



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

THIAGO NOGUEIRA MARQUES CERVANTES

**CARACTERIZAÇÃO VIBRACIONAL DE COPOLÍMEROS
SEMICONDUCTORES**

Londrina
2016

THIAGO NOGUEIRA MARQUES CERVANTES

**CARACTERIZAÇÃO VIBRACIONAL DE COPOLÍMEROS
SEMICONDUCTORES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Henrique de Santana

Londrina
2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

C419c Cervantes, Thiago Nogueira Marques.

Caracterização vibracional de copolímeros semicondutores /
Thiago Nogueira Marques Cervantes. – Londrina, 2016.

179 f.: Il ; 30 cm.

Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de
Londrina, Programa de Pós-Graduação em Química – Associação
Ampla - UEL/UEPG/UNICENTRO, Londrina, 2016.

Bibliografia: f. 133-146.

Orientador: Prof. Dr. Henrique de Santana.

1. Poli(3-alquiltiofeno). 2. PCBM. 3. PDFa. 4. Espectroscopia
Raman. I. Autor. II. de Santana, Henrique. III. Universidade Estadual
de Londrina. Centro de Ciências Exatas. IV. Título.

CDD 543.42

CDU 543.42

THIAGO NOGUEIRA MARQUES CERVANTES

**CARACTERIZAÇÃO VIBRACIONAL DE COPOLÍMEROS
SEMICONDUCTORES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Henrique de Santana
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues
Universidade Estadual do Centro-Oeste -
UNICENTRO

Prof^a. Dr^a. Clarissa de Almeida Olivati
Universidade Estadual Paulista – UNESP/
Presidente Prudente

Prof. Dr. José Leonil Duarte
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof^a. Dr^a. Laura Oliveira Péres Philadelphi
Universidade Federal de São Paulo – UNIFESP/
Diadema

Londrina, 26 de fevereiro de 2016.

Ó Deus! Dedico-lhe este trabalho por dar-me força, amparo para enfrentar as adversidades... durante este período e por tornar-me capaz de alcançar tão acalentado

Sonho!

Aos meus familiares especiais:

Meus Pais que me auxiliaram e nunca cessaram de me apoiar nos estudos!

Minha noiva pela paciência e companheirismo nos momentos mais difíceis!

Minha irmã e cunhado pelo apoio!

Minha avó Terezinha pelo seu exemplo de fibra, fé, coragem e pelas muitas orações que creio que realizas por mim diante de Deus!

AGRADECIMENTOS

O sucesso não é uma conquista solitária. Ao buscar o êxito, todo profissional sempre está rodeado de amigos e colaboradores, verdadeiros “Anjos”, que Deus apresenta em nossas vidas e desse modo contribuem para a realização de nossas conquistas. Estes agradecimentos sinceros e profundos são dirigidos às pessoas que, de muitas formas ou, de alguma forma, contribuíram para a realização dessa grande e especial Jornada! Todas estão em meu coração. Dentre as quais:

Ao orientador Prof. Dr. Henrique de Santana por ser uma figura exemplar de professor e de pesquisador, por seu dinamismo, seus ensinamentos, suas orientações, acompanhamento e contribuições para o desenvolvimento desta pesquisa e de muitas outras pesquisas, além das oportunidades e dos incentivos constantes.

Aos membros da banca de defesa pela confiança em nosso trabalho, por suas sugestões pontuais no exame de qualificação e na defesa. Ao Prof. Dr. Guy Louarn pelo auxílio e acolhimento no estágio de doutoramento realizado em Nantes (França). A Dra. Elaine Cristina Rodrigues Maia e a Mrs. Danielly Cristina Bento pelo companheirismo, auxílio em inúmeras situações, apoio e pelas colaborações em diversos trabalhos.

Aos professores do doutorado por suas importantes contribuições. Aos colegas do doutorado pela convivência harmoniosa e solidária. Aos amigos do Grupo de oração Frutos da Paz pela amizade e pelas orações. A todos do Departamento de Química da UEL pela companhia e auxílio durante todos esses anos.

"Contudo, seja qual for o grau a que chegamos, o que importa é prosseguir decididamente. "
(Filipenses 3:16)

"Um pouco de ciência nos afasta de Deus. Muito nos aproxima."
Louis Pasteur

CERVANTES, Thiago Nogueira Marques. **Caracterização vibracional de copolímeros semicondutores**. 2016. 179f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

RESUMO

Os poli(3-alkiltiofenos) (P3AT's) consistem em uma importante classe de polímeros semicondutores amplamente empregados no campo da optoeletrônica, como os dispositivos orgânicos emissores de luz (OLED's), células solares poliméricas (CSP's), baterias recarregáveis, transistores orgânicos. Devido a isso, inúmeras pesquisas vêm sendo desenvolvidas no intuito de sintetizar esta classe de polímeros com outros materiais a fim de confeccionar dispositivos cada vez mais eficientes. No presente trabalho, foi avaliada a influência nas propriedades de um dos P3AT's, o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), em função do eletrólito de suporte utilizado na síntese, $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ ou $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, além do efeito da adição de outros dois polímeros, polidifenilamina (PDFA) e o 1-[3-(metoxicarbonil)propil]-1-fenil-[6,6]metanofulereño (PCBM), ao P3HT. O filme de P3HT foi sintetizado por cronoamperometria (CA) em solução de $1.10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ LiClO_4 ou Et_4NBF_4 em acetonitrila (ACN). O filme de PDFA por voltametria cíclica (VC) em solução de $1.10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$. A blenda denominada poli(difenilamina-co-3-hexiltiofeno), P(DFA-co-3HT), foi sintetizada em "camadas", sendo uma de PDFA, gerada por VC, e outra de P3HT, gerado por CA. A blenda denominada P3HT/PDFA, solução de 10:1, foi sintetizada por CA. O material denominado CP3(HT-OT) foi obtido, por CA, a partir de solução 1:1 dos monômeros 3-hexiltiofeno e 3-octiltiofeno. As blends denominadas P3HT/PCBM e CP3(HT-OT)/PCBM foram sintetizadas nas mesmas condições descritas para os filmes de P3HT e CP3(HT-OT) obtidos em solução $1.100^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, exceto pelo fato que, após a síntese eletroquímica, foi depositado, sob esses filmes, 50 μL de uma solução de 6,7 mg mL^{-1} de PCBM em clorofórmio. A VC do filme de P3HT demonstrou a presença de dois segmentos, cátion radical e dicátion, durante a oxidação do filme, sendo que o primeiro segmento apresentou-se mais estável. Esse resultado foi comprovado pelo Raman *in situ* ($\lambda_{\text{ext}} = 532 \text{ nm}$) e pela espectroscopia de Reflectância, que ainda demonstrou um efeito de desdopagem do material em função do tempo. A espectroscopia Raman *ex situ* ainda verificou que o P3HT é sensível ao tempo de irradiação do laser. A adição de PDFA ao P3HT alterou a energia de *gap* e a afinidade eletrônica do último porém pouco influenciou o potencial de ionização. A espectroscopia Raman verificou que a incorporação da PDFA aumentou a quantidade de segmentos quinônicos na matriz do material. Também foi verificada uma alta estabilidade, por ressonância paramagnética eletrônica, Raman e espectroscopia de fotoluminescência, do segmento cátion radical nos filmes de P3HT, P3HT/PDFA e P(DFA-co-3HT) devida ao aumento da cristalinidade desses materiais. A alteração do eletrólito de suporte na síntese dos filmes, de $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ para $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, influenciou significativamente nos valores de resistência de transferência de carga (na ordem de 1000 vezes), na morfologia dos filmes e nas propriedades ópticas dos materiais, sobretudo na energia de *gap* e na afinidade eletrônica. A adição de PCBM aos filmes de P3HT e CP3(HT-OT) gerou uma estabilização dos segmentos carregados positivamente em suas matrizes em função do potencial aplicado, além de uma pequena redução da resistência de transferência de carga. Entretanto, também foi observada uma supressão na emissão dos filmes e, a partir dos diagramas de Bode, uma menor difusão do *éxciton* com a adição do PCBM.

Palavras-chave: Poli(3-alkiltiofeno). Polidifenilamina. 1-[3-(metoxicarbonil)propil]-1-fenil-[6,6]metanofulereño. Espectroscopia Raman.

CERVANTES, Thiago Nogueira Marques. **Vibrational characterization of semiconducting copolymers**. 2016. 179p. Thesis (Doctorate degree in Chemistry) – Postgraduate Program in Chemistry. Londrina State University, Londrina, 2016.

ABSTRACT

The poly(3-alkylthiophenes) (P3AT's) consists an important class of semiconducting polymers widely employed in the field of optoelectronics, such as organic light emitting diodes (OLED's), polymer solar cells (CSP's), rechargeable batteries, organic transistors. Due to this, many studies have been developed in order to synthesize this class of polymers with other materials to manufacture more efficient devices. In this present work, it was evaluated the influence on the properties of one of P3AT's, poly(3-hexylthiophene) (P3HT), as a function of the supporting electrolyte used in the synthesis, LiClO₄/ACN or Et₄NBF₄/ACN, besides the effect of the addition of two polymers, polydiphenylamine (PDFA) and phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM), to P3HT. The P3HT film was synthesized by chronoamperometry (CA) in solution of 1.10⁻¹ mol L⁻¹ Et₄NBF₄ or LiClO₄ in acetonitrile (ACN). The PDFA film was synthesized by cyclic voltammetry (CV) in solution of 1.10⁻¹ mol L⁻¹ of LiClO₄/ACN. The blend called poly(diphenylamine-co-3-hexylthiophene), P(DFA-co-3HT), was synthesized into "layers", being one of PDFA, generated by CV, and other of P3HT, generated by CA. The blend called, solution 10:1, was synthesized by CA. The material called CP3(HT-OT) was obtained, by CA, from a solution 1:1 of 3-hexylthiophene and 3-ocrylthiophene monomers. The blends called P3HT/PCBM and CP3(HT-OT)/PCBM were synthesized under the same conditions described for the P3HT and CP3(Ht-OT) films, obtained in solution of 1.10⁻¹ mol L⁻¹ Et₄NBF₄/ACN, except that, after the electrochemical synthesis, was deposited, on the films, 50 μL of a solution of 6.7 mg mL⁻¹ of PCBM in chloroform. The CV of P3HT film showed the presence of two segments, radical cation and dication, during oxidation of the film, wherein the first segment showed to be more stable. This result was confirmed by *in situ* Raman ($\lambda_{\text{ext}} = 532$ nm) and by Reflectance spectroscopy, that also showed undoping effect as a function of time. The *ex situ* Raman spectroscopy still verified that P3HT is sensitive to the laser irradiation time. The addition of PDFA to P3HT changed the *band gap* and the electron affinity of the latter but had little influence on the ionization potential. Raman spectroscopy verified that the incorporation of PDFA increased the amount of quinoid segments in the matrix material. Also a high stability was observed by electron paramagnetic resonance, Raman and photoluminescence spectroscopy of radical cation and dication segments in P3HT, P3HT/PDFA and P(DFA-co-3HT) films due to increased crystallinity of these materials. Changing the supporting electrolyte in the synthesis of films, LiClO₄/ACN for Et₄NBF₄/ACN, influenced significantly the value of the charge transfer resistance (on the order of 1000 times), the morphology of the films and optical properties of the materials, particularly in the *band gap* and electron affinity. The addition of PCBM to P3HT and CP3(HT-OT) films generated a stabilization of the segments positively charged in their matrices as a function of applied potential and a small reduction in charge transfer resistance. However, a suppression in films emitting was also observed and, from the Bode diagrams, a lower *exciton* diffusion with the addition of PCBM.

Keywords: Poly(3-alkylthiophene). Polydiphenylamine. Phenyl-C61-butyric acid methyl ester. Raman spectroscopy.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Valores de E'_{ox} , I , λ , E_g , A para P3HT e P3OT.....	37
Tabela 2 -	Atribuições dos modos observados no Raman para o P3OT.....	39
Tabela 3 -	Atribuições dos modos observados no Raman para o P3HT.....	40
Tabela 4 -	Atribuições das bandas encontradas no Raman dos filmes de PDFA.....	73
Tabela 5 -	Condições experimentais da síntese dos homopolímeros (P3HT e PDFA) e blendas poliméricas com PDFA (polidifenilamina).....	78
Tabela 6 -	Condições experimentais das sínteses eletroquímica dos filmes.....	78
Tabela 7 -	Valores dos potenciais de inclinação dos picos de oxidação (E_{ox}), potenciais investigados (E), potenciais onde foi obtido menor valor de R_{TC} (η) de cada sistema determinados por VC's dos filmes, região linear dos voltamogramas (ΔE). Obs: Todos os potenciais descritos na Tabela 7 são positivos.....	89
Tabela 8 -	Valores das energias de “band gap” (E_g), A (afinidade eletrônica) do P3HT a partir do máximo da banda de absorção ($\lambda_{m\acute{a}x}$), bem como o potencial de ionização (I) e o potencial de inclinação do pico de oxidação (E'_{ox}) do polímero formado. Obs: Todos os potenciais contidos na Tabela 8 são positivos.....	98
Tabela 9 -	Valores de potencial de ionização (I), obtidos a partir dos potenciais de inclinação dos picos de oxidação (E'_{ox}) nos voltamogramas cíclicos, para os homopolímeros e blendas poliméricas sintetizadas a 18 °C. Obs: Todos os potenciais contidos na Tabela 9 são positivos.....	100
Tabela 10 -	Valores de g , da largura de linha (ΔH) e de quantidade de espécies paramagnéticas/grama de amostra (N) para o P3HT nas temperaturas de 298 e 77 K.....	106

Tabela 11 -	Valores das energias de gap (E_g) e afinidade eletrônica (A) a partir dos máximos das bandas de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) e da diferença $I - E_g$ para os homopolímeros e copolímeros desprotonados, sintetizados a 18 °C.....	107
Tabela 12 -	Resistências de transferência de carga (R_{TC}) dos filmes obtidos a partir dos diagramas de Nyquist nos potenciais descritos na Tabela 7 (seção 4.5.6)	116
Tabela 13 -	Energia de gap (E_g), Potencial de Ionização (I), Potencial de inclinação do pico de oxidação (E'_{ox}) e Afinidade Eletrônica (A) dos filmes eletroquimicamente sintetizados na presença de $LiClO_4/ACN$ ou Et_4NBF_4/ACN . Obs: Todos os potenciais contidos na Tabela 13 são positivos.....	117
Tabela 14 -	Relação das frequências Raman características dos homopolímeros em diferentes eletrólitos e a correlação com as dos filmes poliméricos obtidos.....	121
Tabela 15 -	Energia de gap (E_g), potencial de ionização (I), potencial de inclinação do pico de oxidação (E'_{ox}) e afinidade eletrônica (A) dos filmes eletroquimicamente sintetizados em Et_4NBF_4/ACN . Obs: Todos os potenciais descritos na Tabela 15 são positivos.....	124
Tabela 16 -	Valores obtidos de potencial de 'onset' (E'_{ox}), potencial investigado (E) e onde se obteve melhor resposta (η), resistência de transferência de carga (R_{TC}) obtida dos diagramas de Nyquist. Obs: Todos os potenciais descritos na Tabela 16 são positivos.....	137

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Segmento estrutural da cadeia polimérica de alguns polímeros intrinsecamente condutores (forma neutra) e suas respectivas condutividades eletrônicas (valores aproximados)	25
Figura 2 - Diagrama de bandas de energia de materiais isolantes, semicondutores e condutores. As regiões de energia permitida são: a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). A região de energia proibida é denominada <i>gap</i> de energia (E_g)	27
Figura 3 - Representação dos níveis de energia e das estruturas dos isômeros do <i>trans</i> -poliacetileno (t-PA)	28
Figura 4 - Estrutura do <i>sóliton</i> positivo, neutro e negativo	29
Figura 5 - Representação dos níveis de energia e das estruturas das formas aromática e quinônica do politiofeno (PT)	30
Figura 6 - Formação do éxciton no PT	31
Figura 7 - Representação dos níveis de energia dos <i>pólarons</i> , <i>bipólarons</i> e <i>éxciton singlete</i> em um polímero não degenerado.....	32
Figura 8 - Mecanismo de polimerização do tiofeno	35
Figura 9 - Estruturas dos segmentos: (a) aromático, e após a dopagem com ânion ClO_4^- , (b) cátion radical e (c) dicátion	36
Figura 10 - Espectros Raman ressonante do (a) politiofeno, (b) poli(3-metiltiofeno), (c) poli(3-octiltiofeno) ($\lambda_{\text{exc}} = 514,5 \text{ nm}$; $T = 300 \text{ K}$)	39
Figura 11 - Espectro SERS do P3HT depositado em (a) Au e (b) Ag.....	40
Figura 12 - Sequência de etapas que levam a luminescência em polímeros conjugados	41
Figura 13 - Espectro PL do P3OT gerado eletroquimicamente em LiClO_4 deconvoluído pelo método das gaussianas ($\lambda_{\text{exc}} = 457,9 \text{ nm}$; $T = 298 \text{ K}$; potência do LASER = 10 mW).....	42
Figura 14 - Espectros PL do P3HT e função da quantidade de TiO_2 adicionada.....	43
Figura 15 - Espectros de absorção do P3OT sintetizado em $\text{Et}_4\text{BNF}_4/\text{ACN}$ dopado e desdopado quimicamente, obtidos logo após a preparação do filme	44
Figura 16 - Espectros EPR das nanofibras de P3HT variando a concentração do dopante F4-TCNQ	46

Figura 17 -	VC do filme de P3MT com espessura (a) 3.10^{-2} C cm ⁻² e (b) $2,6.10^{-1}$ C cm ⁻² obtidos em 5.10^{-2} (1), 1.10^{-1} (2) 5.10^{-1} (3) mol L ⁻¹ de solução LiClO ₄ , $v = 50$ mV s ⁻¹	47
Figura 18 -	VC do (a) P3MT (1) e P3OT (2) em solução 1.10^{-1} mol L ⁻¹ LiClO ₄ /ACN ($v = 50$ mV s ⁻¹); (b) P3MT (-----) e P3HT (—) em solução 1.10^{-1} mol L ⁻¹ (CH ₃) ₄ NBF ₄ /ACN ($v = 30$ mV s ⁻¹).....	48
Figura 19 -	Diagramas de Nyquist para circuitos (a) R e (b) C.....	50
Figura 20 -	Diagramas de Nyquist para circuitos RC (a) em série e (b) em paralelo.....	51
Figura 21 -	Representação esquemática do circuito de Randles.....	52
Figura 22 -	Diagramas de Bode representando (a) impedância total <i>versus</i> frequência e (b) ângulo de fase <i>versus</i> variação de frequência para circuitos de Randles.....	53
Figura 23 -	Diagramas de Nyquist para o P3HT-96 (vermelho), P3HT-70 (verde) e P3HT-58 (azul) com 96, 70 e 58% de regioregularidade, respectivamente.....	55
Figura 24 -	Diagramas de Nyquist obtidos nos potenciais de + 0,6 V, + 0,9 V e +1,2 V para o eletrodo de P3OT/Pt. Os potenciais correspondem à reversibilidade da resposta da VC.....	56
Figura 25 -	Representação dos níveis de energia em um dispositivo de monocamada. O fóton incidente com energia maior que E_g excita um elétron do HOMO para o LUMO, levando a ocupação de um elétron no LUMO e um buraco no HOMO, que forma o <i>éxciton</i> . Em seguida, o <i>éxciton</i> se dissocia e as cargas são coletadas em seus respectivos contatos. Φ = função trabalho; χ = afinidade eletrônica; IP = potencial de ionização e E_g = <i>band gap</i>	58
Figura 26 -	Representação dos níveis de energia para um dispositivo fotovoltaico sob diversas polarizações.....	59
Figura 27 -	Representação do diagrama de energia de um dispositivo baseado na heterojunção tipo bicamada contendo o processo de geração, dissociação na interface e transporte até os respectivos contatos.....	60
Figura 28 -	(a) Esquema de um dispositivo do tipo BHJ e geração/separação de portadores ocorrendo em diferentes moléculas; (b) esquema do diagrama de energia.....	61
Figura 29 -	Estrutura química dos semicondutores do <i>tipo-p</i> mais utilizados.....	62

Figura 30 -	Estrutura química dos semicondutores do <i>tipo-n</i> mais utilizados.....	63
Figura 31 -	Espectros de PL de P3HT, P3HT/PCBM, P3HT/PCBM-OT, P3HT/PCBM-DT	65
Figura 32 -	Diagramas de Nyquist dos eletrodos P3HT/PCBM obtidos em solução 0,2 mol L ⁻¹ de LiClO ₄ /ACN em (●) + 0,6 V;(◇)+ 0,7 V;(▼) + 0,8 V;(Δ) + 0,9 V;(■) + 1,0 V.....	66
Figura 33 -	Espectros Raman do filme de P3HT:PCBM regioregular antes e após o tratamento térmico ($\lambda_{exc} = 488$ nm).....	67
Figura 34 -	Espectro XPS da blenda P3HT/PCBM após aquecer o material por 30 minutos a 150°C.....	68
Figura 35 -	Estrutura química da DFA, da DFB, do cátion e do dicátion da difenilbenzidina.....	69
Figura 36 -	Voltamograma cíclico do filme de PDFA em 1.10 ⁻¹ mol L ⁻¹ de Et ₄ NBF ₄ /ACN, registro do primeiro e do segundo ciclo. Velocidade de varredura = 1.10 ⁻¹ V s ⁻¹	70
Figura 37 -	Espectro de reflectância <i>in situ</i> do filme de PDFA em 1.10 ⁻¹ mol L ⁻¹ de Et ₄ NBF ₄ /ACN em diferentes potencias	71
Figura 38 -	Espectro Raman <i>ex situ</i> : (a) filme polimérico A; (b) filme polimérico B. $\lambda_{ext} = 514,5$ nm	72
Figura 39 -	Fluxogramas dos experimentos realizados no trabalho. E.T. = eletrodo de trabalho; E. R. = eletrodo de referência e C. E. = contra eletrodo	75
Figura 40 -	Representação do Espectrômetro de Absorção UV-Vis : (a) 1 – Suporte, 2 – Fibra Óptica, 3 – Lâmpada de tungstênio (W), 4 – Placas de aquisição, 5 – Micro-computador; (b) 1 – Suporte, 2 – Fibra Óptica, 3 – Amostra sobre placa de platina (Pt)	80
Figura 41 -	(A) Espectrômetro Raman portátil Advantage532 [®] e (B) FT-Raman Brunker RFS 100 acoplados aos respectivos micro-computadores; (C) detalhe no aparato experimental para os experimentos <i>in situ</i> no Raman Portátil onde (1) eletrodo de referência (Ag _(s) /AgCl _(s)), (2) lente com câmera USB para auxiliar no ajuste do foco do LASER, (3) célula eletrolítica; (D) detalhe do aparato experimental para os experimentos <i>in situ</i> no FT-Raman: (1) eletrodo de referência (Ag _(s) /AgCl _(s)), (2) lente focalizadora do LASER, (3) compartimento da célula onde se encontra o contra eletrodo (placa de Pt), (4)	

	compartimento da célula onde se encontra o eletrodo de trabalho (placa de Pt com filme e/ou blenda polimérica depositado(a)).....	82
Figura 42 -	Representação básica do Espectrômetro de EPR.....	83
Figura 43 -	Espectro de EPR do P3OT dopado preparado com LiClO ₄ . O espectro apresenta a terceira e quarta linha do marcador MgO:Mn ²⁺ (linhas de extremidades) e linha referente ao radical livre no centro. Também mostra ΔH que é a diferença de campo entre a quarta linha do marcador e a linha referente ao radical livre.....	86
Figura 44 -	Arranjo experimental utilizado nos experimentos de fotoluminescência (PL).....	87
Figura 45 -	Imagem do espectrômetro XPS (Kratos Analytical)	88
Figura 46 -	Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT 302 N com módulo de impedância FRAM 32.....	89
Figura 47 -	Cronoamperograma do P3HT 4.10 ⁻² mol L ⁻¹ em eletrodo de Pt em 1.10 ⁻¹ mol L ⁻¹ LiClO ₄ /ACN nos potenciais fixados de + 1,40 a + 1,70 V.....	91
Figura 48 -	Voltamograma cíclico do filme polimérico de P3HT em eletrodo de platina em solução 1.10 ⁻¹ mol L ⁻¹ de LiClO ₄ em acetonitrila. Velocidade de varredura: 1.10 ⁻¹ V s ⁻¹	92
Figura 49 -	Espectro de (a) Absorção UV-Vis e (b) Raman <i>ex situ</i> do filme de P3HT quimicamente desdopado	93
Figura 50 -	Espectro de absorção <i>ex situ</i> do filme de P3HT obtido (a) no primeiro pico oxidação (+ 1,00V), (b) após o segundo pico de oxidação (+ 1,45V) e (c) espectro da amostra obtida no segundo pico de oxidação após 4h	94
Figura 51 -	Espectro Raman <i>in situ</i> do filme de P3HT obtido após oxidá-lo a + 1,00 V e a + 1,45 V. Linha do laser: 532 nm. *banda do solvente (acetonitrila).....	95
Figura 52 -	Espectro Raman <i>ex situ</i> do filme de P3HT como preparado após irradiar a amostra por (a) 24 s e (b) 120 s.....	96
Figura 53 -	Espectro de fotoluminescência (PL) <i>ex situ</i> do filme de P3HT desdopado com potência de (a) 2 mW e (b) 17 mW. Linha do laser: 405 nm	97

Figura 54 -	Imagem obtida pelo MEV do filme de P3HT	99
Figura 55 -	Espectros Raman <i>ex situ</i> dos filmes P(DFA-co-3HT) e PDFA/P3HT como preparados a 18 °C obtidos na radiação 532 nm.....	101
Figura 56 -	Espectros PL dos filmes como preparado P3HT, P(DFA-co-3HT) e PDFA/P3HT.....	102
Figura 57 -	Espectros PL em função da temperatura do (a) P3HT, (b) Blenda P(DFA-co-3HT), (c) Blenda PDFA/P3HT “como preparados”	104
Figura 58 -	Espectros Raman dos filmes como preparados de P3HT em temperatura de nitrogênio líquido (77 K) e a 298 K, obtidos na radiação excitante 532 nm	105
Figura 59 -	Diagrama de energia contendo os níveis de HOMO e LUMO para os homopolímeros (P3HT e PDFA) e blendas poliméricas (P(DFA-co-3HT) e PDFA/P3HT).....	108
Figura 60 -	Deconvolução dos espectros Raman <i>ex situ</i> dos filmes desprotonados em NH ₄ OH, sendo (a) PDFA/P3HT e (b) P(DFA-co-3HT) obtidos na radiação 532 nm.....	109
Figura 61 -	Espectros PL dos filmes desprotonados de P3HT, P(DFA-co-3HT), Blenda PDFA/P3HT	111
Figura 62 -	Espectros PL em função da temperatura dos filmes desprotonados de (a) P3HT, (b) P(DFA-co-3HT), (c) PDFA/P3HT	112
Figura 63 -	Diagramas de Nyquist obtidos com potencial de sobretensão para os seguintes filmes depositados sobre platina em 1.10 ⁻¹ mol L ⁻¹ de LiClO ₄ /ACN: (a) (□) P3HT, (■) P3OT e (▼) CP3(HT-OT) e depositados sobre platina em 1.10 ⁻¹ mol L ⁻¹ de Et ₄ NBF ₄ /ACN: (b) (□) P3HT, (■) P3OT e (▼) CP3(HT-OT)	114
Figura 64 -	Espectros PL dos filmes de CP3(HT-OT) sintetizados em (a) LiClO ₄ /ACN e (b) Et ₄ NBF ₄ /ACN	118
Figura 65 -	Espectros de fotoluminescência deconvoluídos dos filmes de CP3(HT-OT) em (a) LiClO ₄ /ACN e (b) Et ₄ NBF ₄ /ACN.....	119
Figura 66 -	Espectros Raman <i>ex situ</i> do filme de CP3(HT-OT) como preparado sob platina em 1.10 ⁻¹ mol L ⁻¹ LiClO ₄ /ACN (—) e (---) Et ₄ NBF ₄ /ACN (λ _{ext} = 532 nm)	120

Figura 67 -	Imagens geradas pelo MEV dos filmes de (a) P3HT, (b) P3OT, (c) CP3(HT-OT) sintetizados em $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$; (a') P3HT, (b') P3OT, (c') CP3(HT-OT), sintetizados em $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$	122
Figura 68 -	Espectros XPS dos filmes como preparados de (a) P3HT (região de 0 a 1200 eV), além dos espectros de (b) P3HT, (c) P3HT/PCBM, (d) CP3(HT-OT) e (e) CP3(HT-OT)/PCBM, deconvoluídos na região entre 280-300 eV.....	125
Figura 69 -	Espectros de fotoluminescência (PL) dos filmes como preparados de P3HT (preto), P3HT/PCBM (vermelho); CP3(HT-OT)/PCBM (verde) na região entre 450-900 nm	126
Figura 70 -	Espectros de absorção UV-Vis dos filmes desdopados de (a) P3HT, (b) CP3(HT-OT), (c) P3HT/PCBM, (d) CP3(HT-OT)/PCBM e (e) PCBM deconvoluídos na região entre 400-800 nm.....	128
Figura 71 -	Espectros de FT-Raman <i>in situ</i> dos filmes como preparado de (a) P3HT, (b) CP3(HT-OT), (c) P3HT/PCBM e (d) CP3(HT-OT)/PCBM sintetizados em $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$. *Sinal relativo ao modo C-C + solvente (acetonitrila).....	129
Figura 72 -	Espectros de Raman <i>in situ</i> (532 nm) dos filmes como preparado de (a) P3HT, (b) CP3(HT-OT), (c) P3HT/PCBM, (d) CP3(HT-OT)/PCBM sintetizados em $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$. * Sinal relativo ao modo C-C + do solvente (acetonitrila).....	131
Figura 73 -	Espectros Raman <i>in situ</i> (532 nm) deconvoluídos dos filmes como preparados, sintetizados em $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, do P3HT em (a) 0,0V, (b) + 1,2V, (c) + 1,4V; CP3(HT-OT) em (d) 0,0V, (e) + 0,8V, (f) + 1,0V; (g) + 1,4V; P3HT/PCBM em (h) 0,0V, (i) + 0,8V, (j) + 1,4V; CP3(HT-OT)/PCBM em (k) 0,0V, (l) + 0,2V, (m) + 1,2V, (n) + 1,4V.....	134
Figura 74 -	Diagramas de Nyquist dos filmes como preparados, sintetizados em $1.10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, de (■) P3HT, (●) CP3(HT-OT), (□) P3HT/PCBM e (○) CP3(HT-OT)/PCBM	136
Figura 75 -	Diagramas de Nyquist dos filmes como preparados, sintetizados em $1.10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, de (a) P3HT, (b) CP3(HT-OT), (c) P3HT/PCBM e (d) CP3(HT-OT)/PCBM em (●) η e (○) PCA.....	137

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

η	Potencial de sobretensão
$(C_2H_5)_4NBF_4$	Tetrafluoroborato de tetraetilamônio
μL	Microlitro
3-HT	3-hexiltiofeno
3-MT	3-metiltiofeno
3-OT	3-octiltiofeno
A	Afinidade eletrônica
A	Absorvância
ACN	Acetonitrila
Ag	Prata
$Ag_{(s)}/AgCl_{(s)}$	Eletrodo de referência prata/cloreto de prata
Al	Alumínio
Ar	Argônio
AsF_6^-	Ânion hexafluoroarsenato
Au	Ouro
BBL	poli(benzobisimidazobenzofenanolina)
BC	Banda de condução
BF_4^-	Ânion tetrafluoroborato
<i>BHJ</i>	<i>Bulk heterojunction</i>
BV	Banda de valência
C	Carbono
$C\text{ cm}^{-2}$	Coulomb por centímetro quadrado
C_{12}	Dodecano
C_{60}	Fulereno
C_8	Octano
CA	Cronoamperometria
CCD	<i>Charge Coupled Device</i>
Cd	Capacitância da dupla camada
Ce	Cério
ClO_4^-	Ânion perclorato
cm	Centímetros

CP	Cronopotenciometria
CP3(HT-OT)	Blenda formada a partir dos monômeros 3HT e 3OT
CP3(HT-OT)/PCBM	Blenda formada a partir dos monômeros 3HT e 3OT e pelo PCBM
CSP	Células solar polimérica
CV	Cyclic voltammetry
DCMT	3',4'-dibutil-5,5''-bis(dicianometileno)-5,5''-dihidro-2,2':5'2''-tertiofeno
E	Potencial
e^-	Elétron
E'_{ox}	Potencial de inclinação do pico de oxidação
E_g	Energia de <i>gap</i>
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EPR	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica
Et ₄ NBF ₄	Tetrafluoroborato de tetraetilamônio
eV	Elétron-Volts
f	Frequência de relaxação
F4-TCNQ	2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracianoquinodimetano
F8T2	poli-9,9' dioctil-fluoreno-co-bitiofeno
g	Fator espectroscópico
H	Hidrogênio
h	Constante de Planck
H	Campo magnético externo
H ⁺	Próton
h ⁺	“Buraco” gerado no HOMO
He _(l)	Hélio Líquido
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
Hz	Unidade de frequência (Hertz)
I	Potencial de ionização
ITO	Óxido de estanho dopado com índio
K	Kelvin
K	Potássio
K α	Linha espectral da fonte de raios-X

LASER	<i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i>
LED	Light-Emitting Diode
LiClO ₄	Perclorato de lítio
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MEH-PPV	poli(2-metóxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno vinileno)
mg mL ⁻¹	Medida de concentração (miligrama por mililitro)
MgO	Óxido de magnésio
Mn ²⁺	<i>Cátion manganês II</i>
mol L ⁻¹	Medida de concentração (mol por litro)
mW	Miliwatts
N	Nitrogênio
NH ₄ OH	Hidróxido de amônio
nm	Nanômetros
O	Oxigênio
ohm	Unidade de resistência elétrica (Ω)
OLED	Organic Light-Emitting Diode
OTFT	Organic thin-film transistor
P(DFA-co-3HT)	Blenda formada pelo poli(3-hexiltiofeno) e PDFA através da síntese em “camadas”
P3AT	Poli(3-alquiltiofeno)
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno)
P3HT/PCBM	Blenda formada pelo poli(3-hexiltiofeno) e PCBM
P3HT/PDFA	Blenda formada pelo poli(3-hexiltiofeno) e PDFA por cronoamperometria
P3MT	Poli(3-metiltiofeno)
P3OT	Poli(3-octiltiofeno)
Pa	Unidade de pressão (Pascal)
PANI	Polianilina
PCBM	1-[3-(metoxicarbonil)propil]-1-fenil-[6,6]metano fulereno
PCA	Potencial de circuito aberto
PDFA	Polidifenilamina
PF ₆ ⁻	Ânion hexafluorofosfato
PICe	Polímero intrinsecamente condutor

PL	Photoluminescence
PPi	Polipirrol
PQT-12	poli[bis(3-dodecil-2tienil)-2,2'-ditiofeno-5,5'-diil]
Pt	Platina
PT	Politiofeno
R	Reflectância
R _{TC}	Resistência de transferência de carga
S	Enxofre
s	Segundo
S cm ⁻¹	Unidade de condutividade (Siemens por centímetro)
sen	Seno
T	Temperatura (Kelvin)
T	Transmitância
t	tempo
TiO ₂	Dióxido de titânio
t-PA	Trans-poliacetileno
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
V	Volt
VC	Voltametria cíclica
W	Tungstênio
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
Z	Impedância
β	Deformação angular
ΔE	Intervalo de energia
λ	Comprimento de onda
λ _{ext}	Comprimento de excitação do LASER
λ _{máx}	Comprimento de onda máximo da banda de absorção
ν	Frequência da onda
ν _{ass}	Estiramento assimétrico
ν _s	Estiramento simétrico
π	Ligação “pi”
σ	Ligação sigma
Φ	Função trabalho

ϕ_i	Fluxo de radiação incidente
ϕ_r	Fluxo de radiação refletida
ω	Frequência Angular

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1	POLÍMEROS SEMICONDUTORES	23
2.2	POLÍMEROS INTRINSICAMENTE CONDUTORES ELETRÔNICOS (PICE's)	23
2.2.1	Mecanismo de condução	26
2.3	POLI(3-ALQUILTIOFENOS)	33
2.3.1	Síntese eletroquímica	33
2.3.2	Processo de dopagem e desdopagem para os P3AT's	35
2.4	REVISÃO TEÓRICA SOBRE A CARACTERIZAÇÃO DOS P3AT'S	37
2.4.1	Parâmetros ópticos do P3HT e do P3OT	37
2.4.2	Espectroscopia Raman de P3HT e P3OT	38
2.4.3	Espectroscopia de fotoluminescência para o P3HT e P3OT	41
2.4.4	Espectroscopia de absorção UV-Vis de P3AT's obtidos por reflectância	43
2.4.5	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) do P3HT	45
2.4.6	Voltametria cíclica dos P3AT's	46
2.4.7	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica do P3HT e P3OT	49
2.5	HETEROJUNÇÃO "BULK" ENTRE P3AT'S E PCBM	56
2.5.1	Princípio das Heterojunções	57
2.5.1.1	<i>Dispositivo de monocamada</i>	57
2.5.1.2	<i>Heterojunção do tipo bicamada</i>	59
2.5.1.3	<i>Heterojunção do tipo BHJ (bulk heterojunction)</i>	60
2.5.2	Semicondutores do <i>tipo-p</i>	61
2.5.3	Semicondutores do <i>tipo n</i>	62
2.6	CARACTERIZAÇÃO DO PCBM	64
2.6.1	Espectroscopia de Fotoluminescência (PL) da blenda de P3HT/PCBM	64
2.6.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) da blenda de P3HT/PCBM	65
2.6.3	Espectroscopia Raman da blenda de P3HT/PCBM	66

2.6.4	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) de P3HT/PCBM.....	67
2.7	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E VIBRACIONAL DA POLI(DIFENILAMINA) (PDFA).....	69
2.7.1	Caracterização eletroquímica e vibracional da poli(difenilamina)	69
2.7.2	Voltametria cíclica da PDFA	70
2.7.3	Espectroscopia de absorção UV-Vis da PDFA obtido por reflectância	70
2.7.4	Espectroscopia Raman da PDFA	72
3	OBJETIVO GERAL	74
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	74
4	MATERIAIS E MÉTODOS	75
4.1	METODOLOGIA EMPREGADA	75
4.2	REAGENTES.....	76
4.2.1	Recristalização da difenilamina (DFA).....	76
4.3	SÍNTESE ELETROQUÍMICA	77
4.3.1	Obtenção dos filmes e blendas poliméricas	77
4.3.2	Nomenclatura dos filmes.....	79
4.4	VOLTAMETRIA CÍCLICA	79
4.4.1	Determinação dos parâmetros ópticos	79
4.5	CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA.....	80
4.5.1	Espectroscopia de Absorção UV-Vis obtido por reflectância.....	80
4.5.2	Espectroscopia Raman	81
4.5.3	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....	83
4.5.3.1	<i>O Cálculo do Fator Espectroscópico g</i>	84
4.5.4	Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)	86
4.5.5	Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)	87
4.5.6	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	88
4.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	90
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
5.1	SÍNTESE ELETROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DO P3HT.....	91

5.1.1	Síntese eletroquímica do P3HT.....	91
5.1.2	Caracterização do filme de P3HT	92
5.1.3	Determinação dos parâmetros ópticos do filme de P3HT.....	98
5.1.4	Caracterização morfológica do filme de P3HT.....	99
5.2	SÍNTESE ELETROQUÍMICA E CARACATERIZAÇÃO DOS FILMES DE P3HT COM PDFA.....	99
5.2.1	Determinação do I e E'_{OX} dos filmes de P3HT, PDFA e suas blendas.....	99
5.2.2	Caracterização espectroscópica das blendas poliméricas entre P3HT e PDFA como preparadas	100
5.2.3	Determinação do E_g e de A dos filmes de P3HT, PDFA e suas blendas.....	107
5.2.4	Caracterização espectroscópica das blendas poliméricas entre P3HT e PDFA desprotonadas	109
5.3	INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO SUPORTE NOS FILMES DE P3HT, P3OT E CP3(HT-OT).....	113
5.3.2	Determinação dos parâmetros ópticos para os filmes de P3HT, P3OT e CP3(HT-OT).....	116
5.3.3	Caracterização espectroscópica dos filmes de CP3(HT-OT).....	118
5.3.4	Caracterização morfológica dos filmes de P3HT, P3OT e CP3(HT- OT).....	121
5.4	INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES DOS FILMES DE P3HT E CP3(HT- OT) SINTETIZADOS EM Et_4NBF_4/ACN COM A INTRODUÇÃO DO PCBM.....	123
5.4.1	Determinação dos parâmetros ópticos para os filmes de P3HT e CP3(HT-OT) e suas blendas com PCBM	124
5.4.2	Caracterização espectroscópica dos filmes de P3HT e CP3(HT-OT) e suas blendas com PCBM.....	139
6	CONCLUSÃO	139
	REFERÊNCIAS	141
	APÊNDICES	155

Apêndice A -	Voltamograma cíclico da blenda P(DFA-co-3HT) em eletrodo de Pt em solução 1.10^{-1} mol L ⁻¹ de LiClO ₄ /ACN. Velocidade de varredura: 1.10^{-1} V s ⁻¹	157
Apêndice B -	Espectro de absorção <i>ex situ</i> da blenda P(DFA-co-3HT) quimicamente desdopada	159
Apêndice C -	Voltamograma cíclico da blenda PDFA/P3HT em eletrodo de Pt em solução 1.10^{-1} mol L ⁻¹ de LiClO ₄ /ACN. Velocidade de varredura: 1.10^{-1} V s ⁻¹	161
Apêndice D -	Espectro de absorção <i>ex situ</i> da blenda PDFA/P3HT quimicamente desdopada.....	163
Apêndice E -	Voltamograma cíclico do P3HT em eletrodo de Pt (solução 1.10^{-1} mol L ⁻¹ de Et ₄ NBF ₄ /ACN). Velocidade de varredura: 1.10^{-1} V s ⁻¹	165
Apêndice F -	Espectro de absorção <i>ex situ</i> do P3HT, sintetizado em solução 1.10^{-1} mol L ⁻¹ de Et ₄ NBF ₄ /ACN, quimicamente desdopado	167
Apêndice G -	Voltamograma cíclico do CP3(HT-OT) em eletrodo de Pt (solução 1.10^{-1} mol L ⁻¹ de Et ₄ NBF ₄ /ACN). Velocidade de varredura: 1.10^{-1} V s ⁻¹	169
Apêndice H -	Espectro de absorção <i>ex situ</i> do CP3(HT-OT), sintetizado em solução 1.10^{-1} mol L ⁻¹ de Et ₄ NBF ₄ /ACN, quimicamente desdopado	171
Apêndice I -	Voltamograma cíclico do CP3(HT-OT) em eletrodo de Pt (solução 1.10^{-1} mol L ⁻¹ de LiClO ₄ /ACN). Velocidade de varredura: 1.10^{-1} V s ⁻¹	173
Apêndice J -	Espectro de absorção <i>ex situ</i> do CP3(HT-OT), sintetizado em solução 1.10^{-1} mol L ⁻¹ de LiClO ₄ /ACN, quimicamente desdopado	175
Apêndice K -	Voltamograma cíclico do P3HT/PCBM em eletrodo de Pt (solução 1.10^{-1} mol L ⁻¹ de Et ₄ NBF ₄ /ACN). Velocidade de varredura: 1.10^{-1} V s ⁻¹	177
Apêndice L -	Voltamograma cíclico do CP3(HT-OT)/PCBM em eletrodo de Pt (solução 1.10^{-1} mol L ⁻¹ de Et ₄ NBF ₄ /ACN). Velocidade de varredura: 1.10^{-1} V s ⁻¹ ...	179

1 INTRODUÇÃO

A importância dos polímeros semicondutores devido às suas aplicações, na área de baterias recarregáveis (MOHAMMADI; INGANAS; LUNSTROM, 1986; MUNSTEDT *et al.*, 1987; BECK, 1988; MENGOLI; MUSIANI; FLEISCHMANN, 1984), dispositivos eletrocrômicos (GRANQVIST *et al.*, 1998; GRANQVIST, 2000), entre outras, é bem conhecida. Uma característica marcante dos polímeros semicondutores, que os torna bastante atrativos, reside no fato de sofrerem alterações reversíveis entre os estados eletronicamente isolantes e condutores. Essas alterações ocorrem uma vez que polímeros semicondutores contêm sequências de ligações simples e duplas alternantes na estrutura e passam de isolantes a condutores por um processo de oxidação ou de redução, formando espécies policatiônicas com propriedades semicondutoras (RAY *et al.*, 1989; CORDOBA-TORRESI *et al.*, 1990; MATTOSO, 1996). Em alguns processos, a dopagem do polímero ocorre simultaneamente de forma protônica e oxidativa, como o caso de alguns polímeros como a polianilina, envolvendo um processo de transporte de carga no qual sítios do monômero no estado oxidado e contra-íons compensadores de carga se difundem através do filme polimérico (SARI; TALU, 1998; STENGER-SMITH, 1998). Em geral, a razão do transporte de carga em um polímero eletroativo pode depender de alguns fatores como difusão e/ou migração de contra-íons no filme para manter sua eletroneutralidade, tipo de solvente, morfologia do filme, concentração do monômero, potencial, carga e/ou corrente aplicados e duração. Além disso, mudanças nas propriedades dos polímeros podem ser induzidas pela alteração nas várias funcionalizações do monômero antes da polimerização (SARI; TALU, 1998).

Os polímeros semicondutores possuem características físicas bastante parecidas com as dos semicondutores inorgânicos, podendo ser utilizados na fabricação de LED's (GREENHAM *et al.*, 1993; DING *et al.*, 2002), células fotovoltaicas (KIM *et al.*, 2001) e estruturas lasers (MCGEHEE *et al.*, 1998). Os dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos fabricados com polímeros semicondutores apresentam as seguintes vantagens sobre os semicondutores inorgânicos: 1) suas propriedades mecânicas de flexibilidade e maleabilidade; 2) a possibilidade e facilidade de realizar pequenas mudanças estruturais no monômero do polímero de forma a alterar as propriedades físicas e químicas; 3) a simplicidade das técnicas de fabricação e 4) o baixo custo de produção (GREENHAM *et al.*, 1993; DING *et al.*, 2002; KIM *et al.*, 2001; MCGEHEE *et al.*, 1998).

Quando esse polímero, contendo na estrutura ligações simples e duplas alternadas, é modificado por um tratamento químico (dopagem química ou eletroquímica), pode adquirir propriedades singulares (CLARK; HESTER, 1991) na interface substrato/polímero que, por sua

vez, podem interferir no comportamento de um dispositivo optoeletrônico orgânico. Assim, a caracterização da estrutura desses materiais se torna necessária.

Outro ponto importante neste estudo é que, nos polímeros conjugados, a natureza das excitações, sua relaxação e recombinação ainda não são completamente entendidas, sendo objeto de intensos estudos atualmente (LI, 2015).

A competição entre os possíveis processos de relaxação do estado excitado para o estado fundamental, radiativos ou não radiativos, influenciará na intensidade da luz emitida pelos polímeros semicondutores (BORGES, 2001). Em alguns casos, a probabilidade de que esse processo ocorra ou deixe de ocorrer pode ser controlada pela temperatura (BORGES, 2001; OLIVEIRA *et al.*, 2003; PICHLER *et al.*, 1993). As energias de emissão e absorção, a forma de linha dos espectros e suas intensidades são funções da temperatura, sendo que os comportamentos dessas características com a temperatura podem fornecer informações importantes sobre as propriedades estruturais em polímeros conjugados, tal como o comprimento de conjugação médio das moléculas poliméricas (BORGES, 2001; OLIVEIRA *et al.*, 2003; PICHLER *et al.*, 1993; GETTINGER *et al.*, 1994).

Como citado antes, existe grande aplicação tecnológica dos polímeros semicondutores e, dentre esses, os polialquiltiofenos (P3AT's) têm grande potencialidade no emprego em dispositivos optoeletrônicos. Politiofenos e derivados tem boa estabilidade química em condições ambientais, produzindo assim interfaces estáveis com eletrodos metálicos comumente utilizados em eletrônica (VALASKI *et al.*, 2003; SEUNG; WHITTEN, 2000).

Esses polímeros podem ser sintetizados química ou eletroquimicamente. Este último método é simples, rápido e produz materiais puros e de propriedades mais reprodutíveis do que a síntese química (CLARK; HESTER, 1991). Em uma oxidação anódica, o filme polimérico é formado na superfície do eletrodo e, através da variação do potencial aplicado, é possível mudar algumas de suas propriedades, inclusive a formação de compósitos com outro monômero que possa se agregar ao polímero original.

Os filmes poliméricos semicondutores gerados eletroquimicamente são formados após a oxidação do monômero a espécies intermediárias, cátion radicais que devem ser estabilizados para favorecer as reações de acoplamento. Muitos destes cátions radicais irão reagir indiscriminadamente com o solvente e outros nucleófilos na dupla camada, desfavorecendo a reação de formação do polímero. As espécies mais estáveis difundem-se para fora da superfície do eletrodo e geram produtos solúveis. Admitindo que a reação de polimerização procede via cátion radical, esse torna-se sensível à nucleofilicidade do meio na região próxima ao eletrodo. Por isso, o solvente utilizado na síntese deve apresentar uma constante dielétrica alta o suficiente para dissociar o eletrólito empregado, geralmente um ânion pouco nucleofílico derivado de

ácidos fortes, atuando, assim, na condução iônica da solução. Para este fim, o solvente mais utilizado é a acetonitrila (LOUARN, *et al.* 1992).

De forma geral, são utilizadas, na caracterização desses materiais, as técnicas espectroscópicas de absorção UV-Vis e Raman, pois fornecem informações quanto à natureza e estrutura desses materiais e, mais importante ainda, fornecem dados sobre o tipo de interação polímero-dopante nas condições de trabalho (GRUBER, *et al.*, 1997). Este estudo pode ser complementado pela medida das variações nas propriedades elétricas do material formado, utilizando técnicas eletroquímicas. Assim, as propriedades estruturais e eletrônicas podem ser monitoradas, e suas implicações nas propriedades ópticas e elétricas podem ser analisadas.

Neste trabalho foram estudadas as melhores condições para sintetizar eletroquimicamente o filme de P3HT sobre um substrato condutor (platina). A este derivado do politiofeno foi incorporado a polidifenilamina (PDFA) e o 1-[3-(metoxicarbonil)propil]-1-fenil-[6,6]metanofulereño (PCBM), visando compreender as alterações nas propriedades do P3HT com a adição destes dois polímeros. Além disso, foi investigada a influência do eletrólito suporte nas propriedades dos filmes de P3AT's. Os materiais sintetizados foram caracterizados por diversas técnicas espectroscópicas, como Raman, Absorção no UV-Vis, Impedância Eletroquímica (EIE), fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e, também, pela técnica de fotoluminescência (PL), que permitiu estudar as propriedades de emissão dos materiais formados.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 POLÍMEROS SEMICONDUTORES

Os polímeros são caracterizados pela repetição múltipla de uma ou mais espécies de átomos ou grupos de átomos, conhecidos como unidades constitucionais ou monômeros (*meros*) (MANO, 1990). Essas repetições podem gerar macromoléculas que ganham características próprias muito mais dominantes do que as características que decorrem da natureza química dos átomos que as constituem ou dos grupamentos funcionais presentes. Essas propriedades decorrem de interações envolvendo segmentos da mesma macromolécula ou de outras sendo que a forma e o comprimento das ramificações presentes na cadeia macromolecular também influenciam drasticamente em suas características (MANO, 1990; ELIAS, 1993).

A utilização dos materiais poliméricos está ligada às suas propriedades mecânicas que, por sua vez, dependem da constituição química, massa molar, do tipo de ligações entre suas unidades constituintes e cristalinidade. O uso dos polímeros, especialmente os orgânicos, pode ser limitado, como ocorre em algumas aplicações, nas quais as características de superfície têm papel preponderante, tais como: a adesão, resistência elétrica, molhabilidade, permeabilidade e adsorção de pigmentos (ZISMAN, 1963; HARIDOSS; PERLMAN, 1984).

Indubitavelmente, uma das propriedades mais importantes dos materiais sintéticos orgânicos é a capacidade de comportarem-se como excelentes isolantes elétricos tanto para altas correntes quanto para altas voltagens. Por essa razão, sua disseminação em equipamentos elétricos, em todos os tipos de ambiente, foi muito grande (RINALDI, 2005).

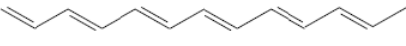
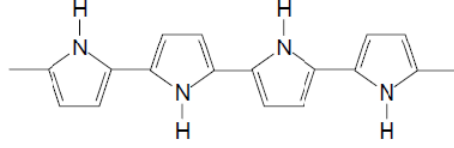
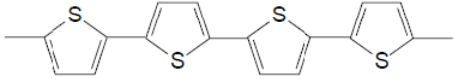
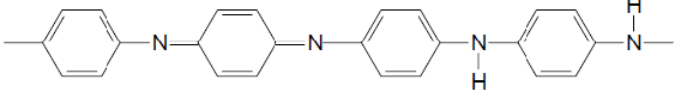
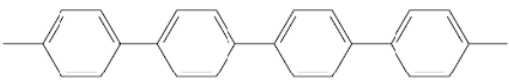
Nos últimos anos, uma nova área de polímeros orgânicos tem sido desenvolvida, cuja relevância está relacionada à possibilidade de conduzir corrente elétrica e gerar materiais flexíveis de baixo custo de fabricação: polímeros intrinsecamente condutores eletrônicos (KUMAR; KAUSHIK; NEGI, 2014).

2.2 POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES ELETRÔNICOS (PICE'S)

O conceito de materiais poliméricos sintéticos começou a mudar a partir da década de 1970, com a descoberta da ferroeletricidade intrínseca nos poli(fluoretos de vinilideno) e suas elevadas atividades piezo- e piroelétricas (SESSLER *et al.*, 1987). A partir de então, ficaram consolidadas as aplicações de materiais poliméricos em dispositivos eletroacústicos (SESSLER *et al.*, 1987). Porém, uma grande revolução no estudo desses materiais ocorreu em 1977, quando acidentalmente H. Shirakawa e um de seus alunos produziram filmes de poliacetileno que apresentavam um brilho metálico com características bem diferentes das até então conhecidas (CHIANG *et al.*, 1977). Esse fato chamou a atenção de A. G. MacDiarmid que, juntamente com

H. Shirakawa e A. J. Heeger estudaram diversas propriedades desse “novo polímero”. Verificaram que o tratamento do poliacetileno com ácidos ou bases de Lewis aumentava sua condutividade em até dez ordens de grandeza (CHIANG *et al.*, 1977; de PAOLI; MENESCAL, 1986). Esse fato despertou grande interesse por parte de um número significativo de grupos de pesquisa, criando a área de polímeros intrinsecamente condutores eletrônicos (PICE). Graças a essa descoberta, os pesquisadores H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid e A. J. Heeger foram agraciados com o prêmio Nobel de Química em 2000. De maneira geral, esses polímeros são constituídos por sistemas aromáticos ou por cadeias lineares contendo sequência de ligações simples e duplas (C=C) alternadas (de PAOLI; MENESCAL, 1986). Cada ligação dupla contém uma ligação “sigma” (σ) que forma uma ligação química forte. Por outro lado, esta mesma ligação dupla contém uma ligação “pi” (π) menos localizada e, por isso, mais fraca. Como será discutido na seção 2.2.1, o que confere “condutividade” a essa classe de materiais é a reorganização dos elétrons- π ao longo de sua cadeia, que gera(m) estado(s) transição(ões) localizado(s) no meio do *gap*. A condutividade eletrônica nesses polímeros pode ser “alterada” tanto por meio da remoção de seus elétrons (oxidação) como por meio da inserção de elétrons (redução), ou seja, através de um processo de óxido-redução, também chamado de “dopagem” (GIROTTI, 2000; GAZOTTI-JÚNIOR, 1998), em analogia à dopagem de semicondutores inorgânicos. A condutividade eletrônica de um PICE pode atingir diferentes valores, dependendo do material e do seu nível de dopagem.

Figura 1 - Segmento estrutural da cadeia polimérica de alguns polímeros intrinsecamente condutores (forma neutra) e suas respectivas condutividades eletrônicas (valores aproximados).

Polímero Intrinsecamente Condutor	Condutividade ($S\ cm^{-1}$)
 Poli(trans-acetileno)	10^5
 Polipirrol	600
 Politiofeno	200
 Polianilina	10 - 100
 Poli(p-fenileno)	500

Fonte: Rinaldi *et al.* (2005).

A Figura 1 apresenta o segmento da estrutura (na forma neutra) de alguns dos polímeros capazes de conduzir corrente elétrica, mais comuns, e suas respectivas condutividades eletrônicas no estado altamente dopado (KUMAR; SHARMA, 1998). O grande interesse nos estudos dos materiais poliméricos semicondutores deriva das suas diversas aplicações potenciais. As mais relevantes destacam-se como aplicações em baterias, sensores ópticos, sensores de condutividade, sensores piezelétricos, dispositivos electrocrômicos, janelas inteligentes, capacitores, células fotoeletroquímicas, diodos emissores de luz, células emissoras de luz, agentes para dissipação de eletricidade estática, blindagem contra radiação eletromagnética, músculos artificiais, entre outras. Apesar da vasta lista de aplicações e dos estudos dedicados em compreender as suas propriedades, os polímeros semicondutores ainda apresentam limitações a serem superadas para possuírem amplo emprego comercial, como a baixa estabilidade quando

em contato com o ar, baixa mobilidade de portadores de carga e baixa conversão de energia (RINALDI, 2005).

Além da condutividade elétrica, os polímeros semicondutores apresentam outros aspectos interessantes do ponto de vista comercial, sendo um deles a alteração cromática provocada pela variação do seu estado de oxidação. Por outro lado, o caráter semicondutor desses materiais faz com que apresentem também interessantes propriedades fotoeletroquímicas. As propriedades eletroquímicas que permitem essas utilizações são decorrentes da possibilidade de variação rápida e reversível do estado de oxidação e, portanto, do caráter isolante e condutor desses materiais. O processo de transição requer que os contra íons sejam incorporados (transição isolante-condutor) e, subsequentemente, “expelidos” (transição condutor-isolante) do filme polimérico. Até alguns anos atrás, esses materiais não apresentavam boas propriedades mecânicas e térmicas que possibilitassem a sua utilização como polímeros puros. Porém, a combinação com outros polímeros, para a formação de novos materiais, denominados blendas poliméricas condutoras contornaram esse problema industrial. Assim, podemos destacar que os PICe representam hoje uma classe de materiais que podem ser processados e moldados (KUMAR; KAUSHIK; NEGI, 2014).

Apesar da vasta lista de possibilidades de aplicações e dos estudos que vêm sendo desenvolvidos para melhor compreender suas propriedades, muito trabalho ainda pode ser feito (KUMAR; KAUSHIK; NEGI, 2014).

2.2.1 Mecanismo de condução

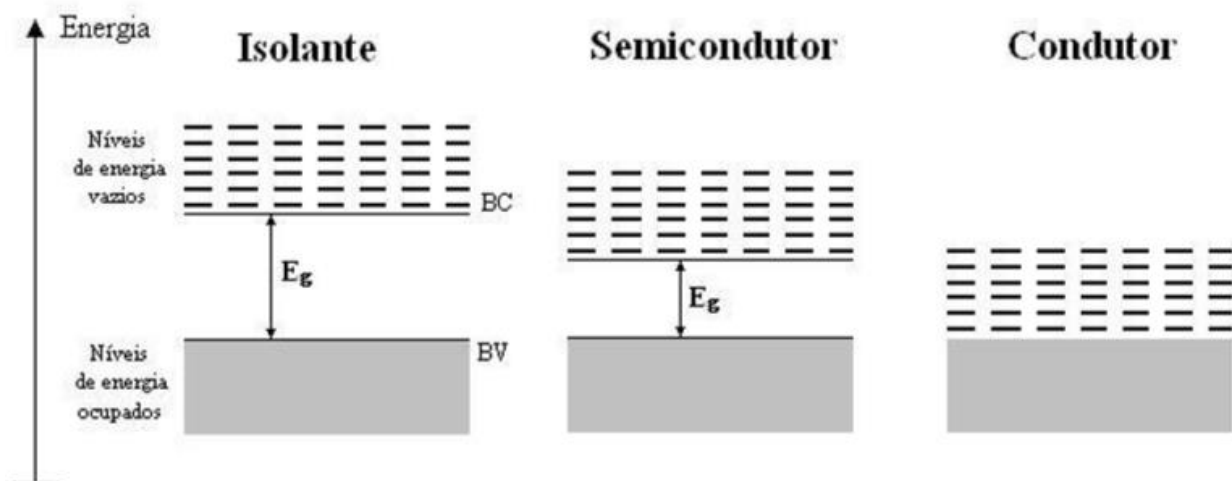
A compreensão do processo condutivo em materiais poliméricos orgânicos conjugados é de extrema importância tanto para entender os fatores que influenciam suas propriedades eletrônicas quanto para suas aplicações (BENTO, 2013).

Como já mencionado na seção 2.2, esses polímeros consistem em sistemas conjugados, por conseguinte, havendo a deslocalização dos elétrons- π ao longo de sua cadeia (de PAOLI; MENESCAL, 1986). Para se aumentar a condutividade desses materiais, eles precisam passar por um processo denominado de dopagem que pode ocorrer de duas formas: quando há ganho de elétrons (redução) é denominada de dopagem do *tipo-n* ou quando há perda de elétrons (oxidação) é chamada de dopagem do *tipo-p* (MICARONI *et al.*, 2002).

As reações redox nesses polímeros são responsáveis pela condutividade elétrica, bem como pelas propriedades elétricas e eletrocromáticas desses materiais. As modificações e a compreensão dessas propriedades são a força motriz para inúmeros trabalhos de pesquisa e desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos (SCROSATI, 1988).

A condutividade em polímeros semicondutores, segundo Brédas (1985) e Brédas e Street (1985), poderia ser explicada, fazendo-se uma analogia com os semicondutores inorgânicos, ou seja, pelo Modelo de Bandas (Figura 2).

Figura 2 - Diagrama de bandas de energia de materiais isolantes, semicondutores e condutores. As regiões de energia permitida são: a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). A região de energia proibida é denominada *gap* de energia (E_g).



Fonte: dos Reis (2009).

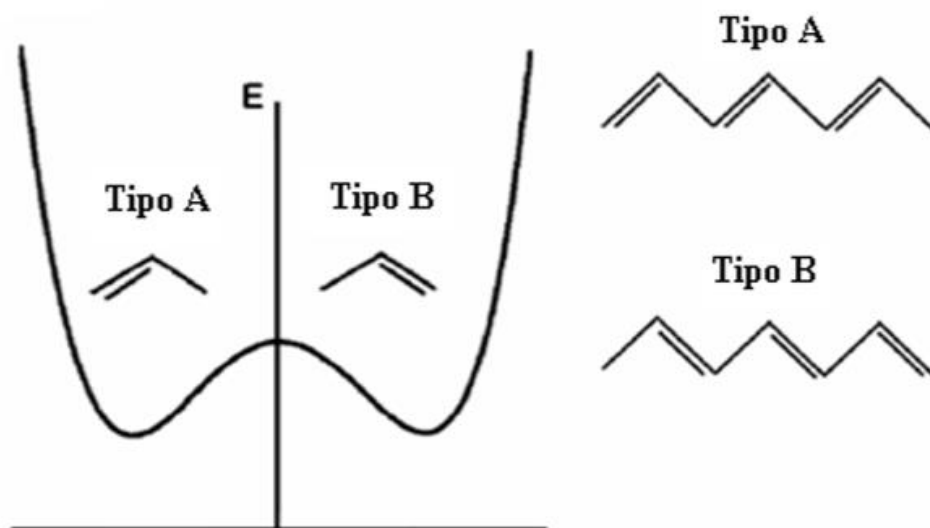
De acordo com essa teoria, a interação entre os átomos e os elétrons da rede cristalina provoca o surgimento de inúmeros estados de energia. A sobreposição dos vários estados, que são muito próximos, gera duas faixas ou bandas de energia: a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). Diante disso, os sólidos inorgânicos podem ser caracterizados como isolantes, semicondutores ou condutores. Os isolantes e semicondutores apresentam um intervalo de energia “proibido” entre a BV (estados possíveis ocupados) e a BC (estados possíveis desocupados), chamado de energia de *gap* (E_g) (MORRISON, 1980). Em geral, um material isolante apresenta energia de *gap* superior a 3 eV, enquanto o semicondutor energia de *gap* menor que 3 eV. Os materiais condutores, por sua vez, apresentam “estrutura de bandas” semelhante aos metais.

Relacionando o modelo descrito ao efeito de dopagem, podemos dizer que, para os polímeros, onde há uma reação de oxi-redução, ocorre a formação de cargas que são contra-balanceadas por íons do dopante. No caso da condutividade se dar pela movimentação dos elétrons na banda de condução, podemos inferir que o polímero é dopado do *tipo-n* e as cargas serão contra-balanceadas pelos cátions do dopante. De maneira inversa, se os portadores majoritários de cargas forem as vacâncias (buracos), essas serão contra-balanceadas pela entrada

de ânions e a condução se dará pela movimentação das vacâncias na banda de valência, sendo o polímero denominado de dopado do *tipo-p*. De maneira análoga, podemos ainda relacionar as bandas de valência e condução dos sólidos inorgânicos ao HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) dos polímeros orgânicos, sendo esses dois últimos formados, respectivamente, por orbitais moleculares ocupados (π) e vazios (π^*) das ligações π dos sistemas conjugados (BIANCHI, 2002).

Em 1979, Su, Schrieffer, Heeger (1979) propuseram um modelo para a condutividade do poliacetileno que está baseado na formação de defeitos nas cadeias os quais levam à formação de níveis permitidos de energia dentro do *gap*. Esse polímero foi escolhido por ser o mais simples dentre os conjugados, sendo que seu isômero *trans* (Figura 3) é o termodinamicamente mais estável e apresenta maior condutividade após a dopagem.

Figura 3 - Representação dos níveis de energia e das estruturas dos isômeros do *trans*-poliacetileno (t-PA).

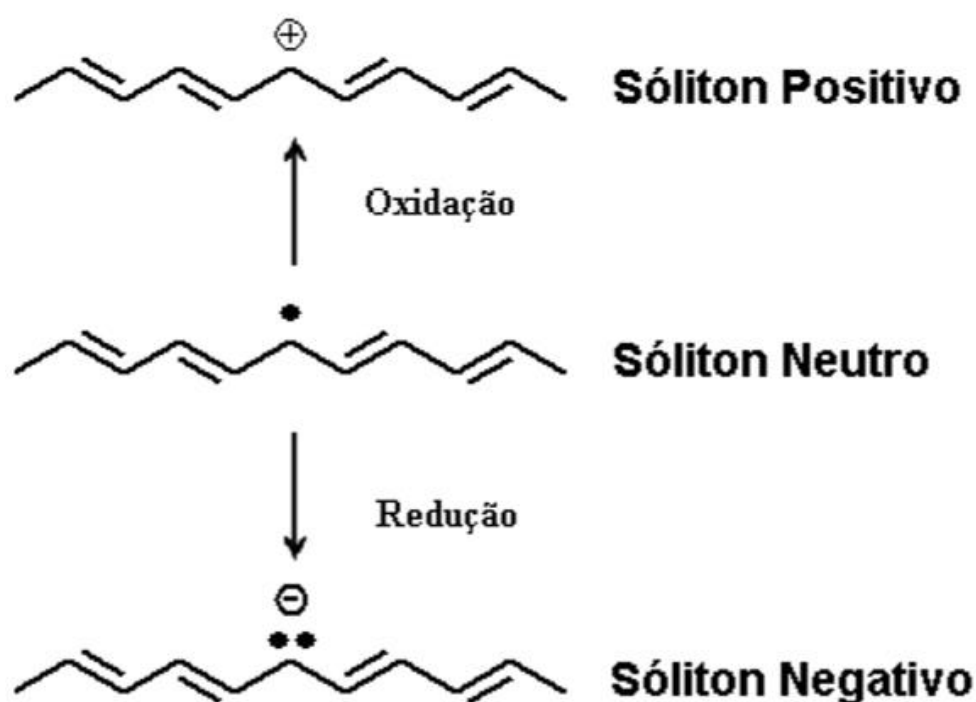


Fonte: Pope e Swenberg (1999).

Na Figura 3, observamos duas estruturas de ressonância (A e B) para o *trans*-poliacetileno e uma representação de um diagrama de energia, indicando que as duas estruturas são degeneradas (possuem a mesma energia). Para se compreender o comportamento dos portadores de carga dentro do polímero e como o mesmo pode “manter” a estrutura alternada de sequência do tipo A e B, necessita-se considerar a presença de “defeitos” na cadeia polimérica (BIANCHI, 2002).

Esses defeitos são chamados de *sólitons* e possuem um elétron desemparelhado. O *sóliton* possui mobilidade ao longo da cadeia devido a uma simples reorganização dos elétrons π dos átomos de carbono próximos aos defeitos, favorecida pela mudança de conformação. O *sóliton* faz surgir um novo estado de transição localizado no meio do *gap*. Esse estado pode ser positivo quando não está ocupado, neutro quando está ocupado por um elétron e negativo quando está ocupado por dois elétrons (HEEGER, 1988). A Figura 4 indica de que maneira o *sóliton* se forma: o positivo após a oxidação de um *sóliton* neutro e o negativo após a redução do *sóliton* neutro (POPE; SWENBERG, 1999).

Figura 4 - Estrutura do *sóliton* positivo, neutro e negativo.

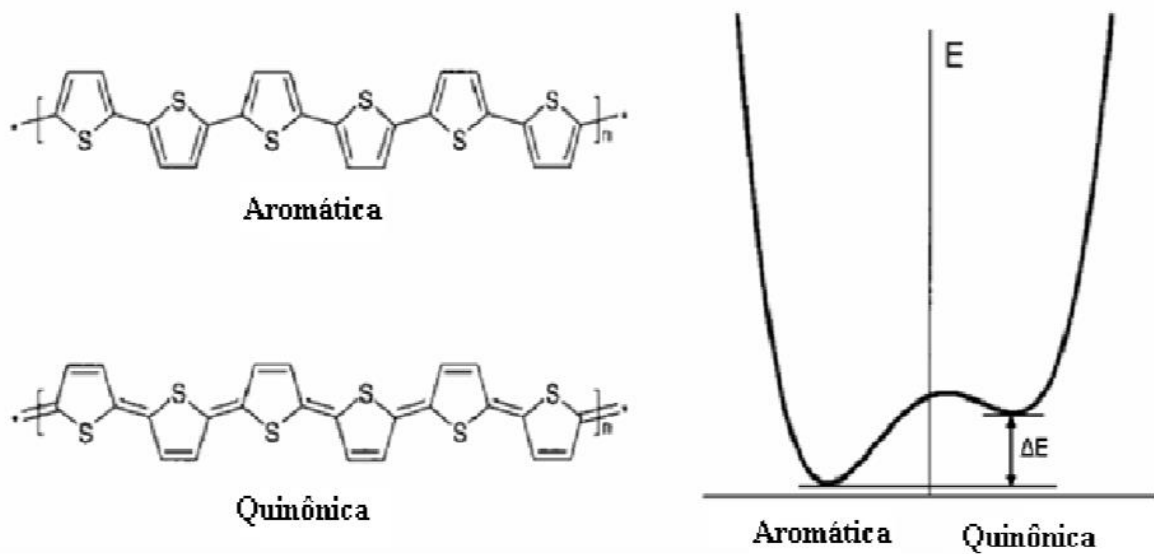


Fonte: Pope e Swenberg (1999).

As três estruturas representadas na Figura 4 demonstram a alta simetria do sistema em que o defeito estrutural apresenta conformações de mesma energia, explicando a mobilidade do *sóliton* no *trans*-poliacetileno. Porém, para outros polímeros, como o polipirrol (PPi), polianilina (PANI), politiofeno (PT) e outros polímeros derivados de seus monômeros, verificou-se que a condução não podia ser explicada pela formação de *sólitons*. Isso ocorre porque, nesses materiais, as formas de ressonância não possuem a mesma energia (GAZOTTI-JÚNIOR, 1998).

O PT, por exemplo, apresenta duas formas não degeneradas, denominadas de aromática e quinônica. Na Figura 5 é demonstrada uma representação do diagrama de energia dessas duas formas onde pode ser observada a diferença de energia (ΔE) entre elas (BENTO, 2013).

Figura 5 - Representação dos níveis de energia e das estruturas das formas aromática e quinônica do politiofeno (PT).



Fonte: Bento (2013).

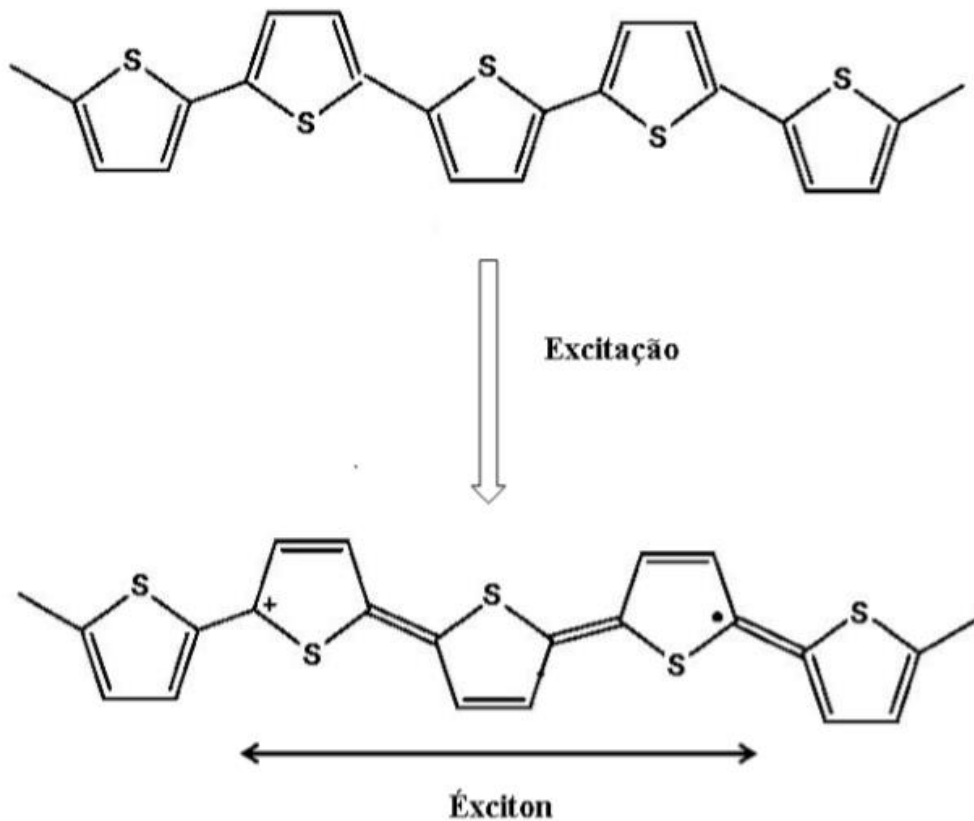
A diferença de energia entre a forma aromática e a quinônica não permite que o *sóliton* seja responsável pelo transporte de carga nesse material, pois sua formação necessita de energia. Para a minimização da diferença de energia existente entre as regiões do polímero conjugado, e assim a permissão da condutividade através do *sóliton*, é preciso estabelecer um equilíbrio energético por meio da presença de um antidefeito (ou *anti-sóliton*), paralelo ao defeito (*sóliton*) (OSTERBACKA *et al.*, 2013). A existência do antidefeito, chamado de *pólaron* está diretamente ligada à formação de estados antiligante e ligante dentro do *gap* do polímero (OSTERBACKA *et al.*, 2013).

Esse polímero, no estado excitado, é chamado de íon radical ou *pólaron*. Ao sofrer oxidação, esse polímero perde elétrons e é denominado de cátion radical ou *pólaron buraco* (“positivo”) e, ao sofrer redução ganha elétrons, é denominado de ânion radical ou *pólaron elétron*. Os *polarons* são pseudopartículas de spin $\frac{1}{2}$ que provocam deformação na cadeia, resultando em novos estados dentro do *gap*, que possuem energias bem definidas (POPE; SWENBERG, 1999).

Quando ocorre excitação de uma molécula, um elétron do HOMO é promovido ao LUMO, gerando uma vacância (buraco) no HOMO. Por meio da força de interação coulombiana, o elétron e o buraco formam uma estrutura chamada *éxciton*. A estrutura correspondente ao *éxciton* singlete é formada a partir da interação entre um *pólaron elétron* e um *pólaron buraco*. O *éxciton* é uma pseudopartícula que possui um elétron em cada nível de

energia (Figura 6), e esse se estende geralmente em 3 monômeros o que lhe confere caráter unidimensional. Após a excitação, o segmento que abrange o éxciton passa da forma ligante aromática para a forma antiligante quinóide, com uma ligação dupla a menos no anel tiofênico (SILVA, 2009).

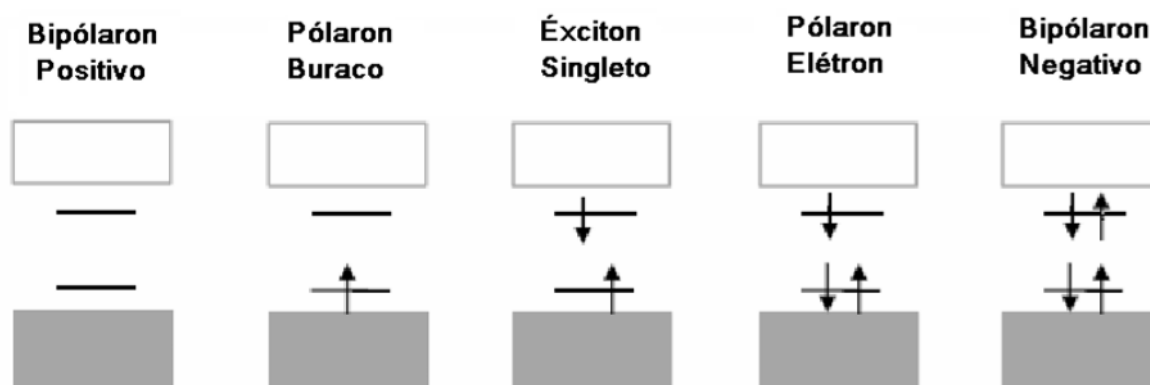
Figura 6 - Formação do éxciton no PT.



Fonte: Pope e Swenberg (1999).

A Figura 7 ilustra a formação de *pólaron*, *éxciton singlete* e *bipólaron*. O encontro de dois pares sóliton/anti-sóliton pode resultar na formação do *bipólaron*. O *bipólaron* pode ser negativo quando o estado no interior do gap estiver ocupado por quatro elétrons e positivo quando não estiver ocupado (OSTERBACHA *et al.*, 2003). A formação do pólaron e bipólaron será detalhada no item 2.3.2.

Figura 7 - Representação dos níveis de energia dos *pólaron*s, *bipólaron*s e *éxciton singleto* em um polímero não degenerado.



Fonte: Bianchi (2002).

Como demonstrado na Figura 7, o *pólaron* buraco possui um de seus estados ocupado por um elétron, o *pólaron elétron* tem seus estados ocupados por três elétrons, o *bipólaron negativo* tem todos os seus estados ocupados por elétrons e o *bipólaron positivo* tem os estados desocupados (BENTO, 2013).

O forte acoplamento entre o portador de carga e a relaxação da rede leva a uma menor energia necessária para retirar um elétron do que o HOMO sugere. E, ainda, esse forte acoplamento resulta em maior energia para agregar um elétron do que a sugerida pelo LUMO. Essas energias são o potencial de ionização (I) e a afinidade eletrônica (A). O I consiste na energia requerida para retirar o elétron do HOMO e levá-lo a uma distância infinita no vácuo, e A é a energia necessária para “trazer” um elétron de uma distância infinita no vácuo até o LUMO. A energia representada pelo “infinito” no vácuo é chamada de nível de vácuo (NV). Portanto, a diferença entre os valores de I e A é a diferença entre a energia entre o HOMO e o LUMO, ou seja, a energia de *gap* (E_g) (FOSCHINI, 2004).

A energia de *gap*, o potencial de ionização e afinidade eletrônica são parâmetros importantíssimos por influenciarem nas propriedades óticas e elétricas dos polímeros conjugados (CHENG; YANG; HSU, 2009). Procura-se sempre, por exemplo, para células fotovoltaicas orgânicas, obter pequenos valores de E_g para que a absorção de luz seja na região do visível para o material fotoativo. Isso pode ser alcançado, reduzindo o nível do LUMO e aumentando o nível do HOMO ou através da compressão simultânea dos dois níveis (CHENG; YANG; HSU, 2009). Sabe-se, também, que esses parâmetros estão intimamente associados aos segmentos aromático e quinônico presentes na cadeia polimérica. Por gerar maior deslocalização dos elétrons- π , o

aumento da contribuição de segmentos quinônicos reduz a energia de *gap* (CHENG; YANG; HSU, 2009).

2.3 POLI(3-ALQUILTIOFENOS)

Os poli(3-alquiltiofenos), P3AT's, são polímeros orgânicos formados por estrutura conjugada a qual confere características de condução, luminescência e cromismo (ZARGOSCA *et al.*, 1999). Devido ao fato de esses materiais possuírem boa estabilidade térmica e química, podem ser aplicados como condutores elétricos, dispositivos orgânicos emissores de luz (OLED's), células fotovoltaicas poliméricas, baterias recarregáveis (LI; ALBERY, 1991; SINGH *et al.*, 2005) e transistores orgânicos (HOU *et al.*, 2006; PANG *et al.*, 2007). Diante disso, um amplo estudo, envolvendo modificações nos P3AT's e seus derivados, vem sendo desenvolvido com o intuito de favorecer a aplicação desses polímeros nas áreas de ótica, eletrônica e eletroquímica (FALL *et al.*, 2005; HOU *et al.*, 2006; LIESA *et al.*, 2006).

Dentre os P3AT's, o poli(3-octiltiofeno) (P3OT) e, principalmente, o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) são os mais empregados nos estudos visando às aplicações em dispositivos eletrônicos orgânicos (KUMAR; KAUSHIK; NEGI, 2014). Esses polímeros podem ser obtidos a partir dos monômeros de 3-octiltiofeno (3-OT) e 3-hexiltiofeno (3-HT). Os monômeros citados são caracterizados pela presença de um tiofeno contendo um radical hexil ou octil no carbono de posição 3 do anel.

2.3.1 Síntese eletroquímica

Os polímeros semicondutores podem ser obtidos por via química ou eletroquímica, sendo o último método amplamente utilizado, sobretudo a partir de oxidação anódica do monômero. A vantagem deste último tipo de síntese citada reside na obtenção de filmes uniformemente distribuídos no substrato condutor, além da possibilidade de controlar as propriedades elétricas dos materiais através do controle da dopagem eletroquímica, caracterizada pela presença de cargas positivas associadas a íons ou a contra-íons (ZOPPI; DE PAOLI, 1993; ALVES, 2009).

Dentre as diferentes técnicas utilizadas para obtenção de filmes na “forma” oxidada diretamente sobre o eletrodo de trabalho (ET) (ALVES, 2009), as mais amplamente usadas são a Cronoamperometria (CA), a Cronopotenciometria (CP) e a Voltametria Cíclica. A CA consiste em sintetizar o material, aplicando um potencial constante por um determinado tempo, igual ou superior ao potencial de oxidação do monômero. A CP é semelhante à cronoamperometria, exceto pelo fato que, em vez de se aplicar um potencial, aplica-se uma corrente constante. A VC,

por sua vez, pode ser definida pela varredura em uma faixa de potencial, à velocidade constante, na qual o potencial máximo de oxidação do monômero esteja incluso (SHOTHEIM; ELSENBAUMER; REYNOLDS, 1986; MAIA *et al.*, 2000).

A eletropolimerização oferece vantagens em relação à síntese química como a maior velocidade de síntese e a deposição direta do polímero sobre a superfície do eletrodo de trabalho, tanto no estado dopado quanto no não-dopado (LATONEN *et al.*, 2006). Dessa maneira, torna-se de vital importância controlar as condições em que os materiais são depositados, pois a concentração do monômero, a temperatura, a natureza do meio eletrolítico influenciam diretamente nas propriedades dos polímeros formados (MAIA *et al.*, 2000).

Usualmente a síntese eletroquímica dos monômeros é realizada por meio de uma célula eletroquímica convencional contendo três eletrodos (trabalho, auxiliar e referência) mergulhados em uma solução eletrolítica apropriada. A síntese consiste em aplicar uma diferença de potencial externa entre dois eletrodos (trabalho e auxiliar) mergulhados em uma solução eletrolítica contendo o monômero. Essa diferença de potencial é responsável pela reação química que resultará na formação do polímero (dos REIS, 2009).

Os politiofenos e seus derivados, como os poli(3-alkiltiofenos) (P3AT's), são geralmente sintetizados na presença de ânions pouco nucleofílicos derivados de ácidos fortes, tais como o ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- associados a cátions lítio ou tetra-alkilamônio. Como solvente, devem ser empregados aqueles com constantes dielétricas altas, capazes de dissociar o eletrólito, atuando, assim, na condução iônica da solução eletrolítica. A natureza dos ânions e do solvente utilizado nas sínteses tem grande importância, visto que influenciam na morfologia, na estrutura e nas propriedades eletroquímicas do polímero (MAIA *et al.*, 2000; OLIVEIRA *et al.*, 2000; MICARONI, 1997; RIOS, 2007).

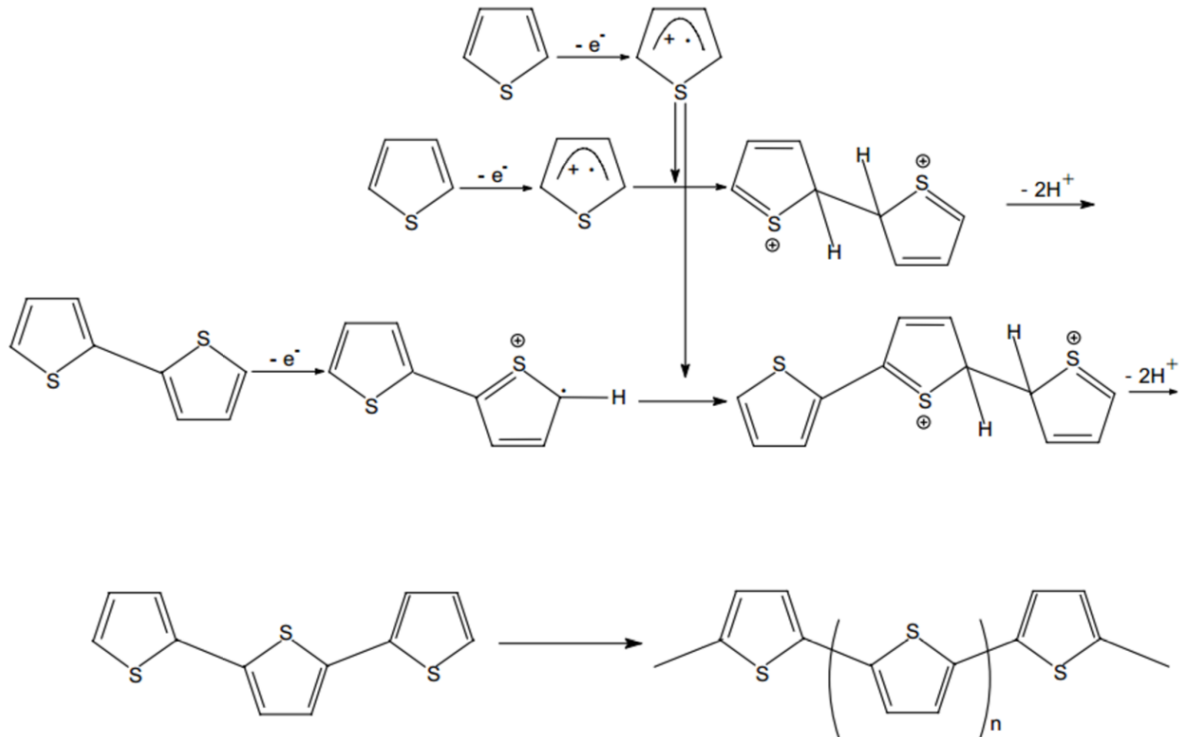
O mecanismo de síntese eletroquímica para heterocíclicos, como os PT's e P3AT's, considera a formação de um cátion radical no monômero, seguida do acoplamento de dois cátions radicais, com a saída de dois prótons (2H^+) e a reconstituição do sistema aromático (formação de dímero). Essa reação continua com o acoplamento de cátion radical do monômero e cátion radical dos oligômeros formados. Esse mecanismo de polimerização prossegue até o ponto em que o oligômero alcance um comprimento que o torne insolúvel no meio eletrolítico e o precipite no eletrodo de trabalho (MAIA *et al.*, 2000).

O grau de conjugação do polímero formado depende da estabilidade do cátion radical do monômero. Um cátion radical muito estável pode difundir no eletrodo, dando origem a oligômeros solúveis, enquanto um cátion radical muito reativo pode sofrer reações colaterais. Por isso, para se obter filmes com as características desejadas, torna-se fundamental controlar as

condições da eletropolimerização como a concentração do monômero, meio eletrolítico, temperatura e o tempo da síntese (MAIA *et al.*, 2000).

A Figura 8 apresenta o mecanismo de síntese eletroquímica descrito para o PT.

Figura 8 - Mecanismo de polimerização do tiofeno.



Fonte: Bento (2013).

Como pode ser observado na Figura 8, o acoplamento se dá preferencialmente na posição 2 e 5. Isso ocorre, pois nestas posições, há a maior densidade de elétrons- π desemparelhados (dos REIS, 2009).

2.3.2 Processo de dopagem e dedopagem para os P3AT's

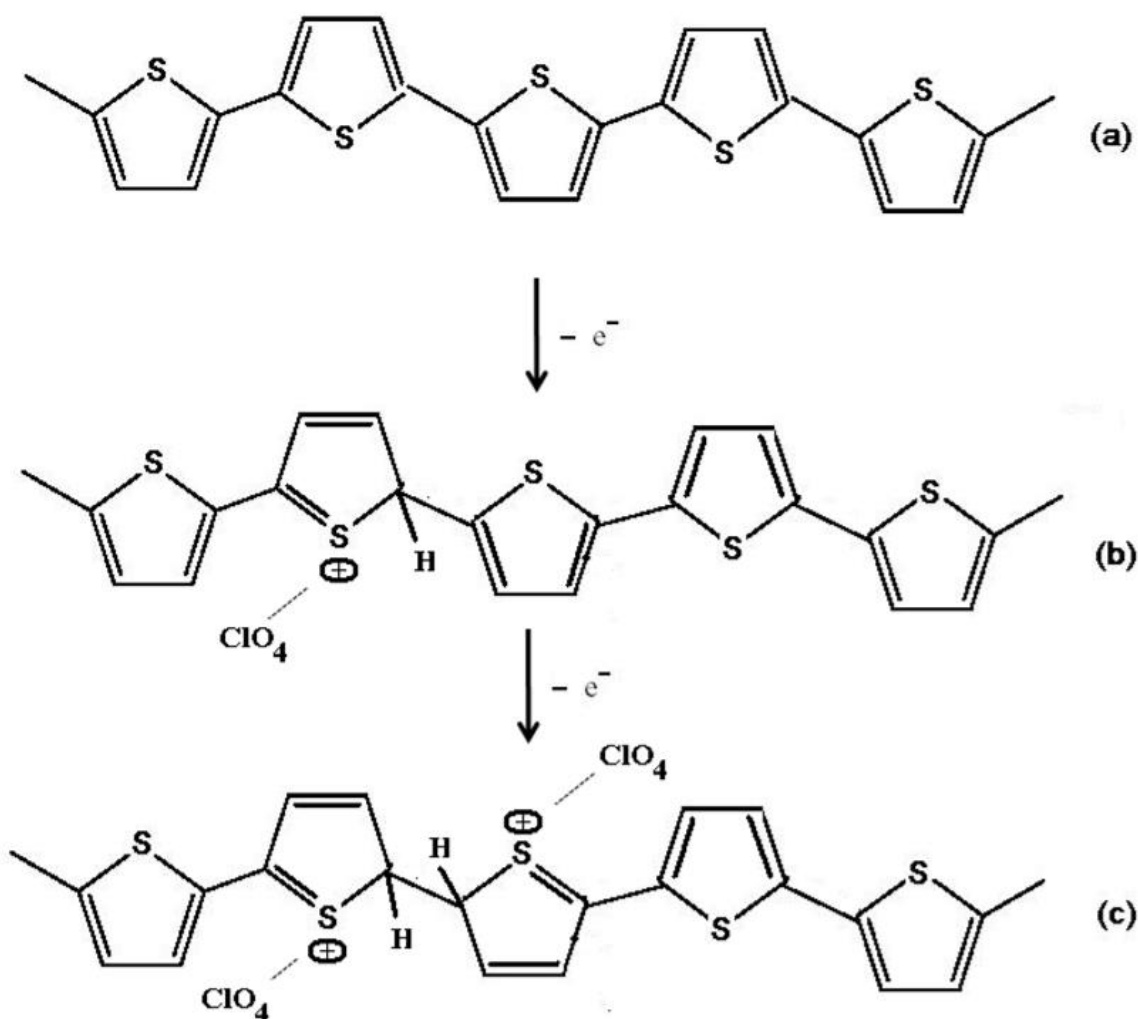
O processo de dopagem do P3AT's ocorre durante a polimerização, à medida que os ânions da solução acoplam-se às cargas positivas resultantes da oxidação. Quando os monômeros, dímeros ou oligômeros perdem um elétron, eles se tornam estruturas positivas (*pólaron buraco*) e os ânions da solução associam-se a elas por atração coulômbica. Pode ocorrer ainda uma segunda remoção de elétron, gerando duas possibilidades: (i) remoção em outro ponto da cadeia, formando outro *pólaron buraco*, ou (ii) que o segundo elétron seja removido do *pólaron buraco* já existente, formando um dicátion chamado de *bipólaron positivo*. Para a

segunda situação ocorrer, o ganho de energia na formação do bipólaron deve ser maior que a repulsão coulômbica entre as cargas de mesmo sinal (RINALDI, 2005).

Por meio desse processo, os segmentos aromáticos passam a apresentar também segmentos semiquinônicos e quinônicos, ou seja, há a formação de cátion radical (*pólaron* buraco) e dicátion (*bipólaron* positivo) (MAIA, 2015). Com a dopagem, a cadeia polimérica apresenta diferentes estruturas tais como a pristina, formada apenas por segmentos aromáticos, e a não pristina, formada por segmentos aromáticos, cátion radical e dicátion. Por analogia ao processo que ocorre nos semicondutores inorgânicos, pode-se chamar essa dopagem como do *tipo-p*, pois nela geram-se buracos na banda de valência (MAIA, 2015).

A Figura 9 apresenta o mecanismo de formação do cátion radical e dicátion devido à oxidação do monômero próximo ao eletrodo de trabalho.

Figura 9 - Estruturas dos segmentos: (a) aromático, e após a dopagem com ânion ClO_4^- , (b) cátion radical e (c) dicátion.



Fonte: Therézio (2009).

O inverso da dopagem é o processo de desdopagem a qual se deve à reação de redução, na qual são adicionados elétrons. Nesse caso, ocorre a retirada do dopante (ânion), e a esse processo se dá o nome de dopagem do *tipo-n* em analogia aos semicondutores inorgânicos. Esse processo depende, além do dopante (proveniente do eletrólito), da umidade, da temperatura e do tamanho da cadeia polimérica (KOIZUMI *et al.*, 2005).

A redução também pode ser obtida, mergulhando os polímeros em soluções alcalinas, onde ocorre a desprotonação de sua cadeia e a concomitante liberação de ânions para a solução (MAIA, 2015).

2.4 REVISÃO TEÓRICA SOBRE A CARACTERIZAÇÃO DOS P3AT'S

2.4.1 Parâmetros ópticos do P3HT e do P3OT

Parâmetros tais como o potencial de ionização (I), afinidade eletrônica (A) e energia de *gap* (E_g) são fundamentais para compreender as propriedades elétricas e óticas dos filmes formados. Em particular, o I oferece uma boa indicação se um determinado dopante *tipo-p* é capaz de ionizar a cadeia polimérica, enquanto o E_g também está associado às propriedades elétricas e óticas do material. A diferença entre I e o E_g ainda oferece uma estimativa da afinidade eletrônica, extremamente útil, para compreender o processo de dopagem do *tipo-n*.

Micaroni *et al.* (2002) relatam a obtenção dos parâmetros ópticos citados para o P3OT e P3HT sintetizados sobre ITO em $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$. Os valores de A e E_g foram determinados através do potencial de inclinação do pico de oxidação (*onset potential*), E'_{ox} , e do comprimento máximo de absorção (λ_{max}), obtidos por Voltametria Cíclica e espectroscopia de absorção UV-Vis, respectivamente. Na Tabela 1, são indicados os valores encontrados.

Tabela 1 - Valores de E'_{ox} , I , λ , E_g , A para P3HT e P3OT.

<i>Parâmetros</i>	<i>P3HT</i>	<i>P3OT</i>
E'_{ox} (V)	0,80	0,50
I (eV)	5,20	4,90
λ_{max} (nm)	627	654
E_g (eV)	2,00	1,90
A (eV)	3,20	3,00

Fonte: Micaroni *et al.* (2002).

Os valores demonstrados na Tabela 1 foram similares aos encontrados por Onoda *et al.* (1992) e Kaneto, Takeda, Yoshino (1985) e foram utilizados para construção de diagramas de nível de energia para melhor compreensão desses polímeros como interface em dispositivos.

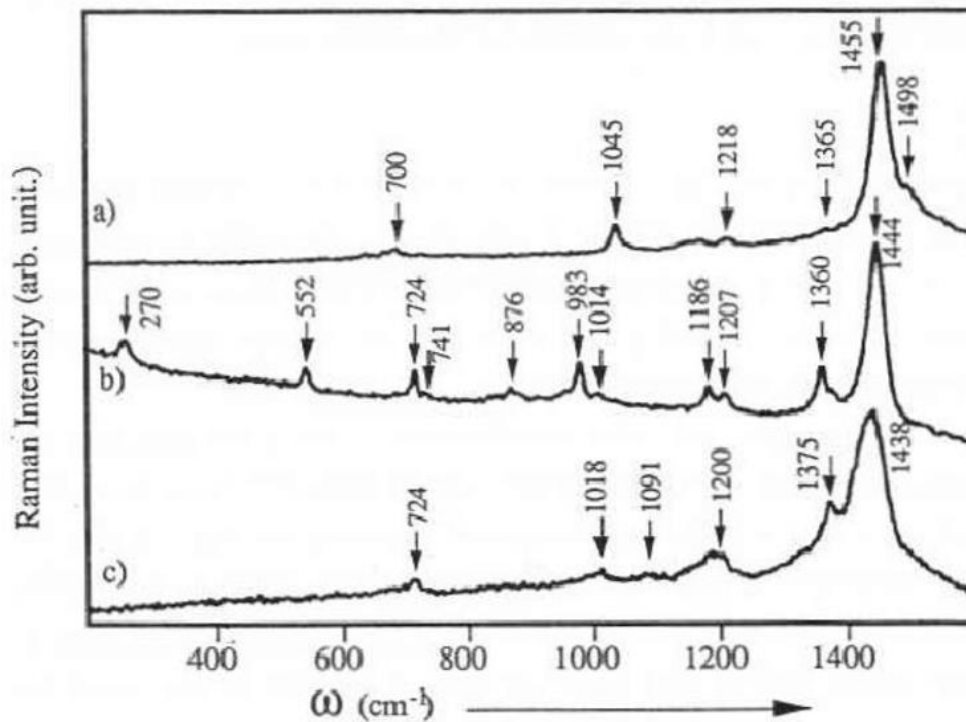
2.4.2 Espectroscopia Raman de P3HT e P3OT

A espectroscopia é uma ferramenta primordial na sondagem de níveis de energia de átomos ou moléculas. Em particular, a espectroscopia vibracional se refere aos níveis energéticos relacionados aos movimentos vibracionais dos núcleos que constituem a molécula. Dentro da espectroscopia vibracional, podemos destacar a Raman, que envolve o processo físico de espalhamento inelástico de luz. Sua atividade depende da variação do momento de dipolo induzido (pelo campo eletromagnético incidente) com a vibração (SALA, 1995).

No espalhamento Raman Stokes, um fóton de energia $h\nu_0$ interage com a molécula no estado vibracional fundamental, E_1 , levando-a a um estado intermediário, E_i , (não necessariamente um nível energético da molécula) e é espalhado com energia $h(\nu_0 - \nu_v)$, em que frequência vibracional corresponde à transição $E_2 - E_1 = h\nu$. No Raman anti-Stokes, por sua vez, o fóton incidente interage com a molécula no nível vibracional excitado, por exemplo, E_2 . Se o fóton incidente sofrer uma colisão puramente elástica será espalhado com a mesma frequência, originando a radiação Rayleigh (SALA, 1995). A frequência vibracional é obtida da diferença entre a frequência da radiação incidente e a espalhada, transpondo para a região do visível informações que seriam obtidas na região do infravermelho (SALA, 1995).

Portanto, a espectroscopia Raman, por fornecer informações referentes às transições vibracionais da molécula, contribui para a caracterização e compreensão das possíveis espécies ou segmentos presentes na cadeia polimérica. Na Figura 10, podemos observar os espectros Raman obtidos em Louarn *et al.* (1992) para o politiofeno, poli(3-metiltiofeno) e o poli(3-octiltiofeno) sintetizados em solução $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4/\text{ACN}$.

Figura 10 - Espectros Raman ressonante do (a) politiofeno, (b) poli(3-metiltiofeno), (c) poli(3-octiltiofeno) ($\lambda_{\text{ext}} = 514,5 \text{ nm}$; $T = 300 \text{ K}$).



Fonte: Louarn *et al.* (1992).

As frequências características para o P3OT observadas no espectro Raman da Figura 9 (c) foram atribuídas e estão apresentadas na Tabela 2. Os resultados demonstrados em Louarn *et al.* (1992) também foram verificados nos trabalhos de Hernandez *et al.* (1994) e Chen *et al.* (2003).

Tabela 2 - Atribuições dos modos observados no Raman para o P3OT.

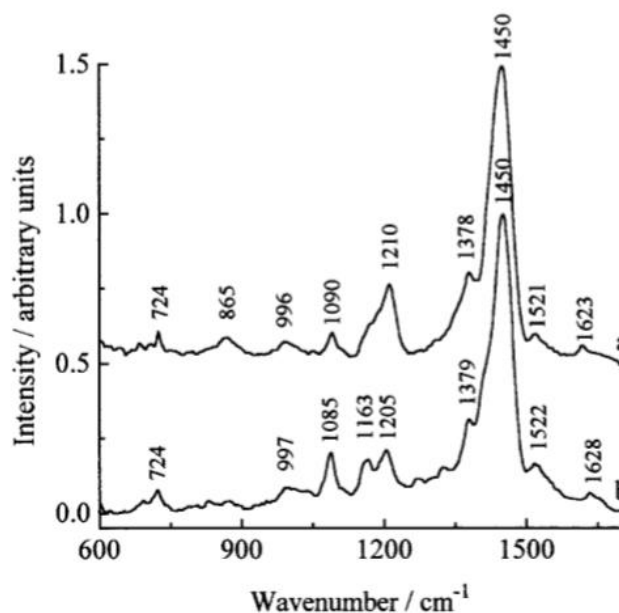
Atribuições	Deslocamento Raman/ cm^{-1}
$\nu_{\text{ass}}\text{C}=\text{C}_{\text{anel}}$	1505
$\nu_{\text{s}}\text{C}=\text{C}_{\text{anel}}$	1438
$\nu\text{C}-\text{C}_{\text{anel}}$	1375
	1200
$\nu\text{C}-\text{C}_{\text{entre anéis}}$	1160
$\nu\text{C}-\text{C}_{\text{anel}}$	1018
$\beta\text{C}-\text{S}-\text{C}$	722

Fonte: Louarn *et al.* (1992).

Em Baibarac *et al.* (1998), podemos encontrar a atribuição para os espectros Raman do P3HT depositados em Au (ouro) e Ag (prata) bruta (Figura 11). Essa técnica, denominada de

SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*) tem como princípio intensificar o sinal Raman, utilizando interfaces metálicas (platina, ouro ou prata) a partir da excitação de seus *plasmons* de superfície.

Figura 11 - Espectro SERS do P3HT depositado em (a) Au e (b) Ag.



Fonte: Baibarac *et al.* (1998).

A Tabela 3 apresenta a caracterização dos modos observados no Raman do P3HT (Figura 11).

Tabela 3 - Atribuições dos modos observados no Raman para o P3HT.

<i>Atribuições</i>	<i>Deslocamento Raman/ cm⁻¹</i>
estrutura quinônica	1624
estiramento $C_{\alpha'}=C_{\beta'}$	1521
estiramento $C_{\alpha}=C_{\beta}$	1450
deformação angular $C_{\beta}-C_{\beta'} + C_{\beta}-H$	1378
estiramento $C_{\alpha}-C_{\alpha'}$ + deformação angular $C_{\beta}-H$	1210
deformação angular $C_{\beta}-H$	1090
estiramento $C_{\beta}-C_{alquil}$	997
deformação angular $C_{\alpha}-S-C_{\alpha'}$	724

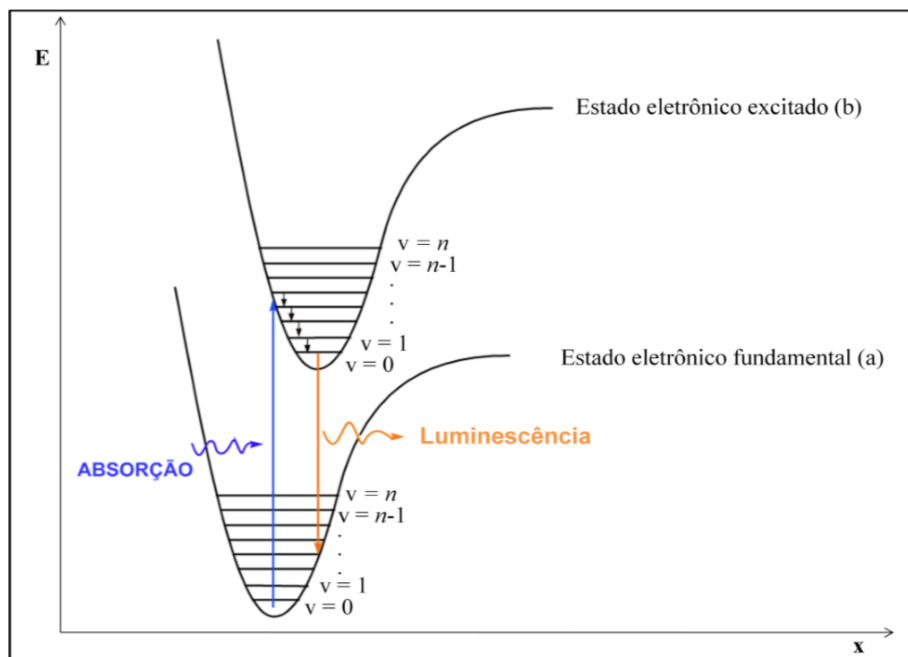
Fonte: Baibarac *et al.* (1998).

2.4.3 Espectroscopia de fotoluminescência para o P3HT e P3OT

O fenômeno da fotoluminescência (PL) consiste na emissão de luz de um material depois da absorção de um fóton com energia $h\nu$. Quando se trata de polímeros conjugados, a PL é melhor compreendida em termos dos orbitais moleculares ou bandas π e π^* (Figura 12) (THERÉZIO, 2009).

Na Figura 12, são mostrados os diagramas de energia potencial em função da coordenada normal x (posição relativa dos átomos da molécula), tanto para o estado eletrônico fundamental (curva (a)) como para o estado eletrônico excitado (curva (b)). À baixas temperaturas, próximas ao zero absoluto, os elétrons estão no estado eletrônico fundamental (a) e no estado vibracional fundamental ($v=0$). Como o movimento dos elétrons é muito mais rápido que o movimento dos núcleos, as transições entre os estados eletrônicos devem manter a mesma coordenada normal x (transições verticais). Assim, a absorção se dá do estado fundamental a_0 para o estado excitado b_n que possibilita a transição vertical. Do estado b_n , o elétron relaxa rapidamente, através da interação com os fônons, para o estado vibracional fundamental ($n=0$) do estado eletrônico excitado (b): b_0 . Do estado excitado b_0 , o elétron pode fazer a transição para o estado a_n (transição vertical), emitindo a energia correspondente à diferença de energia entre esses níveis na forma de radiação eletromagnética, gerando a luminescência (THERÉZIO, 2009).

Figura 12 - Sequência de etapas que levam a luminescência em polímeros conjugados.

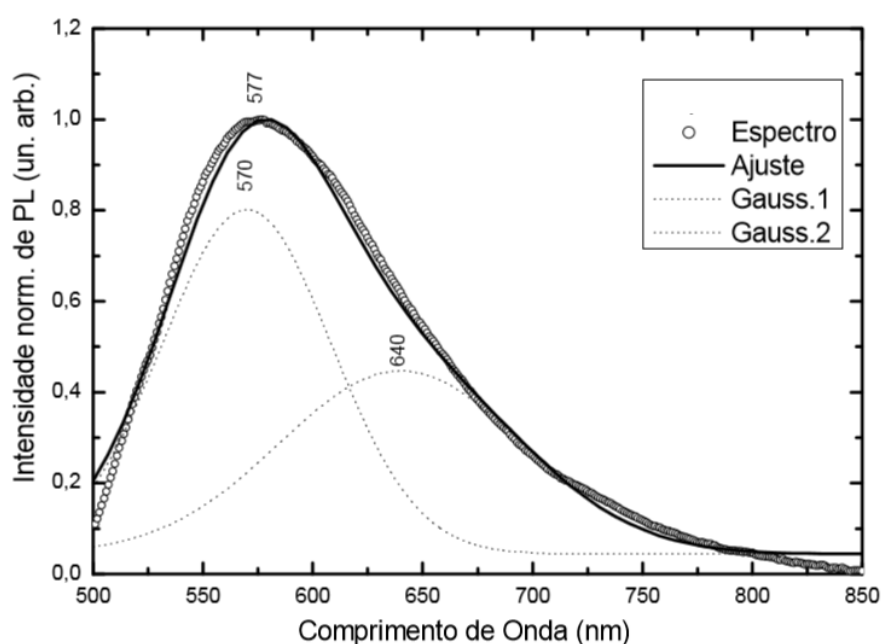


Fonte: Therézio (2009).

Os fenômenos que envolvem a luminescência devida à excitação óptica são observados na PL. Além disso, como a PL envolve processos não destrutivos, o uso dessa técnica é bastante disseminado. Uma das caracterizações utilizadas neste trabalho envolve a técnica de espectroscopia de PL, de onde são obtidos os espectros de emissão, conhecidos como espectros PL (THERÉZIO, 2009).

Na Figura 13, é apresentado um dos espectros de PL do P3OT dopado obtido em Therézio (2009). No trabalho referido, assim como no presente, foi realizado um ajuste nos espectros PL através de gaussianas (BERTINELLI *et al.*, 2002), pelo fato de eles apresentarem assimetria à meia altura. Através dos ajustes, é possível observar que existem duas contribuições principais para a formação do espectro do P3OT dopado, representado pelas linhas pontilhadas. Uma encontra-se centrada em 570 nm; e a outra, em 640 nm. A contribuição da região que emite em 640 nm está relacionada com a emissão de cadeias exclusivamente na forma aromática (SINGH *et al.*, 2005) que apresentam estruturas mais estáveis e cadeias poliméricas mais longas. Já a contribuição da região que emite em 570 nm foi atribuída a cadeias mistas, compostas por segmentos quinônicos e aromáticos, do filme polimérico de P3OT sintetizado eletroquimicamente. Essa atribuição é baseada no fato de o segmento quinônico ser menos estável que o segmento aromático, sendo estabilizado pela presença do íon dopante, no caso ClO_4^- . A estabilização desses segmentos mistos na cadeia faz com que emissão deles ocorra em maiores energias (menor comprimento de onda).

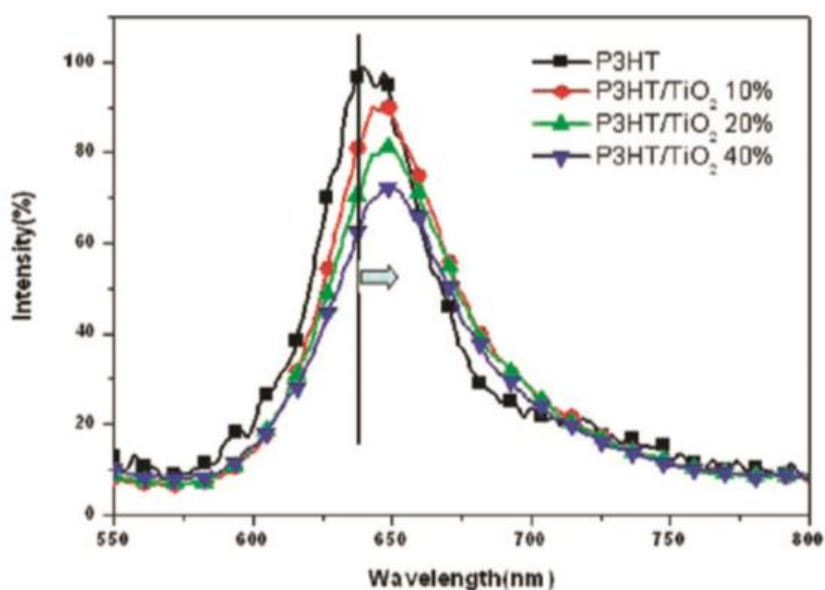
Figura 13 - Espectro PL do P3OT gerado eletroquimicamente em LiClO_4 deconvoluído pelo método das gaussianas ($\lambda_{\text{ext}} = 457,9 \text{ nm}$; $T = 298 \text{ K}$; potência do LASER = 10 mW).



Fonte: Therézio (2009).

Na Figura 14, é apresentado o espectro PL do P3HT retirado de Yen *et al.* (2011) onde se relaciona o efeito da adição de nanopartículas de TiO_2 (dióxido de titânio) ao poli(3-alquiltiofeno). No espectro do P3HT “puro”, observa-se um ombro em torno de 650 nm atribuído a emissão da estrutura aromática, enquanto o ombro em 602 nm, de maneira análoga à atribuição realizada para o P3OT, está relacionado à emissão de cadeias mistas de segmentos aromáticos e quinônicos.

Figura 14 - Espectros PL do P3HT e função da quantidade de TiO_2 adicionada.



Fonte: Yen *et al.* (2011).

2.4.4 Espectroscopia de absorção UV-Vis de P3AT's obtidos por reflectância

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-vísivel (UV-Vis) é uma das técnicas analíticas mais empregadas, em função do custo relativamente baixo e do grande número de aplicações possíveis. O fenômeno da absorção óptica em filmes finos de polímeros conjugados ocorre quando um elétron pertencente a uma molécula, de alguma cadeia que compõe o filme, absorve um fóton com energia igual ou superior à energia de “gap”, E_g , a separação em energia entre os níveis HOMO e LUMO (VALEUR, 2001). Como o grau de conjugação das moléculas existentes na cadeia do filme polimérico não pode ser controlado, existe uma grande dispersão no comprimento dessas cadeias e, assim, os espectros de absorção são assimétricos e largos, sendo que essa “largura a meia altura da banda” também está associada a subníveis vibracionais e rotacionais que são sobrepostos pela absorção eletrônica. Os espectros

de absorção obtidos através da reflexão podem ser medidos, partindo da relação da razão entre as potências ou fluxos da radiação refletida e da radiação incidente numa superfície:

$$R = \frac{\Phi_r}{\Phi_i} \quad (2.1)$$

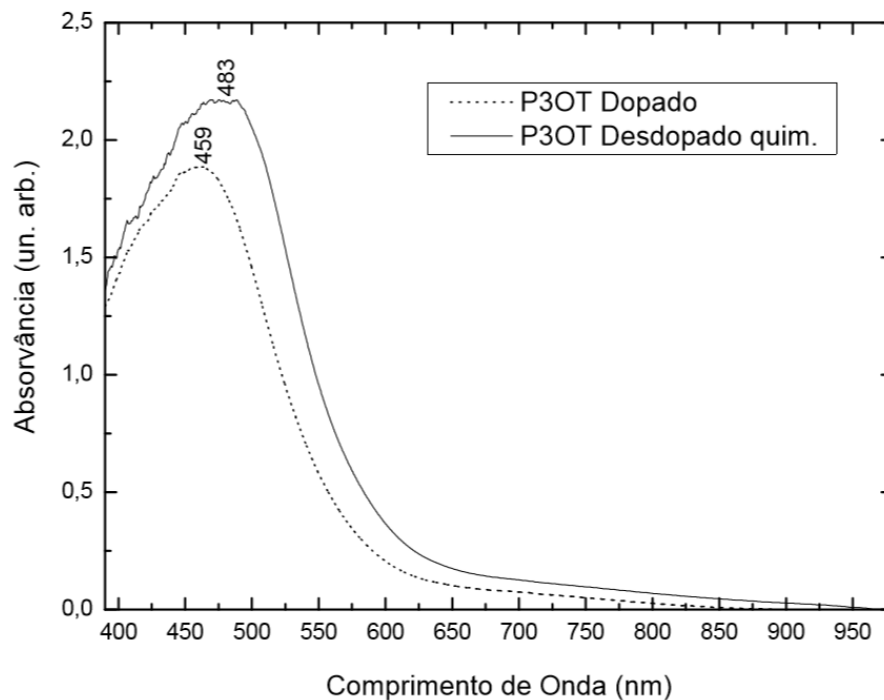
onde R é a refletância e é também denominado fator de reflexão do poder de radiação (BUENO, 1990). Se a radiação não sofrer espalhamento e luminescência, então a soma da transmitância, absorvância e refletância são iguais à unidade ($T + A + R = 1$) (BUENO, 1990; COLTHUP; DALY; WIERLY, 1964). Assim, para o caso onde não há transmitância, ou ela é desprezível, têm-se:

$$A + R = 1 \quad (2.2)$$

Então, através dessa relação, obtém-se o espectro da absorção através da reflexão.

Na Figura 15, é apresentado o espectro de reflectância do P3OT sintetizado eletroquimicamente em $\text{Et}_4\text{BF}_4/\text{ACN}$ retirado de Therézio (2009).

Figura 15 - Espectros de absorção do P3OT sintetizado em $\text{Et}_4\text{BNF}_4/\text{ACN}$ dopado e desdopado quimicamente, obtidos logo após a preparação do filme.



Fonte: Therézio (2009).

No espectro desdopado do P3OT (linha pontilhada), pode ser observado uma banda centrada em torno de 459 nm, resultado da transição π - π^* , característica do P3AT's, correspondente ao *gap* do polímero. Com a dopagem do P3OT, observa-se deslocamento no máximo de absorção. Esse deslocamento na banda é devido ao aumento de segmentos cátion radical e dicátion na matriz do polímero devido à dopagem. Em Hoier e Park (1992) relata-se, para outro P3AT, o poli(3-metiltofeno) (P3MT), sintetizado em LiClO_4 , a presença do cátion radical em torno de + 0,65V e sua conversão em dicátion entre + 0,70 e + 0,95V, com o concomitante aparecimento de uma banda larga assimétrica entre 600 e 900 nm, atribuída aos segmentos cátion radical e dicátion.

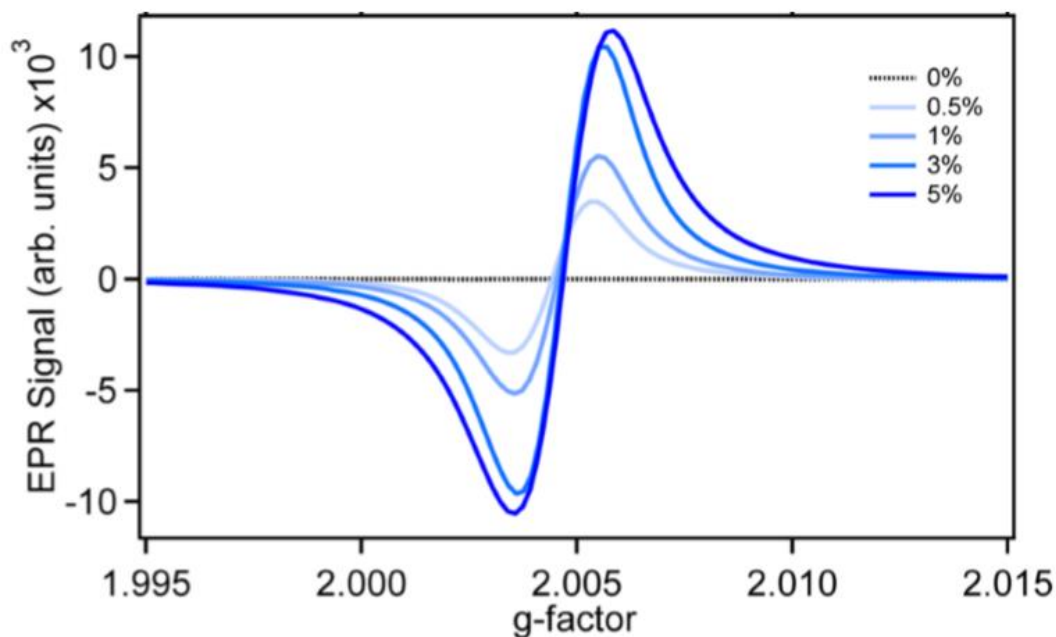
Mediante essas considerações, denota-se que os espectros de reflectância são de grande valia não só na determinação do E_g do polímero, mas também da caracterização dos segmentos presentes em sua cadeia.

2.4.5 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) do P3HT

A Ressonância Paramagnética Eletrônica ou EPR (do inglês *Electron Paramagnetic Resonance*) é um método físico obtido pela ressonância de elétrons desemparelhados devido à absorção de microondas em um campo magnético externo. O seu uso, neste trabalho, tem por objetivo identificar e quantificar a presença de radicais livres (cátion radical) no polímero de P3HT, gerado eletroquimicamente, em baixas temperaturas e à temperatura ambiente. Os radicais livres são espécies químicas que apresentam um elétron desemparelhado e, assim, são detectáveis pela técnica espectroscópica de EPR. O elétron desemparelhado favorece a recepção de outras moléculas, tornando os radicais extremamente reativos (inclusive com moléculas orgânicas) e altamente instáveis, capazes de grandes alterações químicas em tempo muito curto. No estudo por EPR de radicais livres, é perfeitamente possível obter informações relacionadas com a sua estrutura e natureza (de MELO, 2005).

Na Figura 16, são apresentados os espectros de EPR de nanofibras P3HT em função da adição de dopante, 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracianoquinodimetano (F4-TCNQ) (GAO *et al.*, 2015).

Figura 16 - Espectros EPR das nanofibras de P3HT variando a concentração do dopante F4-TCNQ.



Fonte: Gao *et al.* (2015).

Os valores de g encontrados para a nanofibra ($\sim 2,003$) foram muito similares ao valor encontrado para o elétron livre (2,0023), sendo relacionado ao cátion radical, sem anisotropia aparente ou estrutura hiperfina (GAO *et al.*, 2015).

2.4.6 Voltametria cíclica dos P3AT's

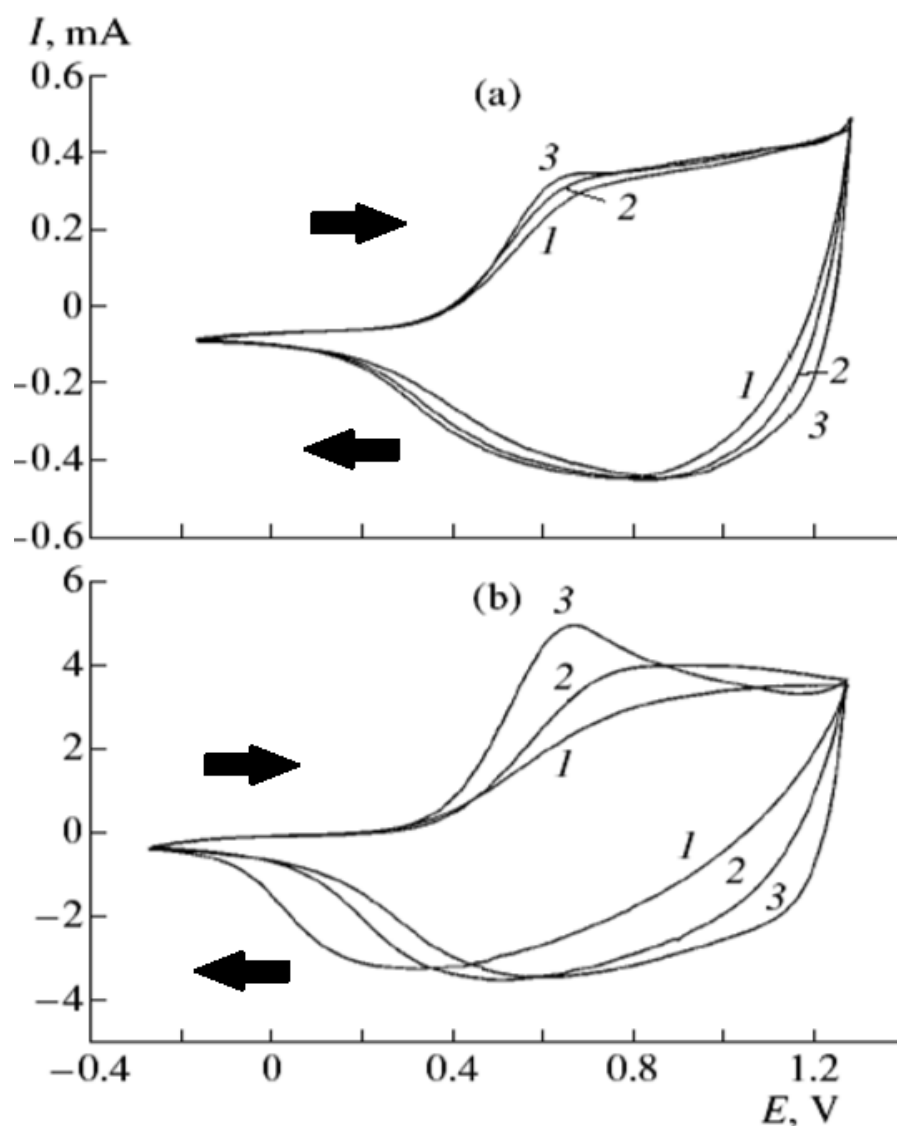
Os métodos eletroquímicos são muito empregados nas caracterizações de polímeros semicondutores. Isso se deve ao fato de que esses métodos possibilitam relacionar diretamente a concentração do analito e alguma de suas propriedades elétricas como corrente, potencial, condutividade, resistência ou carga. Diante da facilidade de obtenção de medida dessas propriedades, as técnicas eletroquímicas são adequadas para caracterização de espécies químicas (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

Entre as técnicas eletroquímicas utilizadas, a voltametria cíclica (VC) destaca-se na caracterização de processos que apresentam comportamento eletródicos. Nela é registrada a resposta da corrente de um eletrodo estacionário, excitado por uma onda triangular de potencial, mergulhado em uma solução sem agitação. A variação do potencial com o tempo é linear até um determinado valor, então, a varredura é invertida e o potencial segue até o valor inicial aplicado. Nos potenciais de inversão, ocorrem dois processos: o de oxidação e o de redução, que são controlados por difusão do analito em estudo. O início da varredura pode ter direção tanto

positiva quanto negativa, dependendo da composição da amostra (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

Em Tolstopyatova *et al.* (2005) descreve-se, utilizando o poli(3-metiliofeno) (P3MT) como exemplo, uma característica dos P3AT's: a dependência do comportamento eletroquímico em função das condições de síntese do polímero. Na Figura 17, é apresentado o voltamograma cíclico do P3MT, obtido no trabalho citado, em diferentes concentrações ($5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) de $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ e duas espessuras ($Q = 3 \cdot 10^{-2} \text{ C cm}^{-2}$), Figura 17 (a), e ($Q = 2,6 \cdot 10^{-1} \text{ C cm}^{-2}$), Figura 17 (b). A comparação entre os dados da Figuras 16 (a) e (b) demonstra que a influência da concentração de LiClO_4 se torna maior após o aumento da espessura do filme.

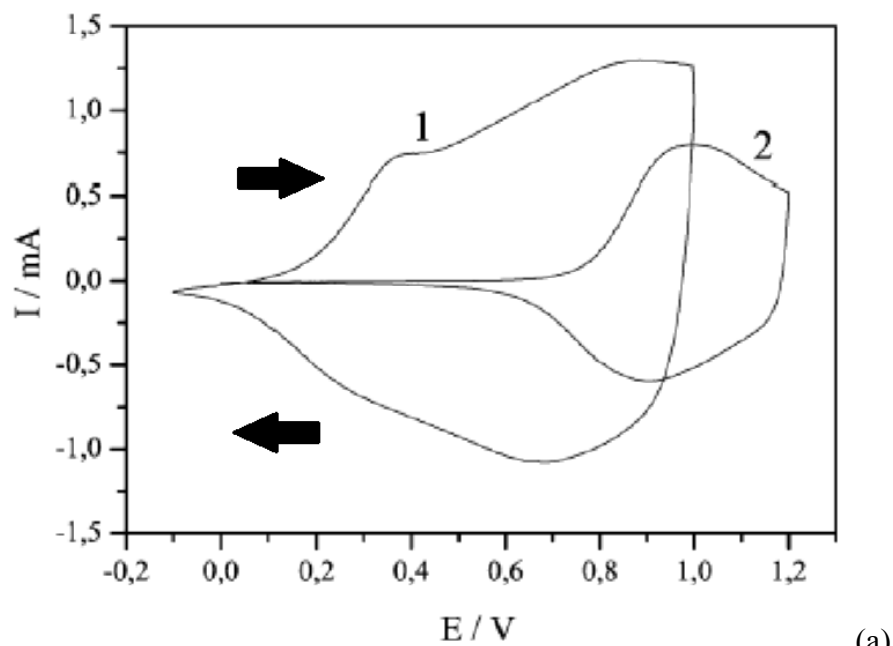
Figura 17 - VC do filme de P3MT com espessura (a) $3 \cdot 10^{-2} \text{ C cm}^{-2}$ e (b) $2,6 \cdot 10^{-1} \text{ C cm}^{-2}$ obtidos em (1) $5 \cdot 10^{-2}$, (2) $1 \cdot 10^{-1}$ e (3) $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de solução LiClO_4 , $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



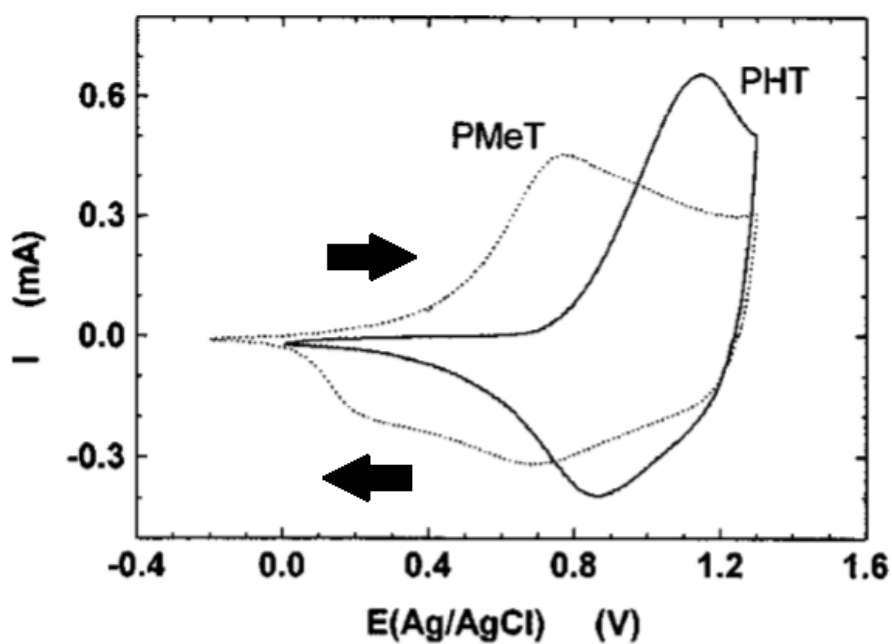
Fonte: Tolstopyatova *et al.* (2005).

Além da influência da concentração do eletrólito e da espessura do filme, o comprimento da cadeia lateral e o do segmento conjugado do P3AT também influem no comportamento do material formado. Em Tolstopyatova *et al.* (2004), compara-se o comportamento eletroquímico do filme de P3MT com o do P3OT sintetizados em solução $1.10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4/\text{ACN}$, conforme Figura 18 (a), enquanto, em Valaski *et al.* (2002), a comparação é realizada entre o P3MT e o P3HT sintetizados em solução $1.10^{-1} \text{ mol L}^{-1} (\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, Figura 17 (b).

Figura 18 - VC do (a) P3MT (1) e P3OT (2) em solução $1.10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4/\text{ACN}$ ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$); (b) P3MT (-----) e P3HT (—) em solução $1.10^{-1} \text{ mol L}^{-1} (\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ ($v = 30 \text{ mV s}^{-1}$).



(a)



(b)

Na Figura 18 (a), o VC do P3MT apresentou dois picos anódicos em + 0,40 e + 0,70 V, além de um pico catódicos em + 0,60 V e um ombro em torno de + 0,20 V. Na mesma Figura, o P3OT apresentou dois picos catódicos e anódicos com máximo em + 0,90 e + 0,98 V, respectivamente. A presença de dois picos anódicos para o P3MT comprovou a formação de duas espécies carregadas positivamente durante a oxidação do material, o cátion radical (+ 0,40 V) e o dicátion (+ 0,70 V).

Na Figura 18 (b), foi difícil observar dois picos de oxidação nas condições em que os voltamogramas foram obtidos, para o P3MT e P3HT, devido ao alargamento do sinal. Entretanto, foi verificada uma diferença de 0,37 V entre os potenciais de inclinação dos picos de seus voltamogramas. Esse fato, em conjunto com os dados apresentados na Figura 17 (a), demonstrou que o aumento da cadeia lateral nos P3AT's gera um deslocamento nos picos dos voltamogramas para potenciais mais positivos.

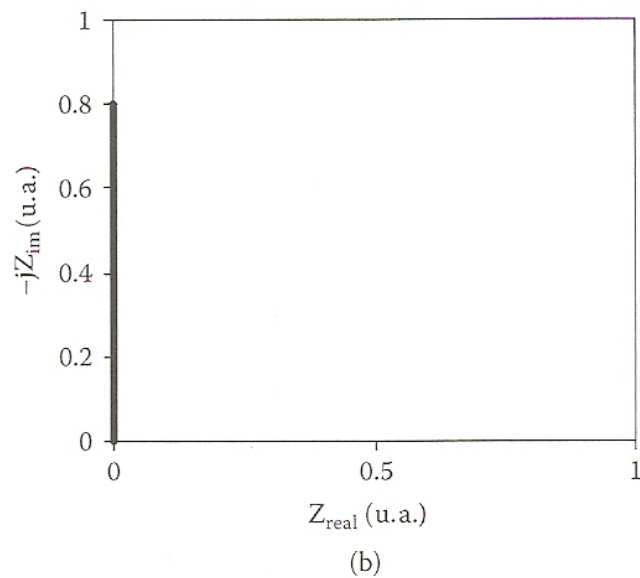
2.4.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica do P3HT e P3OT

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica baseada na medida, sob condições de estado estacionário, da impedância complexa da célula eletroquímica como uma função da frequência (f), ou da frequência angular ($\omega = 2\pi f$), de uma perturbação senoidal de pequena amplitude (DOMÉNECH-CARBÓ, 2009). Essa situação pode ser descrita em termos de uma “fórmula” complexa onde as quantidades de todos envolvidos podem, em geral, ser representados como tendo uma componente real e outra imaginária. Uma equação vetorial é usualmente utilizada para representar as impedâncias. Os elementos do circuito, como resistores, capacitores e indutâncias podem ser descritos como impedâncias de magnitude Z , satisfazendo:

$$Z = Z_{\text{real}} + jZ_{\text{imag}} \quad (j = \sqrt{-1}) \quad (2.3)$$

Considerando circuito elétrico convencional submetido a um potencial alternado de frequência angular ω , a impedância para o resistor é $Z = R$, onde R é a resistência do resistor. Para capacitores de capacitância C , a impedância é $Z = -j/C\omega$, enquanto que para a indutância L a impedância é $Z = jL\omega$. Para circuitos de corrente alternada ideais contendo um resistor R , o ângulo de fase (ν) é zero, enquanto que, para circuitos puramente capacitivos e puramente indutivos, ν será -90° e 90° , respectivamente. Um gráfico típico de impedância imaginária *versus* impedância real para circuitos R e C é demonstrado na Figura 19 (a) e (b), respectivamente.

Figura 19 - Diagramas de Nyquist para circuitos (a) R e (b) C.



Fonte: Doménech-Carbó (2009).

A cela eletroquímica pode ser representada por um circuito equivalente formado pela associação da impedância que passa pela corrente com mesma amplitude e ângulo de fase da célula real sob um determinado potencial aplicado. Portanto, para uma série de circuitos RC, a impedância e o ângulo de fase são dados pelas equações (2.4) e (2.5):

$$Z = R - \frac{j}{C\omega} \quad (2.4)$$

$$\tan \nu = -1 / (RC\omega) \quad (2.5)$$

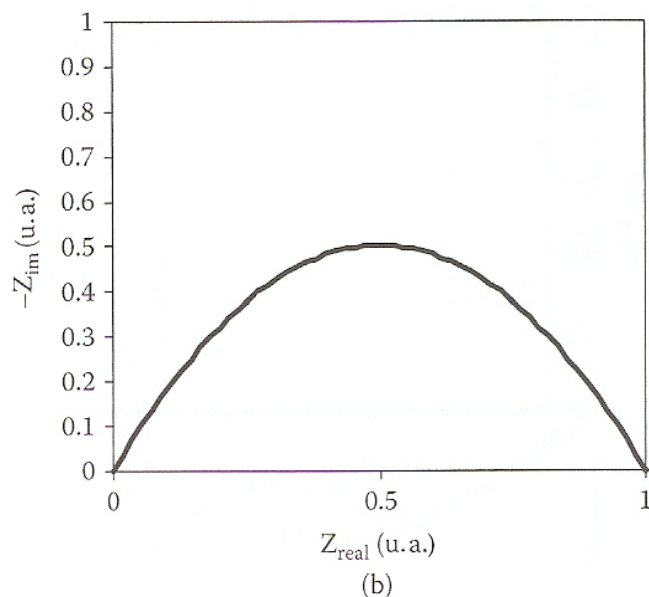
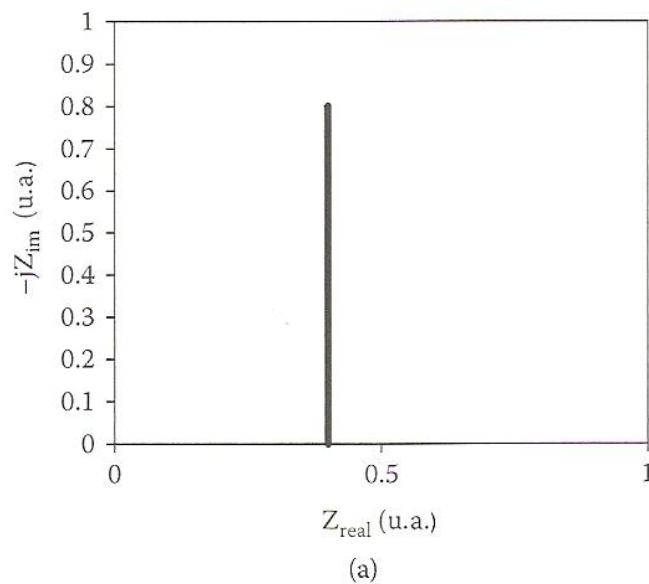
Para esse circuito, a representação de Z_{imag} versus Z_{real} , o gráfico (diagrama) de Nyquist, é demonstrada na Figura 20 (a). Por sua vez para um circuito RC em paralelo, a impedância total e o ângulo de fase podem ser descritos pelas equações (2.6) e (2.7), respectivamente:

$$Z = \frac{R}{1 + R^2 C^2 \omega^2} - \frac{jR^2 C \omega}{1 + R^2 C^2 \omega^2} \quad (2.6)$$

$$\tan \nu = -RC\omega \quad (2.7)$$

A correspondente representação Nyquist, descrita na Figura 20 (b), corresponde a um semicírculo onde o ângulo de fase varia com frequência angular.

Figura 20 - Diagramas de Nyquist para circuitos RC (a) em série e (b) em paralelo.

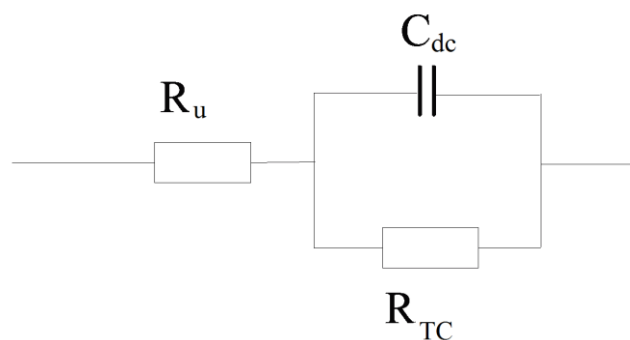


Portanto, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) pode ser descrita como uma técnica baseada na medida, em condições de estado estacionário ou equilíbrio, da impedância complexa da célula eletroquímica em diferentes frequências de um potencial senoidal aplicado de pequena amplitude (DOMÉNECH-CARBÓ, 2009). Como resultado, um registro da variação da impedância com a frequência (espectro de impedância) é obtido.

Para descrever apropriadamente a ação do potencial alternado aplicado numa célula eletroquímica, é necessário considerar ao menos dois processos de interface acoplados que influenciam a impedância do sistema: o processo de transferência eletrônica na interface eletrólito/eletrodo e a o efeito da dupla camada. Um circuito equivalente tipicamente usado para representar essa situação é o circuito Randles, consituído pela resistência da solução, R_u , resistência de transferência de carga, R_{TC} , também chamado de resistência de polarização, e a capacitância da dupla camada, C_{dc} . Esse circuito está representado na Figura 21, onde R_u é a resistência não compensada do eletrólito ou outra resistência ôhmica, enquanto que R_{TC} representa a queda ôhmica que pode ser associada ao processo de transferência eletrônica. O efeito da dupla camada, que, grosseiramente, consiste na separação de cargas na interface eletrodo/eletrólito como resultante da migração de cargas, pode ser associada ao capacitor da capacitância C_{dc} (DOMÉNECH-CARBÓ, 2009).

Para esse circuito equivalente, o diagrama de Nyquist fornece um semicírculo com o máximo da impedância imaginária localizada em $\omega_{m\acute{a}x} = 1/(R_{TC} \cdot C_{dc})$.

Figura 21 - Representação esquemática do circuito de Randles.

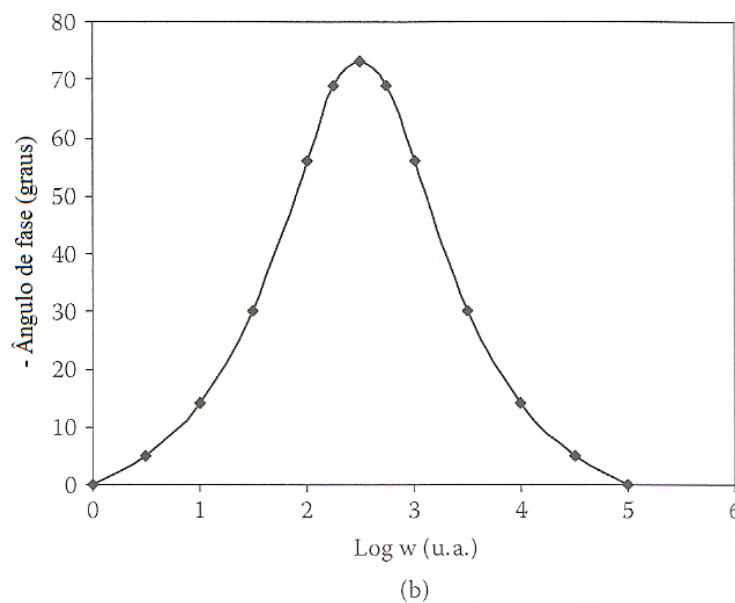
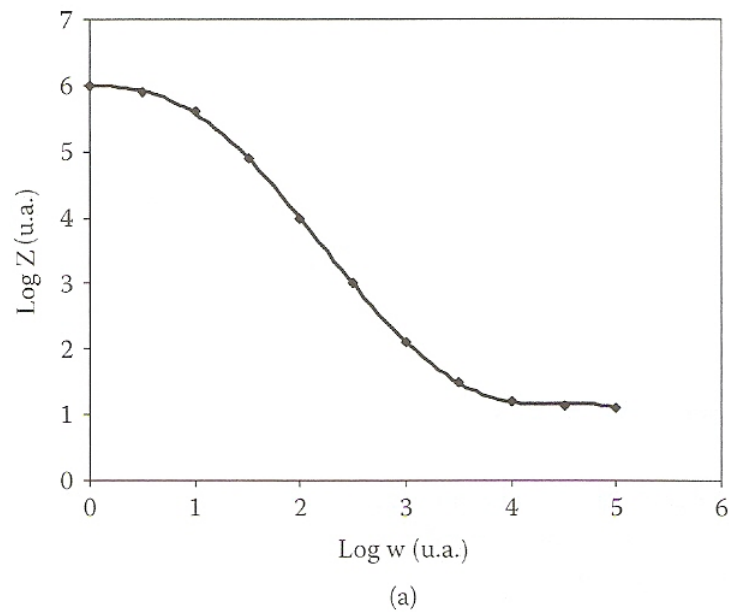


Fonte: Doménech-Carbó (2009).

A variação total da impedância em função da frequência angular (em escala logarítmica “dupla”), denominado de gráfico (diagrama) de *Bode*, é demonstrado na Figura 22 (a). Nota-se, no digrama citado, que em altas frequências ($\omega \rightarrow \infty$), a impedância total se aproxima de R_u , ao

passo que em baixas frequências, ($\omega \rightarrow 0$), Z se aproxima de $R_u + R_{TC}$. Para um circuito de Randles, o ângulo de fase varia com ω , como retratado na Figura 22 (b), sendo que o valor máximo de ν é menor que 90° . Em frequências intermediárias, há uma variação linear da impedância total (valor absoluto) com a frequência angular (ω) (ou frequência (ν)), portanto a inclinação da correspondente linear é dada por $\partial(Z)/\partial(\log \nu) = -1$, enquanto que a origem das ordenadas é igual a $1/C_{dc}$ (DOMÉNECH-CARBÓ, 2009).

Figura 22 - Diagramas de Bode representando (a) impedância total *versus* frequência e (b) ângulo de fase *versus* variação de frequência para circuitos de Randles.



Fonte: Doménech-Carbó (2009).

Com o intuito de se descrever de maneira precisa o processo eletroquímico, deve-se considerar mais um tipo de impedância: a de Warburg. Ela representa as restrições difusivas, sendo definida, nos casos de difusões lineares, como uma impedância dependente da frequência, descrita na equação (2.8) como:

$$Z(\omega) = Q_0 (j\omega)^{-1/2} \quad (2.8)$$

onde Q_0 é uma constante. A impedância de Warburg, que representa um tipo de resistência à transferência de massa, pode ser considerada como um “membro da família” dos elementos de constantes de fase, frequentemente introduzidos para descrever a eletroquímica de fases sólidas (DOMÉNECH-CARBÓ, 2009). Os elementos de constantes de fase podem ser representados pela equação (2.9):

$$Z(\omega) = Q_0 (j\omega)^{-n} \quad (2.9)$$

onde n é uma constante exponencial. Para $n = 0$, o elemento de constante de fase torna-se $R = Z_0$, ao passo que, para $n = 1$, torna-se a capacitância.

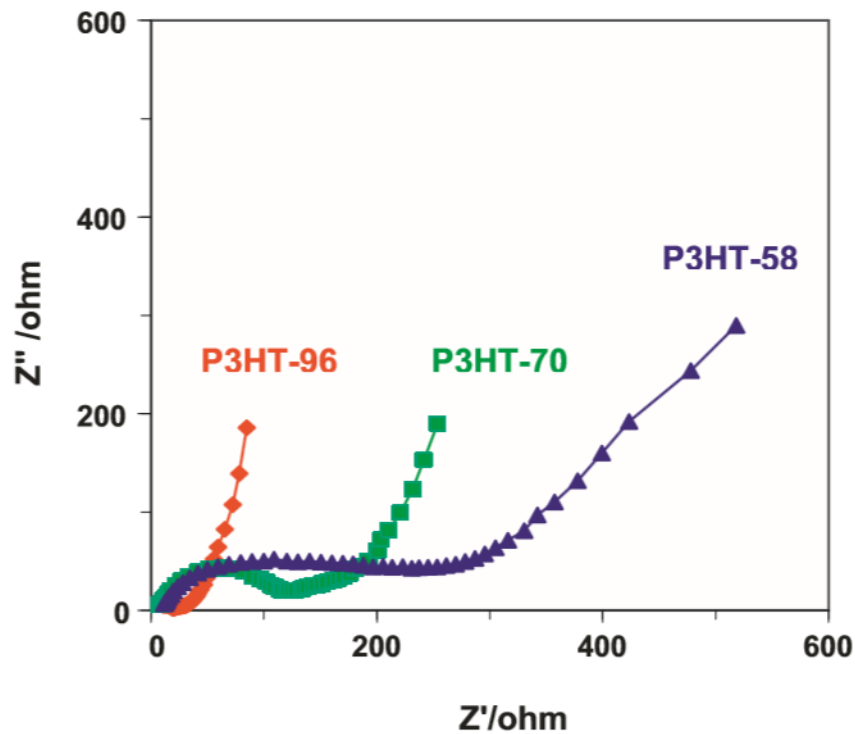
Uns dos aspectos mais importantes da técnica de EIE é que, a partir de um único experimento, ela provê informações sobre os fenômenos ocorridos em uma ampla escala de constantes de tempo, pois permite análises entre milihertz (ou até mesmo microhertz) e quilohertz (ou até mesmo megahertz). Além dos elementos citados, a EIE ainda permite o cálculo da frequência crítica, ω_c , que, para um processo eletroquímico, é definida como a frequência máxima do arco da impedância associada ao processo de relaxação. O tempo de relaxação (τ) para esse processo é obtido a partir da equação (2.10):

$$\tau = 1/(2\pi\omega_c) \quad (2.10)$$

Dessa maneira, denota-se a valia e o grande interessa na utilização da EIE nos estudos de processos de interfaces eletrodo/eletrolítico (DOMÉNECH-CARBÓ, 2009).

Em Sivaraman *et al.* (2012), foi realizado um estudo de impedância eletroquímica no intuito de relacionar as propriedades do P3HT, sintetizado por via química, em função de sua regioregularidade. Na Figura 23, são apresentados os diagramas de Nyquist obtidos no trabalho citado para os P3HT's com 96, 70 e 58% de regioregularidade.

Figura 23 - Diagramas de Nyquist para o P3HT-96 (vermelho), P3HT-70 (verde) e P3HT-58 (azul) com 96, 70 e 58% de regioregularidade, respectivamente.



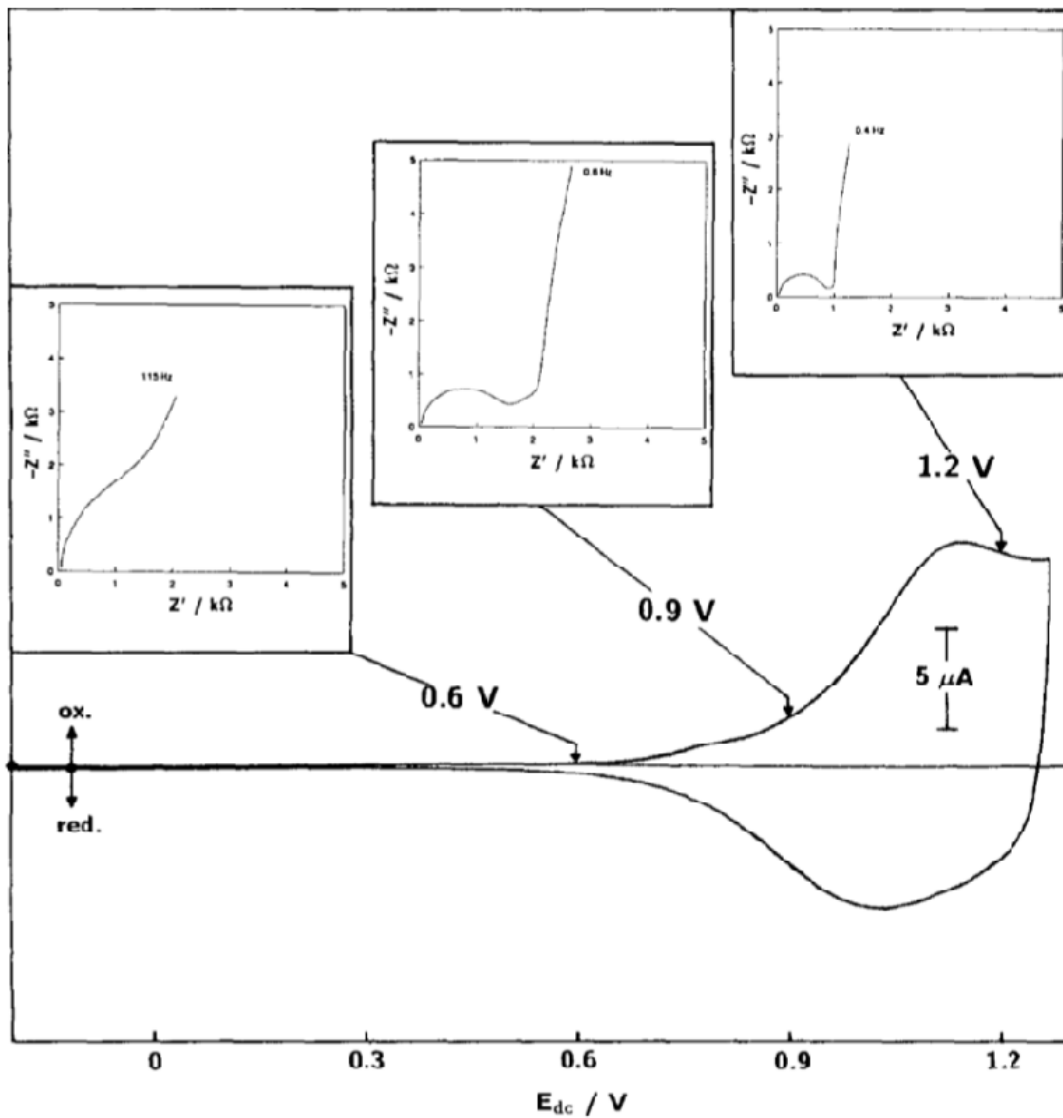
Fonte: Sivaraman *et al.* (2012).

Como pode ser observado na Figura 19, houve uma redução nos diâmetros dos semicírculos do P3HT, evidenciando a redução da resistência de transferência de carga (R_{TC}), com o aumento da regioregularidade. Essa redução foi relacionada a diferenças nas microestruturas dos filmes (SIVARAMAN *et al.*, 2012).

Nos filmes de P3HT, de acordo com Yang, Orfino, Holdcroft (1996), podem ser encontradas três fases: uma altamente condutora (fase cristalina), uma *quasi*-ordenada e uma desordenada (amorfa). Portanto, o P3HT-96 - de alta regularidade, de alta cristalinidade e de maior comprimento de conjugação - deve apresentar melhor interconectividade entre os domínios altamente condutores no filme, elucidando o porquê de esse material apresentar menor diâmetro no diagrama de Nyquist, ou seja, menor resistência de transferência de carga na Figura 23 (SIVARAMAN *et al.*, 2012).

Em Bobacka, Ivaska e Grzeszczuk (1991), apresentou-se, pela primeira vez na literatura, os dados de impedância para o P3OT sintetizado eletroquimicamente sobre eletrodos de Pt dopados com BF_4^- (Figura 24). Os autores investigaram a influência do potencial anódico na impedância dos filmes.

Figura 24 - Diagramas de Nyquist obtidos nos potenciais de + 0,6 V, + 0,9 V e +1,2 V para o eletrodo de P3OT/Pt. Os potenciais correspondem à reversibilidade da resposta da VC.



Fonte: Bobacka, Ivaska e Grzeszczuk (1991).

Na Figura 24, são observados a voltametria do P3OT e os diagramas de Nyquist obtidos nos potenciais de + 0,6 V, + 0,9 V e +1,2 V. Observou-se que, à medida que o potencial foi elevado, houve uma redução nos diâmetros dos semicírculos, gerando R_{TC} na ordem de 10^3 ohm cm^2 . Também foi citada, nos diagramas obtidos a + 0,9 V e + 1,2 V, a presença de apenas um semicírculo referente à interface polímero/solução.

2.5 HETEROJUNÇÃO “BULK” ENTRE P3AT’S E PCBM

Neste trabalho, buscando melhorar as propriedades dos P3AT’s, reduzindo a resistência de transferência de carga e a energia de *gap*, por exemplo, sintetizaram-se esses materiais com

um derivado do fulereno, o PCBM, 1-[3-(metoxicarbonil)propil]-1-fenil-[6,6]metano fulereno, no intuito de se gerar uma junção *pn*, mais especificamente, uma heterojunção do tipo “bulk”.

2.5.1 Princípio das Heterojunções

Consideremos, primeiramente, um dispositivo eletrônico orgânico, como uma célula solar polimérica. O objetivo desse dispositivo é converter a luz solar em energia elétrica. Nele temos “camada ativa”, geralmente, composta por dois semicondutores, um do *tipo-p* (doador de elétrons) e outro do *tipo-n* (aceptor de elétrons) (COUTINHO, 2011).

Quando esse dispositivo é excitado, os elétrons são “promovidos” da banda de valência para a banda de condução. Devido a esse fenômeno, cria-se uma vacância (buraco) na BV. Ao par ligado entre o elétron excitado e o buraco dá-se o nome de *éxciton*. Os *éxcitons* gerados, que são fortemente ligados, podem difundir-se através do material (cerca de 10 nm para polímeros conjugados), possibilitando fenômenos de recombinação ou dissociação. Em dispositivos fotovoltaicos, o efeito de recombinação é extremamente prejudicial para o funcionamento do dispositivo. Por esse motivo, a área de contato entre doado/aceptor deve ser grande. A dissociação dos elétrons, gerando elétrons e buracos “livres”, ocorre devido à presença de campos elétricos internos na camada ativa do dispositivo e pelo contato entre moléculas de diferentes potenciais de ionização e afinidades eletrônicas (KITTEL, 2006).

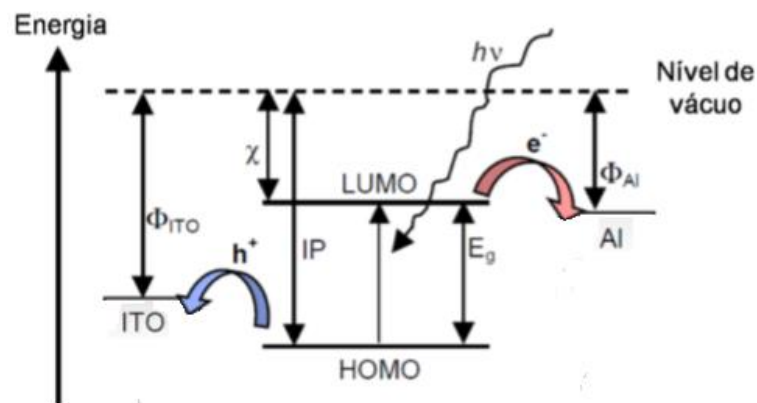
Os dispositivos “heterojunção” podem ser do tipo bicamada, onde, além dos eletrodos (ânodo e cátodo), há a camada do polímero ativo (no caso o P3AT) e uma camada de material muito eletronegativo (PCBM). Nessa estrutura, os *éxcitons* fotogerados na cadeia polimérica, que se difundem até as proximidades da interface dessas camadas, dissociam-se devido à transferência de elétron à camada eletronegativa. A eficiência dessa estrutura é certamente limitada pela área de contato relativamente pequena entre as camadas doadora e aceitadora. Existem também outros tipos de dispositivos, os baseados no conceito de “*bulk heterojunction (BHJ)*”. Nestes dispositivos, a dissociação ocorre no contato entre as duas moléculas aceitadoras e doadoras de elétrons (COUTINHO, 2011).

2.5.1.1 Dispositivo de monocamada

Os dispositivos baseados em monocamadas são compostos por um polímero semicondutor em conjunto com dois contatos elétricos (Figura 21). A diferença de função trabalho dos contatos proporciona um campo elétrico interno que age na dissociação do *éxciton* e no transporte de cargas. Essa diferença de função trabalho entre os contatos também é a razão

pela qual o fluxo eletrônico é mais favorável em um sentido do que no outro, gerando o fenômeno de retificação nos dispositivos fotovoltaicos (SPANGGAARD; KREBS, 2004). A Figura 25 ilustra o mecanismo de fotogeração, de dissociação e de coleção numa estrutura eletrônica de um dispositivo fotovoltaico do tipo monocamada.

Figura 25 - Representação dos níveis de energia em um dispositivo de monocamada. O fóton incidente com energia maior que E_g excita um elétron do HOMO para o LUMO, levando a ocupação de um elétron no LUMO e um buraco no HOMO, que forma o *éxciton*. Em seguida, o *éxciton* se dissocia e as cargas são coletadas em seus respectivos contatos. Φ = função trabalho; χ = afinidade eletrônica; IP = potencial de ionização e E_g = *band gap*.

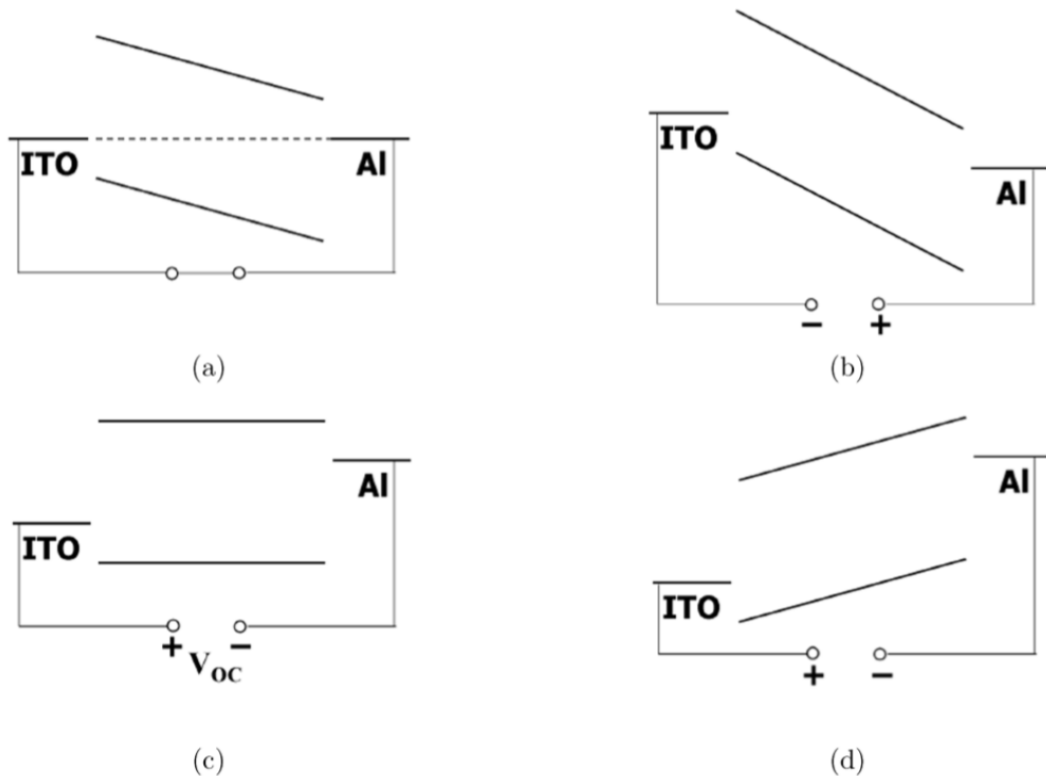


Fonte: Coutinho (2011).

A estrutura de bandas nos permite melhor entender o fenômeno de retificação de um dispositivo do tipo monocamada sob a influência de um campo externo. Na Figura 26, os metais estão representados pelos seus níveis de Fermi e o semiconductor pelas bandas de valência e condução. Na Figura 26 (a), não existe potencial externo aplicado. Devido à diferença de função trabalho dos contatos, o equilíbrio é estabelecido seguindo o nivelamento dos níveis de Fermi. Para que o equilíbrio ocorra, elétrons difundem-se do Al para o ITO gerando um potencial interno e, conseqüentemente, uma deformação nas bandas do semiconductor. Nessa condição, não existe nenhuma corrente efetiva, ao menos que o dispositivo seja iluminado, gerando uma corrente chamada de corrente de curto-circuito. Na Figura 26 (b), há a condição de potencial reverso. Nessa situação, a barreira energética que o elétron precisa atravessar é relativamente alta, diminuindo a probabilidade de que haja corrente elétrica. Sob essas condições, a corrente observada é muito pequena. Porém, os portadores de carga fotogerados sofrem influência de um alto campo, sendo coletados pelos seus respectivos contatos. Na condição de banda plana, Figura 26 (c), o potencial externo aplicado é exatamente igual ao potencial interno gerado pela diferença de funções trabalho dos contatos. Como não existe campo interno, a corrente é nula. Para o caso em que o dispositivo é polarizado diretamente, Figura 26 (d), os contatos podem injetar

portadores facilmente no semicondutor e, assim, uma corrente pode fluir no circuito (SARICIFTCI; HOPPE, 2004).

Figura 26 - Representação dos níveis de energia para um dispositivo fotovoltaico sob diversas polarizações.



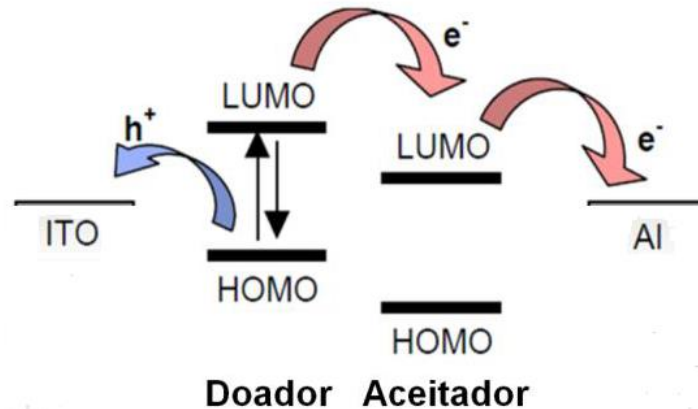
Fonte: Coutinho (2011).

2.5.1.2 Heterojunção do tipo bicamada

O conceito de heterojunção, em dispositivo fotovoltaico orgânico, foi utilizado pela primeira vez por Sariftci *et al.* (1993). Os resultados demonstraram uma grande melhora na dissociação das cargas quando uma segunda camada, de C_{60} , era adicionada (a primeira era feita de MEH-PPV). Esse aumento se deve ao fato de o C_{60} ter uma alta afinidade eletrônica e uma razoável condutividade eletrônica ($10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$).

Basicamente a ideia de um dispositivo do tipo bicamada é utilizar materiais com diferentes afinidades eletrônicas e potenciais de ionização. Isso favorece muito a dissociação dos éxcitons, pois o elétron será aceito pelo material com maior afinidade eletrônica; e o buraco, pelo de menor potencial de ionização. A Figura 27 ilustra os processos envolvidos em um dispositivo do tipo bicamada.

Figura 27 - Representação do diagrama de energia de um dispositivo baseado na heterojunção tipo bicamada contendo o processo de geração, dissociação na interface e transporte até os respectivos contatos.



Fonte: Coutinho (2011).

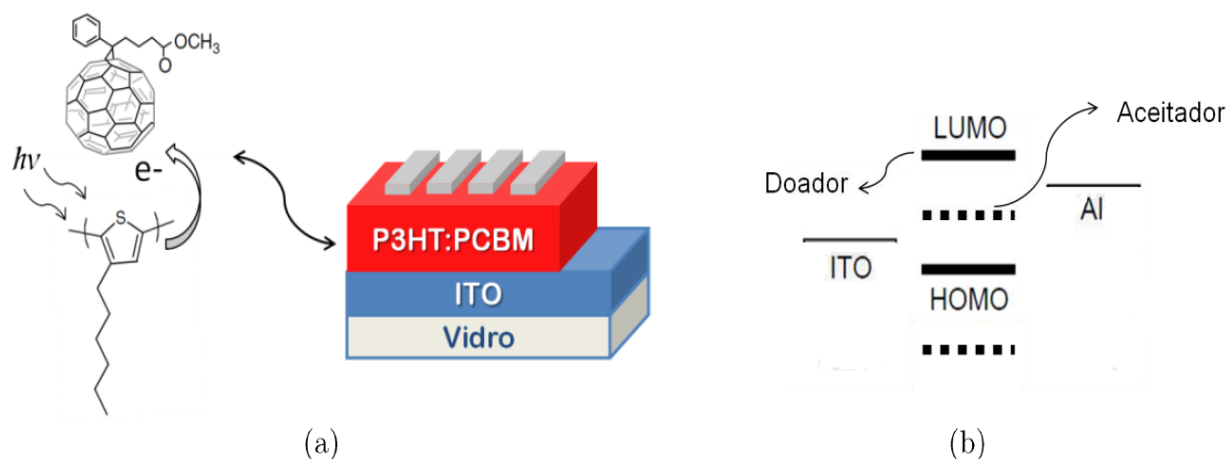
Na Figura 23, pode ser observado que, primeiramente, há formação do *éxciton* pela absorção de fótons. Após a formação do *éxciton*, pode haver recombinação ou dissociação do mesmo, porém este último efeito ocorre, primordialmente, devido à diferença de potencial de ionização e afinidade eletrônica (COUTINHO, 2011).

Como também pode ser observado no esquema da Figura 27, existe um sentido favorável para injeção de elétrons/buracos. Quando a injeção de elétrons ocorre pelo ITO, existe uma alta barreira energética a ser vencida pelos elétrons até chegar ao outro contato. O análogo ocorre para a injeção de buracos. Porém, a corrente é facilitada quando a injeção de elétrons ocorre pelo Al (alumínio) (COUTINHO, 2011).

2.5.1.3 Heterojunção do tipo BHJ (*bulk heterojunction*)

Como já foi mencionada, a dissociação dos éxcitons em dispositivos contendo dois materiais com característica aceitador/doador de elétrons ocorre, principalmente, na interface entre os mesmos. Sabe-se que o alcance médio do éxciton em polímeros conjugados é da ordem de dezenas de nanômetros. Para uma boa absorção, a camada ativa deve possuir espessura de 100 a 300 nm. Logo, grande parte dos éxcitons gerados não consegue atingir a interface para que sejam dissociados. Esse problema pode ser resolvido, fazendo uma blenda dos materiais doadores e aceptadores, formando a *BHJ* (*bulk heterojunction*). Pelo fato de as moléculas estarem misturadas, a área de contato é maximizada, e a dissociação ocorre no contato entre os materiais (Figura 28) (SPANGGAARD; KREBS, 2004).

Figura 28 - (a) Esquema de um dispositivo do tipo BHJ e geração/separação de portadores ocorrendo em diferentes moléculas; (b) esquema do diagrama de energia.



Fonte: Coutinho (2011).

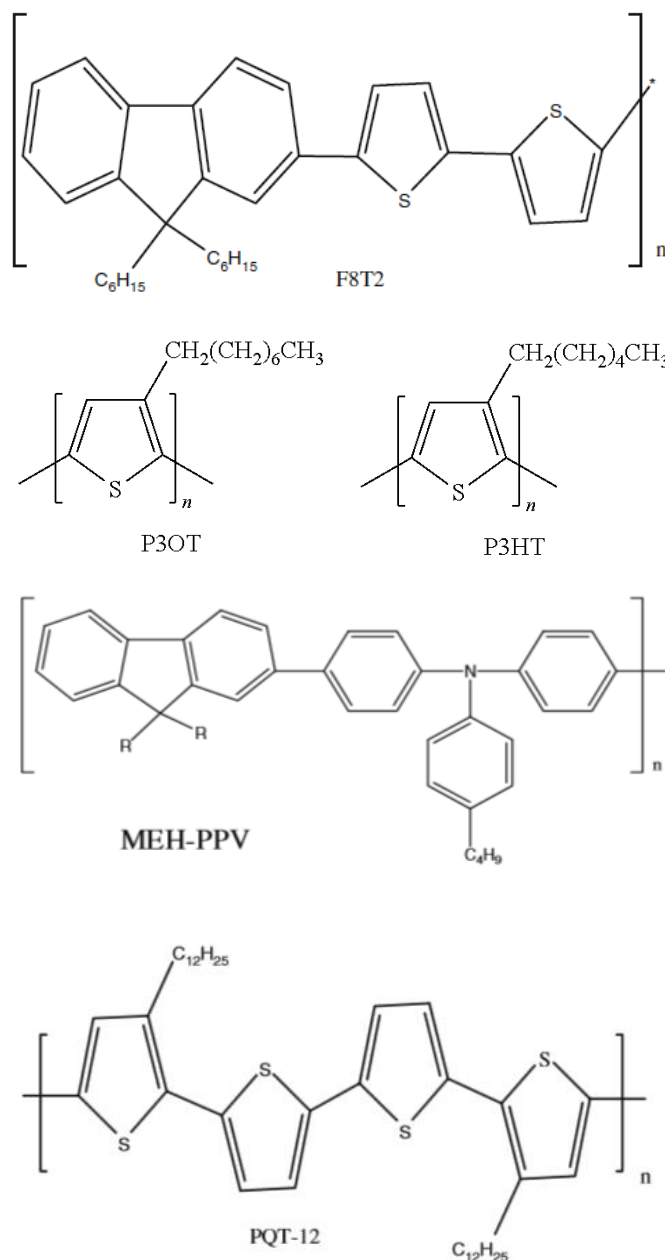
Atualmente, grande parte dos dispositivos é baseada em *BHJ*. Graças a esse tipo de arquitetura e desenvolvimento de novos materiais, a eficiência de dispositivos fotovoltaicos tem alcançado valores superiores a 8% (COUTINHO, 2011).

2.5.2 Semicondutores do *tipo-p*

Pesquisadores têm despendido grandes esforços para melhorar as características e as propriedades de transporte de carga dos semicondutores orgânicos para aplicações comerciais. Os polímeros semicondutores do *tipo-p*, mais empregados na confecção de dispositivos optoeletrônicos orgânicos, incluem o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), poli[bis(3-dodecil-2tienil)-2,2'-ditiofeno-5,5'-diil] (PQT-12), poli(2-metóxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno vinileno) (MEH-PPV), poli(3-octiltiofeno) (P3OT) e poli-9,9' dioctil-fluoreno-co-bitiofeno (F8T2) (KUMAR; KAUSHIK; NEGI, 2014; SHEKAR; LEE; RHEE, 2004). As estruturas químicas dos diferentes semicondutores orgânicos do *tipo-p* são mostradas na Figura 29.

O P3HT é amplamente utilizado, pois, apesar de exibir baixa mobilidade em comparação com outros materiais, por exemplo o poli(2,5-tienilenovinileno) (KLAUK *et al.*, 2003), possui uma boa solubilidade em uma ampla gama de solventes orgânicos tais como clorofórmio e tolueno, o que o torna adequado para utilização em métodos de processamento de baixo custo (DIMITRAKOPOULOS; BROWN; POMP, 1996). Bao, Dodabalapur, Lovinger (1996) relataram uma mobilidade de $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para o P3HT aplicado em transistores de filmes finos orgânicos (OTFT), depositado através de *spin coating*.

Figura 29 - Estrutura química dos semicondutores do *tipo-p* mais utilizados.



Fonte: Kumar, Kaushik, Negi (2014).

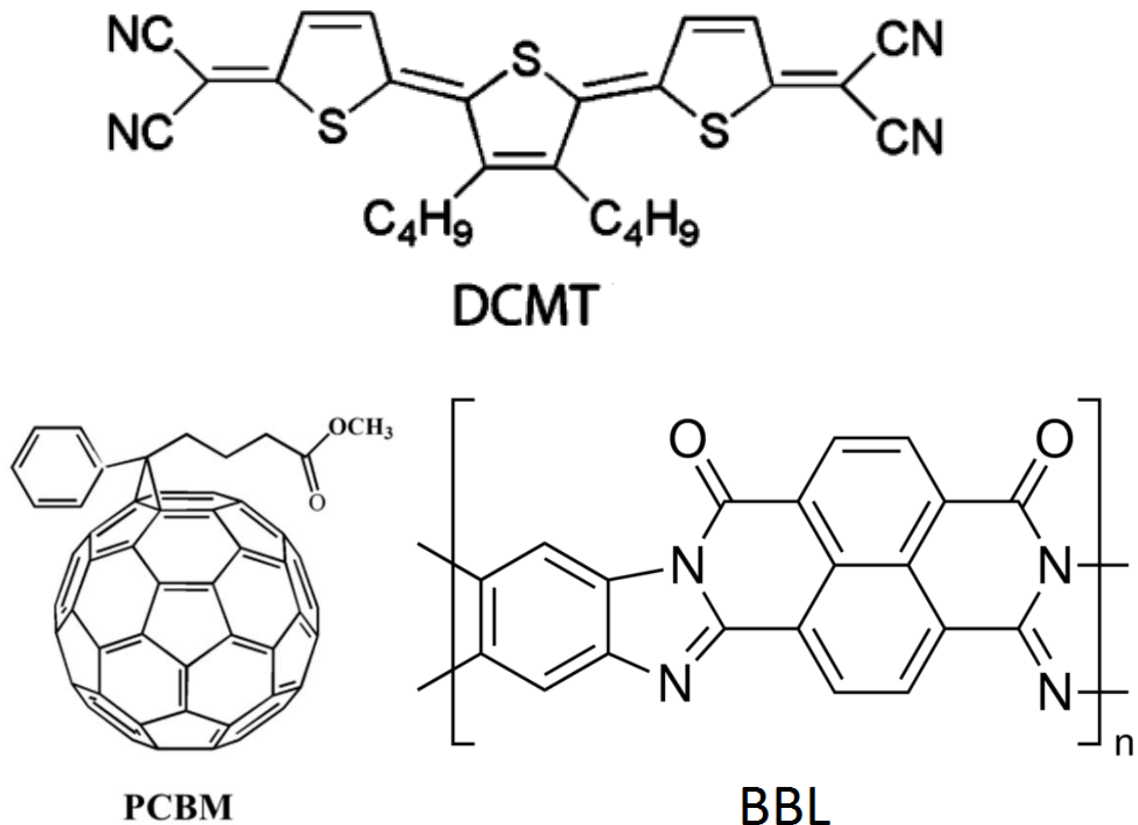
2.5.3 Semicondutores do *tipo-n*

A maioria dos trabalhos tem seu foco na investigação de materiais orgânicos do *tipo-p*, no entanto, também foram realizadas, em menor proporção, sínteses de novos semicondutores do *tipo-n*. Visando conceber um dispositivo eletrônico orgânico, ambos os tipos de semicondutores orgânicos são necessários. Por conseguinte, o desenvolvimento de semicondutores do *tipo-n* é igualmente necessário.

Os polímeros semicondutores do *tipo-n* comumente usados incluem o DCMT (3',4'-

dibutil-5,5''-bis(dicianometileno)-5,5''-dihidro-2,2':5'2''-tertiofeno), e BBL (poli(benzobisimidazobenzofenanolina)) (KUMAR; KAUSHIK; NEGI, 2014). As estruturas químicas de alguns desses materiais são representadas na Figura 30.

Figura 30 - Estrutura química dos semicondutores do *tipo-n* mais utilizados.



Fonte: Kumar, Kaushik, Negi (2014).

Além desses citados, um grande número de derivados de fulereno solúveis tem sido empregado para esse fim. Tiwari *et al.* (2009) demonstraram uma mobilidade de $0,13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para o PCBM (1-(3-metoxicarbonil) propil-1-fenil-[6,6]metanofulereño), depositado através de processo de solubilização. A maior parte dos semicondutores do *tipo-n* apresentam afinidade eletrônica próxima de 4,0 eV (GUPTA; KATIYAR; GUPTA, 2009). Conseqüentemente, a injeção de carga no transportador no semicondutor do *tipo-n*, seria, num hipotético dispositivo com P3AT's, limitado por uma barreira energética de, aproximadamente, 1,7 eV, já que a última classe de polímeros citada apresenta afinidade eletrônica em torno de 2,3 eV (considerando sínteses em eletrodos de platina) (BENTO, 2012).

2.6 CARACTERIZAÇÃO DO PCBM

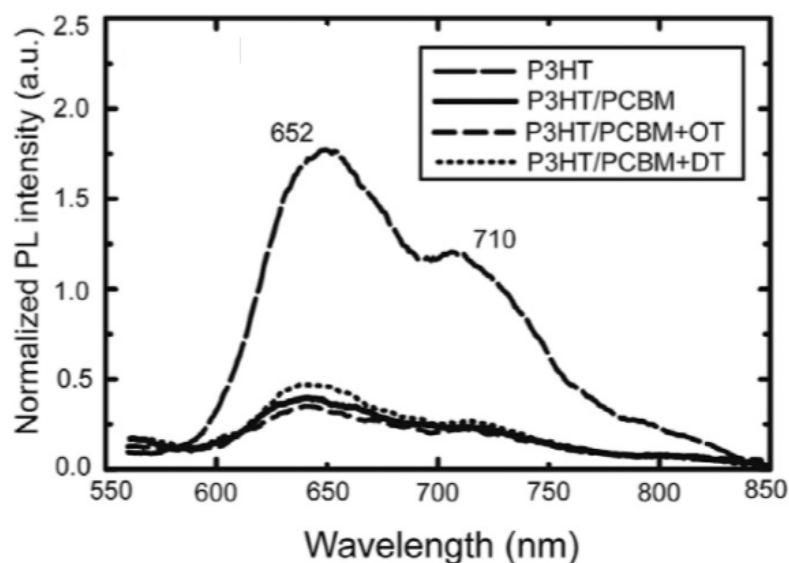
Dentre os materiais investigados em heterojunções, o fulerenos (C_{60}) e seus derivados são os mais empregados, sobretudo em dispositivos fotovoltaicos. Isso se deve às propriedades fotofísicas, fotoquímicas e de transferência de carga fotoinduzida nesses materiais. Tudo começou após a observação relatada em Sariftci *et al.* (1993), de que ocorria uma ultrarrápida transferência fotoinduzida de elétrons de polímeros *p*-conjugados para o C_{60} , e que essa transferência criava um estado de separação de cargas de longa duração. Após essa descoberta, programas intensivos de pesquisa em todo o mundo têm focado na síntese de derivados de C_{60} que possam ser usados como aceptores de elétrons em células orgânicas solares.

Para a primeira heterojunção *bulk* aplicada como célula solar (MEH-PPV/PCBM), o derivado do fulereno, o 1-(3-metoxicarbonil) propil-1-fenil-[6,6]metanofulereño (PCBM), foi o material escolhido. Ainda hoje, após vinte anos, o PCBM ainda continua sendo o material mais promissor e o mais utilizado. Um dos motivos que explicam seu amplo emprego é o fato de ser extremamente solúvel nos solventes usualmente empregados na confecção dos dispositivos como diclorometano, clorobenzeno e clorofórmio. Nessa seção, serão apresentadas algumas caracterizações espectroscópicas já realizadas para blendas de P3HT/PCBM. Essa blenda compõe a camada ativa da maioria das células solares estudadas (SANTOS *et al.*, 2010).

2.6.1 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL) da blenda de P3HT/PCBM

Em Ramani e Alam (2013) foi avaliada a influência de octano (C_8), OT, e dodecano (C_{12}), DT, nas blendas de P3OT/PCBM e P3HT/PCBM. Na Figura 27, são apresentados os espectros PL.

Figura 31 - Espectros de PL de P3HT, P3HT/PCBM, P3HT/PCBM-OT, P3HT/PCBM-DT.



Fonte: Ramani e Alam (2013).

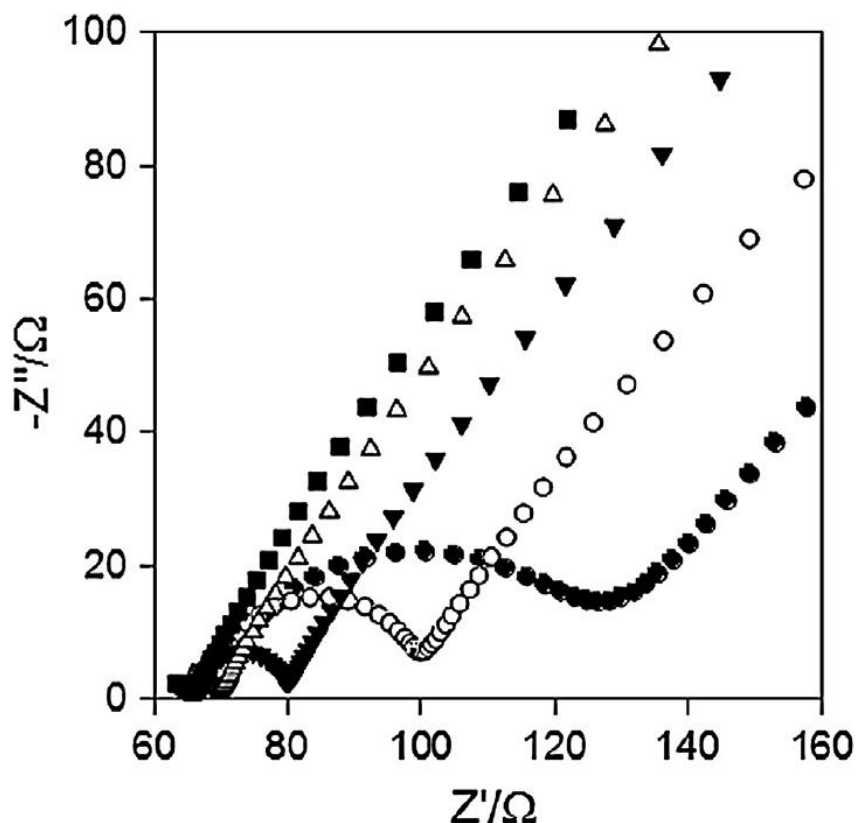
Na Figura 31, são observados máximos de emissão em 652 e 710 nm para o P3HT. Essas bandas se mantiverem nas blendas com PCBM, porém tiveram sua intensidade reduzida em mais de 85%. A redução no sinal foi devida à menor separação de fases e ao efeito de *quenching* (extinção) devido à adição do derivado de fulveno.

A pequena intensificação no sinal no material contendo dodecano, em comparação com as outras blendas, foi atribuída ao fato de que alguns *éxcitons*, gerados longe da interface P3AT/PCBM, recombinaram-se antes de alcançá-la.

2.6.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) da blenda de P3HT/PCBM

Em Marchesi e Pereira (2014) foram estudadas o efeito da velocidade da secagem da blenda P3HT/PBM depositado sobre ITO (óxido estanho dopado com Índio). Na Figura 32, são apresentados os diagramas de Nyquist para os eletrodos de P3HT/PCBM depositados sobre ITO em função do potencial.

Figura 32 - Diagramas de Nyquist dos eletrodos P3HT/PCBM obtidos em solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ em (●) + 0,6 V; (○) + 0,7 V; (▼) + 0,8 V; (△) + 0,9 V; (■) + 1,0 V.



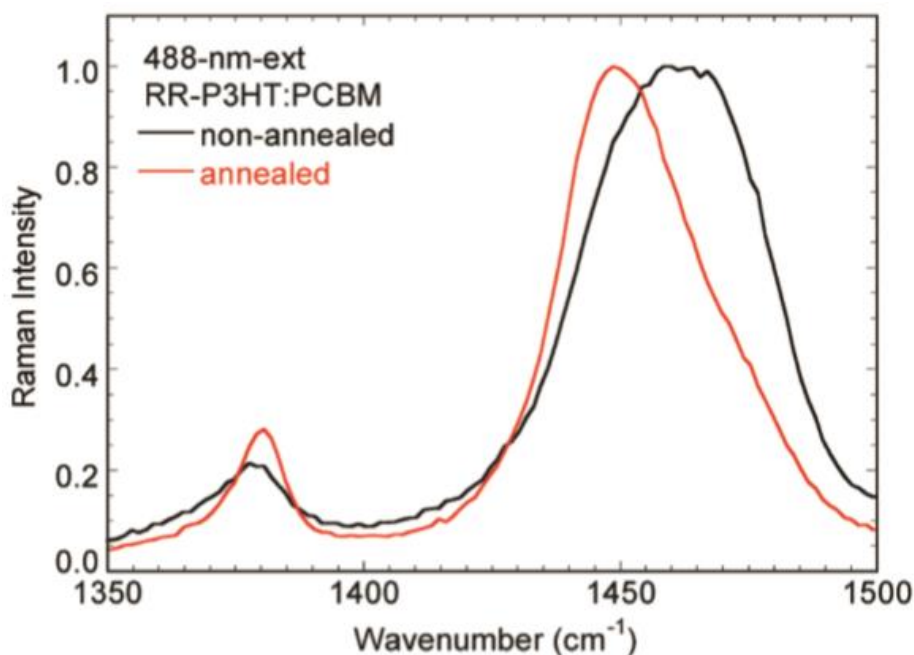
Fonte: Marchesi e Pereira (2014).

Na Figura 32, pode ser observado que, ao se aplicar potenciais “mais positivos”, houve uma redução nos diâmetros dos semicírculos, ou seja, uma redução na R_{TC} . Essa redução está associada a maior eficiência do transporte de cargas na interface polímero/solução em função do aumento do potencial. Nestes mesmos espectros também foram verificados, em baixas frequências, um aumento do comportamento capacitivo.

2.6.3 Espectroscopia Raman da blenda de P3HT/PCBM

Na Figura 33, são apresentados os espectros Raman ($\lambda = 488 \text{ nm}$) da blenda P3HT/PCBM, na região entre $1350\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$, obtido do trabalho Tsoi *et al.* (2011). No trabalho, foi estudado o efeito do tratamento térmico na blenda de P3HT/PCBM, no estiramento simétrico C=C do anel tiofênio ($\sim 1445 \text{ cm}^{-1}$) e no estiramento C-C entre anéis ($\sim 1381 \text{ cm}^{-1}$).

Figura 33 - Espectros Raman do filme de P3HT:PCBM regioregular antes e após o tratamento térmico ($\lambda_{\text{ext}} = 488 \text{ nm}$).



Fonte: Tsoi *et al.* (2011).

Na Figura 33, pode ser observado que o tratamento térmico (espectro em vermelho) gerou uma intensificação no sinal ao relativo estiramento C-C entre anéis ($\sim 1381 \text{ cm}^{-1}$) e um deslocamento do modo C=C do anel tiofênio ($\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$) para menores números de onda. Esse efeito foi atribuído a um maior ordenamento nas fases (cristalinidade) da blenda em função do aquecimento das amostras. No trabalho, ainda foi encontrado um deslocamento nos máximos das bandas em função dos diferentes comprimentos de onda de excitação do LASER.

2.6.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) de P3HT/PCBM

A absorção de fótons pela matéria, seja ela sólida, líquida ou gasosa, permite que elétrons possam ser arrancados das moléculas ou átomos. Esse fenômeno é a base do efeito fotoelétrico, que apesar de já ser conhecido por Hertz em 1887, apenas em 1905 Albert Einstein pôde explicá-lo. A energia de um fóton, para todos os tipos de radiação eletromagnética, é dada pela relação de Einstein (SILVA, 2014):

$$E = h\nu \quad (2.11)$$

Onde h é a constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$) e ν é a frequência em Hertz (Hz) da radiação. Quando falamos de espectroscopia de fotoelétrons, referimo-nos à análise da energia cinética dos

elétrons arrancados da matéria devido à absorção dos fótons (fotoabsorção) (SILVA, 2014).

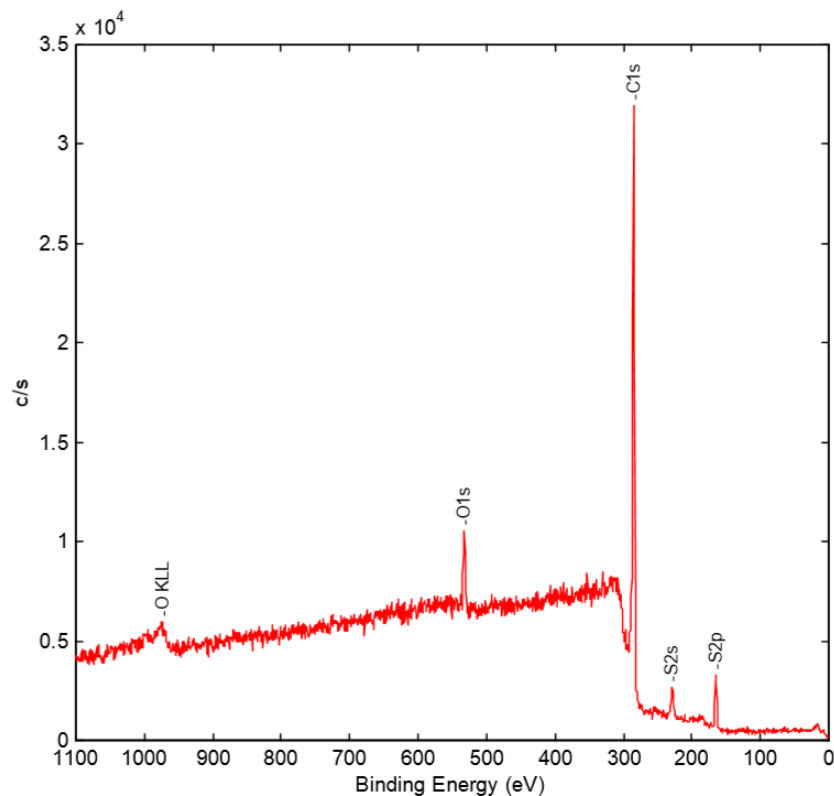
Espectroscopia de fotoelétrons ou espectroscopia de fotoemissão – Photo Electron Spectroscopy (PES) – usa fontes monocromáticas de radiação (raios-X no caso do XPS), isto é, fótons com uma única energia. Com isso, podemos encontrar a energia de ligação do fotoelétron arrancado, se sua energia cinética for conhecida, a partir da expressão (SILVA, 2014):

$$E_c = h\nu - E_b \quad (2.12)$$

A relação supõe que toda a energia cinética do fotoelétron ejetado, E_c , é igual à diferença entre a energia do fóton absorvido, $h\nu$, e a energia de ligação do elétron naquele sistema (*binding energy*), E_b . Com essa relação, podemos encontrar e mapear os estados eletrônicos de um dado sistema atômico ou molecular (SILVA, 2014).

Em Chen *et al.* (2010), foi obtido o espectro de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) para a blenda de P3HT/PCBM.

Figura 34 - Espectro XPS da blenda P3HT/PCBM após aquecer o material por 30 minutos a 150°C.



Fonte: Chen *et al.* (2010).

Na Figura 34, podem ser observados três picos característicos de P3AT's: C 1s, C 2s e C 2p, obtidos em 286, 228 e 164 eV. O sinal relacionado ao fulereno, C_{60} , esperado em ~ 285 eV

(pristina), somente pode ser observado a partir de um tratamento matemático (LOWNSBURY *et al.*, 2015).

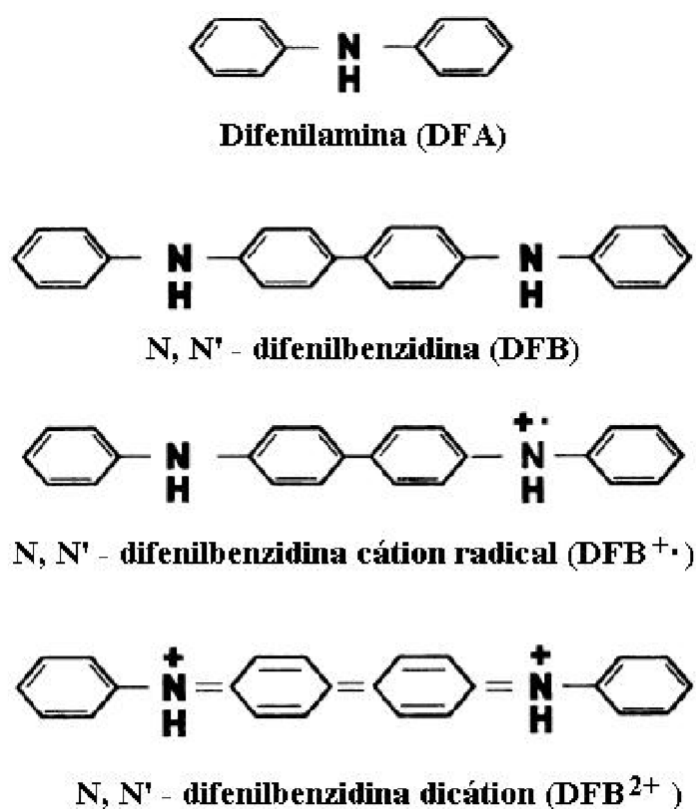
2.7 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E VIBRACIONAL DA POLI(DIFENILAMINA) (PDFA)

Um dos materiais investigados no presente trabalho, sintetizado em conjunto com P3HT, é a poli(difenilamina) (PDFA). Nessa seção será apresentada a voltametria cíclica, os espectros Raman e de reflectância para esse polímero.

2.7.1 Caracterização eletroquímica e vibracional da poli(difenilamina)

Os dados espectroscópicos de absorção UV-Vis e de Raman são relevantes para a compreensão da estabilidade das espécies *N,N'*-difenilbenzidina (DFB), bem como seu cátion radical (DFB^{+•}) e dicátion (DFB²⁺) (de SANTANA; TEMPERINI; RUBIM, 1993). Na Figura 35, são apresentadas as estruturas dessas espécies:

Figura 35 - Estrutura química da DFA, da DFB, do cátion e do dicátion da difenilbenzidina.

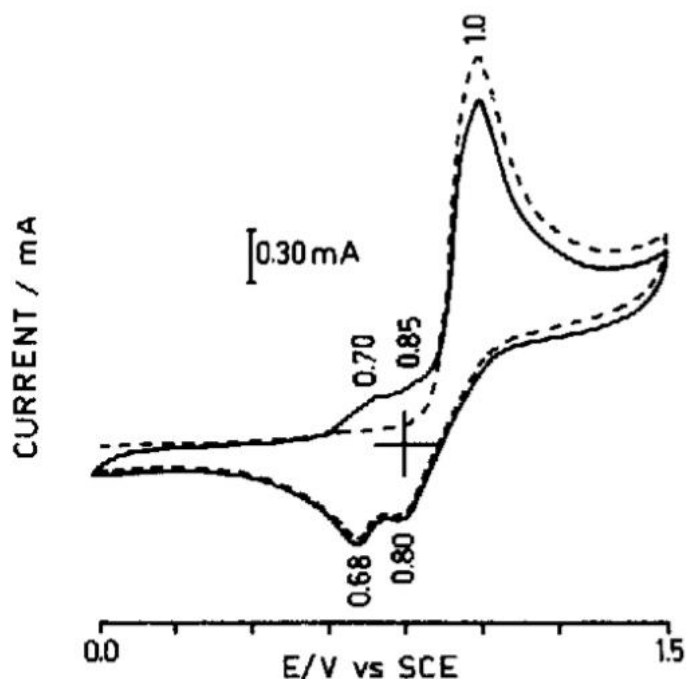


Fonte: Bento (2013)

2.7.2 Voltametria cíclica da PDFA

Em de Santana, Temperini, Rubim (1993), foi obtido o voltamograma cíclico do filme da PDFA (Figura 36) sintetizado eletroquimicamente em solução $1.10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ sobre eletrodo de platina (Pt).

Figura 36 - Voltamograma cíclico do filme de PDFA em $1.10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, registro do primeiro e do segundo ciclo. Velocidade de varredura = $1.10^{-1} \text{ V s}^{-1}$.



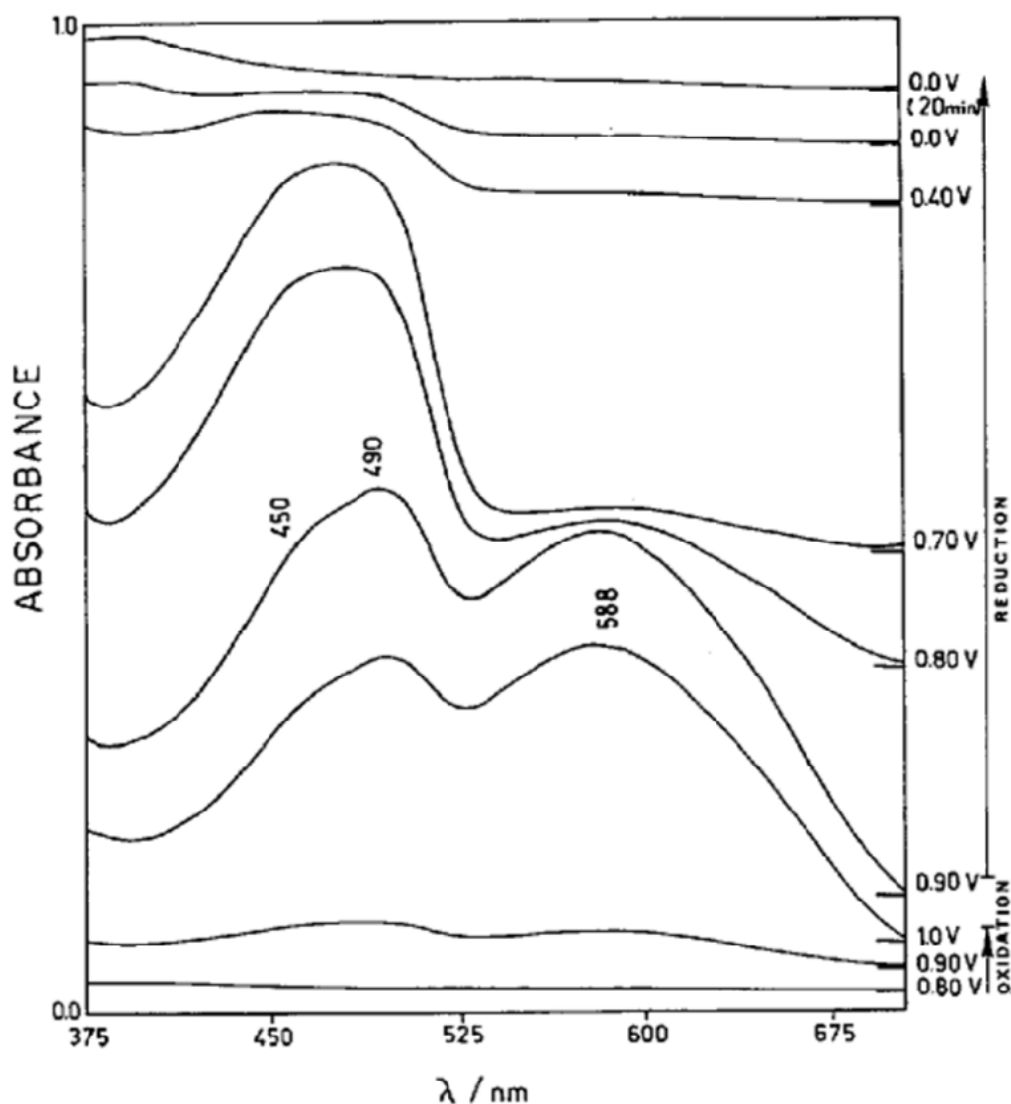
Fonte: de Santana, Temperini, Rubim (1993).

No voltamograma apresentado na Figura 36, pode ser observado que, na primeira varredura de potenciais (linha pontilhada), foram obtidos três picos de oxidação para o filme de PDFA, em + 0,70 V, + 0,85 V e + 1,0V, enquanto, na segunda varredura, foi observado apenas o último pico. Tanto na primeira quanto na segunda varredura, foram observados dois picos de redução, em + 0,68 V e + 0,80V.

2.7.3 Espectroscopia de absorção UV-Vis da PDFA obtido por reflectância

No trabalho de Santana, Temperini, Rubim (1993), também foram obtidos os espectros de absorção UV-Vis (Figura 37) *in situ* do filme de PDFA, sintetizado eletroquimicamente em solução $1.10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ sobre eletrodo de platina (Pt), em função do potencial aplicado (+ 0,8 – 0,0V).

Figura 37 - Espectro de absorção UV-Vis *in situ* do filme de PDFA em 1.10^{-1} mol L⁻¹ de Et₄NBF₄/ACN em diferentes potencias.



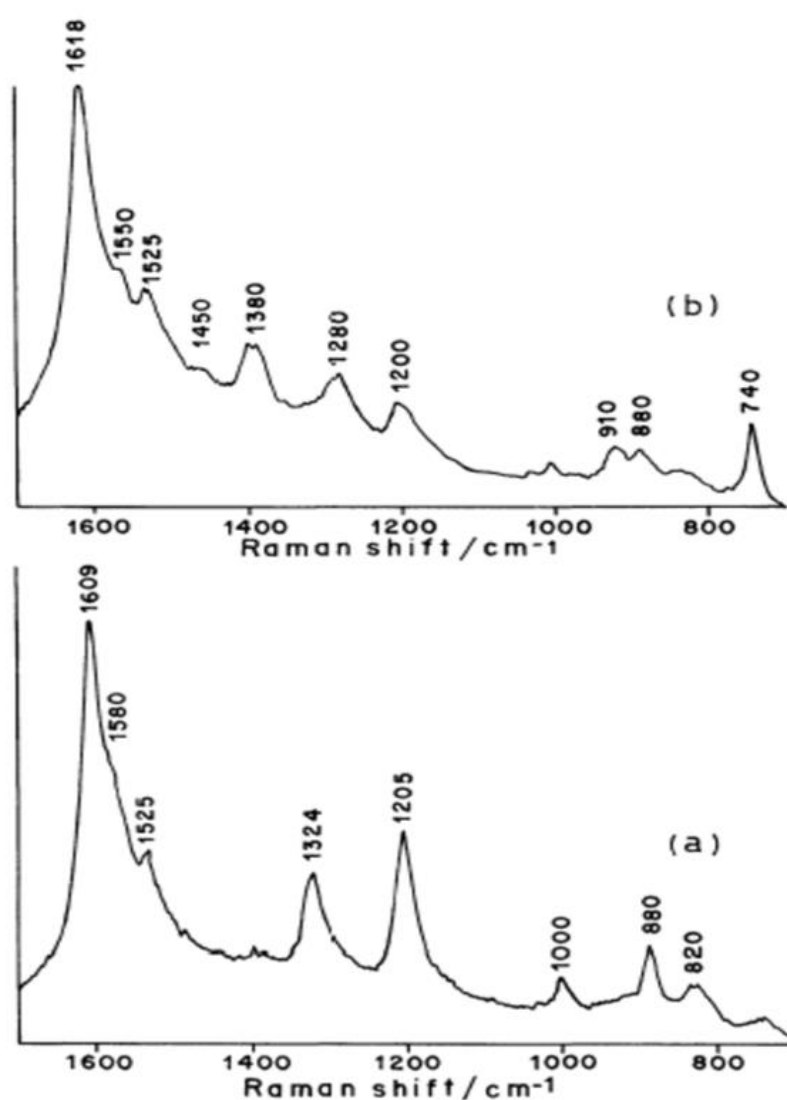
Fonte: de Santana, Temperini, Rubim (1993).

Na primeira varredura, em potenciais “mais positivos”, verificaram-se duas bandas centradas em 588 e 475 nm, atribuídas ao dicátion e cátion radical da difenilbenzidina, respectivamente. Ainda foram observadas estruturas pouco definidas em 450 e 490 nm. À medida que a varredura foi direcionada para o sentido negativo, a banda intensa em 588 nm reduziu drasticamente sua intensidade, enquanto a banda em 475 nm teve seu sinal reduzido apenas em potenciais inferiores a + 0,70V. O desaparecimento da banda centrada em 475 nm (cátion radical) ocorreu, apenas, após submeter o filme a um potencial de 0,0V por vinte minutos (de SANTANA; TEMPERINI; RUBIM, 1993).

2.7.4 Espectroscopia Raman da PDFA

Em de Santana, Matos, Temperini (1998), foram obtidos os espectros Raman dos filmes de PDFA sintetizados em solução $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ sobre eletrodo de platina (Pt) com aplicação de potenciais cíclicos entre 0,0 e +1,5V. Após a síntese, os filmes passaram por dois diferentes processos: (A) aplicação de um potencial de + 1,0 V por trinta minutos, Figura 38 (a) e (B) aplicação de um potencial de 0,0V por trinta minutos, Figura 38 (b).

Figura 38 - Espectro Raman *ex situ*: (a) filme polimérico A; (b) filme polimérico B. $\lambda_{\text{ext}} = 514,5 \text{ nm}$.



Fonte: de Santana, Matos, Temperini (1998).

As bandas encontradas nos espectros Raman apresentados na Figura 38 foram atribuídas às espécies DFB , DFB^+ ; DFB^{2+} , conforme a Tabela 4.

Tabela 4 - Atribuições das bandas encontradas no Raman dos filmes de PDFA.

<i>Atribuições</i>	<i>Deslocamento Raman / cm⁻¹</i>		
	DFB	DFB ⁺	DFB ²⁺
vC-C do anel	1610 (10)	1607 (10)	_____
vC-C do anel	1591 (ombro)	1582 (8,5)	1572 (10)
vC-N	1238 (1,0)	1538 (4,2)	1416 (7,0)
vC-C entre anéis	1285 (2,8)	1329 (5,6)	1362 (5,0)
βC-H	1200 (2,2)	1205 (5,3)	1218 (7,0)
βC-H	_____	_____	1204 (7,0)
βC-H	_____	_____	1177 (5,4)

Fonte: de Santana, Matos, Temperini (1998).

As bandas em 1380 e 1280 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento C-C entre anéis das estruturas difenilquinona e difenil, respectivamente, foram observadas exclusivamente no filme B. No espectro do filme A, Figura 38 (a), a banda em 1324 cm⁻¹ foi atribuída à espécie difenilsemiquinona. Dessa maneira, foi possível inferir que, no filme B (0,0V), há a predominância das estruturas difenilquinona e difenil, enquanto, no filme A (+ 1,0 V), predomina a estrutura da difenilsemiquinona (de SANTANA; MATOS; TEMPERINI, 1998).

3 OBJETIVO GERAL

Este trabalho visa definir, eletroquimicamente, as condições de síntese dos polímeros gerados em solvente aprótico (acetonitrila), sobre substrato condutor (platina) e caracterizá-los por diversas técnicas espectroscópicas.

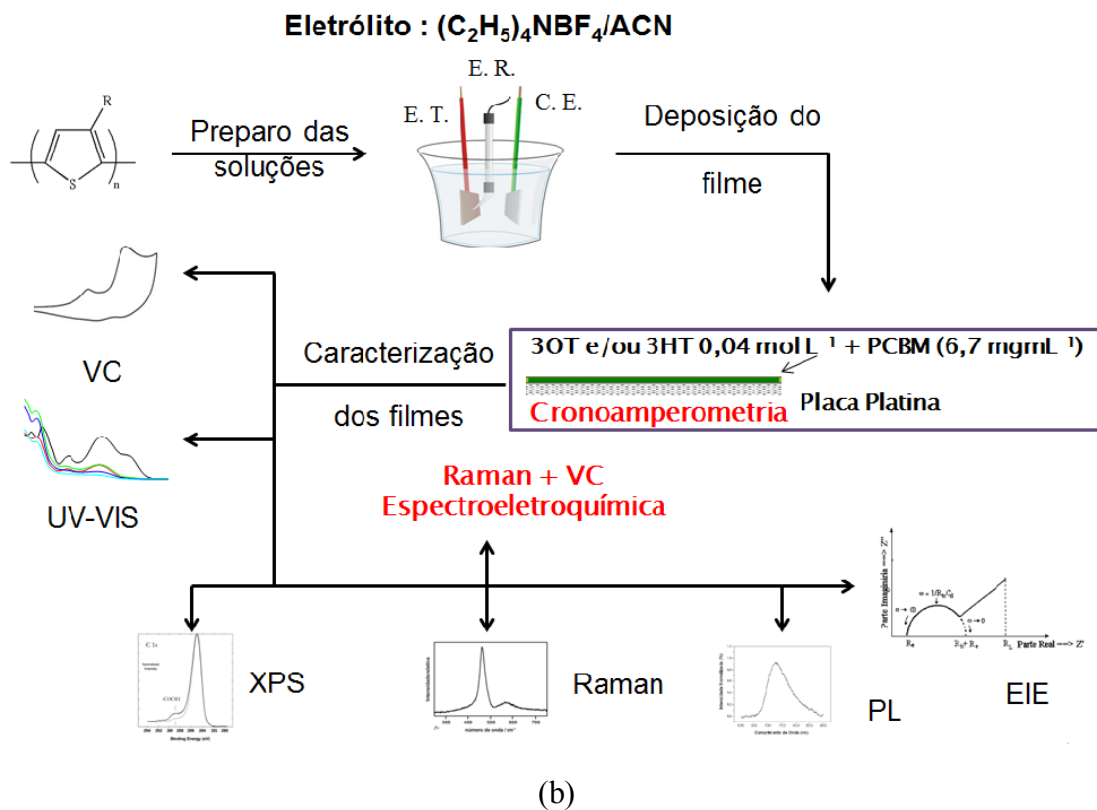
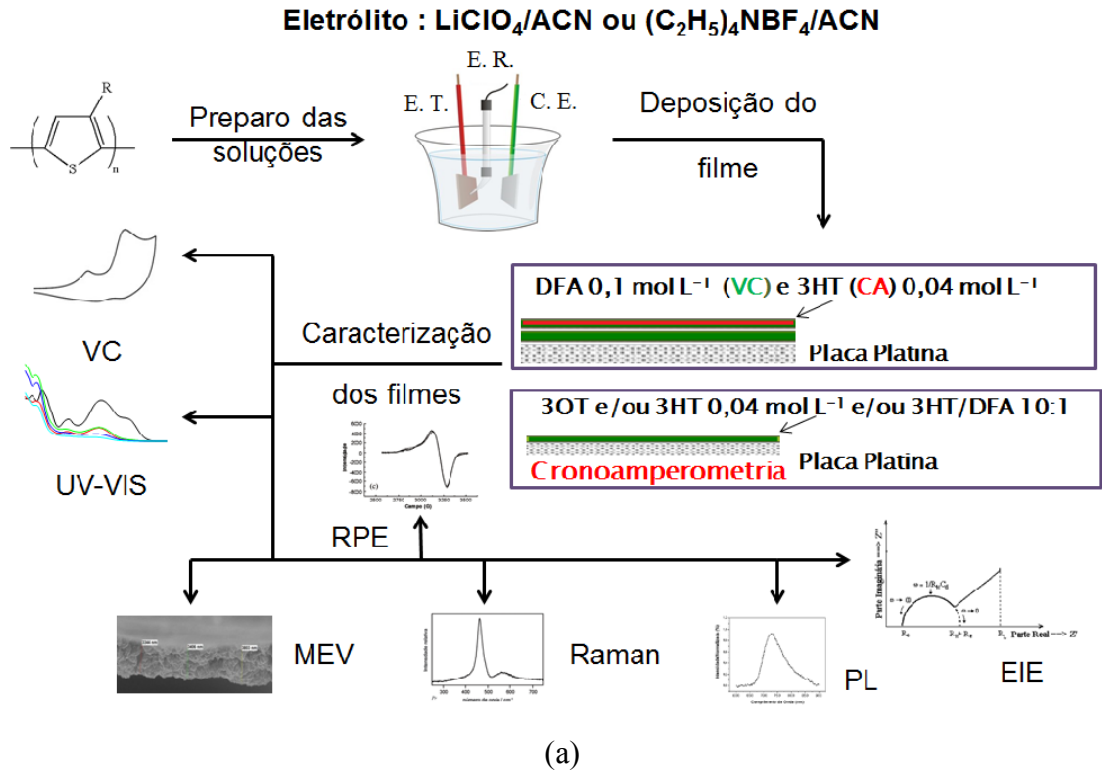
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar os filmes obtidos a partir dos monômeros de 3-hexiltiofeno (3HT), difenilamina (DFA) e 3-octiltiofeno (3-OT);
- ✓ Caracterização a influência do eletrólito suporte ($\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ e $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$) nas propriedades dos filmes de CP3(HT-OT);
- ✓ Estudar a influência nas propriedades dos filmes de P3HT e CP3(HT-OT) com a introdução de um semicondutor do tipo n (PCBM);

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 METODOLOGIA EMPREGADA

Figura 39 - Fluxogramas dos experimentos realizados no trabalho. E.T. = eletrodo de trabalho; E. R. = eletrodo de referência e C. E. = contra eletrodo.



Fonte: próprio autor.

Na Figura 39, observa-se o fluxograma dos experimentos realizados no presente trabalho. Após as soluções dos monômeros serem devidamente preparadas, foram realizadas as sínteses eletroquímicas dos filmes sobre o eletrodo de trabalho (platina), salvo o PCBM que foi adquirido e depositado como fornecido pela Sigma Aldrich (exceto pelo fato que foi diluído em clorofórmio). Na Figura 39 (a), é apresentado o fluxograma dos experimentos realizados para o homopolímero de P3HT e das blendas poliméricas CP3(HT-OT), P(DFA-co-3HT) e P3HT/PDFA, enquanto que na Figura 39 (b) é apresentada a metodologia utilizada nos experimentos envolvendo as blendas poliméricas P3HT/PCBM e CP3(HT-OT)/PCBM. Os detalhes da síntese dos filmes e das blendas poliméricas encontram-se na seção 4.3.2. Após os depósitos, os filmes e blendas foram analisados por diversas técnicas eletroquímicas e espectroscópicas, conforme indicado nos fluxogramas.

4.2 REAGENTES

- ✓ Monômero: 3-hexiltiofeno ($C_{10}H_{16}S$), Sigma Aldrich (99%);
- ✓ Monômero: 3-octiltiofeno ($C_{12}H_{20}S$), Sigma Aldrich (99%);
- ✓ Difetilamina ($(C_6H_5)_2NH$), Allkimia Ltda;
- ✓ Éter de petróleo, Labsynth Ltda (99,8%);
- ✓ PCBM, 1-[3-(metoxycarbonil)propil]-1-fenil-[6,6]metanofulereno, ($C_{72}H_{14}O_2$), Sigma Aldrich (99,9%);
- ✓ Clorofórmio ($CHCl_3$), Synth (99,9%);
- ✓ Eletrólitos suporte: perclorato de lítio ($LiClO_4$) (99%) e tetrafluoroborato de tetraetilamônio ($(C_2H_5)_4NBF_4$ ou Et_4NBF_4), Acros Organics;
- ✓ Acetonitrila (CH_3CN ou ACN), JT Baker com pureza de 99,5%, grau HPLC;
- ✓ Hidróxido de amônio (NH_4OH), VETEC (30%).

4.2.1 Recristalização da difetilamina (DFA)

Para a purificação da DFA, a mesma foi recristalizada por meio da adição de 10 mL de éter de petróleo em um béquer de 25 mL sobre agitador mecânico com barra magnética, modelo MQAMA-302 (Microquímica), por 15 minutos a $30^\circ C$ (BENTO, 2013).

Em seguida, foram adicionados pequenos cristais de DFA sólida ao éter de petróleo. Após completamente homogeneizada, a DFA permaneceu a temperatura ambiente por mais 15 minutos até o surgimento de novos cristais; a solução foi filtrada em papel filtro, separando a

DFA sólida purificada do éter de petróleo. Esse processo foi repetido três vezes até a obtenção de DFA com coloração branca intensa (BENTO, 2013).

4.3 SÍNTESE ELETROQUÍMICA

4.3.1 Obtenção dos filmes e blendas poliméricas

Nas sínteses eletroquímicas foi utilizada cela eletroquímica padrão com três eletrodos (Figura 39), conforme descrito por Maia *et al.* (2013). Foram utilizadas duas placas de platina (Pt) como eletrodo de trabalho e como contra eletrodo. A área do eletrodo de trabalho recoberta com o filme foi mantida constante ($3,0 \text{ cm}^2$), conforme as condições de síntese descritas em Louarn *et al.* (1992). Todos os potenciais foram determinados, utilizando um eletrodo de referência $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$ inserido em um capilar de Luggin-Haber. Como eletrólito de suporte foi utilizada uma solução $1.10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 ou Et_4NBF_4 , em acetonitrila (ACN). Os filmes poliméricos sintetizados na superfície do eletrodo de trabalho foram obtidos após a remoção dos mesmos da cela reacional, denominado como preparado. Os filmes denominados como desdopados foram obtidos submetendo-os a uma solução básica concentrada (hidróxido de amônio) (BENTO, 2013).

Na Tabela 5, estão descritas as condições experimentais para as sínteses dos homopolímeros e das blendas poliméricas com PDFA (polidifenilamina). Os homopolímeros de PDFA e P3HT (poli(3-hexiltiofeno)) foram sintetizados eletroquimicamente por voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria (CA), respectivamente. A blenda denominada poli(difenilamina-co-3-hexiltiofeno), P(DFA-co-3HT), foi sintetizada em “camadas”, seguindo o mesmo procedimento de deposição eletroquímica descrito acima. A blenda denominada de (PDFA/P3HT), foi sintetizada por CA a partir de uma solução de 3-HT/DFA (na proporção de 1:10). Todos os filmes foram sintetizados a $18 \text{ }^\circ\text{C}$ em solução $1.10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ e, após as caracterizações, foram reduzidos quimicamente (desprotonados) em solução concentrada de $\text{NH}_4\text{OH}_{(l)}$ durante 60 s e lavados em água destilada para completa remoção do eletrólito.

Tabela 5 - Condições experimentais da síntese dos homopolímeros (P3HT e PDFA) e blendas poliméricas com PDFA (polidifenilamina).

HOMOPOLÍMEROS E BLENDA POLIMÉRICAS	CONCENTRAÇÃO (mol L ⁻¹)		CRONOAMPE- ROMETRIA	VOLTAMETRIA CÍCLICA
	DFA	3-HT		
	PDFA	1.10 ⁻¹		
P3HT		4.10 ⁻²	+ 1,70 V – 240 s	
P(DFA-co-3HT)	1.10 ⁻¹	4.10 ⁻²	+ 1,70 V – 240 s	0,60-1,20-0,50- 0,60V / 20 Ciclos
Blenda (P3HT/PDFA)	1.10 ⁻²	1.10 ⁻¹	+ 1,75 V – 240 s	

Fonte: próprio autor.

Na Tabela 6, estão descritas as condições das sínteses a 18°C dos filmes de P3HT e P3OT (poli(3-octiltiofeno)) nos dois eletrólitos estudados (LiClO₄/ACN e Et₄NBF₄/ACN). Nela também estão descritos os detalhes da síntese do material obtido por CA, da mistura da solução de 1:1 dos monômeros 3-HT e 3-OT, denominado CP3(HT-OT). Depois de gerados, os filmes foram imersos em solução de ACN (acetonitrila) para remoção do excesso de espécies de baixo peso molecular e do eletrólito.

Tabela 6 - Condições experimentais das sínteses eletroquímica dos filmes.

Eletrólito	Filmes	Concentração (mol L ⁻¹)		Tempo (s)	E (V vs. Ag/AgCl)	j (A cm ⁻²)
		3-HT	3-OT			
LiClO ₄	P3HT	4.10 ⁻²	-----	240	+ 1,75	4,07.10 ⁻⁵
	P3OT	-----	4.10 ⁻²	240	+ 1,75	8,42.10 ⁻⁶
	CP3(HT-OT)	4.10 ⁻²	4.10 ⁻²	240	+ 1,75	4,37.10 ⁻⁷
Et ₄ NBF ₄	P3HT	4.10 ⁻²	-----	240	+ 1,75	6,93.10 ⁻⁵
	P3OT	-----	4.10 ⁻²	240	+ 1,75	4,26.10 ⁻⁵
	CP3(HT-OT)	4.10 ⁻²	4.10 ⁻²	60	+ 1,80	6,67.10 ⁻⁵

Fonte: próprio autor.

As blendas denominadas por P3HT/PCBM e CP3(HT-OT)/PCBM foram sintetizadas nas mesmas condições descritas para os filmes de P3HT e CP3(HT-OT) obtidos em solução 1.10⁻¹ mol L⁻¹ de Et₄NBF₄/ACN, conforme descrito na Tabela 6, exceto pelo fato que, após a síntese eletroquímica, foi depositado, sob esses filmes, 50 µL de uma solução de 6,7 mg mL⁻¹ de PCBM em clorofórmio.

4.3.2 Nomenclatura dos filmes

Após todas as sínteses eletroquímicas, os filmes foram imersos em solução concentrada de acetonitrila para a remoção de espécies de baixo peso molecular. Os filmes assim obtidos foram designados “como preparados”.

Alguns filmes como preparados foram submetidos a potenciais anódicos, para estudos de Raman *in situ* (ver seção 4.5.2). Esses foram designados como “oxidados”.

Houve ainda filmes como preparados que foram imersos, por aproximadamente 1 minuto, em solução concentrada de NH_4OH , com intuito de reduzi-los (MAIA, 2015). Esses filmes foram designados como “desdopados”. A desdopagem química foi utilizada em detrimento da desdopagem eletroquímica, pois, em resultados prévios (MAIA *et al.*, 2013), as amostras desdopadas, utilizando o primeiro método, apresentaram maiores intensidades de fotoluminescência em relação ao segundo método citado.

4.4 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Para voltametria cíclica (VC) dos filmes, foram utilizadas, como eletrodo de trabalho e contra eletrodo, placas de platina (97%). A área do eletrodo de trabalho recoberto com o filme foi mantida constante em $1,5 \text{ cm}^2$, de acordo com as condições de síntese descritas em Maia *et al.* (2013). Todos os potenciais foram determinados com referência ao $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$ disposto em um capilar Luggin-Haber e solução $1.10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ do eletrólito suporte em acetonitrila. As curvas de corrente versus tempo e os voltamogramas cíclicos foram obtidos com equipamento potenciostato, modelo MQPG-01 da Microquímica, acoplado ao microcomputador.

4.4.1 Determinação dos parâmetros ópticos

Para a determinação dos parâmetros de afinidade eletrônica (A) e potencial de ionização (I), foram utilizadas as expressões 4.1 e 4.2 (NODARI *et al.*, 2010; BENTO, 2013):

$$I = (E'_{ox} + 4,4 \text{ V}) \text{ eV} \quad (4.1)$$

$$A = I - E_g \quad (4.2)$$

em que o potencial de inclinação, *onset* (E'_{ox}), é encontrado por meio dos voltamogramas cíclicos das amostras, conforme Figura 43 (seção 5.1.1). O valor 4,4 consiste no coeficiente de

correlação em relação ao eletrodo de referência, no caso $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$, para o nível do vácuo (NODARI *et al.*, 2010).

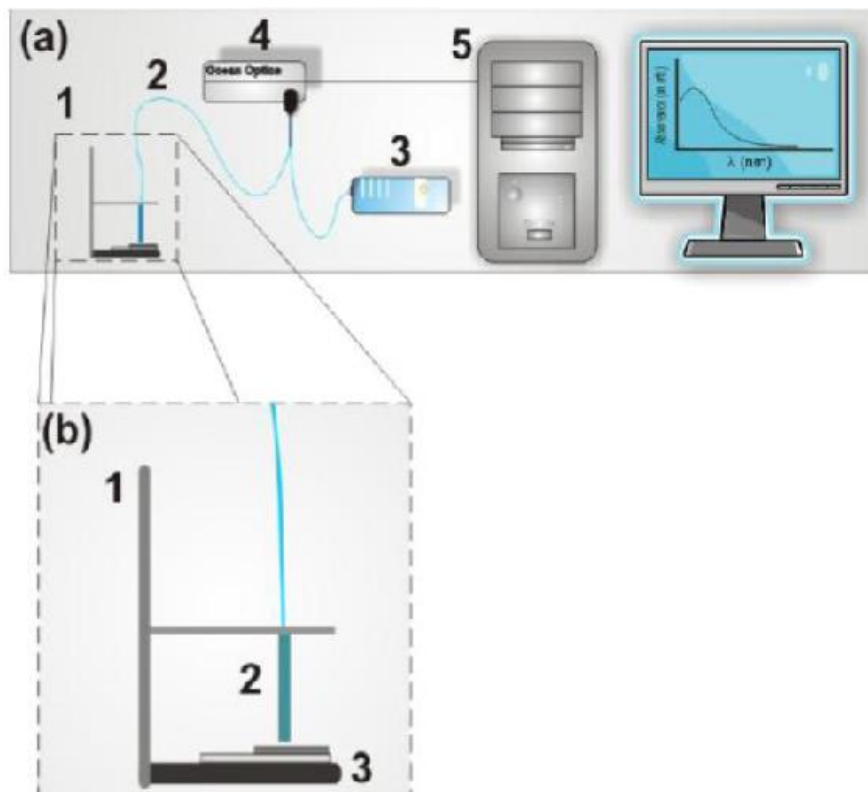
Os valores da energia *gap* (E_g) foram determinados utilizando os comprimentos de máximo de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) obtidos dos espectros de reflectância dos polímeros desdopados, conforme, por exemplo, Figura 44 (a) (seção 5.1.2) (CERVANTES *et al.*, 2012; NODARI *et al.* 2010, BENTO, 2013).

4.5 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA

4.5.1 Espectroscopia de Absorção UV-Vis obtido por reflectância

Os espectros de absorção UV-Vis dos filmes finos são obtidos em espectrofotômetro de fibra ótica da *Ocean Optics*, modelo S2000 (Figura 35), a partir da reflexão sobre a amostra de feixe de luz policromático de uma lâmpada de tungstênio (W), operando em uma faixa de 400 a 950 nm. O padrão de refletância WS-1 da *Ocean Optics* foi utilizado para calibração do equipamento (MAIA, 2015; dos REIS, 2009).

Figura 40 - Representação do Espectrômetro de Absorção UV-Vis: (a) 1 – Suporte, 2 – Fibra Óptica, 3 – Lâmpada de tungstênio (W), 4 – Placas de aquisição, 5 – Micro-computador; (b) 1 – Suporte, 2 – Fibra Óptica, 3 – Amostra sobre placa de platina (Pt).



Fonte: dos Reis (2009).

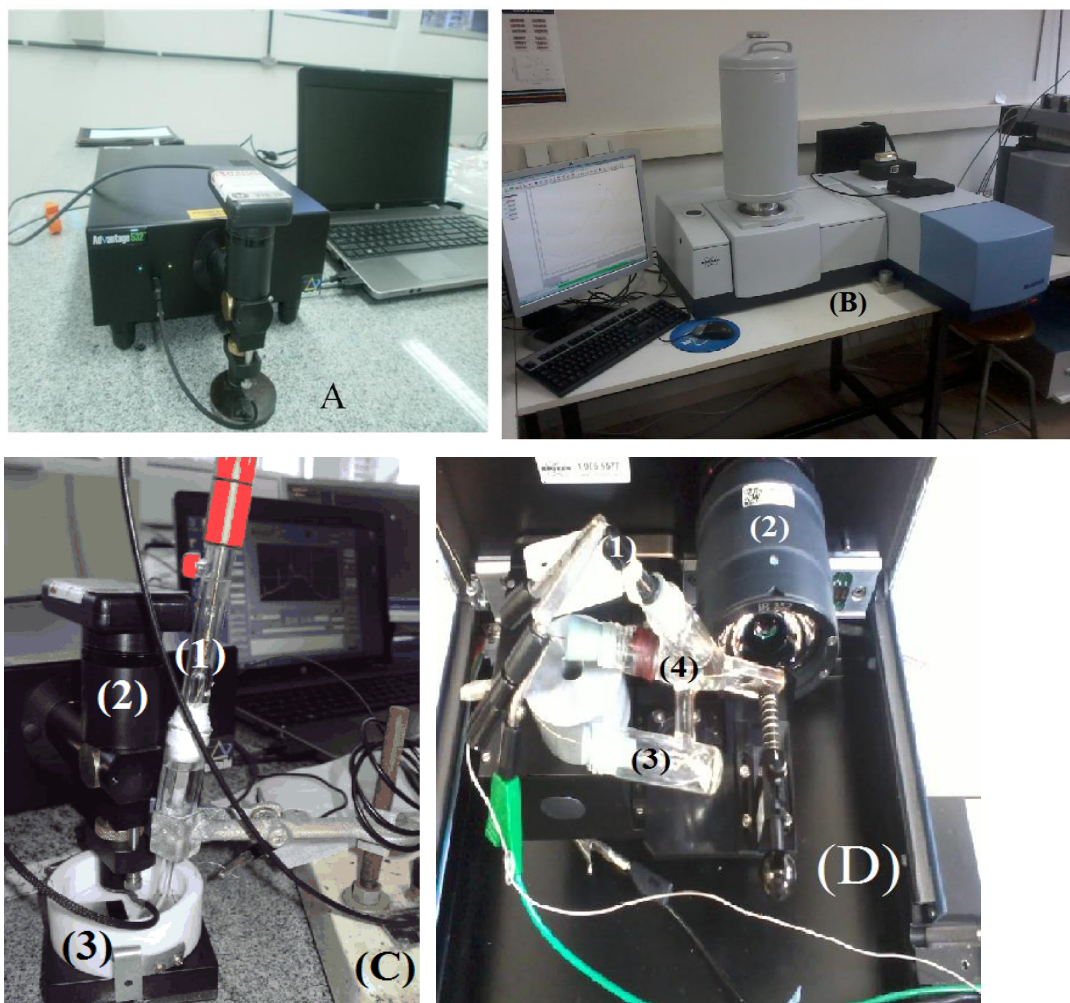
Na Figura 40 (a), é apresentado o arranjo experimental do espectrômetro de reflectância constituído de um suporte (1) onde a amostra é colocada para a aquisição dos espectros (detalhado na Figura 40 (b)). Nele, estão fixadas as extremidades de duas fibras ópticas (2). Uma das fibras ópticas direciona a luz de uma fonte de radiação eletromagnética (3) – lâmpada de tungstênio (W) – até a amostra, e a outra fibra óptica coleta a luz refletida e a envia para um espectrofotômetro que possui uma rede de difração e um dispositivo de carga acoplado, CCD (“*charge coupled device*”) (4) que envia o sinal elétrico para uma placa de aquisição ligada a um microcomputador (5) que analisará os dados capturados por ela.

A Figura 40 (b) apresenta um detalhamento do suporte (1) já mencionado. Nesse suporte, está contida a extremidade da fibra óptica utilizada na excitação e na aquisição da luz refletida (2) e (3) a amostra depositada sobre a placa de platina (Pt).

4.5.2 Espectroscopia Raman

Os espectros FT-Raman (Figura 41 (B)) foram obtidos por meio do espectrômetro Brunker RFS 100, com linha de excitação no infravermelho próximo (1064 nm), com potência de 50 mW e resolução de 1 cm^{-1} . Foram obtidos, também, espectros Raman excitados em 532 nm, utilizando um Espectrômetro Raman portátil Advantage532[®] da DeltaNu (Figura 41 (A)), com resolução de 8 cm^{-1} . O software NuSpec da DeltaNu foi utilizado para remover a fluorescência de fundo, usando recursos de linha de base.

Figura 41 - (A) Espectrômetro Raman portátil Advantage532[®] e (B) FT-Raman Brunker RFS 100 acoplados aos respectivos micro-computadores; (C) detalhe no aparato experimental para os experimentos *in situ* no Raman Portátil onde (1) eletrodo de referência ($\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$), (2) lente com câmera USB para auxiliar no ajuste do foco do LASER, (3) célula eletrolítica; (D) detalhe do aparato experimental para os experimentos *in situ* no FT-Raman: (1) eletrodo de referência ($\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$), (2) lente focalizadora do laser, (3) compartimento da célula onde se encontra o contra eletrodo (placa de Pt), (4) compartimento da célula onde se encontra o eletrodo de trabalho (placa de Pt com filme e/ou blenda polimérica depositado(a)).



Fonte: próprio autor.

Para os experimentos FT-Raman *in situ* e Raman 532 nm *in situ*, foi utilizado o aparato experimental demonstrado nas Figuras 41 (C) e (D), respectivamente. Esses experimentos foram realizados, acoplando aos espectrômetros um potenciostato/galvonostato, para submeter às amostras aos potenciais desejados. Na Figura 41 (C), observa-se o arranjo experimental para os experimentos *in situ* no Raman Portátil onde se constata o eletrodo de referência ($\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$) (1), a lente com câmera USB (2) para auxiliar no ajuste do foco do laser e a célula eletrolítica (3) contendo duas placas de platina (eletrodo de trabalho e contra eletrodo) imersas na solução de eletrólito suporte ($\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ ou $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$). Para os experimentos *in situ* no FT-Raman,

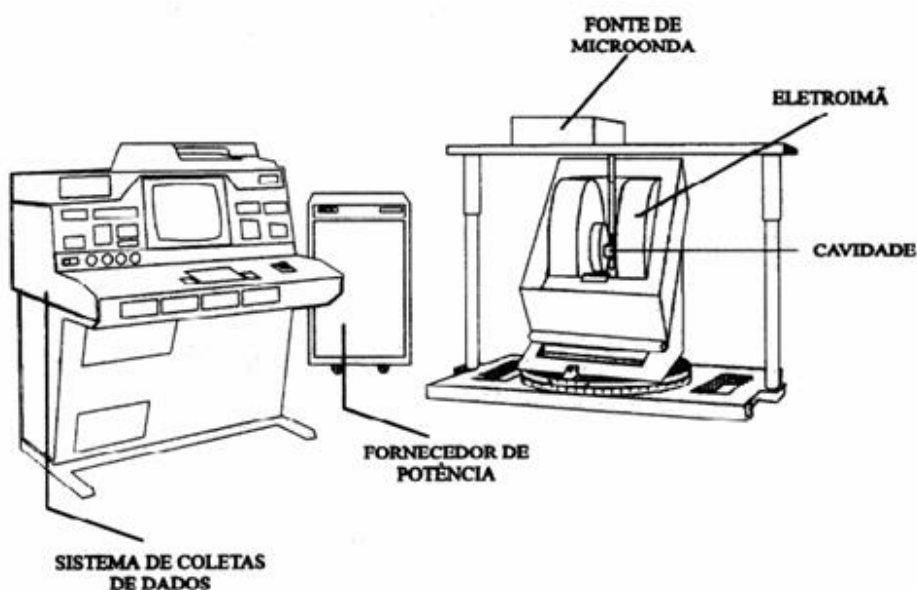
foi utilizado um aparato experimental semelhante, com pequenas alterações, em especial no formato da célula eletrolítica, para se adaptar às características do equipamento onde (1) é o eletrodo de referência ($\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$); (2), a lente focalizadora do laser; (3) e (4) são os “compartimentos” da célula onde se encontram o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho (placas de Pt) imersos no eletrólito de suporte ($\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$).

4.5.3 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Os experimentos de EPR (Ressonância Paramagnética Eletrônica) foram realizados à temperatura ambiente (298K) e à temperatura do nitrogênio líquido (77 K), sendo que as amostras foram introduzidas em capilares de quartzo (SiO_2) de $1.10^2 \mu\text{L}$, e esses, inseridos em tubos de quartzo de 4 mm de diâmetro interno. Para medidas realizadas à 77 K, os tubos de quartzo contendo as amostras, foram inseridos em um *dewar* contendo nitrogênio (N_2) líquido. Os espectros foram obtidos sob um campo centrado em 3450 Gauss, com velocidade de varredura a 50 Gauss, tempo constante de 3.10^{-2} s, potência de microondas a 40 mW e frequência de modulação de 5 GHz. Foi utilizado o padrão $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$, que apresenta fator espectroscópico $g = 1,9797$, previamente preparada com uma quantidade igual a $5,5. 10^{14}$ espécies paramagnéticas para a temperatura ambiente (RAMONI, 2000).

As análises por RPE em banda X (9,5 GHz) foram realizadas por meio de um espectrômetro da marca JOEL (JES-PE-3X), cujo sistema de aquisição está representado na Figura 42.

Figura 42 - Representação básica do Espectrômetro de EPR.



Fonte: Ramoni (2000).

O espectrômetro consiste, basicamente, de uma fonte de microondas, eletroímã, a cavidade (célula de absorção) onde são introduzidas as amostras e o sistema de coleta de dados. Na cavidade, foi inserido o tubo de quartzo contendo 1.10^{-2} g de P3HT, previamente raspado do eletrodo de platina, de tal maneira que o tubo ficasse situado entre as peças polares do eletroímã, onde a radiação de microondas é concentrada. A detecção do sinal EPR foi realizada através de um diodo semiconductor sensível às frequências do microondas, ligado a um sistema de coleta de dados. Esses são visualizados em um osciloscópio acoplado ao diodo ou em computador onde os dados podem ser adquiridos e tratados (BENTO, 2013; RAMONI, 2000).

4.5.3.1 O Cálculo do Fator Espectroscópico g

O fator espectroscópico g , que permite identificar o radical, é calculado em relação ao marcador de campo MgO:Mn^{2+} , o qual tem o g igual a 1,981 (THERÉZIO, 2009). Para o caso mais simples, a condição de ressonância de um elétron desemparelhado, onde a frequência de microonda incidente produz a Ressonância Paramagnética Eletrônica, é descrita por:

$$h\nu = g\beta H \quad (4.3)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência, g é o fator espectroscópico, β é o magnéton de Bohr e H é o campo magnético externo (de MELO, 2005). Porém, com o auxílio do marcador de campo, obtêm-se uma maior precisão do fator espectroscópico g . A ressonância da espécie paramagnética ocorre quando:

$$h\nu = g_1\beta H_1 \quad (4.4)$$

onde g_1 e H_1 referem-se ao fator g e ao campo magnético onde ocorre a ressonância do radical livre. Do mesmo modo, a ressonância paramagnética no MgO:Mn^{2+} ocorre quando:

$$h\nu = g_2\beta H_2 \quad (4.5)$$

onde g_2 e H_2 referem-se ao fator g e ao campo magnético onde ocorre a ressonância do sinal de EPR do MgO:Mn^{2+} . Como tanto o P3HT como o marcador estão sujeitos à mesma frequência de microondas, pode-se combinar as duas equações e, obtêm-se:

$$g_1\beta H_1 = g_2\beta H_2 \quad (4.6)$$

e, assim, pode-se isolar g_1 , o que resulta em:

$$g_1 = g_2 \frac{H_2}{H_1}. \quad (4.7)$$

Para aumentar a precisão no cálculo de g_1 , podemos minimizar o erro utilizando o ΔH que é a diferença entre H_2 e H_1 , exemplificado na Figura 38. Portanto, ΔH vale:

$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad (4.8)$$

Assim, isolando H_2 na Equação (4.6) e substituindo na Equação (4.5), obtém-se:

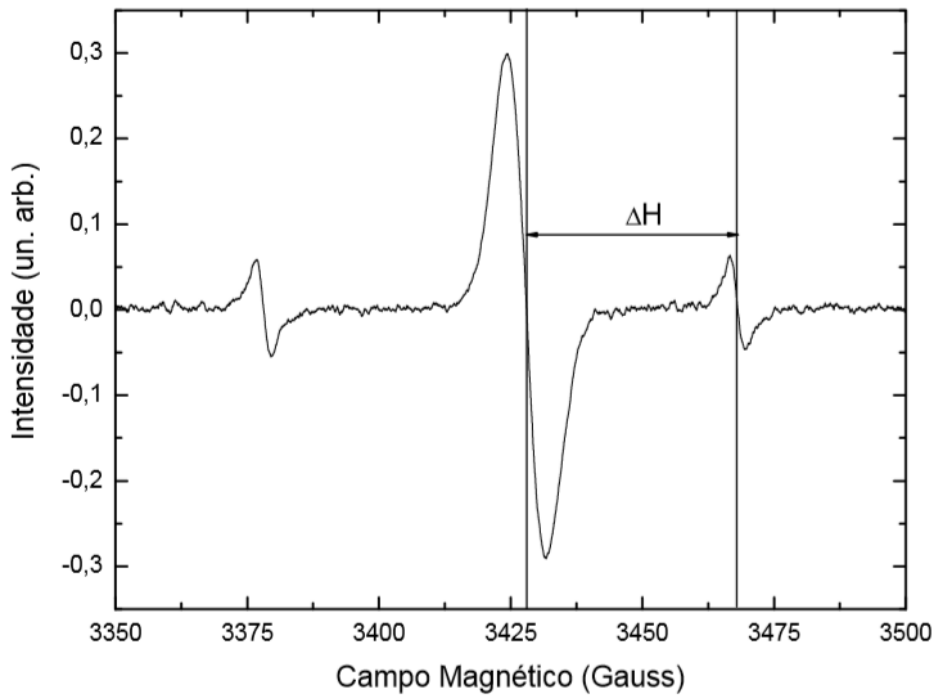
$$g_1 = g_2 \left(\frac{H_1 + \Delta H}{H_1} \right), \quad (4.9)$$

isso resulta na expressão:

$$g_1 = g_2 \left(1 + \frac{\Delta H}{H_1} \right). \quad (4.10)$$

Então, através da Equação (4.8) é possível obter o fator espectroscópico g do radical livre (THERÉZIO, 2009).

Figura 43 - Espectro de EPR do P3OT dopado preparado com LiClO_4 . O espectro apresenta a terceira e quarta linha do marcador MgO:Mn^{2+} (linhas de extremidades) e linha referente ao radical livre no centro. Também mostra ΔH que é a diferença de campo entre a quarta linha do marcador e a linha referente ao radical livre.

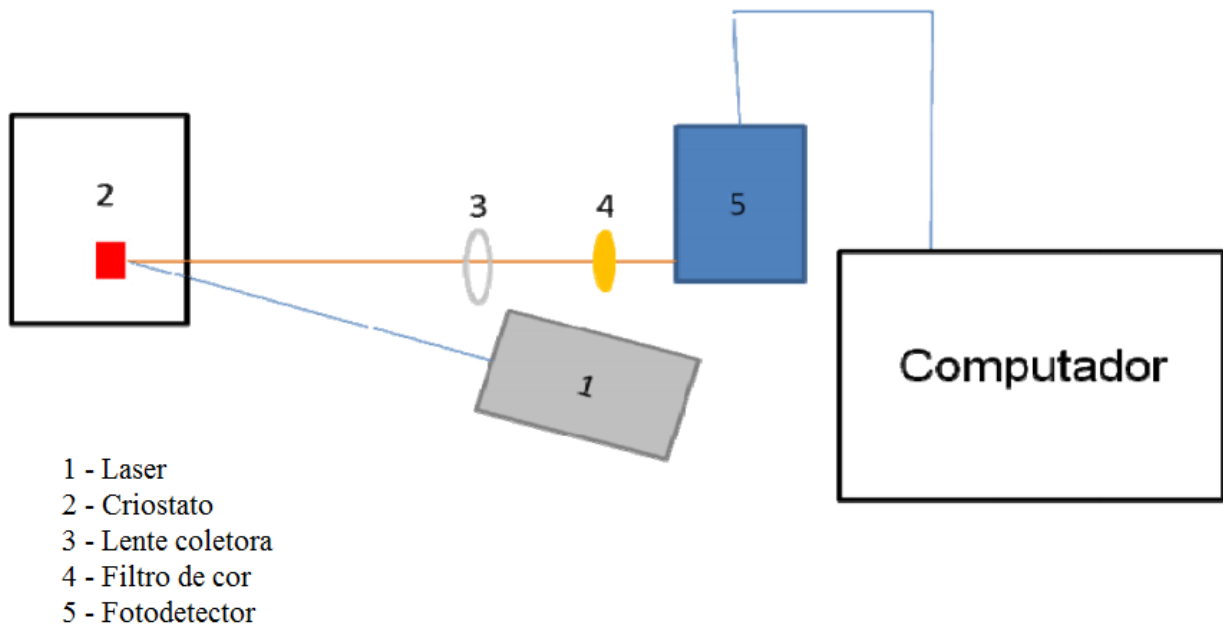


Fonte: Therézio (2009).

4.5.4 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

As medidas de fotoluminescência (PL) foram realizadas em criostato de ciclo fechado de hélio (2), permitindo um intervalo de temperatura de 15 à 300K. O Laser (1) utilizado foi de 405 nm com potência 15 mW, marca LASER LINE modelo FDA LASER Power supply. Para coletar a emissão da amostra, foi utilizada uma lente (3) de 5,5 cm, filtro de cor (4) (modelo GG435 da SCHOTT). O sistema de detecção foi através de um fotodetector (5) (um miniespectrômetro USB4000 da Ocean Optics) (FERNANDES, 2014). O arranjo experimental utilizado para a obtenção dos espectros encontra-se na Figura 44.

Figura 44 - Arranjo experimental utilizado nos experimentos de fotoluminescência (PL).



Fonte: Fernandes (2014).

4.5.5 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

Os espectros de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foram obtidos à temperatura ambiente utilizando o espectrômetro Kratos Analytical (Figura 45), sendo utilizada a radiação $K\alpha$ do Al (1486,6 eV) como fonte de excitação. Os filmes foram diretamente inseridos no compartimento de amostras do espectrômetro (encontrado dentro da região de coloração avermelhada, conforme demonstro na Figura 45), deixados neste local por uma noite, sob ultravácuo ($< 10^{-7}$ Pa). Os espectros alta resolução foram adquiridos com energia de passagem do analisador de 1 eV, sendo que aqueles com menor resolução foram obtidos com 10 eV (CERVANTES *et al.*, 2015).

Figura 45 - Imagem do espectrômetro XPS (Kratos Analytical).



Fonte: Silva (2014).

Os dados foram analisados pelo software CasaXPS. A linha de base dos espectros foi considerada do tipo Shirley e as deconvoluções foram obtidas a partir de uma mistura das funções Gaussianas-Lorentzianas. A respeito da calibração do espectrômetro, o pico C 1s de hidrocarbonetos foi fixado em 284,8 eV. Não foi utilizada nenhuma limpeza prévia da superfície dos filmes, como bombardeamento de argônio (Ar), para evitar alterações nas composições químicas dos filmes (CERVANTES *et al.*, 2015).

4.5.6 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os diagramas de impedância eletroquímica foram obtidos, utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302 N (Figura 46) com módulo de impedância FRAM32, variando a frequência de $1 \cdot 10^5$ Hz a $1 \cdot 10^{-2}$ Hz, acoplado a um microcomputador com sistema de aquisição e tratamento de dados (software NOVA 1.8) (MAIA, 2015).

Figura 46 - Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT 302 N com módulo de impedância FRAM 32.



Fonte: Maia (2015).

Na Tabela 7, são apresentados os valores dos potenciais anódicos (E'_{ox}), a faixa de variações dos potenciais (ΔE) e os potenciais de sobretensão (η) de cada sistema, obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos dos filmes. Para as análises dos filmes pela técnica espectroscopia de impedância eletrônica (EIE), os filmes foram obtidos em fio de platina, com área de $1,9 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2$, conforme descrito em Cervantes *et al.* (2014).

Tabela 7 - Valores dos potenciais de inclinação dos picos de oxidação (E'_{ox}), potenciais investigados (E), potenciais onde foi obtido menor valor de R_{TC} (η) de cada sistema determinados por VC's dos filmes, região linear dos voltamogramas (ΔE). Obs: Todos os potenciais descritos na Tabela 7 são positivos.

Eletrólito	Filmes	E'_{ox} (V vs. Ag(s)/AgCl(s))	ΔE (V vs. Ag(s)/AgCl(s))	E (V vs. Ag(s)/AgCl(s))	η (V vs. Ag(s)/AgCl(s))
LiClO_4	P3HT	0,65	0,68 - 0,83	0,57: 0,66: 0,75: 0,95: 1,10	$0,75 \pm 0,10$
	P3OT	0,72	0,83 - 1,13	0,31: 0,84: 1,02: 1,40: 1,58	$0,84 \pm 0,10$
	CP3(HT-OT)	0,53	0,58 - 0,83	0,36: 0,56: 0,68: 0,78: 0,82	$0,82 \pm 0,10$
Et_4NBF_4	P3HT	0,85	0,89 - 1,22	1,00: 1,04: 1,14: 1,35	$1,14 \pm 0,10$
	P3OT	0,91	1,05 - 1,36	0,90: 1,00: 1,05: 1,15: 1,20: 1,25	$1,20 \pm 0,10$
	CP3(HT-OT)	0,84	0,84 - 1,10	0,85: 0,90: 0,92: 0,95: 1,00: 1,05	$0,85 \pm 0,10$
	P3HT/PCBM	0,81	0,86 - 1,18	0,90: 0,95: 1,00: 1,10: 1,10: 1,20	$1,00 \pm 0,10$
	CP3(HT-OT)/PCBM	0,85	0,92 - 1,32	1,10: 1,20: 1,25: 1,30	$1,20 \pm 0,10$

Fonte: próprio autor.

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para as análises de MEV, os filmes foram depositados eletroquimicamente a 18 °C em $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4/\text{ACN}$ ou $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ mol L}^{-1} (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ sobre óxido de estanho dopado com índio (ITO), conforme método utilizado por de Santana *et al.* (2013). As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico da PHILIPS modelo Quanta 200 (FEI), tensão de 25 keV, distância do feixe até a amostra de 7,9-8,1 mm, escala de imagem de 2,0-50,0 μm em ampliações de 6000 vezes.

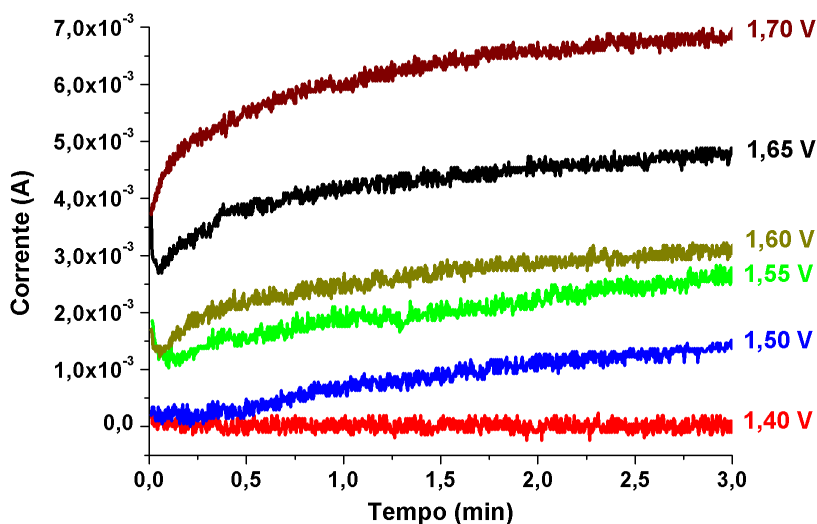
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE ELETROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DO P3HT

5.1.1 Síntese eletroquímica do P3HT

Na Figura 47, encontra-se o cronoamperograma da síntese eletroquímica do homopolímero poli(3-hexiltiofeno), P3HT, a 18°C, nos diferentes potenciais aplicados. Previamente, por voltametria cíclica (VC), foi determinada esta “faixa de potencial” onde se espera que o processo de polimerização do P3HT ocorra.

Figura 47 - Cronoamperograma do P3HT 4.10^{-2} mol L⁻¹ em eletrodo de Pt em 1.10^{-1} mol L⁻¹ LiClO₄/ACN nos potenciais fixados de + 1,40 a + 1,70 V.



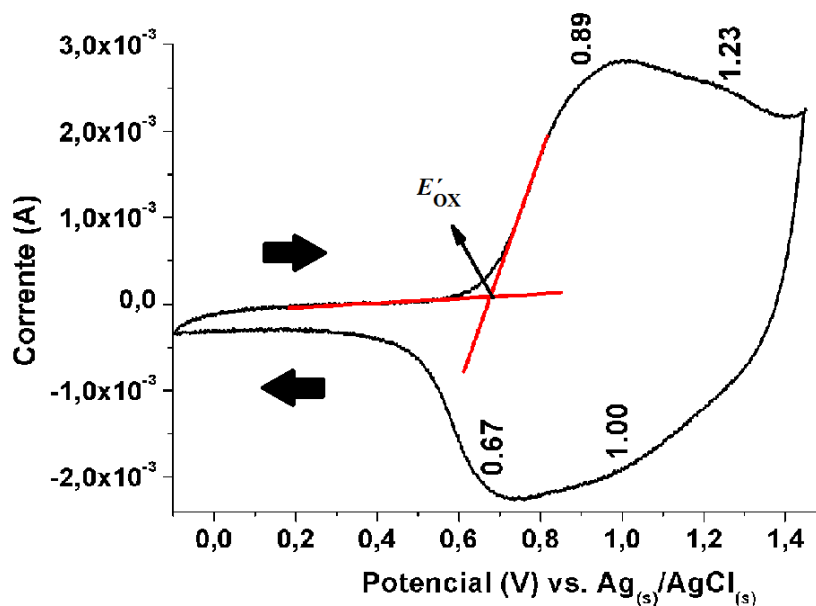
Fonte: próprio autor.

No cronoamperograma, foi observado que em potenciais inferiores ou iguais a +1,40 V não houve aumento de corrente, não gerando, portanto, o filme sobre o eletrodo. Quando foi aplicado entre + 1,50 até + 1,65 V, por tempos iguais ou superiores a 3 min, observou-se a formação de um filme com aspecto visivelmente nucleado e disperso sobre o eletrodo. Entretanto, quando foi aplicado + 1,70 V, observou-se um abrupto aumento de corrente até 0,15 min (10 s), relacionado à etapa de nucleação do filme (VILLAREAL *et al.*, 2001). Após esse período, foi possível observar que a corrente apresentou um pequeno aumento de corrente, tornando-se cada vez mais estável, sendo observada a formação do filme de aspecto homogêneo sobre a platina com apenas 1 min (60 s).

5.1.2 Caracterização do filme de P3HT

A Figura 48 mostra a voltametria cíclica (VC) do P3HT, depositado em superfície de platina, em solução de LiClO_4 $1.10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila, obtido aplicando + 1,70 V por 60 s a 18°C.

Figura 48 - Voltamograma cíclico do filme polimérico de P3HT em eletrodo de platina em solução $1.10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 em acetonitrila. Velocidade de varredura: $1.10^{-1} \text{ V s}^{-1}$.



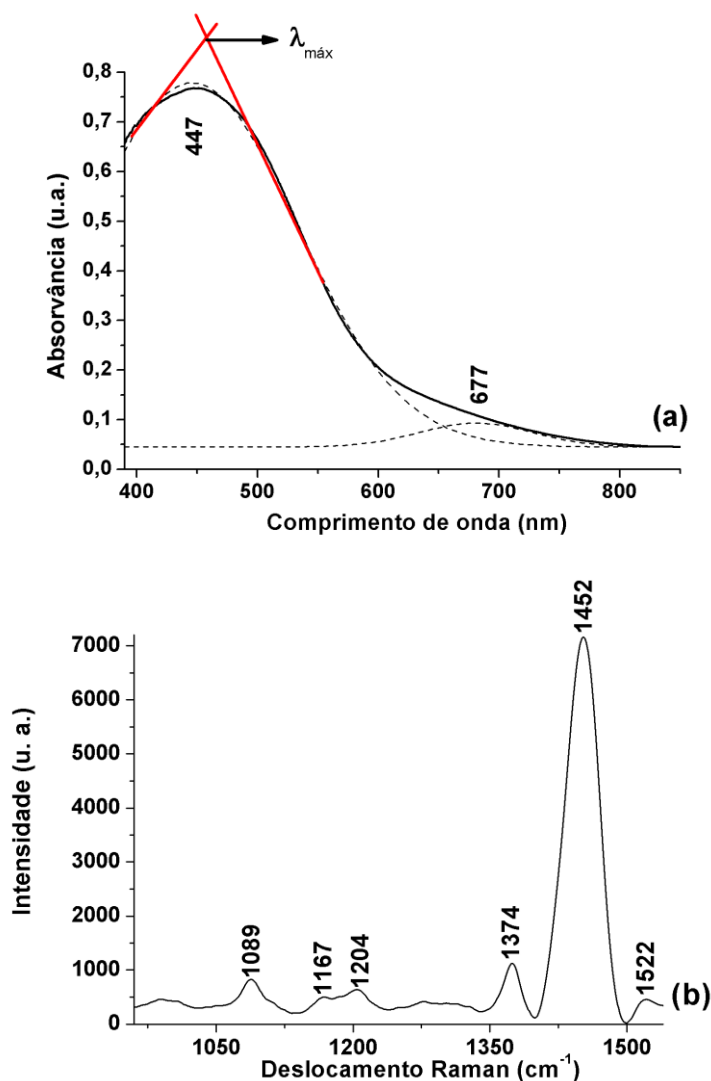
Fonte: próprio autor.

Na VC do filme foram observados dois picos de oxidação (+ 0,89 e + 1,23 V) e dois picos de redução (+ 0,67 e + 1,00 V). Esse resultado comprova a geração de duas espécies durante a oxidação do P3HT e sua estabilização pelo potencial anódico, sendo reduzidas pelo processo inverso, como observado no trabalho de Zotti e Schiavon (1989). O comportamento observado nos voltamogramas também sugere que, na matriz polimérica do filme de P3HT sintetizado neste eletrólito, os segmentos cátion radical foram mais estáveis que os segmentos dicátion durante a oxidação do filme. Isso se deve, provavelmente, ao fato de que a energia de repulsão, devido às cargas positivas no segmento dicátion, foi superior à energia de interação entre essas cargas e a matriz do polímero, mesmo em potenciais superiores a + 1,20 V (CHANCE *et al.*, 1983).

Os espectros de Reflectância e Raman foram obtidos com intuito de identificar e caracterizar essas possíveis espécies na matriz polimérica, inicialmente, do filme reduzido (quimicamente desdopado) e, posteriormente, do filme oxidado (eletroquimicamente dopado).

A Figura 49 demonstra os espectros de (a) Absorção UV-Vis e (b) Raman *ex situ* dos filmes de P3HT desdopados.

Figura 49 - Espectro de (a) Absorção UV-Vis e (b) Raman *ex situ* do filme de P3HT quimicamente desdopado.



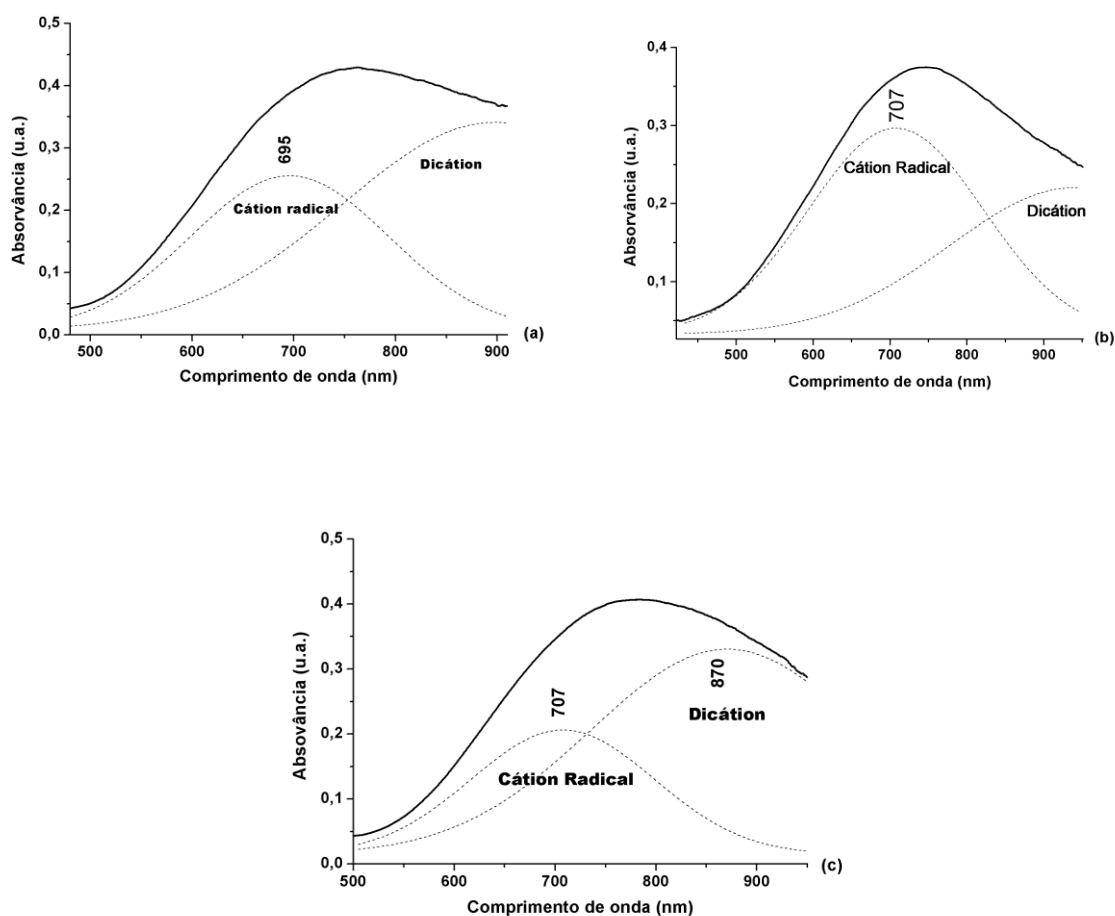
Fonte: próprio autor.

Após a deconvolução do espectro de absorção, Figura 49 (a), foi possível observar duas bandas centradas em 447 e 667 nm. A banda em 447 nm é atribuída à banda de absorção característica de poltiofenos no estado neutro (KANETO; KOHNO; YOSHINO, 1984), sendo muito próxima a excitação de radiação do laser (532 nm), favorecendo o efeito Raman ressonante observado no espectro da Figura 49 (b). A outra banda pode ser relacionada à espécie cátion radical remanescente na matriz polimérica, após o processo de desdopagem (IZUHURA; SWAGER, 2011).

A Figura 49 (b) apresenta as frequências obtidas no espectro Raman do filme de P3HT desdopado, observadas em 1089, 1607/1204, 1374, 1452, 1522 cm^{-1} . Elas podem ser atribuídas ao estiramento C-C_{subs}, estiramento C-C inter anéis, estiramento C-C, estiramento simétrico C=C, estiramento assimétrico C=C, respectivamente, do anel tiofênico (MAIA *et al.*, 2013; IZUHURA; SWAGER, 2011). Entretanto, resultados prévios demonstram que a assimetria da banda em 1452 cm^{-1} é causada pela contribuição das espécies cátion radical e dicátion persistentes na matriz polimérica (MAIA *et al.*, 2013).

A fim de ratificar os resultados obtidos na VC (Figura 48), foram obtidos espectros de absorção *ex situ* do filme de P3HT (Figura 50) após aplicar um potencial constante de + 1,00 e + 1,45 V por 60 s. Por apresentarem bandas assimétricas, essas foram deconvoluídas, utilizando o método das Gaussianas (BERTINELLI *et al.*, 2002), sendo possível observar, a partir desse tratamento matemático, duas “contribuições” em cada espectro (linhas pontilhadas).

Figura 50 - Espectro de absorção *ex situ* do filme de P3HT obtido (a) no primeiro pico oxidação (+ 1,00V), (b) após o segundo pico de oxidação (+ 1,45V) e (c) espectro da amostra obtida no segundo pico de oxidação após 4h.



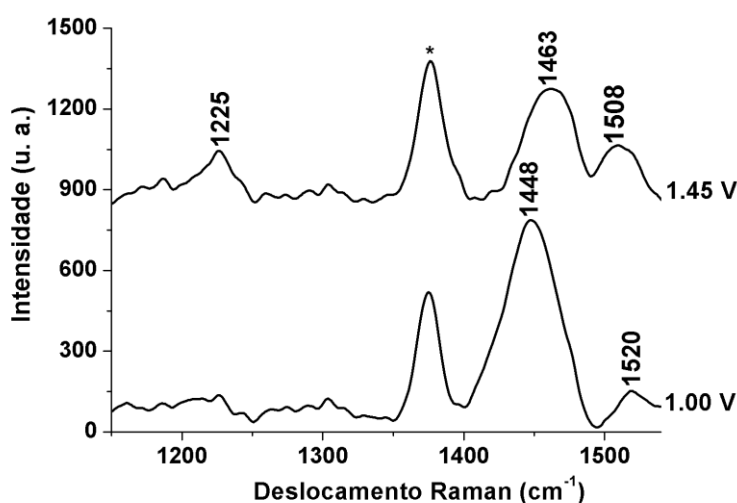
Fonte: próprio autor.

No espectro obtido após aplicar + 1,00 V (Figura 50 (a)), foram observados uma banda centrada em 695 nm e um componente com um máximo centrado em torno de 900 nm. Essas estruturas estão relacionadas aos segmentos cátion radical e dicátion, respectivamente (MAIA *et al.*, 2013). No espectro da amostra gerada no segundo pico de oxidação (Figura 50 (b)) do polímero, esperava-se uma acentuada conversão das espécies cátion radical para dicátion. Entretanto, observou-se um relativo aumento de intensidade e um pequeno deslocamento batocrômico de 695 para 707 nm, indicando a estabilização do segmento cátion radical e uma diminuição da intensidade relativa da banda em 900 nm característica do dicátion.

Para essa última amostra, outro espectro foi obtido após 4 h (Figura 50 (c)), com a intenção de avaliar a estabilidade dos segmentos positivos na matriz do P3HT. Esse experimento foi realizado considerando que, para outros poli(aquiltiofenos), como o poli(3-octiltiofeno), ocorre um processo natural de desdopagem com o tempo (KOIZUMI; DOUGAUCHI; ICHIKAWA, 2005). Isso é causado pela instabilidade do material devido à presença da cadeia alquílica lateral e outros fatores, tais como: natureza da dopagem, o tamanho da cadeia lateral, temperatura, umidade e condições atmosféricas (FENG; WANG, 2011). Observou-se, no espectro, uma redução da intensidade relativa da banda em 707 nm e a presença de uma banda centrada em 870 nm. Esse efeito pode ser atribuído à estabilização natural do dicátion com o tempo, em detrimento do cátion radical, ainda persistente no polímero.

Os resultados discutidos anteriormente para o filme oxidado também foram estudados, utilizando a técnica Raman *in situ* (Figura 51) e *ex situ* (Figura 52).

Figura 51 - Espectro Raman *in situ* do filme de P3HT obtido após oxidá-lo a + 1,00 V e + 1,45 V. Linha do laser: 532 nm. *banda do solvente (acetonitrila).



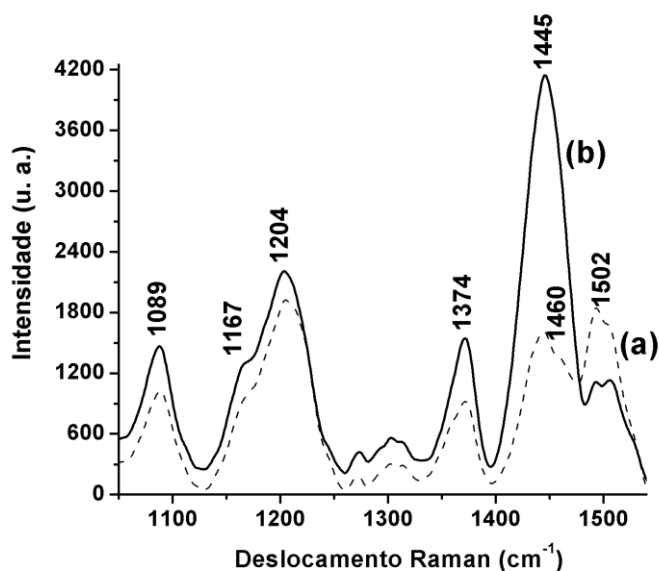
Fonte: próprio autor.

A Figura 51 demonstra o espectro Raman *in situ* dos filmes de P3HT a + 1,00 e + 1,45 V. O filme oxidado a + 1,00 V demonstra bandas em 1227, 1448 e 1520 cm^{-1} e, quando oxidado a + 1,45 V, bandas em 1225, 1463 e 1508 cm^{-1} . As frequências em 1225/1227 cm^{-1} e 1508/1520 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento C-C entre anéis e ao estiramento C=C do anel aromático (KOIZUMI; DOUGAUCHI; ICHIKAWA, 2005), respectivamente. Baseado na observação dos deslocamentos e no aumento relativo da intensidade, as bandas em 1225, 1463 e 1508 cm^{-1} foram sensíveis à variação de potencial aplicado.

A banda em 1448 cm^{-1} , atribuída ao estiramento simétrico do anel tiofênico, foi deslocada para 1463 cm^{-1} a + 1,45 V, demonstrando significativa contribuição do segmento cátion radical neste potencial (BAIBARAC *et al.*, 1998). Esse efeito pode ser entendido porque, na excitação do espectro Raman com a linha do laser a 532 nm, ocorre o efeito Raman pré-ressonante do cátion radical que possui uma contribuição larga centrada em 695 nm, como verificado no espectro de absorção *ex situ* (Figura 50 (a)), próxima do valor de excitação. Isso foi observado porque, com o aumento do potencial, há um aumento na quantidade de segmentos cátion radical no filme.

A Figura 52 mostra o espectro Raman *ex situ* do filme de P3HT como preparado registrado após irradiar a amostra por (a) 24 s e (b) 120 s.

Figura 52 - Espectro Raman *ex situ* do filme de P3HT como preparado após irradiar a amostra por (a) 24 s e (b) 120 s.



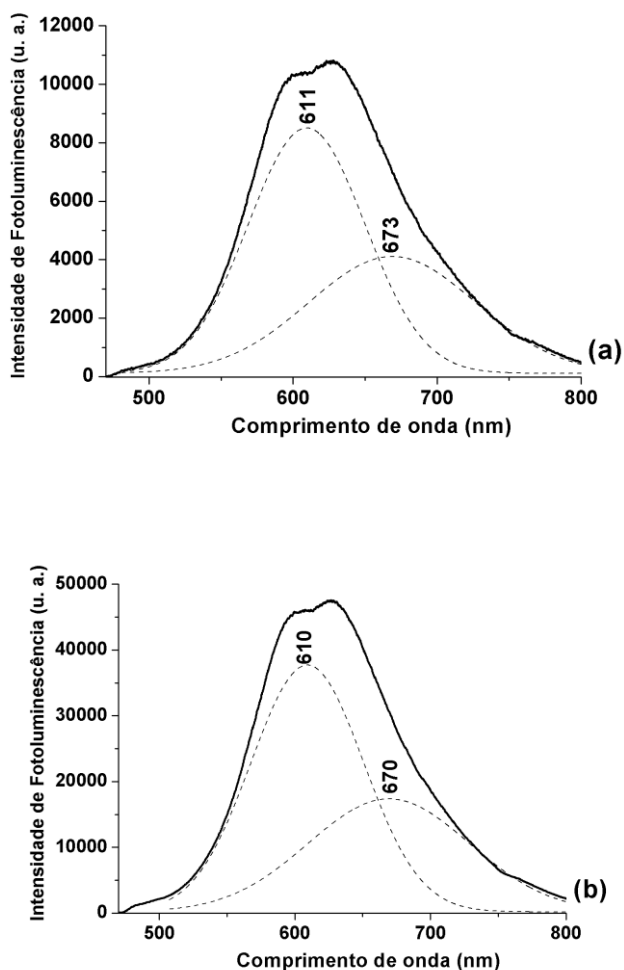
Fonte: próprio autor.

As bandas em 1089, 1167, 1204, 1374 cm^{-1} , observadas no espectro obtido após 24 s de irradiação (Figura 52 (a)), permaneceram inalteradas após 120 s de irradiação (Figura 52 (b)). Todavia, as bandas em 1460 e 1502 cm^{-1} apresentaram alterações: a primeira aumentou

significativamente sua intensidade e foi deslocada para 1445 cm^{-1} , e a segunda apresentou um decréscimo em sua intensidade. Portanto, o aumento no tempo de irradiação das amostras foi suficiente para alterar a natureza dos segmentos constituintes do filme oxidado, favorecendo os segmentos aromáticos e dicátion. Esse comportamento também foi observado para o radical difenilbenzidina ($\text{DFB}^{\cdot+}$), que sofre a reação de desproporcionamento: $\text{DFB}^{\cdot+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{DFB}^{2+} + \text{DFBH}^+$, durante a oxidação da difenilamina (de SANTANA; TEMPERINI; RUBIM, 1993).

A Figura 53 mostra o espectro de fotoluminescência (PL) da amostra de P3HT desdopada, obtida com as intensidades do laser de 2 e 17 mW (obtidos a temperatura ambiente – 298 K). Os espectros PL, em cada potência, foram obtidos em vários pontos da amostra e não demonstraram diferenças significativas entre si.

Figura 53 - Espectro de fotoluminescência (PL) *ex situ* do filme de P3HT desdopado com potência de (a) 2 mW e (b) 17 mW. Linha do laser: 405 nm.



Fonte: próprio autor.

Na Figura 53, pode ser observado que a intensidade relativa entre as bandas em 611/673 e 610/670 nm permanecem constantes, mesmo com o aumento da intensidade da irradiação de

2.10^{-3} para $1,7.10^{-2}$ W. Foi proposto que a contribuição centrada em 670-673 nm está exclusivamente relacionada à emissão da cadeia de prístina (THERÉZIO *et al.*, 2011; YAMAMOTO *et al.*, 2008) que apresenta uma estrutura estável e longa cadeia polimérica. Por outro lado, a emissão centrada em 610-611 nm é atribuída à formação de cadeias mistas, compostas por estruturas não-pristínicas, nas cadeias dos filmes poliméricos de P3HT sintetizados eletroquimicamente. Desses resultados, pode-se concluir que a banda em 610 nm possui uma contribuição maior do segmento dicátion em relação ao cátion radical para as amostras quimicamente desdopadas, não sendo possível verificar, pelos espectros PL, a conversão entre eles.

Outro fator importante constatado com os resultados da PL (Figura 53) e da reflectância *ex situ* (Figura 50 (a)) foi um acentuado deslocamento Stokes (164 nm), que consiste na diferença entre o máximo de absorção e de fotoluminescência. Esse resultado indica que, em uma aplicação, um dispositivo contendo o filme de P3HT sintetizado nas condições empregadas neste trabalho, não teria os inconvenientes da auto-absorção da luz emitida (PENG; GALVIN, 1998).

5.1.3 Determinação dos parâmetros ópticos do filme de P3HT

A Tabela 8 demonstra os resultados da energia de gap (E_g) para o filme de P3HT. Os valores foram obtidos, considerando o comprimento de onda no máximo de absorção no espectro de absorção *ex situ* (Figura 50 (a)), referente à amostra desdopada, devido ao fato de que, se o comprimento de onda de corte fosse utilizado, haveria um desvio considerável nos valores observados (MICARONI; NART; HÜMMELGEN, 2002). Isto é decorrente das bandas assimétricas terem maiores contribuições dos segmentos cátion radical. A importância de definir o parâmetro de E_g é que seu valor indica as propriedades ópticas do polímero. Também foi obtida a afinidade eletrônica (A), que pode ser definida subtraindo-se o potencial de ionização (I) do valor de E_g (ver seção 4.4.1).

Tabela 8 - Valores das energias de “band gap” (E_g), A (afinidade eletrônica) do P3HT a partir do máximo da banda de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$), bem como o potencial de ionização (I) e o potencial de inclinação do pico de oxidação (E'_{ox}) do polímero formado. Obs: Todos os potenciais contidos na Tabela 8 são positivos.

	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	E'_{ox} (V)	I (eV)	E_g (eV)	A (eV)
P3HT	447	0,65	5,05	2,78	2,27

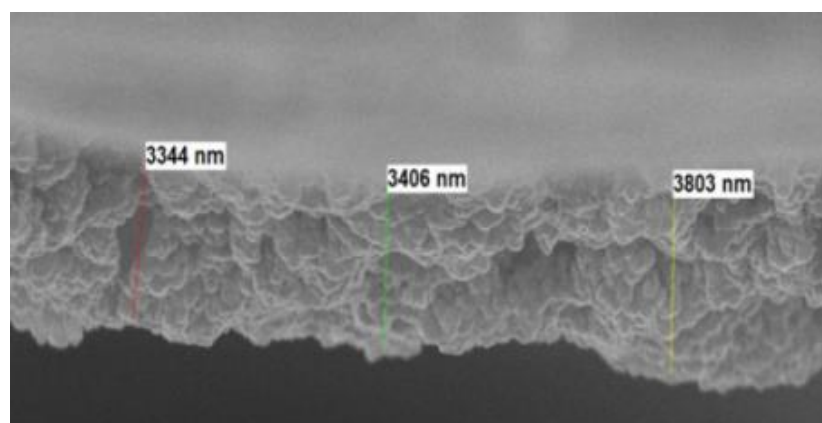
Fonte: próprio autor.

Os resultados observados na Tabela 8 foram muito próximos daqueles observados na literatura (LOUARN *et al.*, 1992; IZUHURA; SWAGER, 2011). A partir destes dados, principalmente devido ao seu alto potencial de ionização (5,05 eV), espera-se que o filme de P3HT sintetizado neste trabalho possua grande aplicabilidade em interfaces com Au ($\Phi_{\text{Au}} = 5,1$ eV) (IZUHURA; SWAGER, 2011).

5.1.4 Caracterização morfológica do filme de P3HT.

Na Figura 54, é apresentada a imagem obtida, através do microscópio eletrônico, para o filme de P3HT, indicando que a espessura dos filmes sintetizados variou entre 3,344 e 3,803 μm .

Figura 54 - Imagem obtida pelo MEV do filme de P3HT.



Fonte: próprio autor.

Nela foi possível observar a formação de estruturas esféricas. O efeito pode ser compreendido, levando em consideração a função do eletrólito de suporte ($\text{LiClO}_4/\text{ACN}$) como dopante que reorganiza a estrutura do filme sob o eletrodo de platina e da dopagem, estimulada pelo potencial aplicado (+ 1,70V), proporcionando a formação de morfologias organizadas (LAPKOWSKI *et al.*, 2001).

5.2 SÍNTESE ELETROQUÍMICA E CARACATERIZAÇÃO DOS FILMES DE P3HT COM PDFA.

5.2.1 Determinação do I e E'_{OX} dos filmes de P3HT, PDFA e suas blendas.

Na Tabela 9, são apresentados os potenciais de inclinação dos picos de oxidação (E'_{OX}), obtidos dos voltamogramas cíclicos dos filmes de P3HT, P(PDFA-co-3HT), (P3HT/PDFA) preparados a 18 °C, utilizando o procedimento descrito na seção 4.4.1 (os voltamogramas

cíclicos e os espectros de absorção das blendas P(DFA-co-3HT) e PDFA/P3HT se encontram nos APÊNDICES A, B, C e D). A partir desses valores, foram determinados os potenciais de ionização (I) característicos de cada material.

Considerando a interface eletrodo/polímero própria de um dispositivo orgânico, espera-se que um eletrodo (normalmente de alta função trabalho em relação ao nível de vácuo, por exemplo, ITO, de 4,8-5,0 eV) injete buracos no nível de energia HOMO de ambos os materiais poliméricos, processo este responsável por parte da eficiência do dispositivo (LOUARN *et al.*, 1993; SKOMPESKA, 2010). Na Tabela 9, foi observado que o E'_{ox} e o I da PDFA influenciou mais significativamente nos valores obtidos da blenda P3HT/PDFA que na blenda P(PDFA-co-3HT), 1.10^{-1} V e 2.10^{-2} V, respectivamente.

Tabela 9 - Valores de potencial de ionização (I), obtidos a partir dos potenciais de inclinação dos picos de oxidação (E'_{ox}) nos voltamogramas cíclicos, para os homopolímeros e blendas poliméricas sintetizadas a 18 °C. Obs: Todos os potenciais contidos na Tabela 9 são positivos.

FILMES	E'_{ox} (V)	I (eV)
PDFA*	0,40	4,80
P3HT	0,65	5,05
P(DFA-co-3HT)	0,67	5,07
PDFA/P3HT	0,75	5,15

*Bento (2013); outros valores - próprio autor.

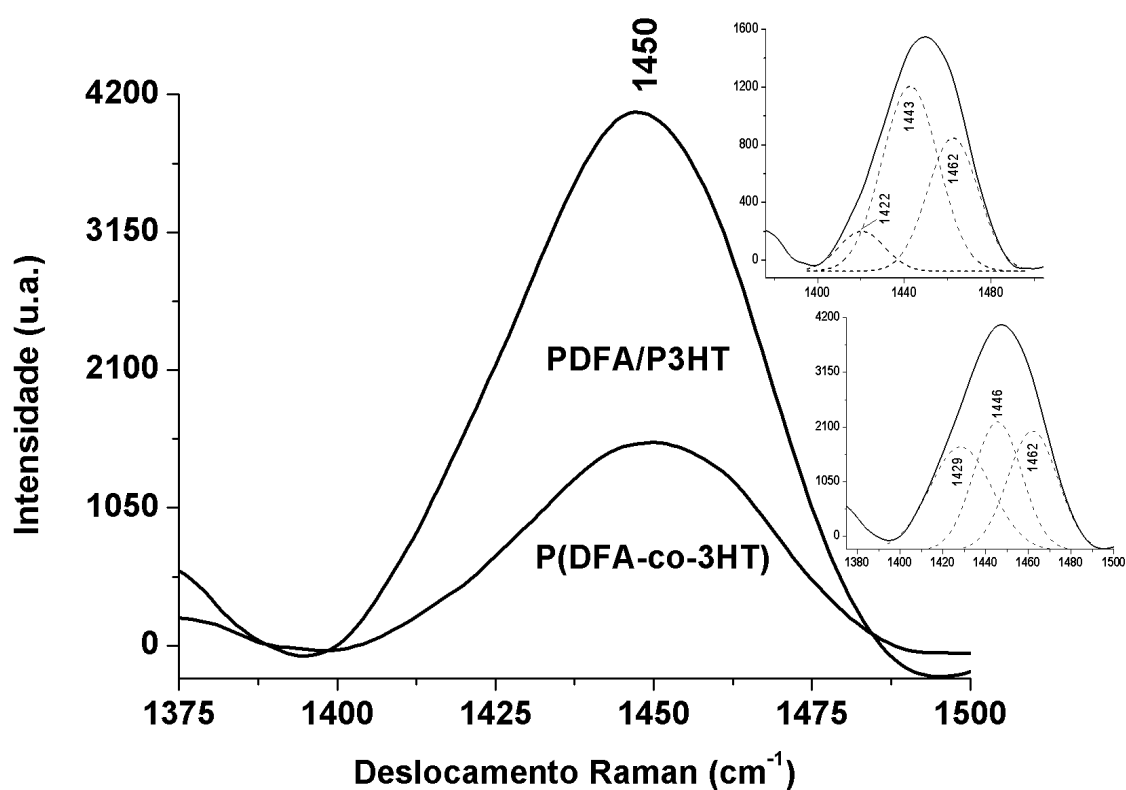
Diante dos resultados obtidos, observou-se que não foi variado significativamente o valor de I do homopolímero através das duas metodologias de síntese empregadas (síntese em “camadas”, da PDFA por VC e do filme de P3HT por CA, e a síntese por CA a partir da mistura dos monômeros, 3-HT e DFA, solução 10:1). Dessa maneira, os materiais sintetizados aqui exibiram um grande potencial em interfaces com Au, por apresentar pequena barreira energética em relação a este material (5,1 eV) (LOUARN *et al.*, 1993; FRIEND *et al.*, 1999).

5.2.2 Caracterização espectroscópica das blendas poliméricas entre P3HT e PDFA como preparadas

Com o objetivo de caracterizar as espécies que constituem os segmentos presentes nas blendas poliméricas, foram obtidos os espectros Raman dos filmes “como preparados” depositados sobre os eletrodos de platina.

Na Figura 55, são apresentados os espectros Raman *ex situ* das blends poliméricas PDFA/P3HT e P(DFA-co-3HT) como preparadas a 18 °C. As frequências do espectro do homopolímero (P3HT) já foram caracterizadas na seção anterior (ver seção 5.1.2). Foram consideradas nessa análise somente as frequências de estiramento simétrico $C=C_{\text{anel}}$, pois esse modo vibracional apresentou-se sensível à presença dos segmentos cátion radical, dicátion e aromáticos do anel tiofênico nos espectros dos homopolímeros de P3AT's (CERVANTES *et al.*, 2012; de SANTANA *et al.*, 2006; JANIETZ *et al.*, 1998).

Figura 55 - Espectros Raman *ex situ* dos filmes P(DFA-co-3HT) e PDFA/P3HT como preparados a 18 °C obtidos na radiação 532 nm.



Fonte: próprio autor

Nos espectros das blends poliméricas PDFA/P3HT e P(DFA-co-3HT), foi observada uma banda intensa, alargada e assimétrica centrada em torno de 1450 cm^{-1} , como no caso do P3HT (Figura 49 (b), seção 5.1.2). Essas foram deconvoluídas pelo método das Gaussianas (BERTINELLI *et al.*, 2002) e apresentaram três contribuições: em 1422 , 1443 e 1462 cm^{-1} para a blenda PDFA/P3HT; em 1429 , 1446 e 1462 cm^{-1} para a P(DFA-co-3HT). As intensidades relativas das bandas em 1443 e 1446 cm^{-1} , observadas nos espectros dos filmes mencionados, foram mais intensas que as outras, sendo relacionadas ao segmento dicátion (JANIETZ *et al.*,

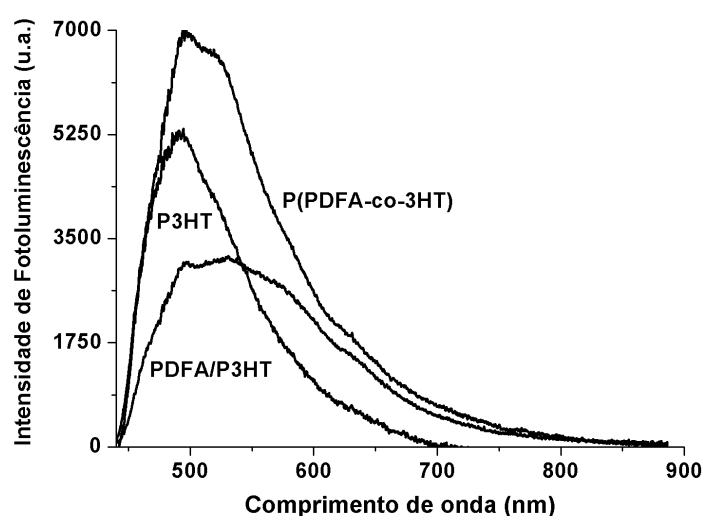
1998). As bandas em $1422/1429\text{ cm}^{-1}$ e 1462 cm^{-1} se apresentaram com menores intensidades e foram atribuídas aos segmentos aromáticos e cátion radical, respectivamente.

Dessa maneira, pode ser considerado que há um predomínio dos segmentos dicátion nas matrizes das blendas PDFA/P3HT e P(DFA-co-3HT), sendo que, para a última, o efeito foi mais pronunciado. Esses resultados são importantes para explicar as alterações nas propriedades ópticas das blendas poliméricas em relação aos homopolímeros, pois Cheng, Yang, Hsu (2009) afirmaram que, ao longo da matriz, existem diferentes formas: aromática, cátion radical e dicátion, sendo as duas últimas formas energeticamente menos estáveis. Assim, com a presença crescente das formas cátion radical e dicátion ao longo da matriz, ocorre uma diminuição da energia de *gap*, resultando em melhoria das propriedades ópticas desejadas para esses materiais.

Com relação à PDFA presente nas blendas PDFA/P3HT e P(PDFA-co-3HT), também foram observados os segmentos cátion radical e dicátion relacionados a esse composto na matriz polimérica (de SANTANA; MATOS; TEMPERINI, 1998). Nos espectros Raman desses materiais, foram observadas bandas em 1205 e 1370 cm^{-1} , características do cátion radical e dicátion da difenilbenzidina, respectivamente.

Com o intuito de estudar a emissão dos copolímeros como preparados e comparar esse comportamento com os dos homopolímeros, visando uma possível aplicação em OLED's, foram obtidos os Espectros de Fotoluminescência (PL) desses materiais. Na Figura 56, são apresentados os PL do P3HT, P(DFA-co-3HT) e PDFA/P3HT como preparados a $18\text{ }^{\circ}\text{C}$, obtidos nas mesmas condições de excitação e registro dos espectros PL para o P3HT (Figura 53 seção 5.1.2). Foi constatado anteriormente que a PDFA não apresenta espectro de fotoluminescência nas condições empregadas.

Figura 56 - Espectros PL dos filmes como preparado P3HT, P(DFA-co-3HT) e PDFA/P3HT.



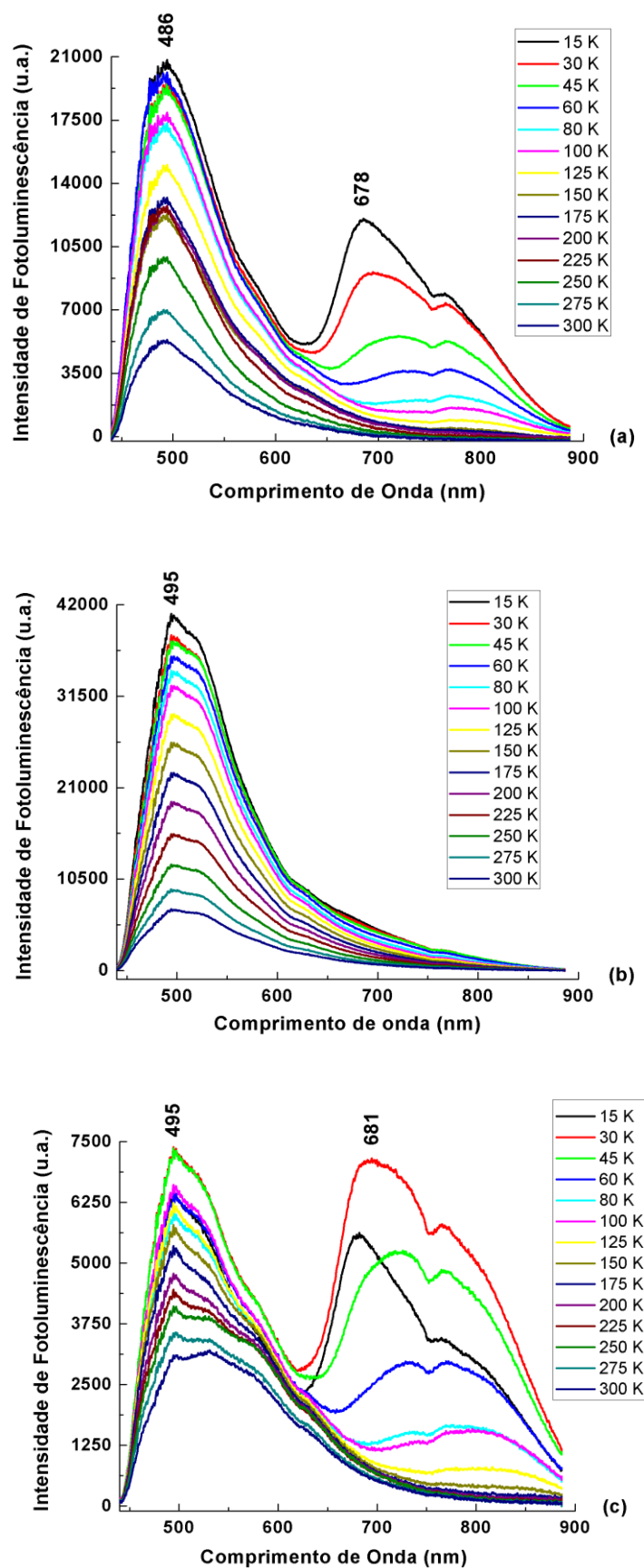
Fonte: próprio autor.

Como pode ser observado na Figura 56, os espectro de fotoluminescência da blenda P(PDFA-co-3HT), preparado em camada, P3HT sobre a PDFA, demonstrou um aumento na intensidade da PL em relação ao homopolímero (P3HT). Já o material denominado PDFA/P3HT, preparado a partir da síntese eletroquímica dos monômeros de 3-HT e DFA, resultou em um decréscimo na intensidade de fotoluminescência. Este último resultado foi considerado anômalo, pois em Bento *et al.* (2012), utilizando condições similares às utilizadas aqui, exceto que, em vez de 3-hexiltiofeno (3-HT) foram utilizados monômeros de 3-octiltiofeno (3-OT) e 3-metiltiofeno (3-MT) na síntese dos polímeros, foi observado um grande aumento na fotoluminescência das blendas PDFA/P3OT e PDFA/P3MT em relação aos seus respectivos homopolímeros, 3-OT e 3-MT.

Considerando esses resultados em conjunto com aqueles observados no Raman (Figura 55), pode ser proposto que, para a blenda P(DFA-co-3HT), ocorre uma maior substituição de segmentos aromáticos pelos segmentos cátion radical e dicátion ao longo das cadeias de P3HT e PDFA, em relação ao observado no homopolímero (P3HT) e na blenda PDFA/P3HT. Dessa forma, as variações nas emissões de PL são influenciadas devido à mudança na energia de ressonância dos segmentos aromáticos para outros valores energéticos (CHENG; YANG; HSU, 2009).

Na Figura 57, são apresentados espectros PL do homopolímero e das blendas poliméricas em função da variação da temperatura de 15 a 300 K, dos filmes como preparado. Este estudo foi realizado, pois, em Bento *et al.* (2012), foi constatado que, em função da temperatura, há um aumento da intensidade emissões relativas aos segmentos aromáticos e quinônicos além da possibilidade de surgir uma intensa emissão relativa ao cátion radical (semiquinônico).

Figura 57 - Espectros PL em função da temperatura do (a) P3HT, (b) Blenda P(DFA-co-3HT), (c) Blenda PDFA/P3HT “como preparados”.

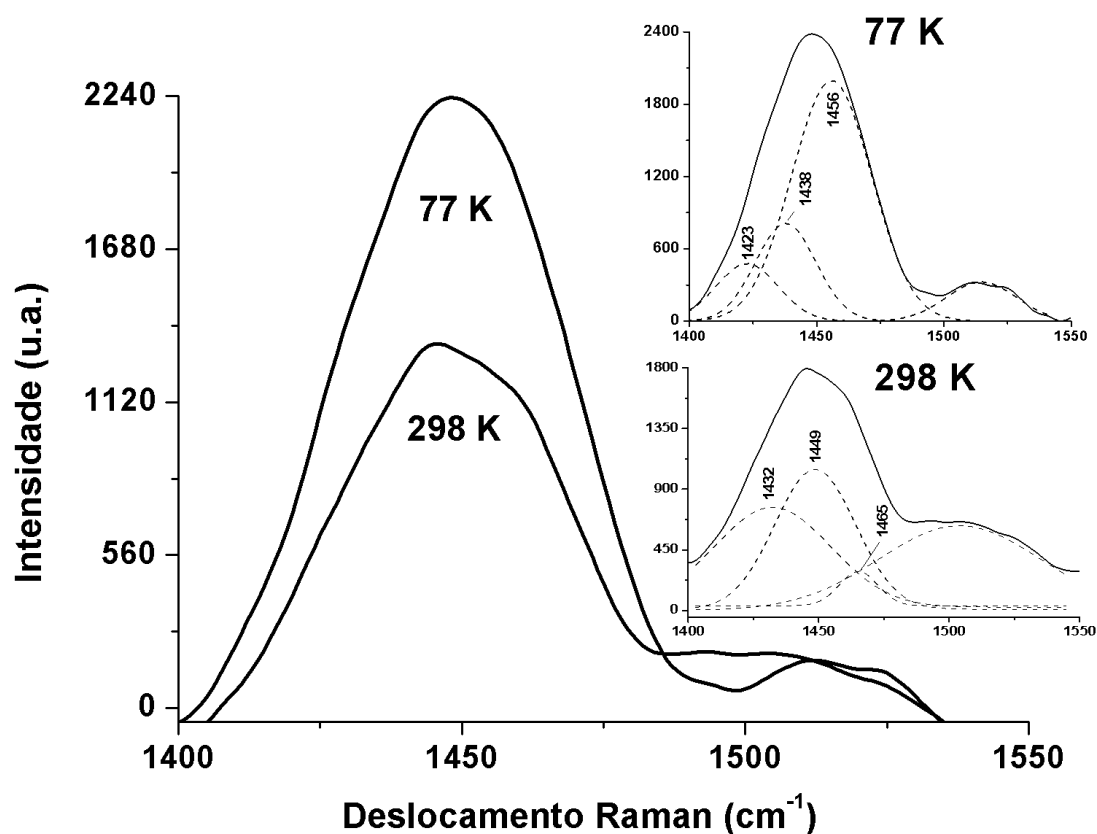


Fonte: próprio autor.

Em todos os espectros PL apresentados na Figura 57, a 300 K, foram observadas bandas alargadas entre 450-650 nm, atribuídas às cadeias mistas formadas por segmentos aromáticos e quinônicos (dos REIS *et al.*, 2011; BRINKMANN, 2011). Com o decréscimo da temperatura até 15 K, houve um gradativo aumento da intensidade e deslocamento dessas bandas, em todas as amostras, e o surgimento de uma banda intensa entre 650-900 nm nos filme de P3HT e na blenda PDFA/P3HT atribuída ao cátion radical (BENTO *et al.*, 2012).

Com o objetivo de entender se o comportamento observado nos espectros de fotoluminescência em baixas temperaturas se deve a mudanças estruturais nos materiais, foram obtidos os espectros Raman (Figura 58) do P3HT à temperatura de nitrogênio líquido (77 K) e a de retorno dessa amostra à temperatura ambiente (298 K). Foi observada, nas duas temperaturas, uma banda alargada entre 1400-1530 cm^{-1} .

Figura 58 - Espectros Raman dos filmes como preparados de P3HT em temperatura de nitrogênio líquido (77 K) e a 298 K, obtidos na radiação excitante 532 nm.



Fonte: próprio autor.

Após a deconvolução desses espectros, demonstrada no detalhe da Figura 58, pode ser verificada a contribuição do estiramento simétrico $\text{C}=\text{C}_{\text{anel}}$ para os segmentos aromático, quinônico e semiquinônico do anel tiofênico, com as bandas em 1423, 1438 e 1456 cm^{-1} (JANIETZ *et al.*, 1998), respectivamente a 77 K. Após o retorno da amostra à temperatura

ambiente (298 K), foram verificados deslocamentos nas bandas em 1423, 1438 e 1456 cm^{-1} para 1435, 1449, 1465 cm^{-1} , sendo que esta última, atribuída ao cátion radical, teve um grande decréscimo na intensidade de seu sinal, indicando uma redução desse segmento na matriz do homopolímero.

Considerando que os dados obtidos anteriormente por PL (Figura 57) e por Raman (Figura 58), em baixas temperaturas, podem ser explicados pela maior estabilidade do segmento cátion radical nas matrizes poliméricas, foram obtidos os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) do P3HT para quantificar esse efeito.

Na Tabela 10, são apresentados os valores de g (razão giromagnética), largura de linha (ΔH) e a quantidade de espécies paramagnéticas/grama de amostra (N), obtidos dos espectros EPR das amostras dos homopolímeros nas temperaturas 298 e 77 K.

Tabela 10 - Valores de g , da largura de linha (ΔH) e de quantidade de espécies paramagnéticas/grama de amostra (N) para o P3HT nas temperaturas de 298 e 77 K.

FILME	298 K			77 K		
	N	g	ΔH	N	g	ΔH
P3HT	$3,5 \times 10^{18}$	2.0027	3.4G	$2,1 \times 10^{19}$	2.0039	6.3G

Fonte: próprio autor.

Os valores de g encontrados são muito próximos daqueles obtidos em Sun e Frank (1991), podendo inferir que o sinal está associado à espécie cátion radical presente na matriz polimérica do homopolímero. Confrontando os dados da Tabela 10 com resultados obtidos anteriormente por Bento *et al.* (2012), para o P3MT e P3OT, verifica-se que há uma geração mais acentuada de espécies cátion radical no P3MT do que no PHT, aproximadamente, três vezes maior; que, por sua vez, gera, aproximadamente, três vezes mais que o P3OT. Essa razão manteve-se constante mesmo com a variação da temperatura de 298 para 77 K. Assim, a diferença na geração dessas espécies pode estar associada à diferença do tamanho da cadeia alquílica lateral, que influencia na microestrutura dos polímeros, sendo que uma menor cadeia favorece uma maior estabilização das “espécies” radicalares (SHABI *et al.*, 2012).

Outro efeito observado na Tabela 10 foi que, com a redução da temperatura de 298 para 77 K, o sinal EPR do cátion radical, para o P3HT, aumentou em, aproximadamente, 4 vezes. Esse efeito também foi verificado, na mesma proporção, para o P3MT e o P3OT em Bento *et al.* (2012), e, possivelmente, está associado à alta cristalinidade das cadeias dos P3AT“s em baixas

temperaturas (MICARONI; NART; HUMMELGEN, 2002), favorecendo uma maior estabilidade para o cátion radical nessas condições.

5.2.3 Determinação do E_g e de A dos filmes de P3HT, PDFA e suas blendas

Considerados os resultados observados até aqui para o P3HT, P(PDFA-co-3HT), PDFA/P3HT “como preparados” podem conter segmentos carregados positivamente, nas formas cátion radical e dicátion do anel tiofênico, estabilizados pelo dopante (ClO_4^-), as amostras foram obtidas na forma desprotonada (dos REIS *et al.*, 2011; BRINKMANN, 2011), buscando obter os dados elétricos e óticos referentes à estabilidade dessas espécies nas matrizes poliméricas, na forma “sem cargas” e na “ausência” do contra-íon dopante.

Na Tabela 11, são apresentados os resultados das energias de gap (E_g) para cada filme a partir dos comprimentos de onda máximos de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) obtidos dos espectros de refletância dos polímeros desprotonados (NODARI *et al.*, 2010; MAIA *et al.*, 2000). A importância de definir o parâmetro E_g é que o seu valor indica as propriedades óticas do polímero condutor. Com esses valores, foi definida também a afinidade eletrônica (A), subtraindo os dados de I (Tabela 9) dos valores de E_g . O valor de A auxilia a compreender se o transporte eletrônico será favorecido na interface polímero/eletrodo (SHOMPESKA, 2010).

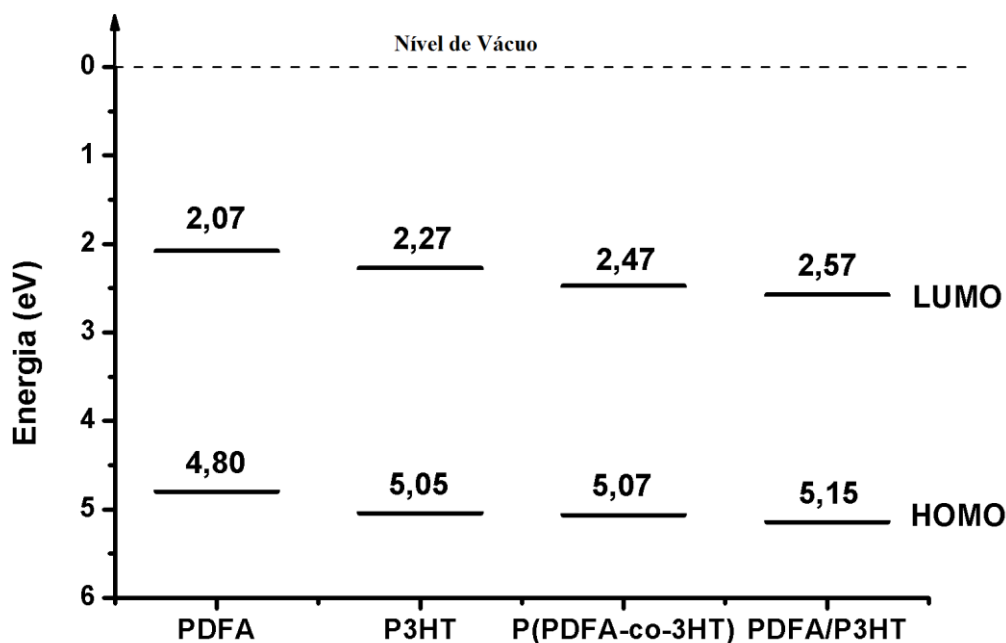
Tabela 11 - Valores das energias de gap (E_g) e afinidade eletrônica (A) a partir dos máximos das bandas de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) e da diferença $I - E_g$ para os homopolímeros e copolímeros desprotonados, sintetizados a 18 °C.

FILME	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	E_g (eV)	A (eV)
*PDFA	454	2,73	2,07
P3HT	447	2,78	2,27
P(DFA-co-3HT)	476	2,60	2,47
PDFA/P3HT	481	2,58	2,57

*Fonte: Bento (2013); outros valores - próprio autor.

A partir dos dados de I e A para os homopolímeros P3HT e PDFA e as blendas poliméricas contendo PDFA em sua estrutura (P(DFA-co-3HT) e PDFA/P3HT), mostrados nas Tabelas 9 e 10, foi possível construir um diagrama de energia (Figura 59) relacionando os valores de I e A aos níveis de energia do HOMO e do LUMO, respectivamente.

Figura 59 - Diagrama de energia contendo os níveis de HOMO e LUMO para os homopolímeros (P3HT e PDFA) e blendas poliméricas (P(DFA-co-3HT) e PDFA/P3HT).



Fonte: próprio autor.

A partir do diagrama de energia apresentado na Figura 59, é possível fazer uma estimativa da energia de *gap* esperada para as blendas poliméricas formadas a partir dos monômeros de 3-HT e DFA. Para tal, pode-se utilizar os valores de *A* do P3HT (2,27 eV) e de *I* da PDFA (4,80 eV). O valor estimado (2,53 eV) é muito próximo daqueles encontrados para as blendas P(DFA-co-3HT) e PDFA/P3HT, 2,60 e 2,58 eV, respectivamente. Essa pequena discrepância entre o valor estimado e aqueles encontrados sugere que de fato, nas blendas, há uma injeção de elétrons do P3HT no nível de LUMO da PDFA (BENTO, 2013).

Considerando a interface eletrodo/polímero própria de um dispositivo orgânico, espera-se que um eletrodo (normalmente de baixa função trabalho, por exemplo, LiF/Al, de 2,7 eV) injete elétrons no nível de energia LUMO do material polimérico, processo esse responsável por parte da eficiência do dispositivo (BROWN *et al.*, 2001). Um dispositivo contendo o cátodo de LiF/Al e uma das blendas de P3HT e PDFA sintetizadas no presente estudo apresentariam grande aplicabilidade devido a pequena barreira energética entre eles.

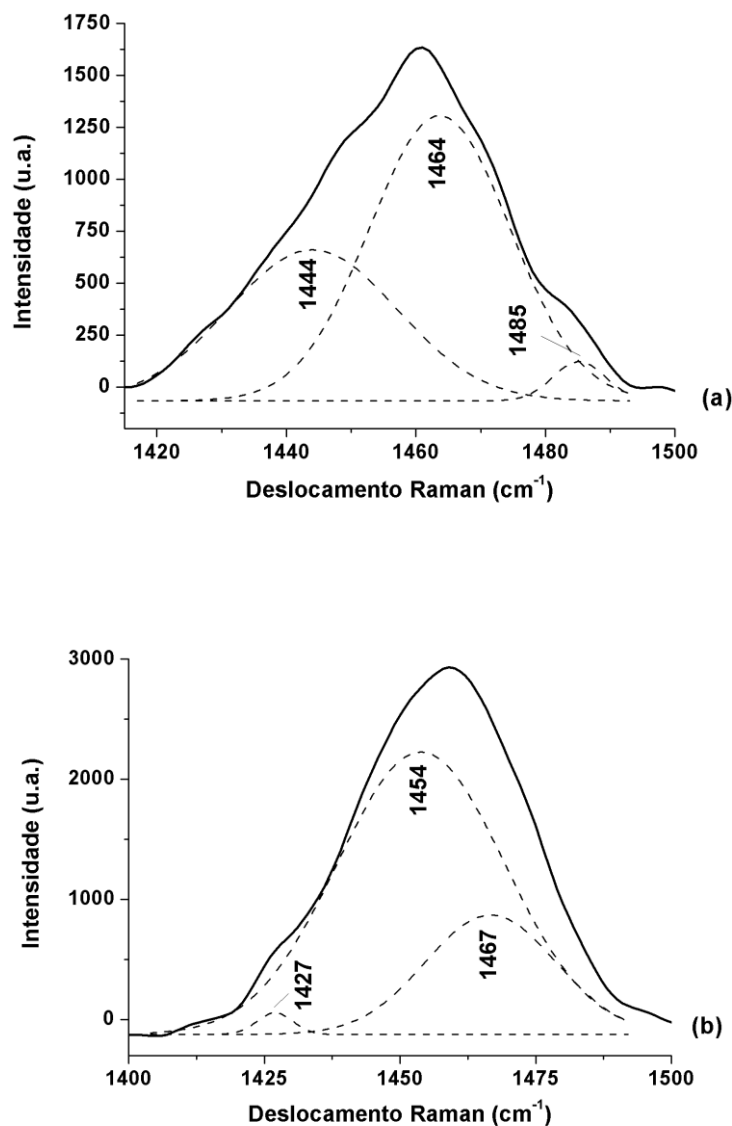
Os resultados obtidos para *I* e *A* demonstram a importância de se trabalhar com polímeros e blendas poliméricas modificados na fabricação de dispositivos eletroluminescentes. Como observado amplamente na literatura (ZHOU *et al.*, 2007; FENG; QI; SUN, 2007; CERVANTES *et al.*, 2012; LI *et al.*, 2008; FRIEND, 1999; LI *et al.*, 2006; OLIVEIRA; COSSIELLO; ATVARS, 2006), para cada material polimérico aplicado aos dispositivos, existe a necessidade de ser adequado às características das camadas ativas e aos tipos de materiais a serem utilizados

como cátodo e ânodo. Diante da diversidade de homopolímeros, blendas e copolímeros obtidos através de diferentes condições de síntese, pode ser possível a aplicação desses materiais na fabricação de diferentes dispositivos com propriedades ópticas otimizadas (NICHOL *et al.*, 2004).

5.2.4 Caracterização espectroscópica das blendas poliméricas entre P3HT e PDFA desprotonadas.

A fim de compreender as mudanças nos valores dos parâmetros ópticos entre os homopolímeros (P3HT e PDFA) e as blendas com PDFA, (P(DFA-co-3HT) e P3HT/PDFA), foram obtidos os espectros Raman das blendas após desprotonação (Figura 60).

Figura 60 - Deconvolução dos espectros Raman *ex situ* dos filmes desprotonados em NH_4OH , sendo (a) PDFA/P3HT e (b) P(DFA-co-3HT) obtidos na radiação 532 nm.



Fonte: próprio autor.

Na Figura 60, são apresentados os espectros Raman deconvoluídos das blendas (a) PDFA/P3HT e (b) P(DFA-co-3HT) desprotonadas. Após a deconvolução dos espectros, foram verificadas três componentes das bandas alargadas na região entre 1400-1550 cm^{-1} . Elas encontram-se centradas nas seguintes frequências: (a) 1440, 1464 e 1485 cm^{-1} ; (b) 1427, 1454 e 1467 cm^{-1} .

Os espectros dos polímeros PDFA/P3HT e P(DFA-co-3HT) desprotonados demonstram a presença simultânea das espécies aromática e quinônicas ao longo da matriz polimérica. A espécie quinônica atribuída às bandas em 1454 e em 1464 cm^{-1} destacou-se, conforme maior intensidade relativa de suas bandas características, demonstrando sua permanência nas matrizes dos filmes mesmo após a desprotonação química. Essas bandas, provavelmente, são derivadas dos segmentos cátion radical e dicátion presentes na matriz do filme como preparado que, ao serem submetidas à desprotonação, ocorre a eliminação de prótons, favorecendo a estrutura quinônica na matriz polimérica (BENTO *et al.*, 2012). De forma semelhante, de Santana, Temperini, Rubim (1993) caracterizaram, pela técnica Raman, que a forma imina foi estável após o processo de desprotonação de oligômero da polianilina.

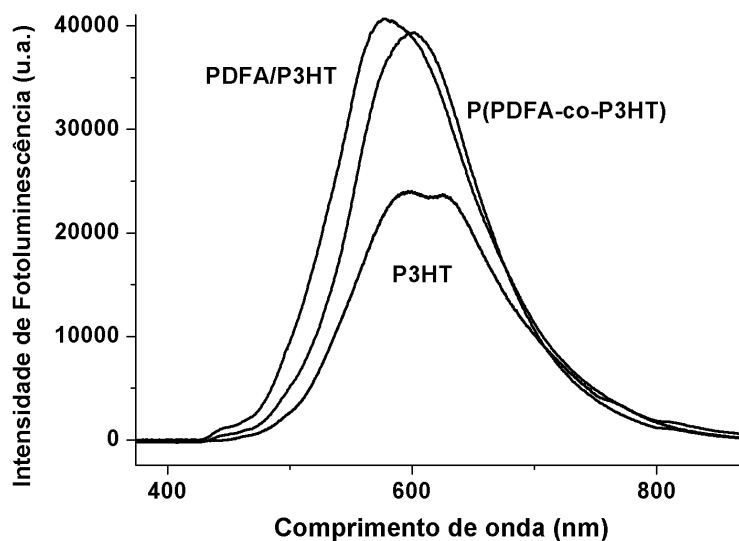
A forma aromática atribuída às bandas centradas em 1427 e em 1440 cm^{-1} provavelmente não terá grande contribuição nas propriedades desses filmes, assim como para o cátion radical remanescente em 1467 e 1485 cm^{-1} , pois ambos os segmentos estão em pequena quantidade na matriz copolimérica, caracterizada pela baixa intensidade relativa de suas bandas.

Considerando as regiões características no espectro Raman da PDFA, nos espectros da Figura 60, não foram verificadas as bandas em 1207 e 1320 cm^{-1} , características do cátion radical da difenilbenzidina (de SANTANA; MATOS; TEMPERINI, 1998).

Dessa maneira, nas amostras desprotonadas das blendas poliméricas de P3HT com PDFA, prevaleceram os segmentos quinônicos. Esses resultados, em conjunto com os valores de E_g obtidos para esses materiais (Tabela 11), foram condizentes com aqueles encontrados na literatura, onde se relata que o aumento da forma quinônica na matriz polimérica diminui a energia de *gap* (CHENG; YANG; HSU, 2009).

Na Figura 61, são apresentados os espectros de Fotoluminescência (PL) do P3HT e das blendas P(DFA-co-3HT) e P3HT/PDFA desprotonados, obtidos nas mesmas condições de excitação e registro dos espectros como preparados (Figura 56).

Figura 61 - Espectros PL dos filmes desprotonados de P3HT, P(DFA-co-3HT), Blenda PDFA/P3HT.



Fonte: próprio autor

Como observado na Figura 61, todos os espectros apresentaram um aumento no sinal PL com a desprotonação, sendo que as blendas apresentaram sinais mais intensos que o homopolímero. Esse resultado foi o oposto ao encontrado em Bento *et al.* (2012), onde foi observado um sinal PL mais intenso para os homopolímeros P3MT e P3OT do que nas blendas com PDFA após a desprotonação.

A intensificação no sinal PL verificada nos espectros é devida à estabilização dos segmentos quinônicos após a desprotonação dos filmes que gera uma redução na conjugação da matriz polimérica, ou seja, uma redução na energia de estabilização. Como esse efeito foi mais pronunciado para as blendas com PDFA do que no P3HT, pode-se sugerir que o homopolímero apresenta menor quantidade de segmentos quinônicos em sua matriz polimérica por estabilizar mais eficientemente os segmentos cátion radical e dicátion (dos REIS *et al.*, 2011; BRINKMANN, 2011).

Na Figura 62, são apresentados os espectros PL em função da variação de temperatura de 15 a 300 K do homopolímero e das blendas desprotonadas. Nos espectros de fotoluminescência do filme de P3HT, foi observada uma banda larga e intensa em 450 – 680 nm e um ombro em torno de 766 nm com a diminuição da temperatura, enquanto nos espectros das blendas P(DFA-co-3HT) e PDFA/P3HT, há a presença de uma banda larga e simétrica e torno de 600 nm.

Figura 62 - Espectros PL em função da temperatura dos filmes desprotonados de (a) P3HT, (b) P(DFA-co-3HT), (c) PDFA/P3HT.

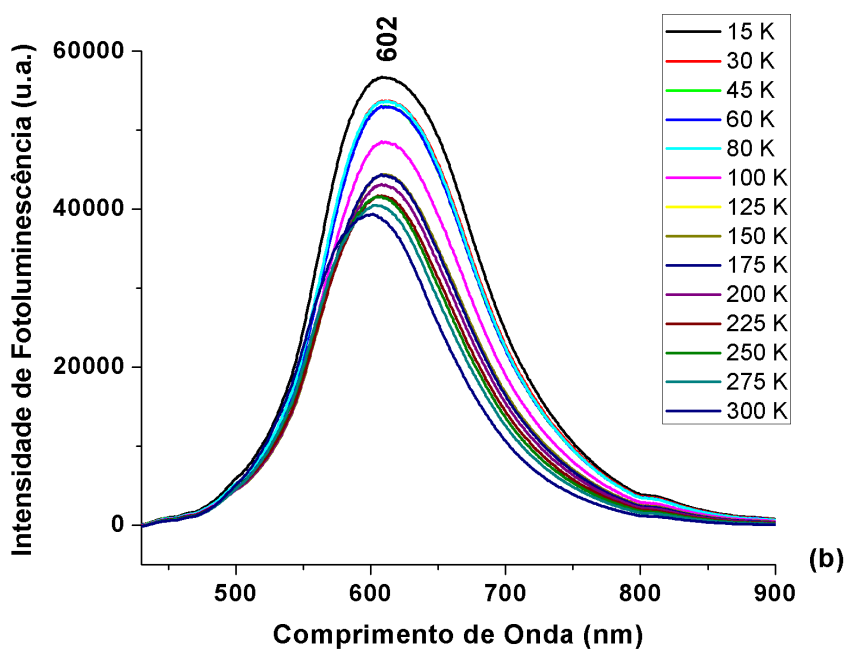
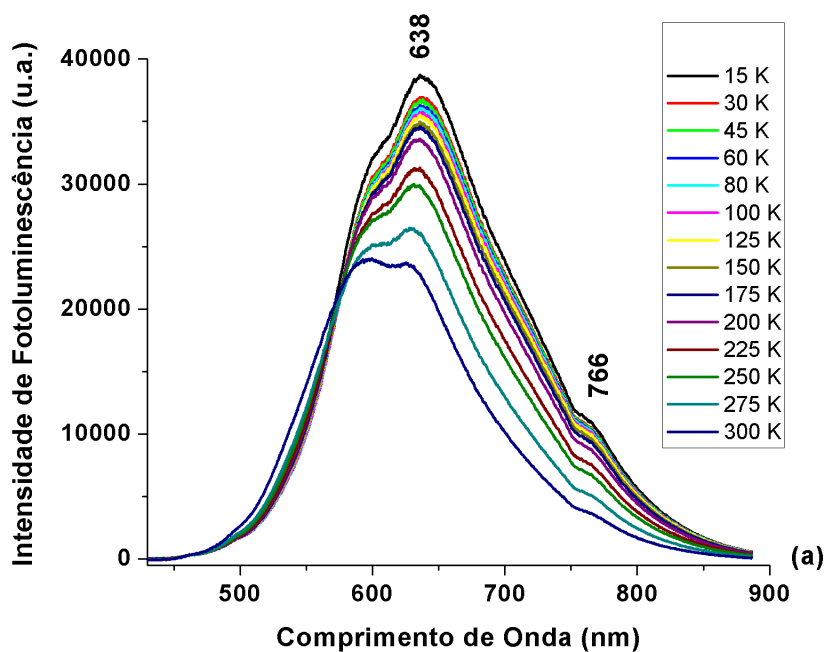
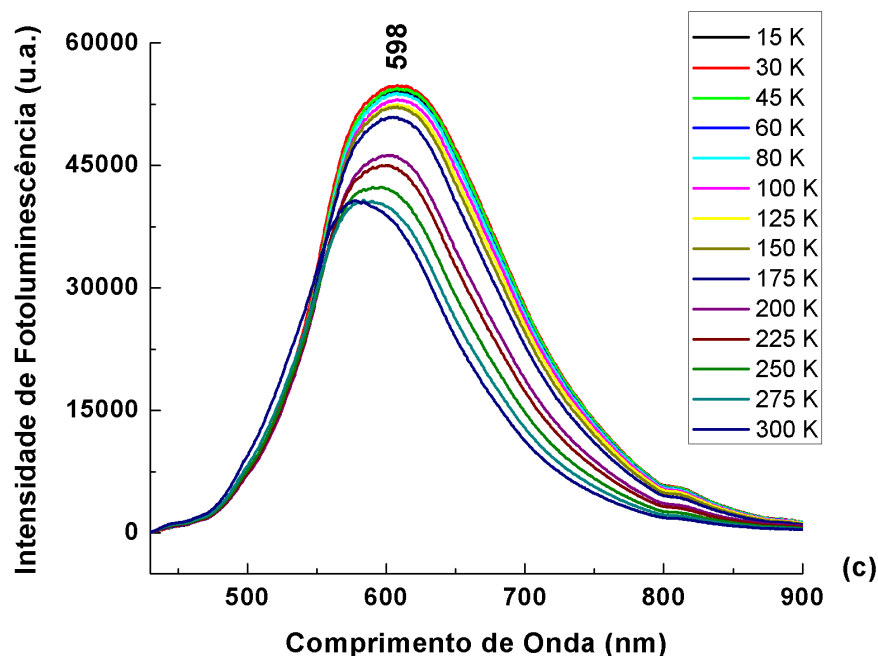


Figura 62 - Espectros PL em função da temperatura dos filmes desprotonados de (a) P3HT, (b) P(DFA-co-3HT), (c) PDFA/P3HT (cont.)



Fonte: próprio autor.

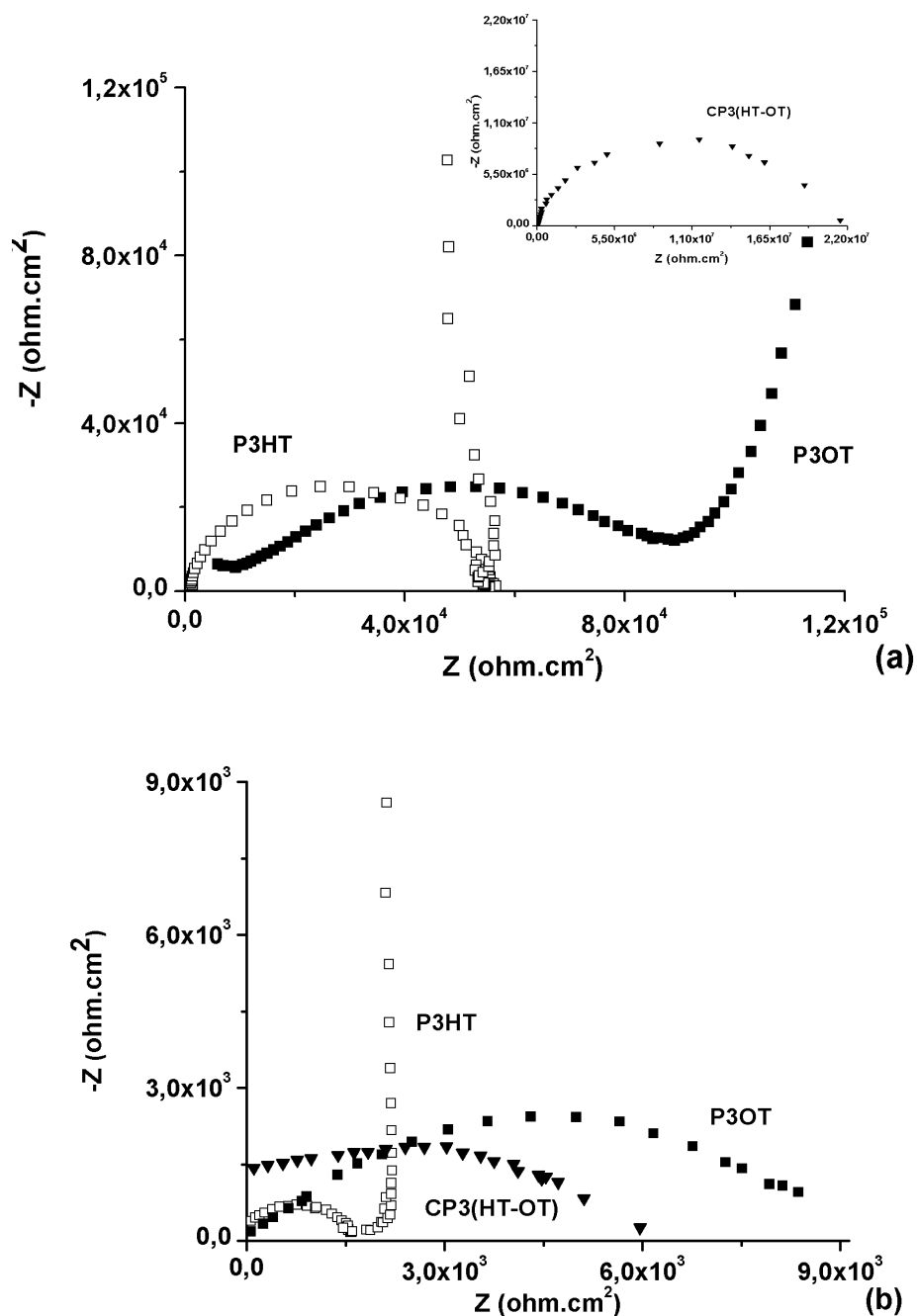
Nos espectros da Figura 62, a banda entre 450-680 nm se manteve intensa para todas as amostras, sendo essa atribuída às espécies quinônicas e aromáticas (dos REIS *et al.*, 2011). No espectro do P3HT, Figura 62 (a), ainda foi verificado o ombro em torno de 766 nm atribuído à espécie cátion radical (BENTO *et al.*, 2012).

5.3 INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO SUPORTE NOS FILMES DE P3HT, P3OT E CP3(HT-OT)

5.3.1 Caracterização dos filmes de P3HT, P3OT e CP3(HT-OT) por EIE.

Na Figura 63, são apresentados os diagramas de Nyquist, curvas $-Z''''$ vs Z'' , dos-filmes gerados sobre platina em 1.10^{-1} mol L⁻¹ de LiClO₄/ACN e em 1.10^{-1} mol L⁻¹ de Et₄NBF₄/ACN obtidos com potencial de sobretensão. O diagrama do CP3(HT-OT) na Figura 63 (a) encontra-se em destaque para melhor visualização do semicírculo.

Figura 63 - Diagramas de Nyquist obtidos com potencial de sobretensão para os seguintes filmes depositados sobre platina em $1.10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$: (a) (\square) P3HT, (\blacksquare) P3OT e (\blacktriangledown) CP3(HT-OT) e depositados sobre platina em $1.10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$: (b) (\square) P3HT, (\blacksquare) P3OT e (\blacktriangledown) CP3(HT-OT).



Fonte: próprio autor.

Nos diagramas da Figura 63, eram esperados dois semicírculos em altas frequências induzidos pelos processos de transferência de carga entre as interfaces metal/polímero e polímero/solução. Porém, assim como em trabalhos desses P3AT's com a polidifenilamina (PDFA) (BENTO *et al.*, 2013), foi constatado apenas um semicírculo. Isso se deve, provavelmente, à não separação homogênea das superfícies, a sobreposições parciais desses

semicírculos ou, ainda, devido às características dos processos interfaciais em termos da resistência na interface polímero/solução (MACDONALD *et al.*, 1990). Esse último processo possui como etapa determinante, o transporte de íons (DING *et al.*, 2001). Considerando que os materiais estudados são polímeros do *tipo-p* (XUE *et al.*, 2011) e que foram polimerizados por oxidação anódica, essa etapa mencionada acima envolve a incorporação dos ânions (ClO_4^- ou BF_4^-) nos poros do material, que possui sua matriz carregada positivamente pelos *pólarons* (cátion radical)/ *bipolarons* (dicátion) e que são estabilizadas justamente pelos contra-íons, como dopantes (FLETCHER, 1993).

Esses íons encontram-se basicamente em dois estados: adsorvidos ou “aprisionados” à matriz polimérica, sendo que os últimos são expelidos do material apenas quando se aplica potenciais muito negativos (DING *et al.*, 2000). Portanto, nas condições utilizadas nos experimentos de impedância eletroquímica, o efeito observado em altas frequências foi apenas da incorporação dos ânions (adsorvidos ou “aprisionados”) à matriz polimérica. Assim, a extensão dos diâmetros do semicírculo dos diagramas de Nyquist estão relacionadas ao acúmulo dos ânions ClO_4^- ou BF_4^- na matriz do material polimérico.

Outro fato relevante observado, em altas frequências, foi a forma do semicírculo, alterada com a mudança de eletrólito de $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ para $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$. Isso se deve, provavelmente, à menor homogeneidade na espessura e concentração do filme sintetizado em $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ (LI *et al.*, 1998).

Além disso, foram verificadas, em baixas frequências, para o P3HT, retas inclinadas tendendo a 90° , características da impedância capacitiva devido ao transporte de carga dentro do seio (“bulk”) da solução (DING *et al.*, 2001). Não foram observados, em médias frequências, segmentos de reta inclinados em 45° correspondente à impedância de Warburg, que reflete a difusão-migração semi-infinita dos íons nas “condições de fronteira” (entre o polímero e a solução) (DING *et al.*, 2001).

A partir dos diagramas apresentados na Figura 63, foi possível calcular os valores de R_{TC} dos filmes subtraindo a resistência final pela inicial do semicírculo. Esses resultados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Resistências de transferência de carga (R_{TC}) dos filmes obtidos a partir dos diagramas de Nyquist nos potenciais descritos na Tabela 7 (seção 4.5.6).

Filmes	Eletrólito	
	LiClO ₄ /ACN	Et ₄ NBF ₄ /ACN
	R_{TC} (ohm.cm ²)	
P3HT	5,38.10 ⁴	1,67.10 ³
P3OT	7,91.10 ⁴	3.09.10 ⁴
CP3(HT-OT)	2,28.10 ⁷	5,01.10 ³

Fonte: próprio autor.

Nos dados apresentados na Tabela 12, observa-se também que a mudança de eletrólito de LiClO₄/ACN para Et₄NBF₄/ACN reduz significativamente os valores de R_{TC} tanto para os homopolímeros quanto para o material obtido da mistura de seus monômeros. Quando os filmes foram gerados em LiClO₄/ACN, os valores de R_{TC} aumentam na sequência: P3HT < P3OT < CP3(HT-OT). Por sua vez, em Et₄NBF₄/ACN, aumentaram na seguinte sequência: P3HT < CP3(HT-OT) < P3OT. A partir desses dados, nota-se que o CP3(HT-OT), que apresentou o maior valor de R_{TC} quando sintetizado em LiClO₄/ACN (2,28.10⁷ ohm.cm²); em Et₄NBF₄/ACN, apresentou uma redução de, aproximadamente, 4550 vezes no valor de R_{TC} (5,01.10³ ohm.cm²).

Essas diferenças nos valores de R_{TC} estão intimamente associadas ao acúmulo de contra-íons (ClO₄⁻ ou BF₄⁻) presentes nas matrizes poliméricas nos distintos potenciais de sobretensão aplicados (DING et al., 2001). Nos filmes demonstrados na Tabela 12, o processo de difusão-migração do íon BF₄⁻ é “mais eficiente” que no ânion ClO₄⁻. O fenômeno decorre, provavelmente, de uma maior interação dos íons BF₄⁻ com a matriz polimérica dos materiais, sendo mais perceptível a diferença nos filmes de CP3(HT-OT). O maior nível de dopagem para os filmes sintetizados em BF₄⁻ pode estar relacionado à estabilização desses contra-íons devido à atração coulômbica entre eles e os segmentos carregados positivamente, cátion radical e dicátion, presentes em maiores quantidades nas matrizes desses filmes (NODARI *et al.*, 2010).

5.3.2 Determinação dos parâmetros ópticos para os filmes de P3HT, P3OT e CP3(HT-OT).

A Tabela 13 apresenta os valores das seguintes propriedades óticas: E_g , I e A , em função do eletrólito utilizado na síntese dos filmes gerados através da mistura entre o 3-OT e 3-HT, visando uma comparação dos resultados obtidos com os valores dos homopolímeros, P3HT e P3OT. Os potenciais de inclinação dos picos de oxidação (E'_{OX}) e a E_g foram obtidos dos

voltamogramas cíclicos e dos espectros de absorção UV-Vis dos filmes preparados a 18 °C, utilizando o procedimento descrito na seção 4.4.1 (os voltamogramas cíclicos e os espectros de absorção do P3HT, sintetizado em Et₄NBF₄/ACN, e de CP3(HT-OT) se encontram nos APÊNDICES E, F, G, H, I e J). A partir desses valores, foram determinados os potenciais de ionização (I) e as afinidades eletrônicas (A) característicos de cada material.

Tabela 13 - Energia de gap (E_g), Potencial de Ionização (I), Potencial de inclinação do pico de oxidação (E'_{OX}) e Afinidade Eletrônica (A) dos filmes eletroquimicamente sintetizados na presença de LiClO₄/ACN ou Et₄NBF₄/ACN. Obs: Todos os potenciais contidos na Tabela 13 são positivos.

Eletrólito	Filmes	λ_{max} (nm)	E'_{OX} (V)	I (eV)	E_g (eV)	A (eV)
	P3HT	447	0,65	5,0	2,8	2,3
LiClO ₄	P3OT*	432	0,72	5,1	2,9	2,2
	CP3(HT-OT)	380	0,53	4,9	3,3	1,7
	P3HT	438	0,85	5,2	2,8	2,4
Et ₄ NBF ₄	P3OT*	441	0,91	5,3	2,8	2,5
	CP3(HT-OT)	440	0,86	5,3	2,8	2,4

Fonte: * de Santana *et al.* (2013); outros valores - próprio autor.

A partir dos valores apresentados na Tabela 13 foi possível observar para o filme de CP3(HT-OT) sintetizado em LiClO₄/ACN uma diminuição no valor de A e um deslocamento do seu valor de E_g para o azul, tanto em relação aos homopolímeros preparados nesse eletrólito, quanto aos filmes preparados em Et₄NBF₄/ACN. De acordo com Perepichka *et al.* (2005), esse efeito pode estar associado à presença de um acoplamento preferencial entre anéis tiofênicos, ou seja, na mesma posição em relação a sua cadeia lateral. A polimerização gera uma torção entre as unidades de 3-alquiltiofenos na extensão da cadeia polimérica, com a concomitante perda de conjugação. Pode ser esperado que a presença do acoplamento em poli(3-alquiltiofenos) irregulares cause um aumento na torção das unidades dos anéis tiofênicos, devido à repulsão estérica. Isso resulta num aumento da energia de gap e em outras mudanças indesejáveis nas propriedades eletrônicas como o aumento no valor de R_{TC} (Tabela 12).

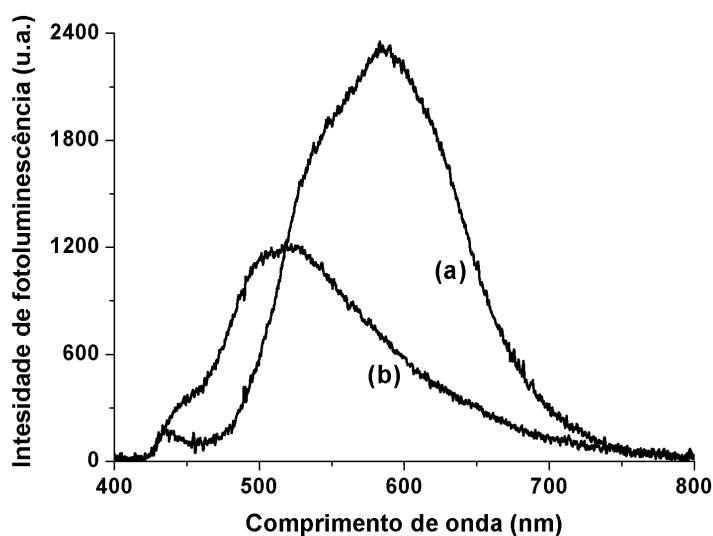
Comparando esse efeito observado para o CP3(HT-OT) com outros dois filmes, CP3(MT-HT) e CP3(MT-OT), sintetizados no mesmo eletrólito (BF₄⁻), em condições similares àquelas empregadas aqui (CERVANTES *et al.*, 2014), onde há alteração apenas da unidade de 3-hexiltiofeno ou 3-octiltiofeno por 3-metiltiofeno, observa-se também o deslocamento hipsocrômico, mas ele é menos pronunciado que no CP3(HT-OT). Isso, provavelmente, se deve

à natureza das cadeias alquilas laterais envolvidas. Nesse processo de formação do filme, observa-se, portanto, que o eletrólito tem papel significativo nas propriedades eletrônicas do material.

5.3.3 Caracterização espectroscópica dos filmes de CP3(HT-OT).

A Figura 64 apresenta os espectros de fotoluminescência (PL) dos filmes de CP3(HT-OT) obtidos em (a) $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ e (b) $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, com o objetivo de avaliar a influência do eletrólito de suporte na emissão desses filmes.

Figura 64 - Espectros PL dos filmes de CP3(HT-OT) sintetizados em (a) $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ e (b) $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$.



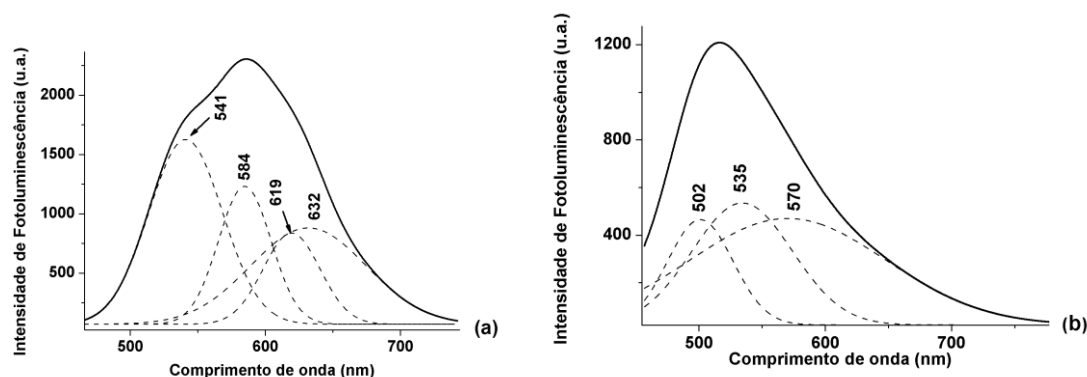
Fonte: próprio autor.

Nos espectros de fotoluminescência (PL) da Figura 64, pode ser observado que o filme de CP3(HT-OT) sintetizado em $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ apresentou uma intensidade de emissão pouco superior ao filme gerado em $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ (FERNANDES *et al.*, 2013). Esse resultado foi considerado anômalo, pois em Cervantes *et al.* (2014), um material com resistividade similar ao primeiro filme mencionado, o CP3(MT-OT), sintetizado nas mesmas condições deste trabalho (exceção ao eletrólito que foi utilizado o $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$), apresentou sinal de fotoluminescência muito mais intenso (em torno de oito vezes). Como discutido anteriormente, esse comportamento também pode estar associado à maior torção na cadeia polimérica do filme de CP3(HT-OT) sintetizado em $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ (PEREPICHKA *et al.*, 2005).

Na Figura 65, são apresentados os espectros de fotoluminescência deconvoluídos do filme CP3(HT-OT), sintetizados em $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ e $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, nas regiões entre 450 e 750

nm e entre 450 e 900 nm, respectivamente. Esse procedimento foi adotado visando caracterizar as contribuições dos segmentos quinônicos e aromáticos, no comportamento de emissão dos materiais (THERÉZIO *et al.*, 2011).

Figura 65 - Espectros de fotoluminescência deconvoluídos dos filmes de CP3(HT-OT) em (a) $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ e (b) $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$.



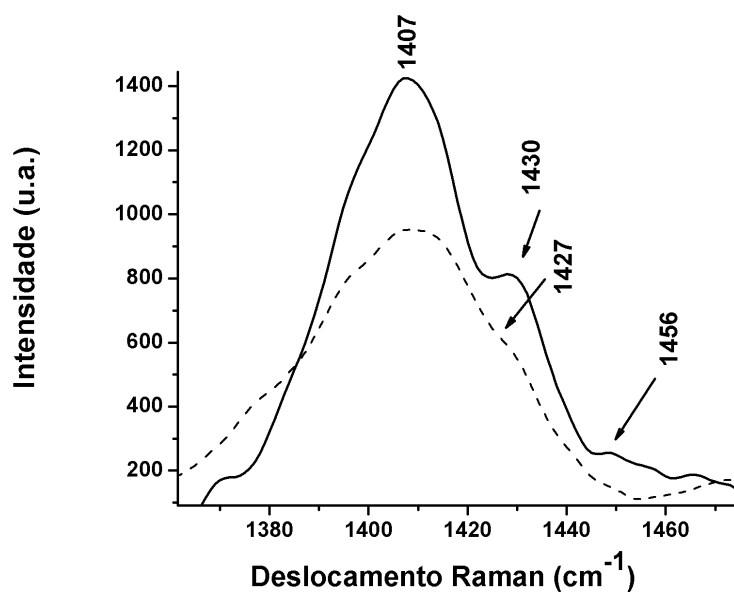
Fonte: próprio autor.

No espectro de fotoluminescência deconvoluído do CP3(HT-OT) sintetizados em $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$, Figura 65 (a), foram verificadas quatro contribuições com intensidades relativas próximas. Elas apresentaram grandes deslocamentos em relação às duas contribuições atribuídas aos segmentos quinônico+aromático/aromático, observadas em 486/533 e 514/574 nm para o P3HT e P3OT sintetizados em $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ (MAIA *et al.*, 2013; CERVANTES *et al.*, 2012). As variações nas contribuições observadas para o CP3(HT-OT), em relação àquelas verificadas nos homopolímeros, sugerem que não houve a formação de blenda, pois o material sintetizado eletroquimicamente apresentou fortes interações entre as cadeias, mas de um filme copolímero.

Na Figura 65 (b), o espectro PL deconvoluído do filme sintetizado em $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ apresentou três contribuições com intensidades relativas próximas que não apresentaram deslocamentos pronunciados dos máximos de emissão em relação às contribuições dos homopolímeros, 580/626 e 510/565 nm para o P3HT e P3OT, respectivamente. Sendo assim, foi possível relacionar as contribuições dos segmentos quinônico+aromático/aromático dos homopolímeros nesses materiais. As contribuições centradas em 502 e 535 nm foram semelhantes às verificadas no espectro PL do homopolímero do P3OT e atribuídas aos segmentos aromático e quinônico+aromático (dos REIS *et al.*, 2011; TERÉZIO *et al.*, 2011). A banda larga observada em 570 nm pode ser considerada referente à forma quinônica do P3HT. Dessa forma, na síntese eletroquímica do filme em $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, houve, provavelmente, a formação de uma blenda.

A Figura 66 apresenta os espectros Raman dos filmes como preparados gerados em 1.10^{-1} mol L⁻¹ LiClO₄/ACN ou em 1.10^{-1} mol L⁻¹ Et₄NBF₄/ACN, com o objetivo de complementar a caracterização das espécies presentes na matriz dos materiais sintetizados em diferentes eletrólitos.

Figura 66 - Espectros Raman *ex situ* do filme de CP3(HT-OT) como preparado sob platina em 1.10^{-1} mol L⁻¹ LiClO₄/ACN (—) e (---) Et₄NBF₄/ACN ($\lambda_{\text{ext}} = 532$ nm).



Fonte: próprio autor

Os espectros se referem à região das frequências características do estiramento simétrico C=C do anel tiofênico, pois esse modo vibracional foi sensível às modificações sofridas no anel tiofênico dos homopolímeros (BENTO *et al.*, 2012; CERVANTES *et al.*, 2012; MAIA *et al.*, 2013; de SANTANA *et al.*, 2013). Apesar do intervalo analisado, a banda em 1398 cm^{-1} não foi considerada, pois foi atribuída ao estiramento simétrico C–C do anel (de SANTANA *et al.*, 2013). Foi verificada, após a expansão dos espectros, a presença de ombros nos espectros dos materiais como preparados, destacada na Figura 66.

Na Figura 66, não foi possível observar grandes alterações nos espectros Raman com a mudança de eletrólito na síntese do CP3(HT-OT). O filme gerado em LiClO₄, em relação àquele gerado em Et₄NBF₄, apresentou uma intensificação e um alargamento no sinal centrado em 1407 cm^{-1} com o concomitante aparecimento de ombros em 1430 e 1456 cm^{-1} .

Na Tabela 14, estão enumeradas as frequências características dos segmentos aromático, dicátion e cátion radical do anel tiofênico, na região entre $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, encontrados nos espectros Raman dos filmes poliméricos e homopolímeros. As frequências dos homopolímeros

foram obtidas em trabalhos anteriores (CERVANTES *et al.*, 2012; MAIA *et al.* 2013; de SANTANA *et al.*, 2013).

Tabela 14 - Relação das frequências Raman características dos homopolímeros em diferentes eletrólitos e a correlação com as dos filmes poliméricos obtidos.

Segmentos	Frequências Raman					
	P3HT [#]		P3OT [#]		CP3(HT-OT)	
	LiClO ₄	Et ₄ NBF ₄	LiClO ₄	Et ₄ NBF ₄	LiClO ₄	Et ₄ NBF ₄
Aromático	1442	1426	1443	1404	1407	1407
Dicátion	1470	1451	1465	1430	1430*	1427*
Cátion	1492	1465	1498	1461	1456*	_____
Radical						

* ombro; Fonte: # dados obtidos de CERVANTES *et al.* (2012) e de SANTANA *et al.* (2013).

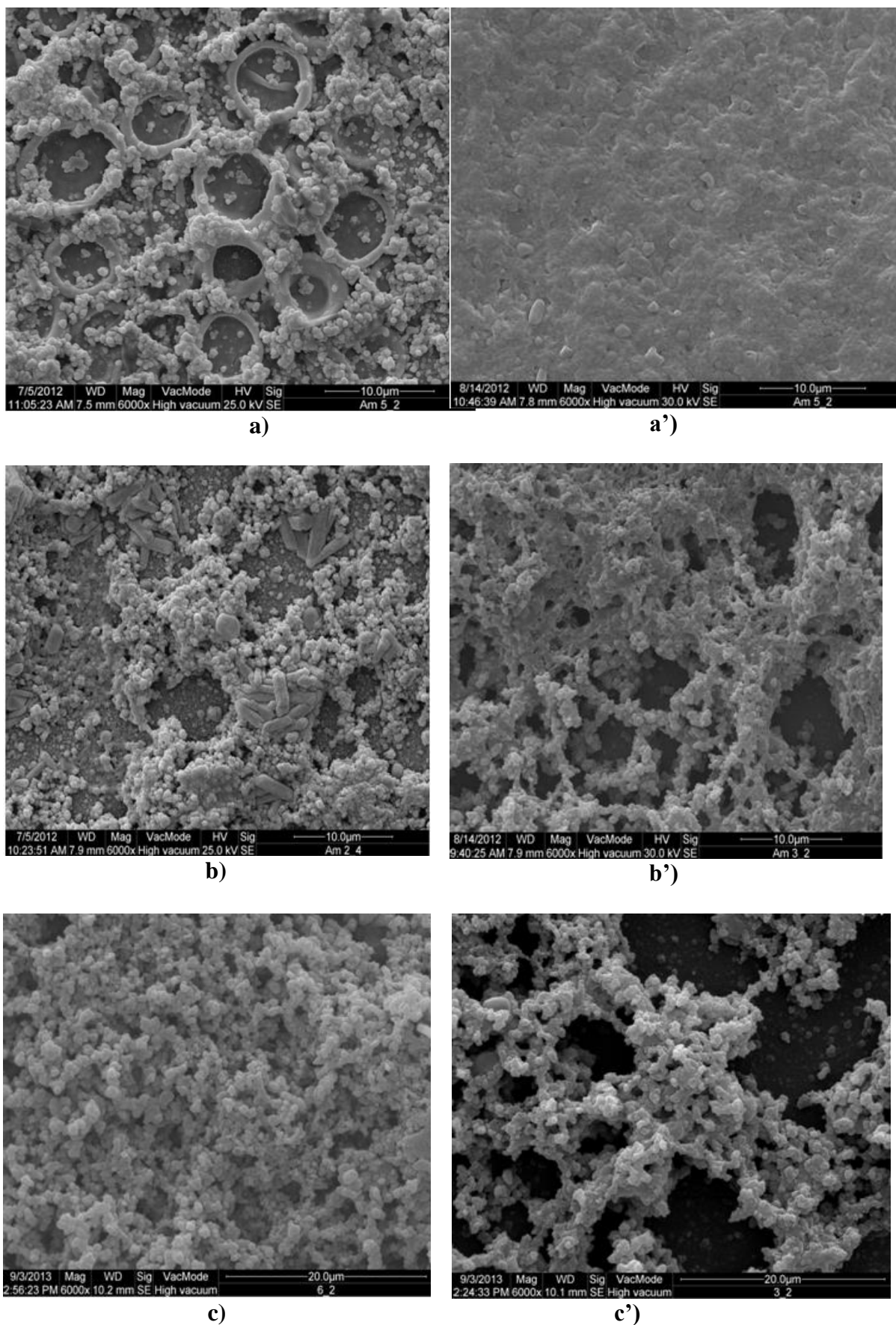
Considerando as frequências enumeradas na Tabela 14, foi observada a presença simultânea dos segmentos aromático e dicátion na matriz dos filmes de CP3(HT-OT) gerados em ambos os eletrólitos. Já a espécie cátion radical foi constatada apenas na matriz do filme de CP3(HT-OT) gerados em LiClO₄/ACN.

Conforme os valores das resistências apresentados na Tabela 12, onde demonstra que o filme de CP3(HT-OT) tem maior resistividade em LiClO₄, e diante dos resultados obtidos por espectroscopia Raman, esse comportamento pode ser decorrente do baixo acúmulo de ClO₄⁻ ocasionado pela presença do segmento aromático (intenso) na matriz desses materiais. Por sua vez, a menor resistividade do filme quando sintetizado em BF₄⁻, que no espectro demonstrou a presença de um sinal menos intenso relativo ao segmento aromático (em 1407 cm⁻¹) bem como a presença do sinal referente ao segmento dicátion (em 1427 cm⁻¹), pode estar associada ao acúmulo de íon dopante estabilizado pela atração coulômbica desse com os segmentos dicátion presentes na matriz do material.

5.3.4 Caracterização morfológica dos filmes de P3HT, P3OT e CP3(HT-OT).

Na Figura 67, são apresentadas as imagens geradas pelo MEV dos filmes de P3HT, P3OT e CP3(HT-OT), sintetizados em soluções 1.10⁻¹ mol L⁻¹ de LiClO₄/ACN ou de Et₄NBF₄/ACN. Nas imagens, foram observadas estruturas do tipo couve-flor (*cauliflower*) e “grãos embalados”, características de polímeros semicondutores (VILLAREAL *et al.*, 2001; YAGCI *et al.*, 2005), demonstrando diferenças na morfologia entre os homopolímeros, filmes poliméricos (GADGIL *et al.*, 2013), e entre as sínteses realizadas em diferentes eletrólitos.

Figura 67 - Imagens geradas pelo MEV dos filmes de (a) P3HT, (b) P3OT, (c) CP3(HT-OT) sintetizados em $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$; (a') P3HT, (b') P3OT, (c') CP3(HT-OT), sintetizados em $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$.



Fonte: próprio autor.

As imagens dos filmes P3HT e P3OT dopados com BF_4^- , Figuras 67 (a') e (b'), caracterizam o crescimento tridimensional dos polímeros, com agregados uniformemente distribuídos ao longo da superfície do eletrodo. Essa morfologia pode conferir aos materiais uma maior área ativa e favorecer a transferência de cargas ao longo do material, podendo estar relacionada ao comportamento menos resistivo apresentado por esses filmes nos diagramas de Nyquist, Figura 63 (a, b) (LANZA *et al.*, 2000; BENTO *et al.*, 2013).

Por sua vez, as imagens dos filmes P3HT e P3OT dopados com ClO_4^- , Figuras 67 (a) e (b), caracterizam o crescimento tridimensional dos polímeros como “grãos embalados”, consistindo em áreas contendo muitos espaços vazios, resultando em superfícies heterogêneas com menor área ativa (VILLAREAL *et al.*, 2001). Nesses filmes foi observado o comportamento resistivo, pois provavelmente dificulta o transporte de cargas.

O filme de CP3(HT-OT) dopado com ClO_4^- , Figura 67 (c), apresentou crescimento tridimensional dos polímeros, com agregados uniformemente distribuídos ao longo da superfície do eletrodo, enquanto o filme do mesmo polímero dopado com BF_4^- , Figura 67 (c'), demonstrou crescimento tridimensional como “grãos embalados”, consistindo em áreas contendo muitos espaços vazios. Devido essa diferença na morfologia dos filmes, o CP3(HT-OT) dopado com ClO_4^- apresentou maior área ativa quando comparada com aquele dopado com BF_4^- . Desse modo, esperava-se que o primeiro filme apresentasse um comportamento menos resistivo. No entanto, nesse caso, a resistência de transferência de carga não pode ser relacionada apenas com a morfologia do material, pois o último filme citado, dopado com BF_4^- , apresentou uma diminuição considerável em sua resistividade (Tabela 12).

5.4 INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES DOS FILMES DE P3HT E CP3(HT-OT) SINTETIZADOS EM $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ COM A INTRODUÇÃO DO PCBM.

5.4.1 Determinação dos parâmetros ópticos para os filmes de P3HT e CP3(HT-OT) e suas blendas com PCBM.

Na Tabela 15, são apresentados os valores dos parâmetros ópticos E'_{ox} , E_g , I e A , para os filmes de P3HT e CP3(HT-OT) e suas blendas com PCBM, com o intuito de verificar a influência deste último nas propriedades dos materiais. Esses parâmetros foram obtidos utilizando o mesmo procedimento descrito na seção 4.4.1 (os voltamogramas cíclicos das blendas P3HT/PBM e de CP3(HT-OT)/PCBM se encontram nos APÊNDICES K e L e os espectros de absorção serão apresentados na Figura 70 (c) e (d)).

Tabela 15 - Energia de gap (E_g), potencial de ionização (I), potencial de inclinação do pico de oxidação (E'_{ox}) e afinidade eletrônica (A) dos filmes eletroquimicamente sintetizados em $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$. Obs: Todos os potenciais descritos na Tabela 15 são positivos.

Filmes	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	E'_{ox} (V)	I (eV)	E_g (eV)	A (eV)
P3HT	438	0,85	5,2	2,8	2,4
CP3(HT-OT)	440	0,86	5,3	2,8	2,4
P3HT/PCBM	426	0,80	5,2	2,9	2,3
CP3(HT-OT)/PCBM	425	0,85	5,2	2,9	2,3

Fonte: próprio autor.

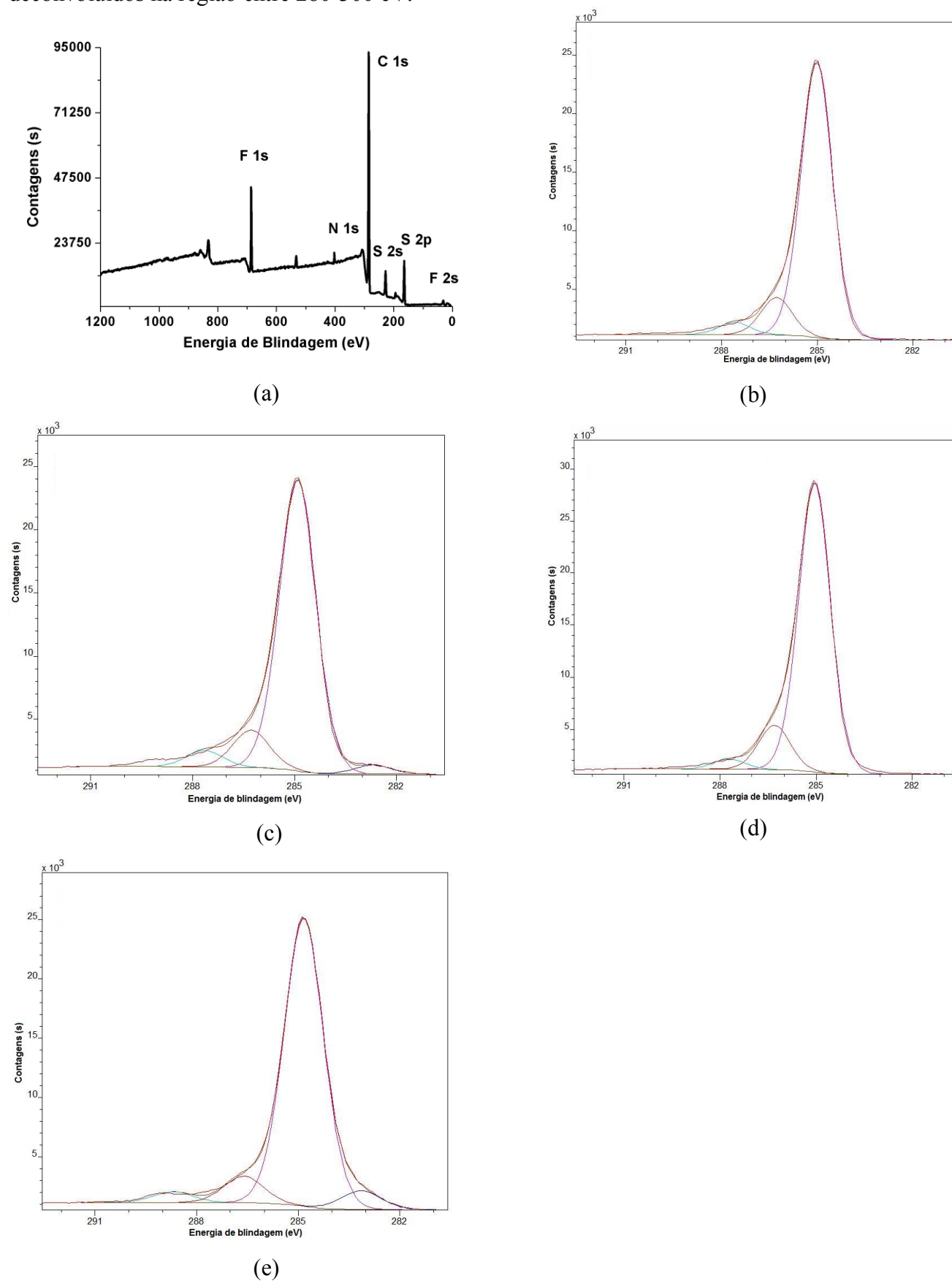
Os resultados apresentados na Tabela 15 demonstram que a introdução do PCBM nos filmes de P3HT e CP3(HT-OT) praticamente não influenciou nos parâmetros I , E_g e A . Os materiais sintetizados aqui, assim como as blendas poliméricas com a PDFA (Tabela 9, seção 5.2.1), apresentam um grande potencial em interfaces com Au, por apresentar pequena barreira energética em relação a esse material (5,1 eV) (LOUARN *et al.*, 1993; FRIEND *et al.*, 1999).

5.4.2 Caracterização espectroscópica dos filmes de P3HT e CP3(HT-OT) e suas blendas com PCBM.

Com o intuito de caracterizar os filmes de P3AT's e suas blendas com PCBM, foram obtidos os espectros fotoeletrônicos excitados por raios-X (XPS). Na Figura 68, são apresentados os espectros dos filmes como preparados de (a) P3HT (região de 0 a 1200 eV), além dos espectros de (b) P3HT, (c) P3HT/PCBM, (d) CP3(HT-OT) e (e) CP3(HT-OT)/PCBM, deconvoluídos na região entre 280-300 eV, com o intuito de se verificar a presença ou não do PCBM e do *pólaron* nos filmes (LOWNSBURY *et al.*, 2015; FUSALBA *et al.*, 1999).

A partir dos sinais C 1s e S 2p dos filmes de P3HT/PCBM e CP3(HT-OT)/PCBM, foram determinadas também as proporções de PCBM nesses materiais, de acordo com relatado em Liu *et al.* (2014). Foi encontrada uma relação de 85,9%/14,1% e 90,7%/9,3% (m/m) para o P3HT/PCBM e CP3(HT-OT)/PCBM, respectivamente. A pequena diferença nos percentuais encontrados (~ 5 %) sugere que, apesar da simplicidade do método (*„dropping cast“*), ele se apresentou reprodutível.

Figura 68 - Espectros XPS dos filmes como preparados de (a) P3HT (região de 0 a 1200 eV), além dos espectros de (b) P3HT, (c) P3HT/PCBM, (d) CP3(HT-OT) e (e) CP3(HT-OT)/PCBM, deconvoluídos na região entre 280-300 eV.



Fonte: próprio autor

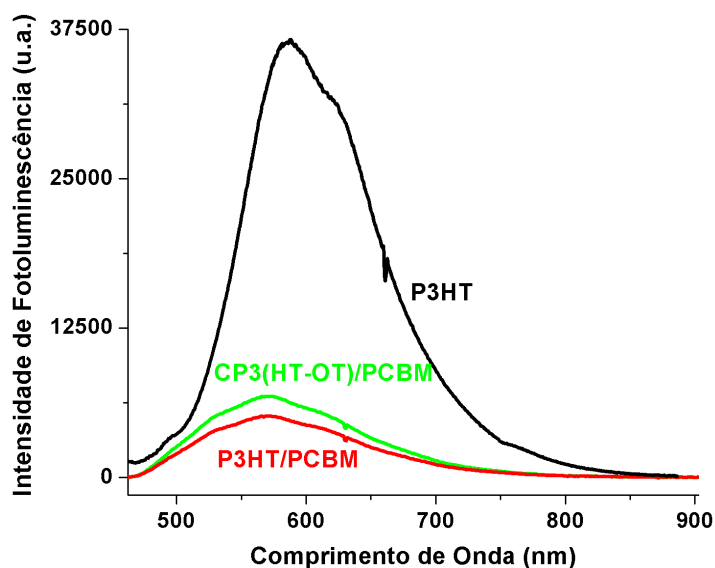
Na Figura 68 (a), podem ser observados os sinais em 228,4 e 164,4 eV referentes aos picos S 2s e S 2p do P3HT além do pico em 285,4 eV referente ao C 1s. Além desses sinais, foram observados sinais pouco intensos em 402,4, 686,4 e 30,8 eV atribuídos ao N 1s, F 1s, F 2s do eletrólito de suporte utilizado ($\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$). Nos espectros dos filmes de P3HT/PCBM, CP3(HT-OT) e CP3(HT-OT)/PCBM na região de 0 a 1200 eV (dados não apresentados) também foi possível verificar os mesmos sinais encontrados para o P3HT.

Nas Figuras 68 (b), (c), (d), (e), são verificadas em ~ 285 , 286, 288 eV as contribuições atribuídas às componentes C_C , C_S e ao *pólaron*, respectivamente (SCHWIEGER *et al.*, 2005; FEDORKOVA *et al.*, 2012). O fato de os espectros de XPS apresentarem sinais do eletrólito de suporte e do *pólaron* corrobora com os dados da EIE apresentados na Tabela 9 (seção 5.2.1), onde se afirmou que os filmes de P3HT e CP3(HT-OT), após a síntese eletroquímica, ainda apresentam o dopante (BF_4^-) em sua matriz polimérica pela atração coulômbica entre o mesmo e o *pólaron*.

Foi ainda possível identificar, nas Figuras 68 (c) e (d), um quarto sinal, em ~ 283 eV, referente ao C_{60} do PCBM, ratificando a presença desse polímero na matriz do P3HT/PCBM e CP3(HT-OT)/PCBM (LOWNSBURY *et al.*, 2015).

A fim de se avaliar a emissão dos filmes e obter uma comparação entre aqueles que apresentam ou não o PCBM, na Figura 69, são apresentados os espectros de fotoluminescência (PL) do P3HT, P3HT/PCBM e (CP3HT-OT)/PCBM. Nos espectros deconvoluídos, não foi possível verificar nenhuma contribuição atribuída ao PCBM.

Figura 69 – Espectros de fotoluminescência (PL) dos filmes como preparados de P3HT (preto), P3HT/PCBM (vermelho); CP3(HT-OT)/PCBM (verde) na região entre 450-900 nm.



Fonte: próprio autor.

Nos espectros da Figura 69, pode ser observada uma redução na fotoluminescência dos filmes com a adição de PCBM, quando comparados com o sinal do homopolímero (P3HT). O fenômeno, *quenching*, está associado ao fato de que, após a formação da heterojunção entre o P3AT/PCBM, há uma transferência de carga entre o doador de elétrons (P3AT) e o receptor de elétrons (PCBM). Esse efeito reduz drasticamente o sinal PL pela recombinação não-radioativa do *éxciton* no filme (LIN *et al.*, 2014). Outro efeito observado foi que o CP3(HT-OT)/PCBM apresentou um sinal pouco mais intenso do que o P3HT/PCBM. De acordo com as conclusões apresentadas em Ramani e Alam (2013), a intensificação do sinal está associada, possivelmente, a recombinação de alguns *éxcitons* gerados longe da interface poli(3-alkiltiofeno) e PCBM ocorrer antes de alcançá-la (vide seção 2.6.1). Isso sugere que, na segunda blenda citada, há formação de um complexo de carga mais estável.

Com o objetivo de se obter a energia de *gap* (E_g) dos materiais e ratificar a presença de PCBM nas blendas, foram obtidos os espectros de absorção UV-Vis dos filmes desdopados de (a) P3HT, (b) CP3(HT-OT), (c) P3HT/PCBM, (d) CP3(HT-OT)/PCBM, além do espectro de (e) PCBM dissolvido em clorofórmio e depositados sob platina. Os espectros são apresentados na Figura 70.

Figura 70 - Espectros de absorção UV-Vis dos filmes desdopados de (a) P3HT, (b) CP3(HT-OT), (c) P3HT/PCBM, (d) CP3(HT-OT)/PCBM e (e) PCBM deconvoluídos na região entre 400-800 nm.

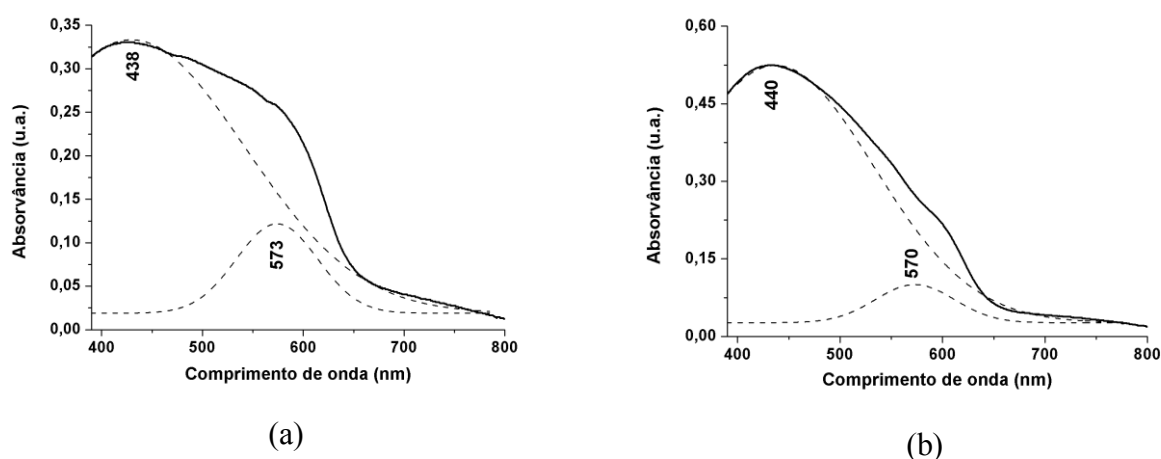
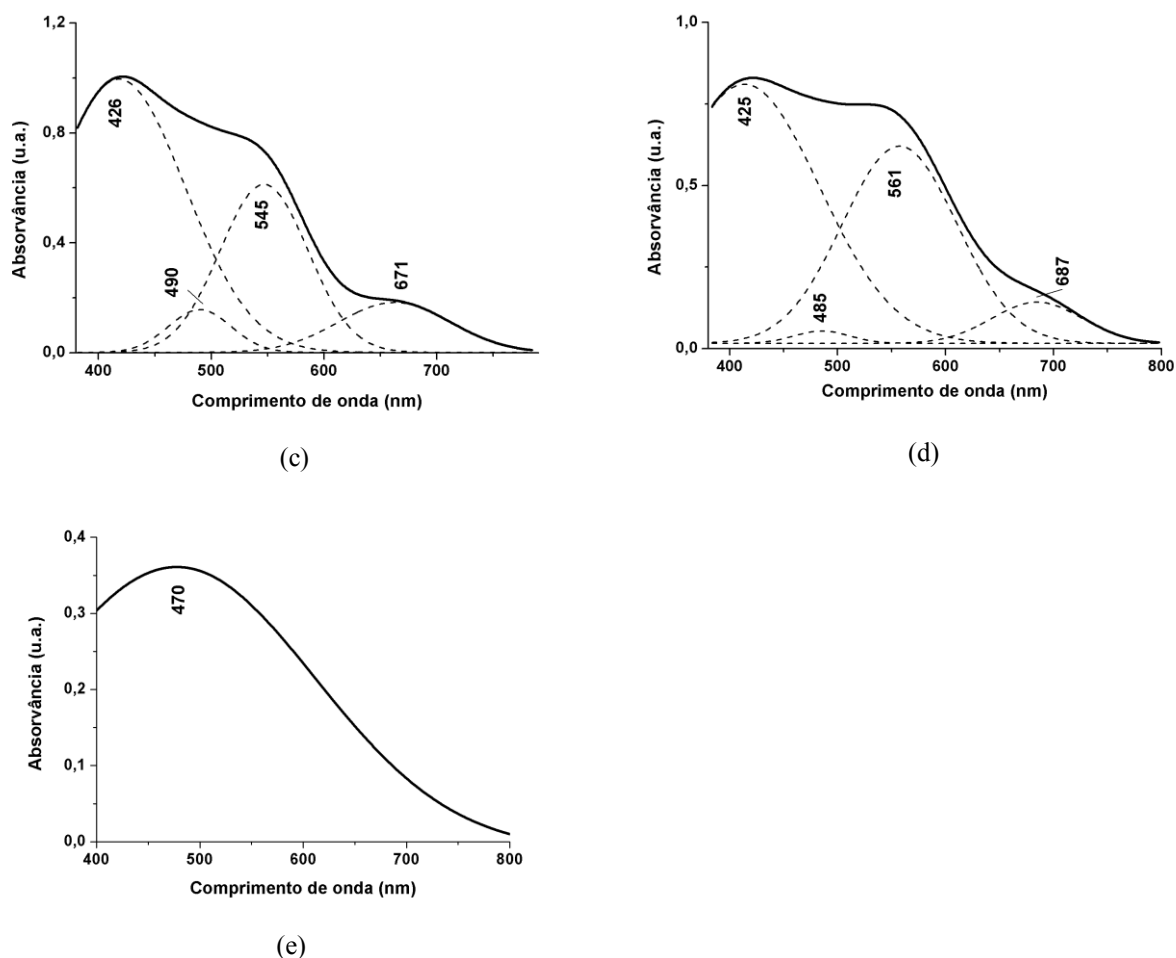


Figura 70 – Espectros de absorção UV-Vis dos filmes desdopados de (a) P3HT, (b) CP3(HT-OT), (c) P3HT/PCBM, (d) CP3(HT-OT)/PCBM e (e) PCBM deconvoluídos na região entre 400-800 nm (cont.).



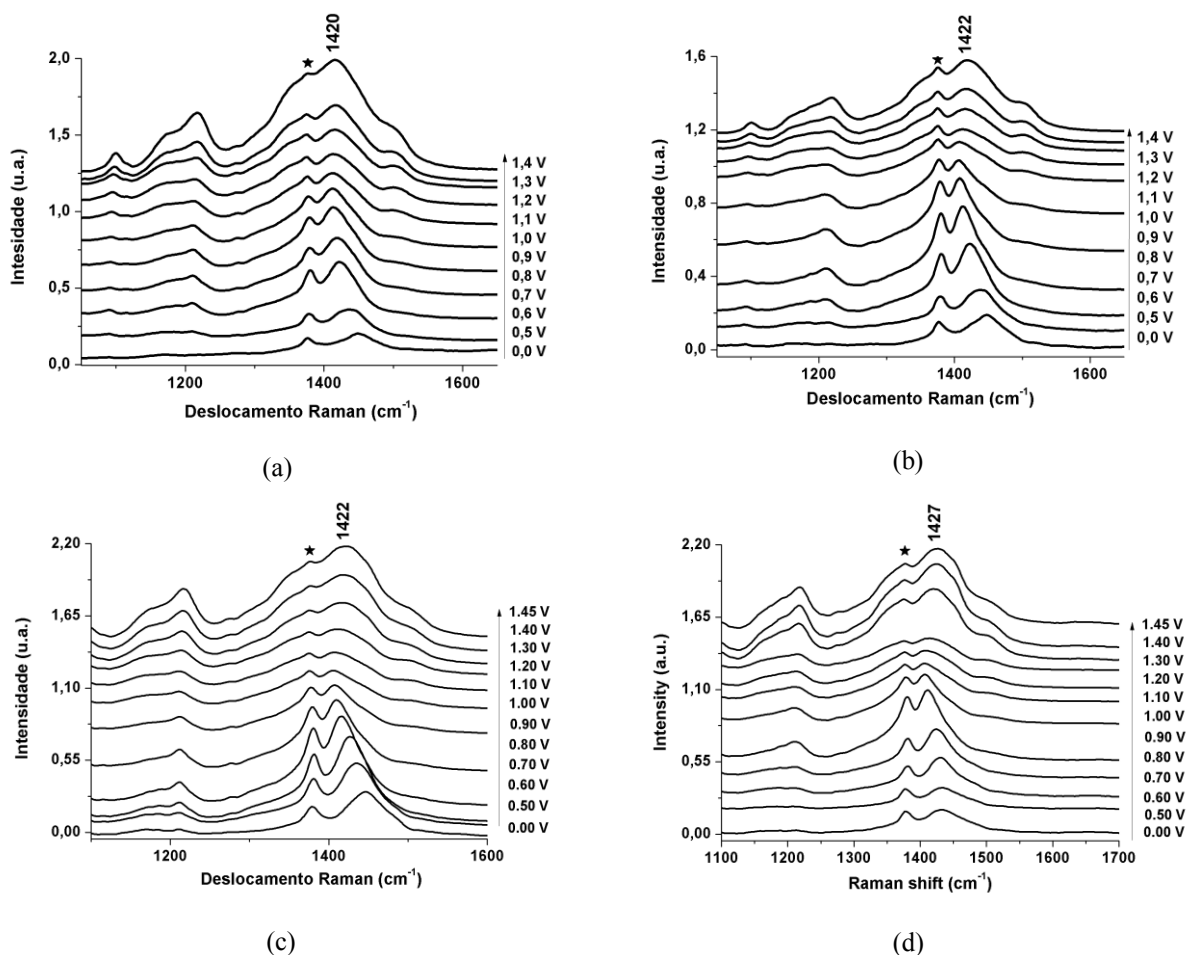
Fonte: próprio autor.

Nos espectros da Figura 70 foi possível observar as bandas centradas em 425/426/438/440 nm características dos politiofenos no estado neutro (KANETO; KOHNO; YOSHINO, 1984). Além dessas, foram observadas bandas para o *pólaron* (cátion radical) em 570/573 para os filmes de CP3(HT-OT) (Figura 70 (b)) e P3HT (Figura 70 (a)) sintetizados em $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$. As bandas, com a adição de PCBM, foram deslocadas para 561/545 nm nos filmes de P3HT/PCBM (Figura 70 (d)) e CP3(HT-OT)/PCBM (Figura 70 (c)). O deslocamento, provavelmente, está associado ao complexo de transferência de carga formado entre o P3AT/PCBM (NOONE *et al.*, 2009), resultando também no deslocamento da banda observada para o PCBM (Figura 70 (e)) de 470 para 485/490 nm. Por fim, apenas nos espectros dos filmes de politiofenos com PCBM, foram observadas bandas centradas em 687/671 nm atribuídas aos segmentos dicátion, demonstrando que a heterojunção auxiliou a estabilizar os segmentos na matriz do P3HT e CP3(HT-OT).

Com o objetivo de referendar as conclusões obtidas pela espectroscopia de reflectância e compreender as mudanças dos filmes em função de potencial anódico, foram obtidos os espectros Raman *in situ* dos filmes entre 0,0 V e +1,4 V na radiação 1064 nm (FT-Raman) e 532 nm.

Na Figura 71, são apresentados os espectros FT-Raman *in situ* dos filmes de (a) P3HT, (b) CP3(HT-OT)/PCBM, (c) P3HT/PCBM, (d) CP3(HT-OT)/PCBM obtidos entre os potenciais de 0,0 e +1,4 V. Esses espectros foram adquiridos a fim de se estudar os filmes em regiões de Raman não ressonante.

Figura 71 - Espectros de FT-Raman *in situ* dos filmes como preparado de (a) P3HT, (b) CP3(HT-OT), (c) P3HT/PCBM e (d) CP3(HT-OT)/PCBM sintetizados em $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$. *Sinal relativo ao modo C-C + solvente (acetonitrila).



Fonte: próprio autor.

Nos espectros FT-Raman apresentados, pode ser observado um efeito semelhante para todos os filmes: com a variação do potencial de 0,0 a +0,9 V há um deslocamento do estiramento C=C do anel tiofênico (centrado entre 1430 – 1450 cm^{-1}) para menores frequências (em torno de 1410 cm^{-1}); a partir do potencial de +1,0V, há um alargamento dessa banda. O

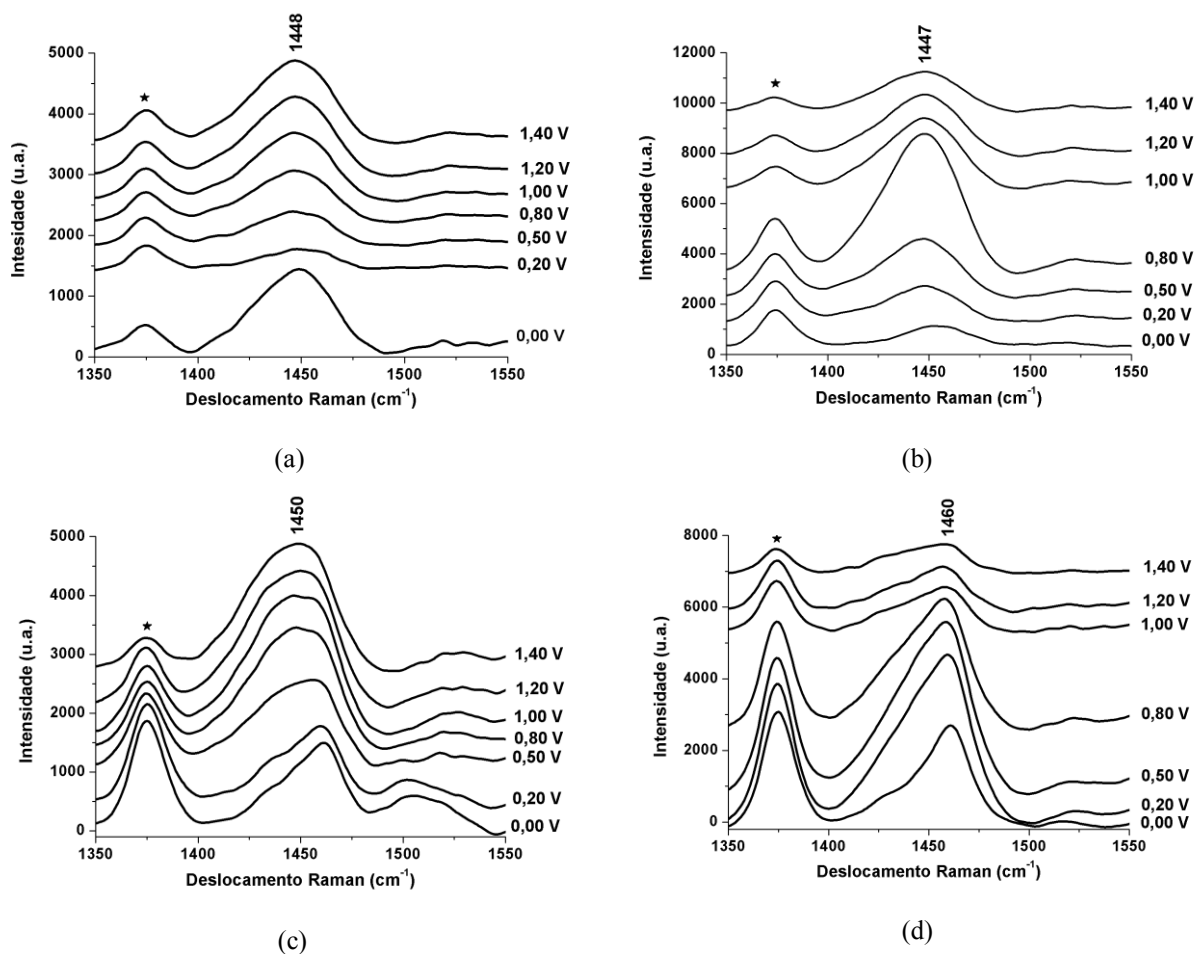
deslocamento deste modo entre 0,0 V e + 0,9V para menores frequências é devido ao aumento dos segmentos aromáticos (LOUARN *et al.*, 1995) nas matrizes dos filmes e/ou ao aumento da “planaridade” da matriz polimérica. Esse efeito é o mesmo daquele encontrado nos cálculos de DFT para oligotiofenos, em “estado” de Raman não ressonante, descritos em Tsoi *et al.* (2011), onde se verificou um deslocamento para menores frequências do modo C=C, do anel tiofênico, em função do aumento de segmentos conjugados (de 3 para 7 unidades) e da planaridade nos oligotiofenos que continham 7 unidades de anéis tiofênicos. O alargamento desse sinal entre + 1,0V a + 1,4V é semelhante àquele descrito em Cervantes *et al.* (2012), onde se observou um alargamento desse sinal, para o P3HT, em função do aumento de segmentos cátion radical na matriz do polímero.

Nos espectros FT-Raman, ainda foi verificado que a banda centrada em 1379 cm^{-1} sofre a intensificação desse modo (em relação ao estiramento C=C do anel tiofênico) em função do potencial. Apesar de o sinal, assinalado como uma estrela nos espectros da Figura 71, ter grande contribuição do solvente (acetonitrila) utilizado na espectroeletróquímica, ele também possui uma contribuição do estiramento C-C para P3AT's (LOUARN *et al.*, 1992). Em Tsoi *et al.* (2011) também foram realizados cálculos de DFT para esse modo, sendo verificado que o aumento da planaridade e/ou da conjugação da matriz polimérica também gera um intensificação desse sinal. O aumento da intensidade relativa entre os estiramentos C-C e C=C pode estar associado ao melhor acoplamento elétron-fônon desses modos e/ou aumento de transferência de carga das ligações C=C em oligotiofenos (LOUARN *et al.*, 1995).

Os espectros Raman *in situ* em 532 nm (verde) também foram obtidos para os filmes devido ao comprimento de onda da excitação ser próxima a transição $\pi-\pi^*$ em P3AT's (~ 450 nm), levando a intensificação das vibrações dos segmentos “desdopados” (aromáticos) (LOUARN *et al.*, 1993). Além disso, como observado em Louarn *et al.* (1996) para o poli(3-deciltiofeno), espera-se que o aumento do potencial anódico aplicado sobre os filmes reduza a quantidade de segmentos aromáticos com o concomitante “aumento da dopagem”, ou seja, de segmentos dicátion e cátion radical, ocasionando uma intensificação dos sinais desses últimos nos espectros.

Na Figura 72, são apresentados os espectros Raman *in situ* (532 nm) dos filmes de (a) P3HT, (b) CP3(HT-OT)/PCBM, (c) P3HT/PCBM, (d) CP3(HT-OT)/PCBM obtidos entre os potenciais de 0,0 e + 1,4 V.

Figura 72 - Espectros de Raman *in situ* (532 nm) dos filmes como preparado de (a) P3HT, (b) CP3(HT-OT), (c) P3HT/PCBM, (d) CP3(HT-OT)/PCBM sintetizados em Et₄NBF₄/ACN. * Sinal relativo ao modo C-C + do solvente (acetonitrila).



Fonte: próprio autor.

Nos espectros Raman *in situ* (532 nm) apresentados, não foi possível verificar grandes deslocamentos para o modo C=C do anel tiofênico que, nessa radiação, encontra-se em ~ 1450 cm⁻¹ (LOUARN *et al.*, 1992). Apenas foi observado um alargamento das bandas em função do potencial anódico aplicado (devido ao aumento do número de segmentos carregados positivamente nas matrizes dos filmes), sendo mais evidente para os filmes contendo PCBM. Nesses filmes, em 0,0V, foi possível observar que a banda centrada entre 1400-1500 cm⁻¹ apresentou um pequeno deslocamento (para 1461 cm⁻¹). Isso está associado ao Raman ressonante para o modo C₆₀ do PCBM (BENTO *et al.*, 2015 b), já que a linha do laser, 532 nm, encontra-se dentro da banda de absorção desse polímero, como demonstra a Figura 71 (e).

A fim de se identificar as contribuições dos segmentos aromático, dicátion e cátion radical, além do modo C₆₀ do PCBM, nos filmes em função do potencial aplicado, os espectros da Figura 66 foram deconvoluídos na região entre 1400-1500 cm⁻¹, conforme descrito em Maia *et al.* (2013). A Figura 73 apresenta algumas dessas deconvoluções.

Figura 73 - Espectros Raman *in situ* (532 nm) deconvoluídos dos filmes como preparados, sintetizados em $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, do P3HT em (a) 0,0V, (b) + 1,2V, (c) + 1,4V; CP3(HT-OT) em (d) 0,0V, (e) + 0,8V, (f) + 1,0V; (g) + 1,4V; P3HT/PCBM em (h) 0,0V, (i) + 0,8V, (j) + 1,4V; CP3(HT-OT)/PCBM em (k) 0,0V, (l) + 0,2V, (m) + 1,2V, (n) + 1,4V.

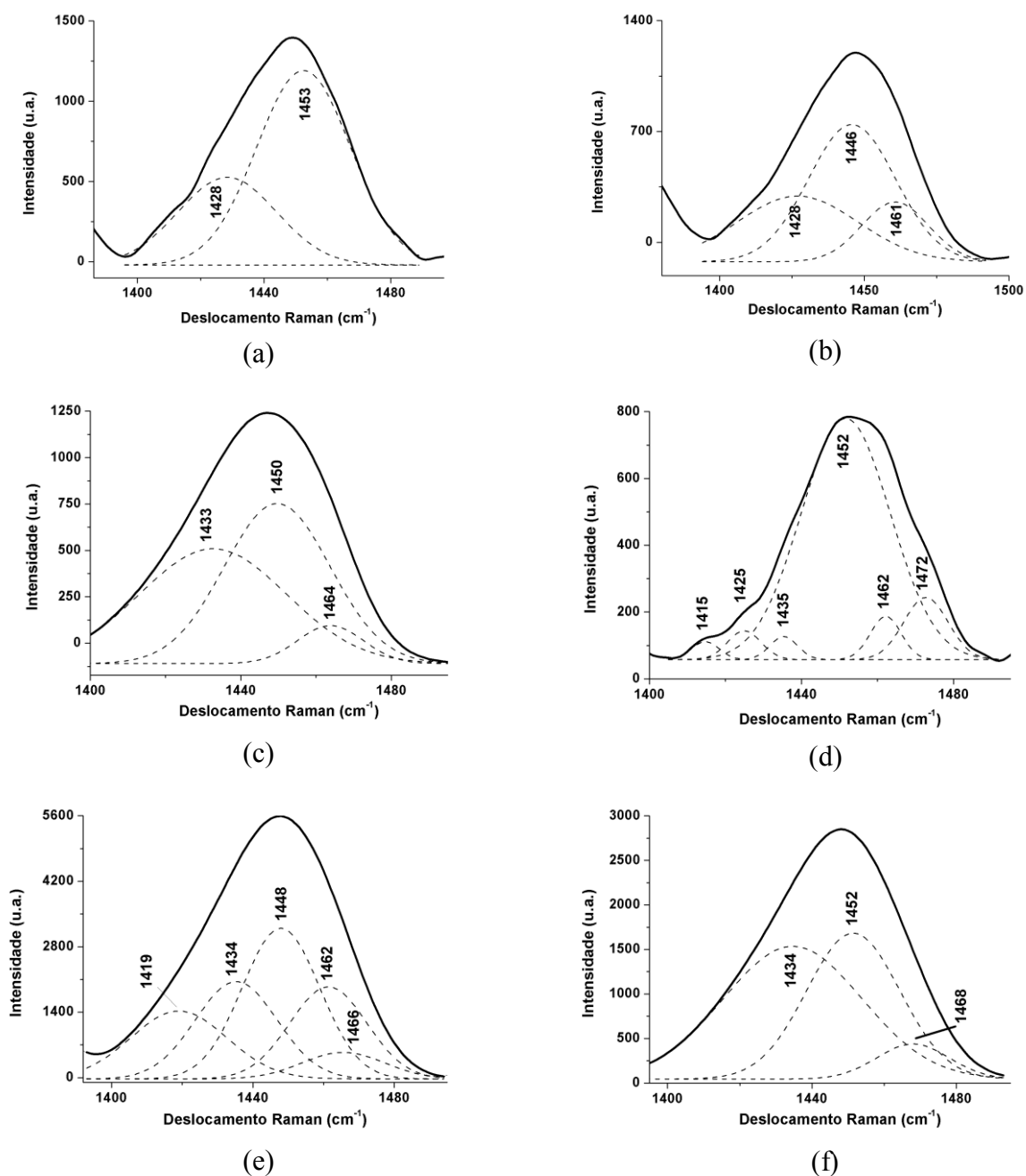
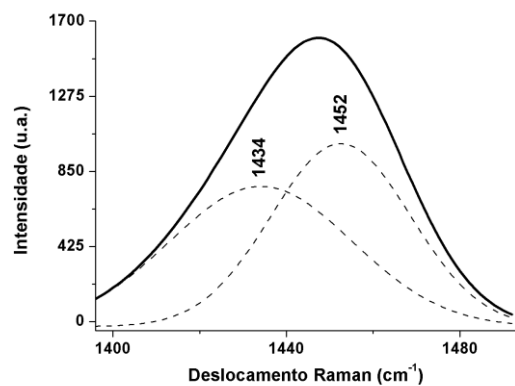
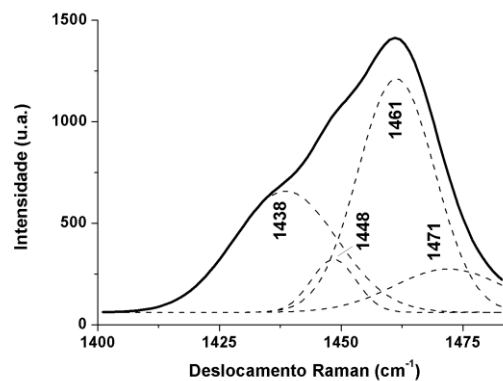


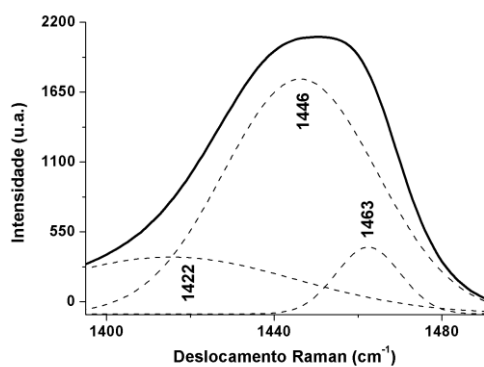
Figura 73 - Espectros Raman *in situ* (532 nm) deconvoluídos dos filmes como preparados, sintetizados em $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, do P3HT em (a) 0,0V, (b) + 1,2V, (c) + 1,4V; CP3(HT-OT) em (d) 0,0V, (e) + 0,8V, (f) + 1,0V; (g) + 1,4V; P3HT/PCBM em (h) 0,0V, (i) + 0,8V, (j) + 1,4V; CP3(HT-OT)/PCBM em (k) 0,0V, (l) + 0,2V, (m) + 1,2V, (n) + 1,4V (cont.).



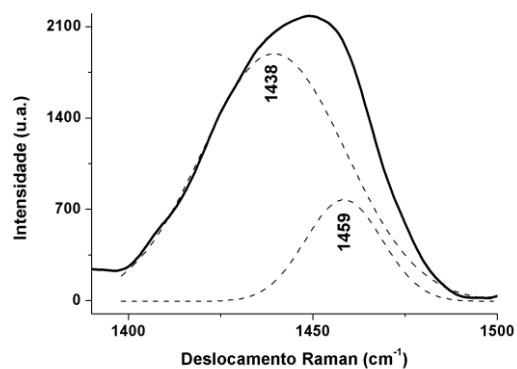
(g)



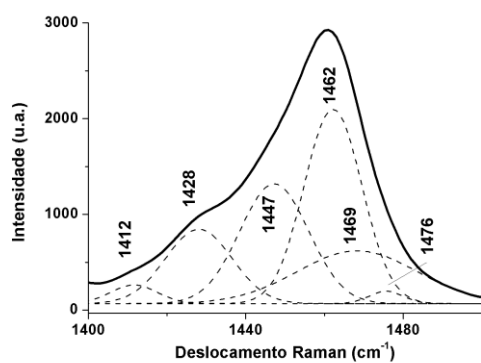
(h)



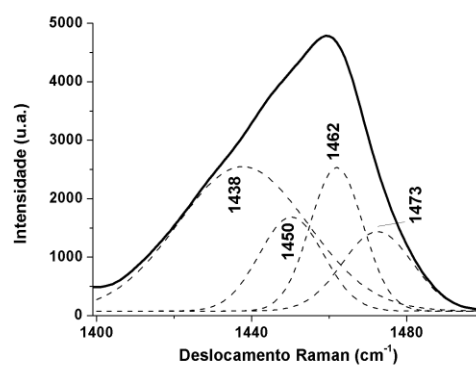
(i)



(j)

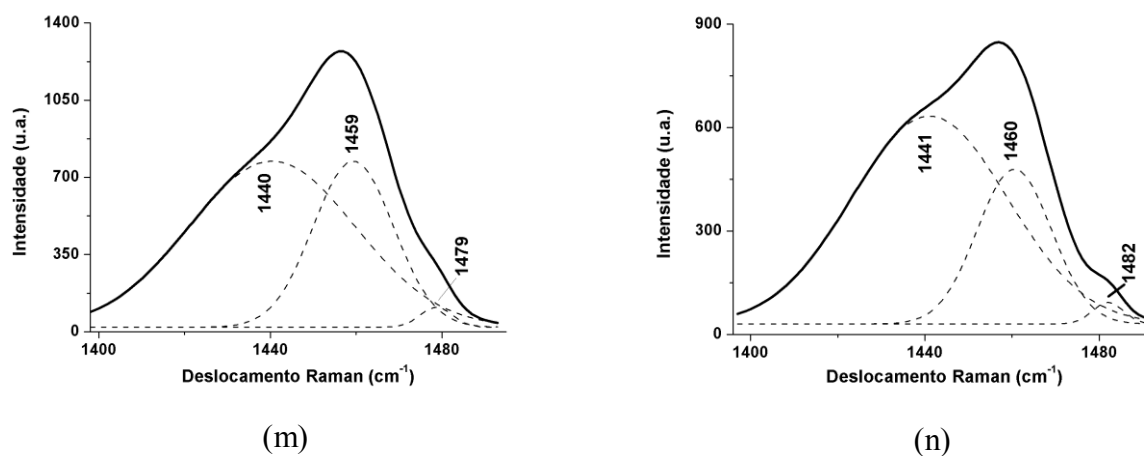


(k)



(l)

Figura 73 - Espectros Raman *in situ* (532 nm) deconvoluídos dos filmes como preparados, sintetizados em Et₄NBF₄/ACN, do P3HT em (a) 0,0V, (b) + 1,2V, (c) + 1,4V; CP3(HT-OT) em (d) 0,0V, (e) + 0,8V, (f) + 1,0V; (g) + 1,4V; P3HT/PCBM em (h) 0,0V, (i) + 0,8V, (j) + 1,4V; CP3(HT-OT)/PCBM em (k) 0,0V, (l) + 0,2V, (m) + 1,2V, (n) + 1,4V (cont.).



Fonte: próprio autor.

Nas Figuras 73 (a), (b) e (c), são demonstrados os espectros do P3HT em três potenciais: 0,0V, + 1,2V e + 1,4V. A partir das deconvoluções, foram observadas, em 0,0V, apenas as bandas atribuídas aos segmentos aromático e dicátion, em 1428 e 1453 cm⁻¹, respectivamente (CERVANTES *et al.*, 2014). Com o aumento do potencial, foi observado, a partir de + 1,2V, além das contribuições referentes aos segmentos aromático e dicátion, a contribuição atribuída ao cátion radical, centrada entre 1461-1464 cm⁻¹, que apresentou um aumento significativo a partir desse potencial. Com a formação da blenda P3HT/PCBM, foi possível observar, em 0,0V (Figura 73 h), quatro contribuições centradas em 1438, 1448, 1471 e 1461 cm⁻¹, atribuídas aos segmentos aromático, dicátion, cátion radical e ao modo C₆₀ do PCBM (CERVANTES *et al.*, 2014; BENTO *et al.*, 2015 b). Assim, observa-se que, nesse potencial, a formação da blenda estabiliza o segmento cátion radical, corroborando com o espectro de reflectância obtido para essa mesma blenda (Figura 73 c), onde também foi verificado um intenso sinal para esse segmento. Em + 0,8 V (Figura 73 i), não se observa mais a contribuição referente ao cátion radical, sendo verificada uma banda larga centrada em 1422 cm⁻¹, referente ao segmento aromático, outra em 1446 cm⁻¹, atribuída ao dicátion, e ainda o sinal relativo ao PCBM em 1463 cm⁻¹. Em + 1,4 V (Figura 73 j), verificam-se apenas as bandas do dicátion e do PCBM, centradas em 1438 e 1459 cm⁻¹, respectivamente, sugerindo que a adição do PCBM possibilitou uma maior oxidação do P3HT com a concomitante estabilização do dicátion.

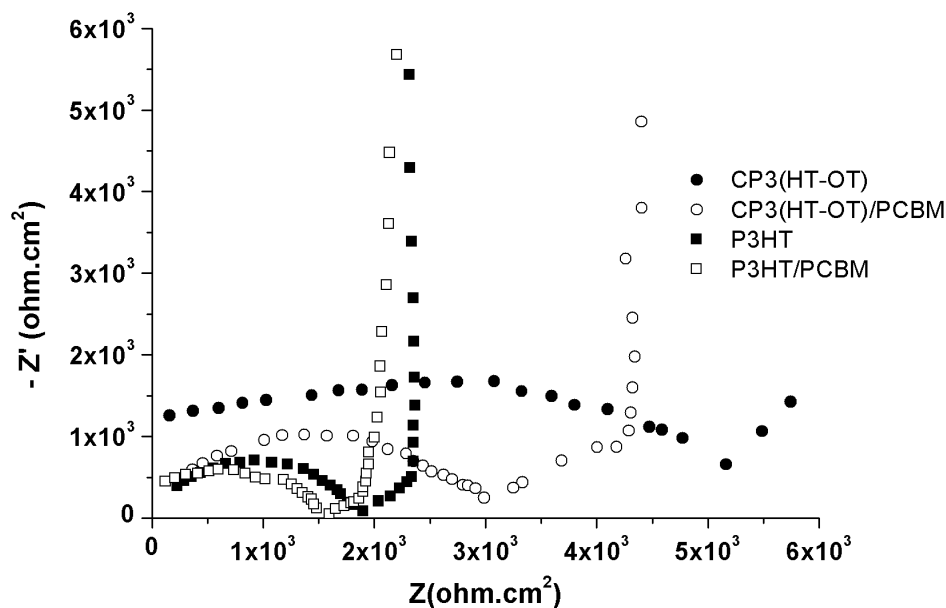
Nas Figuras 73 (d), (e), (f) e (g), são apresentados os espectros do CP3(HT-OT) em quatro potenciais: 0,0V, + 0,8V, + 1,0 e + 1,4V. Em 0,0 V, são observadas as bandas em 1425, 1452 e 1472 cm⁻¹ referentes aos segmentos aromático, dicátion e cátion radical do P3HT, além

das bandas em 1415, 1435, e 1462 cm^{-1} relativas aos segmentos aromático, dicátion e cátion radical do poli(3-octiltiofeno) (P3OT). Essas atribuições são as mesmas realizadas na Tabela 14 (seção 5.3.3), sendo observados apenas pequenos deslocamentos em relação às contribuições dos homopolímeros de P3HT e P3OT sintetizados no mesmo eletrólito (BF_4^-). Em + 0,8 V, foram verificadas as contribuições em 1419, 1448 e 1466 cm^{-1} relativas ao segmento aromático, dicátion e cátion radical do P3HT e em 1434 e 1460 cm^{-1} relativo ao segmento dicátion e cátion radical do P3OT. A partir desse potencial, não foi mais verificado o sinal relacionado ao segmento aromático do P3OT. Outro efeito observado foi a intensificação das contribuições relativas ao cátion radical, tanto do P3HT quanto do P3OT, neste potencial, indicando o aumento desses segmentos na matriz do CP3(HT-OT) nesse potencial. Em + 1,0 V, são observadas apenas três bandas, em 1434, 1452 e 1468 cm^{-1} atribuídas ao dicátion do P3OT e do P3HT e cátion radical do P3HT. Por sua vez, em + 1,4 V, são observadas apenas as bandas relativas ao dicátion do P3OT e do P3HT. Isso sugere que a formação da blenda entre o P3HT e P3OT, denominada de CP3(HT-OT), promove uma maior oxidação tanto do P3HT quanto do P3OT. Com a adição de PCBM ao CP3(HT-OT), observam-se, em 0,0V (Figura 73 k), seis contribuições centradas em 1412, 1469, 1428, 1447, 1476 e 1462 cm^{-1} atribuídas aos segmentos aromático e cátion radical do P3OT; aromático, dicátion e cátion radical do P3HT; e o modo C_{60} do PCBM, respectivamente. Não foi observada a contribuição relativa ao segmento dicátion do P3OT. Em + 0,2V (Figura 73 l), foram observadas as contribuições dos segmentos aromático, dicátion e cátion radical do P3HT, em 1438, 1450 e 1473 cm^{-1} , e do PCBM, em 1462 cm^{-1} , não sendo possível observar qualquer contribuição relativa ao P3OT. Em + 1,2 V (Figura 73 m) e + 1,4V (Figura 73 n), são observadas apenas três contribuições: uma larga centrada em 1440-1441 cm^{-1} relativa ao segmento aromático do P3HT, uma centrada em 1459-1460 cm^{-1} relativa ao PCBM e outra em 1479-1482 cm^{-1} atribuída ao cátion radical do P3HT. A partir das deconvoluções das últimas três figuras citadas, infere-se que a introdução do PCBM ao filme de CP3(HT-OT) estabiliza os segmentos cátion radical do P3HT em potenciais mais positivos.

Com o objetivo de entender o comportamento elétricos dos filmes, vislumbrando possíveis aplicações desses materiais em dispositivos orgânicos, foram realizados estudos de impedância eletroquímica (EIE).

Na Figura 74, são apresentados os diagramas de Nyquist obtidos para os filmes de P3HT, CP3(HT-OT), P3HT/PCBM e CP3(HT-OT)/PCBM sob os potenciais de + 1,14, + 0,85, + 1,00 e + 1,20V, respectivamente, onde foram obtidos os menores valores de R_{TC} .

Figura 74 - Diagramas de Nyquist dos filmes como preparados, sintetizados em $1.10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, de (■) P3HT, (●) CP3(HT-OT), (□) P3HT/PCBM e (○) CP3(HT-OT)/PCBM.



Fonte: próprio autor

Nos digramas da Figura 74, eram esperados dois semicírculos em altas frequências induzidos pelos processos de transferência de carga entre as interfaces metal/polímero e polímero/solução. Além desses, para os filmes contendo PCBM, outro semicírculo poderia ser formado pela interface P3AT/PCBM. Porém, assim como nos trabalhos de (BENTO *et al.*, 2013), onde se investigaram blendas entre P3AT's e a polidifenilamina, e nos dados apresentados na seção 5.3.1, que verificou a influência do eletrólito de suporte nas propriedades dos filmes de P3AT's, foi constatado apenas um semicírculo. Isso se deve, provavelmente, à não separação homogênea das superfícies, a sobreposições parciais destes semicírculos ou, ainda, devido às características dos processos interfaciais em termos da resistência na interface polímero/solução (MACDONALD *et al.*, 1990).

A partir dos diagramas apresentados, foi possível calcular a resistência de transferência de carga (R_{TC}) dos filmes. Na Tabela 16, são apresentados, além da R_{TC} , os potenciais onde os filmes iniciam sua oxidação (E_{ox}), aqueles sob os quais eles foram investigados (E) e o potencial onde se obteve menor valor de R_{TC} (η).

Tabela 16 - Valores obtidos de potencial de „onset“ (E_{ox}), potencial investigado (E) e onde se obteve melhor resposta (η), resistência de transferência de carga (R_{TC}) obtida dos diagramas de Nyquist. Obs: Todos os potenciais descritos na Tabela 16 são positivos.

Filmes	E_{ox} (V vs. Ag(s)/AgCl(s))	E (V)	η (V)	R_{TC} (ohm.cm ²)
P3HT	0,85	1,00;1,04;1,14;1,35	1,14±0,10	1,67.10 ³
CP3(HT-OT)	0,86	0,85;0,90;0,92;0,95;1,00;1,05	0,85±0,10	5,01.10 ³
P3HT/PCBM	0,80	0,90;0,95;1,00;1,10;1,20	1,00±0,10	1,53.10 ³
CP3(HT-OT)/PCBM	0,85	1,00;1,10;1,20;1,25;1,30	1,20±0,10	2,68.10 ³

Fonte: próprio autor.

Na Tabela 16, pode ser observado que todos os valores de R_{TC} estão na mesma ordem de grandeza (10³). Considerando que a etapa determinante na interface polímero/solução é o transporte de íons (DING *et al.*, 2001), conclui-se que a introdução do PCBM, para os filmes de P3HT e CP3(HT-OT), não aumentou significativamente o transporte nessas blendas, gerando uma redução de, apenas, 9 e 47%, na resistência de transferência de carga.

A fim de se compreender melhor o mecanismo de transporte de íons na interface polímero/solução para os filmes, foram obtidos os diagramas de Bode nos mesmos potenciais (η) descritos na Tabela 16 e no potencial de circuito aberto (PCA). A Figura 75 apresenta esses diagramas.

Figura 75 - Diagramas de Nyquist dos filmes como preparados, sintetizados em 1.10⁻¹ mol L⁻¹ de Et₄NBF₄/ACN, de (a) P3HT, (b) CP3(HT-OT), (c) P3HT/PCBM e (d) CP3(HT-OT)/PCBM em (●) η e (○) PCA.

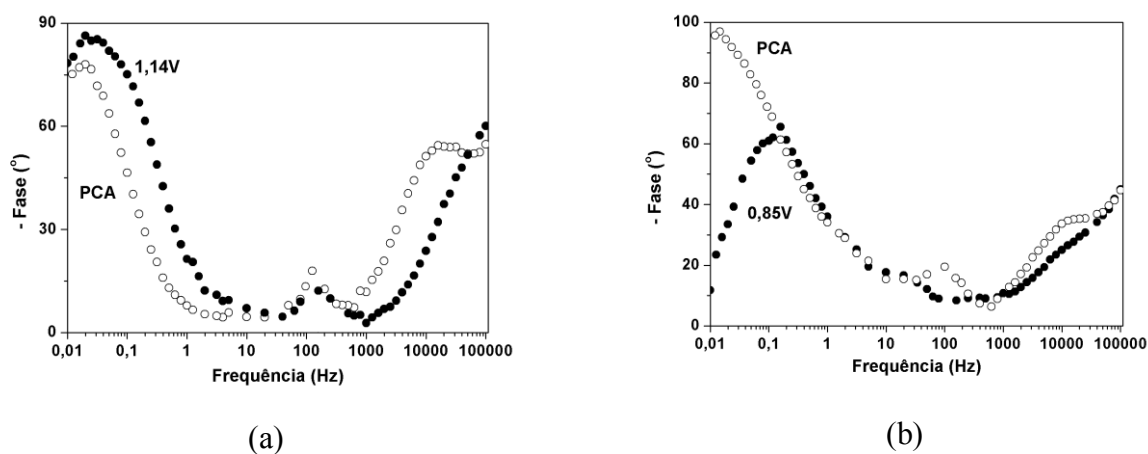
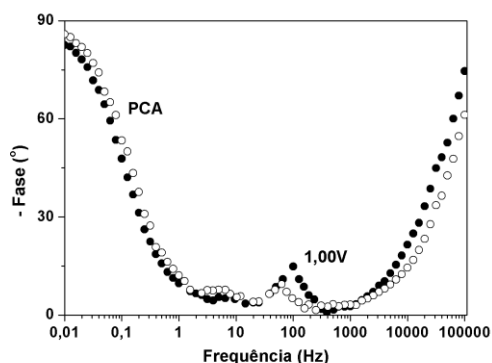
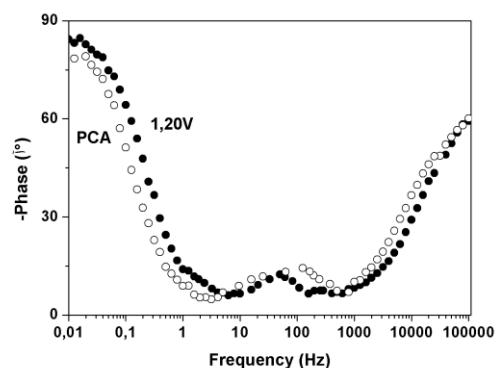


Figura 75 - Diagramas de Nyquist dos filmes como preparados, sintetizados em $1.10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, de (a) P3HT, (b) CP3(HT-OT), (c) P3HT/PCBM e (d) CP3(HT-OT)/PCBM em (●) η e (○) PCA (cont.).



(c)



(d)

Fonte: próprio autor.

Nos diagramas de Bode apresentados na Figura 75, foi constatado que os filmes apresentam basicamente condução polarônica, relacionada à deslocalização das cargas positivas em baixas frequências (LILLIE; PAYNE; VADGAMA, 2001), com constantes de tempo entre 1.10^{-2} e 1 Hz, relativo ao cátion radical (*pólaron*). Também foram constatados sinais pouco significativos entre $10-10^3$ Hz, atribuídos ao dicátion (*bipolaron*) (BENTO *et al.*, 2015 a). Apesar de os diagramas nos potenciais onde se obteve menor R_{TC} não apresentarem mudanças consideráveis entre si, foi constatada uma diferença marcante entre aqueles obtidos no PCA: os que não continham o PCBM apresentaram condução eletrônica, ou seja, deslocamento eletrônico na banda de condução (LILLIE; PAYNE; VADGAMA, 2001), representada por constantes de tempo em altas frequências (entre 10^3-10^5), enquanto aqueles que possuíam este polímero não mostraram esse tipo de condução. Este fato demonstra que, apesar da adição de PCBM promover uma maior estabilidade dos segmentos carregados positivamente, como demonstra os espectros Raman *in situ* em 532 nm (Figura 72), esse polímero dificultou o transporte eletrônico na interface polímero/solução. É possível que tal dificuldade explique a pequena redução no R_{TC} dos filmes contendo PCBM, devido à difusão não eficiente do éxciton nesses materiais, decorrente da não separação homogênea de fases entre o PCBM e o P3HT ou CP3(HT-OT) (LIN *et al.*, 2014).

6 CONCLUSÃO

No decorrer desta pesquisa procurou-se estabelecer as condições de síntese eletroquímica dos polímeros gerados em $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ ou $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, sobre substrato condutor (Pt), caracterizando-os por diversas técnicas espectroscópicas, visando compreender as propriedades optoeletrônicas desses materiais.

A partir da espectroscopia Raman, foi possível caracterizar as cadeias mistas, formadas por segmentos aromático, cátion radical, dication, constituintes dos diversos filmes estudados. Por meio dessa técnica, foi verificado que a proporção dos segmentos nas matrizes das amostras são sensíveis ao tempo de irradiação e ao potencial em que são submetidas. No que se refere ao potencial, foi observado, ainda, que a adição de PCBM aos filmes de P3HT e CP3(HT-OT) estabiliza os segmentos cátion radical. Este segmento apresentou também ser sensível à temperatura, demonstrando ser mais estável com a sua redução, o que foi verificado pelos espectros de RPE e comprovado pela espectroscopia de fotoluminescência (PL).

Através dos espectros de PL, foi possível ainda caracterizar as emissões dos filmes de P3HT, suas blendas com PDFA e dos filmes de CP3(HT-OT)/PCBM e CP3(HT-OT). Além disso, permitiu que fosse inferido, para este último filme, a formação de blenda ou filme copolimérico em função do eletrólito de suporte empregado na síntese. A adição de PCBM resultou em uma supressão intensa na fotoluminescência devido à formação do complexo de carga entre o PCBM e o P3AT.

A espectroscopia de impedância eletroquímica permitiu determinar a resistência de transferência de carga dos filmes, sendo verificada uma pequena alteração em função da adição de PCBM e que a síntese em $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$ tende a gerar filmes com menores valores de R_{TC} do que os filmes gerados em $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$.

A MEV possibilitou observar mudanças nas estruturas dos filmes em função do eletrólito empregado na síntese ($\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ ou $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$), demonstrando uma maior área ativa nos filmes poliméricos dopados com ClO_4^- em relação àqueles em BF_4^- . Para o filme de CP3(HT-OT) não foi possível associar a maior área ativa do filme a uma menor resistividade.

Por fim, por meio das voltametrias cíclicas e dos espectros de reflectância, foi verificado que a adição de PCBM ao P3HT não alterou significativamente a afinidade eletrônica e a energia de *gap* do homopolímero. Porém, essas propriedades foram sensivelmente influenciadas pela adição de PDFA ao P3HT e, ainda mais, com a mudança de eletrólito empregado na síntese (de ClO_4^- para BF_4^-). Como estes parâmetros são fundamentais nas características de dispositivos optoeletrônicos, as condições de síntese e a adição de outros polímeros as matrizes de P3AT's,

devem ser cuidadosamente estudadas para suas aplicações como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos.

REFERÊNCIAS

- ALVES, M. R. A. **Estudo físico-químico e eletroquímico de polímeros e copolímeros derivados de tiofeno beta-substituído.** 2009. 145 p. Dissertação (Mestrado em Química – Físico-Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/SFSA-88UQLN>> Acesso em: 19 dez. 2015.
- BAIBARAC, M.; LAPKOWSKI, M.; PRON, A.; LEFRANT, S.; BALTOG, I. SERS spectra of poly(3-hexylthiophene) in oxidized and unoxidized states. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 29, n. 9, p. 825 – 832, 1998.
- BAO, Z.; DODABALAPUR, A.; LOVINGER, A. J. Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility. *Applied Physics Letters*, v. 69, n. 26, p. 4108-4110, 1996.
- BECK, F. Electrodeposition of polymer coatings. *Electrochimica Acta*, v. 33, n. 7, p. 839-850, 1988.
- BENTO, D. C. **Estudo por técnicas espectroscópicas de copolímeros semicondutores sintetizados eletroquimicamente.** 2013. 118 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013. Disponível em: < <http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?code=vtls000182296> >. Acesso em: 19 dez. 2015.
- BENTO, D. C.; MAIA, E. C. R.; CERVANTES, T. N. M.; FERNANDES, R. V.; di MAURO, E.; LAURETO, E.; da SILVA, M. A. T.; DUARTE, J. L.; DIAS, I. F. L.; de SANTANA, H. Optical and electrical characteristics of poly(3-alkylthiophene) and polydiphenylamine copolymers: Applications in light-emitting devices. *Synthetic Metals*, v. 162, n. 24, p. 2433 – 2442, 2012.
- BENTO, D. C.; MAIA, E. C. R.; CERVANTES, T. N. M.; OLIVATI, C. D.; LOUARN, G.; de SANTANA, H. Complementary study on the electrical and structural properties of poly(3-alkylthiophene) and its copolymers synthesized on ITO by electrochemical impedance and Raman spectroscopy. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, v. 26, n. 1, p. 149-161, 2015a.
- BENTO, D. C.; MAIA, E. C. R.; RODRIGUES, P. R. P.; MOORE, G. J.; LOUARN, G.; de SANTANA, H. Poly(3-alkylthiophenes) and polydiphenylamine copolymers: a comparative study using electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Materials Science – Materials in Electronics*, v. 24, n. 12, p. 4732 – 4738, 2013.
- BENTO, D. C.; OLIVATI, C. D.; LOUARN, G.; da SILVA, E. A.; de SANTANA, H. Characterization of interaction between P3AT's with PCBM on ITO using Raman spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, v. 26, n. 10, p. 7844-7852, 2015b.
- BERTINELLI, F.; COSTA-BIZZARRI, P.; DELLA-CASA, C.; LANZI, M. Analysis of UV-Vis spectra profiles of solvatochromic poly [3-(10-hydroxydecyl)-2,5-thienylene]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 58, n. 3, p. 583-592, 2002.

BIANCHI, R. F. **Estudo das propriedades elétricas e óticas de filmes e dispositivos poliméricos**. 2002. 141 p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-22082002-183904/pt-br.php>> . Acesso em 19 dez. 2015.

BOBACKA, J.; IVASKA, A.; GRZESZCZUK, M. Electrochemical study of poly(3-octylthiophene) film electrodes. II. Reversible redox/conductivity state switching. Impedance study. *Synthetic Metals*, v. 44, n. 1, p. 21-34, 1991.

BORGES, C. A. M. **Processos radioativos e não radioativos em polímeros conjugados emissores de luz**. 2001. 124 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76132/tde-18022002-162047/pt-br.php>> . Acesso em: 09 out. 2014.

BRÉDAS, J. L. Bipolarons in doped conjugated polymers – a critical comparison between theoretical results and experimental data. *Molecular crystals and liquid crystals*, v. 118, n. 1-4, p. 46-56, 1985.

BRÉDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solutions in conducting polymers. *Accounts of Chemical Research*, v. 18, n. 10, p. 309-3015, 1985.

BRINKMANN, M. Structure and morphology control in thin films of regioregular poly(3-hexylthiophene). *Journal of Polymer Science Part B – Polymer*, v. 49, n. 17, p. 1218 – 1233, 2011.

BROWN, T. N.; FRIEND, R. H.; MILLARD, I. S.; LACEY, D. J.; BURROUGHES, J. H.; CACIALLI, F. Efficient electron injection in blue-emitting polymer light-emitting diodes with LiF/Ca/Al cathodes. *Applied Physics Letters*, v. 79, n. 2, p. 174-176, 2001.

BUENO, W. A. **Manual de Espectroscopia Vibracional**. São Paulo: McGraw-Hill, 1990.

CERVANTES, T. N. M.; BENTO, D. C. R.; MAIA, E. C. R.; da SILVA, M. A. T.; LAURETO, E.; MOORE, G. J.; ZAIA, D. A. M.; de SANTANA, H. *In situ* and *ex situ* spectroscopic study of poly(3-hexylthiophene) electrochemically synthesized. *Journal of Materials Science - Materials in Electronics*, v. 23, n. 10, p. 1916-1921, 2012.

CERVANTES, T. N. M.; BENTO, D. C. R.; MAIA, E. C. R.; FERNADES, R. V.; LAURETO, E.; MOORE, G. J.; LOUARN, G.; de SANTANA, H. The influence of different electrolytes on the electrical and optical properties of polymer films electrochemically synthesized from 3-alkylthiophenes. *Journal of Materials Science - Materials in Electronics*, v. 25, n. 4, p. 1703-1715, 2014.

CERVANTES, T. N. M.; LOUARN, G.; de SANTANA, H.; SHORKA, L.; KULSZEWICZ-BAJER, I. Raman changes induced by electrochemical oxidation of poly(triarylamin)s: toward a relationship between molecular structure modifications and charge generation. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 119, n. 4, p. 1756-1767, 2015.

CHANCE, R. R.; BOUDREAUX, D. S.; BREDAS, J. L.; SILBEY, R. Neutral and charged soliton defects in polyacetylene. *Physical Review B*, v. 27, n. 2, p. 1440-1442, 1983.

CHEN, D.; NAKAHARA, A.; WEI, D.; NORDLUND, D.; RUSSELL, T. P. P3HT/PCBM bulk heterojunction organic photovoltaics: correlating efficiency and morphology. *Nano letters*, v. 11, n. 2, p. 561-567, 2010.

CHEN, F.; SHI, G. Q.; ZHANG, J. X.; FU, M. X. Raman spectroscopic studies on the structural changes of electrosynthesized polythiophene films during the heating and cooling process. *Thin Solid Films*, v. 424, n. 2, p. 283-290, 2003.

CHENG, Y. J.; YANG, S. H.; HSU, C. S. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. *Chemical reviews*, n. 11, p. 5868 – 5923, 2009.

CHIANG, C. K.; FINGER, C. R.; PARK, Y. W.; HEGGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C.; MACDIARMID, A. G. Electrical-conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters*, v. 39, n. 17, p. 1098-1101, 1977.

CLARK, R. J. H.; HESTER, R. E. **Spectroscopy of Advanced Materials**. John Wiley & Sons, Chichester, 1991.

COLTHUP, N. B.; DALY, L.H.; WIERLY, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. New York: Academic Press, 1964.

CORDOBA-TORRESI, S.; GABRIELLI, C.; KEDDAM, M.; TAKENOUTI, H., TORRESI, R. Role of ion-exchange in the redox process of a polyaniline film studied by an ac quartz crystal microbalance. *Journal of Electroanalytical chemistry*, v. 290, n. 1-2, p. 269 – 274, 1990.

COUTINHO, D. J. **Estudo e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV) baseados em heterojunção de volume**. 2011. 101 p. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76132/tde-31082011-112444/pt-br.php>>. Acesso em: 19 dez. 2015.

de MELO, F. A. **Caracterização de radicais livres em biocombustíveis, petróleo e derivados por ressonância paramagnética eletrônica (RPE)**. 2005. 103 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2005. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?view=vtls000117659>>. Acesso em: 19 dez. 2015.

de PAOLI, M. A.; MENESCAL, R. K. Polímeros orgânicos condutores de corrente elétrica: uma revisão. *Química Nova*, v. 9, n. 2, p. 133-140, 1986.

de SANTANA, H.; MAIA, E. C. R.; BENTO, D. C.; CERVANTES, T. N. M.; MOORE, G. J. Spectroscopic study of poly(3-alkylthiophenes) electrochemically synthesized in different conditions. *Journal of Materials Science – Materials in Electronics*, v. 24, n. 9, p. 3352 – 3358, 2013.

de SANTANA, H.; MATOS, J. R.; TEMPERINI, M. L. A. Characterization of polydiphenylamine electrochemically synthesized by spectroscopic and thermal techniques. *Polymer Journal*, v. 30, n. 4, p. 315 – 321, 1998.

de SANTANA, H.; QUILLARD, S.; FAYAD, E.; LOUARN, G. *In situ* UV-vis and Raman spectroscopic studies of the electrochemical behavior of N,N"-diphenyl-1,4-phenylenediamine. *Synthetic Metals*, v. 156, n. 1, p. 81 – 85, 2006.

de SANTANA, H.; TEMPERINI, M. L. A.; RUBIM, J. C. In-situ Resonance Raman and Reflectance spectroscopic study of the electrochemical oxidation of diphenylamine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 356, n. 1-2, p. 145 – 155, 1993.

DIMITRAKOPOULOS, C. D.; BROWN, A. R.; POMP, A. Molecular beam deposited thin films of pentacene for organic field effect transistor applications. *Journal of Applied Physics*, v. 80, n. 4, p. 2501-2508, 1996.

DING, H. M.; BERTONCELLO, P.; RAM, M.K.; NICOLINI, C. Electrochemical investigation on MEH-PPV/C-60 nanocomposite Langmuir-Schaefer films. *Electrochemistry Communications*, v. 4, n. 6, p. 503 – 505, 2002.

DING, H.; PAN, Z.; PIGANI, L.; SEEBER, R.; ZANARDI, C. P- and n- doping DING, H.; PAN, Z.; PIGANI, L.; SEEBER, R.; ZANARDI, C. P- and n- doping process in polythiophene with reduced bandgap. An electrochemical impedance spectroscopy study. *Electrochimica Acta*, v. 46, n. 17, p. 2721 – 2732, 2001.

DING, H.; PIGANI, L.; SEEBER, R.; ZANARDI, C. P- and n-doping of electrochemically formed poly(4,4'-bisbutylsulfanyl-2,2'-bithiophene). A novel material with reduced bandgap. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, v. 3, n. 4, p. 337 – 341, 2000.

DOMÉNECH-CARBÓ, A. **Electrochemistry of porous materials**. Boca Raton: CRC Pres, 2009.

dos REIS, G. A. **Análise das propriedades óticas do poli(3-metiltofeno) (P3MT) sintetizado eletroquimicamente**. 2009. 150 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?code=vtls000151292>>. Acesso em: 19 dez. 2015.

dos REIS, G. A.; DIAS, I. F. L.; de SANTANA, H.; DUARTE, J. L.; LAURETO, E.; di MAURO, E.; da SILVA, M. A. T. Analysis of optical properties of poly(3-methylthiophene) (P3MT) electrochemically synthesized. *Synthetic Metals*, v. 161, n. 3-4, p. 340 – 347, 2011.

ELIAS, H. G. **An Introduction to Plastics**. Weinheim: VCH, 1993.

FALL, M.; DIAGNE, A. A.; DIENG, M. M.; DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; BONORA, P. L.; DELLA-VOLPE, C.; AARON, J. J. Electrochemical impedance spectroscopy of poly(3-methoxythiophene) thin films in aqueous LiClO₄ solutions. *Synthetic Metals*, v. 155, n. 3, p. 569-575, 2005.

FERDORKOVA, A.; ORINAKOVA, R.; ORINAK, A.; KUPKOVA, M.; WIEMHOFER, H. D.; AUDINOT, J. N.; GUILLOT, J. Electrochemical and XPS study of LiFePO₄ cathode nanocomposite with PPy/PEG conductive network. *Solid State Science*, v. 14, n. 8, p. 1238-1243, 2012.

FENG, W. D.; QI, Z. J.; SUN, Y. M. Comparative study of photoelectric properties of a copolymer and the corresponding homopolymers based on poly(3-alkylthiophene)s. *European Polymer Journal*, v. 43, n. 8, p. 3638-3645, 2007.

FENG, X.; WANG, X. Thermophysical properties of free-standing micrometer-thick poly(3-hexylthiophene) films. *Thin Solid Films*, v. 519, n. 16, p. 5700 – 5705, 2011.

FERNANDES, R. V. **Estudos dos efeitos de irradiação Laser em filmes de PPV sintetizados com corantes.** 2014. 65 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de pós-graduação em Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?view=vtls000190200>> . Acesso em: 19 dez 2015.

FERNANDES, R. V.; da SILVA, M. A. T.; DIAS, I. F. L.; DUARTE, J. L.; de SANTANA, H.; LAURETO, E. Correlation between emission and structural properties of poly(p-phenylene vinylene) thin films. *Synthetic Metals*, v. 170, p. 25-30, 2013.

FLETCHER, S. Contribution to the theory of conducting-polymer electrodes in electrolyte solutions. *Journal of Chemical Society, Faraday transactions*, v. 89, n. 2, p. 311 – 320, 1993.

FOSCHINI, M. **Síntese e determinação da afinidade eletrônica, potencial de ionização e energia de banda proibida de polímeros eletroluminescentes.** 2004. 72 p. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76132/tde-09042008-111739/pt-br.php>>. Acesso em: 19 dez. 2015.

FRIEND, R. H.; GYMER, R. W.; HOLMES, A. B.; BURROUGHES, J. H.; MARKS, R. N.; TALIANI, C. BRADLEY, D. D. C.; dos SANTOS, D. A.; das BREÃ, J. L.; GDLUND, M. L.; SALANECK, W. R. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, v. 397, n. 6715, p. 121 – 128, 1999.

FUSALBA, F.; EL MEHDI, N.; BREAU, L.; BELANGER, D. Physicochemical and electrochemical characterization of polycyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophen-4-one as an active electrode for electrochemical supercapacitors. *Chemistry of Materials*, v. 11, n. 10, p. 2743-2753, 1999.

GADGIL, B.; DAMLIN, P.; ÄÄRITALO, T.; KANKARE, J.; KVRBSTRÖM, C. Electrosynthesis and characterization of viologen cross linked thiophene copolymer. *Electrochimica Acta*, v. 97, p. 378 – 385, 2013.

GAO, J.; STEIN, B. W.; THOMAS, A. K.; GARCIA, J. A.; YANG, J.; KIRK, M. L.; GREY, J. K. The enhanced charge transfer doping efficiency in J-Aggregate poly(3-hexylthiophene) nanofibers. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 28, p. 16396-16402, 2015.

GARCIA-BELMONTE, G.; MUNAR, A.; BAREA, E. M.; BISQUERT, J.; UGARTE, I.; PACIOS, R. Charge carrier mobility and lifetime of organic bulk heterojunctions analyzed by impedance spectroscopy. *Organic Electronics*, v. 9, n. 5, p. 847-851, 2008.

GAZOTTI-JÚNIOR, W. A. **Preparação e caracterização da poli(o-metoxianilina) dopado com ácidos funcionalizados e sua utilização em aplicações.** 1998. 166 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=vtls000130089&opt=4>>. Acesso em: 19 dez. 2015.

GETTINGER, C. L.; HEEGER, A. J.; DRAKE, J. M.; PINE, D. J. A photoluminescence study of poly(phenylene vinylene) derivatives – the effect of intrinsic persistence length. *Journal of Chemical Physics*, v. 101, n. 2, p. 1673 – 1678, 1994.

GIROTTO, E. M. **Propriedades eletrocrômicas e fotoeletroquímicas do polipirrol dopado com dodecilsulfato e indigo carmin.** 2000. 163 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=vtls000211847&opt=4>> . Acesso em 19 dez. 2015.

GRANQVIST, C. G.; AZENS, A.; HJELM, A.; KULLMAN, L.; NIKLASSON, G. A.; RONNOW, D.; MATTSSON, M. S.; VESZELEI, M.; VAIVARS, G. Recent advances in electrochromics for smart windows applications. *Solar Energy*, v. 63, n. 4, p. 199-216, 1998.

GRANQVIST, C. G.; Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993 – 1998. *Solar energy materials and solar cells*, v. 60, n. 3, p. 201 – 308, 2000.

GREENHAM, N. C.; MORATTI, S. C.; BRADLEY, D. D. C.; FRIEND, R. H.; HOLMES, A. B. Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities. *Nature*, v. 365, n. 6447, p. 628 – 630, 1993.

GRUBER, J.; de SANTANA, H.; GRUBER, I.; GAZOTTI, W. Easily built low-cost apparatus to measure polymer conductivity. *Journal of Chemical Education*, v. 74, n. 4, p. 418 – 421, 1997.

GUPTA, D.; KATIYAR, M.; GUPTA, D. An analysis of the difference in behavior of top and bottom contact organic thin film transistors using device simulation. *Organic Electronics*, v. 10, n. 5, p. 775-784, 2009.

HARIDOSS, S.; PERLMAN, M. M. Chemical modification of near-surface charge trapping polymers. *Journal of Applied Physics*, v. 55, n. 5, p. 1332-1338, 1984.

HEEGER, A. J.; KIVELSON, S.; SCHRIEFFER, J. R.; SU, W. P. Solitons in conducting polymers. *Review of modern physics*, v. 60, n. 3, p. 781-850, 1988.

HERNANDEZ, V.; RAMIREZ, F. J.; OTERO, T. F.; NAVARRETE, J. T. L. An interpretation of the vibrational-spectra of insulating and electrically conducting poly(3-methylthiophene) aided by a theoretical dynamical model. *Journal of Chemical Physics*, v. 100, n. 1, p. 114-129, 1994.

HOIER, S. N.; PARK, S. M. Spectroelectrochemical studies of poly(3-methylthiophene) oxidation. *Journal of Physical Chemistry*, v. 96, n. 12, p. 5188-5193, 1992.

HOU, J. H.; HUO, L. J.; HE, C.; YANG, C. H.; LI, Y. F. Synthesis and absorption spectra of poly(3-(phenylenevinyl)(thiophene)s with conjugates side chains. *Macromolecules*, v. 39, n. 2, p. 594-603, 2006.

IZHUHURA, D.; SWAGER, T. M. Poly(3-hexylthiophene)-*block*-poly(pyridinium phenylene)s: Block Polymers of p- and n- type semiconductors. *Macromolecules*, v. 44, n. 8, p. 2678 – 2684, 2011.

- JANIETZ, S.; BRADLEY, D. D. C.; GRELL, M.; GIEBELER, C.; INBASEKARAN, M.; WOO, E. P. Electrochemical determination of the ionization potential and electron affinity of poly(9,9-dioctylfluorene). *Applied Physics Letters*, v. 75, n. 17, p. 2453 – 2455, 1998.
- KANETO, K.; KOHNO, Y.; YOSHINO, K. Absorption spectra induced by photoexcitation and electrochemical doping process in polythiophene. *Solid State Communications*, v. 51, n. 5, p. 267-269, 1984.
- KANETO, K.; TAKEDA, S.; YOSHINO, K. Characteristics of heterojunction consisting of conducting polymers of polythiophene and polypyrrole. *Japanese Journal of Applied Physics part 2- Letters*, v. 24, n. 7, p. L553-L555, 1985.
- KIM, H.; KIM, J. Y.; LEE, K.; PARK, Y.; JIN, Y.; SUH, H. Organic photovoltaic cells based on conjugated polymer/fullerene composites. *Current Applied Physics*, v. 1, n. 2-3, p. 139 – 143, 2001.
- KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- KLAUK, H.; SCHMID, G.; RADLIK, W.; WEBER, W.; ZHOU, L. S.; SHERAW, C. D.; NICHOLS, J. A.; JACKSON, T. N. Contact resistance in organic thin film transistors. *Solid-State Electronics*, v. 47, n. 2, p. 297-301, 2003.
- KOIZUMI, H.; DOUGAUCHI, H.; ICHIKAWA, T. Mechanism of dedoping process of conducting poly(3-alkylthiophenes). *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 32, p. 15288 – 15290, 2005.
- KUMAR, B.; KAUSHIK, B. K.; NEGI, Y. S. Perspectives and challenges for organic thin films transistors: materials, devices process and applications. *Journal of Materials Science - Materials in Electronics*, v. 25, n. 1, p. 1-30, 2014.
- KUMAR, D; SHARMA, R. C. Advances in conductive polymers. *European Polymer Journal*, v. 34, n. 8, p. 1053-1060, 1998.
- LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Removal of Zn(II) from chloride medium using a porous electrode: current penetration within the cathode. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 30, n. 1, p. 61 – 70, 2000.
- LAPKOWSKI, M.; ZAK, J.; KOLODZIEJ-SADLOK, M; GUILLEREZ, S.; BIDAN, G. *In situ* AFM and conductive measurements of regioregular oligoalkylthiophenes during electrochemical doping. *Synthetic Metals*, v. 119, n. 1-3, p. 417 – 418, 2001.
- LATONEN, R. M.; LONNQVIST, J. E.; JALANDER, L.; KVARNSTROM, C.; IVASKA, A. *In situ* spectroelectrochemical study on a copolymer made from the 2-biphenyl-3-octylthiophene monomer. *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 7, p. 1244-1254, 2006.
- LI, F. B.; ALBERY, W. J. Electrochemical polymerization of poly(thiophene-3-ethyl acetate) – a new candidate for a rechargeable battery cathode, *Journal of electroanalytical chemistry*, v. 302, n. 1-2, p. 279-284, 1991.
- LI, J. S.; LIN, Y. J.; LU, H. P.; WANG, L.; RWEI, S. P. Synthesis and photoluminescence of poly(3-hexylthiophene)/titania nanostructured hybrids. *Thin Solid Films*, v. 511, p. 182 - 186, 2006.

LI, Y.; GAO, J.; YU, G.; CAO, Y.; HEEGER, A. J. AC impedance of polymer light-emitting electrochemical cells and light-emitting diodes: a comparative study. *Chemical Physics Letters*, v. 287, n. 1-2, p. 83 – 88, 1998.

LI, Y.; XUE, L.; XIA, H.; XU, B.; WEN, S.; TIAN, W. Synthesis and properties of polythiophene derivatives containing triphenylamine moiety and their photovoltaic applications. *Journal of Polymer Science Part A – Polymer Chemistry*, v. 46, n. 12, p. 3970 – 3984, 2008.

LI, Z. R. **Organic Light-Emitting Materials and Devices**. 2 ed. New York: CRC, 2015.

LIESA, F.; OCAMPO, C.; ALEMAN, C.; ARMELIN, E.; OLIVER, R.; ESTRANY, F. Application of electrochemically produced and oxidized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as anticorrosive additive for paints: Influence of the doping level. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 102, n. 2, p. 1592-1599, 2006.

LILLIE, G.; PAYNE, P.; VADGAMA, P. Electrochemical impedance spectroscopy as a platform for reagentless bioaffinity sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 78, n.1-3, p. 249-256, 2001.

LIN, X.; SEOK, J.; YOON, S.; KIM, T.; KIM, B. S.; KIM, K. Morphological investigation of P3HT/PCBM heterojunction and its effects on the performance of bilayer organic solar cells. *Synthetic Metals*, v. 196, p. 145-150, 2014.

LIU, Y. X.; LU, L. F.; NING, Y.; LU, Y. Z.; LU, Q. P.; ZHANG, C. M.; FANG, Y.; TANG, A. W.; HU, Y. F.; LOU, Z. D.; TENG, F.; HOU, Y. B. Effects of acetone-soaking treatment on the performance of polymer solar cells based on P3HT/PCBM bulk heterojunction. *Chinese Physics B*, v. 23, n. 11, p. 118802, 2014.

LOUARN, G.; BUISSON, J. P.; FICHOU, D.; LEFRANT, S. Vibrational studies of a series of α -oligothiophenes as model systems of polythiophene. *Journal of Physical Chemistry*, v. 99, n. 29, p. 11399-11404, 1995.

LOUARN, G.; MEVELLEC, J. Y.; BUISSON, J. P.; LEFRANT, S. Comparison of the vibrational properties of polythiophene and polyalkylthiophenes. *Synthetic Metals*, v. 55, n. 1, p. 587 – 592, 1993.

LOUARN, G.; MEVELLEC, J. Y.; BUISSON, J. P.; LEFRANT, S. Experimental and theoretical study of vibrational properties of polythiophene, polymethylthiophene and polyoctylthiophene. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, v. 89, n. 5, p. 987 – 995, 1992.

LOUARN, G.; TRZNADEL, M.; BUISSON, J. P.; LASKA, J.; PRON, A.; LAPKOWSKI, M.; LEFRANT, S. Raman Spectroscopic studies of regioregular poly(3-alkylthiophene). *Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 30, p. 12532-12539, 1996.

LOWNSBURY, J. M.; SHARP, J. C.; MANN, E. J.; CAMPBELL, C. T. Calcium thin film growth on phenyl-C-61-butyric acid methyl ester (PCBM): interface structure and energetics. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 32, p. 18444-18451, 2015.

MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy: old problems and new developments. *Electrochimica Acta*, v. 35, n. 10, p. 1483 – 1492, 1990.

MAIA, D. J.; de PAOLI, M. A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S. Conductive polymer synthesis in solid host matrices. *Química Nova*, v. 23, n. 2, p. 204 – 215, 2000.

MAIA, E. C. R. **Síntese eletroquímica, caracterização vibracional e análise ótica de copolímeros semicondutores**. 2015. 106 p. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?code=vtls000198882>>. Acesso em: 19 dez. 2015.

MAIA, E. C. R.; BENTO, D. C.; de LIMA, B. F.; LAURETO, E.; ZAIA, D. A. M.; THERÉZIO, E. M.; de SANTANA; MOORE, G. J. Spectroscopic analysis of the structure and stability of two electrochemically synthesized poly(3-alkylthiophene)s. *Journal of the Serbian Chemical Society*, v. 78, n. 4, p. 507 – 521, 2013.

MANO, E. B. **Introdução a Polímeros**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 1990.

MARCHESI, L. F.; PEREIRA, E. C. The influence of the drying process on the electrochemical properties of P3HT/PCBM (1.00/0.25 wt%) electrodes. *Synthetic Metals*, v. 194, p. 82-87, 2014.

MATTOSO, L. H. C. Polyanilines: Synthesis, structure and properties. *Química Nova*, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996.

MCGEHEE, M. D.; GUPTA, R.; VEENSTRA, S.; MILLER, E. K., DIAZ-GARCIA, M. A., HEEGER, A. J. Amplified spontaneous emission from photopumped films of a conjugated polymer. *Physical Review B*, v. 58, n. 11, p. 7035 – 7039, 1998.

MENGOLI, G.; MUSIANI, M. M.; FLEISCHMANN, M.; PLETCHER, D. Studies of pyrrole black electrodes as possible battery positive electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 14, n. 3, p. 285-291, 1984.

MICARONI, L. **Fotoeletroquímica do poli(3-metiltiofeno)**. 1997. 162 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=vtls000118884&fd=y>>. Acesso em: 19 dez. 2015.

MICARONI, L.; NART, F. C.; HUMMELGEN, I. A. Considerations about the electrochemical estimation of the ionization potential of conducting polymers. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 7, n. 1, p. 55 – 59, 2002.

MOHAMMADI, A.; INGANAS, O.; LUNDSTROM, I. Properties of “polypyrrole-electrolyte-polypyrrole” cells. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 133, n. 5, p. 947-949, 1986.

MORRISON, S. R. **Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes**. Nova Iorque: Plenum Press, 1980.

MUNSTEDT, H.; KOHLER, G.; MOHWALD, H; NAEGELE, O.; BITTIN, R. B.; ELY, G.; MEISSNER, E. Rechargeable polypyrrole lithium cells. *Synthetic Metals*, v. 18, n. 1-3, p. 259-264, 1987.

NICHO, M. E.; HU, H.; LÓPEZ-MATA, C.; ESCALANTE, J. Synthesis of derivatives of polythiophene and their application in a electrochromic device. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 82, n. 1-2, p. 105 – 118, 2004.

NODARI, F. M.; PATYK, R. L.; ROMAN, L. S.; BENVENHO, A. R. V.; HUMMELGEN, I. A.; YOSHIKAWA, E. K. C.; GRUBER, J. Electrical and optical properties of poly(2-dodecanoylsulfanyl-p-phenylenevinylene) and its application in electroluminescent devices. *Journal of Materials Science – Materials in Electronics*, v. 21, n. 12, p. 1235 – 1239, 2010.

NOONE, K. M.; ANDERSON, N. C.; HORWITZ, N. E.; MUNRO, A. M.; KULKARNI, A. P.; GINGER, D. S. Absence of photoinduced charge transfer in blends of PbSe quantum dots and conjugated polymer. *ACS Nano*, v. 3, n. 6, p. 1345-1352, 2009.

OLIVEIRA, F. A. C.; CURY, L. A.; RIGHI, A.; MOREIRA, R. L.; GUIMARÃES, P. S. S.; MATINAGA, F. M.; PIMENTA, M. A.; NOGUEIRA, R. A. Temperature effects on the vibronic spectra of BEG-PPV conjugated polymer films. *Journal of Chemical Physics*, v. 119, n. 18, p. 9777 – 9782, 2003.

OLIVEIRA, H. P. M.; COSSIELLO, R. F.; ATVARAS, T. D. Z. Polymeric light emitting devices. *Química Nova*, v. 29, n. 2, p. 277 – 286, 2006.

OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R. M.; TORRESI, S. I. C. Uma visão de tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 79-87, 2000.

ONODA, M.; MANDA, Y.; MORITA, S.; YOSHINO, K. Optical and magnetic properties of electrochemically dedoped p- and n-type poly(3-hexylthiophene). *Japanese Journal of Applied Physics part 1- Regular Papers Short notes & Review Papers*, v. 31, n. 7, p. 2265-2271, 1992.

OSTERBACKA, R.; WOHLGENANT, M.; SHKUNOV, M.; CHINN, D.; VARDENY, Z. V. Excitons, polarons, and laser action in poly(p-phenylene vinylene) films. *Journal of Chemical Physics*, v. 118, n. 19, p. 8905-8916, 2003.

PANG, Y. H.; LI, X. Y.; DING, H. L.; SHI, G. Y.; JIN, L. T. Electropolymerization of high quality electrochromic poly(3-alkyl-thiophene)s via room temperature ionic liquid. *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 20, p. 6172-6177, 2007.

PENG, Z.; GALVIN, M. E. Polymers with high electron affinities for light-emitting diodes. *Chemistry of materials*, v. 10, n. 7, p. 1785 – 1788, 1998.

PEREPICHKA, I. F.; PEREPICHKA, D. F.; MENG, H.; WUDL, F. Light-emitting polythiophenes. *Advanced Materials*, v. 17, n. 19, p. 2281 – 2305, 2005.

PICHLER, K.; HALLIDAY, D. A.; BRADLEY, D. D. C.; BURN, P. L.; FRIEND, R. H.; HOLMES, A. B. Optical spectroscopy of highly ordered poly(p-phenylene vinylene). *Journal of Physics-condensed matter*, v. 5, n. 38, p. 7155 – 7172, 1993.

POPE, M.; SWENBERG, C. E. **Electronic process in organic crystal and polymers**. 2 ed. Oxford: Oxford Press, 1999.

RAMANI, R.; ALAM, S. A comparative study on the influence of alkyl thiols on the structural transformations in P3HT/PCBM and P3OT/PCBM blends. *Polymer*, v. 54, n. 25, p. 6785-6792,

2013.

RAMONI, M. C. **Estudo da fotodegradação de petróleo por ressonância paramagnética eletrônica (RPE)**. 2000. 60 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2000. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?view=vtls000010916>>. Acesso em: 19 dez. 2015.

RAY, A.; RICHTER, A. F.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Polyaniline – protonation deprotonation of amine and imine sites. *Synthetic Metals*, v. 29, n. 1, p. E151 – E156, 1989.

RINALDI, A. W. **Desenvolvimento de blendas e sensores utilizando polímeros condutores eletrônicos e iônicos**. 2005. 177 p. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005. Disponível em: <<http://www.dqi.uem.br/posgraduacao/defesasdoutorado.htm>>. Acesso em: 19 dez. 2015.

RIOS, E. C. **Dispositivo eletrocromico baseado no poli(3-metiltofeno)**. 2007. 92 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007. Disponível em: <<http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/handle/1884/8557/Disserta;jsessionid=D6CB5EAE2A173D52D6AC47D0178FC09B?sequence=1>>. Acesso em: 19 dez. 2015.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2. ed. São Paulo: Editora UNESP, 1995.

SANTOS, L. J.; GUILHERME, P. R.; ALVES, R. B.; FREITAS, R. P. Fulereo [C₆₀]: Química e aplicações. *Química Nova*, v. 33, n. 3, p. 680-693, 2010.

SARI, B.; TALU, M. Electrochemical copolymerization of pyrrole and aniline. *Synthetic Metals*, v. 94, n. 2, p. 221 – 227, 1998.

SARICIFTCI, N. S.; HOPPE, H. Organic solar cells: An overview. *Journal of Materials Research*, v. 19, n. 7, p. 1924-1945, 2004.

SARICIFTCI, N. S.; SMILOWITZ, L.; HEEGER, A. J.; WUDL, F. Semiconducting polymers (as donors) and buckminsterfullerene (as acceptor) – photoinduced electron-transfer and heterojunction devices. *Synthetic Metals*, v. 59, n. 3, p. 333-352, 1993.

SCROSATI, B. Electrochemical properties of conducting polymers. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 18, n. 1, p. 1-77, 1988.

SCHWIEGER, T.; LIU, T.; PEISERT, H.; ADOLPHI, B.; KIRIY, N.; KNUPFER, M. Electronic properties of interfaces between different sexithiophenes and gold. *Journal of Applied Physics*, v. 97, n. 12, p. 123712, 2005.

SESSLER, G. M.; BROADHURST, M. G.; DAVIS, G.T.; GERHARD-MULTHAUPT, R.; GROSS, B.; MASCARENHAS, S.; TURNHOUT, J.; WEST, J. E. **Electrets**. 2. ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1987. cap. 2, 5 e 7. (Topics in Applied Physics; v. 33). Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/actp.1980.010311010/pdf>>. Acesso em 19 dez. 2015.

SEUNG, H. Y.; WHITTEN, J. E. The interaction of aluminium with a methane-substituted polythiophene with electroluminescence applications. *Synthetic Metals*, v. 114, n. 3, p. 305 – 312, 2000.

SHABI, T. S.; GRIGORIAN, S.; BRINKMANN, M.; PIETSCH, U.; KOENEN, N.; KAYUNKID, N.; SHERF, U. Enhancement in cristallinity of poly(3-hexylthiophene) thin films prepared by low-temperature drop casting. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 125, n. 3, p. 2335 – 2341, 2012.

SHEKAR, B. C.; LEE, J. Y.; RHEE, S. W. Organic thin film transistors: materials, process and devices. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 21, n. 1, p. 267-285, 2004.

SHOMPSKA, M. Hybrid conjugated polymer/semiconductor photovoltaic cells. *Synthetic Metals*, v. 160, n. 1 - 2, p. 1 – 15, 2010.

SHOTHEIM, T. A.; ELSENBÄUMER, R. L.; REYNOLDS, J. R. **Handbook of Conducting Polymers**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 1986.

SILVA, A. M. **Espectroscopia eletrônica de vácuo em soluções aquosas**. 2014. 125 p. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2014. Disponível em: < <http://repositorio.unb.br/handle/10482/17073> > Acesso em: 19 dez. 2015.

SILVA, M. A. T. **Propriedades ópticas de filmes finos de MEH-PPV e BMDO-PPV depositados sobre diferentes tipos de substratos**. 2009. 201 p. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009. Disponível em: < <http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?view=vtls000147993> > . Acesso em: 19 dez. 2015.

SINGH, R.; KUMAR, J.; SINGH, R. K.; KAUR, A.; SOOD, K. N.; RASTOGI, R. C. Effect of thermal annealing on surface morphology and physical properties of poly(3-octylthiophene) films. *Polymer*, v. 46, n. 21, p. 9126-9132, 2005.

SIVARAMAN, P.; MISHRA, S. P.; BHATTACHARYA, A. R.; THAKUR, A.; SHASHIDHARA, K.; SAMUI, A. B. Effect of regioregularity on specific capacitance of poly(3-hexylthiophene). *Electrochimica Acta*, v. 69, p. 134-138, 2012.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. *Química Nova*, v. 26, n. 1, p. 81-89, 2003.

SPANGGAARD, H.; KREBS, F. C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials*, v. 83, n. 2-3, p. 125-146, 2004.

STENGER-SMITH, J. D. Intrinsically electrically conducting polymers. Synthesis, characterization, and their applications. *Progress in Polymer Science*, v. 23, n. 1, p. 57-79, 1998.

SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Solutions in polyacetylene. *Physical Review Letters*, v. 42, n. 25, p. 1698-1701, 1979.

SUN, Z. W.; FRANK, A. J. Characterization of the interaction chain charge-generation mechanism of electronically conductive poly(3-methylthiophene). *The Journal of chemical physics*, v. 94, n. 6, p. 4600 – 4608, 1991.

THERÉZIO, E. M. **Análise das propriedades óticas e caracterização do poli(3-octiltiofeno) sintetizado eletroquimicamente**. 2009. 113 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

THERÉZIO, E. M.; DUARTE, J. L.; LAURETO, E.; di MAURO, E.; DIAS, I. L.; MARLETTA, A.; de SANTANA, H. Analysis of the optical properties of poly(3-octylthiophene) partially dedoped. *Journal of Physical Organic Chemistry*, v. 24, n. 8, p. 640 – 645, 2011.

TIWARI, S. P.; ZHANG, X. H.; POTSCAVAGE, W. J.; KIPPELEN, B. Study of electrical performance and stability of solution-processed n-channel organic field-effect transistors. *Journal of Applied Physics*, v. 106, n. 5, p. 054504, 2009.

TOLSTOPYATOVA, E.G.; SAZONOVA, S. N.; MALEV, V. V.; KONDRATIEV, V. V. Electrochemical impedance spectroscopy of poly(3-methylthiophene) and poly(3-octylthiophene) film electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 50, n. 7-8, p. 1565-1571, 2005.

TOLSTOPYATOVA, E.G.; SAZONOVA, S. N.; MALEV, V. V.; KONDRATIEV, V. V. Electrochemical impedance spectra of poly(3-octylthiophene) films. *Russian Journal of Electrochemistry*, v. 40, n. 9, p. 930-936, 2004.

TSOI, W. C.; JAMES, D. T.; KIM, J. S.; NICHOLSON, P. G.; MURPHY, C. E.; BRADLEY, D. D. C.; NELSON, J.; KIM, J. S. The nature of in-plane skeleton raman modes of P3HT and their correlation of the degree of molecular order in P3HT:PCBM blend thin films. *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, n. 25, p. 9834-9843, 2011.

VALASKI, R.; MOREIRA, L. M.; MICARONI, L.; HUMMELGEN, I. A. Charge injection and transport in electrochemical films of poly(3-hexylthiophene). *Journal of Applied Physics*, v. 92, n. 4, p. 2035-2040, 2002.

VALASKI, R.; MOREIRA, L. M.; MICARONI, L.; HÜMMELGEN, I. A. The electrochemical behavior of poly(3-octylthiophene) electrochemically synthesized onto Au substrate. *Brazilian Journal of Physics*, v. 33, n. 2, p. 392 -397, 2003.

VALEUR, B. **Molecular Fluorescence Principles and Applications**. Weinheim: WILEY-VCH, 2001.

VILLAREAL, I.; MORALES, E.; ACOSTA, J. L. Nucleation and growth of LiCF₃SO₃-doped polyalkylthiophenes. *Polymer*, v. 42, n. 8, p. 3779 – 3789, 2001.

XUE, Q.; HARRIMAN, O.; LEAKE, M. C. Using bespoke fluorescence microscopy to study the soft condensed matter of living cells at the single molecule level. *Journal of Physics Conference Series: Condensed Matter and Materials Physics Conference*, v. 286, n. 012001, 2011.

YAGCI, Y.; YILMAZ, F.; KIRALP, S.; TOPPARE, L. Photoinduced polymerization of thiophene using iodonium salt. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 206, n. 12, p. 1178 – 1182, 2005.

YAMAMOTO, K.; OCHIAI, S.; WANG, X.; UCHIDA, Y.; KONJIMA, K.; OHASHE, A.; MITZUTANI, T. Evaluation of molecular orientation and alignment of poly(3-hexylthiophene)

on Au (111) and poly(4-vinylphenol) surfaces. *Thin Solid Films*, v. 516, n. 9, p. 2695 – 2699, 2008.

YANG, C.; ORFINO, F. P.; HOLDCROFT, S. A phenomenological model for predicting thermochromism of regioregular and nonregioregular poly(3-alkylthiophenes). *Macromolecules*, v. 29, n. 20, p. 6150-6517, 1996.

YEN, W. C.; LEE, Y. H.; LIN, J. F.; DAI, C. A.; JENG, U. S.; SU, W. F. Effect of nanoparticles on self-assembly behaviors and optical and photovoltaic properties of the P3HT-*b*-P2VP block copolymer. *Langmuir*, v. 27, n. 1, p. 109-115, 2011.

ZAGORSKA, M.; KULSZEIWICZ-BAJER, I.; PRON, A.; RAIMOND, P.; KAJZAR, F.; ATTIAS, A. J. Polythiophenes functionalized with Disperse Red 1 chromophore. *Synthetic metals*, v. 102, n. 1-3, p. 1141-1142, 1999.

ZHOU, E.; TAN, Z.; HE, Y.; YANG, C.; LI, Y. Synthesis, hole mobility, and photovoltaic properties of two alternating poly [3-(hex-1-enyl)thiophene-co-thiophene]s. *Journal of Polymer Science Part A – Polymer Chemistry*, v. 45, n. 4, p. 629 – 638, 2007.

ZISMAN, W. A. Influence of Constitution on Adhesion. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 55, n. 10, p. 18-38, 1963.

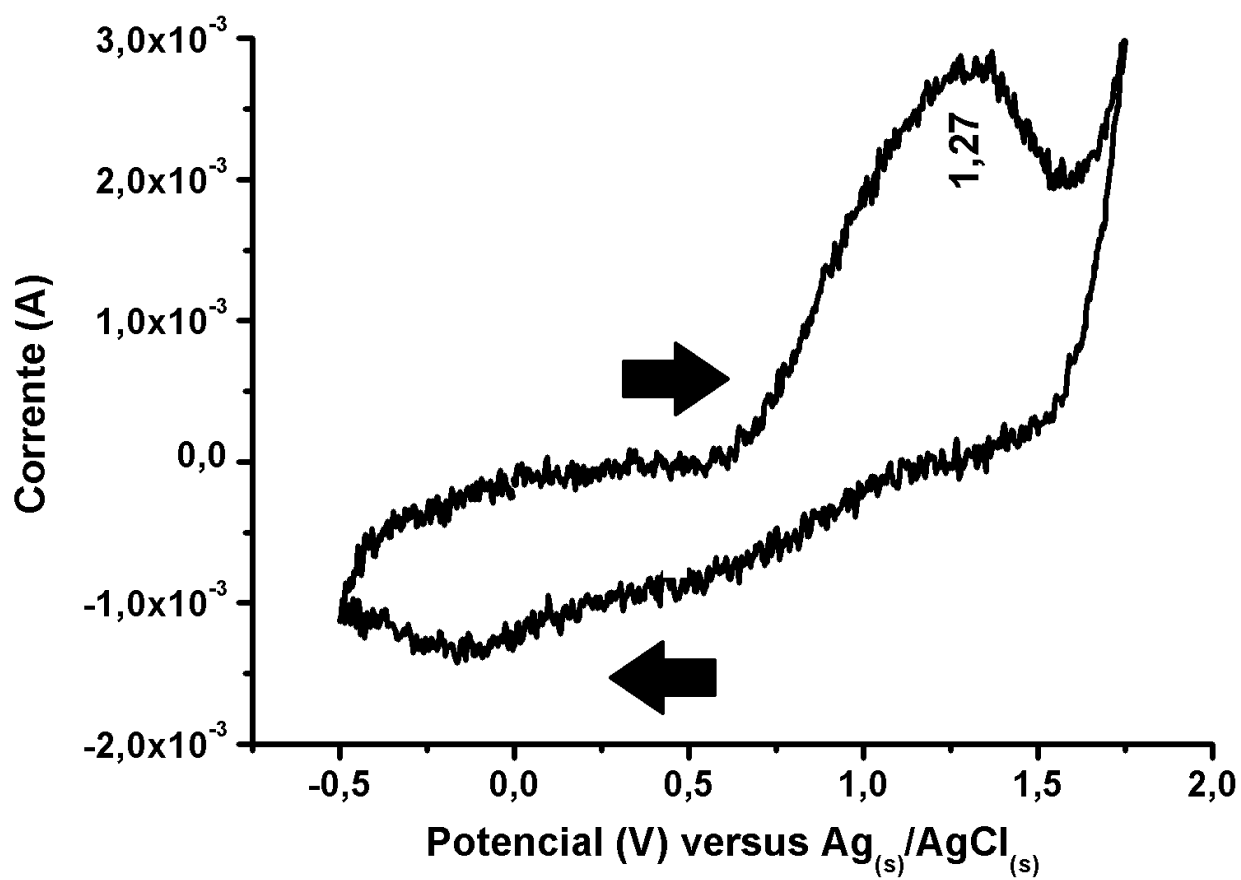
ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M. A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas. *Química Nova*, v. 16, n. 6, p. 560-569, 1993.

ZOTTI, G.; SCHIAVON, G. The polythiophene puzzle – electrochemical and spectroelectrochemical evidence for 2 oxidation levels. *Synthetic Metals*, v. 31, n. 3, p. 347-357, 1989.

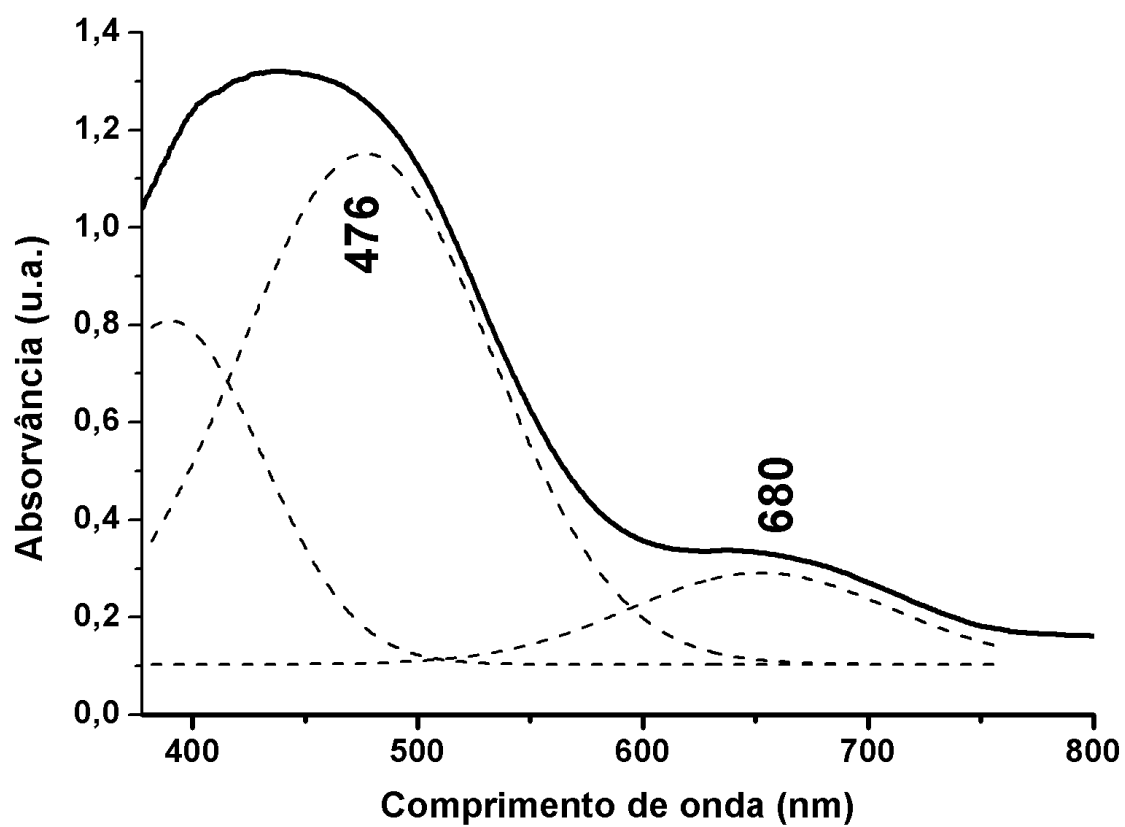
APÊNDICES

APÊNDICE A

Apêndice A - Voltamograma cíclico da blenda P(DFA-co-3HT) em eletrodo de Pt em solução $1.10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$. Velocidade de varredura: $1.10^{-1} \text{ V s}^{-1}$.

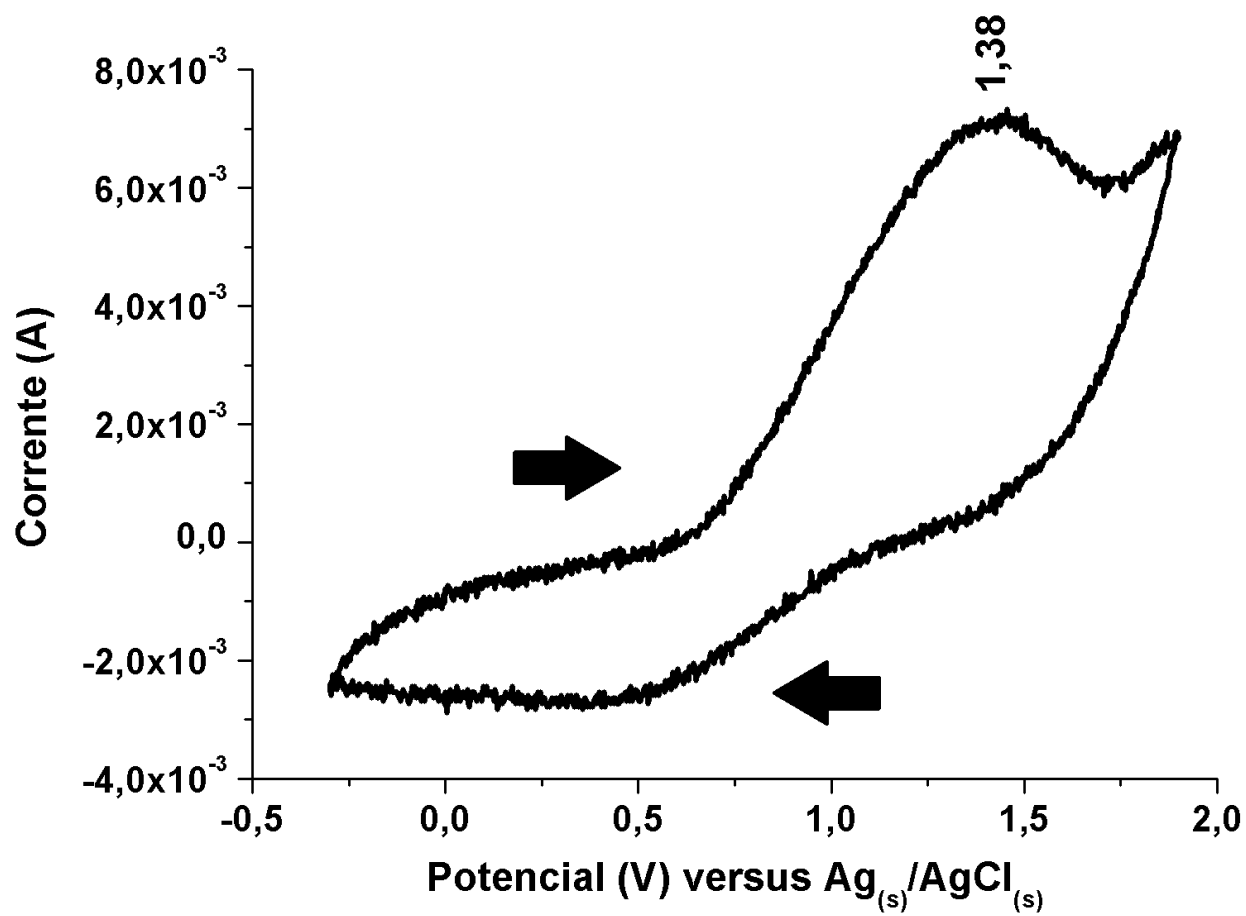


APÊNDICE B

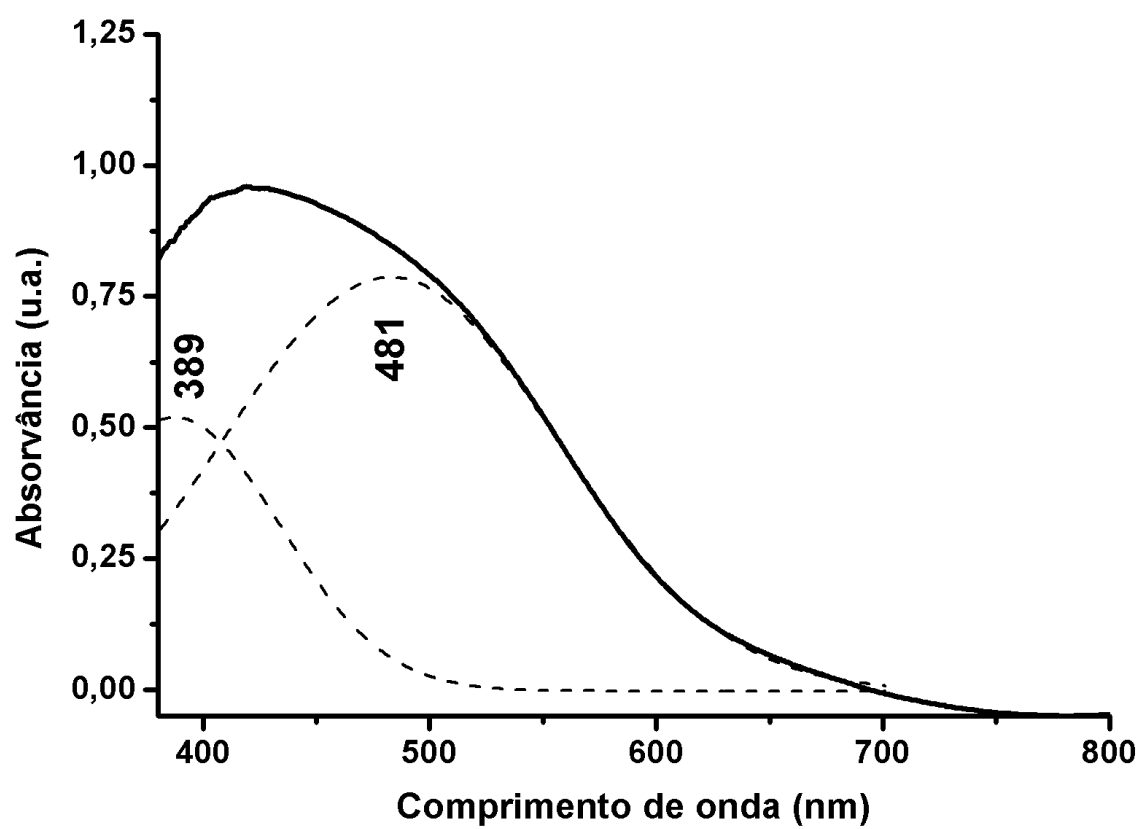
Apêndice B - Espectro de absorção *ex situ* da blenda P(DFA-co-3HT) quimicamente desdopada.

APÊNDICE C

Apêndice C - Voltamograma cíclico da blenda PDFa/P3HT em eletrodo de Pt em solução 1.10^{-1} mol L^{-1} de $LiClO_4/ACN$. Velocidade de varredura: 1.10^{-1} V s^{-1} .

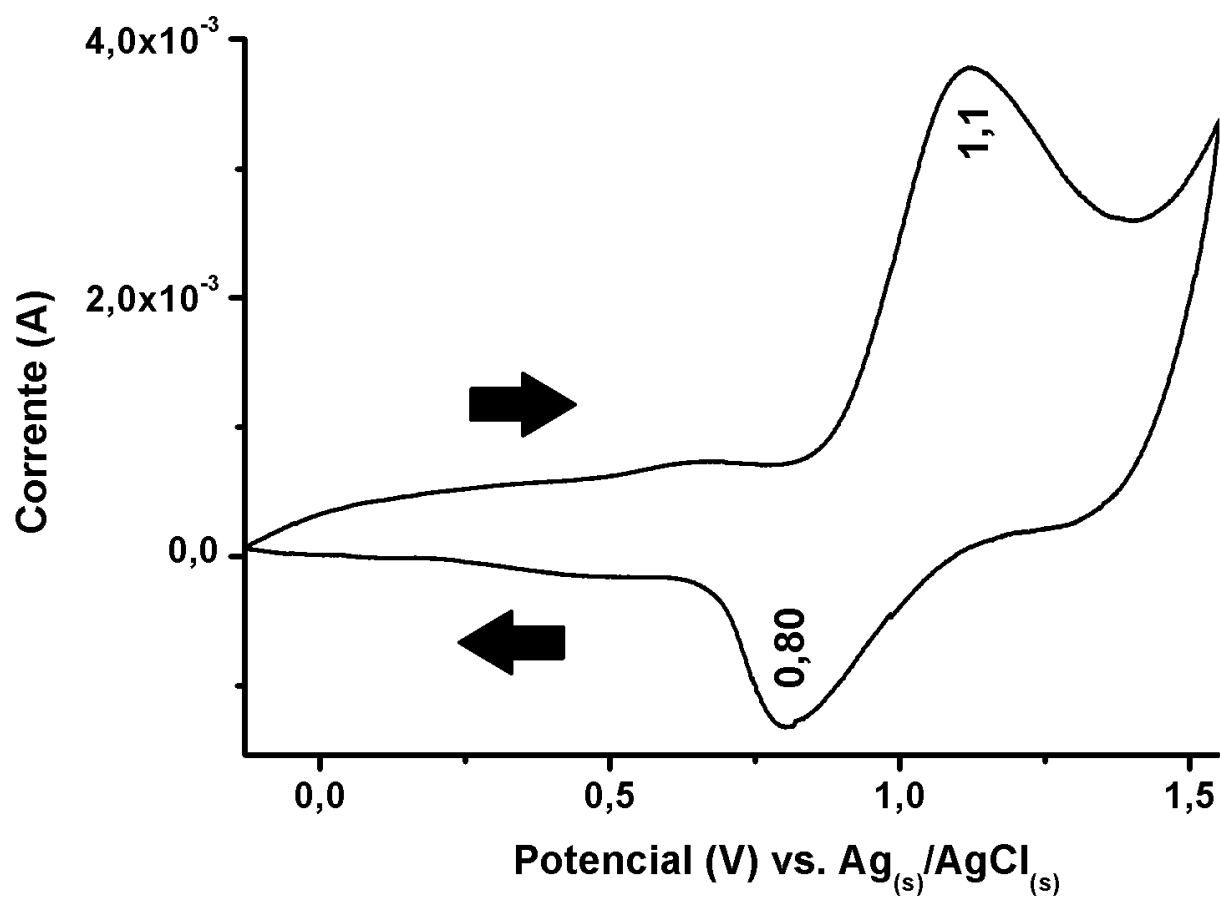


APÊNDICE D

Apêndice D - Espectro de absorção *ex situ* da blenda PDFA/P3HT quimicamente desdopada.

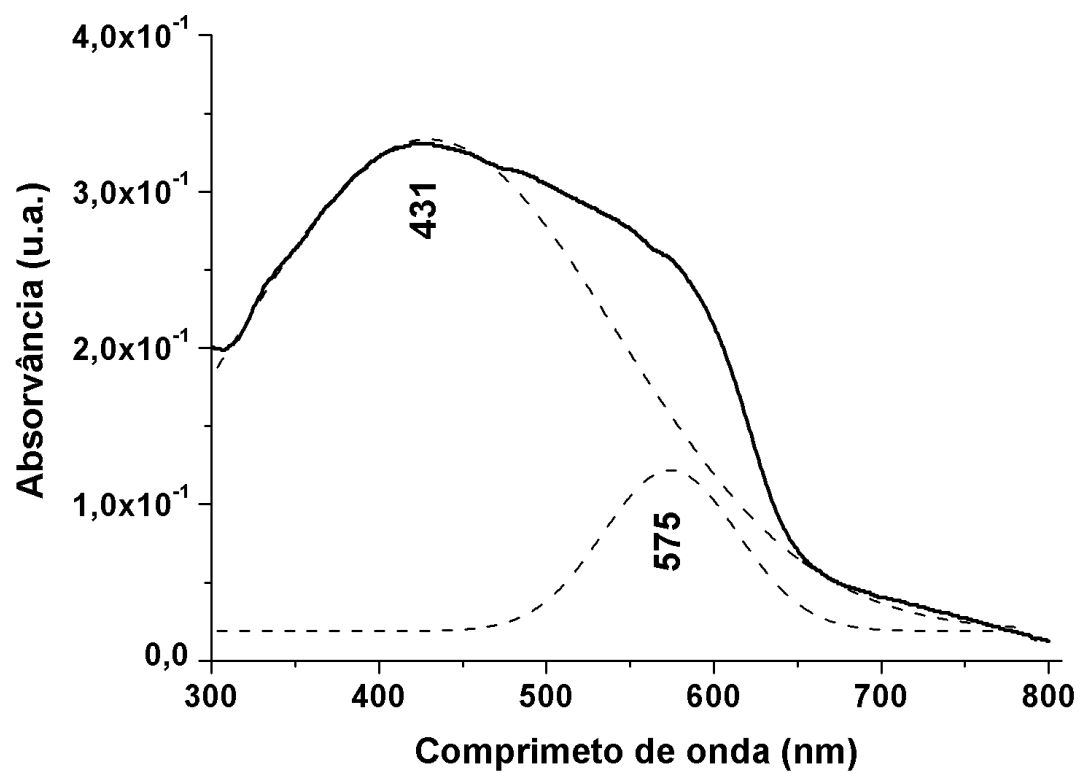
APÊNDICE E

Apêndice E - Voltamograma cíclico do P3HT em eletrodo de Pt (solução 1.10^{-1} mol L $^{-1}$ de Et $_4$ NBF $_4$ /ACN). Velocidade de varredura: 1.10^{-1} V s $^{-1}$.



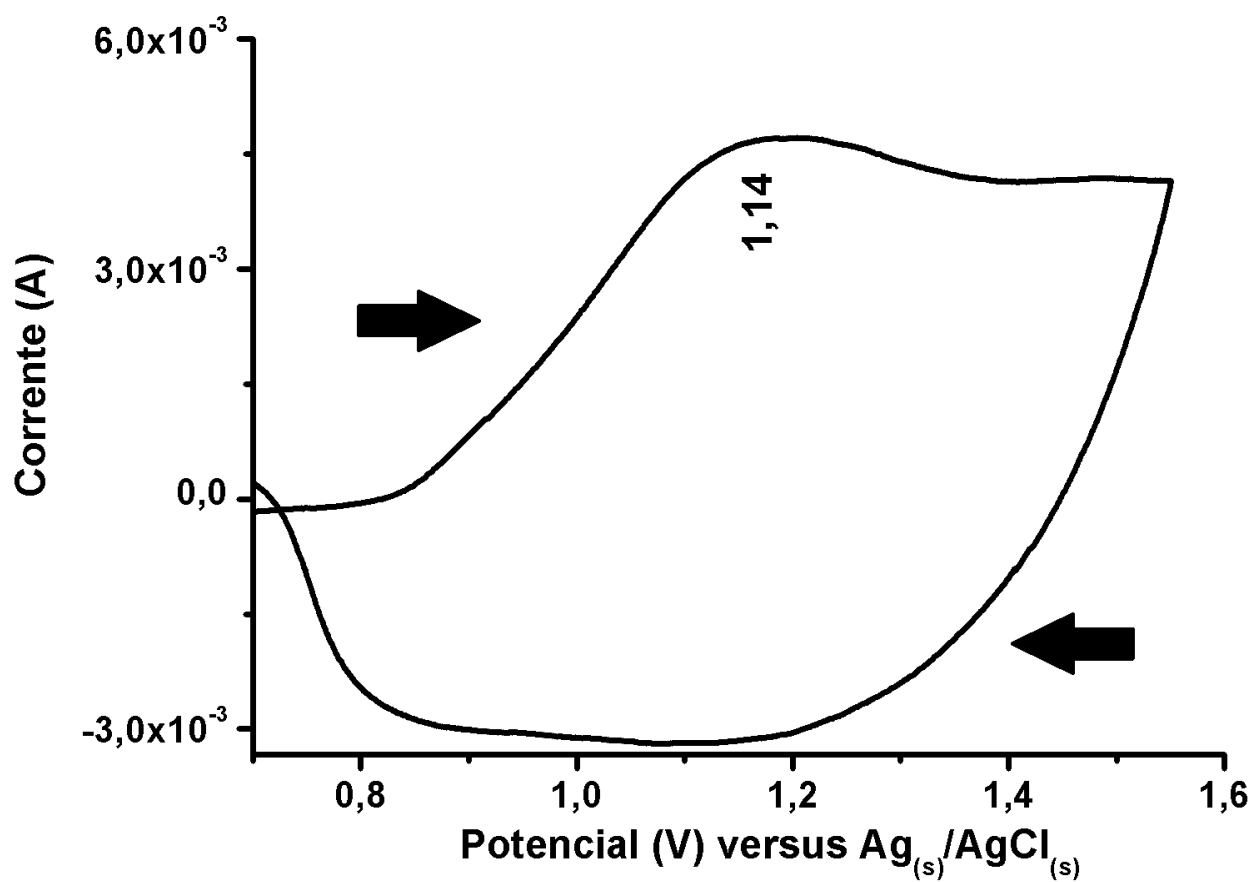
APÊNDICE F

Apêndice F - Espectro de absorção *ex situ* do P3HT, sintetizado em solução 1.10^{-1} mol L $^{-1}$ de Et $_4$ NBF $_4$ /ACN, quimicamente desdopado.



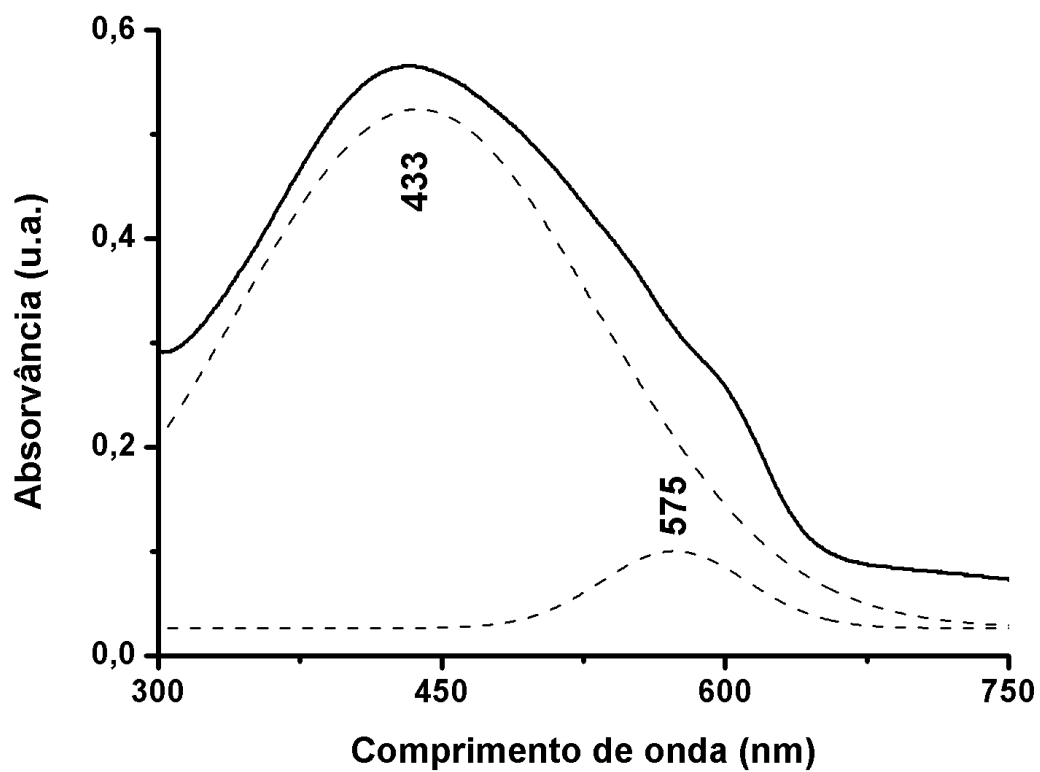
APÊNDICE G

Apêndice G - Voltamograma cíclico do CP3(HT-OT) em eletrodo de Pt (solução 1.10^{-1} mol L $^{-1}$ de Et $_4$ NBF $_4$ /ACN). Velocidade de varredura: 1.10^{-1} V s $^{-1}$.



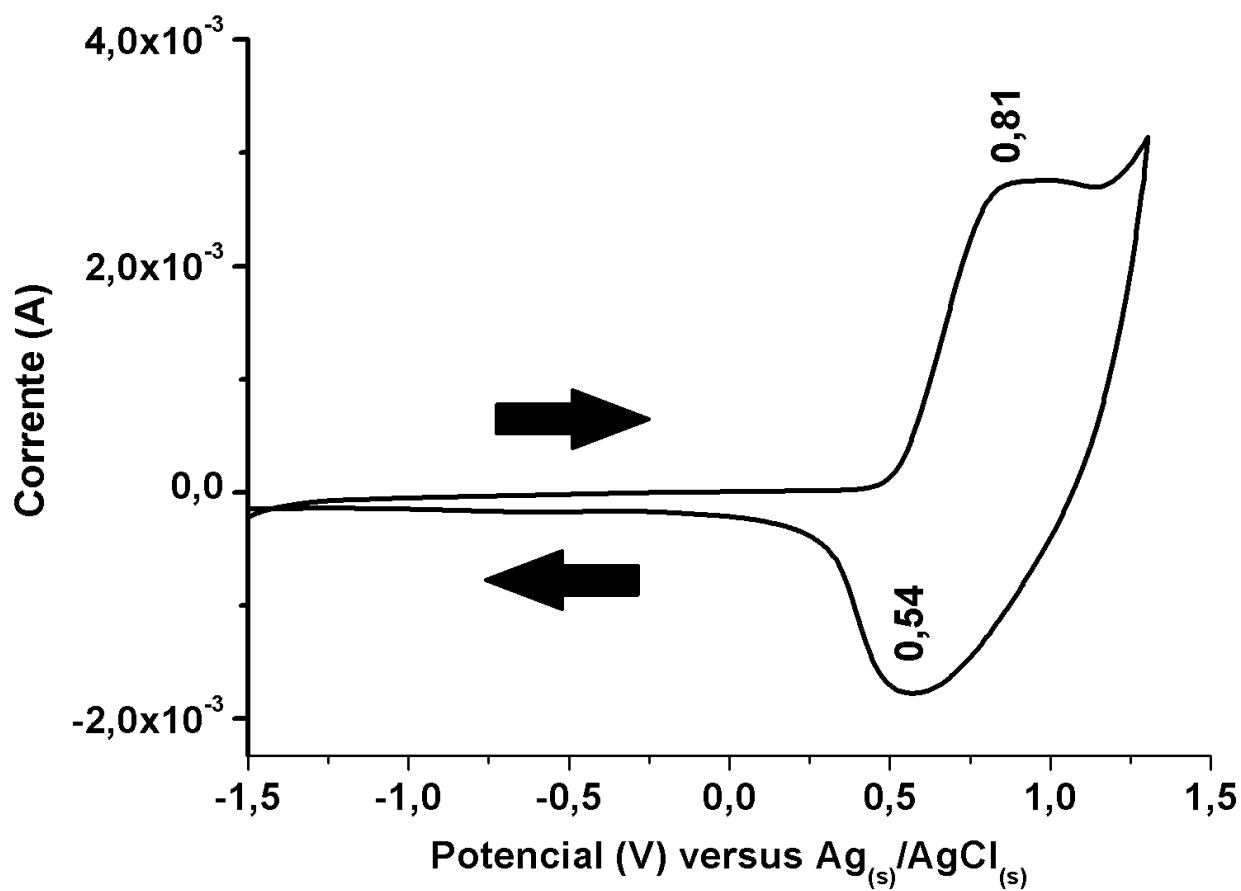
APÊNDICE H

Apêndice H - Espectro de absorção *ex situ* do CP3(HT-OT), sintetizado em solução 1.10^{-1} mol L^{-1} de Et_4NBF_4/ACN , quimicamente desdopado.



APÊNDICE I

Apêndice I - Voltamograma cíclico do CP3(HT-OT) em eletrodo de Pt (solução 1.10^{-1} mol L $^{-1}$ de LiClO $_4$ /ACN). Velocidade de varredura: 1.10^{-1} V s $^{-1}$.



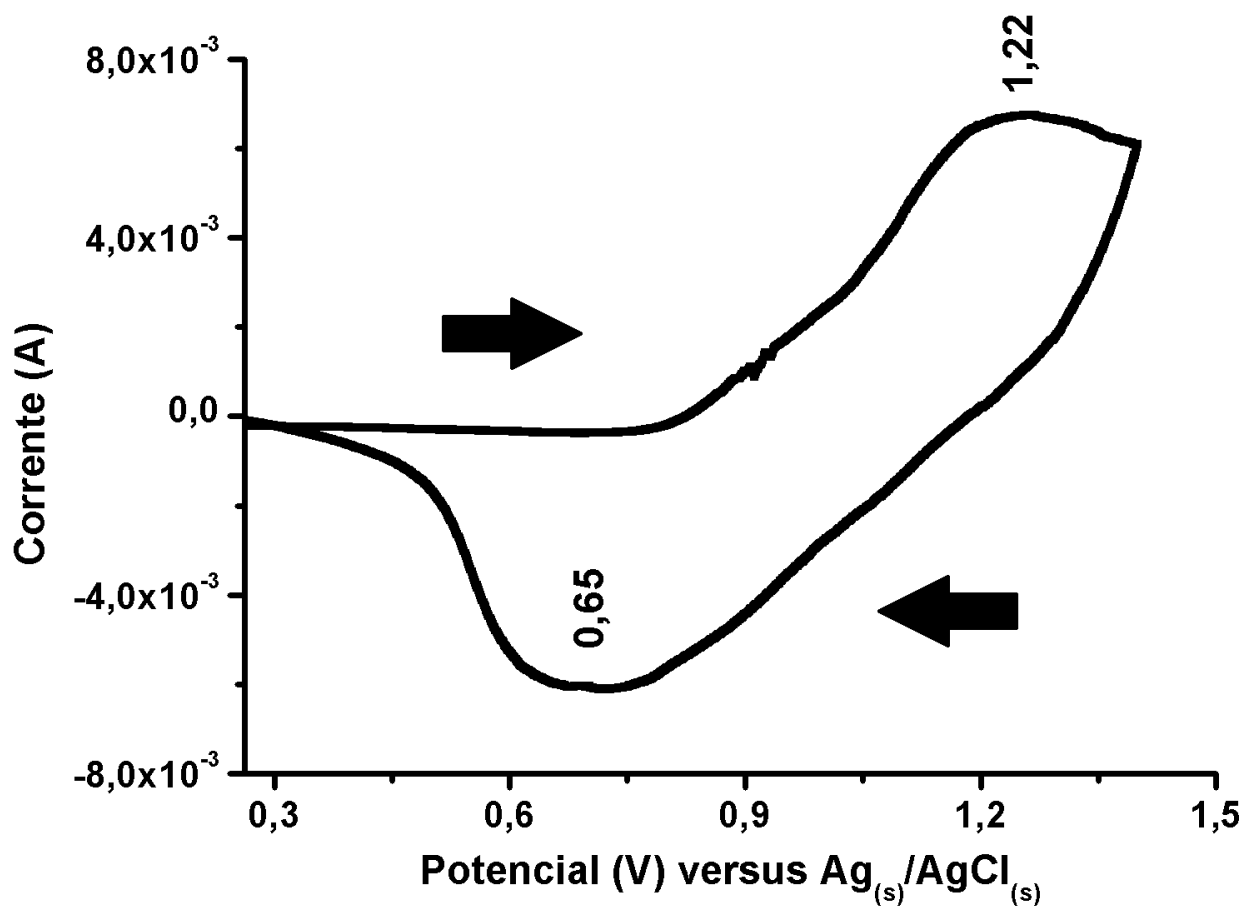
APÊNDICE J

Apêndice J - Espectro de absorção *ex situ* do CP3(HT-OT), sintetizado em solução $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$, quimicamente desdopado..



APÊNDICE K

Apêndice K - Voltamograma cíclico do P3HT/PCBM em eletrodo de Pt (solução 1.10^{-1} mol L $^{-1}$ de Et $_4$ NBF $_4$ /ACN). Velocidade de varredura: 1.10^{-1} V s $^{-1}$.



APÊNDICE L

Apêndice L - Voltamograma cíclico do CP3(HT-OT)/PCBM em eletrodo de Pt (solução 1.10^{-1} mol L^{-1} de Et_4NBF_4/ACN). Velocidade de varredura: 1.10^{-1} V s^{-1} .

