#### UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

#### **BRUNO GABRIEL ALVES LEITE BORGES**



ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA E TRANSFERÊNCIA DE CARGA DE POLIMEROS DERIVADOS DO TIOFENO COM APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

**RIO DE JANEIRO** 

2015

#### **Bruno Gabriel Alves Leite Borges**

# ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA E TRANSFERÊNCIA DE CARGA DE POLIMEROS DERIVADOS DO TIOFENO COM APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Ciências: Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Luiza Rocco Duarte Pereira

Rio de Janeiro

2015

#### B732

Borges, Bruno Gabriel Alves Leite.

Estudo da estrutura eletrônica e transferência de carga de polímeros derivados do tiofeno com aplicação em dispositivos fotovoltaicos. / Bruno Gabriel Alves Leite Borges. – Rio de Janeiro: UFRJ/ IQ, 2015.

140 f.

Orientador: Maria Luiza Rocco Duarte Pereira.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2015.

1. Polímeros semicondutores. 2.Politiofeno. 3.XPS. 4. Método Core-Hole Clock. 5. Células fotovoltaicas orgânicas. I. Rocco, Maria Luiza. (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDD: 541.3

**Bruno Gabriel Alves Leite Borges** 

144

ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA E TRANSFERÊNCIA DE CARGA DE POLIMEROS DERIVADOS DO TIOFENO COM APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Ciências: Química.

Aprovada em 25/08/2015 por:

Ung Rocco

Presidente: Profa. Dra. Maria Luiza Rocco Duarte Pereira (IQ/UFRJ)

<u>Glama</u> <u>Soulart</u> <u>Silva</u> Profa. Dra. Glaura Goulart Silva (DQ/UFMG)

Prof. Dr. Benjamin Rache Salles (IF/UFRJ)

Prof. Dr. Emerson Schwingel Ribeiro (IQ/UFRJ) Prof. Dr. Pierre Mothé Esteves (IQ/UFRJ)

# DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho

À minha família

À Deus

#### AGRADECIMENTOS

Primeiramente, preciso agradecer a minha família, em especial à minha mãe, por sempre me apoiar e estar ao meu lado nos momentos bons e ruins. A Deus, por tudo que tem me propiciado, por ter me ajudado a tomar as decisões e por iluminar o meu caminho, por acalmar meu coração ansioso e por me permitir encerrar mais este ciclo de realizações.

Desejo agradecer de maneira especial à Profa. Dra. Maria Luiza Rocco, minha orientadora de Doutorado, pela orientação e pela sua dedicação incondicional e zelo à academia, aos seus orientados e ao laboratório. Com ela, aprendi muitos valores que não podem ser encontrados nos livros e artigos acadêmicos: Muito Obrigado!

À minha orientadora da Alemanha, Profa. Maria Benedetta Casu, por me aceitar e permitir que fizesse parte de seu grupo de trabalho em Tübingen por 4 meses, que consistiu em uma experiência pessoal e profissional incrível.

À todos os colegas de trabalho do LaQuiS, em especial à Amanda Garcez, Fábio Almeida e Yunier Basabe, pelas conversas descontraídas, orientações mútuas e discussões científicas e não-científicas. Aos alunos e ex-alunos de IC: Fernando, Bruna, Caio, Jocasta, Matheus e Vinicius.

À todos os ex-colegas de trabalho de LaQuiS: Francini Rodrigues, Ana Paula e a todos os outros que eu possa não ter citado aqui, mas que colaboraram igualmente com meu crescimento acadêmico e profissional.

À todos os alunos do grupo da Profa. Lucimara, em especial ao Cleber pela colaboração, pela disponibilidade, acessibilidade e receptibilidade. À Profa. Dra. Lucimara Stolz Roman pela

oportunidade de participar deste projeto de pesquisa cuja colaboração tem sido bem-sucedida há anos.

Aos colegas de trabalho de Tübingen, em especial à Caroline Arantes Silva pelo constante suporte, orientações e auxílio científico, ao Mathias Glaser pelo apoio com os assuntos burocráticos, linguísticos e instrumentais, à Malgorzata Polek pela simplicidade, positividade e alegria, tornando o dia mais leve, e ao Milutin, pelo suporte e pelas suas piadas diárias, que me divertiram ao longo dos meus 4 meses de estadia em Tübingen.

À PGQu pela oportunidade de cursar Doutorado em Química através de um curso CAPES nível 7, bem como por todos os auxílios, incluindo o financeiro para participar e apresentar o trabalho do grupo no evento internacional DIET14 (*Dynamics, Interactions & Electronic Transitions at Surfaces*), em Pacific Grove, CA, nos Estados Unidos. Lá, tive a honra de conhecer e apresentar os resultados do grupo para o Prof. Dr. D. Menzel. À CAPES pela concessão das bolsas de Doutorado e Doutorado sanduíche PROBRAL.

Ao LNLS e equipe pelo suporte técnico prestado durante a aquisição de dados nas linhas de luz SXS e PGM, bem como pelo auxílio para participação da RAU – Reunião Anual de Usuários do LNLS, nos anos de 2012 e 2013.



2012- LaQuiS, UFRJ, Brasil.



2014- Tübingen, Alemanha.

#### Resumo

BORGES, Bruno Gabriel Alves Leite. Estudo da Estrutura Eletrônica e Transferência de Carga de Polímeros Derivados do Tiofeno Com Aplicação em Dispositivos Fotovoltaicos. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2015.

Os polímeros derivados do tiofeno despontam como materiais de grande interesse tecnológico na área da eletrônica orgânica flexível, por suas propriedades optoeletrônicas, crômicas e eletroluminescentes. Estes materiais podem ser sintetizados através de inúmeras rotas químicas e eletroquímicas e suas propriedades podem ser modificadas pela adição de substituintes à cadeia polimérica. Na camada ativa de uma célula solar orgânica, estas substâncias atuam como semicondutores do tipo p. Entretanto, a comercialização de fotocélulas orgânicas ainda é limitada, devido à sua eficiência, que depende essencialmente de parâmetros como o método de preparação, deposição, morfologia, orientação e estrutura eletrônica dos filmes poliméricos. Neste trabalho, investigamos os polímeros: PT, PBT e PSiF-DBT. Os dois primeiros foram analisados por NEXAFS e RAS no LNLS, usando as linhas de luz SXS e PGM. Pela primeira vez, a dinâmica de transferência de carga em filmes de PT e PBT foram determinados pelo método CHC. Estes resultados indicaram que a transferência de carga foi mais eficiente para os filmes de PT.

Investigamos através da técnica de XPS e NEXAFS a influência do tratamento térmico em blendas de PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM. Os resultados confirmaram a estabilidade térmica e sugeriram uma separação de fases vertical na blenda. Os estudos de NEXAFS mostraram uma orientação paralela ao substrato para a unidade de DBT do copolímero PSiF-DBT, favorecida a  $100^{\circ}$ C. Também investigamos os efeitos na estrutura eletrônica do PSiF-DBT e PC<sub>71</sub>BM puros, preparados em duas condições distintas: No interior de uma câmara seca e no exterior, em contato com o oxigênio do ar, através de XPS. Os resultados sugeriram o aumento da oxidação em filmes de PC<sub>71</sub>BM e PSiF-DBT.

Palavras-chave: Polímeros semicondutores. Politiofeno. XPS. NEXAFS. Método Core-hole clock. Células fotovoltaicas orgânicas.

#### Abstract

BORGES, Bruno Gabriel Alves Leite. Estudo da Estrutura Eletrônica e Transferência de Carga de Polímeros Derivados do Tiofeno Com Aplicação em Dispositivos Fotovoltaicos. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

Thiophene-based polymers and copolymers emerge as interesting materials for plastic electronic devices due to its optoelectronic, chromic and electroluminescent properties. These materials are synthetized by chemical or electrochemical routes and it is possible to modify their properties by addition of side chains to the polymer/copolymer backbone. In the case of photovoltaics, these materials act as p-type semiconductors in the photoactive layer. However, the efficiency of these organic photovoltaic devices is still lower when compared to inorganic analogs and it is strongly influenced by preparation conditions, annealing, deposition methods, morphology, orientation and electronic structure of the polymeric films. In this work, we have studied the following polymers: PT (polythiophene), PBT (polybithiophene) and PSiF-DBT (Poly[2,7-(9,9-dioctyl-dibenzosilole)-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole]). PT, PBT and P3HT were analysed by XAS (X-ray Absorption Spectroscopy), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) and RAS (Resonant Auger Spectroscopy) at the Brazilian Synchrotron Laboratory (LNLS), using the Soft X-ray Spectroscopy (SXS) and Planar Grating Monochromator (PGM) beamlines. For the first time, the charge transfer dynamics on polythiophene (PT) and polybithiophene (PBT) films were determined using RAS through the Core-Hole Clock (CHC) method. These results indicate that the charge transfer is more efficient for PT films. In fact, PT bilayer photovoltaic cells presented higher FF and J<sub>SC</sub> when compared to PBT films prepared under the same conditions. We have also studied the influence of annealing process on the electronic structure and molecular orientation of PSiF-DBT:PC71BM blends by XPS and NEXAFS in Universität Tübingen. The XPS results confirm the PSiF-DBT thermal stability and suggest a vertical phase separation of the blend. NEXAFS results show preferred lying-down orientation for benzothiadazole unit of the PSiF-DBT copolymer, favored at 100°C. We have also investigated the effects on the electronic structure of neat PSiF-DBT and PC<sub>71</sub>BM films prepared under air and nitrogen-filled atmosphere by XPS. These results suggest a surface oxidation enhancement of the PC<sub>71</sub>BM films.

Keywords: Semiconducting polymers. XPS. NEXAFS. Core-hole clock method. Organic photovoltaic cells.

## SUMÁRIO

1. In	troduç	ão		1
	1.1.	Co	nsiderações gerais, estado da arte e motivação	1
	1.1	.1.	Energia	1
	1.1	.2.	Células fotovoltaicas e polímeros semicondutores: Motivação e estado da	do da arte4
	1.2.	Ob	jetivos	9
2. Re	evisão I	Bibli	ográfica	13
	2.1.	Dis	positivos fotovoltaicos orgânicos	13
	2.1	.1.	Descrição, funcionamento e eficiência	13
	2.1	.2.	Parâmetros para caracterização de dispositivos fotovoltaicos	22
	2.2.	Pol	ímeros semicondutores	26
	2.2	2.1.	Propriedades condutoras	26
	2.2.2	. Pol	itiofenos e copolímeros contendo Tiofeno	
	2.2	2.2.1.	Politiofenos: Propriedades gerais e síntese	
	2.2	2.2.2.	Copolímeros do tipo doador-aceitador alternado contendo tiofeno	
3. Fu	Indam	entos	Teóricos	37
	3.1.	Luz	z Síncrotron	
	3.2.	Esp	pectroscopia de fotoelétrons	40
	3.2	2.1.	Considerações Gerais	40
	3.2	2.2.	Instrumentação	41
	3.2	2.3.	Informações típicas de um espectro de PES	44
	3.3.	Esp	pectroscopia de elétrons Auger (AES)	47
	3.4.	Mé	todo Core-Hole Clock (CHC)	50
	3.5.	Esp	pectroscopia de fotoabsorção (NEXAFS)	55
4. Ex	perim	ental		60
	4.1.	An	nostra de PT em meio orgânico (acetonitrila)	60

	4.2.	Filmes de PT e PBT depositados em BFEE	52
	4.3.	Amostras puras e blendas de PSiF-DBT e PC <sub>71</sub> BM6	53
5. Re:	sultado	os e Discussão	
	5.1.	Amostra de PT eletrodepositada em meio orgânico	58
	5.2.	Avaliação dos filmes de PT e PBT, eletrodepositados em BFEE	6
	5.3.	Amostras de PSiF-DBT e PC <sub>71</sub> BM	34
	5.3.	1. Investigação do tratamento térmico em blendas de PSiF-DBT:PC <sub>71</sub> BM	34
	5.3.	2. Investigação espectroscópica dos filmes de PSiF-DBT e PC <sub>71</sub> BM puros9	97
6. Co	nclusõ	es e Perspectivas Futuras	
	6.1.	Conclusões10	)4
	6.2.	Perspectivas futuras10	)6
Refer	·ências	bibliográficas	

#### LISTA DE ABREVIATURAS

**AES:** Espectroscopia Auger (*Auger Electron Spectroscopy*)

AM: Massa de Ar (unidade de medida. Do inglês: Air Mass)

BC: Banda de Condução

BFEE: Trifluoreto de boro-dietiléter

BM: Bomba mecânica

**BT:** Benzotiadiazol

BV: Banda de Valência

CHC: Core-Hole Clock (método)

**DBT ou DTBT:** 4,7-ditienil-2,1,3-benzotiadiazol

EI: Energia de ionização

ESCA: Espectroscopia de fotoelétrons (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

FF: Fator de Preenchimento (Fill Factor)

FWHM: Largura à meia altura (Full Width at a Half Maximum)

HOMO: Orbital molecular ocupado de maior energia (Highest Ocuppied Molecular Orbital)

IMFP: Caminho livre médio inelástico (Inelastic Mean Free Path)

**IPCE:** Eficiência quântica externa (*Incident Photon to Converted Electron*)

**ITO:** Óxido de Estanho dopado com índio (*Indium Tin Oxide*)

Jsc: Densidade de corrente de curto circuito (Short-Circuit Current)

LNLS: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

LUMO: Orbital molecular não-ocupado de menor energia (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

**NEXAFS:** Espectroscopia de fotoabsorção de raios-X (*Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure*)

P3HT: Poli(3-hexiltiofeno)

**PBT:** Poli(bitiofeno)

PC<sub>61</sub>BM: [6,6]-fenil-C<sub>61</sub>-butirato de metila (nome comercial)

PC71BM: [6,6]fenil-C71-butirato de metila (nome comercial)

PCE: Eficiência de Conversão de Potência (Power Conversion Efficiency)

**PEDOT:PSS:** copoli[(3,4-etilenodioxi)tiofeno](estirenossulfonato)

**PES:** Espectroscopia de fotoelétrons (*Photoelectron Spectroscopy*)

**PGM:** *Planar Grating Monochromator* (nome da linha de luz para ultra-violeta e raios-X moles disponível no LNLS)

PI: Potencial de ionização

**PSiF-DBT**: Poli[2,1,3-benzotiadiazolo-4,7-diil-2,5-tiofenodiil(9,9-dioctil-9H-9-silafluoren-2,7-diil)-2,5-tiofenodila]

PT: Poli(tiofeno)

**RAS:** Espectroscopia Auger Ressonante (*Raman Auger Spectroscopy*)

Rrms: Resistência

SiF: 9H-9-silafluoreno

SXS: Soft X-rays Spectroscopy beamline (linha de luz para raios-X moles disponível no LNLS)

**TEY:** Rendimento total de elétrons (modo de detecção indireto para análises de fotoabsorção de fótons de raios-X. Do inglês: *Total Electron Yield*).

TM: Bomba turbomolecular

TSP: Bomba sublimadora de titânio

UHV: Ultra Alto Vácuo (do inglês: Ultra High Vacuum)

UPS: Espectroscopia de fotoelétrons no ultravioleta (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)

Voc: Tensão de circuito aberto (Open Circuit Voltage)

**XPS:** Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (X-rays Photoelectron Spectroscopy)

### LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estimativa do consumo energético mundial (desde 2003 até 2013), em Toneladas	s de
equivalente de petróleo (Toe), de gás natural, carvão, petróleo e de energias renováveis	_ 2
Figura 2 - Estimativa do consumo energético brasileiro anual.	_ 3
Figura 3 - Irradiância solar global média anual e diária	_ 4
Figura 4 - O avanço no estado da arte da tecnologia fotovoltaica, contendo as melho	ores
eficiências encontradas para cada grupo de dispositivos estudados ao longo dos anos, de	sde
meados da década de 70 até o mês de junho de 2015.	_ 7
Figura 5 – Fórmula estrutural dos polímeros (a) PT (b) PBT (c) PSiF-DBT e do derivado	) de
fulereno (d) PC <sub>71</sub> BM	10
Figura 6 - Representação de seções transversais de células fotovoltaicas orgânicas (a) do t	tipo
bicamada e (b) do tipo heterojunção de volume.	14
Figura 7 - Etapas de funcionamento de um dispositivo fotovoltaico orgânico, representadas	s de
um ponto de vista cinético e por um diagrama de energia simplificado.	14
Figura 8 – Fórmula estrutural do polímero PEDOT:PSS	18
Figura 9 - Representação das curvas características J x V típicas para uma fotocélula	23
Figura 11 – Ilustração esquemática de um pólaron positivo (a) e um bipólaron positivo (b)	em
uma cadeia de politiofeno	_ 29
Figura 12 - Três representações distintas para a estrutura química da molécula de tiofeno.	30
Figura 13 - Possíveis acoplamentos regioquímicos de 3-alquiltiofenos.	31

Figura 14 - Fórmula química estrutural de (a)fluorenos, (b) silafluorenos (SiF), (c) BT,	(d)
DBT ou DTBT	_ 35
Figura 15 - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado no campus do CNP	ΈM
(Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais), em Campinas, SP	_ 40
Figura 16 - Instrumentação básica para PES	_ 42
Figura 17 - Esquema de um analisador de elétrons do tipo hemisférico acoplado a um dete	ctor
do tipo channeltron	_ 44
Figura 18 - Espectro típico de XPS de um sólido.	_ 45
Figura 19 - Curva universal de profundidade de escape do elétron em função de sua ene	rgia
cinética	_ 47
Figura 20 - Rendimentos de elétrons Auger e de fluorescência de raios-X	_ 48
Figura 21 - Princípio do método CHC.	_ 52
Figura 22 – Representação esquemática de um espectro NEXAFS e a energia potencial	dos
estados eletrônicos ocupados e não-ocupados na borda K de uma molécula diatômica	_ 57
Figura 23 - Representação da dependência angular em espectroscopia NEXAFS para o cas	o de
uma molécula diatômica	_ 58
Figura 24 - Foto do: (a) porta-amostras contendo os filmes finos das blendas de PSiF-DE	3T e
$PC_{71}BM$ , depositados em substrato de vidro de aproximadamente 1 cm <sup>2</sup> . (b) sist	ema
experimental (equipamento comercial de XPS modelo SPECS XR 50) para aquisição de da	idos
disponível na Universidade de Tübingen, Alemanha	_66
Figura 25 - Espectro de fotoabsorção (XAS) do PT	_ 69
Figura 26 – Espectros RAS de S KL <sub>2,3</sub> L <sub>2,3</sub> para o filme de PT eletrodepositado em n	neio
orgânico (em acetonitrila).	_ 70

Figura 27 - Energias cinéticas das diferentes contribuições dos elétrons Auger S KL <sub>2,3</sub> L <sub>2</sub> ,	3 em
função da energia do fóton	_ 73
Figura 28 - Tempos de transferência de carga em função da energia do fóton.	_ 74
Figura 29 – Espectro XPS do filme de politiofeno (PT) eletrodepositado em meio eletrol	ítico
orgânico (acetonitrila).	_ 76
Figura 30 – Topografia do filme de PT (a) e PBT (b) preparados com BFEE. O sina	ıl de
contraste de superfície está representado no topo e de fase, na parte inferior	_ 77
Figura 31 – Espectro NEXAFS na borda K do Enxofre para os filmes de PT (esquerda) e	PBT
(direita), eletrodepositados em ITO através da rota com BFEE.	_ 78
Figura 32 – Espectro RAS S KL <sub>2,3</sub> L <sub>2,3</sub> em função da energia do fóton incidente para os fi	lmes
de PT e PBT	_ 81
Figura 33 – Tempo de transferência de carga em função da energia do fóton calculado pa	ra os
filmes de PT e PBT eletrodepositados em BFEE. Os resultados foram ajustados para	um
comportamento exponencial, mostrado em azul (para o PBT) e vermelho (para o PT).	_ 82
Figura 34 - Espectro XPS para PT eletrodepositado usando BFEE como eletrólito.	_ 84
Figura 35 – Espectro XPS survey das blendas de PSiF-DBT:PC71BM e de seus compone	entes
puros	_ 85
Figura 36 – Foto das amostras de PSiF-DBT e PC <sub>71</sub> BM puro	_ 86
Figura 37 - Espectro de XPS de N1s para PSiF-DBT puro e suas respectivas ble	ndas
(PSiF:PC <sub>71</sub> BM-20, PSiF:PC <sub>71</sub> BM-100 e PSiF:PC <sub>71</sub> BM-200)	_ 90
Figura 38 - Espectro XPS de C1s para as blendas (PSiF:PC71BM-20, PSiF:PC71BM-1	00 e
PSiF:PC <sub>71</sub> BM-200) e para seus componentes puros, respectivamente.	92

Figura 39 - Espectro XPS na borda S2p, acompanhado pelas respectivas curvas ajustadas				
através de um tratamento posterior de desconvolução, para as blendas de PSiF:PC71BM-20 (as				
cast), PSiF:PC <sub>71</sub> BM-100 (100 <sup>o</sup> C) e PSiF:PC <sub>71</sub> BM-200 (200 <sup>o</sup> C) 93				
Figura 40 – NEXAFS na borda 1s do Nitrogênio com dependência angular para as blendas				
PSiF-DBT:PC <sub>71</sub> BM (PSiF:PC <sub>71</sub> BM-20, PSiF:PC <sub>71</sub> BM-100 e PSiF:PC <sub>71</sub> BM-200)94				
Figura 41 – Relação entre os resultados teóricos e o espectro de NEXAFS na borda do N 1s				
para o PSiF-DBT:PC <sub>71</sub> BM95				
Figura 42 – Principais orbitais moleculares que contribuem para a descrição CSID dos cinco				
estados das transições mais intensas. Estes estados estão em ordem crescente de energia da				
transição e correspondem aos orbitais mais prováveis para receber o elétron excitado de camada				
interna96				
Figura 43 - Espectro de XPS survey das amostras de PSiF-DBT e PC <sub>71</sub> BM puras98				
Figura 44 - Espectro XPS de C 1s para os filmes de PC <sub>71</sub> BM. 100				
Figura 45 – (A) Espectros XPS de O 1s para os filmes de PSiF-DBT depositados em solução				
em atmosfera controlada (glovebox, em amarelo) e em atmosfera não-controlada (em contato				
com o ar, em azul)101				
Figura 46 – Espectros XPS na região do O 1s para as amostras de PC71BM, preparadas em				
glovebox (à esquerda) e em contato com o oxigênio do ar (à direita). Os resultados de um				
procedimento de desconvolução também são apresentados 103				

## **Capítulo 1**

# INTRODUÇÃO

Neste capítulo, será apresentada uma breve introdução e uma revisão bibliográfica acerca da energia e sua relação com os dispositivos fotovoltaicos, dos materiais orgânicos conjugados (em especial, os que são objeto de pesquisa desta tese: os derivados do politiofeno) e dos dispositivos fotovoltaicos: importância, potencialidades, diferentes arquiteturas, funcionamento, métodos gerais de preparação de filmes e de caracterização.

#### 1.1. Considerações gerais, estado da arte e motivação

#### 1.1.1. Energia

O conhecimento do homem acerca dos processos de troca de energia e, principalmente, de seu armazenamento permitiram seu desenvolvimento econômico e social com uma melhora brusca na qualidade de vida. A eletricidade (energia elétrica) é uma das principais fontes energéticas utilizadas no mundo para armazenamento e geração de luz, calor e força. Esta energia é produzida através de matrizes como os combustíveis fósseis (petróleo, carvão, gás natural), os recursos hídricos, a biomassa e o urânio (fonte nuclear).

O desenvolvimento econômico de um país depende fortemente de seu consumo energético. Os equipamentos industriais, dispositivos e aparatos eletrônicos, veículos de transporte, entre outros são alguns dos exemplos de sistemas desenvolvidos pelo homem que necessitam de energia para funcionamento. O rápido avanço tecnológico das últimas décadas contribuiu para o aumento desta demanda. As Figuras 1 e 2 mostram, respectivamente, a estimativa de consumo energético mundial e brasileiro desde 2003 a 2013, em toneladas equivalentes de petróleo (Toe), de acordo com dados apresentados pela *BP Statistical Review of World Energy* [1]. É inegável que grande parte do consumo energético tanto brasileiro quanto mundial ainda é dependente de fontes não-renováveis, mesmo com uma tendência de aumento das fontes renováveis, que continuam representando uma parcela ínfima do total de energia consumida.



**Figura 1** - Estimativa do consumo energético mundial (desde 2003 até 2013), em Toneladas de equivalente de petróleo (Toe), de gás natural, carvão, petróleo e de energias renováveis. 1 Toe equivale a aproximadamente 42 GJ. Dados obtidos de **[1]**.



Figura 2 - Estimativa do consumo energético brasileiro anual (desde 2003 até 2013), em Toneladas de equivalente de petróleo (Toe). Dados obtidos de [1].

As fontes não-renováveis de energia estão fadadas ao esgotamento rápido, pois a cinética de produção de suas reservas é lenta, da ordem de milhões de anos. Este fato, aliado aos efeitos negativos provocados pela queima de combustíveis fósseis como o efeito estufa, o aquecimento global e a poluição, são pontos de partida para o desenvolvimento de tecnologias renováveis que promovam a sustentabilidade energética e ambiental, com maior aproveitamento de recursos naturais como a energia solar.

O Sol, nossa estrela, é uma fonte natural, limpa, contínua e abundante de luz e calor do nosso planeta. Parte desta energia é estocada e utilizada pelos seres vivos para sobrevivência de maneira direta através da fotossíntese e indireta pela ingestão de alimentos. Uma hora de irradiação solar, se totalmente convertida em eletricidade, poderia suprir toda a demanda energética mundial por um ano [2]. Em apenas 3 semanas, estima-se que o Sol emita a mesma energia contida em toda a reserva fóssil remanescente no mundo [3]. O desenvolvimento de pesquisas em tecnologia para o melhor aproveitamento desta fonte energética é, portanto, bastante promissor.

A Figura 3 mostra um mapa da média da irradiância solar global anual e diária. As áreas amarelas e vermelhas do mapa são regiões de elevada incidência solar. Nota-se pelo mapa que o Brasil é um dos países com maior média de irradiância do sol, tornando a tecnologia solar ainda mais interessante. Recentemente, o país enfrenta uma crise hídrica e as células fotovoltaicas podem, no futuro, ser importantes fontes de energia para o país.



Figura 3 - Irradiância solar global média anual e diária. Mapa adaptado de [4].

# 1.1.2. Células fotovoltaicas e polímeros semicondutores: Motivação e estado da arte

As células fotovoltaicas convertem a energia luminosa em energia elétrica. Células solares baseadas em silício cristalino dominam o mercado. Em 2008, estimou-se que estas células representavam cerca de 90% da produção de dispositivos fotovoltaicos, cuja tecnologia

encontra-se avançada, atingindo valores de eficiência acima de 20% [5]. Ainda sim, a fração de fotovoltaicos na geração de energia mundial é muito baixa. Para ser viável para comercialização e produção em larga escala, o desempenho e os custos por energia produzida devem ser considerados.

O silício cristalino tem uma absorção favorável da radiação solar e tem um *gap* de 1,1 eV. Dispositivos fotovoltaicos fabricados com base neste material costumam ter um custo elevado, pois sua fabricação envolve etapas de crescimento, polimento e corte de placas de silício e temperaturas elevadas. Estima-se que o custo desta energia alcance o valor médio entre US\$10 e US\$20 por KWh, cerca de pelo menos o dobro de outras fontes como as hidrelétricas e o carvão [6,7].

Em meio a estas dificuldades, os polímeros condutores surgem como uma alternativa para a indústria fotovoltaica. A descoberta da condutividade destes materiais quando dopados eletroquimicamente aumentou consideravelmente sua importância e aplicações [8] e rendeu o prêmio Nobel de Química do ano 2000 a Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa.

Quando comparado aos dispositivos inorgânicos, os polímeros semicondutores possuem algumas características que os tornam interessantes para aplicação em camada ativa de dispositivos opto-eletrônicos, e especialmente fotovoltaicos. Em geral, são mais baratos e abundantes, com possibilidade de desenvolvimento de dispositivos com maior resistência ao impacto, flexibilidade mecânica e transparência óptica, que são parâmetros difíceis de atingir com o silício [5]. Os custos de produção dos dispositivos orgânicos podem ainda ser reduzidos pela adição de substituintes que permitam a deposição de filmes em solução, por exemplo. Alguns dos fatores que tornam estes materiais atraentes para a indústria fotovoltaica são:

- 1. Permitem a construção de dispositivos mais leves e flexíveis.
- Fornecem a possibilidade de integração com outros produtos, tornando possível, por exemplo, a adaptação de um dispositivo fotovoltaico ao design de telhados, carros e a aplicação em itens de vestuário.
- Custos menores quando comparadas às tecnologias convencionais baseadas em materiais inorgânicos.
- 4. Redução do impacto ambiental.

O avanço no estado da arte de dispositivos fotovoltaicos, desde a década de 70 até os dias atuais, está representado pelo gráfico da Figura 4, em inglês, retirado do site do laboratório americano NREL (*National Renewable Energy Laboratory*). Embora tenha aumentado muito nas últimas décadas, a eficiência de dispositivos fotovoltaicos orgânicos ainda é muito baixa quando comparada às outras tecnologias disponíveis, baseadas em semicondutores inorgânicos [9]. Pela Figura, nota-se que células de multijunção de GaAs podem chegar a 46% de eficiência, enquanto que a melhor célula fotovoltaica orgânica rende cerca de apenas <sup>1</sup>/<sub>4</sub> deste valor.

Este rendimento inferior está fortemente atrelado a uma série de parâmetros como a morfologia, orientação, estrutura eletrônica e molecular do filme orgânico, bem como o tipo de síntese, solventes utilizados, método de deposição, tratamento térmico adicional, entre outros [10]. A estabilidade e durabilidade destes materiais também é uma questão muito importante. Até 2013, embora com muito avanço neste sentido, uma produção completa em larga escala para estes sistemas ainda não havia sido desenvolvida [11]. Atualmente, estamos muito próximos disso. Recentemente, um parque solar inteiramente baseado em polímeros fotovoltaicos foi construído [12].



**Figura 4** - O avanço no estado da arte da tecnologia fotovoltaica, contendo as melhores eficiências encontradas para cada grupo de dispositivos estudados ao longo dos anos, desde meados da década de 70 até o mês de junho de 2015. Fonte: NREL, USA [13].

Os polímeros e copolímeros baseados em tiofeno são fortes candidatos a materiais para aplicação em células solares baseadas em semicondutores orgânicos, principalmente por suas propriedades optoeletrônicas, estabilidade térmica e redox, estando entre os materiais mais estudados na literatura para este fim [14].

Existem outros ramos de pesquisa envolvendo células solares, tanto para materiais inorgânicos quanto orgânicos. Entre as células solares orgânicas alternativas estudadas na literatura, estão as chamadas células híbridas sensibilizadas por corantes (*dye-sensitized solar cells* – DSSCs), que têm demonstrado altas eficiências, com desempenho de 12% [15]. Devido a sua arquitetura, estas células possuem uma coleta de carga eficiente pela redução da recombinação de éxcitons (maiores detalhes sobre estes processos podem ser encontrados no Capítulo 2, seção 2.1). Todavia, utilizam materiais considerados perigosos à saúde, consistindo em uma clara desvantagem.

Ao mesmo tempo, muitas tecnologias de produção de células fotovoltaicas de filme fino com materiais inorgânicos vêm sendo exploradas. Entre elas, há aquelas baseadas no silício amorfo (a-Si), Cobre Índio e Gálio (CIGS), Telureto de Cádmio (CdTe, que pode ser produzida por eletrodeposição [16]), e sulfeto de zinco cobre e estanho (*Cupper Zinc Tin Sulfide* - CZTS). Estas tecnologias permitem o uso de uma menor quantidade de material, apesar da camada ativa ainda ser mais espessa que a de células baseadas em semicondutores orgânicos. Entretanto, a disponibilidade de metais raros (como o Telúrio) e a toxicidade de materiais como Cádmio são algumas das desvantagens desta linha de pesquisa.

O estudo da estrutura eletrônica ocupada e não-ocupada de materiais orgânicos é de grande relevância na compreensão das propriedades de materiais semicondutores, assim como

a morfologia e a orientação do filme, pois interferem no processo de transferência de carga e na eficiência final do dispositivo. Estas informações podem ser obtidas a partir de técnicas espectroscópicas (baseadas na interação de fótons e elétrons com a matéria) como: Espectroscopia de fotoelétrons (valência e camada interna), de fotoabsorção (NEXAFS – *Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure*) e Auger. O foco desta tese está na aplicação destas técnicas em sistemas contendo materiais relevantes para células solares de semicondutores orgânicos, mais especificamente polímeros e copolímeros contendo o anel tiofênico em sua estrutura, consistindo, portanto em um trabalho de ciência de base.

#### 1.2. Objetivos

Nesta tese, avaliamos filmes finos de materiais poliméricos derivados do tiofeno através de técnicas espectroscópicas de superfície, empregando fótons de raios-X. A figura 5 apresenta as estruturas químicas dos polímeros estudados e dos derivados de fulereno mencionados.



**Figura 5** – Fórmula estrutural dos polímeros (a) PT (b) PBT (c) PSiF-DBT e do derivado de fulereno (d) PC<sub>71</sub>BM.

As amostras estudadas foram:

- a) Filmes de PT, preparados a partir de duas rotas eletroquímicas de síntese distintas: A primeira delas em meio eletrolítico orgânico (acetonitrila) utilizando Me<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> como eletrólito suporte. A segunda metodologia empregou BFEE, o que dispensa o uso de eletrólito suporte.
- b) Filmes de PBT, preparado a partir da rota eletroquímica de síntese com o emprego de BFEE (mesma rota do segundo conjunto de filmes de PT).

- c) Blendas de PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM, preparados através de *spin-coating*, para investigação do efeito do tratamento térmico (*annealing*) por XPS e NEXAFS.
- d) Filmes de PSiF-DBT e PC71BM puros, preparados através de *drop-casting* em substrato de Indio, para avaliação por XPS em duas condições distintas: Em atmosfera ambiente e em atmosfera controlada com a utilização de uma câmara seca (*glovebox*).

A estrutura eletrônica (ocupada e não ocupada) e a orientação molecular dos filmes foram estudadas através da espectroscopia de fotoelétrons (XPS e UPS) e de fotoabsorção (NEXAFS).

A avaliação da dinâmica de transferência de carga na escala de femtosegundo também foi realizada para filmes de PT e PBT através da espectroscopia de elétrons Auger no regime Ressonante (RAS), pelo emprego do método *Core-Hole Clock* (CHC). Estas informações são relevantes para uma melhor compreensão das propriedades a nível molecular e eletrônico destes materiais, contribuindo para a elaboração e desenvolvimento futuro de dispositivos orgânicos mais eficientes, como fotocélulas baseadas em polímeros semicondutores.

Informações adicionais sobre os polímeros, bem como a metodologia experimental e instrumentação serão detalhadas nos próximos capítulos desta tese.

No capítulo 2, faremos uma breve revisão bibliográfica acerca dos princípios de funcionamento, métodos de caracterização e eficiência de dispositivos fotovoltaicos, bem como sobre polímeros semicondutores orgânicos, em especial os derivados do politiofeno e do copolímero PSiF-DBT.

No capítulo 3, serão apresentados os fundamentos teóricos que cerceiam as técnicas de análise físico-químicas e os métodos de deposição de filmes poliméricos utilizados nesta tese.

Destacaremos também o método *Core-Hole Clock*, importante ferramenta para estimar o tempo de transferência de carga, fundamental no estudo deste e de outros materiais semicondutores.

Por fim, as condições experimentais, seus resultados e conclusões serão apresentadasnos capítulos 4, 5 e 6 desta tese de Doutorado, respectivamente.

# Capítulo 2

# **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### 2.1. Dispositivos fotovoltaicos orgânicos

#### 2.1.1. Descrição, funcionamento e eficiência.

Os dispositivos fotovoltaicos são diodos semicondutores que convertem a radiação luminosa em corrente elétrica. As células fotovoltaicas orgânicas costumam ser produzidas em camadas, como um "sanduíche". A Figura 6 representa os componentes de duas arquiteturas típicas de células fotovoltaicas orgânicas. O substrato/anodo, que deve ser transparente para permitir a passagem da radiação luminosa, é constituído por vidro ou plástico coberto por uma fina camada de óxido condutor transparente, geralmente óxido de estanho dopado com índio (ITO). Como catodo, metais de baixa função trabalho são empregados, normalmente alumínio. A camada fotoativa é constituída por materiais doadores (polímeros semicondutores do tipo p, que produzirão o éxciton em contato com a radiação luminosa) e aceitadores de elétrons (como fulereno e seus derivados), podendo estar dispostos em arquitetura bicamada (Figura 6a) ou heterojunção de volume (Figura 6b).



**Figura 6** - Representação de seções transversais de células fotovoltaicas orgânicas (a) do tipo bicamada e (b) do tipo heterojunção de volume. Adaptado de [17].

A Figura 7 ilustra as etapas envolvidas na produção da fotocorrente por células solares orgânicas, com a produção do éxciton ocorrendo no material polimérico doador. Embora a figura mencionada represente heterojunções de volume, as etapas necessárias serão as mesmas para dispositivos de arquitetura em bicamada.



**Figura 7** - Etapas de funcionamento de um dispositivo fotovoltaico orgânico, representadas de um ponto de vista cinético (esquerda) e por um diagrama de energia simplificado (direita). As etapas são: (i) Produção de éxcitons pela absorção de fótons, (ii) difusão do éxciton até a interface doadora-aceitadora, (iii) dissociação do éxciton por transferência eletrônica para a

molécula aceitadora, (iv) separação de cargas, (v) transporte de cargas por efeitos de *hopping* entre estados localizados, (vi) coleta de carga pelos eletrodos e geração da fotocorrente. Adaptado de [18].

As etapas são descritas a seguir:

#### i. Produção de éxcitons pela absorção de fótons:

Primeiramente, os fótons devem ser absorvidos pelo dispositivo. Este fenômeno depende essencialmente de dois fatores: do poder de reflexão de cada componente do dispositivo, que pode reduzir a quantidade de energia luminosa que chega à camada fotoativa, e do *gap* (E<sub>LUMO</sub>-E<sub>HOMO</sub>) do material absorvente [19].

É importante ainda que esta absorção de fótons produza entidades denominadas éxcitons (pares elétron-buraco), que se mantém coesos por uma atração coulombiana forte. Quanto maior a espessura do filme polimérico na camada fotoativa, maior será a absorção de fótons e consequente geração de éxcitons.

#### ii. Difusão de éxcitons

Para que haja conversão de energia luminosa em energia elétrica pelo dispositivo, o éxciton precisa chegar à interface para dissociar-se. É necessário, portanto, que este éxciton percorra uma determinada distância arbitrária D em um intervalo de tempo menor que o seu tempo de vida, antes de se recombinar. Todavia, sabe-se que a mobilidade de éxcitons em polímeros é baixa [18]. Além disso, o tempo de vida destas espécies é da ordem de nanosegundos, com uma rota de decaimento subsequente por fotoluminescência.

O transporte de éxcitons ocorre principalmente por difusão, não sofrendo influência pela presença de campos elétricos internos, uma vez que o éxciton é eletricamente neutro. O comprimento de difusão característico do éxciton de semicondutores orgânicos é pequeno (da ordem de 10 nm) e é o fator limitante para a espessura da camada.

#### iii. Dissociação de éxcitons

Em semicondutores inorgânicos, a energia de ligação do éxciton é geralmente inferior à energia térmica a temperatura ambiente, cujo valor é de 25 meV [20], tornando possível a dissociação do éxciton. Em polímeros conjugados, no entanto, a energia de ligação do éxciton é de aproximadamente 0,3 eV [20, 21], superando a energia térmica em mais de 10 vezes. Com isso, a tendência do éxciton orgânico é de permanecer ligado ou recombinar-se.

O éxciton orgânico gerado pode ainda difundir-se pelo material até encontrar na interface um material aceitador de elétrons (como, por exemplo, fulereno e seus derivados), mais eletronegativo, e dissociar-se. Neste processo, os buracos ficam com a espécie doadora. Sabe-se que o tempo desta transferência é da ordem de dezenas de femtosegundos [22, 23]. No entanto, para que a dissociação seja energeticamente favorável, é desejável que a diferença de energia entre os níveis LUMO do doador e do aceitador seja maior que a energia de ligação do éxciton [19].

#### iv. Separação de cargas

Quando o par elétron-buraco se dissocia, os portadores de cargas ainda permanecem unidos por uma atração coulombiana e as cargas podem se recombinar, ocasionando perdas. A ação de campos elétricos internos e o estado de desorganização do sistema podem auxiliar na geração de portadores de cargas livres. Alguns estudos sugerem ainda que a energia cinética adicional proveniente da dissociação do éxciton também pode auxiliar na separação de cargas [24], ou seja, quanto maior a diferença entre o HOMO do doador e o LUMO do aceitador, maior será a eficiência deste processo, uma vez que provocará um aumento da energia cinética, por conservação de energia.

#### v. Transporte de carga

Devido a campos elétricos internos, os elétrons são acelerados para um eletrodo e os buracos para o outro. O transporte de cargas no polímero ocorre através de saltos (*hopping*) de um estado eletrônico localizado a outro. Isso explica a baixa mobilidade de carga destes materiais quando comparados aos compostos inorgânicos. Além disso, os defeitos estruturais podem formar armadilhas (*traps*), reduzindo o número de portadores de carga e prejudicando o desempenho da fotocélula.

#### vi. Coleta de cargas e geração de fotocorrente

Após o deslocamento pelo polímero e pela molécula aceitadora, as cargas precisam ser coletadas pelos eletrodos (elétrons no catodo e buracos no anodo) de modo a completar o circuito elétrico. Isso dependerá da velocidade de recombinação dos portadores de carga nas regiões próximas aos eletrodos [25]. É importante ainda, especialmente em dispositivos de heterojunção, que os eletrodos tenham uma diferença de função trabalho suficientemente grande para controlar o fluxo de corrente, permitindo que os buracos dirijam-se ao anodo de função trabalho elevada e os elétrons dirijam-se ao catodo de baixa função trabalho.
A adição de camadas contendo materiais transportadores de buracos e/ou elétrons entre os eletrodos e a camada fotoativa da fotocélula também consiste em uma opção para potencializar a coleta de cargas. Um dos materiais transportadores de buracos mais comum é o PEDOT:PSS– Figura 8, um sal macromolecular orgânico. Entre as finalidades do PEDOT:PSS, podemos citar o aumento da função trabalho do anodo (ITO) e otimização do transporte e da coleta de buracos [26]



Figura 8 – Fórmula estrutural do polímero PEDOT:PSS

Todas as etapas mencionadas acima (i - vi) têm uma influência direta na eficiência final do dispositivo ( $\eta_{op}$ ), determinada experimentalmente, que pode ser entendida como [19]:

$$\eta_{op} = \eta_A \times \eta_{dif} \times \eta_{sep} \times \eta_{tr} \times \eta_{cc} \qquad [Equação 2.1.1]$$

Onde:  $\eta_A$  é a eficiência de absorção de fótons (quantidade de fótons absorvidos pelo número total de fótons incidentes),  $\eta_{dif}$  é a eficiência de difusão dos portadores de carga (razão entre número de éxcitons que se difundem até a interface doador-aceitador e o número de éxcitons gerados),  $\eta_{sep}$  é a eficiência de separação dos portadores de carga (que corresponde ao número de éxcitons dissociados pelo número de éxcitons na interface),  $\eta_{tr}$  é a eficiência de transporte de carga (número de portadores de carga livres transportados até o eletrodo pelo número de portadores de carga dissociados na interface) e  $\eta_{cc}$  é a eficiência de coleta de carga (número de portadores de carga no circuito elétrico externo pelo número de portadores de carga livres transportados até o eletrodo).

Como soluções para aumentar a taxa de produção, dissociação dos éxcitons e do número de espécies transportadas até os eletrodos, duas geometrias são possíveis para a produção da camada fotoativa. Em 1986, C.W.Tang [27] relatou pela primeira vez a utilização da arquitetura "bicamada". Como pode-se observar pela Figura 6a, esta configuração é análoga à junção p-n de dispositivos inorgânicos. Uma das camadas é constituída por uma substância doadora (D) e a outra por uma espécie aceitadora (A) de elétrons. A dissociação do éxciton ocorre na interface entre elas.

Sabe-se ainda que as espécies D-A precisam ter uma diferença de eletroafinidade (LUMO) tal que superem a energia de ligação dos éxcitons, de modo a favorecer a difusão e separação de cargas de maneira eficiente, como já mencionado na etapa iii de funcionamento de um dispositivo fotovoltaico. A molécula de  $C_{60}$  (fulereno) possui excelentes propriedades aceitadoras e pode ser facilmente sublimada sobre a camada polimérica doadora e por este motivo é uma das mais empregadas como camada aceitadora de elétrons em dispositivos bicamada.

Estudos desenvolvidos por Pettersson *et al.* [28] indicaram que a espessura ideal de  $C_{60}$ em sistemas bicamada contendo fulerenos e polímeros conjugados deve ser de 30 nm, de modo a permitir que o máximo de intensidade de luz localize-se próximo à interface D-A, evitando perdas por recombinação de éxcitons. A segunda forma de disposição da camada fotoativa (mais comum) consiste na mistura de materiais de diferentes eletroafinidades, com o objetivo de aumentar a área interfacial D-A e distribuí-la por todo o seu volume. Esta arquitetura é chamada de heterojunção de volume (*bulk heterojunction* – Figura 6b). Os materiais ideais para serem empregados como aceitadores precisam ser, portanto, solúveis em solventes orgânicos. Neste sentido, os derivados do fulereno, como o PC<sub>61</sub>BM e o PC<sub>71</sub>BM têm sido os materiais aceitadores mais indicados [17]. A grande maioria dos trabalhos científicos se concentra no PC<sub>61</sub>BM, porém a molécula de PC<sub>71</sub>BM é mais estável e apresenta uma absorção mais eficiente na região do visível quando comparada aos outros derivados de fulereno [29].

Quando as duas arquiteturas são comparadas, as células solares do tipo bicamada apresentam vantagens no que se refere à eficiência na etapa de transporte de cargas, que ocorre devido à homogeneidade entre as fases. Por sua vez, a separação de cargas ocorrerá apenas na interface entre as duas camadas, comprometendo a eficiência desta etapa. Uma célula solar orgânica de alto desempenho precisaria ter um arranjo ordenado entre as regiões aceitadoras e doadoras de modo a assegurar um excelente transporte de cargas, bem como domínios de pelo menos duas vezes o comprimento de difusão do éxciton para facilitar o processo de separação de cargas.

Um dispositivo de heterojunção apresenta regiões D-A de dezenas de nanômetros interconectadas em um único filme, atribuindo-lhe uma vantagem no que se refere à separação de cargas [30]. Entretanto, para que haja geração de fotocorrente, as cargas precisam ser coletadas nos respectivos eletrodos (isto é, os buracos no catodo e os elétrons no anodo). Em estruturas bicamada, isto é facilitado pela separação clara entre as fases doadoras e aceitadoras. Neste caso, a própria interface atua como uma barreira efetiva para que as cargas possam dirigir-

se ao eletrodo correto. No caso de heterojunções, há caminhos de percolação ligando ambas as fases (aceitadoras ou doadoras) a ambos os eletrodos [18]. Esta desvantagem, no entanto, pode ser contornada com eletrodos com uma alta diferença de função trabalho e com a introdução de camadas transportadoras de elétrons e/ou buracos.

Quando se trata da área interfacial D-A em heterojunções, vários artificios são comumente empregados no sentido de otimizá-la. Entre eles, podemos citar o tratamento térmico adicional da camada fotoativa, a escolha cautelosa do solvente empregado e o emprego de aditivos, como o 1,8-diiodooctano (DIO) [9].

Um filme polimérico é normalmente amorfo e há um desordenamento estrutural que tende a limitar a condução e mobilidade de carga [9]. O tratamento térmico é um recurso adicional, normalmente realizado após a deposição, que pode modificar as propriedades do filme de um estado mais desordenado e amorfo para outro cuja natureza seja mais homogênea, com uma orientação preferencial mais acentuada. Durante esta transição, as cadeias poliméricas do filme podem se alinhar e formar cristalitos [31]. A temperatura deste processo é muito importante: O derivado de fulereno pode difundir e formar agregados ou até mesmo se decompor com o progressivo aumento da temperatura, diminuindo a eficiência [31].

A principal função do emprego de aditivos como o DIO é cristalizar o polímero conjugado e favorecer uma deposição branda do derivado de fulereno [18,32]. Duas condições são necessárias para o emprego de uma determinada substância como aditivo: (a) A substância deve ser um solvente forte para o material aceitador e muito fraco para o polímero e (b) deve possuir um ponto de fusão maior que o solvente principal.

O aditivo em questão é normalmente adicionado em quantidades muito pequenas (cerca de 1%) e o solvente principal é removido por evaporação, o que conduz à formação de cristais poliméricos pelo aumento da concentração do aditivo. Durante a etapa final, tem-se uma rede interconectada entre os materiais aceitadores e doadores com um maior grau de orientação. A cinética de secagem é muito importante: se o tempo for demasiado longo, uma grande quantidade de cristais do aceitador será formada e irá agregar, o que é indesejável. Há trabalhos na literatura que sugerem que a adição de DIO em pequenas quantidades melhora a eficiência de dispositivos fotovoltaicos, deixando-os mais uniformes e orientados [18, 32].

## 2.1.2. Parâmetros para caracterização de dispositivos fotovoltaicos

Para o desenvolvimento de dispositivos mais eficientes, a determinação de parâmetros de caracterização é fundamental, pois permite a realização de procedimentos de controle e a comparação entre dispositivos fabricados através de diferentes materiais, proporções, metodologias, etc.

A partir da resposta espectral e das curvas características J (densidade de corrente) x V (tensão) da fotocélula, alguns parâmetros importantes podem ser determinados como a eficiência quântica externa (IPCE), a tensão de circuito aberto (V<sub>OC</sub>), a densidade de corrente de curto circuito (J<sub>SC</sub>) e o fator de preenchimento (FF). A Figura 9 mostra duas curvas J x V típicas para estes sistemas, no escuro e sob iluminação.



**Figura 9 -** Representação das curvas características J x V típicas para uma fotocélula. As curvas contínua e pontilhada são, respectivamente, a curva J x V no escuro e sob iluminação. Adaptado de [33].

Costuma-se representar graficamente a tensão V (variável independente) no eixo x e a densidade de corrente J (variável dependente) no eixo y. Para medidas com iluminação, é importante conhecer a intensidade real de radiação que alcança a superfície terrestre. Esta intensidade depende da distância percorrida pela luz na atmosfera ou a massa de ar atmosférico (do inglês, AM – *Air Mass*). De acordo com este parâmetro, AM1.0 representa a intensidade de luz que chega à superfície quando o sol encontra-se no zênite e AM1.5 corresponde à luz remanescente após atravessar 1,5 atmosferas em decorrência da mudança na posição do sol causada pela rotação da Terra. Estas condições podem ser simuladas em laboratório. Segundo normas da ASMT (*American Society for Testing and Materials*), para medidas sob iluminação, utiliza-se como padrão a irradiância de 1000 Watts/m<sup>2</sup>, uma temperatura constante de 25°C e um espectro de massa AM1.5, que considera os efeitos da atmosfera sobre a luz solar ao nível do mar a um ângulo de 48,2° em relação ao zênite.

O valor da densidade de corrente J no ponto da curva onde V = 0 (condição de curtocircuito) é chamado de densidade de corrente de curto-circuito ou J<sub>SC</sub> (*short circuit current*) e é o máximo de densidade de fotocorrente que pode ser extraída do sistema nesta condição. Já o valor de tensão para o qual J=0 (condição de circuito aberto) é chamado de tensão de circuito aberto ou V<sub>OC</sub> (*open circuit voltage*), que corresponde à diferença de potencial entre os dois terminais quando o dispositivo é desconectado do circuito. O ponto onde o dispositivo produz o máximo de potência é representado por P<sub>max</sub>. Os valores da tensão e da corrente neste ponto são designados, respectivamente, de tensão de potência máxima (V<sub>max</sub>) e de densidade de corrente de potência máxima (J<sub>max</sub>). O produto entre J<sub>max</sub> e V<sub>max</sub> é representado como um retângulo cinza na Figura 9.

Em 2006, M. C. Scharber *et al.* publicou um estudo para 26 heterojunções distintas contendo PC<sub>61</sub>BM como aceitador e diferentes polímeros doadores [34]. O resultado, puramente empírico, demonstrou que há uma relação linear entre a posição do HOMO do doador, a posição do LUMO do aceitador e a tensão de circuito aberto, de acordo com a expressão:

$$V_{OC} = \left(\frac{1}{q}\right) \left(\left|E^{Doador}HOMO\right| - \left|E^{PC61BM}LUMO\right|\right) - 0.3 V \quad \text{[Equação 2.1.2.1]}$$

Onde q é a carga do elétron,  $E^{Doador}HOMO$  é a energia do nível HOMO do doador e  $E^{PC61BM}LUMO$  é a energia correspondente ao nível LUMO do PC<sub>61</sub>BM.

A fração da potência da luz incidente que é convertida em eletricidade é chamada de eficiência de conversão de potência,  $\eta$  (do inglês, PCE - *Power Conversion Efficiency*), calculada de acordo com a expressão:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}}$$
[Equação 2.1.2.2]

Onde  $P_{in}$  é a potência da luz incidente e  $P_{max}$  é a potência máxima de saída do dispositivo.

Outro parâmetro importante pode ser derivado a partir das grandezas já mencionadas e facilmente extraídas das curvas J x V. Trata-se do fator de ocupação ou fator de preenchimento (do inglês, *fill factor* - FF), definido pela expressão:

$$FF = \frac{J_{max}V_{max}}{J_{sc}V_{oc}}$$
 [Equação 2.1.2.3]

Nesta expressão, teremos que 0 < FF < 1. Em decorrência das limitações físicas relacionadas à qualidade do diodo, especialmente por recombinações que ocorrem na interface D-A, sabe-se que o valor de FF nunca assumirá seu valor ideal, isto é, o produto entre  $J_{SC}$  e  $V_{OC}$  será sempre inferior ao produto entre  $J_{max}$  e  $V_{max}$ . Logo, quanto mais próximo da unidade for o fator de preenchimento FF, maior será a eficiência do dispositivo  $\eta_e$ , calculada através da equação:

$$\eta_e = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{max}V_{max}}{P_{in}} = FF\frac{J_{SC}V_{OC}}{P_{in}}$$
[Equação 2.1.2.4]

Diferentes dos materiais inorgânicos cristalinos, como GaAs e InP, que geralmente apresentam um alto fator de preenchimento (FF), a eficiência de fotocélulas orgânicas depende fortemente da morfologia e da área interfacial da camada fotoativa. O controle destes componentes é crucial para conter a recombinação e com isso permitir alcançar melhores eficiências pelo aumento do fator de ocupação. A eficiência quântica externa, ou IPCE, é um parâmetro obtido através da medição da resposta elétrica da célula sob iluminação monocromática em vários comprimentos de onda, sem tensão aplicada. O IPCE correlaciona-se com a densidade de corrente de acordo com a expressão:

$$J_{SC} = \frac{q}{\hbar c} \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} IPCE(\lambda) P_{in}(\lambda) d\lambda \qquad [Equação 2.1.2.5]$$

Onde q é a carga do elétron, h é a constante de Planck,  $c \in \lambda$  são, respectivamente, a velocidade e o comprimento de onda da luz incidente.

Deste modo, o IPCE é a relação entre o número de portadores de cargas coletados pelo eletrodo e o número de fótons incidentes para um comprimento de onda específico. Para o caso específico de células solares, esta grandeza está diretamente relacionada com a eficiência da absorção do fóton pelo dispositivo, da difusão do éxciton pela interface D-A e de sua dissociação, do transporte dos portadores de carga e da coleta dos mesmos através dos eletrodos.

### 2.2. Polímeros semicondutores

#### 2.2.1. Propriedades condutoras

Até 1950, a grande maioria das aplicações dos polímeros baseava-se em suas características de isolantes elétricos. A descoberta de polímeros que, quando dopados, possuíam características condutoras foi tão importante para o avanço da pesquisa e desenvolvimento de semicondutores e de dispositivos que, como mencionado no capítulo 1, rendeu o prêmio Nobel de Química do ano 2000 a Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa [8]. A

incorporação de cargas condutoras nestes materiais, tais como fibras metálicas ou fibras de carbono, deu origem aos chamados "polímeros extrínsecamente condutores" [35].

A Figura 10 mostra a estrutura química de alguns polímeros semicondutores típicos. Entre eles, destacamos os polímeros e copolímeros contendo o anel tiofênico, que despontam como os materiais mais estudados da literatura. As aplicações dos polímeros semicondutores não se restringem às células solares orgânicas [36,37]. Há registros, por exemplo, do emprego destes materiais em baterias recarregáveis [38, 39], sensores químicos [40], diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) [41, 42], entre muitos outros [43].

Polímero	Estrutura química	Condutividade (Scm <sup>-1</sup> )
Polianilina (PANI)		1-100
Polipirrol		40-100
Politiofeno		10-100
Poliacetileno		~1000

Figura 10 - Estruturas químicas de alguns dos mais importantes polímeros semicondutores e suas respectivas condutividades em S.cm<sup>-1</sup>. Adaptado de [44].As propriedades elétricas e a condutividade de um material qualquer estão diretamente relacionadas à sua estrutura eletrônica. Em um metal, os orbitais atômicos se sobrepõem com orbitais equivalentes de átomos vizinhos, em todas as direções, gerando orbitais moleculares

contínuos e proporcionais ao número de átomos envolvidos. Este fenômeno caracteriza-se pela presença de uma banda de energia praticamente contínua, responsável pela sua propriedade condutora.

Entretanto, em materiais não-metálicos, duas bandas distintas são formadas: uma delas pelo agrupamento de todos os orbitais moleculares ocupados, que chamaremos de banda de valência, e a outra pelo agrupamento dos orbitais moleculares não ocupados, correspondente à banda de condução. A diferença de energia entre estas bandas (*gap*) pode ser muito alta (acima de 3 eV), tornando a excitação entre bandas desfavorável. Neste caso, os materiais são chamados de isolantes e sua banda de valência é formada por orbitais completamente preenchidos do tipo ligante, enquanto que a banda de condução contém orbitais do tipo antiligantes com energia elevada. Se uma carga for injetada em um material isolante, ela não terá um meio de condução energeticamente favorável.

A explicação para a característica semicondutora em materiais poliméricos orgânicos reside justamente na estrutura  $\pi$ -conjugada de seus monômeros. Por conta disso, quando o polímero se forma, os orbitais  $\pi$  são estendidos ao longo da cadeia polimérica, atuando de maneira equivalente à formação da banda de valência em semicondutores inorgânicos. A extensão do sistema  $\pi$  e de suas interações é determinante para a estrutura eletrônica do filme que, por sua vez, controla parâmetros-chave do dispositivo, como a absorção molecular e emissão óptica, características redox, etc. [10].

A presença do *gap*, embora justifique o caráter semicondutor, ainda não é suficiente para explicar o comportamento das cargas ou portadores de carga dentro do polímero. A teoria mais aceita para tal fenômeno explica que a formação de espécies denominadas *pólarons*, *quasi*-

partículas compostas por elétrons e buracos que se movem ao longo da cadeia polimérica deslocalizada (íon-radicais), atuam como portadores de carga e são responsáveis pela condutividade de semicondutores orgânicos. O mecanismo da condutividade, por sua vez, dependerá da natureza intrínseca da substância [25]. A Figura 11 ilustra um *pólaron* (a) e um *bipólaron* positivo (b) formados em cadeias de politiofeno.



**Figura 11** – Ilustração esquemática de um pólaron positivo (a) e um bipólaron positivo (b) em uma cadeia de politiofeno. Retirado de [33].

Entretanto, não podemos afirmar que a condutividade destes materiais seja consequência apenas da transferência de carga ao longo de um único segmento conjugado. Os efeitos de tunelamento quântico assistido por fônons [45] (*quantum* de vibração em uma rede cristalina), também chamados de *hopping*, entre diferentes cadeias e entre diferentes conjugações, especialmente no interior do material (*bulk*), devem ser considerados [46]. Isto implica que, quanto mais organizado for o sistema polimérico, melhor será sua mobilidade de cargas. A morfologia do filme polimérico também desempenha um papel importante em suas propriedades semicondutoras, uma vez que estão relacionadas com a transferência de carga destes materiais.

A seção 2.2.2, a seguir, abordará as propriedades gerais, síntese e características de politiofenos e copolímeros contendo tiofeno, destacando aqueles que foram estudados nesta tese.

### 2.2.2. Politiofenos e copolímeros contendo Tiofeno

## 2.2.2.1. Politiofenos: Propriedades gerais e síntese

O tiofeno é um composto heterocíclico aromático, de fórmula molecular C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S, consistindo de quatro átomos de carbono e um átomo de enxofre ligados, formando um pentágono regular (Figura 12). Esta molécula foi descoberta por V. Meyer em 1883 e apresenta propriedades semelhantes às do benzeno. Ao polimerizar-se, os tiofenos se ligam preferencialmente por meio dos carbonos 2 e 5.



Figura 12 - Três representações distintas para a estrutura química da molécula de tiofeno.

O politiofeno (PT) e os seus derivados possuem características que os tornam promissores para aplicação na área dos polímeros semicondutores e servem como motivação para este trabalho de tese: Eles são estáveis em vários estados redox e podem ser facilmente obtidos através de inúmeras rotas sintéticas. Além disso, suas propriedades ópticas, mecânicas e eletrônicas podem ser alteradas pela adição de substituintes. Dependendo do método empregado para obtenção dos politiofenos, obtém-se desde um polímero amorfo até um material com um alto grau de cristalinidade. Estes materiais possuem ainda uma boa estabilidade térmica e ambiental, e apresentam excelentes propriedades condutoras, cromismo e eletroluminescência. A última permite aplicações em diodos emissores de luz orgânicos (*OLEDs*) [41].

Entre os politiofenos, o P3HT (poli(3-hexiltiofeno)) merece destaque. O número de publicações envolvendo este material aumenta significativamente desde 2002 [47]. Este polímero é obtido a partir da funcionalização do carbono 3 do anel tiofênico e possui melhor mobilidade de cargas (buracos) e maior banda de absorção que o PPV (poli(p-fenileno-vinileno)), o material mais estudado até então com aplicação em células fotovoltaicas.

Há três maneiras distintas para a polimerização de 3-alquiltiofenos: O acoplamento 2-5' ou cabeça-cauda (*head-tail*, HT- Figura 13a), 5-5' ou cauda-cauda (*Tail-tail*, TT – Figura 13b) e, por fim, 2-2' ou cabeça-cabeça (*head-to-head*, HH – Figura 13c). Os polímeros constituídos pela mistura dos três possíveis acoplamentos são considerados irregulares. As ligações do tipo HH são indesejáveis, pois geram uma torção em decorrência do impedimento estérico de suas cadeias, resultando em perda da conjugação. Por outro lado, os polímeros que possuem apenas acoplamentos do tipo HT são regioregulares, sendo materiais mais adequados para aplicação em células solares.



Figura 13 - Possíveis acoplamentos regioquímicos de 3-alquiltiofenos.

Pelas suas características promissoras, ao longo dos anos muitas foram as propostas e tentativas para o desenvolvimento de rotas economicamente viáveis de obtenção de politiofenos, cada qual com um objetivo específico para otimização de suas propriedades semicondutoras [48]. Os métodos mais empregados consistem na polimerização química e eletroquímica. O primeiro deles é realizado através de polimerização radicalar oxidativa do monômero pelo emprego de um agente oxidante, usualmente haletos metálicos como o FeCl<sub>3</sub>. Os monômeros se acoplam, passando pelas etapas de iniciação, propagação e finalização. O segundo consiste na polimerização pela aplicação de um potencial em solução.

Há vantagens e desvantagens a serem consideradas quando o polímero é obtido através de cada uma destas rotas de síntese. Quando polimerizado pela via eletroquímica, o filme polimérico normalmente é depositado diretamente sobre o anodo e não precisa ser isolado ou purificado, todavia sabe-se que a espécie depositada pode conter irregularidades estruturais e baixa solubilidade. A qualidade do filme preparado eletroquimicamente também depende de uma série de fatores como, por exemplo, o material no qual o eletrodo é constituído, a densidade de corrente, temperatura, solvente, eletrólitos, presença de água e da concentração dos monômeros [49]. Já quando a obtenção dá-se através da rota química, uma maior variedade de monômeros pode ser empregada, com a possibilidade de síntese de politiofenos perfeitamente regioregulares. A deposição em solução também é possível através desta rota, reduzindo os custos de processamento.

O tiofeno puro, não-funcionalizado, normalmente é polimerizado pela rota eletroquímica. Entretanto, sabe-se que o potencial necessário para que haja a polimerização do tiofeno é maior que o potencial de oxidação do PT. Desta forma, a degradação e eletrodeposição do polímero são dois processos que competem entre si. Este efeito é denominado "paradoxo do

PT" [50-52]. Neste sentido, as rotas de síntese de oligômeros do tiofeno, como o bitiofeno e tritiofeno, ganharam importância por apresentarem potenciais de oxidação menores e produzirem um número maior de acoplamentos do tipo 2-2' (HT) [53]. O polímero formado a partir do bitiofeno será representado nesta tese pela sigla PBT (polibitiofeno).

## 2.2.2.2. Copolímeros do tipo doador-aceitador alternado contendo tiofeno

A maioria dos homopolímeros de tiofeno, incluindo os funcionalizados, apresentam valores de *gap* elevados (> 1,9 eV), limitando a sua absorção de luz visível. Por muitas vezes, o impedimento estérico provocado pela união dos monômeros pode resultar em uma mudança na conformação do polímero, diminuindo suas propriedades fotovoltaicas.

Uma estratégia eficiente e conhecida para reduzir o *gap* é a produção e utilização de copolímeros do tipo doador-aceitador (D-A), que consistem na junção de um monômero rico em elétrons (doador) e outro eletrodeficiente (aceitador) [10]. Acredita-se que a presença destas unidades D-A auxilia na geração de uma transferência de carga interna, amplificando a deslocalização eletrônica em torno das ligações conjugadas e reduzindo o *gap*. Mesmo assim, os copolímeros D-A mantém o comportamento de semicondutores do tipo p (caráter doador) em uma célula solar orgânica contendo derivados de fulereno, por exemplo.

Atualmente, a grande maioria dos polímeros conjugados estudados e propostos para aplicação em células fotovoltaicas é baseada no conceito D-A. Normalmente, escolhem-se elétron-doadores fracos e elétron-aceitadores fortes, com o objetivo de reduzir a energia do nível HOMO e ao mesmo tempo estreitar o *gap*, garantindo a transferência de carga interna e aumentando V<sub>OC</sub> e J<sub>SC</sub> [54]. Também é possível aprimorar as propriedades destes copolímeros conjugados, isto é, sua mobilidade de cargas, interação intermolecular e estabilidade, pela adição de substituintes.

Entre os grupos elétron-doadores fracos mais comuns da literatura podemos citar os fluorenos (Figura 14a), que possuem boa estabilidade térmica, química e apresentam mobilidade de cargas e coeficiente de absorção elevados. Os processos de síntese e alquilação de fluorenos são bastante conhecidos [55, 56]. Além disso, o anel central de cinco átomos do fluoreno não apenas reduz a tensão estérica entre os anéis aromáticos adjacentes, mas também permite a adição de substituintes alquila ao carbono 9 de sua estrutura sem prejudicar sua conjugação, favorecendo as interações intermoleculares e o empacotamento  $\pi$ - $\pi$  dos polímeros conjugados.

O silafluoreno (SiF) e seus derivados (Figura 14b), que podem ser descritos como produtos da substituição do carbono central do fluoreno por um átomo de Si, também são materiais doadores do tipo fraco estudados na literatura. Como o carbono e o silício possuem configuração eletrônica de valência e eletronegatividade semelhantes, a troca de C por Si normalmente não afeta de maneira significativa o HOMO e o *gap* do copolímero resultante. Entretanto, como o átomo de silício é maior que o de carbono, o comprimento da ligação C-Si aumenta quando comparado à ligação C-C, o que favorece o empacotamento das cadeias e um ordenamento do polímero como um todo. De uma maneira geral, os copolímeros de SiF possuem alta eficiência de eletroluminescência, maior estabilidade térmica e mobilidade de buracos do que os baseados em fluoreno.

Como unidade aceitadora de elétrons forte para copolímeros D-A, o benzotiadiazol (BT - Figura 14c) é uma opção comum, principalmente pela sua disponibilidade comercial [10, 57, 58]. Estudos mostram ainda que a inclusão de grupos tienila entre as unidades de BT melhora o transporte de buracos e pode diminuir o *gap* destes materiais pela redução do impedimento estérico entre as unidades aceitadora e doadora dos copolímeros resultantes. Com todas estas propriedades, muitos copolímeros D-A que utilizam BT apresentam boas propriedades fotovoltaicas [10, 57, 58]. Quando um grupo tienila é adicionado em ambos os lados do BT, temos a formação do DBT ou DTBT, cuja fórmula estrutural está representada na Figura 14d [59].



**Figura 14** - Fórmula química estrutural de (a)fluorenos, (b) silafluorenos (SiF), (c) BT, (d) DBT ou DTBT.

O PSiF-DBT (Figura 5c) é um copolímero do tipo doador-aceitador que contém tiofeno, benzotiadiazol e silafluoreno. Sua síntese foi reportada pela primeira vez por E. Wang *et al.* [59]

O PSiF-DBT também apresenta uma excelente estabilidade térmica, determinada por análise termogravimétrica em atmosfera de nitrogênio que iniciou a temperatura de decomposição à  $430^{\circ}$ C. Seu gap óptico, obtido a partir de seu espectro de absorção no estado condensado foi de 1,82 eV [59]. Este polímero absorve ainda mais radiação quando comparado a outros materiais da mesma classe, e por este motivo as células solares deste polímero tendem a apresentar um valor de PCE maior. O valor de V<sub>OC</sub> encontrado para este polímero (0,90 V), considerado elevado, foi atribuído ao fato da energia de seu nível HOMO, determinada através de voltametria cíclica, ser menor [59]. Além disso, este material apresentou uma alta mobilidade de buracos, o que explicaria os valores de  $J_{SC}$  (9,5 mA/cm<sup>2</sup>) e FF (50,7%) obtidos para células fotovoltaicas de PSiF-DBT:PC<sub>61</sub>BM [59].

As células solares orgânicas preparadas a partir de blendas de  $PSiF-DBT:PC_{61}BM$  forneceram uma eficiência final de 5,4% [59] sem qualquer processo de otimização, tornando este material muito interessante e promissor para a linha de pesquisa de fotovoltaicos orgânicos.

## Capítulo 3

# **FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

Neste capítulo, serão apresentados os fundamentos teóricos das técnicas analíticas e métodos de caracterização de materiais empregados nesta tese.

A seção 3.1 faz breves considerações relacionadas à luz sincrotron, necessária para a espectroscopia de fotoabsorção (NEXAFS) e utilizada em todos os experimentos realizados nas linhas de luz do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS).

As seções 3.2 - 3.5 abordam os fundamentos, respectivamente, da espectroscopia de fotoelétrons, espectroscopia Auger, do método *Core-Hole Clock* (CHC) e da espectroscopia de fotoabsorção, que são importantes ferramentas para a determinação dos níveis eletrônicos ocupados e não-ocupados do material e também do tempo de transferência de carga no caso do método CHC.

## 3.1. Luz Síncrotron

A luz síncrotron é um tipo peculiar de radiação intensa produzida por partículas carregadas (por exemplo, elétrons) movimentando-se a velocidades relativísticas, ao sofrerem desvios de sua trajetória. Embora sua existência tenha sido confirmada em 1947 por F.R. Elder et al. [60], por alguns anos a radiação síncrotron foi negligenciada como uma importante ferramenta e considerada por cientistas como um fenômeno inconveniente. Somente a partir da década de 70, a sua utilidade passou a ser reconhecida pela comunidade científica.

Em 1968, surgiu o primeiro anel de armazenamento, para a geração de luz síncrotron, na Universidade de Wisconsin, EUA [61]. Com o objetivo de aumentar o fluxo de radiação, os chamados anéis de armazenamento de 2ª geração foram desenvolvidos. O primeiro deles, chamado *Tantalus*, localizado no Reino Unido, foi aberto para pesquisas em 1981 [62]. Em julho de 1997, o Brasil inaugurou seu primeiro anel de armazenamento para produção de luz síncrotron, o LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), de 2ª geração, localizado em Campinas, SP [63]. Até os dias atuais, existem apenas dois laboratórios do tipo em todo o Hemisfério Sul, sendo o LNLS o único da América Latina. Atualmente, o Brasil está construindo o seu primeiro síncrotron de 4ª geração, chamado SIRIUS, no mesmo campus do LNLS [64].

Entre as propriedades importantes da radiação síncrotron, podemos listar:

- a) Amplo espectro de frequências: A radiação sincrotron pode ser variada desde o infravermelho até os raios-X duros.
- b) Produção de feixes colimados de alta intensidade. Alto brilho.
- c) Elevado grau de polarização: Com um feixe polarizado, pode-se investigar, por exemplo, a resposta de um filme polimérico para diferentes ângulos de incidência da fonte de luz e com isso estimar a sua orientação preferencial por espectroscopia de fotoabsorção (seção 3.5).
- d) Estrutura pulsada: Útil para experimentos contendo espectrômetros de tempo de voo, por exemplo, onde a própria estrutura pulsada do feixe pode ser utilizada como *start* do experimento.

Para a obtenção da luz síncrotron, são várias as etapas e instrumentação necessárias. Os anéis de armazenamento são responsáveis por acelerar as partículas carregadas. No caso do LNLS, os elétrons passam primeiramente por um acelerador linear até adquirir uma energia final de 120 MeV. Em seguida, são transferidos para um acelerador circular, onde adquirem uma energia de 500 MeV para, somente depois, seguir para o anel de armazenamento, de 93 m de circunferência, atingindo 1,37 GeV. Quanto maior o tamanho do anel de armazenamento, maior será o número de linhas acopladas simultaneamente.

Vários elementos de inserção (dipolos ou onduladores) são adicionados para desviar o feixe de elétrons e produzir a radiação síncrotron, impedindo ainda que os elétrons interajam com as paredes do anel e continuem circulando. Sabe-se ainda que a radiação síncrotron é liberada na direção tangente à trajetória dos elétrons. O ondulador consiste de vários imãs dispostos e polarizados alternadamente de maneira a oscilar os elétrons, gerando uma radiação síncrotron mais concentrada, com melhor foco e maior brilho. Atualmente, a linha PGM (Plane Grating Monochromator) é a primeira e única com ondulador do LNLS (Figura 15).

Atualmente, dois modos de operação do anel são disponibilizados no LNLS: O *multibunch* e o *single-bunch*. O primeiro deles, disponível durante quase todo o ano, consiste de 148 pacotes de elétrons com 60 ps de largura e um período de 2,1 ns. Nestas condições, observa-se um feixe contínuo. A energia crítica do LNLS é de 2,08 keV, ideal para experimentos de raios-X moles. O segundo modo é mais adequado para experimentos que exigem uma estrutura pulsada. O modo *single-bunch* opera com um único pacote de elétrons de 60 ps de largura, com um período de aproximadamente 311 ns. Normalmente, nosso grupo utiliza o modo *singlebunch* apenas quando realiza experimentos de dessorção iônica estimulada por fótons.



**Figura 15 -** Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado no campus do CNPEM (Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais), em Campinas, SP.

## 3.2. Espectroscopia de fotoelétrons

## 3.2.1. Considerações Gerais

A espectroscopia de fotoelétrons é uma técnica analítica bem estabelecida, baseada no efeito fotoelétrico. Quando um fóton monocromático de raios-X ou ultravioleta interage com a matéria e é absorvido, dois processos distintos podem ocorrer: Excitação ou ionização, dependendo da energia. Quando a ionização ocorre, a energia cinética do elétron emitido pode ser determinada a partir da equação do efeito fotoelétrico, proposto por Einstein em 1905 [65]:

$$E_C = hv - E_L - \emptyset$$
 [Equação 3.2.1]

Onde:

 $E_C$  = Energia cinética do fotoelétron emitido.

hv = Energia da luz monocromática incidente.

 $E_L$  = Energia de ligação.

 $\emptyset$  = Função trabalho.

A função trabalho Ø corresponde à barreira energética imposta ao elétron para escapar da superfície sólida. A técnica, portanto, baseia-se na detecção e análise da energia cinética dos fotoelétrons emitidos pela interação de um feixe de fótons monocromático com o material de interesse. Pela equação do efeito fotoelétrico, determina-se a energia de ligação, um parâmetro químico que depende do elemento, de seu ambiente químico e do orbital de origem do fotoelétron.

De acordo com a fonte incidente, a espectroscopia de fotoelétrons pode receber diferentes siglas: UPS (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*), quando a energia dos fótons incidentes encontra-se na região do ultravioleta, e XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), quando encontra-se na região de raios-X. Com a popularização da luz síncrotron, e a possibilidade de se trabalhar com um amplo espectro de frequências (desde o infravermelho até os raios-X duros), uma sigla mais genérica foi adotada: PES (*Photoelectron Spectroscopy*).

#### 3.2.2. Instrumentação

A Figura 16 representa uma ilustração básica de um experimento de PES. Como fonte de fótons, pode-se empregar luz síncrotron ou fontes convencionais. Um tubo de raios-X, geralmente constituído por um anodo duplo de Al/Mg, é a fonte mais comum disponível para equipamentos de XPS comerciais. O funcionamento baseia-se na emissão de elétrons, por efeito termiônico, seguida por sua aceleração em direção ao anodo. A interação do feixe eletrônico com o material gera buracos de camada interna. Durante o processo de relaxação, as linhas de

raios-X são emitidas. Para não superaquecer o anodo, um sistema de resfriamento (*chiller*) é necessário.



**Figura 16** - Instrumentação básica para PES, com a fonte incidente e o analisador de elétrons. Adaptado de [66].

As linhas de emissão principais (bandas K $\alpha$ ) são: 1486,6 eV para o anodo de Al e 1253,6 eV para o anodo de Mg [51]. Além das linhas principais, outras linhas menos intensas são emitidas, e podem gerar picos no espectro de XPS. São os chamados satélites de raios-X e são comuns nos experimentos cujas fontes não possuem monocromador.

As fontes convencionais mais comuns para UPS são lâmpadas de descarga em gases nobres, usualmente He. O princípio de funcionamento baseia-se na produção de uma descarga elétrica no interior de um tubo preenchido por um gás nobre, que excita os elétrons, os quais, consequentemente, emitem luz. Para uma lâmpada de He, as duas linhas de emissão principais são: 21,21 eV (He[I]) e 40,8 eV (He[II]).

Para detecção e análise dos fotoelétrons em energia cinética, acopla-se um analisador de elétrons ao experimento, conforme representado pela Figura 16, sendo um dos itens mais importantes e mais caros de toda a instrumentação. A Figura 17 representa um analisador de elétrons do tipo hemisférico de 180°, o mais empregado em PES. O analisador é constituído por duas calotas metálicas, onde é aplicada uma diferença de potencial de modo que o elétron emitido pelo material, ao entrar nesta região, seja forçado a desviar sua trajetória. Somente elétrons com uma determinada energia (chamada energia de passagem) conseguirão realizar o percurso completo sem atingir as paredes do analisador e sensibilizar o detector, gerando um sinal.Um sistema em forma de tubo contendo lentes eletrostáticas está localizado antes da região contendo as calotas metálicas. Nesta região, o elétron é sujeito à aplicação de potenciais eletrostáticos e, somente se possuir um dado valor de energia cinética será acelerado ou desacelerado ao valor correto de energia de passagem necessário para atravessar as calotas do analisador. Quando uma varredura de energia cinética é realizada, usualmente os potenciais das calotas (isto é, a energia de passagem) permanecem constantes e variam-se os potenciais do conjunto ótico (lentes).



**Figura 17 -** Esquema de um analisador de elétrons do tipo hemisférico acoplado a um detector do tipo *channeltron*. Adaptado de [68].

## 3.2.3. Informações típicas de um espectro de PES

Muitas informações podem ser extraídas de um espectro de fotoelétrons, tais como os níveis eletrônicos ocupados e a banda de valência, as linhas Auger (seção 3.4), o acoplamento spin-órbita, o deslocamento químico, a composição química (à exceção dos elementos H e He) da amostra e a análise química quantitativa. A espectroscopia de fotoelétrons é, portanto, uma poderosa ferramenta para a análise de filmes finos.

A Figura 18 representa um espectro típico de XPS, detalhando as diferentes regiões características dos fotoelétrons de valência, de elétrons de camada interna, das contribuições referentes aos elétrons Auger (maiores detalhes na seção 3.4), aos satélites do tipo *shake-up*, estruturas plasmônicas, etc. Os picos de fotoelétrons em espectros de XPS também são sensíveis

a variações no estado de oxidação e de ambiente químico, uma vez que ambos interferem na energia de ligação do fotoelétron emitido.



Figura 18 - Espectro típico de XPS de um sólido. Adaptado de [67].

Quando o fotoelétron é ejetado, ele provoca uma perturbação repentina do potencial no sistema e uma parte da sua energia excedente pode ser utilizada para excitar um elétron de um orbital ligante ocupado para um nível eletrônico não ocupado. Quando isso ocorre, temos uma excitação do tipo *shake-up*. Como consequência, a energia do elétron de camada interna é reduzida e uma estrutura satélite aparece com energia de ligação de até 10 eV acima do pico principal. Estas estruturas *shake-up* são muito comuns em espectros de XPS de camada interna em compostos orgânicos [69].

Outra estrutura satélite é denominada de *shake-off*. Ela ocorre quando há a remoção completa do elétron de valência (para o contínuo), provocada pela interação do fotoelétron com a banda de valência. Esta estrutura de *shake-off*, por sua vez, tende a contribuir para o background inelástico do espectro. Quando o fotoelétron provoca oscilações coletivas na banda de condução do material, as estruturas satélites de *plasmons* aparecem no espectro de XPS e são muito comuns em superfícies metálicas [69].

A sensibilidade superficial de PES é uma vantagem inerente a esta técnica de análise: Embora os fótons incidentes possuam um alto poder de penetração, especialmente os de maior energia, os elétrons emitidos no interior do material (*bulk*) frequentemente perdem energia por espalhamento, podendo ser capturados ou, se detectados, contribuem para o background inelástico.

A análise química quantitativa da superfície também é possível através de XPS. Através da razão entre as intensidades (áreas) dos picos característicos de cada elemento e seus respectivos fatores de sensibilidade atômica, que estão relacionados com as diferentes seções de choque de cada processo, pode-se estimar a composição elementar relativa da amostra (à exceção do H e He, não detectáveis), pela expressão:

$$C_{A} = \left\{ \frac{\left[\frac{I_{A}}{S_{A}}\right]}{\sum_{n} \left(\frac{I_{n}}{S_{n}}\right)} \right\}$$
[Equação 3.2.1]

Onde  $C_A$  = Concentração relativa de um elemento hipotético A;  $I_n$  é a intensidade (área) relativa para um elemento n e  $S_n$  é o fator de sensibilidade atômico relativo para o pico do elemento n considerado.

A Figura 19 apresenta a curva universal de profundidade de escape do elétron em função de sua energia cinética, medida para diferentes elementos. Através desta curva, observa-se que somente elétrons de baixíssima energia cinética (menores que 5 eV) possuem livre caminho médio elevado e podem ser provenientes do *bulk*. Em torno de 50 eV, o livre caminho médio atinge seu valor mínimo, aumentando em seguida com o aumento da energia, entretanto com uma inclinação menor de modo que ainda é possível afirmar que os elétrons de maior energia detectados ainda são provenientes das primeiras camadas do material.



**Figura 19 -** Curva universal de profundidade de escape do elétron em função de sua energia cinética. Adaptado de [70].

## **3.3.** Espectroscopia de elétrons Auger (AES)

Quando um buraco de camada interna é formado, seja através de uma excitação ou ionização, o sistema tende a relaxar pelo preenchimento desta vacância. Um elétron de maior energia preenche este nível e a energia excedente pode ser liberada de duas formas: pela emissão de um elétron Auger (via não radiativa), descrita por uma matriz coulombiana, ou pela emissão de fótons (fluorescência de raios-X), cujo processo caracteriza-se por um operador quântico de dipolo elétrico. Ambos os processos competem e podem ser detectados. Porém, a via coulombiana não radiativa é predominante para elementos mais leves. Para o caso da camada K (1s), elementos com número atômico até 30 possuem maior probabilidade de relaxação pela via não radiativa, ou seja, pela emissão de elétrons Auger, conforme mostra a Figura 20 [71].



Figura 20 - Rendimentos de elétrons Auger e de fluorescência de raios-X para camada K. Retirado de [72]

Uma emissão Auger ocorre em etapas: Em um primeiro instante, um elétron de um nível energético superior preenche a vacância e, por conservação de energia, um outro elétron é emitido [72]. Este último é o elétron Auger. A Tabela 1 a seguir mostra os diferentes tipos de processos Auger possíveis e suas respectivas nomenclaturas.

Diferentes notações são possíveis para o decaimento Auger, que podem ser do tipo KLL, KVV, etc. A primeira letra da sigla refere-se à camada de onde se forma o buraco de camada interna. As outras letras da esquerda para a direita referem-se, respectivamente, às camadas de origem do elétron que irá preencher a vacância e de onde o elétron Auger é emitido. A letra V representa a camada de valência. Decaimentos do tipo KVV são comuns para C, N e O. Quando o elétron Auger não é emitido de uma camada de valência, a emissão de elétrons Auger gera novos buracos de camada interna, que, por sua vez, também podem relaxar por decaimento Auger. Este processo é denominado Auger em cascata.

Classificação	Auger Normal	<b>Ressonante Participante</b>	<b>Ressonante Espectador</b>
Processo	Ionização de camada	Excitação de camada	Excitação de camada
Primário	interna	interna	interna
Estado Final	M <sup>2+</sup>	$\mathbf{M}^+$	$M^{2+}$
mínimo	2-holes state	1-hole state	2-holes-1-electron state

Tabela 1 - Diferentes classificações de decaimento Auger e suas principais características

De acordo com o processo primário que gerou o buraco de camada interna, dois tipos de decaimento Auger (Tabela 1) são possíveis. Quando essa vacância é gerada pela emissão de um elétron de caroço para o contínuo, ou seja, através de um processo de ionização, temos um decaimento do tipo Auger normal. Este processo é eficiente para a geração de múltiplas cargas no material.

Chamamos de decaimento Auger ressonante aquele cujo processo primário de geração do buraco de caroço ocorre por meio de uma excitação de camada interna. Neste caso, o sistema pode relaxar de duas maneiras distintas: uma delas se dá pela participação do elétron excitado, seja retornando ao estado inicial ou sendo ejetado (este processo recebe o nome de decaimento Auger ressonante do tipo participante). Na outra, o elétron excitado não participa do processo de relaxação (decaimento Auger ressonante do tipo espectador).

O decaimento ressonante é particularmente interessante, pois o elétron excitado costuma ser alojado em um orbital antiligante da molécula, induzindo sua fragmentação antes mesmo que a relaxação do sistema possa ocorrer. Além disso, este elétron pode ser transferido para uma molécula vizinha ou para o substrato, permitindo a determinação do seu tempo de transferência de carga através do método CHC, que será detalhado na próxima seção deste capítulo.

O decaimento Auger pode ser analisado separadamente de PES. Quando isso ocorre, dáse o nome de Espectroscopia de elétrons Auger (*Auger Electron Spectroscopy* – AES). Entre as vantagens da AES, podemos citar: análise química qualitativa e quantitativa (à exceção de H e He), a identificação de estados químicos e, quando realizada com o emprego de feixe de elétrons, fornece uma melhor resolução espacial que XPS [73].

A energia cinética do elétron Auger é característica do elemento e pode ser estimada a partir da expressão abaixo, que contém os três níveis envolvidos no processo de relaxação [71, 72]:

$$E_A = E_1 - E_2 - E_3 \qquad [Equação 3.3]$$

Onde,  $E_A$  é a energia cinética do elétron Auger,  $E_1$  é a diferença entre os níveis de fermi e o nível de energia do buraco de camada interna formado,  $E_2$  e  $E_3$  são, respectivamente, a energia do nível do elétron que preenche a vacância e a energia do nível do elétron Auger emitido.

### 3.4. Método Core-Hole Clock (CHC)

Um fenômeno muito importante em interfaces e superfícies é, sem dúvida, a transferência de carga, que é um processo muito rápido, e ocorre na escala de femtosegundos [74]. A dinâmica de excitações eletrônicas pode ser investigada através do método CHC, baseado na excitação e decaimento de camada interna e análoga à técnica *pump-probe* [75],

porém com uma escala de tempo intrínseca baseada no tempo de vida do buraco de caroço. Com o emprego deste método, fenômenos que ocorrem em escalas de tempo de dezenas de femtosegundos ou inferiores podem ser estudados

A Figura 21 mostra o princípio do método CHC para o caso de um sistema substratoadsorbato, monitorado através da espectroscopia Auger. De maneira simples, o elétron é conduzido para um nível eletrônico não-ocupado do material (normalmente o LUMO) através de uma excitação de camada interna, gerando um buraco de caroço. A relaxação deste sistema ocorrerá de acordo com os princípios explicados na seção 3.3. Entretanto, se este nível for deslocalizado o suficiente, este elétron excitado poderá tunelar para o substrato ou para outra molécula antes mesmo que a relaxação do sistema ocorra, com um estado final semelhante ao de um decaimento Auger do tipo normal. Caso contrário, a presença do elétron excitado forçará um decaimento Auger do tipo ressonante. A razão entre estes canais de decaimento Auger distintos fornecerá o tempo de transferência de carga, usando como referência o tempo de vida do buraco de camada interna [76].



**Figura 21 -** Princípio do método CHC e um esquema que representa a proporção esperada entre Auger Ressonante e Normal quando o tempo de transferência de carga ( $\tau_{CT}$ ) é maior, igual ou menor que o tempo de vida do buraco de camada interna ( $\tau_C$ ). Adaptado de [76].

A separação das contribuições Normal e Ressonante no espectro de decaimento Auger de modo inequívoco é perfeitamente possível [74, 76]. Se o elétron excitado pelo processo ressonante permanecer localizado no átomo, consequentemente o espectro de decaimento será afetado pela variação da energia do fóton incidente, hv. Um aumento de  $+\Delta hv$  forçará a um aumento de mesma magnitude na energia cinética do elétron Auger emitido. O processo de decaimento neste caso também recebe o nome de autoionização e a energia de ligação será constante em função da energia da fonte incidente.

O elétron excitado pode, por exemplo, ser transferido para outra molécula do material (*bulk*) antes mesmo da relaxação do sistema ocorrer. Neste caso, todo e qualquer excesso de energia proveniente da fonte excitante ficará com este elétron transferido. Assim, a energia cinética do elétron Auger emitido permanecerá constante.

A aquisição do espectro Auger para um valor de energia do fóton incidente muito além do máximo da ressonância também é um instrumento importante na identificação e separação das estruturas espectrais referentes às diferentes vias de relaxação. Para este caso específico, podemos afirmar, com uma boa aproximação, que a interação entre o fotoelétron emitido e o sistema é desprezível e, portanto, a resposta espectral medida nestas condições é característica do processo de decaimento Auger Normal da amostra analisada.

O método CHC considera o decaimento de camada interna e a transferência de carga como sendo dois processos independentes (1 e 2), regidos por curvas de decaimento exponencial distintas (com constantes  $k_{1,2}$  ou tempo de decaimento  $\tau_{1,2}$ ) e é, portanto, um método aproximado. Nestas condições, a razão entre o número total de eventos de ambos os canais ( $N_{1,2}$ ) será diretamente proporcional à razão dos coeficientes ou inversamente proporcional à razão entre os tempos de decaimento [74, 76-80]:

$$I_{1,2} = \int \left( P_{1,2}(E) \right) dE \qquad [Equação 3.4.1]$$
$$\frac{l_1}{l_2} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1}$$
 [Equação 3.4.2]

Onde  $I_{1,2}$  e  $P_{1,2}$  correspondem, respectivamente, à integral e aos componentes espectrais dos processos de decaimento de camada interna e transferência de carga (1 e 2).

O tempo de vida do buraco de camada interna ( $\tau_c$ ) é tabelado e não varia significativamente com o ambiente químico do átomo [74]. Com isso, o tempo de transferência de carga ( $\tau_{CT}$ ) é obtido diretamente através da razão entre a integral dos componentes espectrais [74, 76, 81, 82]:

$$\tau_{CT} = \left(\frac{I_{Auger Ressonante}}{I_{Auger Normal}}\right) \tau_{C}$$
 [Equação 3.4.3]

Nesta expressão, a componente espectral do processo ressonante corresponde à soma das contribuições espectador e participante. Sabe-se, da literatura, que para o caso do S 1s, a seção de choque do processo Auger do tipo participante é quase nula, sendo a contribuição espectadora dominante [83, 84]. O tempo de transferência de carga pode ser interpretado fisicamente como sendo uma medida do acoplamento entre os orbitais: Quanto menor  $\tau_{CT}$ , maior será o acoplamento entre os orbitais e com isso o tempo de transferência de carga também será menor. De posse de  $\tau_{CT}$ , pode-se comparar e avaliar diferentes materiais, métodos de síntese, etc.

Em laboratórios de luz síncrotron, para a metodologia CHC, é fundamental que a largura do fóton seja menor que a largura do processo de relaxação, bem como que a energia do fóton incidente esteja próxima ao processo ressonante em questão [74]. O intervalo de valores de  $\tau_{CT}$  acessíveis pelo método CHC varia de 1 décimo a 10 vezes o tempo de vida do buraco do caroço

 $(\tau_c)$ . Quando acima ou abaixo desta zona confiável, pequenas variações podem alterar significativamente o tempo  $\tau_{CT}$  (comportamento assintótico).

Sabe-se ainda que o  $\tau_{CT}$  diminui com o aumento da energia de excitação. Esta dependência pode ser entendida como resultado do aumento da densidade de estados ocupados na banda de condução e pelo aumento do número de elétrons que ultrapassam a barreira de tunelamento. Plotando um gráfico que relaciona o  $\tau_{CT}$  e a energia do fóton incidente para diferentes amostras e observando a inclinação das curvas podemos relacioná-las com as barreiras de tunelamento. Uma inclinação mais gradual corresponde a uma banda de condução mais deslocalizada, conforme observado por H. Ikeura-Sekiguchi *et al.* ao aplicar a metologia CHC para DNA [82]. Uma avaliação semelhante foi realizada nesta tese para PT e PBT e será apresentada no capítulo de resultados (Capítulo 5).

### **3.5.** Espectroscopia de fotoabsorção (NEXAFS)

A espectroscopia de fotoabsorção XAS (*X-ray Absorption Spectroscopy*) surgiu na década de 90 com a popularização dos laboratórios de luz síncrotron. Para sistemas condensados, o alemão Joachim Stöhr foi o pioneiro na utilização da técnica, cujo livro de sua autoria tornou-se referência na área [85]. Esta técnica exige uma fonte contínua de fótons, de energia variável.

A técnica é útil no mapeamento dos níveis não-ocupados da amostra através da incidência de fótons de raios-X de diferentes energias, construindo um espectro de absorção, semelhante a espectroscopia no UV-visível. Todavia, as amostras estudadas nesta tese apresentam-se em fase condensada, presas a um suporte, podendo conter ou não diferentes

camadas. Isso dificulta a construção do espectro através do método tradicional de medida (Lei de Lambert-Beer).

Como mencionado nas seções anteriores, a absorção de fótons na região de raios-X pode provocar diferentes processos, como a emissão de fotoelétrons, íons, elétrons Auger, fótons de fluorescência, etc. Um espectro XAS pode ser adquirido de maneira indireta a partir do acompanhamento da evolução de qualquer um destes processos. Para o caso específico desta tese, o método indireto *Total Electron Yield* (TEY), baseado na compensação de cargas retiradas do sistema através da aplicação de uma corrente de drenagem, foi utilizado. Neste método, um eletrômetro (*Keithley*) determina a corrente necessária para compensar as cargas geradas pela absorção de fótons de raios-X no material. Quanto maior a absorção de fótons, maior será a corrente de drenagem. Cada método indireto de detecção tem uma sensibilidade superficial associada. Para o caso do TEY, este valor é da ordem de aproximadamente 40 Angstroms [85].

De maneira geral, um espectro XAS pode ser separado em duas regiões: antes e depois da energia de ionização (EI). Quando os trabalhos concentram-se na primeira região, a técnica frequentemente é denominada NEXAFS (*Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure*) e as intensidades (em área absoluta) das estruturas do espectro refletem as diferentes seções de choque relacionadas aos processos de excitação eletrônica, permitindo a determinação da estrutura não-ocupada da substância em estudo. Neste trabalho de tese e em todos os trabalhos do grupo, os resultados concentram-se essencialmente nesta região (NEXAFS). A segunda região, quando estudada, pode fornecer informações sobre a estrutura e distância de vizinhos. Entretanto, as oscilações desta região costumam ser muito fracas, especialmente para elementos como C, N e O.

A Figura 22 representa um espectro típico de NEXAFS na borda K de uma molécula diatômica, correlacionando as estruturas observadas com os processos eletrônicos associados, como transições para orbitais moleculares não-ocupados, orbitais de Rydberg e estados do contínuo. Durante a atribuição de espectro de NEXAFS, é comum associar os picos à simetria do estado final de alocação do elétron excitado.



**Figura 22** – Representação esquemática de um espectro NEXAFS e a energia potencial dos estados eletrônicos ocupados e não-ocupados na borda K de uma molécula diatômica. Adaptado de [86].

A orientação ou geometria molecular média preferencial da superfície da amostra em relação a um substrato qualquer também pode ser determinada através da espectroscopia NEXAFS. Suponhamos que uma determinada molécula diatômica, que apresenta ligações do tipo  $\pi e \sigma$ , possua uma orientação preferencial representada pela Figura 23. Neste caso, a orientação do vetor campo elétrico  $\vec{E}$  da radiação síncrotron favorecerá o acoplamento  $\pi^*$  ou  $\sigma^*$ , de acordo com a orientação espacial  $\vec{O}$  de cada orbital envolvido na transição. Quando  $\vec{O}$  e  $\vec{E}$  estão no mesmo plano, a absorção será mais intensa para esta transição específica. Logo, a dependência angular da amostra é diretamente proporcional ao seu grau de orientação em um espectro NEXAFS.



**Figura 23** - Representação da dependência angular em espectroscopia NEXAFS para o caso de uma molécula diatômica contendo ligações do tipo  $\pi$  e com uma orientação molecular perpendicular ao plano do substrato, para dois ângulos de incidência distintos do feixe de fótons: perpendicular (esquerda) e rasante (direita). Adaptado de [86].

A técnica de NEXAFS pode ser aplicada a polímeros. Entretanto, a dificuldade para a determinação da estrutura eletrônica e orientação de polímeros em uma superficie aumenta com o tamanho da molécula, especialmente na borda K do Carbono. A orientação média do polímero frequentemente é aleatória, devido ao grande número de componentes e suas diferentes orientações relativas à superfície. Mesmo assim, é possível determinar, principalmente para os heteroátomos (enxofre, oxigênio, nitrogênio), uma orientação preferencial média. Outra

possibilidade é a utilização da técnica de NEXAFS para determinar a composição polimérica. Na referência [87], os autores trabalharam com um conjunto de 24 polímeros típicos com diferentes funções químicas. Eles auxiliaram na criação de uma base de dados de espectros NEXAFS de Carbono 1s calibrados para análise de composição de polímeros. Nesta tese, apresentaremos NEXAFS na borda do S 1s para polímeros contendo tiofeno e do N 1s para o copolímero PSiF-DBT. Os resultados serão apresentados no Capítulo 5.

## **Capítulo 4**

### **EXPERIMENTAL**

Neste capítulo, serão apresentadas as condições experimentais de preparação e de medida de todos os conjuntos de amostras analisados.

### 4.1. Amostra de PT em meio orgânico (acetonitrila)

As primeiras amostras de politiofeno (PT) foram eletrodepositadas diretamente em uma camada de ITO (eletrodo de trabalho) suportada em vidro através de um sistema contendo 3 eletrodos, com o auxílio de um potenciostato AUTOLAB 3530. O grupo de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE), de Curitiba, coordenado pela Profa. Dra. Lucimara Stolz Roman realizou todo o processo em temperatura ambiente, no interior de uma câmara seca (*glovebox*) preenchida com N<sub>2</sub>.

O procedimento de limpeza dos substratos é padrão e será descrito em detalhes na seção 4.3. O potencial aplicado foi de +3 V, e a espessura do filme foi controlada pelo tempo de deposição. Utilizou-se um eletrodo de referência (ER) de prata/cloreto de prata e um contra eletrodo (CE) de platina de 1 cm<sup>2</sup>. O eletrólito suporte consistiu de uma solução de 0.1 mol/L de Me<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> em meio orgânico de acetonitrila de grau HPLC. A concentração inicial na solução eletrolítica do monômero tiofeno, adquirido comercialmente pela *Sigma-Aldrich*, foi de 0,01 mol/L. Através desta metodologia, uma espessura média de 100 nm foi determinada para os filmes com o auxílio de um perfilômetro Detak3. Os filmes de PT foram analisados por NEXAFS, XPS e espectroscopia Auger (RAS) na linha de luz SXS (*Soft X-ray spectroscopy*), do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), indicada para experimentos espectroscópicos de raios-X moles. No arranjo experimental, há quatro diferentes monocromadores disponíveis, cada um deles indicado para trabalhar com uma faixa de energia distinta. Para os experimentos envolvendo a borda S 1s, o monocromador de duplo cristal de Si (111) foi o escolhido, permitindo trabalhar com energias do fóton entre 2010 e 5500 eV. A resolução em energia determinada para a borda do S 1s é de 0,38 eV [88].

O sistema experimental do LNLS consistiu de um manipulador de amostras e um analisador de elétrons do tipo hemisférico montados no interior de uma câmara UHV. Para manutenção da pressão, a SXS utiliza um conjunto de bombas mecânicas (BM), turbomoleculares (TM), iônicas e sublimadoras de titânio (TSP). Antes da realização do experimento, as amostras são devidamente fixadas, com o auxílio de uma fita dupla face de carbono, em um porta-amostras previamente limpo com isopropanol. Em alguns casos, uma pequena quantidade de cola prata pode ser aplicada às bordas da amostra para melhorar o contato elétrico. Em cada porta-amostras, normalmente são fixadas três ou mais amostras, dependendo do tamanho e da geometria de ambos. Em seguida, o conjunto é inserido em uma pré-câmara de vácuo (câmara de preparação). Quando a pressão atinge o patamar ideal (em torno de 10<sup>-8</sup> mbar), a amostra é finalmente transferida para a câmara de medidas, com o auxílio de um braço mecânico.

Os espectros de NEXAFS foram adquiridos através do método indireto de detecção TEY. Durante o experimento, o fluxo de fótons foi monitorado através de uma grade de ouro e estes dados foram utilizados para normalizar o espectro de NEXAFS, corrigindo assim os efeitos provenientes de variações de intensidade do fóton incidente. Para calibração em energia, utilizou-se uma amostra-padrão de molibdênio metálico. O valor da energia da transição característica  $L_{III}$  ( $2p_{3/2} \rightarrow 4d$ ) do molibdênio (2520 eV) foi usado como referência. Para os experimentos de XPS e RAS, a energia de passagem aplicada ao analisador foi de 20 eV e utilizou-se a energia característica do Au  $4f_{7/2}$  metálico (84 eV) como referência para calibração em energia de XPS [69]. Grande parte destes resultados já se encontra publicado [77] e no capítulo 5, seção 5.1, estes dados serão apresentados e discutidos. A desconvolução das estruturas adquiridas por RAS foi realizada utilizando o software CasaXPS, da SpecLabs [89], cuja licença foi adquirida pelo LNLS para tratamento de dados.

### 4.2. Filmes de PT e PBT depositados em BFEE

Um conjunto de filmes de PT e PBT foi preparado pelo DiNE, em Curitiba, pelo método eletroquímico. A deposição ocorreu diretamente em ITO, sob atmosfera controlada de N<sub>2</sub>, através do mesmo procedimento já mencionado na seção 4.1 (empregando-se eletrodo de Pt como CE e eletrodo de Ag/AgCl como ER). Todavia, como eletrólito, utilizou-se o BFEE, um líquido iônico. Os potenciais para polimerização do tiofeno e do 2,2'-bitiofeno nestas condições foram, respectivamente,  $\pm 1.5$  V e  $\pm 0.6$ V. A concentração inicial dos monômeros na solução eletrolítica foi de 0.02 mol/L. A espessura média dos filmes, medida a partir de um perfilômetro Detak3, é de 30 nm para o PT e 40nm para o PBT. Estas amostras foram analisadas na linha de luz SXS do LNLS, utilizando o monocromador de cristal duplo de Si (111), para avaliação do impacto desta rota na estrutura eletrônica e deslocalização de carga nos filmes através da aquisição de dados de XPS, NEXAFS e RAS.

Células solares bicamada destes filmes foram preparadas e analisadas pelo DiNE, em Curitiba, com o objetivo de correlacionar os dados espectroscópicos com a resposta dos dispositivos preparados a partir desta mesma rota. O processo de fabricação das fotocélulas consistiu na deposição de um filme de 30 nm de espessura de PEDOT:PSS por *spin-coating* em substrato de vidro recoberto com ITO, previamente limpo. Em seguida, o filme de PT ou PBT foi eletrodepositado diretamente no substrato já contendo o PEDOT:PSS. Após o annealing a  $100^{\circ}$ C, o conjunto vidro|ITO|PEDOT:PSS|PT e vidro|ITO|PEDOT:PSS|PBT receberam mais 30 nm de fulereno (C<sub>60</sub>) e 100 nm de alumínio metálico, ambos depositados por evaporação térmica a vácuo com o auxílio de uma máscara. A pressão de deposição foi de 6 x  $10^{-6}$  mbar.

Os dispositivos bicamada resultantes (vidro|ITO|PEDOT:PSS|PT|C<sub>60</sub>|Al e vidro|ITO|PEDOT:PSS|PBT|C<sub>60</sub>|Al) foram caracterizados quanto às propriedades fotovoltaicas através da construção das curvas características J x V, bem como quanto à estrutura topográfica por microscopia de força atômica (AFM). Estas análises foram realizadas pelo DiNE. Estes dados também já se encontram publicados [78] e serão discutidos no capítulo 5, seção 5.2.

Os procedimentos de aquisição, calibração, normalização e desconvolução de curvas para os espectros de XPS, NEXAFS e RAS são idênticos aos especificados na seção anterior para os filmes de PT em meio orgânico.

### 4.3. Amostras puras e blendas de PSiF-DBT e PC71BM

As blendas de PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM foram preparadas pelo DiNE, em Curitiba. Os substratos foram previamente limpos através de um sistema de ultrassom por 15 minutos, imersos em soluções de acetona, isopropanol e, por fim, água destilada. O copolímero PSiF-

DBT e o derivado de fulereno (PC<sub>71</sub>BM) foram adquiridos comercialmente através das empresas LUMTEC e Sigma-Aldrich, respectivamente.

As soluções foram preparadas em atmosfera de N<sub>2</sub> no interior de uma câmara seca em o-diclorobenzeno, com uma proporção de 1:3 em massa. A solução final, cuja de concentração 11 mg/mL, foi agitada por 12 horas e depositada em substratos de vidro por *spin coating* em atmosfera inerte de nitrogênio seco. Em seguida, parte dos filmes sofreu tratamento térmico a 100°C e outra parte a 200°C, ambas por 15 minutos em vácuo. Estas amostras serão aqui rotuladas de: PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM-20 (sem tratamento térmico, a uma temperatura ambiente de 20°C), PSiF-DBT-PC<sub>71</sub>BM-100 (com tratamento térmico a 100°C), e PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM-200 (com tratamento térmico a 200°C).

Além disso, um segundo conjunto de amostras, contendo apenas os filmes puros de PSiF-DBT e de PC<sub>71</sub>BM, foi preparado na Universidade de Tübingen, na Alemanha. Pelo procedimento descrito anteriormente, os substratos foram limpos em ultrassom, e as soluções de PSiF-DBT e PC<sub>71</sub>BM puras foram preparadas em o-diclorobenzeno por meio de *dropcasting*. Antes do preparo das soluções, o solvente foi borbulhado em nitrogênio seco por cerca de 1 hora, de modo a forçar a saída do oxigênio dissolvido. Todas as amostras puras foram depositadas em substrato de índio metálico com a finalidade de evitar carregamento e para utilização dos picos característicos de In 3d como padrão interno para calibração do espectro. As concentrações das soluções preparadas de PSiF-DBT e PC<sub>71</sub>BM foram, respectivamente, 1.04 mg/mL e 0.8 mg/mL.

A produção e evaporação do solvente de parte dos filmes de PSiF-DBT e PC<sub>71</sub>BM puros foi realizada à temperatura ambiente sob atmosfera controlada de nitrogênio seco, em câmara do seca (*glovebox*), e para o outro conjunto das amostras este processo foi realizado propositalmente em atmosfera ambiente (ar). O objetivo deste procedimento era verificar, com o auxílio da técnica de XPS, se há alteração significativa na estrutura eletrônica do filme em decorrência de oxidação. Um pouco do polímero PSiF-DBT em pó também foi analisado por XPS, suportado em substrato de índio.

Os filmes foram analisados na Universidade de Tübingen através de um equipamento XPS comercial, modelo SPECS XR 50 (Figura 24b), de fonte convencional de Al nãomonocromática, cuja energia característica da linha principal (Al K $\alpha$ ) é de 1486.6 eV. O arranjo experimental consiste em uma câmara de preparação para a introdução de amostras, uma câmara de medidas em UHV, um manipulador de amostras XYZ $\theta$ , uma câmara para deposição térmica *in-situ* (não utilizada nesta tese) e um analisador de elétrons SPECS Phoibos 100. Para a câmara de medidas, há uma bomba do tipo mecânica, uma TM e uma TSP.

Antes da realização das medidas, os substratos contendo os filmes depositados foram devidamente fixados no porta-amostras (Figura 24a) com o auxílio de uma fita dupla-face de carbono. Nas bordas, aplicou-se um pouco de cola prata para melhorar o contato elétrico. Em seguida, as amostras foram introduzidas na câmara (Figura 24b), de acordo com o procedimento de inserção descrito na seção 4.1.



**Figura 24** – Foto do: (a) porta-amostras contendo os filmes finos das blendas de PSiF-DBT e PC<sub>71</sub>BM, depositados em substrato de vidro de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup>. (b) sistema experimental (equipamento comercial de XPS modelo SPECS XR 50) para aquisição de dados disponível na Universidade de Tübingen, Alemanha.

Durante os experimentos de XPS, as amostras foram consideradas como sensíveis à radiação. A aquisição dos espectros foi realizada em ciclos de uma varredura completa (*survey*) e uma varredura para cada nível de camada interna, sendo os espectros somados posteriormente caso não houvesse alterações significativas entre os ciclos de aquisição em decorrência de degradação. Ao menos 30 ciclos foram realizados para as regiões de camada interna, com um passo de 0,05 eV e uma energia de passagem de 20 eV. Para os espectros completos (do tipo *survey*), a energia de passagem utilizada foi de 50 eV.

Não foram detectadas degradações com o tempo para todos os experimentos realizados. Para os filmes de PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM, cada espectro foi calibrado pela utilização de uma amostra-padrão de ouro, cuja energia de ligação característica do fotoelétron Au 4f<sub>7/2</sub> é de 84 eV [69, 90]. Para os espectros de XPS das amostras puras, depositadas em índio metálico, as estruturas de In $3d_{5/2}$  foram utilizados como padrão interno, com uma energia de ligação característica de 444 eV [69, 90].

As blendas de PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM também foram analisadas por NEXAFS na borda 1s do nitrogênio, através do modo de detecção TEY. Este experimento foi realizado na linha de luz PGM (*Planar Grating Monochromator*) do LNLS, que contém um ondulador, permitindo trabalhar com fótons de energias entre 100 a 1000 eV, com um poder de resolução ( $E/\Delta E$ ) de 25000 em 100 eV [91]. A investigação do dicroísmo em NEXAFS foi realizada para cada amostra através da variação da polarização do feixe de luz incidente. Todos os dados foram normalizados pela corrente do anel, medida através de uma grade de ouro. Todos os resultados referentes a este conjunto de amostras serão apresentados no capítulo 5, seção 5.3.

Para a análise e desconvolução de picos, utilizou-se o programa OriginPro 8.0 [92], com um ajuste de perfil *voigtiano* e uma largura da *lorentziana* fixa de acordo com o tempo de vida do processo de camada interna em estudo. No caso do S 2p, algumas condições de contorno extras foram impostas como a diferença energética do acoplamento spin-órbita e a proporção entre as áreas das devidas contribuições. Maiores detalhes na seção 5.3.

# **Capítulo 5**

# **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### 5.1. Amostra de PT eletrodepositada em meio orgânico

Os resultados referentes ao conjunto de amostras depositadas de acordo com o procedimento descrito no capítulo 4, seção 4.1, serão aqui apresentados. Toda a discussão referente à espectroscopia Auger e método CHC abordados nesta seção estão disponíveis na literatura [77].

A Figura 25 apresenta o espectro de fotoabsorção (NEXAFS) obtido para amostras de PT na borda de excitação do enxofre 1s. Este espectro, que representa as transições eletrônicas provenientes do elétron 1s do enxofre, é bem conhecido [93-95]. O pico intenso, rotulado como (B), é atribuído a duas transições eletrônicas muito próximas: S 1s  $\rightarrow \pi^*$  e S 1s  $\rightarrow \sigma^*(S-C)$ , respectivamente. As estruturas menos intensas e mais energéticas do espectro são atribuídas a estruturas de Rydberg e a ressonâncias de forma  $\sigma^*(C-C)$ , localizadas após o potencial de ionização do S 1s [83, 96].



**Figura 25 -** Espectro de fotoabsorção (XAS) do PT. As energias escolhidas para avaliação do espectro de RAS estão marcadas no espectro (A - F).

Um espectro de decaimento Auger (RAS) de S KL<sub>2,3</sub>L<sub>2,3</sub> foi adquirido (Figura 26) para diferentes energias de fóton incidente do espectro de fotoabsorção (Figura 25), marcadas como A - F. O espectro RAS em 2472,6 eV corresponde à energia de ressonância (Figura 26-B). Deste espectro, podemos observar a presença de dois picos estreitos, de energias cinéticas 2113,7 e 2115,4 eV, relacionados às transições eletrônicas S 1s  $\rightarrow \pi^*$  e S 1s  $\rightarrow \sigma^*$  (S–C), respectivamente.

Este mesmo efeito foi observado por H. Ikeura-Sekiguchi *et al.* para politiofeno em pó [84], representando uma clara vantagem da técnica de RAS sobre NEXAFS, onde estes estados não podem ser resolvidos. A separação entre os estados observada em RAS ocorre principalmente devido às diferentes blindagens exercidas pelos elétrons  $\pi^*$  e  $\sigma^*$  do material.



**Figura 26** –Espectros RAS de S KL<sub>2,3</sub>L<sub>2,3</sub> para o filme de PT eletrodepositado em meio orgânico (em acetonitrila), obtidos para diferentes energias selecionadas do espectro de NEXAFS do PT (A - F). As estruturas em cinza, vermelho, azul e verde, correspondem, respectivamente, ao pico do elétron Auger Normal e às contribuições espectadoras do tipo  $\pi^*$ ,  $\sigma^*$  (S-C) e de Rydberg.

No espectro RAS da Figura 26-B, pode-se notar uma pequena estrutura para a região de menor energia cinética. De acordo com um procedimento padrão de ajuste de curvas gaussianas [97], a energia cinética determinada para esta estrutura, em cinza no espectro, foi de 2112,2 eV. Nota-se ainda, se comparada aos outros espectros RAS da mesma amostra, que há uma predominância e aumento deste pico com o aumento da energia da fonte incidente, especialmente acima do PI do S 1s. Podemos afirmar ainda que o espectro da Figura 26 para a

energia incidente F é representativo do processo de decaimento do tipo Auger Normal, pois a energia incidente encontra-se muito acima do PI do S 1s, e sua identificação é um importante passo para determinação do tempo de transferência de carga ou deslocalização eletrônica a partir do método CHC.

Quando a energia do fóton aumenta, a intensidade da contribuição espectadora  $\pi^*$  diminui, ao passo que a  $\sigma^*$  não se altera (Figura 26-C). Além disso, como já mencionado, há um aumento da intensidade do pico em 2112,2 eV (Figura 26-D), cuja energia cinética permanece constante. Este comportamento corresponde ao esperado para a contribuição referente ao decaimento Auger do tipo Normal.

Na Figura 26-D, dois picos praticamente de mesma intensidade dominam o espectro. Esse comportamento é característico do caso onde a escala de tempo de deslocalização é comparável ao decaimento do buraco de camada interna, e consequentemente, neste ponto tanto os canais espectadores, quanto o Auger Normal, são visíveis.

Uma nova estrutura em aproximadamente 2117 eV surge com o aumento da energia do fóton incidente, a partir da Figura 26-E, desaparecendo completamente acima do potencial de ionização. Atribuímos esta contribuição a outro canal espectador, referente a uma excitação de Rydberg, localizada a uma distância de 1,5 eV do espectador  $\sigma^*(S-C)$ . M.L.M. Rocco *et al.* discutiu a importância de transições de camadas internas para estados de Rydberg na produção de fragmentos atômicos (neutros e iônicos) em moléculas contendo tiofeno em fase condensada [93]. A possibilidade de identificação de estados de Rydberg em espectros RAS de filmes finos orgânicos é muito importante, pois permite uma estimativa da energia do nível de vácuo ( $E_V$ ) da amostra analisada.

As interações intracadeia são relevantes para as propriedades de transporte de cargas destes materiais assim como as interações do tipo  $\pi$ - $\pi$  stacking e a presença de grupos laterais. A forma como o polímero se organiza e as transferências eletrônicas são fenômenos importantes que explicam as propriedades condutoras e contribuem para um melhor acoplamento intercadeia, bidimensional, que por sua vez também favorece o transporte de cargas e reduz o tempo de transferência de carga.

O grau de deslocalização do elétron excitado pode ser estimado pelo monitoramento, em função da energia do fóton, das curvas de decaimento Auger ressonante e normal, conforme o método CHC, já discutido no capítulo 3. O comportamento da energia cinética de cada canal (Auger Normal, espectadores  $\pi^* e \sigma^*$ , e estados de Rydberg) com a energia do fóton incidente é mostrado na Figura 27. Nota-se uma variação em energia cinética para todas as contribuições, a exceção do canal Auger Normal, que permanece quase constante. A contribuição espectadora  $\sigma^*$ (S-C), no entanto, parece apresentar um perfil complexo de duas etapas. Um perfil semelhante já foi observado para moléculas condensadas que contém elementos do terceiro período da Tabela Periódica como, por exemplo, Si, S, P e Cl [98].



**Figura 27** - Energias cinéticas das diferentes contribuições dos elétrons Auger S  $KL_{2,3}L_{2,3}$  em função da energia do fóton.

Para obtenção do tempo de transferência de carga através da equação aproximada do método CHC, a razão entre os sinais de Auger Normal e ressonantes (espectadores e de estados de Rydberg) foi calculada em função da energia do fóton, como descrito na seção 3.5, equação 3.5.3. O valor utilizado como tempo de vida do buraco de S 1s foi de 1,27 fs, que corresponde a uma largura de 0,52 eV [99]. Os resultados podem ser encontrados na Figura 28.



**Figura 28 -** Tempos de transferência de carga em função da energia do fóton. Os tempos foram determinados pelo método CHC, utilizando um tempo de vida do buraco de S 1s de 1.27 fs.

Verifica-se, pela Figura 28, que o tempo de transferência de carga decai exponencialmente com o aumento da energia de excitação. Este fenômeno, também observado em espectros RAS P KL<sub>2,3</sub>L<sub>2,3</sub> de DNA [97], foi entendido como sendo uma consequência da diminuição da barreira de tunelamento e do aumento da densidade de estados ocupados na banda de condução com o aumento da energia do fóton.

Os tempos de transferência de carga calculados para o PT foram de 9,9 fs na ressonância e de aproximadamente 1 fs na energia do fóton onde há uma intensidade similar entre os sinais de Auger espectador  $\sigma^*(S-C)$  e Auger normal. Espectros RAS KL<sub>2,3</sub>L<sub>2,3</sub> para PT em pó já foram medidos por I. Sekigushi *et al.* [84]. Seus resultados mostram uma contribuição Auger Normal na região de ressonância muito inferior à contribuição Normal obtida neste trabalho. Sugerimos, portanto, que a melhor transferência de carga para filmes de PT na região da ressonância obtida neste trabalho pode ser explicada pela maior possibilidade de realização de interações intercadeia, em decorrência de um acoplamento mais favorável entre os orbitais quando comparados ao pó. Os cálculos de tempo de transferência de carga demonstram ainda a importância da aplicação do método CHC na investigação da dinâmica de deslocalização do elétron na escala de femtosegundos aplicada a filmes poliméricos.

O espectro XPS do filme de PT eletrodepositado em meio orgânico é apresentado na Figura 29, para uma energia do fóton incidente de 2600 eV. Pelo espectro, são observadas contribuições em energias de ligação características do átomo de enxofre (camadas internas S 1s, S 2s, S 2p e contribuição Auger S KL<sub>2,3</sub>L<sub>2,3</sub>, devidamente assinaladas no espectro) e carbono (C 1s). Há ainda a presença de sinais fracos referentes a oxigênio (O 1s) e silício (Si 1s), que podem estar relacionados com o substrato. Todavia, não foram detectadas contribuições de camada interna para o átomo de índio. A relação entre as contribuições espectrais S 1s / Si 1s, calculada a partir da razão direta entre as áreas foi de 22,4 e a espessura determinada pelo DiNE para este filme foi de 100 nm.



**Figura 29** – Espectro XPS do filme de politiofeno (PT) eletrodepositado em meio eletrolítico orgânico (acetonitrila). A energia do fóton incidente foi de 2600 eV.

### 5.2. Avaliação dos filmes de PT e PBT, eletrodepositados em BFEE

Diferentemente dos resultados da seção anterior, onde o método CHC foi aplicado pela primeira vez a um polímero semicondutor, o objetivo deste segundo trabalho consistiu na investigação do impacto da utilização de tiofeno ou bitiofeno como monômeros pela rota de líquidos iônicos, utilizando BFEE como eletrólito, de acordo com o procedimento previamente descrito na seção 4.2. O solvente iônico apresenta alta condutividade, evitando a adição de eletrólitos suporte, sendo esta uma das vantagens da síntese eletroquímica de PT e PBT através desta rota.

A morfologia dos filmes de PT e PBT mostrou padrões distintos. Conforme observado em imagens topográficas de microscopia de força atômica (Figura 30), os filmes de PT apresentaram-se menos rugosos e mais uniformes enquanto que os filmes de PBT mostraramse menos uniformes e formados por partículas maiores, aumentando consequentemente a rugosidade das camadas.



**Figura 30** – Topografia do filme de PT (a) e PBT (b) preparados com BFEE. O sinal de contraste de superfície está representado no topo e de fase, na parte inferior. Imagens obtidas pelo DiNE, em Curitiba [7, 78].

O espectro de absorção no visível destes mesmos filmes, também medidos pelo grupo da Profa. Dra. Lucimara Roman [7, 78], mostrou ainda a presença de estruturas vibrônicas mais pronunciadas para os filmes de PBT, indicando que estes filmes podem ser gerados através da agregação de cadeias poliméricas, o que explicaria sua morfologia distinta. O mesmo gap de 2 eV foi calculado para ambos os filmes nestas condições [7, 78, 100].

A Figura 31 mostra espectros de fotoabsorção NEXAFS para os filmes de PT e PBT em substratos de vidro/ITO, medidos com variação angular do feixe incidente. O perfil do espectro

é conhecido [43, 77, 93] e similar ao apresentado na seção anterior para filmes de PT em meio orgânico (acetonitrila). Na Figura 31, há uma área ampliada do espectro contendo as duas transições eletrônicas principais, relacionadas aos estados finais de simetria  $\pi^* e \sigma^*(S - C)$ . Vale ressaltar que estes espectros foram adquiridos com uma resolução espectral superior e por isso conseguimos identificar estas duas contribuições. Com o aumento do ângulo de incidência, há um aumento da transição  $\sigma^*$  e uma redução da transição  $\pi^*$  para ambos os filmes, sugerindo que as unidades tiofênicas destes polímeros estão orientadas preferencialmente com o plano molecular paralelo à superfície do substrato. Nota-se que o dicroísmo  $\pi^*$  é menos intenso para os filmes de PBT, o que é compatível com a maior uniformidade encontrada para os filmes de PT.



Figura 31 – Espectro NEXAFS na borda K do Enxofre para os filmes de PT (esquerda) e PBT (direita), eletrodepositados em ITO através da rota com BFEE. Os espectros apresentam dependência angular, medida na linha de luz SXS do LNLS pela variação do ângulo de incidência do feixe de fótons. A região que contém as transições principais (S1s  $\rightarrow$ 

 $\pi^* e S1s \rightarrow \sigma^*$ ), compreendida entre 2469 e 2474 eV de energia do fóton incidente, está apresentada em destaque no topo e à direita de cada espectro.

A Figura 32 apresenta todos os espectros de decaimento Auger S KL<sub>2,3</sub>L<sub>2,3</sub> medidos para os polímeros PT e PBT, para energias previamente selecionadas do fóton incidente. As estruturas observadas em RAS para estes filmes são similares às observadas para o PT eletrodepositado em acetonitrila da seção anterior: Observam-se os canais espectadores  $\pi^*$ ,  $\sigma^*$ (S-C) e de Rydberg, bem como a contribuição Auger Normal, representadas na Figura 32 nas cores azul, verde, violeta e vermelho, respectivamente. A desconvolução dos espectros Auger foi realizada mediante ajuste de curvas voigtianas, com um background ajustável. Como condições de contorno para as curvas, mantivemos a posição em energia cinética do sinal característico do Auger normal fixa em 2112,2 eV e condicionamos a largura à meia altura (FWHM) deste pico para que fosse sempre maior que a FWHM das contribuições referentes aos canais espectadores. O valor de 2112,2 eV para a contribuição Auger normal foi determinado pelo tratamento do espectro RAS na energia do fóton de 2484.2 eV (Figura 32), localizada após o potencial de ionização. Nesta região, a estrutura Auger Normal é predominante no espectro. Este procedimento também foi realizado para a amostra de PT eletrodepositado em meio orgânico (acetonitrila), como descrito na seção 5.1. O espectro RAS da Figura 32 mostra ainda que, na região de ressonância (energia do fóton de 2472,6 eV), três picos são detectados, o que evidencia a deslocalização eletrônica na escala de tempo de femtosegundos para PT e PBT.





Figura 32 – Espectro RAS S KL<sub>2,3</sub>L<sub>2,3</sub> em função da energia do fóton incidente para os filmes de PT (esquerda) e PBT (direita). A contribuição em vermelho corresponde ao Auger normal e as contribuições espectadoras  $\pi^*$ ,  $\sigma^*$  e Rydberg em azul, verde e violeta, respectivamente. O background foi subtraído para todos os espectros.

O tempo de transferência de carga ( $\tau_{CT}$ ) foi calculado para ambos os filmes poliméricos a partir dos espectros RAS, utilizando o método CHC. O valor para o tempo de vida do buraco de camada interna do S 1s utilizado na equação 3.4.3 foi 1,27 fs. A Figura 33 apresenta estes resultados na forma gráfica para todos os espectros RAS (Figura 32) medidos. Como esperado e já discutido na seção anterior para filmes de PT eletrodepositados em meio orgânico (acetonitrila), o comportamento é um decaimento exponencial com o aumento da energia do fóton, acima da energia de ressonância. Os tempos de transferência de carga encontrados foram menores para o PT, especialmente na região de ressonância (próximos às energias das transições  $\pi^* e \sigma^*$ ). Este comportamento pode estar relacionado principalmente com o fato da orientação molecular média dos filmes de PT, determinada por NEXAFS, ser mais pronunciada.



**Figura 33** – Tempo de transferência de carga em função da energia do fóton calculado para os filmes de PT e PBT eletrodepositados em BFEE. Os resultados foram ajustados para um comportamento exponencial, mostrado em azul (para o PBT) e vermelho (para o PT).

Pela Figura 33, diferentes comportamentos quanto à inclinação das curvas são observados para cada um dos filmes poliméricos. A inclinação para o filme de PT é menor. Este comportamento sugere que sua banda de condução é mais deslocalizada, de acordo com as

discussões realizadas previamente (seções 3.4 e 5.1) acerca do caráter exponencial destas curvas.

Dispositivos bicamada de PT e PBT preparados através desta rota foram analisados pelo DiNE, em curitiba.Das curvas características J x V obtidas com iluminação, foram calculados os parâmetros de caracterização dos dispositivos, apresentados na Tabela 2 [7,78].

**Tabela 2 -** Parâmetros de caracterização dos dispositivos bicamada de PT e PBT, fornecidos pelo DiNE [7, 78].

Camada Ativa	Espessura	R <sub>rms</sub>	Voc	$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	n <sub>e</sub>	IPCE (510 nm)
PT	25 <u>+</u> 02 nm	3.00 nm	0.35 V	3.60	28.00%	0.39%	14.0%
PBT	42 <u>+</u> 11 nm	9.00 nm	0.46 V	0.17	19.00%	0.01%	03.3%

Os parâmetros de caracterização dos dispositivos bicamada (Tabela 2) reforçam a importância da escolha do monômero para a eficiência de células fotovoltaicas orgânicas, uma vez que a substituição do monômero tiofeno pelo dímero bitiofeno para uma mesma rota sintética já provoca alterações significativas de desempenho da fotocélula resultante, sendo as células baseadas em PT mais eficientes. Os resultados de NEXAFS e RAS indicaram ainda que, de fato, os filmes de PT sintetizados através desta rota são mais orientados e apresentam um tempo de transferência de carga inferior aos filmes de PBT.

O espectro de XPS para o filme de PT eletrodepositado através da rota com BFEE é apresentado pela Figura 34. Todos os picos de fotoelétronde camada interna e de decaimento esperados para a amostra foram detectados (S 1s, S 2s, S 2p, C 1s e Auger S KLL), de modo semelhante ao encontrado para o filme de PT produzido pela rota orgânica. Adicionalmente,

algumas estruturas atribuídas ao substrato (In 3d, Si 1s e Auger Si KLL) foram também detectadas. A relação S 1s / Si 1s, determinada a partir da razão direta entre as áreas integradas das contribuições de S 1s e Si 1s, foi de 1,75. Este valor é pequeno se comparado ao filme de PT produzido pela rota orgânica e é devido a uma maior intensidade dos picos de fotoelétrons característicos do substrato. Este comportamento é esperado para filmes mais finos e está de acordo com os dados de espessura das amostras.



**Figura 34** -Espectro XPS para PT eletrodepositado usando BFEE como eletrólito, para uma energia do fóton incidente de 2600 eV.

### 5.3. Amostras de PSiF-DBT e PC<sub>71</sub>BM

#### 5.3.1. Investigação do efeito do tratamento térmico em blendas de PSiF-DBT:PC71BM

A Figura 35 apresenta os espectros de XPS obtidos no modo completo (*survey*) para as amostras de PSiF-DBT e PC<sub>71</sub>BM (blendas e componentes puros), preparadas em câmara seca (*glovebox*) de acordo com a metodologia descrita na seção 4.3.



**Figura 35** – Espectro XPS *survey* das blendas de PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM, em substrato de vidro, e de seus componentes puros, preparados em câmara seca (*glovebox*) e depositados em substrato de índio. A região compreendida entre 0 e 240 eV de energia de ligação foi ampliada (à direita).

As fórmulas moleculares da unidade periódica do PSiF-DBT e do derivado de fulereno  $PC_{71}BM$  são, respectivamente,  $C_{42}H_{56}N_2S_3Si$  e  $C_{82}H_{14}O_2$ . Portanto, todas as contribuições de camada interna dos elementos químicos esperados foram identificadas nos espectros de XPS (Figura 35). No entanto, os sinais de In3d e In4p, detectados no espectro de XPS do filme de  $PC_{71}BM$  puro, são provenientes do substrato de índio metálico. Este resultado indica que o filme de derivado de fulereno possui uma espessura menor que a do filme de PSiF-DBT puro. Uma possível explicação reside no fato do  $PC_{71}BM$  ser um filme molecular, cujo tempo de

cristalização é normalmente menor que o de polímeros, tendendo a formar agregados. De fato, através de uma análise macroscópica e puramente visual, a deposição de PC<sub>71</sub>BM puro apresentou aglomerados, de natureza claramente heterogênea, permitindo a visualização do substrato de índio (Figura 36).



**Figura 36** – Foto das amostras de PSiF-DBT (à esquerda) e PC<sub>71</sub>BM puro (à direita), ambas depositadas em substrato de índio por *drop casting*, fixadas no porta amostras para análise. Os filmes apresentaram naturezas claramente distintas quanto à homogeneidade.

A composição química elementar de cada amostra foi estimada através da normalização da área dos picos representativos de cada elemento pelos seus respectivos fatores de sensibilidade empíricos de Wagner [101], que consideram as diferentes seções de choque para cada processo. Estes resultados estão disponíveis na Tabela 3.

O livre caminho médio inelástico (IMFP,  $\lambda$ , Tabela 3) foi derivado através de uma função modelo, descrita na referência [102]. A profundidade de amostragem, definida como sendo a profundidade na qual 95% dos fotoelétrons gerados são espalhados antes que possam escapar pela superfície, também foi determinada e corresponde a 3 $\lambda$  [103]. A estequiometria teórica (esperada) consistiu no cálculo da proporção atômica relativa e percentual da molécula, determinada a partir de sua fórmula molecular.

**Tabela 3 –** Composição superficial das blendas (PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM-20, PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM-100 e PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM-200) e dos componentes puros. Os fatores de sensibilidade empregados, bem como a profundidade de amostragem, o livre caminho médio inelástico e a estequiometria teórica para os componentes puros também são apresentados.

	С	Ν	S	Si	0
Fator de sensibilidade	0,25 (C 1s)	0,42 (N 1s)	0,54 (S 2p)	0,27 (Si 2p)	0,66 (O 1s)
ΙΜFΡ (λ)	1,87 nm	2,87 nm	4,32 nm	3,81 nm	3,03 nm
Profundidade de amostragem (3λ)	5,61 nm	8,61 nm	12,96 nm	11,43 nm	9,09 nm
PSiF:PC71BM-20	83,69 %	1,56 %	2,44 %	3,15 %	9,16 %
PSiF:PC71BM-100	79,92 %	2,85 %	2,57 %	3,72 %	10,94 %
PSiF:PC71BM-200	78,09 %	4,05 %	2,84 %	3,85 %	11,17 %
PSiF-DBT puro	66,4%	4,69%	5,75%	13,53%	9,64%
PC71BM puro	89,83%	-	-	-	10,17%
PSiF-DBT (Teórico)	87,5 %	4,17 %	6,25 %	2,08 %	-
PC <sub>71</sub> BM (Teórico)	97.62 %	-	-	-	2.38 %

Quando comparadas através da Tabela 3, as amostras de PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM-20, PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM-100 e PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM-200 apresentam, nesta ordem, uma diminuição no percentual relativo de carbono. Esta redução é acompanhada de um aumento percentual de nitrogênio, silício e enxofre, presentes na estrutura molecular do copolímero. Considerando o livre caminho médio inelástico e a profundidade de amostragem, este comportamento sugere que a concentração do polímero na superfície aumenta com a temperatura do *annealing*. Resultados semelhantes foram encontrados para heterojunções de P3HT:PC<sub>61</sub>BM e outros sistemas conjugados [104-106]. A explicação baseia-se em um processo natural de separação de fases vertical em blendas por heterojunção, uma vez que as energias livres de superfície de polímeros são inferiores às obtidas para os derivados de fulereno [104-107]. Durante o tratamento térmico, o sistema pode reduzir a sua energia livre de superfície, atraindo o polímero para a interface com o ar.

O valor percentual calculado para o silício (Tabela 1) foi superior ao esperado para todas as amostras que contém o PSiF-DBT. Um efeito semelhante foi encontrado na literatura para polímeros contendo dibenzosilol. Neste estudo [108], amostras em pó de Si-PCPDTBT foram analisadas por RMN de <sup>29</sup>Si e os resultados indicaram uma contaminação por silício inorgânico. Acredita-se que esta contaminação esteja relacionada com um possível excesso de reagentes durante a rota de obtenção do silafluoreno [109].

A Figura 37 apresenta o espectro de fotoemissão na região 1s do nitrogênio, para as amostras de PSiF-DBT puro e suas blendas com PC<sub>71</sub>BM. A figura mostra ainda o resultado do procedimento de desconvolução e ajuste padrão de curvas voigtianas. A largura da lorentziana foi ajustada para o valor fixo de 100 meV [110] e a largura da gaussiana ficou ajustada em torno de 1,68 eV. A posição e intensidade das curvas são apresentadas na Tabela 4.

Analisando a estrutura química do polímero, seria esperada uma única contribuição para N 1s, pois os átomos de nitrogênio do monômero DBT são equivalentes. Contudo, na Figura 37, dois componentes foram identificados: O primeiro deles, mais intenso e de menor energia de ligação, corresponde ao nível de camada interna do PSiF-DBT puro. O segundo componente, de maior energia de ligação (aproximadamente 401 eV), poderia ser entendido como resultado de uma oxidação indesejada do nitrogênio da molécula de DBT. Entretanto, um estudo recente de estabilidade para o polímero PCPDTBT [108], que possui a mesma unidade nitrogênio oxidado é claramente superior à diferença encontrada para as duas contribuições no espectro de XPS da Figura 37. A oxidação do nitrogênio da molécula de DBT é acompanhada de um deslocamento de +0,4 eV do sinal característico de N 1s [108]. Logo, esta segunda contribuição pode ser melhor atribuída a um satélite do tipo *shake-up*, esperada em espectros de moléculas aromáticas [111].

Os espectros de XPS são sensíveis a modificações no ambiente estrutural de moléculas [112]. Sabe-se ainda que a intensidade das transições do tipo *shake-up* varia com a estrutura do filme [110, 113, 114]. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, a intensidade deste satélite aumenta um pouco (Figura 37 e Tabela 4), sugerindo que há uma mudança estrutural nas blendas com o tratamento térmico.. Além disso, as diferenças de energia das estruturas *shake-up* em relação ao pico do fotoelétron N 1s são inferiores ao *gap* do polímero [59]. Isto indica que a separação entre os níveis HOMO e LUMO é afetada pela excitação de camada interna, de forma semelhante à demonstrada para poliacenos [111].


**Figura 37** - Espectro de XPS de N1s para PSiF-DBT puro e suas respectivas blendas (PSiF:PC<sub>71</sub>BM-20, PSiF:PC<sub>71</sub>BM-100 e PSiF:PC<sub>71</sub>BM-200). Os pontos correspondem aos dados já com background subtraído. As linhas vermelhas, azuis e verdes correspondem, respectivamente, à curva final ajustada aos dados obtidos e ao ajuste das *voigtianas* correspondentes aos picos 1 e 2 (Tabela 4).

**Tabela 4**– Intensidades e posições obtidas através do ajuste de curvas no espectro de XPS de N1s para PSiF-DBT puro e suas blendas com  $PC_{71}BM$ . A estrutura 1 corresponde ao pico de fotoelétron principal e a estrutura 2 corresponde à estrutura satélite (*shake-up*).

	PSiF-DBT		PSiF:PC71BM-20		PSiF:PC71BM-100		PSiF:PC71BM-200	
Estrutura	1	2	1	2	1	2	1	2
Posição (eV)	399,43	400,96	399,53	401,06	399,49	401,02	399,50	401,22
Intensidade	91,73%	8,27%	87,63%	12,37%	85,22%	14,78%	84,35%	15,65%

Na Figura 38, são apresentados os espectros de XPS de C 1s adquiridos para as blendas de PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM (de cima para baixo: *as cast*, 100°C e 200°C) e para as amostras de PSiF-DBT e PC<sub>71</sub>BM puras. Os espectros de XPS de C 1s para estes sistemas poliméricos tendem a ser muito complexos, uma vez que são esperadas muitas contribuições. A desconvolução, neste caso, pode ser considerada especulativa, devido à proximidade da energia de ligação de cada um dos carbonos não-equivalentes, que não podem ser resolvidos através do experimento.

Determinamos a largura à meia altura (FWHM) de cada uma destas curvas. Notamos que estas larguras diminuíram, principalmente entre o valor obtido para a blenda *as cast* (1,91 eV) e os valores obtidos para as amostras que sofreram *annealing* (1,86 eV e 1,85 eV). As larguras encontradas para o PSiF-DBT e PC<sub>71</sub>BM foram, respectivamente, 2,52 e 1,69 eV. Esta avaliação mostra que há uma maior influência das contribuições relativas ao PC<sub>71</sub>BM no espectro das blendas, o que é coerente com sua proporção, com uma maior quantidade de PC<sub>71</sub>BM (1:3 em massa).



**Figura 38** - Espectro XPS de C1s para as blendas (PSiF:PC<sub>71</sub>BM-20, PSiF:PC<sub>71</sub>BM-100 e PSiF:PC<sub>71</sub>BM-200) e para seus componentes puros, respectivamente.

A Figura 39 apresenta o espectro de S 2p obtido para as blendas. Consideramos um estudo prévio para o polímero PCPDTBT [115] para auxiliar na desconvolução e identificação das estruturas. Durante o ajuste de curvas voigtianas, fixamos a largura da contribuição lorentziana para 0,06 eV, de acordo com o tempo de vida do processo, obtido da referência [116]. Ajustamos o valor do acoplamento spin-órbita do S 2p para 1.17 eV [117, 118].

O formato das curvas de S 2p não se altera significativamente de uma amostra para outra, e, levando-se em consideração a resolução disponível, podemos inferir que não foram detectadas variações no ambiente químico do enxofre com o tratamento térmico.



**Figura 39** - Espectro XPS na borda S2p, acompanhado pelas respectivas curvas ajustadas através de um tratamento posterior de desconvolução, para as blendas de PSiF:PC<sub>71</sub>BM-20 (*as cast*), PSiF:PC<sub>71</sub>BM-100 (100<sup>o</sup>C) e PSiF:PC<sub>71</sub>BM-200 (200<sup>o</sup>C).

Com o objetivo de obter maiores informações sobre o grau de organização das blendas, os espectros de fotoabsorção de raios-X (NEXAFS) na borda de N1s foram adquiridos para dois ângulos de polarização distintos do feixe de luz incidente (Figura 40). Três estruturas principais caracterizam estes espectros nas energias 398,53 eV, 401,20 eV e 402,44 eV, com diferentes intensidades. As duas primeiras transições apresentam maior intensidade na configuração *out of plane* (fora do plano).



**Figura 40** – NEXAFS na borda 1s do Nitrogênio com dependência angular para as blendas PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM (PSiF:PC<sub>71</sub>BM-20, PSiF:PC<sub>71</sub>BM-100 e PSiF:PC<sub>71</sub>BM-200). Em vermelho, polarização no plano (*in plane*) e em preto, fora do plano (*out of plane*).

O grupo do Prof. Dr. Alexandre Braga da Rocha, também do IQ/UFRJ, colaborou com este trabalho através do desenvolvimento dos cálculos teóricos para os estados excitados da unidade periódica do PSiF-DBT, que foi determinada por otimização a partir da teoria do funcional da densidade (DFT), em um procedimento descrito em [79]. A otimização dos estados excitados de camada interna foi realizada através do método CISD (método de interação de configuração) e o procedimento é semelhante ao descrito em [80], porém para a borda 1s do Nitrogênio. As energias das primeiras vinte transições calculadas são apresentadas na Figura 41, juntamente com o espectro de NEXAFS da amostra *as cast.* A energia da primeira transição, mais intensa, foi ajustada para coincidir com o valor experimental. O desvio da energia da primeira transição corresponde a 0,86%.



**Figura 41 –** Relação entre os resultados teóricos e o espectro de NEXAFS na borda do N 1s para o PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM. A linha vermelha corresponde ao resultado experimental e as barras em verde correspondem ao resultado teórico obtido por CISD. Um deslocamento de -0,91 eV foi realizado nos valores teóricos para ajustá-los ao espectro.

Os principais orbitais moleculares envolvidos na excitação de camada interna para as cinco transições mais intensas estão disponíveis na Figura 42. As transições #1 e #2, contribuem fortemente para os dois primeiros picos de NEXAFS (Figura 40) e possuem caráter  $\pi$ , ao passo que as outras possuem caráter atômico (Rydberg).



**Figura 42** – Principais orbitais moleculares que contribuem para a descrição CSID dos cinco estados das transições mais intensas. Estes estados estão em ordem crescente de energia da transição e correspondem aos orbitais mais prováveis para receber o elétron excitado de camada interna.

Baseado no espectro de NEXAFS da Figura 40 e nos cálculos teóricos desenvolvidos, é possível inferir que há uma orientação preferencial do tipo *lying-down* (paralela ao substrato) para a unidade benzotiadazólica, favorecida a 100°C. Este comportamento é consistente com os resultados de XPS obtidos na borda do C 1s e N 1s e corroboram com os dados de NEXAFS obtidos para a borda de S 1s medidos para o mesmo sistema [80].

#### 5.3.2. Investigação espectroscópica dos filmes de PSiF-DBT e PC71BM puros

Soluções contendo PSiF-DBT e PC<sub>71</sub>BM puros foram depositadas por *drop-casting* em substrato de índio, na Universidade de Tübingen, na Alemanha, de duas maneiras distintas: Em ambiente controlado de atmosfera de nitrogênio (em câmara seca - *glovebox*) e também fora da câmara seca, em condições ambientes (expostas ao ar), conforme metodologia descrita na seção 4.3. O uso de câmara seca é sempre recomendado, pois as soluções contendo estes compostos, quando expostas ao ar, podem sofrer oxidação. Também foram analisadas por XPS as amostras de PSiF-DBT e PC<sub>71</sub>BM em pó, pressionadas diretamente em substrato de índio. Nesta seção, iremos discutir os resultados da análise destas amostras. A Figura 43 mostra o espectro de XPS completo (*survey*) para estas amostras.



**Figura 43** - Espectro de XPS *survey* das amostras de PSiF-DBT e PC<sub>71</sub>BM puras. O espectro em vermelho, azul e violeta correspondem, respectivamente, às amostras de PSiF-DBT analisadas diretamente do pó, preparadas por solução em câmara *glovebox* e expostas ao ar. Os espectros em azul marinho e preto correspondem, respectivamente, aos espectros de XPS das amostras de PC<sub>71</sub>BM preparadas por solução expostas ao ar e em câmara seca (*glovebox*). A região direita do espectro corresponde ao espectro de XPS ampliado para energias de ligação entre 0 e 270 eV.

Todos os elementos esperados são detectados no espectro de XPS da Figura 43. No caso de PC<sub>71</sub>BM, principalmente detectamos a formação de regiões menos espessas devido à

aglomeração do PC<sub>71</sub>BM, foram detectadas estruturas atribuídas ao substrato metálico de índio. Este comportamento já foi mencionado na seção anterior (Figura 36).

O espectro de XPS do copolímero PSiF-DBT em pó (em vermelho, Figura 43) também apresentou estruturas de camada interna referentes ao In 3d, características do substrato. Este resultado é esperado, pois as amostras preparadas por solução possuem uma natureza mais homogênea. O substrato não foi detectado nas amostras de PSiF-DBT (em câmara seca e ar), provavelmente devido à espessura do filme polimérico resultante ser elevada.

A Figura 44 apresenta os espectros de C 1s para as amostras de  $PC_{71}BM$ , depositadas em ambiente controlado (câmara seca - *glovebox*) e não-controlado (ar). Para a desconvolução das curvas, ajustamos duas voigtianas, ambas com a largura da contribuição lorentziana fixa em 0.08 eV [110]. A curva em 286,3 eV de energia de ligação, menos intensa, corresponde às contribuições de C-O, C=O e O-C=O da molécula de PC<sub>71</sub>BM. A curva mais intensa, de energia 284,5 eV, é característica de contribuições do tipo C-C e C=C de moléculas orgânicas. Na literatura, foram encontrados valores de energia de ligação semelhantes para filmes de PC<sub>61</sub>BM [119]. As áreas calculadas das curvas voigtianas em 286,3 eV foram, respectivamente, 0,08±0,01 e 0,20±0,01 para as amostras preparadas em câmara seca (*glovebox*) e ar. A área da contribuição C-O em amostras preparadas em ambiente exposto ao ar é, portanto, duas vezes e meia superior à encontrada para as amostras preparadas em atmosfera controlada (*glovebox*). Isso sugere que a deposição em atmosfera controlada de N<sub>2</sub> (*glovebox*) pode contribuir para a redução da oxidação na superfície de filmes de PC<sub>71</sub>BM.



**Figura 44** - Espectro XPS de C 1s para os filmes de PC<sub>71</sub>BM, preparados em atmosfera controlada (*glovebox*, à direita) e em atmosfera não-controlada (exposto ao oxigênio do ar, à esquerda), já com o *background shirley* descontado.

Espectros de XPS na região do O 1s foram adquiridos para as amostras de PSiF-DBT (Figura 45). Embora este copolímero não apresente Oxigênio em sua estrutura, picos intensos de O 1s foram detectados, inclusive para a amostra em pó (Figura 45-B). Este pode ser um indício de uma oxidação indesejada. Sabe-se ainda que o substrato de Indio utilizado para deposição possui uma camada de óxido de Indio e que esta contribuição surge em aproximadamente 529 eV [120, 121], na região característica de óxidos metálicos. A energia de ligação do pico de O 1s encontrada para as amostras de PSiF-DBT foi de aproximadamente 532 eV, característica de ligações O-C de compostos orgânicos. Adicionalmente, para estas amostras, as contribuições mais intensas e características do substrato de Indio (In 3d e In 4p)

não foram detectadas para as amostras de PSiF-DBT, provavelmente devido à espessura elevada do filme polimérico resultante, como foi mencionado anteriormente.



**Figura 45 –** (A) Espectros XPS de O 1s para os filmes de PSiF-DBT depositados em solução em atmosfera controlada (*glovebox*, em amarelo) e em atmosfera não-controlada (em contato com o ar, em azul). Os dados obtidos para o PSiF-DBT em pó são também apresentados (em

rosa). (B) Resultados de um procedimento de ajuste padrão de curvas voigtianas para os espectros XPS O 1s dos filmes preparados em solução, com o background já descontado.

Ambos os espectros da Figura 45-B foram ajustados para um perfil de curva voigtiana, caracterizada por uma largura lorentziana constante de 0,1 eV, de acordo com o tempo de vida intrínseco de processos de camada interna encontrados na literatura [122]. As amostras produzidas em contato com o ar apresentaram uma largura maior do pico do fotoelétron. As áreas calculadas, para os espectros já normalizados, foram de 1,67±0,01 para PSiF-DBT preparado em *glovebox* e de 1,87±0,02 para PSiF-DBT preparado em contato com oxigênio do ar. Isso corresponde a um aumento da área da contribuição O 1s para os filmes produzidos em contato com o ar de 12%.

A Figura 46 mostra os espectros XPS na região do O 1s para as amostras de PC<sub>71</sub>BM produzidas em *glovebox* e em contato com o ar. Um ajuste padrão de curvas voigtianas foi realizado para desconvolução do espectro, mantendo a largura da contribuição lorentziana em 0.10 eV [122]. Deste espectro, duas contribuições importantes surgem em 532,6 eV e 529,5 eV. A primeira delas pode ser atribuída às ligações O-C e O=C presentes no PC<sub>71</sub>BM e em compostos orgânicos. A segunda é uma contribuição do substrato de Indio (O-In).

As áreas das curvas O-C foram: 2,2±0,1 (*glovebox*) e 1,96±0,04 (ar). Considerando o erro e a resolução do experimento, não foi observada uma variação significativa do ambiente

químico do O 1s quando realizamos a deposição das amostras de PC<sub>71</sub>BM por *drop casting* em câmara seca (*glovebox*) e em contato com o oxigênio do ar.



**Figura 46** – Espectros XPS na região do O 1s para as amostras de PC<sub>71</sub>BM, preparadas em *glovebox* (à esquerda) e em contato com o oxigênio do ar (à direita). Os resultados de um procedimento de desconvolução também são apresentados.

## **Capítulo 6**

# **CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS**

#### 6.1. Conclusões

As amostras de filmes poliméricos de PT preparados a partir da rota eletroquímica em acetonitrila foram analisados por XPS, RAS e NEXAFS na borda S 1s. Os resultados mostraram que através de RAS é possível identificar as transições  $\pi^*$ ,  $\sigma^*$ e transições de Rydberg que não foram resolvidas por NEXAFS. Os processos caracterizados por Auger espectador foram claramente detectados em RAS através do monitoramento do efeito Auger ressonante. Com isso, pela primeira vez, o método CHC foi aplicado a filmes poliméricos como o PT, e um tempo de transferência de carga de 9,9 fs foi calculado na ressonância para esta amostra, demonstrando a deslocalização ultrarrápida do elétron excitado em filmes de PT. Acredita-se que o caminho de deslocalização de cargas ocorra entre as cadeias poliméricas. É possível observar ainda a existência de uma nova rota de deslocalização de cargas a partir dos elétrons  $\sigma^*(S - C)$ , além da rota já conhecida por acoplamento  $\pi - \pi$ . Estes resultados reforçam a importância do método CHC na determinação da dinâmica de deslocalização eletrônica em filmes finos poliméricos.

Em seguida, analisamos os filmes de PT e PBT, preparados a partir de uma rota eletroquímica que emprega um líquido iônico (BFEE), cuja metodologia de preparo é descrita na seção 4.2. Os resultados de NEXAFS e RAS foram comparados aos parâmetros de caracterização e eficiência obtidos para os dispositivos fotovoltaicos empregando estes filmes pelo DiNE, grupo de colaboração da UFPR. O objetivo era avaliar o impacto causado por esta

nova rota na eficiência e na dinâmica de transferência de carga. Os filmes de PT e PBT apresentaram diferentes graus de dicroísmo em NEXAFS na borda S 1s, com uma configuração mais orientada para o filme de PT. Resultados de AFM medidos para estes filmes pelo DiNE indicaram ainda que os filmes de PT são mais homogêneos quando comparados aos filmes de PBT. Espectros de RAS na borda 1s do enxofre foram adquiridos para ambos os filmes, que apresentaram estruturas semelhantes às obtidas para o filme de PT preparado em meio orgânico. Foi possível encontrar tempos de transferência de carga inferiores para o PT. Estes resultados espectroscópicos, por sua vez, foram compatíveis com os dados obtidos para os dispositivos montados, uma vez que a eficiência encontrada foi maior para os filmes de PT. A análise de XPS para os filmes de PT (preparados em meio orgânico e em BFEE) mostrou todas as contribuições esperadas para cada amostra, bem como as estruturas características do substrato. A relação entre as áreas dos picos S 1s / Si 1s foi determinada e estes valores foram compatíveis com as diferentes espessuras determinadas por perfilometria pelo DiNE.

Filmes de PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM para diferentes temperaturas de tratamento térmico foram analisados através de XPS e NEXAFS N 1s. Os espectros de XPS no modo *survey* mostraram um aumento da concentração do polímero na superfície com a temperatura, o que pode sugerir uma segregação vertical de fases. Todos os elementos esperados foram detectados. Os dados de XPS na borda do N 1s mostraram indícios do que pode ser uma modificação estrutural com o tratamento térmico, a partir do aumento do acompanhamento da variação da estrutura *shake-up*. A avaliação da largura dos picos de C 1s para as blendas sugere que há uma predominância de PC<sub>71</sub>BM nas blendas, compatível com a razão 1:3 esperada. Os dados de NEXAFS na borda do N 1s mostraram que o DBT possui uma orientação preferencial paralela ao plano do substrato, favorecida para os filmes que foram submetidos a uma temperatura de 100°C.

Filmes de  $PC_{71}BM$  e PSiF-DBT puros foram preparados em câmara seca e em contato com oxigênio do ar. Observamos estruturas C-O no espectro de XPS na região do O 1s para todos os filmes de PSiF-DBT puros, o que pode indicar uma oxidação indesejada da cadeia polimérica. A área de O 1s calculada a partir da curva voigtiana ajustada foi superior para os filmes preparados em contato com o oxigênio do ar. Para os filmes de  $PC_{71}BM$ , na região do O 1s, não observamos variações significativas no ambiente químico C-O. Todavia, para a região do C 1s, o resultado de um ajuste de curvas voigtianas mostrou que há um aumento na área da contribuição C-O para os filmes produzidos em contato com o ar. Estes resultados indicam que a deposição em atmosfera controlada de  $N_2$  (*glovebox*) pode contribuir para a redução da oxidação na superfície de filmes de  $PC_{71}BM$  e PSiF-DBT.

#### 6.2. Perspectivas futuras

Por fim, como uma forma de possibilitar a continuidade deste projeto, os seguintes estudos são sugeridos:

- a) A realização de um estudo sistemático de filmes de P3HT puro e dos efeitos da inclusão do PC<sub>61</sub>BM através da avaliação da orientação molecular usando NEXAFS, da morfologia do filme através da microscopia AFM e correlacionando a eficiência de dispositivos com o método CHC para determinação do tempo de transferência de carga destes materiais, desta vez depositados em substratos condutores.
- b) A investigação espectroscópica e sistemática de filmes poliméricos com aditivos, como o DIO.

 c) Verificar a influência, no que diz respeito à estrutura química e dinâmica de transferência de carga, da exposição destes e de outros filmes poliméricos ao impacto de fótons e de elétrons.

### **Referências bibliográficas**

[1] BP. **Statistical Review of World Energy**, 2015. Disponível em <a href="http://www.bp.com/en/global/corporate/about-bp/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/statistical-review-downloads.html">http://www.bp.com/en/global/corporate/about-bp/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/statistical-review-downloads.html</a> Acesso em 21 Jun.2015.

[2] BAGHER, A. M. Introduction to Organic Solar Cells. Sustainable Energy, v. 2, p. 85-90, 2014.

[3] TESTER, J.W et al. Sustainable Energy: Choosing Among Options. 2<sup>a</sup> edição.
 Massachussets, Estados Unidos: The MIT Press, 2012, 1056 p.

[4] SOLARGIS. Solar Maps, 2015. Disponível em: <a href="http://solargis.info/">http://solargis.info/</a>> Acesso em: 16 Abril.2015.

[5] SAGA, T. Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production. **NPG Asia Materials**, v. 2, p. 96-102, 2010.

[6] BASTORE, P. A. Understanding Manufacturing Cost Influence Future Trends in Silicon Photovoltaics. IEEE Journal of Photovoltaics, v. 4, n. 6, p. 1477-1482, 2014.

[7] SILVA, D. C. Da. Síntese Eletroquímica de Filmes Finos de Polímeros e Derivados para Aplicação em Dispositivos Fotovoltaicos. Curitiba, 2012, 106 f. Dissertação (Engenharia e Ciência dos materiais) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, 2012.

[8] CHIANG, C. K. et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review** Letters, v. 39, p. 1098, 1977.

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

[10] ZHOU, H.; YANG, L.; YOU, W. Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells. **Macromolecules**, v. 45, p. 607-632, 2012.

[11] ANGMO, D. et al. Scalability and stability of very thin roll-to-roll processed, large area, indium-tin-oxide free polymer solar cell modules. **Organic Electronics**, v. 14, p. 984-994, 2013.

[12] KREBS, F. C. et al. 25<sup>th</sup> anniversary article: Rise to power – OPV-based solar parks.
Advanced Materials, v. 26, p. 29-39, 2014.

[13] BUNGAARD, E.; KREBS, F. C. Low band gap polymers for oganic photovoltaics. Solar Energy & Solar Cells, v. 91, p. 954-986, 2007.

[14] NREL. National Center for Photovoltaics Home Page. Disponível em: <<u>http://www.nrel.gov/ncpv/</u>>. Acesso em: 17 Jun.2015.

[15] NAYAK, P. K.; CAHEN, D. Updated assessment of possibilities and limits for solar cells.Advanced Materials, v. 25, p. 1622-1628, 2014.

[16] ECHENDU, O. K. et al. High short-circuit current density CdTe solar cells using allelectrodeposited semiconductors. **Thin Solid Films**, v. 556, p. 529-534, 2014.

[17] MI, D. et al. Fullerene derivatives as Electron Acceptors for Organic Photovoltaic Cells.Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. 14, n. 2, p. 1054-1084, 2014.

[18] DEIBEL, C.; DYAKONOV, V. Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. **Reports on Progress in Physics**, v. 73, p. 096401, 2010.

[19] DIAS, I. F. L.; SILVA, M. A. T. da. Polímeros semicondutores, 1ª edição. São Paulo: Livraria da Física, 2012, 115 p.

[20] MENG, H. -F. Polymer Electronics. Florida, Estados Unidos: CRC Press, 2012, 286p.

[21] DEIBEL, C. et al. Energetic of Excited States in the Conjugated Polymer poly(3-hexyl-thiophene). **Physical Review E.**, v. 81, p. 085202, 2010.

[22] SARICIFTCI, N. S. et al. Photoinduced electron-transfer from conducting polymers to buckminsterfullerenes. **Science**, v. 258, p. 1474-1476, 1992.

[23] HWANG, I. W.; MOSES, D.; HEEGER, A. J. Photoinduced carrier generation in P3HT/PCBM bulk heterojunction materials. The Journal of Physical Chemistry C., v. 112, p. 4350-4354, 2008.

[24] OHKITA, H. et al. Charge carrier formation in polythiophene/fullerene blends studied by transient absorption spectroscopy. **Journal of American Chemical Society**, v. 130, p. 3030, 2008.

[25] PROCTOR, C. M.; KUIK, M.; NGUYEN, T. –Q. Charge carrier recombination in organic solar cells. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1941-1960, 2013.

[26] LEE, S. J. et al. Organic photovoltaic with PEDOT:PSS and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixture as hole transport
 layer. Solar Energy Materials & Solar Cells, v. 120, p. 238-243, 2014.

[27] TANG, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. Applied Physics Letters, v. 48, n. 2, p.183-185, 1986.

[28] PETTERSON, L. A. A.; ROMAN, L. S. ; INGANÄS, O. Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 86, p. 487, 1999.

[29] WIENK, M. M. et al. Efficient Methano[70]Fullerene/MDMO-PPV Bulk Heterojunction
Photovoltaic Cells. Angewandte Chemie International Edition, v. 42, n. 29, p. 3371-3375,
2003.

[30] DEROUICHE, H.; DJARA, V. Impact of the energy difference in LUMO and HOMO of the bulk heterojunction components on the efficiency of organic photovoltaic cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 91, p. 1163-1167, 2007.

[31] YANG, X.; UDDIN, A. Effect of thermal annealing on P3HT:PCBM bulk-heterojunction organic solar cells: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol.30, p.324-336, 2014.

[32] LIU, F. et al. Characterization of the morphology of solution processed bulk heterojunction organic photovoltaics. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1990-2052, 2013.

[33] CANESTRARO, C. D. Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: Estudo de camadas ativas e eletrodos. Curitiba, 2010, 193 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Curso de pós-graduação em Engenharia e Ciências dos materiais, Universidade Federal do Paraná, 2010.

[34] SCHARBER, M. C. et al. Design Rules for Donor in Bulk-Heterojunction Solar Cells – Towards 10% Energy-Conversion Efficiency. Advanced Materials, v. 18, n. 6, p. 789-794, 2006. [35] ELSCHNER, A.; KIRCHMEYER, S. **PEDOT: Principles and Applications of an** intrinsically Conductive Polymer. Florida, USA: CRC Press, 2011, 377p.

[36] HE, Z.; WU, H.; CAO, Y. Recent Advances in Polymer Solar Cells: Realization of High Device Performance by Incorporating Water/Alcohol-Soluble Conjugated Polymers as Electrode Buffer Layer. Advanced Materials, v. 26, p. 1006-1024, 2014.

[37] GÉLINAS, S. et al. Ultrafast Long-Range Charge Separation in Organic Semiconductor Photovoltaic Diodes. **Science**, v. 343, p. 512-516, 2014.

[38] SULTANA, I. et al. Electrodeposited polypyrrole (PPy)/para(toluene sulfonic acid) (pTS) free-standing film for lithium secondary battery application. **Electrochimica Acta**, v. 60, p. 201-205, 2012.

[39] ARADILLA, D. et al. All polythiophene rechargeable batteries. Organic Electronics, v.15, n. 1, p. 240-246, 2014.

[40] ESTEVES, C. H. et al. New composite porphyrin-conductive polymer gas sensor for application in electronic noses. **Sensor and Actuators B: Chemical**, v. 193, p.136-141, 2014.

[41] JOU, J. –H. et al. Approaches for fabricating high efficiency organic light emitting diodes. Journal of Materials Chemistry C, v. 3, n. 13, p. 2974-3002, 2015.

[42] ALSALHI, M. S. et al. Recent Advances in Conjugated polymers for Light Emitting Devices. International Journal of Molecular Sciences, v. 12, p. 2036-2054, 2011.

[43] SANTA RITA, J. R. Estudo de Fragmentação e Dessorção Iônica induzida por feixe de elétrons e luz sincrotron em polímeros. Rio de Janeiro, 2011: Tese (Doutorado em

Química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

[44] JAYMAND, M.; HATAMZADEH, M.; OMIDI, Y. Modification of polythiophene by the incorporation of processable polymeric chains: Recent progress in the synthesis and applications. **Progress in polymer science**, No prelo. Não paginado. DOI: 10.1016/J.progpolymsci.2014.11.004, 2015.

[45] YAMAMOTO, N. A. D. Células solares orgânicas baseadas nas estruturas heterojunção em bicamada e heterojunção de volume. Curitiba, 2014, 133 f. Tese (Doutorado em Física) – Curso de Pós-graduação em Física, Universidade Federal do Paraná, 2014.

[46] ROTH, S.; CARROLL, D. One-dimensional Metals: Conjugated Polymers, OrganicCrystals, Carbon Nanotubes. Veinheim: WILEY, 2004, 251 p.

[47] DANG, M. T.; HIRSCH, L.; WANTZ, G. P3HT:PCBM, best seller in polymer photovoltaic research. Advanced Materials, v. 23, p.3597-3602, 2011.

[48] ALVES, M. R. de A. et al. Oligômeros e Polímeros derivados do tiofeno: Síntese e aplicações. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2165-2175, 2010.

[49] SCHOPF, G.; KOSSMEHL, G. Polythiophenes – electrically conductive polymers – introduction. Advances in Polymer Science, v. 129, p. 3-145, 1997.

[50] KIRSCHE, B.; ZAGORSKA, M. The polythiophene paradox. Synthetic Metals, v. 28, p. 263-268, 1989.

[51] VALASKI, R. et al. Organic photovoltaic devices based on polythiophene films electrodeposited on FTO substrates. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, p. 684-688, 2007.

[52] MACEDO, A. G. et al. Bilayer and bulk heterojunction solar cells with functional poly(2,2'-bithiophene) films electrochemically deposited from aqueous emulsion. **Synthetic Metals**, v. 170, p. 63-68, 2013.

[53] RONCALI, J. Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization and applications.Chemical Reviews, v. 92, p.711-738, 1992.

[54] ZHOU, H. et al. A weak Donor-Strong Acceptor Strategy to Design Ideal Polymers for Organic Solar Cells. ACS Applied Materials and Interfaces, v. 2, p. 1377-1383, 2010.

[55] SVENSSON, M. et al. Synthesis and properties of alternating polyfluorene copolymers with redshifted absorption for use in solar cells. **Synthetic Metals**, v. 135, p. 137-138, 2003.

[56] KREYENSCHMIDT, M. et al. Thermally Stable Blue-Light Emitting Copolymers of Poly(alkylfluorene). Macromolecules, v. 31, p.1099-1103, 1998.

[57] PECT, J. et al. Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols. **Nature Materials**, v. 6, p. 497-500, 2007.

[58] MÜLBACHER, D. et al. High-Photovoltaic Performance of a Low-Bandgap Polymer.Advanced Materials, v.18, p. 2884-2889, 2006.

[59] WANG, E. et al. High-performance polymer heterojunction solar cells of a polysilafluorene derivative. **Applied Physics Letters**, v. 92, p. 033307, 2008.

[60] ELDER, F. R. et al. A 70 Mev Synchrotron. Journal of Applied Physics, v. 18, n. 9, p.810, 1947.

[61] WILLIE, K. Synchrotron radiation sources. **Reports on Progress in Physics**, v. 91, p.1005, 1991.

[62] LYNCH, D. W. Tantalus, a 240 MeV Dedicated Source of Synchrotron Radiation, 1968-1986. Journal of Synchrotron Radiation, v. 4, n. 6, p. 334-343, 1997.

[63] CAIEVICH, A. F.; RODRIGUES, A. R. LNLS Synchrotron Source and Beamlines: Status, First Experiments and User Access. **Brazilian Journal of Physics**, v. 27, n. 4, p. 417-474, 1997.

[64] RODRIGUES, A. R. D. et al. Sirius Design Report 02/2013. Campinas, 2013. Disponível em <<u>http://lnls.cnpem.br/wp-content/uploads/2011/10/SiriusDR\_02\_Jan-2013.pdf</u>>. Acesso em: 4 Jul 2015.

[65] EINSTEIN, A. Concerning na Heuristic Point of View Toward the Emission and Transformation of Light. **Annals of Physics**, v. 17, p.132, 1905.

[66] UHVL, **Universität des saarlandes**. Disponível em: <<u>http://jacobs.physikuni-</u>saarland.de/english/instrumentation/uhvl.htm>. Acesso em: 10 Jun 2015.

[67] TEGEDER, P. Ma4: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Freie Universität Berlin,
 Alemanha. Disponível em: <u>http://www.physik.fu-berlin.de/studium/praktika-</u>
 <u>forward/fp\_master\_SoSe2011/doc/Ma4\_XPS1.pdf</u>. Acesso em: 11 Jun 2015.

[68] HENZLER, M.; GÖPEL, W. **Oberflächenphysik des Festkörpers**. Stuttgart: Springer, 1994, 643 p.

[69] MOULDER, J. F. et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Minnesota,EUA: Perkin-Elmer Corporation, 1992, 261 p.

[70] SONERJAI, G. Chemistry in two dimensions: Surfaces. NY, EUA: Cornell University Press, 1981, 575 p.

[71] WOLSKY, S. P.; CZARDERNA, A. W. Methods and Phenomena I: Methods of Surface Analysis. New York, EUA: Elsevier, 1989, 496 p.

[72] BORGES, B. G. A. L. Caracterização de fotorresinas através de técnicas espectroscópicas de superfície empregando fótons e elétrons de alta energia. Rio de Janeiro, 2011, 104 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Curso de pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

[73] HOLLAS, J. M. Modern Spectroscopy. Londres, Inglaterra: WILEY, 2004, 480 p.

[74] MENZEL, D. Ultrafast charge transfer at surfaces accessed by core electron spectroscopies. **Chemical Society Reviews**, v. 37, p. 2212-2223, 2008.

[75] FUSHITANI, M. Applicatons of pump-probe spectroscopy. Annual Reports Section C(Physical Chemistry), v. 104, p. 272-297, 2008.

[76] VIJAYALAKSHMI, S. Core-hole-clock spectroscopy: Characterization of the method and dynamics of charge transfer at adsorbate metal interfaces. Hamburg, Alemanha, 2007: Tese (Doutorado em Física) – Universität Hamburg, 2007.

[77] ARANTES, C.; BORGES, B. G. A. L. et al. Femtosecond Electron Delocalization in Poly(thiophene) Probed by Resonant Auger Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C.**, v. 117, p. 8208-8213, 2013.

[78] GARCIA-BASABE, Y.; BORGES, B. G. A. L. et al. The interplay of electronic structure, molecular orientation and charge transport in organic semiconductors: Poly(thiophene) and poly(bithiophene). **Organic Electronics**, v. 14, n. 11, p. 2980-2986, 2013.

[79] GARCIA-BASABE, Y. et al. Electronic structure, molecular orientation, charge transfer dynamics and solar cells performance in donor/acceptor copolymers and fullerene: Experimental and theoretical approaches. **Journal of Applied Physics**, v. 115, p.134901, 2014.

[80] GARCIA-BASABE, Y. et al. Charge transfer Dynamics and Molecular Orientation probed by core electron Spectroscopies on termal-annealed Polysilafluorene Derivative: Experimental and Theoretical Approaches. Journal of Physical Chemistry C., v. 118, p. 23863-23873, 2014.

[81] CAO, L. et al. Quantitative Femtosecond Charge Transfer Dynamics at Organic/Electrode Interfaces Studied by Core-Hole Clock Spectroscopy. **Advanced Materials**, v. 26, p. 7880-7888, 2014.

[82] IKEURA-SEKIGUSHI, H.; SEKIGUSHI, T. Femto- and attosecond electron dynamics in 5'-Guanosine monophosphate interface as probed by resonant Auger spectroscopy. **Surface and Interface Analysis**, v. 42, p. 1085-1088, 2010.

[83] ROCCO, M. L. M. et al. Photon Stimulated Ion Desorption from condensed thiophene photoexcited around the S 1s-edge. Journal of Vacuum Science and Technology A., v. 24, p. 2117-2121, 2006.

[84] IKEURA-SEKIGUCHI, H.; SEKIGUCHI, T. Unoccupied Electronic states in polythiophene as probed by XAS and RAS. **Surface And Interface Analysis**, v. 40, p. 673-675, 2008.

[85] STÖHR, J. NEXAFS Spectroscopy. Berlin, Alemanha: Springer, 1992, 404 p.

[86] HÄHNER, G. Near-Edge X-ray absorption fine structure spectroscopy as a tool to probe electronic and structural properties of thin organic films and liquids. **Chemical Society Reviews**, v. 35, p. 1244-1255, 2006.

[87] DHEZ, O. et al. Calibrated NEXAFS spectra of some common polymers. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, vol. 128, p. 85-96, 2003.

[88] ABBATE, M. et al. The soft X-ray spectroscopy beamline at the LNLS: technical description and commissioning results. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 6, p. 964-972, 1999.

[89] CASA SOFTWARE LTDA. CasaXPS: Processing Software for XPS, AES, SIMS and More. Disponível em: <a href="http://www.casaxps.com">http://www.casaxps.com</a>>. Acesso em: 29 Jul 2015.

[90] WATTS, J. F.; WOLSTENHOLME, J. An Introduction to surface analysis by XPS and AES. Londres, Inglaterra: Willey, 2003, 212p.

[91] CEZAR, K. C. et al. The U11 PGM beamline at the Brazilian National Synchrotron Light Laboratory. Journal of Physics: Conference Series, v. 425, p. 072015, 2013.

[92] YANG, C. P. OriginPro 8.0 – Scientific Graphics and Data Analysis for Windows. Northampton, MA: Microcal Software Inc., 2011.

[93] SANTA RITA, J. R. et al. Photoabsorption and Desorption studies on Thiophene-based Polymers following súlfur K-shell excitation. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, v. 184, p. 265-269, 2011. [94] ROCCO, M. L. M. et al. Photon Stimulated Ion Desorption from Poly(3-methylthiophene) following sulfur K-shell excitation. **Surface Science**, v. 560, p. 45-52, 2004.

[95] ARAÚJO, G. et al. Photoabsorption and Desorption studies on Poly 3hexylthiophene/Multi-wallet carbon nanotube composite films, Surface Science, v. 603, p. 647-652, 2009.

[96] HITCHCOCK, A. P. et al. Inner Shell Excitation of Thiophene and Thiolane: Gas, Solid and Monolayer States. Journal of Chemical Physics, v. 85, pp. 4835-4848, 1986.

[97] IKEURA-SEKIGUCHI, H.; SEKIGUCHI, T. Attosecond Electron Delocalization in the Conduction Band Through the Phosphate Backbone of Genomic DNA. **Physical Review Letters**, v. 99, p. 228102, 2007.

[98] YOSHII, K.; BABA, Y.; SASAKI, T. A. Resonant Auger Electron Spectra at Si, P-, Sand Cl-1s. Thresholds of Condensed molecules. **Physica Status Solidi b**, v. 206, p. 811-822, 1998.

[99] CAMPBELL, J. L.; PAPP, T. Widths of the Atomic K-N7 Levels. Atomic Data and Nuclear Data Tables, v.77, p. 1-56, 2001.

[100] MICARONI, L.; NART, N. C.; HÜMMELGEN, I. A. Considerations about the electrochemical estimation of the ionization potential of conducting polymers. Journal of Solid State Electrochemistry, v. 7, p. 55-59, 2002.

[101] WAGNER, C. D. et al. Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis. Surface and Interface Analysis, v. 3, p. 211-225, 1981.

[102] SEAH, M. P.; DENCH, W. A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. Surface and Interface Analysis, v. 1, p. 2-11, 1979.

[103] VICKERMAN, J. C.; GILMORE, I. Surface Analysis: The Principal Techniques.Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2009, 686 p.

[104] LIU, F. et al. On the morgphology of polymer-based photovoltaics. **Journal of Polymer Science**, v. 50, p. 1018-1044, 2012.

[105] XU, Z. et al. Vertical Phase separation in poly(3-hexylthiophene): Fullerene Derivative Blends and its Advantage for Inverted Structure Solar Cells. Advanced Functional Materials, v. 19, p. 1227-1234, 2009.

[106] TURKOVIC, V. et al. Multiple Stress degradation analysis of the active layer in organic photovoltaics. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 120, p. 654-668, 2014.

[107] ZHANG, L. et al. Vertical phase separation in bulk heterojunction solar cells formed in situ polymerization of fulleride. **Scientific Reports**, v. 4, p. 5071, 2014.

[108] AYGÜL, U. et al. Photodegradation of C-PCPDTBT and Si-PCPDTBT: Influence of the bridging atom on the stability of a low-bandgap polymer for solar cell application. **ChemPhysChem**, v. 16, p. 428-435, 2015.

 [109] USTA, H. et al. Dithienosilole- and Dibenzosilole-Thiophene Copolymers as Semiconductors for Organic Thin-Film Transistors. Journal of American Chemical Society, v. 128, p. 9034-9035, 2006. [110] KAKAVANDI, R. et al. At the interface between organic radicals and TiO2 (110) single crystals: electronic structure and paramagnetic character. Chemical Communications, v. 49, p. 10103-10105, 2013.

[111] ROCCO, M. L. M. et al. Electronic Relaxation effects in condensed polyacenes: A high-resolution photoemition study. **The Journal of Chemical Physics**, v. 129, p. 074702, 2008.

[112] CASU, M. B. et al. Locally Resolved Core-hole Screening, Molecular Orientation, and Morphology in Thin Films of Diindenoperylene Deposited on Au (111) Single Crystals. Advanced Materials, v. 22, p. 3740-3744, 2010.

[113] FREUND, H. –J. et al. Configuration interaction study of shake-up structure accompanying core-ionization of substituted aromatic molecules in the vapor and condensed phases: Nitrosobenzene, diazobenzene dioxide and the no dimer. **Chemical Physics**, v. 94, p. 215-233, 1985.

[114] FREUND, H. –J; BIGELOW, R. W. Dynamic Effects in VUV- and XUX-Spectroscopy of Organic Molecular Solids. **Physica Scripta**, v. T17, p. 50, 1987.

[115] HINTZ, H. et al. Electronic Structure and Interface Properties of a Model Molecule for Organic Solar Cells. ChemPhysChem, v. 11, p. 269-275, 2010.

[116] GIERTZ, A. et al. High resolution C 1s and S 2p photoelectron spectra of thiophene. **The Journal of Chemical Physics**, v. 117, p.7587, 2002.

[117] KAMAT, S. V. et al. Characterization of poly (3-methyl thiophene) thin films prepared by modified chemical bath deposition. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 482-488, 2011. [118] WEI, Z. et al. Electronic Structure and Chemical reaction of Ca deposition on regioregular poly (3-hexylthiophene) surfaces. **Chinese Science Bulletin**, v. 54, n. 11, p. 1978-1982, 2009.

[119] RICHTER, M. H. et al. Valence and Conduction Band States of PCBM as Probed by Photoelectron Spectroscopy at Resonant Excitation. **BioNanoScience**, v. 2, p. 59-65, 2012.

[120] WANG, T. Y. et al. Effect of non-vacuum thermal annealing on high indium content InGaN films deposited by pulsed laser deposition. **Optic Express**, v. 21, p.7337-7342, 2013.

[121] SAVU, S. A. et al. Nanoscale Assembly of Paramagnetic Organic Radicals or Au (111)Single Crystals. Chemistry European Journal, v. 19, p. 3445-3450, 2013.

[122] SCHÖLL, A. et al. High-Resolution Photoemission Study of Different NTCDA Monolayers on Au(111): Bonding and Screening influences on the Line Shapes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 14741-14748, 2004.