM

A incorporação de CoPc-LC à blenda P3HT:PCBM foi investigada com o objetivo de avaliar como a presença desse terceiro componente influencia a resposta elétrica e fotocondutiva dos dispositivos. Diferentemente de uma análise morfológica direta, a discussão apresentada nesta seção baseia-se principalmente nas curvas de transferência, nas curvas de saída e nas medidas transientes sob iluminação. Os resultados estruturais reportados por Silva Sousa et al. (SOUSA *et al.*, 2020a) são utilizados apenas como suporte para a interpretação física dos efeitos observados.

Nesse sentido, Silva Sousa et al. (SOUSA *et al.*, 2020a) mostraram que a incorporação de compostos baseados em CoPc-LC em filmes contendo P3HT favorece alterações na organização estrutural da blenda, com aumento da intensidade do pico de difração associado ao P3HT e sinais de organização do próprio aditivo. Os autores associam esse comportamento à melhora da cristalinidade e sugerem que o aditivo pode atuar como agente nucleante. No entanto, também foi observado que a resposta do filme depende da proporção incorporada, uma vez que concentrações mais elevadas podem favorecer agregação excessiva e aumento da rugosidade (SOUSA *et al.*, 2020a). Assim, no presente trabalho, a variação da concentração de CoPc-LC foi analisada experimentalmente a fim de identificar uma faixa de composição mais favorável ao funcionamento do dispositivo.

A Figura 30 apresenta as curvas de transferência obtidas para os dispositivos com diferentes concentrações de CoPc-LC na blenda P3HT:PCBM. Observa-se que a incorporação do aditivo altera a corrente de dreno,  $I_D$ , de maneira dependente da concentração. No entanto, essa variação não segue uma tendência simples de aumento contínuo com a quantidade de CoPc-LC. Em algumas formulações, há aumento da corrente em relação ao dispositivo de referência, enquanto em outras a resposta elétrica é reduzida ou não apresenta ganho significativo. Esse comportamento indica que a presença de CoPc-LC modifica a condução no canal, mas que esse efeito depende do equilíbrio entre a quantidade de aditivo, a conectividade da fase semicondutora e a manutenção da continuidade elétrica da camada ativa.

**Figura 30 – Influência da concentração de CoPc-LC nas curvas de transferência dos dispositivos: (a) curvas de transferência em escala linear; (b) corrente de dreno em função da concentração para  $V_G = -0,2$  V em 3 ciclos de medida consecutivos.**



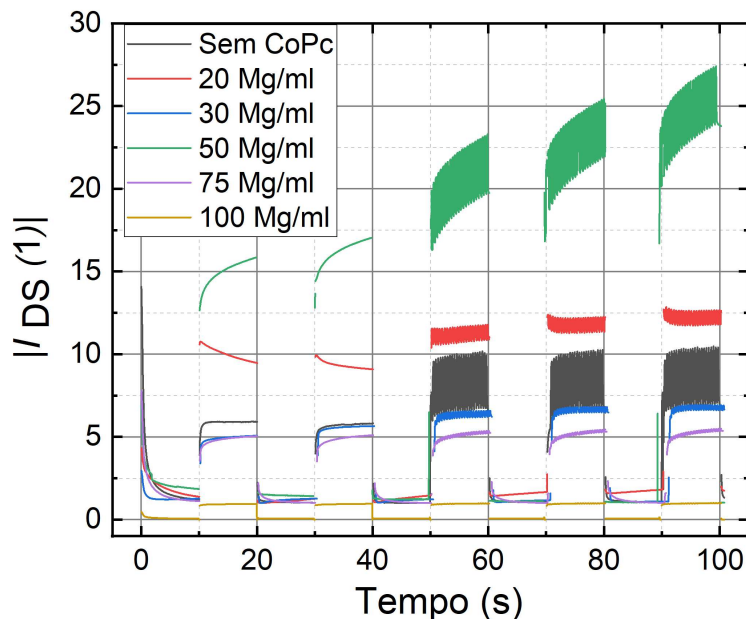
Fonte: Do autor.

Na faixa de concentrações avaliadas, a amostra com 20 mg/mL apresenta uma das respostas menos favoráveis, com corrente inferior à observada para as demais formulações contendo CoPc-LC. Esse resultado indica que essa quantidade de aditivo não foi suficiente para produzir uma melhora efetiva na condução elétrica do dispositivo. Por outro lado, a formulação com 30 mg/mL apresentou os maiores valores de corrente nas curvas de transferência, especialmente para  $V_G = -0,2$  V, indicando que essa concentração favoreceu de maneira mais intensa a condução elétrica no canal.

Apesar disso, a concentração de 30 mg/mL não foi adotada como condição de referência para as análises subsequentes, pois a escolha da formulação mais adequada não foi baseada apenas no valor máximo de corrente nas curvas de transferência. Como o objetivo central deste trabalho envolve a resposta optoeletrônica do dispositivo, também foi necessário considerar a resposta fotocondutiva transiente sob iluminação. Nesse critério, a formulação com 50 mg/mL apresentou comportamento mais favorável, com resposta luminosa mais intensa e bem definida.

A Figura 31 apresenta a resposta fotocondutiva transiente dos dispositivos em função da concentração de CoPc-LC. Essa medida permite avaliar não apenas a corrente conduzida pelo canal, mas também a capacidade do dispositivo de responder aos pulsos luminosos aplicados. Observa-se que a amostra com 50 mg/mL se destaca em relação às demais formulações, apresentando maior resposta transiente sob iluminação. Dessa forma, embora a concentração de 30 mg/mL tenha apresentado maior corrente nas curvas de transferência, a concentração de 50 mg/mL mostrou-se mais adequada ao objetivo optoeletrônico do dispositivo.

**Figura 31 – Dependência da resposta fotocondutiva transiente com a concentração de CoPc-LC, medida em  $V_D = -0,8$  V, sob pulsos de luz com duração de 0,4 s.**



Fonte: Do autor.

Para concentrações mais elevadas, de 75 e 100 mg/mL, observa-se que o desempenho não continua aumentando. Nessas condições, a corrente e a resposta fotocondutiva são inferiores às obtidas para as formulações intermediárias. Esse comportamento pode estar associado ao excesso de CoPc-LC na blenda, que possivelmente compromete a continuidade dos caminhos de transporte ou favorece regiões de agregação e maior desordem local. Embora a morfologia dos filmes não tenha sido caracterizada diretamente neste trabalho, essa interpretação é qualitativamente compatível com a tendência reportada por Silva Sousa et al. (SOUSA *et al.*, 2020a), em que maiores teores de aditivo podem levar à formação de agregados e à perda de uniformidade do filme.

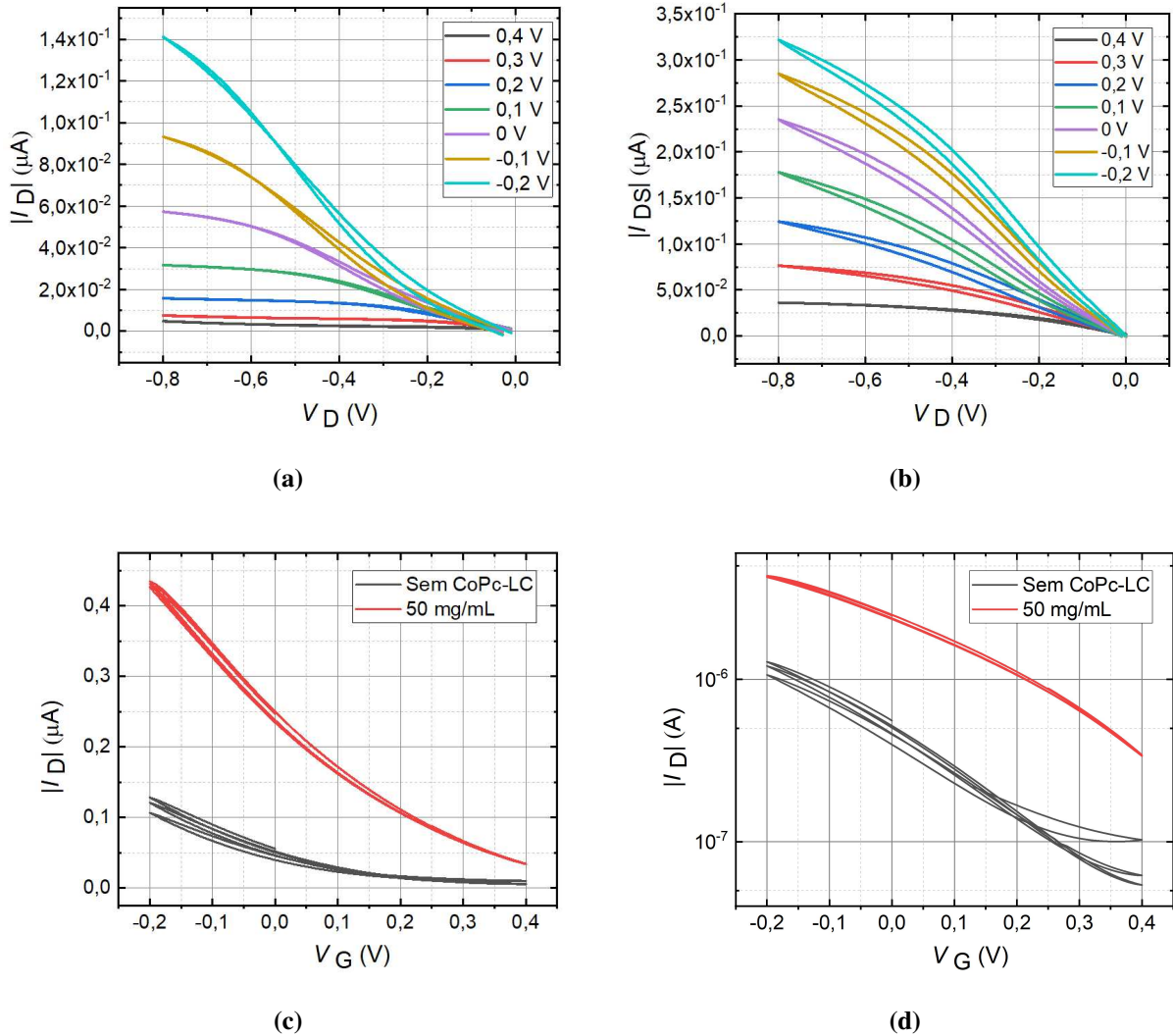
## 5.2 PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DE CARGA NO ESCURO

Definida a formulação de melhor desempenho, passou-se à comparação direta entre o dispositivo de controle, baseado em P3HT:PCBM, e o dispositivo contendo CoPc-LC na concentração de 50 mg/mL. O objetivo desta etapa foi avaliar, em condições de escuro, de que maneira a presença do cristal líquido afeta as propriedades de transporte de carga e a modulação elétrica do canal.

As medidas elétricas foram realizadas a partir das curvas de saída e de transferência, com  $V_D = -0,8$  V nas curvas de transferência. Os resultados comparativos são apresentados na

Fig. 32.

**Figura 32 – Efeitos elétricos da inserção de CoPc-LC na camada ativa do OECT. Curvas de saída do dispositivo (a) sem CoPc-LC e (b) com CoPc-LC. Curvas de transferência em escala (c) linear e (d) logarítmica. Todas as medidas foram obtidas na ausência de luz.**



Fonte: Do autor.

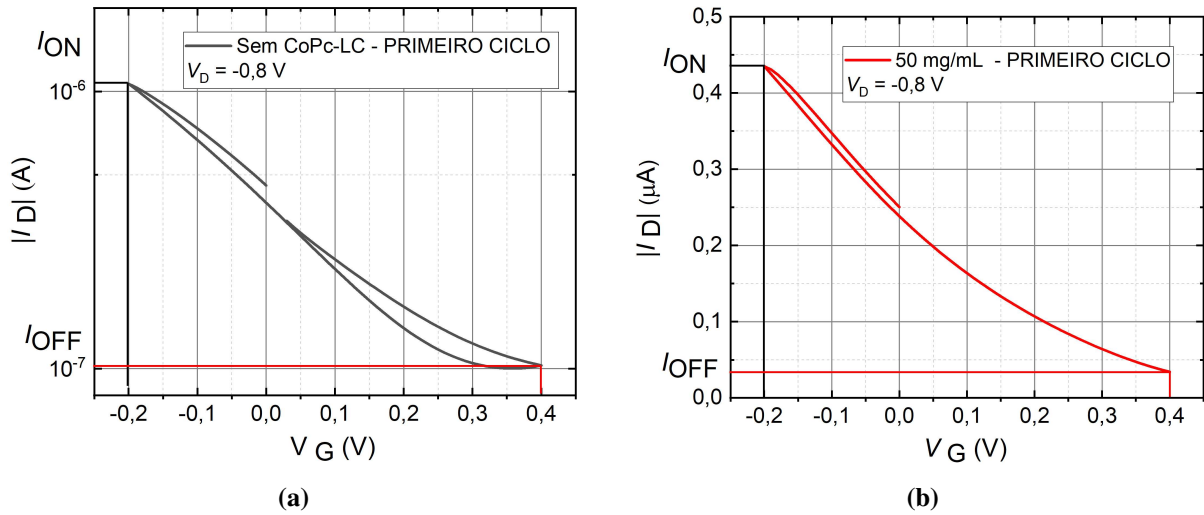
As curvas de saída, apresentadas nas Figs. 32(a) e 32(b), mostram aumento sistemático da corrente de dreno no dispositivo com CoPc-LC. Além da maior magnitude de corrente, observa-se inclinação mais acentuada na região de baixos valores de  $V_D$ , o que apresente o aumento da condutância efetiva do canal e, consequentemente, redução da resistência total do dispositivo. Essa interpretação é consistente com a descrição usual das curvas de saída de OECTs no regime aproximadamente linear, em que a inclinação da curva  $I_D$  em função de  $V_D$  está associada à condutância do canal (BERNARDS; MALLIARAS, 2007; OHAYON *et al.*, 2023). Dessa forma, os resultados indicam que a incorporação de CoPc-LC favorece a condução elétrica do canal, ainda que a contribuição específica das interfaces não possa ser isolada apenas a partir

dessas medidas.

As curvas de transferência, mostradas nas Figs. 32(c) e 32(d), confirmam esse comportamento. Em comparação ao dispositivo de controle, o transistor com CoPc-LC apresenta aumento da corrente no estado ligado, sem alteração expressiva da ordem de grandeza da corrente no estado desligado. Como consequência, a modulação do canal é preservada e ligeiramente ampliada.

A capacidade de chaveamento é visualizada de forma mais direta na Fig. 33, que compara a razão ON/OFF extraída das curvas de transferência para  $V_D = -0,8 \text{ V}$ .

**Figura 33 – Comparação da razão ON/OFF extraída das curvas de transferência, para  $V_D = -0,8 \text{ V}$ : (a) dispositivo sem CoPc-LC; (b) dispositivo com CoPc-LC (50 mg/mL).**



Fonte: Do autor.

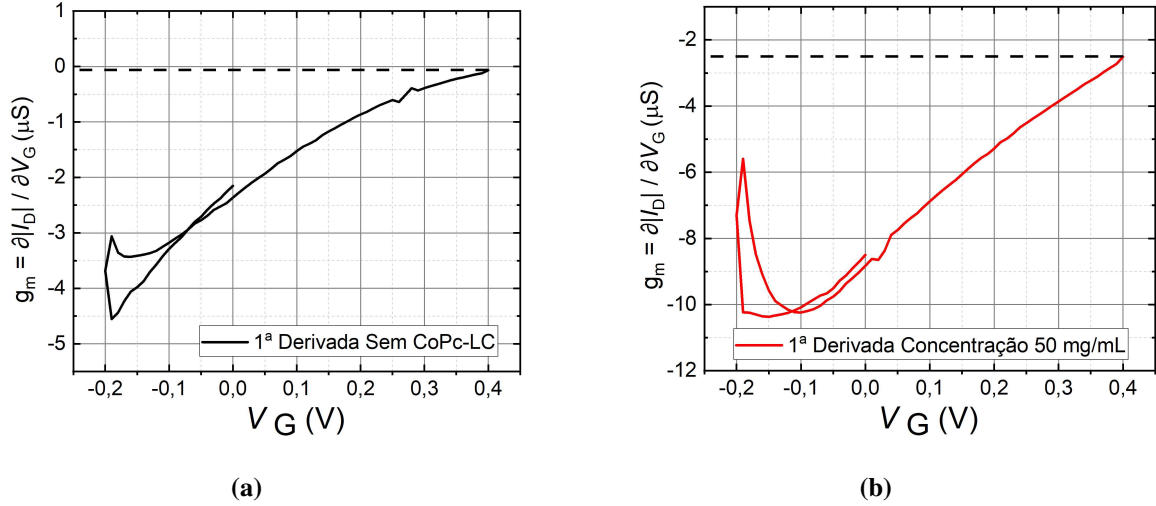
Conforme mostrado na Fig. 33 e resumido na Tabela 10, a razão ON/OFF aumentou de 10,4 para 12,7 com a adição de CoPc-LC. Embora esse aumento seja moderado, ele indica que o ganho em corrente no estado ligado foi superior ao eventual aumento da corrente residual.

Outro parâmetro relevante é a transcondutância, definida na fundamentação teórica pela Eq. 10. Entretanto, como as curvas de transferência foram representadas experimentalmente em termos de  $|I_D|$ , a derivada utilizada nesta seção foi obtida a partir de  $|I_D|$  em função de  $V_G$ . Nessa convenção, os valores calculados correspondem a  $\partial |I_D| / \partial V_G$ , o que preserva a magnitude da resposta, mas pode inverter o sinal em relação à definição teórica de  $g_m$ , dependendo do sinal da corrente no ramo analisado.

Assim, a comparação entre os dispositivos é feita com base na magnitude do valor extremo da derivada. Considerando apenas o primeiro ciclo da varredura, obteve-se  $6,79 \times 10^{-8} \text{ S}$  para o dispositivo sem CoPc-LC e  $2,51 \times 10^{-6} \text{ S}$  para o dispositivo com CoPc-LC. Esse aumento

expressivo indica que a presença do cristal líquido tornou mais eficiente a modulação da corrente pela tensão de porta.

**Figura 34 – Curvas de  $g_m$  em função de  $V_G$ , para  $V_D = -0,8$  V: (a) dispositivo sem CoPc-LC; (b) dispositivo com CoPc-LC (50 mg/mL).**

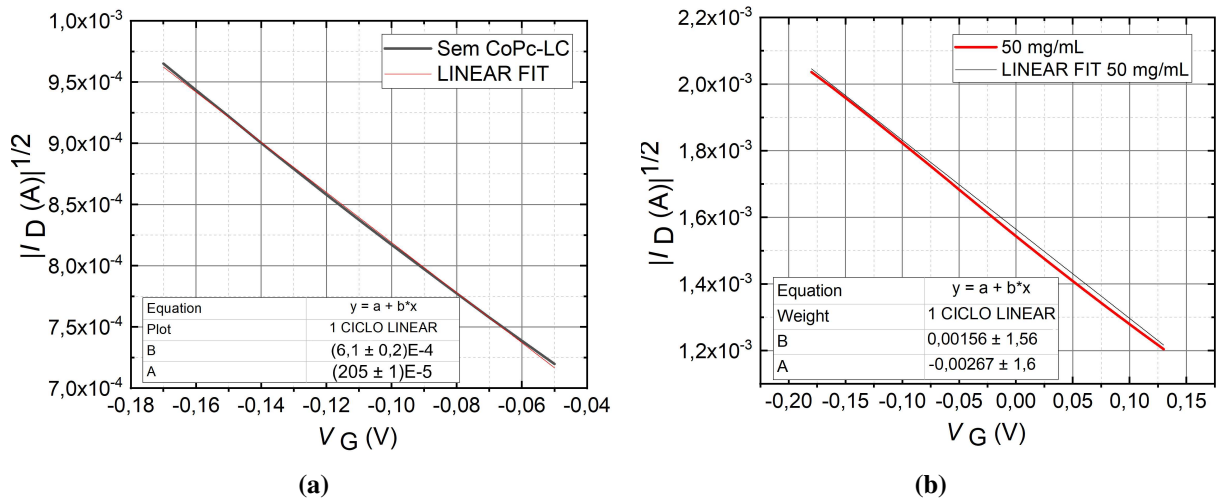


Fonte: Do autor.

A Fig. 34 confirma que a resposta transcondutiva do dispositivo com CoPc-LC é mais intensa do que a do controle ao longo da faixa de  $V_G$  analisada. Essa amplificação é compatível com transistores operados em regime de modulação eletroquímica volumétrica, no qual a eficiência do gating depende não apenas da interface, mas também da capacidade de o eletrólito acoplar-se ao volume eletronicamente ativo do canal, conforme discutido na fundamentação teórica a partir das Eqs. 10 e 11. Nesse sentido, o aumento observado sugere que a presença do CoPc-LC favorece um canal mais responsivo à modulação de porta, possivelmente por facilitar a reorganização estrutural do filme e tornar mais eficiente o acoplamento entre transporte eletrônico e redistribuição iônica (CHEN *et al.*, 2023).

A tensão de limiar,  $V_{th}$ , e a mobilidade,  $\mu$ , foram obtidas a partir do ajuste linear de  $\sqrt{|I_D|}$  em função de  $V_G$ , no regime de saturação, conforme a dependência prevista pela Eq. 9. A Fig. 35 mostra os ajustes obtidos.

**Figura 35 – Ajuste linear de  $\sqrt{|I_D|}$  em função de  $V_G$ , para a obtenção de  $\mu$  e  $V_{th}$ : (a) dispositivo sem CoPc-LC; (b) dispositivo com CoPc-LC (50 mg/mL).**



Fonte: Do autor.

A análise da Fig. 35 revela alteração significativa nesses parâmetros. Observou-se deslocamento positivo de  $V_{th}$ , de 0,30 V para 0,58 V, correspondente a  $\Delta V_{th} \approx +0,28$  V, além de aumento de  $\mu$  de  $1,40 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  para  $2,38 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ . Em conjunto, esses resultados indicam que a incorporação de CoPc-LC altera a resposta do canal à polarização de porta e está associada a uma condução mais eficiente.

No caso de um semiconductor do tipo-*p* como o P3HT, o deslocamento de  $V_{th}$  para valores mais positivos pode ser interpretado, em primeira aproximação, como resultado de dois efeitos não excludentes. O primeiro é a possibilidade de aumento da densidade de portadores no estado de equilíbrio, tornando o canal mais condutivo em potenciais de porta menos negativos. O segundo é a redução da influência dos estados de armadilha mais profundos, de modo que a acumulação de cargas livres passa a ocorrer com menor penalização energética. Essa interpretação é compatível com a discussão apresentada na fundamentação teórica sobre desordem energética e estados de cauda em semicondutores orgânicos (OSTROVERKHOVA, 2016).

Nesse sentido, o deslocamento positivo de  $V_{th}$  não deve ser interpretado como degradação do dispositivo, mas como indício de que a formação do canal condutivo ocorre de maneira mais favorável na amostra com CoPc-LC. Em paralelo, o aumento de aproximadamente 70% em  $\mu$  reforça a hipótese central deste trabalho, segundo a qual o cristal líquido atua como um agente estruturante da blenda ativa. A melhora simultânea de  $\mu$ , de  $|g_m|$  e da corrente em regime ligado sugere redução da desordem estrutural efetiva e a formação de vias mais eficientes para o transporte de lacunas. Entretanto, uma correlação fenomenológica exata entre o aumento da

mobilidade e a supressão de mecanismos específicos de espalhamento de portadores — tais como espalhamento por fônons, impurezas, ou regimes limitados por armadilhas (*traps*) e polarons — demanda a caracterização elétrica em função da temperatura. Uma vez que os diferentes mecanismos de transporte em semicondutores orgânicos apresentam dependências térmicas distintas, a obtenção do perfil  $\mu(T)$  é o método exigido para quantificar a energia de ativação do salto (*hopping*) e determinar o regime de condução dominante no sistema.

Essa interpretação está em concordância com os resultados estruturais reportados por Silva Sousa et al. (SOUSA *et al.*, 2020a), que mostraram que a incorporação de ftalocianina de cobalto à matriz de P3HT promove o aumento da área integrada dos picos de difração e a diminuição da largura a meia altura (FWHM), e não apenas o aumento da intensidade máxima, tanto para o polímero quanto para o próprio CoPc-LC na blenda. Esses fatores evidenciam um aumento efetivo no grau de cristalinidade e no tamanho dos domínios cristalinos, sugerindo a atuação do CoPc-LC como agente nucleante. Segundo os autores, as interações  $\pi$ - $\pi$  e a auto-organização líquido-cristalina contribuem para uma organização supramolecular mais robusta, favorecendo o transporte de carga. Embora caracterizações estruturais diretas não tenham sido realizadas neste trabalho, a melhora nos parâmetros elétricos obtidos é plenamente consistente com essa otimização morfológica descrita na literatura.

A Tabela 10 resume os principais parâmetros elétricos extraídos das curvas de transferência.

**Tabela 10 – Parâmetros elétricos extraídos das curvas de transferência dos dispositivos sem CoPc-LC e com CoPc-LC (50 mg/mL).**

| Parâmetro                                       | Sem CoPc-LC           | Com CoPc-LC           |
|-------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| $V_{th}$ [V]                                    | 0,30                  | 0,58                  |
| $\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ] | $1,40 \times 10^{-3}$ | $2,38 \times 10^{-3}$ |
| $ g_m _{max}$ [S]                               | $6,79 \times 10^{-8}$ | $2,51 \times 10^{-6}$ |
| Razão ON/OFF                                    | $1,04 \times 10^1$    | $1,27 \times 10^1$    |

**Fonte: Do autor.**

Em síntese, os resultados obtidos no escuro indicam fortemente que a incorporação de 50 mg/mL de CoPc-LC melhora o desempenho elétrico do dispositivo antes mesmo da introdução de estímulo luminoso. O aprimoramento observado em  $\mu$ , em  $|g_m|_{max}$  e na corrente em regime ligado sugere que o cristal líquido atua como um aditivo morfológicamente ativo, favorecendo uma organização mais adequada da camada ativa e, consequentemente, uma base de transporte de carga superior. Uma vez estabelecida essa melhora no estado basal, torna-se natural investigar como essa infraestrutura eletrônica mais eficiente se traduz na resposta do dispositivo

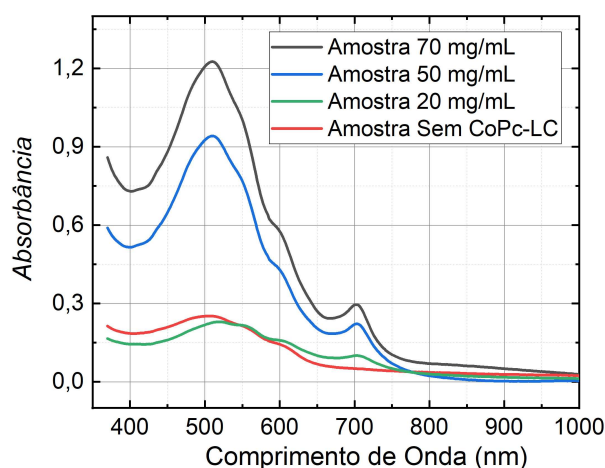
sob iluminação.

### 5.3 DESEMPENHO OPTOELETRÔNICO DO FOTOTRANSISTOR

Uma vez estabelecida a melhora do transporte de carga no escuro, passa-se à análise da resposta do dispositivo sob iluminação. Nesta etapa, busca-se verificar de que modo a arquitetura baseada na blenda P3HT:PCBM:CoPc-LC, operando em contato com gel iônico, responde à excitação óptica e se essa resposta é compatível com o mecanismo de modulação fotoassistida discutido na fundamentação teórica.

Antes da análise elétrica sob iluminação, é importante considerar a compatibilidade espectral entre a camada ativa e a fonte luminosa utilizada nos ensaios. Para isso, foram obtidos espectros de absorbância normalizados de amostras selecionadas da blenda P3HT:PCBM, contemplando o filme sem CoPc-LC e formulações com concentrações intermediárias do aditivo, correspondentes a 20 mg/mL, 50 mg/mL e 70 mg/mL. Essa análise não teve como objetivo comparar quantitativamente todas as concentrações investigadas eletricamente, mas verificar a resposta óptica da camada ativa, avaliar sua compatibilidade com a fonte de luz branca empregada e identificar possíveis alterações espectrais associadas à incorporação do CoPc-LC.

**Figura 36 – Espectros de absorbância da blenda P3HT:PCBM sem CoPc-LC e com concentrações selecionadas de CoPc-LC.**



Fonte: Do autor.

Como mostrado na Fig. 36, todas as amostras apresentam absorção significativa na região visível, com uma banda principal entre aproximadamente 400 e 650 nm, associada majoritariamente às transições ópticas do P3HT na blenda P3HT:PCBM (LI *et al.*, 2005). Essa faixa espectral é compatível com parte relevante da emissão da fonte de luz branca utilizada nos

ensaios, confirmando que os filmes são adequados para a investigação da resposta fotoelétrica. Nas amostras contendo CoPc-LC, observa-se adicionalmente o surgimento de uma contribuição espectral em torno de 700–715 nm, mais evidente na amostra de 20 mg/mL, atribuída à absorção característica da ftalocianina de cobalto. Esse resultado indica que a incorporação do CoPc-LC amplia a faixa de absorção da camada ativa para comprimentos de onda mais longos, comportamento compatível com o caráter complementar de absorção das ftalocianinas na região próxima ao infravermelho (SOUSA *et al.*, 2020b).

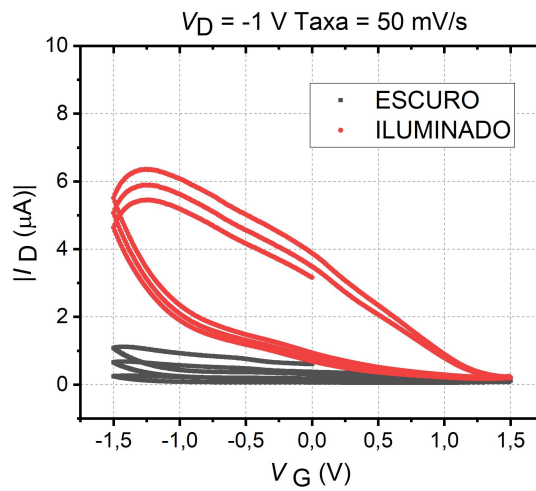
Além da nova contribuição em torno de 715 nm, nota-se que as amostras com CoPc-LC apresentam uma banda principal ligeiramente mais definida em comparação ao filme sem aditivo, especialmente na região entre 560 e 600 nm. Essa alteração sugere uma possível modificação no empacotamento molecular da blenda, associada a maior organização das cadeias de P3HT ou a uma distribuição mais definida dos estados ópticos no filme. Em sistemas P3HT:PCBM, mudanças na forma da banda de absorbância, como maior definição dos ombros vibrônicos e alterações na região de menor energia, são frequentemente relacionadas ao aumento da organização intercadeia e da cristalinidade do P3HT (LI *et al.*, 2005). Esse comportamento também é coerente com estudos morfológicos de blendas P3HT:PCBM, nos quais o aumento da ordem cristalina e a formação de redes interpenetrantes mais organizadas favorecem o transporte de cargas (YANG *et al.*, 2005). Portanto, os espectros de absorbância indicam que o CoPc-LC atua não apenas como componente absorvedor adicional, mas também como um aditivo capaz de modificar a resposta óptica da camada ativa, possivelmente refletindo alterações na organização molecular do filme.

Entretanto, a resposta optoeletrônica final do dispositivo não depende apenas da absorbância do filme. Além da absorção óptica, devem ser consideradas a geração e dissociação de éxcitons, o transporte de cargas no canal semicondutor e a interação das cargas fotogeradas com os íons presentes no gel. Por esse motivo, os espectros da Fig. 36 são utilizados principalmente para evidenciar a modificação espectral introduzida pela incorporação da CoPc-LC na blenda P3HT:PCBM. Em particular, observa-se o surgimento de uma banda adicional na região de aproximadamente 715 nm, atribuída à banda Q característica das ftalocianinas. Conforme estabelecido na literatura para derivados de CoPc (SOUSA *et al.*, 2020a), essa absorção específica origina-se das transições eletrônicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  do nível HOMO para o LUMO no macrociclo conjugado da molécula. Assim, além de confirmar a compatibilidade entre a camada ativa e a fonte luminosa empregada nos ensaios, essa análise mostra que a presença da CoPc-LC altera e

estende a resposta óptica do filme para a região do vermelho/infravermelho próximo. A avaliação efetiva do desempenho dos dispositivos sob iluminação, entretanto, é realizada por meio das medidas elétricas apresentadas a seguir.

A resposta do dispositivo à luz pode ser observada inicialmente por meio das curvas de transferência obtidas no escuro e sob iluminação, apresentadas na Fig. 37. Essa primeira medida teve caráter qualitativo e preliminar, com o objetivo de verificar a fotossensibilidade do dispositivo antes da etapa de quantificação da irradiância da fonte luminosa.

**Figura 37 – Curvas de transferência do dispositivo com CoPc-LC, comparando as condições de escuro e iluminação, para  $V_D = -1$  V, utilizando uma fonte de luz a partir de um LED branco.**



**Fonte: Do autor.**

Conforme mostrado na Fig. 37, a incidência de luz aumenta a magnitude da corrente de dreno em toda a faixa de varredura de  $V_G$ . Além desse aumento, observa-se deslocamento da curva de transferência, indicando que a iluminação altera o estado de condução do canal. Esse resultado mostra que a luz não atua apenas elevando a corrente por geração direta de portadores, mas também modifica a resposta do dispositivo à polarização de porta.

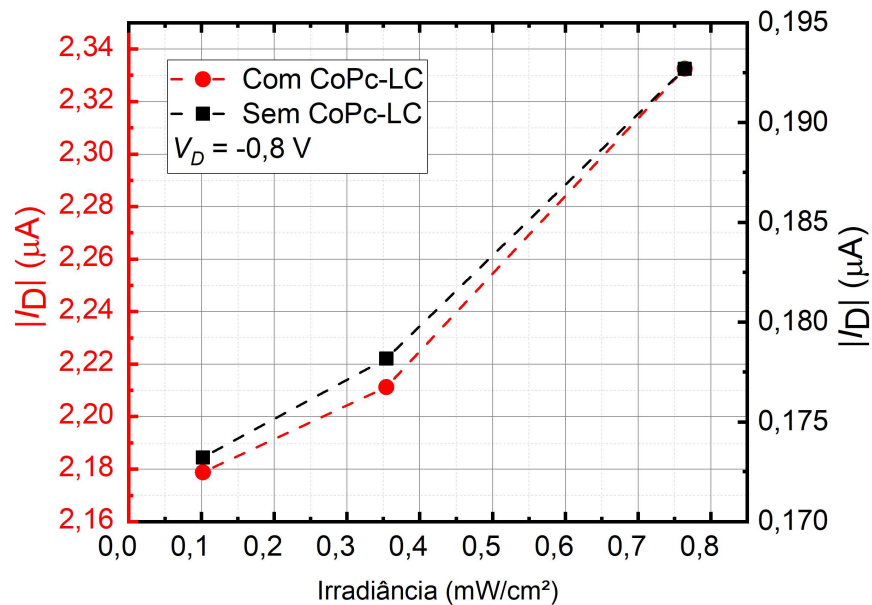
Esse comportamento é compatível com o mecanismo de modulação fotoassistida discutido na fundamentação teórica. Na blenda P3HT:PCBM, a absorção de fótons promove a geração de éxcitons e sua subsequente dissociação na interface doador–aceitador. Em contato com o gel iônico, as cargas fotogeradas passam a interagir com espécies iônicas móveis, de modo que a iluminação perturba o equilíbrio eletroquímico do canal e atua funcionalmente como um estímulo adicional de modulação da condutividade (CHEN *et al.*, 2023). Nessa perspectiva, a resposta observada é mais adequadamente interpretada como um processo de *photogating* assistido por íons, ou, em termos mais gerais, de dopagem eletroquímica modulada por luz, do

que como simples fotocondutividade.

A interpretação acima é reforçada pelo deslocamento da curva de transferência sob iluminação. Em termos experimentais, isso significa que, para um mesmo nível de corrente, o dispositivo passa a operar sob condições de  $V_G$  menos positivas do que no escuro. Em outras palavras, a luz passa a desempenhar papel funcionalmente análogo ao de um viés adicional de porta, favorecendo a condução no canal.

A capacidade de o dispositivo responder a diferentes níveis de excitação luminosa foi investigada pela comparação de  $|I_D|$  sob irradiâncias de luz branca de 0,102, 0,354 e 0,764 mW/cm<sup>2</sup>. Esses valores foram obtidos por calibração com fotodiodo, adotando-se 3 cm como distância de referência entre a fonte luminosa e o dispositivo. Os resultados são apresentados na Fig. 38.

**Figura 38 – Dependência de  $|I_D|$  com a irradiância da luz branca para os dispositivos sem e com CoPc-LC, medida em  $V_D = -0,8$  V. O eixo vertical esquerdo corresponde ao dispositivo com CoPc-LC, enquanto o eixo vertical direito corresponde ao dispositivo sem CoPc-LC.**



**Fonte: Do autor.**

Conforme mostrado na Fig. 38, ambos os dispositivos apresentam aumento de  $|I_D|$  com a irradiância, evidenciando uma resposta graduada à intensidade luminosa. Devido à diferença de escala entre as correntes, o gráfico foi apresentado com dois eixos verticais: à esquerda, em vermelho, para a amostra com CoPc-LC, e à direita, em preto, para o dispositivo sem CoPc-LC.

No dispositivo de controle,  $|I_D|$  aumenta de aproximadamente 0,173 µA, em 0,102 mW/cm<sup>2</sup>, para 0,193 µA, em 0,764 mW/cm<sup>2</sup>. Já na amostra com CoPc-LC, a corrente

passa de cerca de  $2,18 \mu\text{A}$  para  $2,33 \mu\text{A}$  no mesmo intervalo de irradiância. Assim, a presença do CoPc-LC eleva o nível absoluto de corrente em aproximadamente uma ordem de grandeza, mantendo uma resposta crescente com a intensidade da luz.

Considerando os três níveis de irradiância, a corrente do dispositivo com CoPc-LC é cerca de 12,6, 12,4 e 12,1 vezes maior que a do controle para 0,102, 0,354 e 0,764  $\text{mW}/\text{cm}^2$ , respectivamente. Esse resultado indica que o principal efeito do CoPc-LC é amplificar a resposta fotocondutiva do canal, sem eliminar sua sensibilidade graduada à irradiância. Essa característica é relevante para aplicações em sensoriamento e processamento analógico de sinais ópticos, nas quais diferentes intensidades luminosas devem produzir níveis distinguíveis de corrente.

Uma vez estabelecida essa dependência com a irradiância, a etapa seguinte consiste em investigar a resposta temporal do sistema, avaliando como o acoplamento entre fotogeração e dinâmica iônica se manifesta em efeitos de retenção e memória.

### 5.3.1 Resposta dinâmica rápida a pulsos ópticos

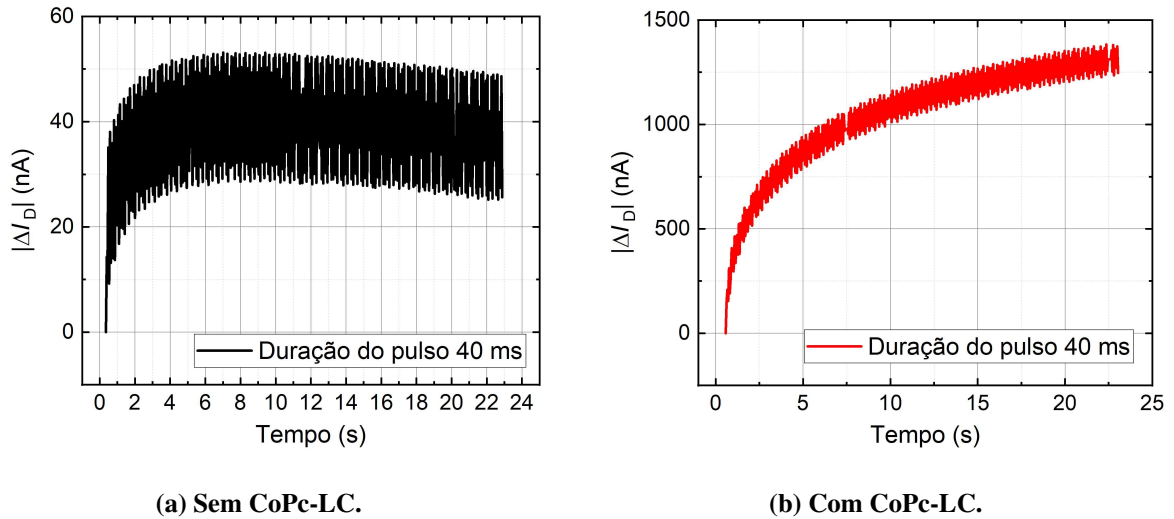
A resposta dinâmica dos dispositivos foi investigada por meio da aplicação de pulsos ópticos curtos gerados por um LED branco de alto brilho (5 mm, tensão de operação de 3 V). Esse emissor opera em uma faixa contínua de luz visível (de 400 a 700 nm), apresentando ampla sobreposição e compatibilidade com o espectro de absorção da camada ativa. A duração dos pulsos foi fixada em 40 ms, parâmetro estabelecido com base no trabalho de Chen *et al.* (CHEN *et al.*, 2023) para a caracterização de sinapses optoeletrônicas orgânicas. A adoção dessa largura de pulso possui um propósito físico duplo: primeiramente, manter o estímulo em um intervalo suficientemente restrito para sondar a cinética transiente de geração e extração de portadores de carga antes que o sistema atinja o regime estacionário; em segundo lugar, operar em uma escala temporal correspondente à dinâmica dos potenciais de ação biológicos. Essa medida objetivou avaliar a capacidade de resposta dos dispositivos a estímulos luminosos em escala temporal reduzida e verificar a influência da incorporação de CoPc-LC sobre a amplitude, a velocidade de resposta e a evolução temporal da fotocorrente induzida.

Para facilitar a comparação entre as amostras, a corrente foi representada em termos da variação em relação à linha de base, conforme

$$|\Delta I_D| = |I_D| - |I_D|_{\text{base}},$$

em que  $|I_D|_{\text{base}}$  corresponde ao valor da corrente no início da sequência de pulsos. Dessa forma, o nível inicial da resposta é deslocado para próximo de zero, permitindo analisar diretamente a contribuição fotoinduzida pelos pulsos ópticos, em vez da corrente absoluta do dispositivo.

**Figura 39 – Resposta dinâmica a pulsos ópticos curtos de 40 ms, medida em  $V_D = -1$  V: (a) dispositivo sem CoPc-LC; (b) dispositivo com CoPc-LC.**



**Fonte: Do autor.**

Conforme apresentado na Fig. 39, ambos os dispositivos apresentam modulação da corrente em resposta à sequência de pulsos ópticos de 40 ms. Esse resultado indica que a resposta do canal é sensível a estímulos luminosos de curta duração. No entanto, a magnitude da variação de corrente difere significativamente entre as amostras. O dispositivo sem CoPc-LC apresenta resposta na faixa de dezenas de nanoampères, enquanto o dispositivo contendo CoPc-LC atinge valores superiores a  $1 \mu\text{A}$ , evidenciando um aumento expressivo da resposta fotoinduzida.

Além da diferença em amplitude, observa-se também uma diferença relevante na evolução temporal da resposta. Na amostra sem CoPc-LC, a variação de corrente aumenta nos instantes iniciais e, em seguida, permanece em uma faixa relativamente limitada ao longo da sequência de pulsos. Por outro lado, no dispositivo com CoPc-LC, a resposta apresenta crescimento progressivo durante a aplicação dos estímulos luminosos. Esse comportamento sugere que os pulsos sucessivos não atuam de maneira completamente independente, uma vez que parte da resposta induzida por pulsos anteriores permanece no dispositivo e contribui para o aumento da corrente nos pulsos subsequentes.

Esse crescimento acumulativo é compatível com a presença de processos de relaxação mais lentos, associados à interação entre cargas fotogeradas e espécies iônicas presentes no gel.

Em dispositivos eletroquímicos orgânicos, a modulação da corrente não depende apenas do transporte eletrônico no semicondutor, mas também da redistribuição iônica no eletrólito e nas interfaces com o canal. Assim, a resposta observada no dispositivo com CoPc-LC sugere que a incorporação do aditivo favorece uma modulação fotoeletroquímica mais intensa e persistente.

Portanto, os resultados da Fig. 39 indicam que a presença de CoPc-LC amplia a amplitude da resposta óptica e modifica sua dinâmica temporal. Em particular, o crescimento progressivo de  $|\Delta I_D|$  sob pulsos sucessivos constitui uma evidência importante de acúmulo fotoinduzido no canal, aspecto que será retomado nas análises de plasticidade de curto prazo e potenciação discutidas nas seções seguintes.

### 5.3.2 Quantificação da plasticidade de curto prazo: PPF e PTP

A plasticidade de curto prazo dos dispositivos foi avaliada a partir das respostas transientes obtidas sob sequências de pulsos luminosos. Essa análise teve como objetivo verificar se a resposta fotoinduzida apresenta efeitos de facilitação entre pulsos consecutivos e de acúmulo ao longo da sequência, características associadas aos fenômenos de *paired-pulse facilitation* (PPF) e de potenciação pós-tetânica (PTP). Para isso, foram aplicados pulsos luminosos de 0,4 s utilizando o LED branco, com intervalos entre pulsos,  $\Delta t$ , de 0,5, 1, 2, 5, 10 e 20 s.

Seguindo a notação usual empregada em dispositivos sinápticos optoeletrônicos, a resposta foi representada em termos de  $-\Delta\text{EPSC}$ , em analogia à corrente pós-sináptica excitatória. No presente trabalho, essa grandeza foi obtida a partir da variação da corrente de dreno em relação à linha de base imediatamente anterior ao início de cada sequência de pulsos, de modo que

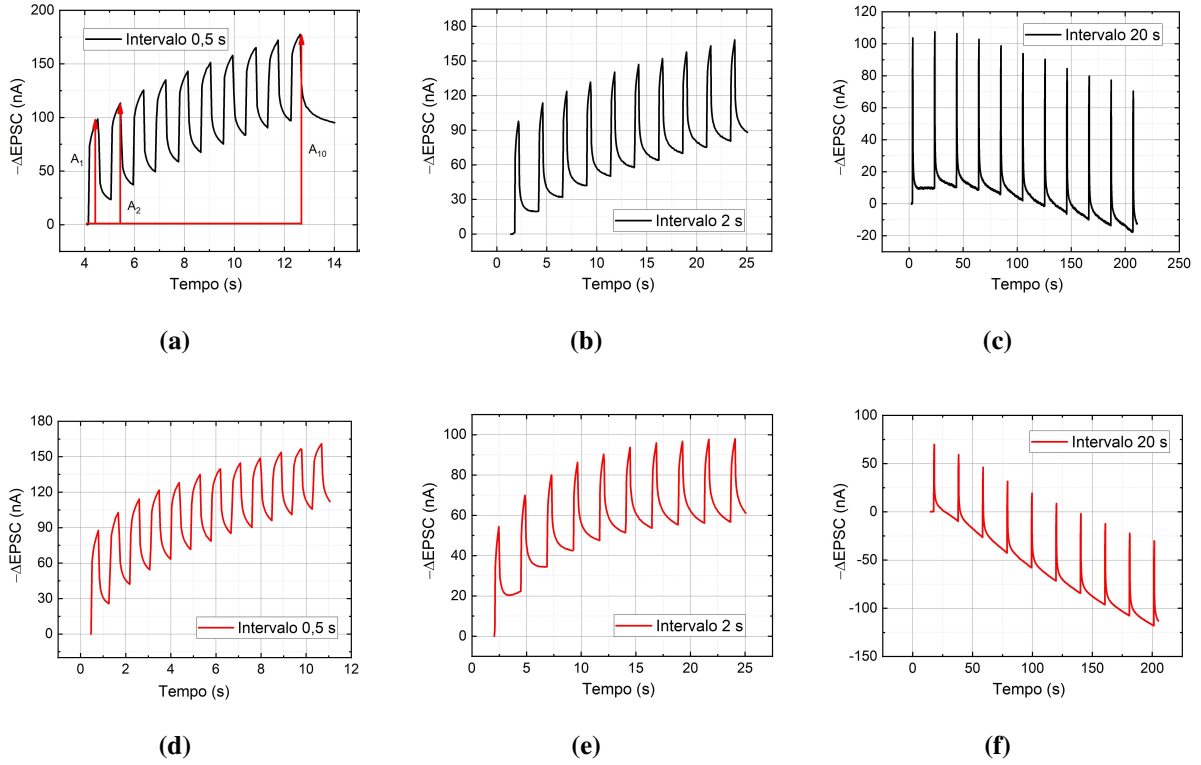
$$-\Delta\text{EPSC} \equiv \Delta |I_D| (t) = |I_D(t)| - |I_D|_{\text{base}}.$$

Assim,  $-\Delta\text{EPSC}$  não corresponde a uma nova corrente medida diretamente, mas à variação da corrente de dreno apresentada em linguagem neuromórfica. Essa forma de representação permite deslocar o nível inicial de cada medida para próximo de zero, destacando apenas a amplitude da resposta fotoinduzida pelos pulsos luminosos. As amplitudes  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_{10}$ , correspondentes às respostas ao primeiro, segundo e décimo pulsos, respectivamente, foram então utilizadas no cálculo dos índices de PPF e PTP, conforme as Eqs. 15 e 16.

A Fig. 40 apresenta respostas transientes representativas para três valores de intervalo

entre pulsos,  $\Delta t = 0,5, 2$  e  $20$  s, nos dispositivos sem CoPc-LC e com CoPc-LC. Essas medidas foram selecionadas por representarem, respectivamente, uma condição de pulsos muito próximos, uma condição intermediária e uma condição de maior tempo de repouso entre estímulos.

**Figura 40 – Respostas transientes experimentais, representadas em termos de  $-\Delta\text{EPSC}$ , medidas em  $V_D = -0,8$  V e  $V_G = -0,2$  V: (a,b,c) dispositivo sem CoPc-LC; (d,e,f) dispositivo com CoPc-LC.**



Fonte: Do autor.

Observa-se que a resposta transiente depende fortemente do intervalo entre pulsos. Para intervalos curtos, como  $\Delta t = 0,5$  s, a corrente não retorna completamente ao nível inicial antes da aplicação do pulso seguinte. Como consequência, ocorre acúmulo progressivo da resposta, evidenciado pelo aumento das amplitudes ao longo da sequência. Esse comportamento é compatível com a persistência parcial do estado condutivo induzido pelos pulsos anteriores, característica esperada em processos de plasticidade de curto prazo.

Para  $\Delta t = 2$  s, ainda se observa acúmulo de resposta ao longo da sequência, porém com maior relaxação entre os pulsos quando comparado ao caso de  $0,5$  s. Nessa condição, os picos permanecem bem definidos e a resposta acumulada ainda é preservada, indicando que o dispositivo mantém memória parcial dos estímulos anteriores em uma escala temporal intermediária.

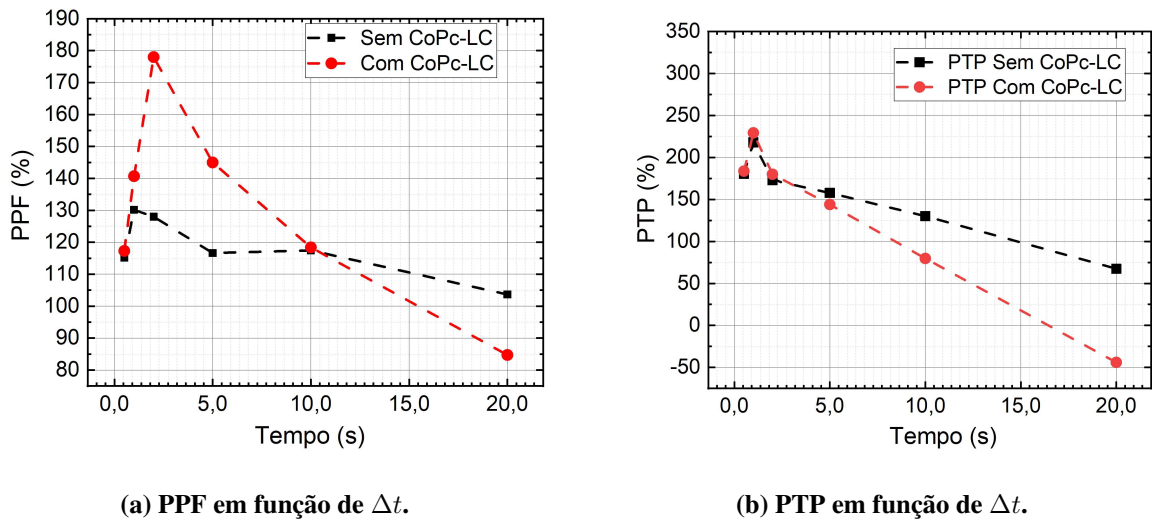
Por outro lado, para  $\Delta t = 20$  s, a resposta entre os pulsos apresenta relaxação mais acentuada. No dispositivo sem CoPc-LC, ainda são observados picos positivos ao longo da

sequência, embora com tendência de redução. Já no dispositivo com CoPc-LC, a resposta apresenta uma queda progressiva mais evidente, chegando a valores negativos de  $-\Delta EPSC$  ao longo da sequência. Esse comportamento indica que, nessa condição, a corrente medida após sucessivos intervalos longos fica abaixo da linha de base adotada no início da medida.

É importante destacar que diferenças no nível inicial das curvas podem estar relacionadas ao histórico de polarização, iluminação e relaxação do dispositivo. Como as medidas foram realizadas sequencialmente, é possível que o dispositivo não tenha retornado completamente ao mesmo estado inicial antes de cada aquisição, especialmente devido à permanência de estados de dopagem ou de redistribuição iônica induzidos por medidas anteriores. Dessa forma, os resultados em intervalos longos, particularmente para  $\Delta t = 20$  s, devem ser interpretados com cautela, pois podem refletir não apenas a resposta intrínseca ao intervalo entre pulsos, mas também efeitos residuais associados ao histórico experimental do dispositivo.

A Fig. 41 apresenta os índices de PPF e PTP extraídos das respostas transientes para todos os valores de  $\Delta t$  investigados. Esses índices permitem comparar quantitativamente a evolução da plasticidade de curto prazo nos dispositivos sem CoPc-LC e com CoPc-LC.

**Figura 41 – Índices de plasticidade de curto prazo em função do intervalo entre pulsos luminosos utilizando o LED branco: (a) PPF; (b) PTP, para os dispositivos sem CoPc-LC e com CoPc-LC.**



Fonte: Do autor.

De modo geral, ambos os dispositivos apresentam resposta dependente do histórico recente de estimulação, em concordância com a discussão apresentada na fundamentação teórica. Valores de PPF superiores a 100% indicam que a amplitude do segundo pulso,  $A_2$ , é maior que a amplitude do primeiro pulso,  $A_1$ , caracterizando facilitação entre pulsos consecutivos. Já a PTP quantifica o acúmulo da resposta ao longo da sequência, por meio da comparação entre a

amplitude do décimo pulso,  $A_{10}$ , e a resposta inicial.

Para  $\Delta t = 0,5$  s, os dois dispositivos apresentam valores muito próximos de PPF e PTP. A PPF passa de 115,2%, no dispositivo sem CoPc-LC, para 117,3%, no dispositivo com CoPc-LC, enquanto a PTP varia de 180,5% para 183,7%. Essa semelhança sugere que, quando os pulsos são aplicados em sucessão muito rápida, ambos os dispositivos operam sob forte influência do estímulo anterior, reduzindo a diferença relativa entre as duas arquiteturas. Nessa condição, o tempo disponível para relaxação é curto, favorecendo a sobreposição das respostas induzidas por pulsos consecutivos.

Nos intervalos de 1 e 2 s, observa-se maior distinção entre os dispositivos. Para  $\Delta t = 1$  s, o índice de PPF aumenta de 130,15%, no dispositivo sem CoPc-LC, para 140,7%, no dispositivo com CoPc-LC. A PTP também aumenta, passando de 218,0% para 229,3%. Para  $\Delta t = 2$  s, esse efeito torna-se ainda mais evidente na PPF, que passa de 128,0%, no dispositivo sem CoPc-LC, para 178,0%, no dispositivo com CoPc-LC. A PTP, por sua vez, apresenta aumento mais discreto, passando de 173,0% para 180,0%. Esses resultados indicam que, nessa faixa temporal, a incorporação de CoPc-LC favorece principalmente a facilitação entre pulsos sucessivos, mantendo também uma resposta acumulada ligeiramente superior à do dispositivo de controle.

Em  $\Delta t = 5$  s, o efeito do CoPc-LC permanece evidente na PPF, que atinge 145,0%, enquanto o dispositivo sem CoPc-LC apresenta 116,64%. Entretanto, a PTP do dispositivo com CoPc-LC é ligeiramente menor, com valor de 144,0%, em comparação a 157,67% para o dispositivo sem CoPc-LC. Esse resultado sugere que, nessa escala intermediária de tempo, a presença de CoPc-LC favorece a facilitação entre os primeiros pulsos, mas não necessariamente a manutenção do ganho acumulado até o décimo pulso.

Para  $\Delta t = 10$  s, os valores de PPF tornam-se novamente próximos entre os dispositivos, sendo 117,45% para o dispositivo sem CoPc-LC e 118,4% para o dispositivo com CoPc-LC. Entretanto, a PTP passa a ser maior no dispositivo sem CoPc-LC, atingindo 130,16%, enquanto o dispositivo com CoPc-LC apresenta 79,82%. Esse comportamento sugere que, embora a facilitação entre o primeiro e o segundo pulso seja semelhante nessa condição, o acúmulo da resposta até o décimo pulso é menos favorecido na amostra com CoPc-LC. Assim, para esse intervalo, os processos de relaxação entre os estímulos parecem competir de forma mais efetiva com a manutenção do estado fotoinduzido no dispositivo contendo o cristal líquido.

Em  $\Delta t = 20$  s, observa-se redução ainda mais acentuada dos índices no dispositivo com

CoPc-LC. O dispositivo sem CoPc-LC apresenta  $PPF = 103,67\%$  e  $PTP = 67,5\%$ , enquanto o dispositivo com CoPc-LC apresenta  $PPF = 84,72\%$  e  $PTP = -44,0\%$ . O valor de PPF inferior a 100% indica que a amplitude do segundo pulso é menor que a do primeiro, caracterizando perda de facilitação. Já o valor negativo de PTP decorre da forma como a amplitude foi extraída em relação à linha de base fixa da medida: nessa condição, a resposta associada ao décimo pulso fica abaixo do nível inicial adotado como referência.

Esse comportamento em  $\Delta t = 20\text{ s}$  indica que, para intervalos longos, os processos de relaxação e redistribuição interna passam a dominar sobre o acúmulo fotoinduzido, especialmente no dispositivo com CoPc-LC. No entanto, considerando a possibilidade de efeitos residuais de dopagem provenientes de medidas anteriores, esse resultado deve ser interpretado como uma indicação de instabilidade ou relaxação acentuada da resposta, e não como evidência isolada de uma propriedade intrínseca definitiva do material.

Em conjunto, os resultados indicam que a incorporação de CoPc-LC não aumenta uniformemente a plasticidade de curto prazo em toda a faixa temporal investigada. O efeito mais favorável ocorre em intervalos curtos e intermediários, especialmente entre 1 e 2 s, nos quais há aumento simultâneo de PPF e PTP, com destaque para a forte elevação da PPF em  $\Delta t = 2\text{ s}$ . Em  $\Delta t = 5\text{ s}$ , a CoPc-LC ainda favorece a facilitação inicial, mas não o acúmulo até o décimo pulso. Para intervalos mais longos, especialmente 10 e 20 s, o dispositivo com CoPc-LC apresenta redução da resposta acumulada. Esses resultados mostram que a presença de CoPc-LC modifica a dinâmica temporal do dispositivo, favorecendo a resposta fotoinduzida em determinadas escalas de tempo, mas também tornando o sistema mais sensível aos processos de relaxação em intervalos prolongados.

#### 5.4 MODULAÇÃO SENSORIAL E CONSOLIDAÇÃO DA MEMÓRIA

Esta seção aborda duas métricas importantes de desempenho do dispositivo: a capacidade de modulação por intensidade do estímulo luminoso, associada à resposta analógica, e a consolidação da memória sob estímulos prolongados, relacionada à transição entre memória de curto prazo (STM) e memória de longo prazo (LTM). Em conjunto, essas análises permitem avaliar de que modo a incorporação do CoPc-LC influencia não apenas a amplitude da resposta optoeletrônica, mas também sua persistência temporal.

#### 5.4.1 Modulação por intensidade e resposta analógica

A capacidade de um dispositivo neuromórfico apresentar resposta analógica é um aspecto relevante para a emulação de sistemas biológicos e para aplicações em sensoriamento optoeletrônico. Diferentemente de uma resposta puramente binária, na qual o dispositivo apenas distingue entre os estados ligado e desligado, uma resposta analógica permite que a saída elétrica varie de forma gradual em função da intensidade do estímulo aplicado. Nesse contexto, a modulação da corrente pela irradiância incidente constitui um critério importante para avaliar a capacidade do dispositivo de representar diferentes níveis de entrada luminosa.

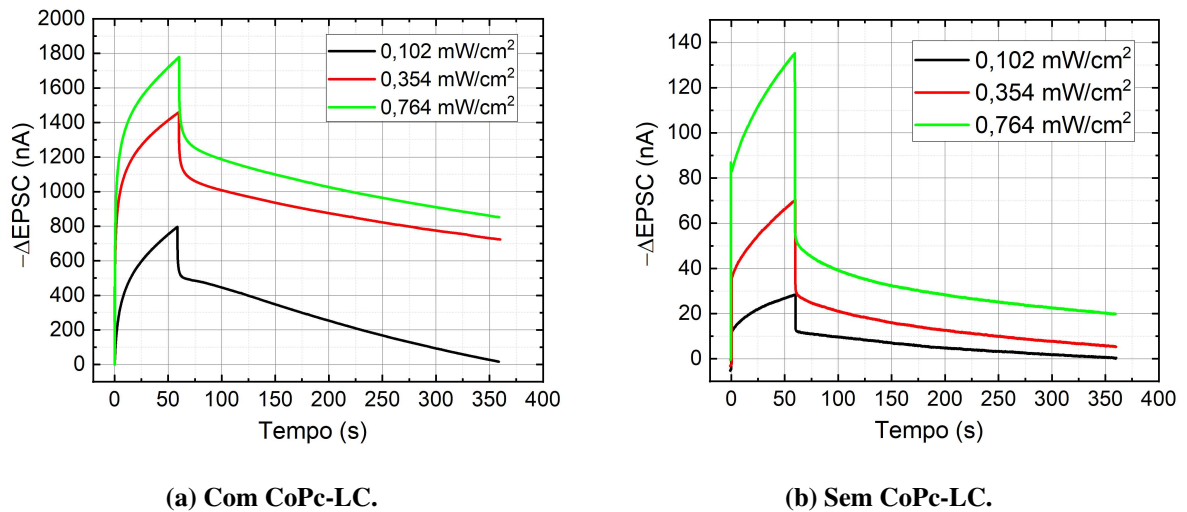
Nesta etapa, os dispositivos foram submetidos a três níveis de irradiância de luz branca, correspondentes a  $0,102 \text{ mW/cm}^2$ ,  $0,354 \text{ mW/cm}^2$  e  $0,764 \text{ mW/cm}^2$ . Conforme descrito na metodologia, a intensidade luminosa incidente foi determinada por meio da calibração da fonte de luz utilizando um fotodiodo PIN de silício BPW34-B (Farnell, modelo BPW34-B) como sensor de referência. Como fonte luminosa, empregou-se um LED branco padrão com tensão nominal de operação de 3 V. A calibração foi realizada mantendo-se uma distância fixa de 3 cm entre a fonte emissora e o fotodiodo, adotada posteriormente como referência para as medidas dos dispositivos. A resposta foi avaliada a partir da corrente inicial, registrada logo após o estímulo luminoso, e da corrente final, registrada após o período de retenção no escuro. Neste caso, a retenção percentual foi calculada como uma métrica comparativa da persistência da resposta fotoinduzida após 300 s no escuro. Esse intervalo de tempo foi adotado com base na metodologia empregada por Chen *et al.*, permitindo a comparação direta com resultados reportados na literatura. Ressalta-se que, neste trabalho, essa métrica foi utilizada apenas para quantificar a persistência da resposta elétrica, não sendo empregada como critério formal para a distinção entre comportamentos de memória de curto prazo e memória de longo prazo.

**Tabela 11 – Resposta de corrente e retenção percentual em função da irradiância da luz branca para os dispositivos com CoPc-LC e sem CoPc-LC. A retenção foi calculada após 300 s no escuro.**

| Dispositivo | Irradiância<br>( $\text{mW/cm}^2$ ) | Corrente inicial<br>( $\mu\text{A}$ ) | Corrente final<br>( $\mu\text{A}$ ) | Retenção<br>(%) |
|-------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|-----------------|
| Com CoPc-LC | 0,102                               | 3,02                                  | 2,23                                | 74,1            |
|             | 0,354                               | 2,82                                  | 2,21                                | 78,48           |
|             | 0,764                               | 3,25                                  | 2,33                                | 71,73           |
| Sem CoPc-LC | 0,102                               | 0,20                                  | 0,17                                | 86,00           |
|             | 0,354                               | 0,24                                  | 0,18                                | 73,50           |
|             | 0,764                               | 0,30                                  | 0,19                                | 64,40           |

Fonte: Do autor.

**Figura 42 – Retenção da corrente de dreno em função do tempo para diferentes irradiâncias de luz branca: (a) dispositivo com CoPc-LC; (b) dispositivo sem CoPc-LC.**



**Fonte: Do autor.**

A análise quantitativa dos dados evidencia uma diferença expressiva entre as amplitudes de corrente dos dois dispositivos. O dispositivo com CoPc-LC opera na faixa de microampères, enquanto o dispositivo sem CoPc-LC, baseado apenas na blenda P3HT:PCBM, apresenta resposta na faixa de décimos de microampère. No maior nível de irradiância analisado, 0,764 mW/cm<sup>2</sup>, a corrente inicial do dispositivo com CoPc-LC é de aproximadamente 3,25  $\mu$ A, enquanto o dispositivo sem CoPc-LC apresenta aproximadamente 0,30  $\mu$ A. Isso corresponde a um aumento de cerca de 11 vezes na corrente inicial, indicando que a incorporação de CoPc-LC amplia significativamente a transdução optoeletrônica do dispositivo.

Além da diferença de magnitude, observa-se também comportamento distinto na persistência da resposta após o estímulo luminoso. No dispositivo sem CoPc-LC, a retenção diminui com o aumento da irradiância, passando de 86%, em 0,102 mW/cm<sup>2</sup>, para 64,40%, em 0,764 mW/cm<sup>2</sup>. Esse comportamento sugere que, no dispositivo de controle, estímulos luminosos mais intensos produzem uma resposta inicial maior, mas também uma relaxação relativa mais acentuada durante o período de retenção. Uma possível interpretação para esse efeito está relacionada à menor mobilidade elétrica e à maior localização dos portadores de carga na blenda sem cristal líquido. Nessa condição, os elétrons e lacunas fotogerados tendem a permanecer mais confinados em regiões localizadas do filme, aumentando a probabilidade de recombinação após a remoção da luz. Como consequência, o efeito de *photogating*, associado à permanência de cargas fotogeradas ou aprisionadas que modulam eletrostaticamente o canal, torna-se menos persistente em irradiâncias mais elevadas.

No dispositivo com CoPc-LC, por outro lado, os valores de retenção permanecem acima de 70% em toda a faixa investigada, variando entre 71,7% e 78,5%. Embora essa variação não siga uma tendência simples de aumento contínuo com a irradiância, a resposta apresenta menor dispersão relativa quando comparada ao controle. Esse resultado sugere que a presença de CoPc-LC contribui para uma resposta mais persistente dentro do protocolo utilizado, possivelmente devido à maior estabilidade do estado condutivo induzido pela iluminação e ao acoplamento entre cargas fotogeradas e espécies iônicas no gel.

A combinação entre maior amplitude de corrente e retenção relativamente estável indica que o dispositivo com CoPc-LC apresenta comportamento mais favorável para operação em regime analógico. Os resultados mostram que o dispositivo é capaz de responder a diferentes níveis de irradiância, preservando uma saída elétrica mensurável e persistente após o estímulo luminoso. Essa característica é relevante para aplicações em sensoriamento óptico e processamento neuromórfico, nas quais a intensidade do estímulo deve ser convertida em diferentes níveis de resposta elétrica.

Entretanto, é importante destacar que a resposta obtida não deve ser interpretada apenas em termos da corrente final ou da retenção percentual. A maior contribuição da incorporação de CoPc-LC está associada ao aumento expressivo da amplitude absoluta da resposta fotoinduzida, enquanto a retenção indica a fração dessa resposta que permanece após o período de relaxação no escuro. Assim, mesmo quando a retenção percentual do controle é elevada em baixa irradiância, sua corrente absoluta permanece significativamente menor que a do dispositivo com CoPc-LC.

Em conjunto, os resultados desta subseção demonstram que a incorporação de CoPc-LC amplia a resposta optoeletrônica do fototransistor e permite a distinção entre diferentes níveis de irradiância. Embora a retenção percentual apresente variações com a intensidade luminosa, o dispositivo com CoPc-LC combina maior corrente fotoinduzida com persistência temporal acima de 70% nas condições avaliadas. A partir dessa resposta analógica, torna-se possível avançar para a análise da evolução temporal sob estímulos prolongados, investigando se a persistência da corrente pode ser associada a efeitos de memória mais duradouros. dispositivo é capaz de consolidar estados condutivos mais duradouros.

#### 5.4.2 Consolidação da memória sob estímulos ópticos prolongados

O aprendizado em sistemas biológicos, e, por consequência, uma das bases da computação neuromórfica, está associado à plasticidade sináptica, isto é, à capacidade de uma sinapse

fortalecer ou enfraquecer sua conexão ao longo do tempo. Um dos aspectos mais importantes dessa plasticidade é a transição entre memória de curto prazo (*short-term memory*, STM), caracterizada por alterações transitórias na força sináptica, e memória de longo prazo (*long-term memory*, LTM), associada a estados mais duradouros e consolidados. A emulação desse comportamento em dispositivos de estado sólido representa um passo importante para o desenvolvimento de sistemas capazes de aprender a partir da experiência.

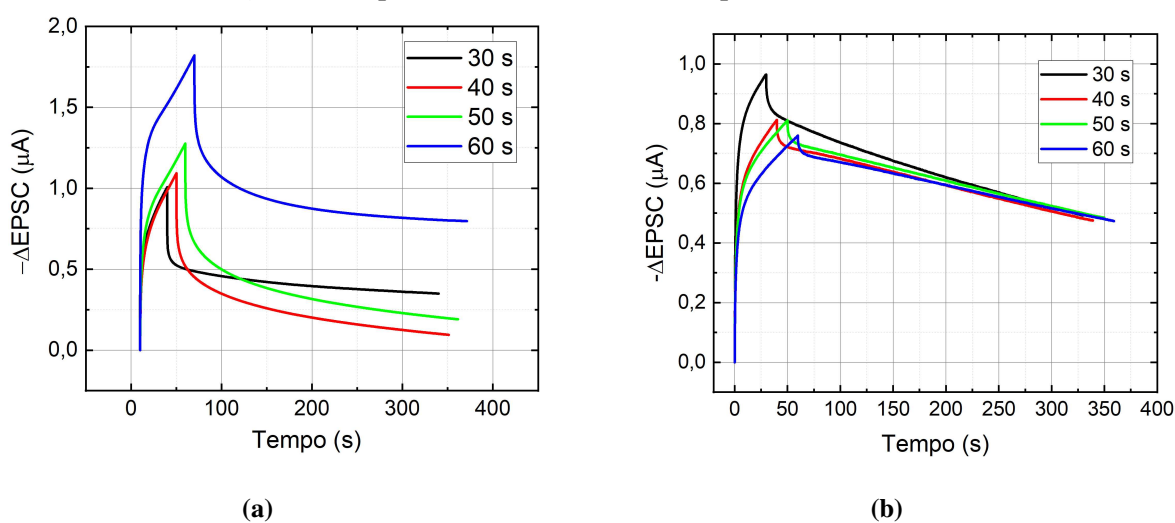
Nesta etapa, investigou-se a capacidade dos dispositivos sem CoPc-LC e com CoPc-LC de apresentar essa transição funcional em resposta a estímulos ópticos de diferentes durações. A Tabela 12 resume os valores de pico de corrente, corrente final e retenção percentual obtidos para pulsos de 30, 40, 50 e 60 s.

**Tabela 12 – Resposta de pico de corrente, corrente final e retenção percentual para pulsos ópticos de diferentes durações.**

| Amostra              | Duração do pulso (s) | Pico de corrente ( $\mu\text{A}$ ) | Corrente final ( $\mu\text{A}$ ) | Retenção (%) |
|----------------------|----------------------|------------------------------------|----------------------------------|--------------|
| Com CoPc-LC          | 30                   | 1,53                               | 0,87                             | 57,0         |
|                      | 40                   | 2,33                               | 1,34                             | 57,3         |
|                      | 50                   | 2,88                               | 1,80                             | 62,4         |
|                      | 60                   | 3,46                               | 2,44                             | 70,4         |
| Controle (P3HT:PCBM) | 30                   | 2,62                               | 2,15                             | 82,0         |
|                      | 40                   | 2,47                               | 2,06                             | 83,5         |
|                      | 50                   | 2,44                               | 2,02                             | 82,9         |
|                      | 60                   | 2,28                               | 2,00                             | 87,5         |

Fonte: Do autor.

**Figura 43 – Dinâmica de relaxação da corrente de dreno após pulsos ópticos de diferentes durações, medida em  $V_D = -0,8\text{ V}$ : (a) dispositivo com CoPc-LC; (b) dispositivo de controle (P3HT:PCBM).**



Fonte: Do autor.

A análise comparativa dos dados revela comportamentos distintos entre os dois dispositivos quando a resposta é avaliada em termos de  $-\Delta\text{EPSC}$ . No dispositivo de controle,

sem CoPc-LC, o aumento da duração do pulso óptico não resulta em aumento progressivo da resposta fotoinduzida. Pelo contrário, o maior valor de  $-\Delta\text{EPSC}$  é observado para o pulso de 30 s, atingindo aproximadamente  $0,96\ \mu\text{A}$ . Para os pulsos de 40, 50 e 60 s, os valores máximos ficam em torno de,  $0,81\ \mu\text{A}$  e  $0,76\ \mu\text{A}$ , respectivamente. Após a remoção do estímulo luminoso, as curvas relaxam de forma gradual e convergem para valores finais próximos, da ordem de  $0,47$  a  $0,48\ \mu\text{A}$ . Esse comportamento indica que, no dispositivo sem CoPc-LC, pulsos mais longos não promovem fortalecimento progressivo do estado fotoinduzido, embora uma parcela da resposta permaneça após o desligamento da luz.

Em contraste, o dispositivo com CoPc-LC apresenta crescimento mais evidente de  $-\Delta\text{EPSC}$  com o aumento da duração do pulso óptico. Para o pulso de 30 s, a resposta máxima é de aproximadamente  $1,0\ \mu\text{A}$ , aumentando para cerca de  $1,1\ \mu\text{A}$ ,  $1,25\ \mu\text{A}$  e  $1,8\ \mu\text{A}$  para pulsos de 40, 50 e 60 s, respectivamente. Além do aumento da amplitude máxima, observa-se uma resposta remanescente mais pronunciada para o pulso de maior duração, que permanece em aproximadamente  $0,8\ \mu\text{A}$  ao final da medida. Esse resultado indica que, na presença de CoPc-LC, pulsos ópticos mais longos favorecem não apenas uma modulação fotoinduzida mais intensa, mas também a manutenção de um estado condutivo mais persistente após a remoção do estímulo.

As curvas mostradas na Fig. 43 reforçam essa distinção. No controle, as respostas associadas às diferentes durações de pulso permanecem relativamente próximas após o desligamento da luz e não evidenciam evolução progressiva com o aumento do tempo de iluminação. Já no dispositivo com CoPc-LC, observa-se separação clara entre as curvas, com aumento tanto do pico quanto do valor retido à medida que o pulso óptico se prolonga. Esse comportamento é compatível com uma transição mais evidente de memória de curto prazo para uma resposta mais persistente, sugerindo que a incorporação de CoPc-LC favorece processos de fotomodulação e relaxação lenta do canal, possivelmente associados à maior eficiência de separação de cargas e à redistribuição iônica no eletrólito após o estímulo luminoso.

Em conjunto, os resultados não indicam uma retenção fracionária superior do dispositivo com CoPc-LC em relação ao controle, uma vez que os percentuais de retenção do controle permanecem mais altos em toda a faixa investigada. Ainda assim, a arquitetura com CoPc-LC mostra maior dependência da duração do pulso, com crescimento simultâneo da corrente de pico, da corrente final e da retenção percentual, o que sugere maior capacidade de ajuste do estado condutivo fotoinduzido em função do tempo de excitação. Desse modo, mais do que uma superioridade geral de retenção, os dados apontam para uma resposta mais modulável e mais

sensível à duração do estímulo na amostra com CoPc-LC ou seja, uma maior capacidade de aprendizado.

Uma hipótese para explicar essa diferença de comportamento reside no aprisionamento mais eficiente de portadores e na reorganização mais favorável do canal semiconductor na presença do CoPc-LC. Sob pulsos mais longos, a maior permanência de cargas e a interação com a dinâmica iônica do sistema podem favorecer uma recombinação mais lenta dos portadores fotogerados, aumentando a resposta retida em termos absolutos. Assim, o comportamento observado sugere que a incorporação do CoPc-LC contribui para uma resposta mais sensível ao tempo de estimulação, ainda que não resulte, nesta condição, em retenção percentual superior à do dispositivo de controle.

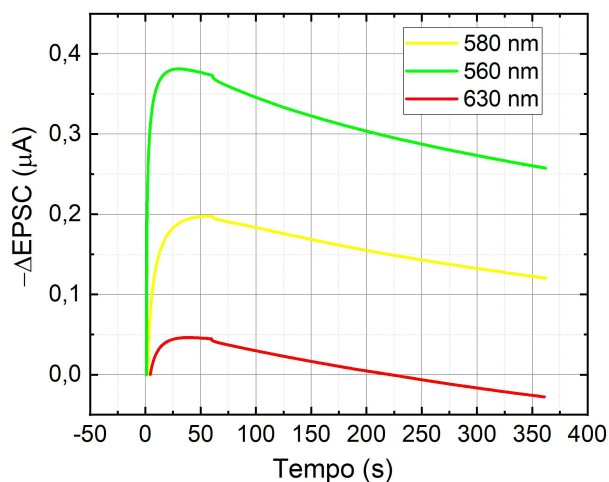
Adicionalmente, realizou-se um ensaio complementar de retenção utilizando estímulos ópticos de diferentes comprimentos de onda na amostra com CoPc-LC, com o objetivo de investigar a influência espectral da iluminação sobre a persistência do estado condutivo fotoinduzido. Nesse caso, foram empregados LEDs com máximos de emissão em aproximadamente 560 nm, 580 nm e 630 nm, para pulsos de 30, 40, 50 e 60 s, sempre seguidos por 300 s de monitoramento da resposta no escuro. A Fig. 44 apresenta a medida correspondente ao ensaio realizado com pulso óptico de 60 s, sendo incluída apenas para demonstrar o comportamento temporal observado experimentalmente nessa condição. Os valores quantitativos extraídos para todas as durações de pulso são resumidos nas Tabelas 13 e 14. Como esse protocolo não foi realizado para a amostra de controle, os resultados desta etapa devem ser interpretados como uma análise complementar restrita ao dispositivo com CoPc-LC.

**Tabela 13 – Retenção percentual da amostra com CoPc-LC para diferentes comprimentos de onda e diferentes durações de pulso.**

| Duração do pulso (s) | 630 nm (%) | 580 nm (%) | 560 nm (%) |
|----------------------|------------|------------|------------|
| 30                   | 96,0       | 96,5       | 93,6       |
| 40                   | 92,5       | 93,7       | 89,6       |
| 50                   | 92,3       | 93,4       | 89,9       |
| 60                   | 91,7       | 92,5       | 90,5       |

**Fonte: Do autor.**

**Figura 44 – Resposta transiente da amostra com CoPc-LC sob iluminação com máximos de emissão em 560 nm, 630 nm e 580 nm, medida em  $V_D = -0,8$  V, obtida no ensaio com pulso óptico de 60 s, seguido de 300 s de monitoramento no escuro para avaliação da retenção.**



Fonte: Do autor.

Os resultados mostram que a retenção permanece elevada em todas as condições analisadas, sempre acima de 89%, independentemente do comprimento de onda utilizado. Entre os três comprimentos de onda investigados, 580 nm apresentou os maiores valores de retenção em todas as durações de pulso, variando de 96,5%, para 30 s, a 92,5%, para 60 s. O comprimento de onda de 630 nm apresentou comportamento bastante próximo, com retenções entre 96,0% e 91,7%. Já 560 nm forneceu os menores valores dentre as três condições, embora ainda elevados, situando-se entre 93,6% e 89,6%.

De modo geral, observa-se leve redução da retenção com o aumento da duração do pulso para 630 nm e 580 nm. Para 560 nm, os valores também permanecem altos, mas com pequena variação não contínua entre 40, 50 e 60 s. Em termos de retenção, portanto, a resposta da amostra com CoPc-LC mostrou-se mais favorável sob iluminação em 580 nm, seguida de 630 nm.

Como esse conjunto de medidas foi realizado apenas para a amostra com CoPc-LC, não é possível estabelecer, nesta etapa, uma comparação direta com o dispositivo de controle nem isolar de forma definitiva o papel da composição espectral da luz em relação a possíveis diferenças de intensidade entre as fontes empregadas. Ainda assim, os resultados indicam que a resposta de retenção do dispositivo também é sensível à natureza espectral do estímulo óptico, o que reforça o potencial da arquitetura para aplicações em sensoriamento optoeletrônico seletivo.

Além dos percentuais de retenção, os valores absolutos de  $|I_D|$  obtidos para cada condição espectral fornecem informação complementar sobre a intensidade do estado condutivo fotoinduzido na amostra com CoPc-LC. A Tabela 14 resume os valores de  $|I_D|$  medidos imedia-

tamente após o pulso óptico e após 300 s de retenção, para cada comprimento de onda e duração de pulso.

**Tabela 14 – Valores de  $|I_D|$  imediatamente após o pulso e após 300 s de retenção para a amostra com CoPc-LC sob iluminação de diferentes comprimentos de onda.**

| $\lambda$ (nm) | Duração do pulso (s) | $ I_D $ após o pulso ( $\mu A$ ) | $ I_D $ após 300 s ( $\mu A$ ) | Retenção (%) |
|----------------|----------------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------|
| 630            | 30                   | 0,940                            | 0,903                          | 96,0         |
|                | 40                   | 0,943                            | 0,873                          | 92,5         |
|                | 50                   | 0,905                            | 0,836                          | 92,3         |
|                | 60                   | 0,860                            | 0,789                          | 91,7         |
| 580            | 30                   | 1,07                             | 1,03                           | 96,5         |
|                | 40                   | 1,07                             | 0,999                          | 93,7         |
|                | 50                   | 1,03                             | 0,963                          | 93,4         |
|                | 60                   | 1,01                             | 0,937                          | 92,5         |
| 560            | 30                   | 1,32                             | 1,23                           | 93,6         |
|                | 40                   | 1,32                             | 1,18                           | 89,6         |
|                | 50                   | 1,25                             | 1,12                           | 89,9         |
|                | 60                   | 1,19                             | 1,07                           | 90,5         |

**Fonte: Do autor.**

A Tabela 14 mostra que o comprimento de onda de 560 nm produz os maiores valores absolutos de  $|I_D|$ , seguido por 580 nm e, por fim, 630 nm. Essa tendência é compatível com a maior sobreposição entre a emissão em 560 nm e a região de absorção da blenda, favorecendo a geração de portadores fotogerados e, conseqüentemente, uma resposta inicial mais intensa. Entretanto, essa maior amplitude de corrente não resulta necessariamente em maior retenção percentual. De fato, 580 nm apresenta os maiores valores de retenção em todas as durações de pulso, enquanto 560 nm, apesar de gerar correntes mais elevadas, fornece os menores percentuais de retenção entre as três condições analisadas. Uma possível explicação para esse comportamento está relacionada ao perfil espacial de absorção e à profundidade de penetração da luz no filme. Como a radiação em 560 nm é mais fortemente absorvida pela blenda, a fotogeração tende a ocorrer de forma mais concentrada próxima à região de incidência da luz. Dependendo da geometria de iluminação do dispositivo, isso pode reduzir a contribuição de portadores gerados próximos à interface semiconductor/eletrólito, onde o acoplamento com a dinâmica iônica é mais relevante para a persistência do estado fotoinduzido. Por outro lado, a excitação em 580 nm, ainda que produza menor corrente inicial, pode favorecer uma distribuição de fotogeração mais compatível com a manutenção do efeito de *photogating*, resultando em maior retenção percentual.

Esse comportamento sugere que a retenção do estado condutivo não depende apenas da quantidade inicial de cargas fotogeradas, mas também da eficiência com que essas cargas são estabilizadas após a remoção do estímulo óptico. Em comprimentos de onda mais fortemente absorvidos, como 560 nm, a maior densidade de portadores pode intensificar a resposta tran-

siente, mas também favorecer processos de recombinação, relaxação ou saturação parcial dos mecanismos de compensação iônica e aprisionamento de cargas. Por outro lado, a excitação em 580 nm, embora produza menor corrente absoluta que 560 nm, pode estabelecer uma condição mais favorável à persistência relativa da resposta fotoinduzida. Essa interpretação é coerente com o mecanismo de dopagem eletroquímica modulada por luz discutido por Chen et al., no qual a memória óptica resulta do acoplamento entre cargas fotogeradas e redistribuição iônica no canal semiconductor.

Em conjunto, esses resultados mostram que a arquitetura com CoPc-LC combina ganho de resposta com persistência temporal elevada também sob diferentes condições espectrais de excitação. Assim, além da dependência com a duração do estímulo, observa-se que o estado condutivo fotoinduzido também é sensível ao comprimento de onda da luz incidente, reforçando o potencial da arquitetura para aplicações em memória optoeletrônica e em sensoriamento espectral seletivo.

#### 5.4.3 Análise do Fenômeno de Reaprendizagem Acelerada

Após a demonstração sistemática das capacidades sensoriais, temporais e de memória do dispositivo, esta etapa experimental investigou a capacidade de reaprendizado do sistema. Esse teste, inspirado no conceito de “*Savings*” ou economia de reaprendizagem, avalia se um estímulo previamente aplicado deixa traços persistentes capazes de facilitar uma nova etapa de aprendizado. Ao submeter o dispositivo a um ciclo de aprendizado, esquecimento passivo e reaprendizado, buscou-se verificar a existência de uma memória latente associada à persistência parcial do estado condutivo fotoinduzido.

O efeito de *Savings* é definido como a capacidade de um sistema reaprender uma tarefa previamente esquecida de forma significativamente mais rápida do que na aprendizagem inicial. Em sistemas neuromórficos, a demonstração deste efeito indica uma adaptação estrutural duradoura que facilita processos cognitivos futuros.

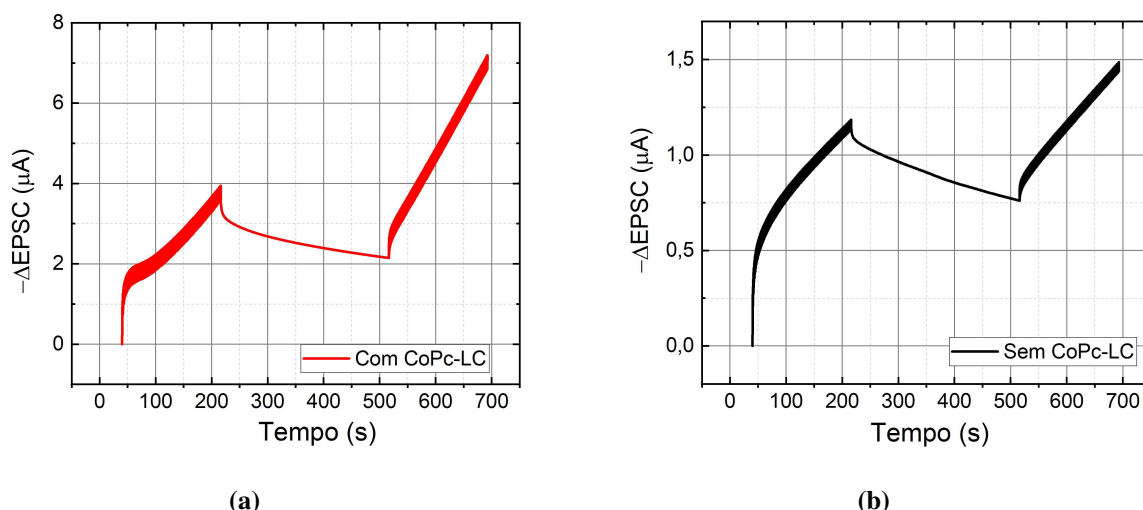
O protocolo experimental foi conduzido em três fases: (1) Fase de Aprendizado (280 pulsos); (2) Fase de Esquecimento (300 s no escuro); e (3) Fase de Reaprendizado.

Os resultados para a amostra com CoPc-LC foram notáveis. Na fase de reaprendizado, o dispositivo recuperou a corrente máxima de estado estável ( $6,26 \times 10^{-6}$  A) com a aplicação de apenas 11 pulsos. Este resultado demonstra uma eficiência de reaprendizagem extraordinária, indicando que o “esquecimento” não foi completo e que um resquício da informação persistiu no

sistema.

Em contraste enfático, o desempenho da amostra controle (P3HT:PCBM) revelou uma capacidade inferior. Submetido ao mesmo protocolo, necessitou de 74 pulsos para atingir apenas um terço da corrente ( $2,22 \times 10^{-6}$  A). A amostra com CoPc exibe, portanto, uma eficiência ordens de magnitude superior, evidenciando o efeito de *Savings*.

**Figura 45 – Comparativo do reaprendizado: (a) dispositivo com CoPc-LC; (b) dispositivo sem CoPc-LC.**



Fonte: Do autor.

A explicação para o *Savings* reside no conceito de “memória latente”. Durante o esquecimento passivo, embora a corrente decaia, uma população de íons “vestigiais” permanece em armadilhas profundas na matriz de cristal líquido (CHEN *et al.*, 2023). Esses íons atuam como centros de nucleação que diminuem a energia de ativação para estimulações subsequentes, permitindo que a corrente aumente de forma mais acentuada no reaprendizado. O sistema não reconstrói os caminhos do zero; ele reativa uma infraestrutura iônica pré-existente.

#### 5.4.4 Apagamento Ativo e Depressão Sináptica

Enquanto o experimento de *Savings* explora a capacidade de reaprendizado do dispositivo após um processo de relaxação natural da memória, um sistema neuromórfico mais completo também deve apresentar a capacidade de reduzir ativamente seu estado condutivo, isto é, de promover um apagamento controlado da memória previamente escrita. No contexto de dispositivos sinápticos artificiais, esse processo pode ser associado à depressão sináptica induzida externamente.

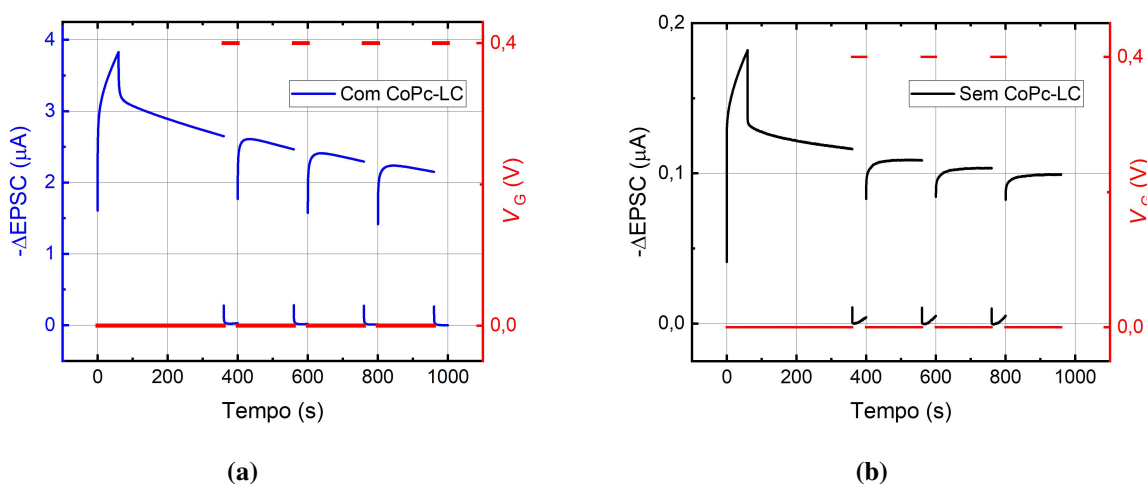
Essa funcionalidade foi investigada por meio de um protocolo cíclico de escrita e

apagamento, repetido por três vezes consecutivas. Cada ciclo consistiu nas seguintes etapas:

1. **Escrita:** aplicação de um pulso de luz por 60 s, elevando o dispositivo a um estado de maior condutância;
2. **Relaxamento:** intervalo de 300 s sem estímulo, permitindo a observação da retenção natural;
3. **Apagamento:** aplicação de pulsos positivos de tensão de porta, com  $V_G = 0,4$  V, seguida do retorno à condição de monitoramento em  $V_G = 0$  V.

A Fig. 46 apresenta a resposta dinâmica dos dispositivos a esse protocolo. Após o período de retenção, a aplicação dos pulsos positivos de porta provoca redução da corrente de dreno, evidenciando a possibilidade de modulação elétrica do estado previamente escrito. Entretanto, a eficiência desse apagamento não é a mesma para os dois casos analisados. No dispositivo com CoPc-LC, observa-se que os pulsos positivos de  $V_G$  reduzem a corrente, mas não a fazem retornar de forma pronunciada ao nível inicial, indicando que o processo de desdopagem ocorre de maneira apenas parcial. Já no dispositivo de controle, a redução da corrente é mais evidente, sugerindo resposta de apagamento mais eficiente.

**Figura 46 – Apagamento ativo da memória (LTD): (a) dispositivo com CoPc-LC; (b) dispositivo sem CoPc-LC.**



**Fonte: Do autor.**

Do ponto de vista físico, esse processo pode ser interpretado com base na reversibilidade da dopagem eletroquímica. Durante a etapa de escrita, a iluminação favorece a formação de um estado condutivo assistido pela dinâmica iônica do sistema. Quando se aplica um potencial positivo à porta, altera-se o equilíbrio eletroquímico do dispositivo, favorecendo a redução desse

estado condutivo. Em termos qualitativos, esse procedimento atua no sentido de promover a desdopagem do canal e, conseqüentemente, a diminuição da corrente de dreno.

Entretanto, os resultados experimentais indicam que esse efeito de apagamento é apenas parcial no dispositivo com CoPc-LC. Embora a arquitetura com cristal líquido tenha mostrado vantagens claras em termos de ganho de resposta e retenção de memória, ela também apresenta maior dificuldade de retornar ao estado inicial apenas pela aplicação dos pulsos positivos de porta. Assim, a plasticidade bidirecional do dispositivo é observada, mas com eficiência limitada no processo de apagamento, especialmente quando comparada ao controle.

Esse resultado é relevante porque mostra que a incorporação do CoPc-LC não apenas intensifica a escrita e a retenção, mas também altera a reversibilidade do processo. Em outras palavras, a maior persistência do estado condutivo, vantajosa para consolidação de memória, parece vir acompanhada de uma maior dificuldade de apagamento ativo. Esse compromisso entre retenção elevada e reversibilidade parcial deve ser considerado na avaliação do dispositivo para aplicações neuromórficas reconfiguráveis.

As evidências apresentadas ao longo deste capítulo mostram que a incorporação do cristal líquido de ftalocianina de cobalto modifica de maneira significativa a resposta do dispositivo. Em vez de representar apenas um aumento de corrente, essa adição influencia a forma como o sistema responde à luz, retém estados condutivos e reage a tentativas de apagamento elétrico.

De forma sintética, os resultados obtidos podem ser organizados em quatro aspectos principais:

1. **Resposta sensorial:** o dispositivo com CoPc-LC apresenta maior amplitude de fotoresposta e preserva modulação graduada com a irradiância incidente;
2. **Resposta temporal:** o dispositivo acompanha estímulos ópticos curtos, evidenciando operação dinâmica compatível com a escala temporal investigada;
3. **Persistência de memória:** o aumento da duração do estímulo favorece, no dispositivo com CoPc-LC, correntes finais mais elevadas e maior retenção, compatíveis com uma consolidação mais efetiva do estado condutivo;
4. **Reversibilidade parcial:** a aplicação de pulsos positivos de porta reduz a corrente de dreno, mas o apagamento no dispositivo com CoPc-LC ocorre de forma limitada, revelando um compromisso entre retenção elevada e desdopagem elétrica.

## 6 CONCLUSÕES

Este trabalho investigou os efeitos da incorporação da ftalocianina de cobalto líquido-cristalina (CoPc-LC) na blenda semicondutora P3HT:PCBM empregada em fototransistores orgânicos com porta eletrolítica. O objetivo principal foi avaliar a influência desse aditivo sobre o transporte de cargas, a resposta fotoelétrica e a formação de estados condutivos persistentes associados a funções neuromórficas.

Os resultados demonstraram que a incorporação de CoPc-LC modifica significativamente o desempenho do dispositivo, sendo a concentração de 50 mg/mL a que apresentou o melhor desempenho global. Concentrações superiores não produziram ganhos adicionais, indicando a existência de uma faixa ótima de incorporação do aditivo. As caracterizações elétricas realizadas no escuro revelaram aumento da razão ON/OFF, da transcondutância máxima e da mobilidade estimada, além de deslocamento da tensão limiar para valores mais positivos. Em conjunto, esses resultados indicam que a presença da CoPc-LC favorece a condução e a modulação do canal, possivelmente por promover uma organização mais favorável da blenda ativa.

As medidas ópticas mostraram que a CoPc-LC amplia a faixa espectral de absorção do sistema por meio de uma contribuição adicional na região do vermelho próximo. Sob iluminação, observou-se aumento da corrente de dreno e deslocamento das curvas de transferência, evidenciando que a luz atua tanto na geração de portadores quanto na modulação do estado eletroquímico do canal. O comportamento observado é compatível com um mecanismo de *photogating* assistido por íons, envolvendo o acoplamento entre fotogeração de cargas e redistribuição iônica promovida pelo eletrólito.

A resposta à irradiância manteve caráter analógico, permitindo a conversão de diferentes intensidades luminosas em diferentes níveis de corrente elétrica. Além disso, a presença da CoPc-LC resultou em correntes fotoinduzidas aproximadamente uma ordem de grandeza superiores às observadas para o dispositivo controle, evidenciando seu potencial para aplicações em sensoriamento optoeletrônico.

Nos experimentos relacionados à plasticidade sináptica artificial e à memória optoeletrônica, verificou-se que a incorporação de CoPc-LC favorece a resposta fotoinduzida e a formação de estados condutivos persistentes. O aditivo mostrou-se particularmente eficiente em escalas temporais curtas e intermediárias, aumentando a facilitação e o acúmulo de resposta. Nos

protocolos de memória, observou-se maior amplificação do estado condutivo após a estimulação luminosa e evidências de memória latente, demonstradas pela recuperação mais rápida da resposta durante os ensaios de reaprendizado. Embora a presença da CoPc-LC tenha reduzido a eficiência do apagamento elétrico, esse resultado evidencia um compromisso entre persistência da memória e reversibilidade do dispositivo.

De forma geral, os resultados obtidos confirmam parcialmente a hipótese central deste trabalho. A CoPc-LC atua não apenas como um componente adicional da camada ativa, mas como um aditivo funcional capaz de aumentar a condução elétrica, ampliar a resposta fotoelétrica e favorecer a manifestação de efeitos de memória. Esses resultados demonstram o potencial da combinação P3HT:PCBM:CoPc-LC para aplicações em sensores optoeletrônicos e dispositivos neuromórficos orgânicos baseados em estímulos luminosos.

Como perspectivas futuras, recomenda-se a realização de caracterizações morfológicas e estruturais, como AFM, DRX, GIWAXS e microscopia eletrônica, a fim de correlacionar diretamente a organização da blenda com o desempenho observado. Também são relevantes estudos de estabilidade operacional, otimização da composição do eletrólito e avaliação de diferentes concentrações de CoPc-LC e condições de processamento, visando ampliar a compreensão dos mecanismos envolvidos e aprimorar o desempenho da arquitetura proposta.

## REFERÊNCIAS

ADAM, D.; SCHUHMACHER, P.; SIMMERER, J.; HAUSSLING, L.; SIEMENSMEYER, K.; ETZBACH, K. H.; RINGSDORF, H.; HAARER, D. Fast photoconduction in the highly ordered columnar phase of a discotic liquid crystal. **Nature**, v. 371, p. 141, 1994.

ALMULLA, Latifah; DRUET, Victor; PETOUKHOFF, Christopher E.; SHAN, Wentao; ALSHEHRI, Nisreen; GRIGGS, Sophie; WANG, Yazhou; ALSUFYANI, Maryam; YUE, Wan; MCCULLOCH, Iain; LAQUAI, Frédéric; INAL, Sahika. N-type polymeric mixed conductors for all-in-one aqueous electrolyte gated photoelectrochemical transistors. **Mater. Horiz.**, The Royal Society of Chemistry, v. 11, p. 2937–2949, 2024. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/D4MH00267A>.

ANTOHE, S. Electrical and photoelectrical properties of the single-, and multi-layer organic photovoltaic cells. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 2, n. 5, p. 498–514, 2000.

APOSTOL, Petru; BENTALEB, Ahmed; RAJAOARIVELO, Mbolotiana; CLÉRAC, Rodolphe; BOCK, Harald. Regiospecific synthesis of tetrasubstituted phthalocyanines and their liquid crystalline order. **Dalton Transactions**, Royal Society of Chemistry, v. 44, p. 5569–5576, 2015.

BAEG, Kang-Jun; BINDA, Maddalena; NATALI, Dario; MARIO, Caironi; NOH, Yong-Young. Organic light detectors: photodiodes and phototransistors. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 25, n. 31, p. 4267–4295, 2013.

BÄSSLER, H. Charge transport in disordered organic photoconductors a monte carlo simulation study. **Physica Status Solidi (b)**, v. 175, n. 1, p. 15–56, 1993. Modelo clássico de desordem para transporte de carga.

BERNARDS, Daniel A.; MALLIARAS, George G. Steady-state and transient response of organic electrochemical transistors. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 17, p. 3538–3544, 2007.

BRABEC, Christoph J.; SARICIFTCI, N. Serdar; HUMMELEN, Jan C. Plastic solar cells. **Advanced Functional Materials**, v. 11, p. 15–26, 2001.

BRAUN, C. L. Electric field assisted dissociation of charge transfer states. **Journal of Chemical Physics**, v. 80, p. 4157, 1984.

BRÜTTING, Wolfgang (Ed.). **Physics of Organic Semiconductors**. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

BURGT, Yoeri van de; LUBBERMAN, Ewout; FULLER, Elliot J.; KEENE, Scott T.; FARIA, Grégorio C.; AGARWAL, Sapan; MARINELLA, Matthew J.; TALIN, A. Alec; SALLEO, Alberto. A non-volatile organic electrochemical device as a low-voltage artificial synapse for neuromorphic computing. **Nature Materials**, v. 16, n. 4, p. 414–418, 2017.

BUSHBY, R. J.; KAWATA, K. Liquid crystals that affected the world: Discotic liquid crystals. **Liquid Crystals**, v. 38, n. 11-12, p. 1415–1426, 2011.

CAMPANA, Alessandra; CRAMER, Tobias; SIMON, Daniel T; BERGGREN, Magnus; BISCARINI, Fabio. Electrocardiogram recording with conformable organic electrochemical transistors. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 26, n. 23, p. 3874–3878, 2014.

CHANDRASEKHAR, S. **Liquid Crystals**. 2nd. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1992.

CHEN, Ke; HU, Hang; SONG, Inho; GOBEZE, Habtom B.; LEE, Won-June; ABTAHI, Ashkan; SCHANZE, Kirk S.; MEI, Jianguo. Organic optoelectronic synapse based on photon-modulated electrochemical doping. **Nature Photonics**, Springer Nature, v. 17, p. 629–637, 2023.

CLARKE, Tracey M.; DURRANT, James R. Charge photogeneration in organic solar cells. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 6736–6767, 2010.

COLUCCI, Renan; BARBOSA, Henrique Frulani de Paula; GÜNTHER, Florian; CAVASSIN, Priscila; FARIA, Gregório Couto. Recent advances in modeling organic electrochemical transistors. **Flexible and Printed Electronics**, v. 5, n. 1, p. 013001, 2020.

COROPCEANU, Veaceslav; CORNIL, Jérôme; FILHO, Demetrio A. da Silva; OLIVIER, Yoann; SILBEY, Robert; BRÉDAS, Jean-Luc. Charge transport in organic semiconductors. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 4, p. 926–952, 2007. Review fundamental sobre mecanismos de transporte.

DEIBEL, Carsten; DYAKONOV, Vladimir. Role of the charge transfer state in organic donor–acceptor solar cells. **Reports on Progress in Physics**, v. 73, n. 9, p. 096401, 2010.

DRUET, V. *et al.* A single n-type semiconducting polymer-based photo-electrochemical transistor. **Nature Communications**, v. 14, p. 5481, 2023.

ECCHER, Juliana; ZAJACZKOWSKI, Wojciech; FARIA, Grazia C.; BOCK, Harald; SEGGERN, Heinz von; PISULA, Wojciech; BECHTOLD, Ivan H. Thermal evaporation versus spin-coating: Electrical performance in columnar liquid crystal oleds. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 29, p. 16374–16381, 2015.

ERB, Tobias; ZHOKHAVETS, Uladzimir; GOBSCH, Gerhard; RALEVA, S.; STÜHN, B.; SCHILINSKY, P.; WALDAUF, C.; BRABEC, Christoph J. Correlation between structural and optical properties of composite polymer/fullerene films for organic solar cells. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 15, n. 7, p. 1193–1199, 2005.

FACCHETTI, Antonio.  $\pi$ -conjugated polymers for organic electronics and photovoltaic cell applications. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 3, p. 733–758, 2011.

FRIEDLEIN, Justin T.; MCLEOD, Robert R.; RIVNAY, Jonathan. Device physics of organic electrochemical transistors. **Organic Electronics**, v. 63, p. 398–414, 2018.

GENNES, P. G. de. **The Physics of Liquid Crystals**. Oxford: Oxford University Press, 1974.

GKOUPIDENIS, Paschalis; SCHAEFER, Norman; GARLAN, Beatrice; MALLIARAS, George G. Neuromorphic functions in pedot:pss organic electrochemical transistors. **Advanced Materials**, v. 27, n. 44, p. 7176–7180, 2015.

GÉLINAS, Simon et al. Ultrafast long-range charge separation in organic semiconductor photovoltaic diodes. **Science**, v. 343, p. 512–516, 2014.

HUANG, Y.-C. *et al.* Study of the effect of annealing process on the performance of p3ht/pcbm solar cells. **Synthetic Metals**, v. 159, p. 1302–1308, 2009.

INAL, Sahika; RIVNAY, Jonathan; SUIU, Anda-Oana; MALLIARAS, George G.; MCCULLOCH, Iain. Conjugated polymers in bioelectronics. **Accounts of Chemical Research**, v. 51, n. 6, p. 1368–1376, 2018.

JØRGENSEN, Mikkel; NORRMAN, Kion; KREBS, Frederik C. Stability of polymer solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, p. 686–714, 2008.

JUNIOR, Hélio José Lucas. **Dependência da extração de parâmetros de transistores com porta eletrolítica com o tempo de varredura das medidas elétricas**. 2023. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2023.

KALTENBRUNNER, Martin; WHITE, Matthew S.; GŁOWACKI, Eric D.; SEKITANI, Tsuyoshi; SOMEYA, Takao; SARICIFTCI, N. Serdar; BAUER, Siegfried. Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility. **Nature Communications**, v. 3, p. 770, 2012.

KEARNS, David; CALVIN, Melvin. Photovoltaic effect and photoconductivity in laminated organic systems. **The Journal of Chemical Physics**, v. 29, n. 4, p. 950–951, 1958.

KUMAR, Manoj; KUMAR, Satish. Liquid crystals in photovoltaics: a new generation of organic photovoltaics. **Polymer Journal**, Nature Publishing Group, v. 49, n. 1, p. 85–111, 2017.

LASCHAT, S. *et al.* Discotic liquid crystals: from tailor-made synthesis to plastic electronics. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 26, p. 4832–4887, 2007.

LEE, Geonyeop; BAEK, Ji-Hwan; REN, Fan; PEARTON, Stephen J.; LEE, Gwan-Hyoung; KIM, Jihyun. Artificial neuron and synapse devices based on 2d materials. **Small**, v. 17, n. 20, p. 2100640, 2021. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sml.202100640>.

LI, G.; SHROTRIYA, V.; HUANG, J.; YAO, Y.; MORIARTY, T.; EMERY, K.; YANG, Y. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. **Nature Materials**, v. 4, p. 864–868, 2005.

LI, Gang et al. Solvent additive effect in polymer solar cells. **Nature Photonics**, v. 6, p. 153–161, 2012.

LI, Yang; HUANG, Wei; ZHAO, Dejiang; WANG, Lu; JIAO, Zhiqiang; HUANG, Qingyu; WANG, Peng; SUN, Mengna; YUAN, Guangcai. Recent progress in organic solar cells: A review on materials from acceptor to donor. **Molecules**, v. 27, n. 6, p. 1800, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules27061800>.

LU, D.; CHEN, H. Solid-state organic electrochemical transistors (oects) based on gel electrolytes for biosensors and bioelectronics. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 13, p. 136–157, 2025.

MA, Wanli; YANG, Cuiying; GONG, Xiong; LEE, Kwanghee; HEEGER, Alan J. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 15, n. 10, p. 1617–1622, 2005.

MELO, E. B.; ECCHER, J.; APOSTOL, P.; BOCK, H.; BECHTOLD, I. H. Characterization of liquid crystalline phthalocyanines for ofet applications. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 657, n. 1, p. 81–88, 2017.

MIKHENKO, Oleksandr V.; BLOM, Paul W. M.; NGUYEN, Thuc-Quyen. Exciton diffusion in organic semiconductors. **Energy Environmental Science**, v. 8, p. 1867–1888, 2015.

MILLER, A.; ABRAHAMMS, E. Impurity conduction at low concentrations. **Physical Review**, v. 120, n. 3, p. 745–755, 1960.

Nobel Prize Outreach. **The Nobel Prize in Chemistry 2000**. 2026. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/summary/>. Acesso em: 30 mar. 2026.

NUNZI, Jean-Michel. Organic photovoltaic materials and devices. **C. R. Physique**, v. 3, p. 523–542, 2002.

OHAYON, David; DRUET, Vincent; INAL, Sahika *et al.* A guide for the characterization of organic electrochemical transistors and channel materials. **Chemical Society Reviews**, v. 52, p. 1001–1020, 2023.

O'NEILL, Mary; KELLY, Stephen M. Ordered materials for organic electronics and photonics. **Advanced Materials**, v. 15, n. 14, p. 1135–1146, 2003. Review clássico sobre cristais líquidos e polímeros ordenados.

ONSAGER, Lars. Initial recombination of ions. **Physical Review**, v. 54, p. 554–557, 1938.

OSTROVERKHOVA, Oksana. Organic optoelectronic materials: Mechanisms and applications. **Chemical Reviews**, American Chemical Society, v. 116, n. 22, p. 13279–13412, 2016.

PADINGER, Franz; RITTBERGER, Roman S.; SARICIFTCI, Niyazi Serdar. Effects of post-production treatment on plastic solar cells. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 13, n. 1, p. 85–88, 2003.

PETRITSCH, K.; FRIEND, R.H.; LUX, A.; ROZENBERG, G.; MORATTI, S.C.; HOLMES, A.B. The role of the liquid crystalline phase in a layered donor/acceptor photovoltaic device. **Synthetic Metals**, v. 102, n. 1-3, p. 1754–1755, 1999.

PEUMANS, Peter; YAKIMOV, A; FORREST, Stephen R. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 93, n. 7, p. 3693–3723, 2003.

POPE, M.; SWENBERG, C. E. **Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers**. 2. ed. Oxford: Clarendon Press, 1999.

PROCTOR, Christopher M.; KUIK, Martijn; NGUYEN, Thuc-Quyen. Charge carrier recombination in organic solar cells. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 12, p. 1941–1960, 2013.

RAMÍREZ, Alan Eduardo Ávila; LAAN, David Pieter van der; SHAH, Mustafeez Bashir; WANG, Liwen; ZEGLIO, Erica; SAVVA, Achilleas. PEDOT:PSS—a key material for bioelectronics. **Advanced Science**, v. 13, n. 11, p. e13480, 2025.

RIVNAY, Jonathan; INAL, Sahika; SALLEO, Alberto; MALLIARAS, George G; VANDEWAL, Koen; FACCHETTI, Antonio. Organic electrochemical transistors. **Nature Reviews Materials**, Nature Publishing Group, v. 3, n. 2, p. 1–14, 2018.

RIVNAY, Jonathan; LELEUX, Pierre; FERRO, Marc; SESSOLO, Michele; WILLIAMSON, Adam; SYRGIANNIS, Dimitrios; BONGO, Matteo; MALLIARAS, George G. High-performance transistors for bioelectronics through tuning of channel thickness. **Science Advances**, American Association for the Advancement of Science, v. 1, n. 4, p. e1400251, 2015.

SARICIFTCI, N. S.; SMILOWITZ, L.; HEEGER, A. J.; WUDL, F. Photoinduced electron-transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 258, n. 5087, p. 1474–1476, 1992.

SCHARBER, M. C.; SARICIFTCI, N. S. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 12, p. 1929–1940, 2013.

SCHMIDT-MENDE, L.; FECHTENKÖTTER, A.; MÜLLEN, K.; MOONS, E.; FRIEND, R. H.; MACKENZIE, J. D. Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics. **Science**, v. 293, n. 5532, p. 1119–1122, 2001.

SCHWOERER, M.; WOLF, H. C. **Organic Molecular Solids**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

SERGEYEV, Sergey; PISULA, Wojciech; GEERTS, Yves. Cheminform abstract: Discotic liquid crystals: A new generation of organic semiconductors. **Chemical Society reviews**, v. 36, p. 1902–29, 02 2008.

SILVA, Gabriela Mariano da. **Transistor com porta eletrolítica aplicado como sensor de radiação ionizante**. 2025. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.

SIRRINGHAUS, Henning. 25th anniversary article: Organic field-effect transistors: The path beyond amorphous silicon. **Advanced Materials**, v. 26, n. 9, p. 1319–1335, 2014.

SOMEYA, Takao; BAO, Zhenan; MALLIARAS, George G. The rise of plastic bioelectronics. **Nature**, v. 540, n. 7633, p. 379–385, 2016.

SOUSA, Diego Fernando Silva; DOTTO, Marta Elisa Rosso; ECCHER, Juliana; BOCK, Harald; BECHTOLD, Ivan H. Blending with a phthalocyanine leads to improved p3ht donor layers for opvs. **Synthetic Metals**, v. 263, p. 116367, 2020.

SOUSA, Diego Fernando Silva; DOTTO, Marta Elisa Rosso; ECCHER, Juliana; BOCK, Harald; BECHTOLD, Ivan H. Blending with a phthalocyanine leads to improved p3ht donor layers for opvs. **Synthetic Metals**, Elsevier, v. 263, p. 116367, 2020.

STAVRINIDOU, Eleni; LELEUX, Pierre; RAJA, Vahid; KHODAGHOLY, Dion; RIVNAY, Jonathan; LINDAU, M; SANAUR, Sébastien; MALLIARAS, George G. Direct measurement of

ion mobility in a conducting polymer. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 25, n. 32, p. 4488–4493, 2013.

TANG, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. **Applied Physics Letters**, v. 48, p. 183–185, 1986.

TRESS, Wolfgang. **Organic Solar Cells: Theory, Experiment, and Device Simulation**. Cham: Springer, 2014. v. 208. (Springer Series in Materials Science, v. 208). ISBN 978-3-319-00679-7.

ULLBRICH, Carolin; BENDUHN, Johannes; SPOLTORE, Donato; VANDEWAL, Koen. Photovoltaic and electroluminescent processes in organic donor–acceptor solar cells. **Nature Materials**, v. 18, p. 459–466, 2019.

VANDEWAL, Koen. Interfacial charge transfer states in condensed phase systems. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 67, p. 113–133, 2016.

VANDEWAL, Koen; TVINGSTEDT, Kristofer; GADISA, Abay; INGANÄS, Olle; MANCA, Julien. On the origin of the open-circuit voltage of polymer–fullerene solar cells. **Nature Materials**, v. 13, p. 63–68, 2014.

WILLIAMS, Graham; WATTS, David C. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. **Transactions of the Faraday Society**, v. 66, p. 80–85, 1970.

WURZBACH, Iris; KIRRES, Jochen; KOSTIDOU, Antonia; KAPERNAUM, Nadia; LITTERSCHEIDT, Juri; HAENLE, Johannes Christian; GIESSELMANN, Frank; LASCHAT, Sabine. Charge-transporting discotic liquid crystals. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 3, p. 1192–1245, 2016. Publicado online em 2015, edição impressa em 2016.

WÖHRLE, Theo; WURZBACH, Iris; KIRRES, Johannes; KOSTIDOU, Annemarie; KAPERNAUM, Nelli; LITTERSCHEIDT, Juliane; HAENLE, Jan C.; STAFFELD, Patrick; BARO, Arno; GIESSELMANN, Frank; LASCHAT, Sabine. Discotic liquid crystals. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 3, p. 1139–1241, 2016.

YANG, Xiaoniu; LOOS, Joachim; VEENSTRA, Sjoerd C.; VERHEES, Wiljan J. H.; WIENK, Martijn M.; KROON, Jan M.; MICHELS, Matthias A. J.; JANSSEN, René A. J. Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 5, n. 4, p. 579–583, 2005.

YU, G.; GAO, J.; HUMMELEN, J. C.; WUDL, F.; HEEGER, A. J. Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 270, n. 5243, p. 1789–1791, 1995.

ZHANG, Rui; CHEN, Haiyang; WANG, Tonghui; KOBERA, Libor; HE, Lilin; HUANG, Yuting; DING, Junyuan; ZHANG, Ben; KHASBAATAR, Azzaya; NANAYAKKARA, Sadisha; ZHENG, Jialei; CHEN, Weijie; DIAO, Ying; ABBRENT, Sabina; BRUS, Jiri; COFFEY, Aidan H.; ZHU, Chenhui; LIU, Heng; LU, Xinhui; JIANG, Qing; COROPCEANU, Veaceslav; BRÉDAS, Jean-Luc; LI, Yongfang; LI, Yaowen; GAO, Feng. Equally high efficiencies of organic solar cells processed from different solvents reveal key factors for morphology control. **Nature Energy**, Springer Nature, v. 10, p. 124–134, 2025.

ZUCKER, Robert S; REGEHR, Wade G. Short-term synaptic plasticity. **Annual review of physiology**, Annual Reviews, v. 64, n. 1, p. 355–405, 2002.