



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

ALINE DOMINGUES BATISTA

**PROPRIEDADES E ESTABILIDADE ESTRUTURAL DE
INTERFASES FORMADAS POR POLI(3-ALQUILTIOFENOS)
E PEDOT:PSS**

Londrina
2020

ALINE DOMINGUES BATISTA

**PROPRIEDADES E ESTABILIDADE ESTRUTURAL DE
INTERFASES FORMADAS POR POLI(3-ALQUILTIOFENOS)
E PEDOT:PSS**

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 Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Henrique de Santana

Londrina
2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

A411 Batista, Aline Domingues .
PROPRIEDADES E ESTABILIDADE ESTRUTURAL DE INTERFASES FORMADAS POR POLI(3-ALQUILTIOFENOS) E PEDOT:PSS / Aline Domingues Batista. - Londrina, 2020.
107 f.

Orientador: Henrique de Santana.
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.
Inclui bibliografia.

1. Polímeros semicondutores - Tese. 2. OPVs - Tese. 3. Raman - Tese. 4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - Tese. I. de Santana, Henrique. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

ALINE DOMINGUES BATISTA

**PROPRIEDADES E ESTABILIDADE ESTRUTURAL DE
INTERFASES FORMADAS POR POLI(3-ALQUILTIOFENOS)
E PEDOT:PSS**

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 Doutora 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. Dr. Edson Laureto
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Alexandre Urbano
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof^a. Dra. Clarissa de Almeida Olivati
Universidade Estadual Paulista - Unesp
Campus de Presidente Prudente

Londrina, 3 de junho de 2020

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Henrique de Santana, por todo ensinamento transmitido, pela orientação, incentivo, apoio e amizade na realização deste trabalho.

Aos professores Dr. Alexandre Urbano e Dr. Edson Laureto, Dra. Clarissa de Almeida Olivati e Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues pela participação nas bancas de qualificação e/ou defesa, pelas correções e sugestões apontadas, que contribuíram muito para a melhoria do trabalho final.

À Universidade Estadual de Londrina e ao Programa Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química–Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO por oferecer condições que possibilitaram a realização desse trabalho.

Ao Departamento de Química da UEL, pela permissão da utilização do Espaço Físico e suporte técnico para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Óptica e Optoeletrônica pela utilização do espaço físico e da infraestrutura para as análises com a técnica de fotoluminescência.

Ao Laboratório de Espectroscopia da Central Multiusuária da PROPPG da UEL pelo espaço físico e infraestrutura que possibilitaram a realização das caracterizações espectroscópicas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo incentivo financeiro.

Aos amigos doutores Wesley Renzi e Ricardo Vignoto Fernandes, pela colaboração com seus conhecimentos e realização de experimentos envolvendo óptica e optoeletrônica e por sua amizade durante a realização deste trabalho.

À amiga Dra. Danielly Cristina Bento pelos ensinamentos, amizade, companheirismo e ajuda nos trabalhos desenvolvidos.

Aos amigos Emily, Vilson, Natália, Kelly e Jackson pelos momentos de alegria, descontração, desespero e raiva compartilhados.

Às minhas tias-mães Eliane e Leandra, gostaria de agradecer imensamente o amor, carinho, apoio, confiança e incentivo recebidos, sem os quais eu não teria conseguido alcançar os objetivos agora atingidos.

Ao meu pai Walter, meu irmão Vinicius, meu filho Gabriel, meu avô Manoel e marido Jessé, os quatro homens que eu mais amo na vida e que tornaram meus dias melhores e mais felizes.

Às minhas avós Margarida (*in memoriam*) e Tereza, por todo ensinamento de vida, carinho, histórias e amor compartilhado.

Enfim, aos colegas e às amigas que me acompanharam nestes anos e a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

*“Se o dinheiro for a sua esperança
de independência, você jamais a terá.
A única segurança verdadeira
consiste numa reserva de sabedoria,
de experiência e de competência”.*
Henry Ford

BATISTA, Aline Domingues, **Propriedades e estabilidade estrutural de interfaces formadas por poli(3-alquiltiofenos) e PEDOT:PSS**. 2020. 107 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2020.

RESUMO

O estudo e desenvolvimento tecnológico de novos materiais para o uso em células fotovoltaicas orgânicas (OPVs) tem crescido de forma significativa, visando a aplicação nos dispositivos capazes de gerar energia de forma limpa, renovável e de baixo custo. Dentre os materiais estudados, destacam-se o grupo dos poli-3-alquiltiofenos (P3ATs) que são altamente fotossensíveis e promissores como camada ativa aplicada em OPVs. Dessa forma, visando identificar o comportamento desses materiais em interfaces potencialmente utilizadas nos dispositivos, esse estudo teve como objetivo caracterizar e relacionar a estabilidade estrutural nas diferentes interfaces de sistemas dos homo e copolímeros gerados química e eletroquimicamente, às melhores propriedades elétricas e ópticas, como alternativa de camada ativa viável para uso em dispositivos orgânicos. O trabalho foi elaborado visando destacar três etapas desenvolvidas nesse trabalho. Na primeira foram apresentados os resultados da caracterização espectroscópica para os sistemas ITO/P3MT e ITO/PEDOT:PSS/P3MT a partir da análise dos dados de Espectroscopia Raman *in situ* e *ex situ*. Os diagramas de Bode-fase, obtidos por meio da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), foram utilizados como ferramenta para o estudo das propriedades elétricas dos filmes copolímeros em relação aos respectivos homopolímeros. Na segunda etapa dos resultados, foram discutidas as propriedades dos sistemas ITO/P3HT e ITO PEDOT:PSS/P3HT. Nessa etapa, durante a obtenção dos espectros Raman foi investigada a influência da intensidade de potência do laser aplicado nas alterações estruturais do sistema ITO/P3HT. A utilização do laser após seleção da potência adequada auxiliou na compreensão da influência das espécies aromáticas, cátion radical e dicátion, presentes na matriz polimérica. A EIE realizada em potencial de circuito aberto (OCP) e as medidas de Fotoluminescência resolvida no tempo permitiram identificar os processos de transferência de carga que ocorrem no sistema, bem com a estabilidade desses processos. Na terceira etapa, foram analisadas as diferenças morfológicas causadas pelos ciclos de ativação no eletrodo de Au. As variações quanto ao número dos ciclos de ativação, causaram rugosidades superficiais distintas no Au. Essas diferenças observadas para a morfologia dos sistemas, também ocorreram para as propriedades estruturais (Raman), elétricas (EIE) e ópticas (Fotoluminescência - PL) aos sistemas estudados. A análise dos diagramas de Bode-fase permitiu monitorar os processos de transferência de carga envolvidos. As medidas de PL (PL resolvida no tempo e Eficiência de fotoluminescência - PLQY), auxiliaram verificar a estabilidade das espécies presentes nos sistemas.

Palavras-chave: polímeros semicondutores; OPVs; raman; espectroscopia de impedância eletroquímica.

BATISTA, Aline Domingues, **Properties end structural stability of interfases formed by poly(3-alkylthiophenes) and PEDOT:PSS**. 2020. 107 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2020.

ABSTRACT

The study and technological development of new materials for use in organic photovoltaic cells (OPVs) has grown significantly, aiming at the application in devices capable of generating energy in a clean, renewable and low cost. Among the materials studied, we highlight the group of poly-3-alkylthiophenes (P3ATs) which are highly photosensitive and promising as an active layer applied in OPVs. Thus, aiming to identify the behavior of these materials in interfaces potentially used in devices, this study aimed to characterize and relate the structural stability in the different systems interfaces of chemically and electrochemically generated homo and copolymers, to the best electrical and optical properties, as an alternative viable active layer for use in organic devices. The work was designed to highlight three stages developed in this work. In the first, the results of the spectroscopic characterization for the ITO/P3MT and ITO/PEDOT:PSS/P3MT systems were presented from the analysis of Raman Spectroscopy data in situ and ex situ. The Bode-phase diagrams, obtained by means of the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIE) technique, were used as a tool for the study of the electrical properties of copolymeric films in relation to the respective homopolymers. In the second stage of the results, the properties of the ITO/P3HT and ITO/PEDOT:PSS/P3HT systems were discussed. In this stage, during the acquisition of Raman spectra, the influence of the laser power intensity applied on the structural changes of the ITO/P3HT system was investigated. The use of the laser after selection of the appropriate power helped to understand the influence of aromatic species, radical cation and dication, present in the polymeric matrix. The EIS performed in open circuit potential (OCP) and the photoluminescence measurements resolved in time allowed to identify the charge transfer processes that occur in the system, as well as the stability of these processes. In the third stage, the morphological differences caused by the activation cycles in the Au electrode were analyzed. Variations in the number of activation cycles caused different surface roughness in Au. These differences observed for the morphology of the systems, also occurred for the structural (Raman), electrical (EIS) and optical (Photoluminescence - PL) properties of the studied systems. The analysis of the Bode-phase diagrams allowed to monitor the load transfer processes involved. The PL measurements (PL resolved over time and Photoluminescence Efficiency - PLQY), helped to verify the stability of the species present in the systems.

Keywords: semiconductor; polymers; OPVs; raman; electrochemical impedance spectroscopy.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições experimentais da síntese dos homopolímeros (P3MT e P3HT).....	48
Tabela 2 – Valores dos potenciais de circuito aberto (OCP) aplicados nos tempos em que foram realizadas as medidas de EIE obtida para os sistemas em estudo. O eletrólito utilizado foi LiClO ₄ -ACN para todas as medidas.....	50
Tabela 3 – Tempos de decaimento de emissão e contribuições dos decaimentos para o filme de ITO/P3HT medido após 0 e 96 h	70
Tabela 4 – Tempos de decaimento de emissão e contribuições dos decaimentos para o filme de ITO/PEDOT:PSS/P3HT medido após 0 e 96 h.....	71
Tabela 5 – Resultados obtidos a partir de medidas de AFM da morfologia das superfícies de Au sem e com as diferentes ativações do eletrodo realizadas por VC	73
Tabela 6 – Resultados obtidos a partir de medidas de AFM da morfologia das superfícies de Au sem e com as diferentes ativações do eletrodo realizadas por VC e modificados com a deposição de P3HT e PEDOT:PSS/P3HT.....	76
Tabela 7 – Resultados obtidos a partir de medidas de AFM da morfologia das superfícies de Au sem e com as diferentes ativações do eletrodo realizadas por VC, modificados com a deposição de P3HT e PEDOT:PSS/P3HT e posteriormente desdopadas	79
Tabela 8 – Tempos de decaimento de emissão e % de contribuição dos decaimentos para os sistemas Au/P3HT	86
Tabela 9 – Tempos de decaimento de emissão e % de contribuição dos decaimentos para o filme de Au/PEDOT:PSS/P3HT	88
Tabela 10 – Tempos de decaimento de emissão e % de contribuição dos decaimentos para o filme de Au/P3HT desdopados.....	89
Tabela 11 – Tempos de decaimento de emissão e % de contribuição dos decaimentos para o filme de Au/PEDOT:PSS/P3HT desdopado	89
Tabela 12 – Valores de Eficiência de fotoluminescência	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura de banda para sistemas isolantes, semicondutores e metais	26
Figura 2 – (a) Estrutura de bandas em função da dopagem tipo-p (b) variação da estrutura do parafenileno em função da dopagem tipo-p	28
Figura 3 – Diagrama de energia da forma aromática e quinônica para o politiofeno	29
Figura 4 – Formação do éxciton na estrutura do politiofeno.....	30
Figura 5 – Níveis energéticos dos segmentos polárons, bipolarons e éxciton singlete para um polímero não degenerado.....	30
Figura 6 – Esquema do diagrama de energia para um polímero semiconductor.....	31
Figura 7 – Estruturas químicas dos segmentos formados na matriz polimérica do P3MT, associadas aos ânions A ⁻	32
Figura 8 – Mecanismo da síntese eletroquímica para os politiofenos	35
Figura 9 – Esquema do espalhamento elástico (<i>Rayleigh</i>) e inelástico (<i>Stokes e anti Stokes</i>) ν_0 , ν_s e ν_v são as frequências (que são proporcionais as energias) da radiação excitante, da radiação espalhada e da transição vibracional, respectivamente	37
Figura 10 – Representação do Circuito de Randles.....	40
Figura 11 – Diagramas de Bode: (a) Impedância Total vs Frequência; (b) Ângulo de Fase vs variação da frequência para Circuitos de Randles.....	40
Figura 12 – Sequência de etapas que levam a luminescência em polímeros conjugados.....	42
Figura 13 – Esquema da montagem experimental para realização das medidas de EQF	44
Figura 14 – Diagrama esquemático do sistema de AFM.....	45
Figura 15 – Representação esquemática dos modos de operação em AFM: (a) modo contato, (b) modo não-contato e (c) modo intermitente.....	46
Figura 16 – Espectros Raman <i>ex situ</i> do sistema ITO/P3MT com a variação do tempo, previamente preparado eletroquimicamente em meio de LiClO ₄ -ACN, usando radiação excitante 532 nm. Foram obtidos os espectros em: (a) Como preparado, (b) após 1 hora, (c) após 2 horas e (d) após 18 horas	52
Figura 17 – Espectros Raman <i>ex situ</i> deconvoluídos na região de 1400-1500 cm ⁻¹ com a variação do tempo dos filmes de P3MT sintetizados sobre o ITO	

(a) Como preparado, (b) após 1 hora, (c) após 2 horas e (d) após 18 horas	53
Figura 18 – Espectros Raman <i>ex situ</i> do sistema ITO/PEDOT:PSS/P3MT usando a radiação excitante 532 nm, com a variação do tempo para: (a) Como preparado, (b) após 1 hora, (c) após 19 horas e (d) após 25 horas	55
Figura 19 – Espectros Raman <i>ex situ</i> deconvoluídos com a variação do tempo do sistema ITO/PEDOT PSS/P3MT tempo contado a partir da realização da síntese para os sistemas (a) como preparado, (b) após 1 hora, (c) após 18 horas e (d) após 26 horas	56
Figura 20 – Diagramas de Bode-Fase do Pt/PEDOT:PSS/LiClO ₄ -ACN gerados com aplicação de potencial: (■) -0,60 V; (○) 0,00 V; (▲) +0,40 V; (□) +0,60 V; (●) +0,80 V.....	58
Figura 21 – Espectro Raman <i>in situ</i> do PEDOT:PSS depositado sobre platina, utilizando a radiação excitante 532 nm, para os potenciais: (a) -0,60 V, (b) 0,00 V, (c) +0,40 V, (d) +0,60 V e (e) +0,80 V. (*) Banda característica da Acetonitrila.....	59
Figura 22 – Espectro Raman <i>ex situ</i> do PEDOT:PSS depositado sobre platina (a) como preparado e (b) após aplicação do potencial de +1,65 V. Radiação excitante em 785 nm	60
Figura 23 – Espectros Raman do sistema ITO/P3HT com variação da potência do laser. Foram obtidos os espectros para as potências de laser: (a) 3,79 mW; (b) 8,60 mW e (c) 24,04 mW	62
Figura 24 – Diagramas de Bode-Fase gerados em potencial de circuito aberto (OCP) do sistema ITO/P3HT/LiClO ₄ -ACN com variação do tempo: (■) Como preparado; (□) após 24h; (●) após 48h; (○) após 72h; (▲) após 96h e (Δ) após 240h.....	64
Figura 25 – Intensidades relativas aos ângulos de fase obtidos a partir dos diagramas de Bode-fase do sistema ITO/P3HT/LiClO ₄ -ACN para os segmentos (■) cátion radical e (▲) dicátion do P3HT com a variação do tempo (h)	65
Figura 26 – Diagramas de Bode-Fase gerados em potencial de circuito aberto do sistema (OCP) ITO/PEDOT:PSS/P3HT/LiClO ₄ -ACN com variação do tempo: (■) Como preparado; (□) após 24h; (●) após 48h; (○) após 72h; (▲) após 96h e (Δ) após 240h	66

Figura 27 – Diagramas de Bode-Fase gerados para o sistema ITO/PEDOT:PSS/P3HT/LiClO ₄ -ACN com aplicação dos potenciais de: (▲) 1,0V; (□) 1,2 V e (●) 1,4 V. <i>Insert A:</i> Diagramas de Bode-Fase gerados para o sistema ITO/PEDOT:PSS/ LiClO ₄ -ACN com aplicação dos potenciais de: (▲) 1,0V; (□) 1,2 V e (●) 1,4 V.....	67
Figura 28 – Espectros de fotoluminescência para os sistemas (---) ITO/P3HT e (—) ITO/PEDOT:PSS/P3HT em (a) 0h e (b) 96h.....	69
Figura 29 – Imagens topográficas de AFM 3D para o eletrodo nas seguintes condições de ativação por VC: a) Au sem ativação; b) Au ativado 15 ciclos; c) Au ativado 30 ciclos; d) Au ativado 50 ciclos e e) Au ativado 70 ciclos.....	72
Figura 30 – Imagens topográficas de AFM 3D para o eletrodo nas seguintes condições de ativação: a) Au sem ativação/P3HT; b) Au sem ativação/PEDOT:PSS/P3HT; c) Au ativado 30 ciclos /P3HT; d) Au ativado 30 ciclos /PEDOT:PSS/P3HT; e) Au ativado 50 ciclos/P3HT e e) Au ativado 50 ciclos /PEDOT:PSS/P3HT	75
Figura 31 – Imagens topográficas de AFM 3D para o eletrodo nas seguintes condições de ativação: a) Au sem ativação/P3HT desdopado; b) Au sem ativação/PEDOT:PSS/P3HT desdopado; c) Au ativado 30 ciclos /P3HT desdopado; d) Au ativado 30 ciclos /PEDOT:PSS/P3HT desdopado; e) Au ativado 50 ciclos/P3HT desdopado e e) Au ativado 50 ciclos /PEDOT:PSS/P3HT desdopado	78
Figura 32 – Diagramas de Bode-fase em potencial de circuito aberto (OCP) para o sistema Au/P3HT/LiClO ₄ -ACN com ativação por voltametria cíclica: (Δ) Au sem ativação/P3HT; (●)Au 30 ciclos/P3HT e (□)Au 50 ciclos/P3HT.....	80
Figura 33 – Diagramas de Bode-fase em potencial de circuito aberto (OCP) para os sistemas Au/PEDOT:PSS/P3HT/LiClO ₄ -ACN com ativação por voltametria cíclica: (▲) Au sem ativação/ PEDOT:PSS/P3HT; (○) Au 30 ciclos/ PEDOT:PSS/P3HT e (■)Au 50 ciclos/ PEDOT:PSS/P3HT.....	81
Figura 34 – Diagramas de Bode-fase em potencial de circuito aberto (OCP) para os sistemas Au/P3HT/LiClO ₄ -ACN, nas seguintes condições: (Δ) Au sem ativação/P3HT desdopado; (●) Au 30 ciclos/P3HT desdopado e (□) Au 50 ciclos/P3HT desdopado.....	82

- Figura 35** – Diagramas de Bode-fase em potencial de circuito aberto (OCP) para os sistemas Au/P3HT/LiClO₄-ACN, nas seguintes condições: (▲) Au sem ativação/PEDOT:PSS/P3HT desdopado; (○) Au 30 ciclos/PEDOT:PSS/P3HT desdopado e (□) Au 50 ciclos/PEDOT:PSS/P3HT desdopado 83
- Figura 36** – Espectros de PL para os sistemas Au/P3HT, nas seguintes condições: (a) Au sem ativação/P3HT; (b) Au 30 ciclos/P3HT e (c) Au 50 ciclos/P3HT 84
- Figura 37** – Espectros de PL para os sistemas Au/PEDOT:PSS/P3HT, nas seguintes condições: (a) Au sem ativação/PEDOT:PSS/P3HT; (b) Au 30 ciclos/PEDOT:PSS/P3HT e (c) Au 50 ciclos/PEDOT:PSS/P3HT 85
- Figura 38** – Espectros Raman (785 nm) dos sistemas Au/PEDOT:PSS/P3HT com ativação por voltametria cíclica: (a) Au sem ativação/PEDOT:PSS/P3HT; (b) Au 30 ciclos/ PEDOT:PSS/P3HT e (c) Au 50 ciclos/ PEDOT:PSS/P3HT 91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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
Au	Ouro
BC	Banda de condução
BF₄⁻	Ânion tetrafluoroborato
BHJ	<i>Bulk heterojunction</i>
BV	Banda de valência
C	Carbono
CA	Cronoamperometria
Ce	Cério
ClO₄⁻	Ânion perclorato
cm	Centímetros
CP	Cronopotenciometria
CV	Cyclic voltammetry
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
Et₄NBF₄	Tetrafluoroborato de tetraetilamônio
eV	Elétron-Volts
EQF	Eficiência quântica de fluorescência
f	Frequência de relaxação

H	Hidrogênio
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
j	Densidade de corrente
K	Kelvin
K	Potássio
LASER	<i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i>
LED	Light-Emitting Diode
LiClO₄	Perclorato de lítio
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
mg mL⁻¹	Medida de concentração (miligrama por mililitro)
mol L⁻¹	Medida de concentração (mol por litro)
mW	Miliwatts
N	Nitrogênio
nm	Nanômetros
O	Oxigênio
ohm	Unidade de resistência elétrica (Ω)
OPVs	células fotovoltaicas orgânicas
OLED	Organic Light-Emitting Diode
P3AT	Poli(3-alquiltiofeno)
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno)
P3MT	Poli(3-metiltiofeno)
P3OT	Poli(3-octiltiofeno)
PANI	Polianilina
PCBM	1-[3-(metoxicarbonil)propil]-1-fenil-[6,6]metano fullereno
PCBM/P3ATs	Sistema P3ATs e PCBM
PCA	Potencial de circuito aberto
PDFA	Polidifenilamina

PF₆⁻	Ânion hexafluorofosfato
PL	Photoluminescence
PQT-12	poli[bis(3-dodecil-2tienil)-2,2'-ditiofeno-5,5'-diil]
Pt	Platina
PT	Politiofeno
R_{TC}	Resistência à 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
t-PA	Trans-poliacetileno
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
V	Volt
VC	Voltametria cíclica
W	Tungstênio
Z_i	Impedância imaginaria
Z_r	Impedancia real
ΔE	Intervalo de energia
λ	Comprimento de onda
λ_{ext}	Comprimento de excitação do LASER
v	Frequência da onda
v_a	Estiramento assimétrico
v_s	Estiramento simétrico
π	Ligação "pi"
σ	Ligação sigma
Φ	Função trabalho
ω	Frequência

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	23
2.1	OBJETIVO GERAL	23
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
3	REVISÃO TEÓRICA	24
3.1	ESTABILIZAÇÃO E SEGMENTOS	25
3.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS ESTUDADOS	33
3.2.1	Síntese Eletroquímica.....	33
3.2.2	Espectroscopia Raman	36
3.2.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	38
3.2.4	Espectroscopia de Fotoluminescência.....	41
3.2.5	Microscopia de Força Atômica	44
4	MATERIAL E MÉTODOS	47
4.1	REAGENTES	47
4.2	SÍNTESE ELETROQUÍMICA POR CRONOAMPEROMETRIA (CA)	47
4.3	VOLTAMETRIA CÍCLICA (VC)	48
4.4	MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS.....	48
4.4.1	Espectroscopia Raman	48
4.4.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	49
4.4.3	Espectroscopia de Fotoluminescência.....	50
4.4.5	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1	ESTABILIDADE ESTRUTURAL DO POLI-3-METILTHIOFENO) E POLI(3,4-ETILENODIOXITHIOFENO) NO SISTEMA ITO/PEDOT:PSS/P3M.....	52
5.2	ESTABILIDADE ESTRUTURAL E ESTUDOS ÓPTICOS DE POLI (3-HEXILTIOFENO) EM UMA INTERFASE ITO / PEDOT: PSS / P3HT.....	62
5.3	ESTABILIDADE ESTRUTURAL, ÓPTICA E MORFOLÓGICA DE POLI (3-HEXILTIOFENO) EM UMA INTERFASE AU ATIVADO/ PEDOT: PSS/P3HT.....	72

6	CONCLUSÕES	93
	REFERÊNCIAS	95
	ANEXO.....	103

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são macromoléculas de cadeias longas formadas pela repetição de unidades mais simples (monômeros) que podem ser orgânicas ou inorgânicas (SALANECK, et al, 1993). Esses materiais eram conhecidos apenas por serem excelentes isolantes térmicos e elétricos. No entanto, nos últimos anos uma nova área de polímeros orgânicos tem sido desenvolvida, cuja importância está relacionada à possibilidade de atuação como semicondutores orgânicos.

Os polímeros condutores pertencem à classe dos polímeros conjugados. As cadeias são denominadas conjugadas por apresentarem uma seqüência de ligações simples e duplas alternadas, criando um fluxo de elétrons ao longo da matriz polimérica em condições específicas. Nesses materiais existem dois tipos de ligações: σ e π , esta última é menos localizada e devido a ela ocorre a formação de *gap*. O *gap* é uma lacuna de energia que diferencia os materiais isolantes, condutores e semicondutores. Os polímeros conjugados possuem um *gap* com energia de ordem de grandeza comparável aos materiais semicondutores, isto faz com que eles tenham propriedades ópticas interessantes como a absorção e a emissão de energia no espectro visível. As propriedades dos polímeros dependem de fatores como: natureza do monômero, configuração das ligações entre os monômeros, interação entre as cadeias poliméricas, morfologia, presença de aditivos, impurezas e condições ambientais a que esse polímero é submetido (BATISTA *et al*, 2018; DE LIMA *et al.*, 2018; BENTO, 2017; BATISTA *et al*, 2016; DE SANTANA *et al.*, 2013; DA SILVA, 2012; THEREZIO *et al.*, 2011; KOIZUMI *et al.*, 2005).

Para compreender as propriedades estruturais dos polímeros orgânicos conjugados, que podem apresentar propriedades condutoras ou semicondutoras, é necessário conhecer o comportamento do átomo de carbono quando esse participa de uma ligação.

O primeiro modelo para a compreensão das propriedades estruturais dos polímeros orgânicos conjugados foi realizado utilizando a teoria de bandas, com base na estrutura do poliacetileno, por apresentar uma cadeia polimérica mais simples que os demais polímeros conjugados. A cadeia do poliacetileno apresenta alternância entre ligações simples (C-C) e duplas (C=C), sendo que a estrutura principal é formada por átomos de carbono ligados por meio de ligação σ , e as ligações π responsabilizam-se por orbitais moleculares ocupados (π) e vazios (π^*). Esses orbitais são chamados de HOMO (Highest occupied molecular orbital) e LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital) e são análogos a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) dos semicondutores inorgânicos (BENTO, 2017; BIANCHI, 2002).

No caso dos polímeros conjugados a condução elétrica não é explicada suficientemente pela teoria clássica de bandas, pois não se trata somente da remoção de um elétron da BV ou da adição de outro na BC, mas também devido à ocorrência de fenômenos de portadores de carga denominados pólarons, bipólarons e sólitons (BRÉDAS; STRRET, 1985; HEEGER *et al.*, 2001). Esses fenômenos ocorrem porque, durante o processo de dopagem, é favorável o aparecimento de cargas localizadas ao longo da cadeia, resultando em uma distorção no segmento polimérico. Esta distorção resulta em uma diferença de energia entre a cadeia que se encontra no estado fundamental com o seu estado dopado, proporcionando o surgimento de novas bandas eletrônicas dentro do *gap*, que possuem energia maior que a BV e menor que a BC, denominadas bandas polarônicas ou bipolarônicas.

A formação de um pólaron (cátion radical ou segmento semiquinônico) se dá pela remoção de um elétron da cadeia polimérica ocasionando a formação de um cátion radical de spin $\frac{1}{2}$ com distorção do segmento. Ao proceder a dopagem, um segundo elétron é removido de um pólaron existente ocorrendo à formação de um bipólaron (dicátion ou segmento quinônico) (E SILVA, 2000; LIMA; E SILVA, 2006). Isto ocorre, pois a formação de um bipólaron é mais energeticamente favorável do que a formação de dois pólarons próximos (BRÉDAS; STRRET, 1985).

As estruturas aromáticas (estado fundamental) não possuem a mesma energia que as estruturas quinônicas (obtidas após dopagem) devido à diferença na geometria molecular. No caso dos sólitons, ocorrem em moléculas com estado fundamental degenerado que não apresentam diferença de energia entre as estruturas no estado fundamental e dopado. A formação de estruturas polarônicas e bipolarônicas é responsável pela condutividade dos materiais poliméricos.

Dentre os polímeros conjugados mais estudados estão os poli-3-alkiltiofenos (P3ATs), devido a algumas propriedades pertencentes a esse grupo de compostos como condutividade, luminescência e eletrocromismo. Além dessas características, os P3ATs possuem alta estabilidade térmica e química, essencial na utilização desse material para aplicação em dispositivos (ZAGORSKA, *et al.*, 1999).

Nesse trabalho foram utilizados dois representantes do grupo dos P3ATs, o poli-3-metiltiofeno (P3MT) e o poli-3-hexiltiofeno (P3HT) que foram preparados via polimerização eletroquímica, o que possibilitou a obtenção de amostras tanto na forma oxidada como reduzida. A técnica utilizada para síntese eletroquímica foi a Cronoamperometria (CA).

Dentre as técnicas mais utilizadas para caracterização estrutural, óptica e análise de materiais temos os métodos espectroscópicos, que permitem monitorar os processos de

transferência de carga e estabilidade dos segmentos presentes na matriz polimérica. Nesse trabalho as técnicas utilizadas para caracterização foram: Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Espectroscopia de Fotoluminescência com diferentes abordagens e Microscopia de Força Atômica.

A espectroscopia Raman utiliza uma fonte de luz monocromática, que ao atingir a amostra, é espalhada por ela, gerando luz de mesma energia ou distinta. Dentre esses dois tipos de espalhamento, o primeiro fenômeno é definido como “elástico”, pois ocorre sem mudança de energia, chamado de espalhamento Rayleigh, enquanto o segundo fenômeno é definido como “inelástico”, pois ocorre com a mudança de energia e é chamado espalhamento Raman. Sendo assim os resultados consistem na interação da radiação eletromagnética com a matéria, com a finalidade de determinar os níveis de energia vibracional dos átomos ou moléculas. A partir dos dados obtidos pode-se obter informações sobre as ligações químicas e a estrutura molecular do composto (RODRIGUES; GALZERANI, 2012; MEDEIROS, 2012).

A EIE é uma técnica eletroquímica muito utilizada, permite a aplicação de um estímulo elétrico *contínuo* ou *fixo* (uma voltagem ou corrente) ao eletrodo de trabalho, em que adicionalmente é induzido outro estímulo elétrico alternado de amplitude fixa e frequência variante com o tempo. A condição de estado estacionário permite a obtenção de dados precisos na impedância, que é constituída do valor médio obtido pela amostragem em tempo real, efetuada pelo analisador de resposta em frequência (FRA) com a aplicação da Transformada Rápida de Fourier (FFT – “Fast Fourier Transform”). Também é observado que os fenômenos entre interfaces apresentam fases em diferentes constantes de tempo e são definidas por diferenças envolvendo a dinâmica dos processos elementares da impedância, que possibilitam a investigação simultânea de diferentes processos físico-químicos em apenas uma varredura. (BARD; FAULKNER, 2000).

Nos processos que envolvem o fenômeno de fotoluminescência a luz incide sobre um meio, onde é absorvida gerando um excesso de energia no material, em um efeito chamado de foto-excitação. A foto-excitação faz com que os elétrons do material sofram transições para estados excitados com energias maiores que as dos estados de equilíbrio. Quando esses elétrons retornam aos seus estados de equilíbrio o excesso de energia é liberado do material através de emissão de luz (RODRIGUES; GALZERANI, 2012). As técnicas de Espectroscopia de Fotoluminescência fornecem muitas informações a respeito do empilhamento π nesses polímeros, como a sua extensão, uniformidade e comprimento de conjugação intracadeia (GAO *et al.*, 2013; CARACH *et al.*, 2013; SPANO, 2005). Experimentos ópticos com os P3ATs, em diferentes condições de processamento, são eficazes e sensíveis para a compreensão de como

as mudanças na conjugação π e desordem afetam a morfologia e estrutura eletrônica desses filmes ao longo da matriz polimérica desses materiais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar os P3ATs eletroquimicamente e relacionar a estabilidade estrutural às propriedades elétricas, ópticas e morfológicas dos homo e copolímeros, utilizando os polímeros P3MT e P3HT nos sistemas PEDOT:PSS/P3ATs sobre os diferentes substratos estudados, como alternativa de camada ativa viável para uso em dispositivos orgânicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar os P3ATs eletroquimicamente sobre os eletrodos de trabalho, visando verificar a influência do substrato e de uma camada injetora de buracos (PEDOT:PSS) na estabilização das espécies aromática, cátion radical e dicátion dos sistemas formados.

Relacionar a estabilidade estrutural às propriedades elétricas, ópticas e morfológicas para os sistemas PEDOT:PSS/P3ATs sobre os diferentes substratos estudados.

3 REVISÃO TEÓRICA

Polímeros são materiais compostos por ligações entre monômeros. Suas propriedades dependem de vários fatores, tais como: natureza do monômero, configuração das ligações entre os monômeros, interação entre as cadeias poliméricas, morfologia, presença de aditivos, impurezas e condições ambientais a que esse polímero é submetido (BENTO, 2017; DE SANTANA *et al.*, 2013; DA SILVA, 2012; THEREZIO *et al.*, 2011; KOIZUMI *et al.*, 2005).

Polímeros formados por cadeias carbônicas são denominados polímeros orgânicos. Os polímeros orgânicos semicondutores são formados por cadeias carbônicas conjugadas. A cadeia principal desses compostos apresenta alternância das ligações simples e duplas entre os átomos de carbono e pode conter anéis aromáticos ao longo da cadeia, sendo denominados polímeros conjugados aromáticos (NODARI, 2005). Em um polímero, a deslocalização de elétrons π nas ligações simples e duplas, confere a esse material propriedades ópticas e elétricas passíveis de interesse na área da optoeletrônica (DA SILVA, 2012).

Dentre os polímeros orgânicos conjugados e semicondutores, destacam-se o grupo dos poli(3-alkilthiofenos) (P3ATs). Esse grupo de compostos apresenta características como: eletrocromismo, deslocamento da banda do espectro de absorção devido à aplicação de uma diferença de potencial; termocromismo, mudança da banda de absorção com a variação da temperatura; solvatocromismo, mudança da banda de absorção quando submetido a solventes distintos; e luminescência, que é a emissão espontânea quando submetido a uma corrente elétrica ou excitação por uma fonte luminosa com comprimento de onda igual ou menor que a da luz que foi emitida. Características como essas aliadas a propriedades como estabilidade ambiental, alta condutividade e solubilidade, flexibilidade de produção, transferência de carga, além do fato de serem fotossensíveis a luz solar os tornam promissores na aplicação como camada ativa em células orgânicas fotovoltaicas (BENTO, 2017; CERVANTES *et al.*, 2014; DE SANTANA *et al.*, 2013; BENTO *et al.*, 2012; TOLSTOPYATOVA *et al.*, 2011; NODARI *et al.*, 2010; VANLAEKE *et al.*, 2006; OHMORI *et al.*, 1991; YOSHINO *et al.*, 1989; SHIRAKAWA *et al.*, 1977).

A funcionalidade da utilização da camada de PEDOT:PSS nas interfaces se deve a sua ótima condutividade elétrica, transparência na região visível do espectro e a simplicidade para a deposição de filmes a partir de dispersões (KIRCHMEYER; REUTER, 2005).

3.1 ESTABILIZAÇÃO E SEGMENTOS

Com base nas informações conhecidas dos P3ATs e buscando conhecer a forma como se comportam em uma interfase com potencialidades de aplicação em dispositivos fotovoltaicos, foram estudadas as propriedades e características desse grupo em alguns sistemas. Esses compostos permitem alteração da condutividade elétrica de forma reversível quando os mesmos são submetidos a processos redox, que é acompanhado pela inserção de contra-íons na estrutura polimérica, podendo garantir a eletroneutralidade do sistema, juntamente com a possibilidade de alternância das simples e duplas ligações entre os carbonos do polímero, por meio de sobreposição dos elétrons π (RIOS, 2007; MACDIARMID, 2001). É através da conjugação dessas cadeias que é possível aumentar significativamente a condutividade, em associação a um processo de dopagem.

O processo de dopagem pode ocorrer de duas maneiras distintas, por meio de oxidação ou redução do sistema. Quando há perda de um ou mais elétrons, o polímero encontra-se oxidado, ele apresenta cargas positivas que são resultantes da saída dos elétrons e por consequência a criação de defeitos, que para manter a eletroneutralidade, ânions são atraídos para dentro da estrutura, para esse processo denomina-se dopagem do tipo-p, da mesma forma, quando há o ganho de um ou mais elétrons, denomina-se dopagem do tipo-n (BENTO, 2017; BENTO, 2013; MICARONI *et al.*, 2002)

A condutividade nos polímeros pode ser explicada por meio da “teoria de bandas”, modelo semelhante ao aplicado para sólidos inorgânicos, visto que a interação entre os átomos e as moléculas do material causam estados de energia por toda a rede, formando uma estrutura baseada em bandas de energia (BENTO, 2017; BENTO, 2013)

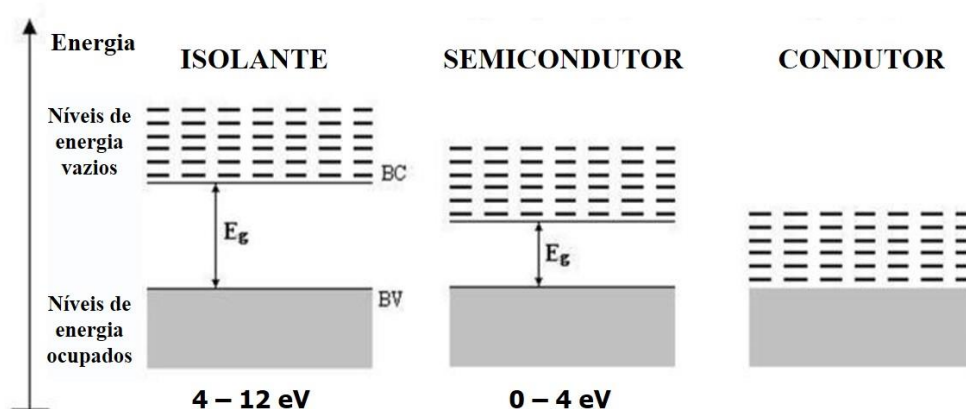
De acordo com a teoria de bandas pode-se observar que a diferença entre metais, isolantes e semicondutores é relacionada a mobilidade dos elétrons no material, em resposta ao campo elétrico aplicado. Os elétrons ocupam estados em bandas de energia, entre essas bandas há regiões proibidas. Essas regiões são definidas como lacunas de energia e são resultado da interação das ondas dos elétrons de condução com os íons do cristal (RIOS, 2007).

Em condutores orgânicos, a conjugação das ligações garante a sobreposição de orbitais π , e muitas das propriedades dos polímeros conjugados podem ser explicadas através da teoria de bandas. Seguindo a teoria de bandas, é chamada de banda de condução (BC) a banda mais alta de energia que está desocupada, em contrapartida, é denominada banda de valência (BV) a banda de menor energia ocupada. Entre essas duas bandas (BC e BV), há um intervalo de energia, que é denominado energia de banda proibida ou band *gap* (E_g), sendo esta,

fundamental para determinação das propriedades elétrica e ópticas nos polímeros (GONÇALVES, 2010).

Através da teoria de bandas é possível caracterizar os materiais em três tipos: isolantes, semicondutores e condutores. A energia de *gap* (E_g) é medida em eletronsvolts (eV), quanto maior for o valor de eV, significa que maior é a distância entre a banda da valência e a banda de condução. Em materiais isolantes, a energia *gap* é alta, variando entre 4 e 12 eV, já para materiais semicondutores, essa energia assume valores menores que 4 eV, enquanto para os metais, essa condução é maior devido a BV e a BC se encontrarem ou se sobreporem, conforme ilustrado na Figura 1. Quando ocorre o último caso, convém dizer que a energia de *gap* é nula e o material é um “condutor intrínseco” (SALVATIERRA, 2014).

Figura 1 - Estrutura de banda para sistemas isolantes, semicondutores e metais



Fonte: Adaptado de Dos Reis (2009)

As propriedades condutoras nos polímeros podem ser compreendidas pela teoria de bandas, através do estado de energia de *gap*, ou por meio de estudos dos defeitos causados na estrutura polimérica (BIANCHI, 2002). Estes defeitos são definidos como: pólaron, bipólaron e sóliton. Estes termos referem-se à física do estado sólido e estão associadas à distorção do retículo em suas proximidades. Sempre que há uma alteração de carga na cadeia (dopagem-desdopagem), esta é acompanhada da presença de um contra-íon, para garantir a neutralidade das cadeias (BRÉDAS, 1985; SALVATIERRA, 2014). Esses defeitos chamados de sólitons possuem um elétron desemparelhado. O sóliton possui mobilidade ao longo da cadeia devido a sua reorganização dos elétrons π dos átomos de carbonos que estão próximos aos defeitos (POPE; SWENBERG, 1999). O sóliton faz surgir um novo estado de transição no *gap*. Sendo ele positivo, quando vazio, neutro, quando está ocupado apenas por um elétron e negativo quando ocupado por dois elétrons (HEEGER, 2001).

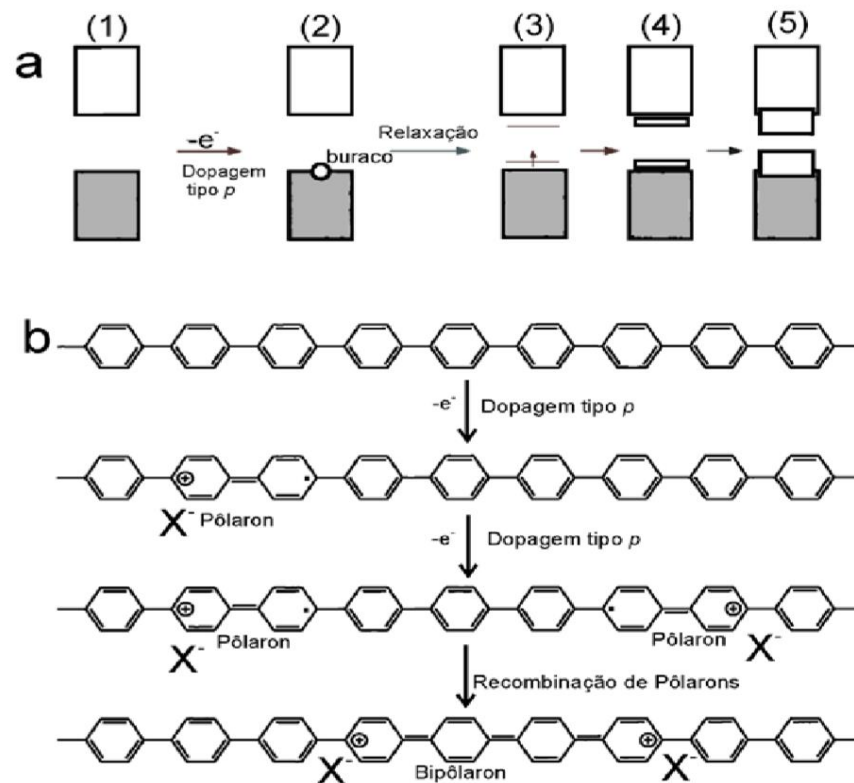
Esse polímero, no estado excitado, é chamado de íon radical ou *pólaron*. Ao sofrer oxidação, ele perde elétrons e é caracterizado como cátion radical ou *pólaron buraco* (“*positivo*”), da mesma forma, ao sofrer redução, ganha elétrons, caracterizado como ânion radical ou *pólaron elétron*. Os *pólarons* são pseudopartículas de spin $\frac{1}{2}$ que provocam deformação na cadeia, que acabam resultando diferentes estados dentro do *gap*, com energias definidas (POPE; SWENBERG, 1999).

A formação de novos estados de transição pode ser compreendida considerando que na vizinhança do *pólaron* localizado, a distorção de Peierls é interrompida e que reduz a energia de transição do orbital HOMO e LUMO. Com essa formação, novos estados são verificados, visto que a dopagem, mesmo em pequenos níveis, acarreta mudança na cor do material, devido a essas novas transições eletrônicas. Com um nível maior de dopagem, outros *pólarons* podem ser gerados, porém estes, podem ser gerados isoladamente, ou podem combinar-se e dar origem a *bipólarons* (Figura 2).

Na Figura 2 é representado o processo de dopagem do tipo-*p*, onde pode ser acompanhado o efeito da estrutura de bandas nos itens numerados de 1 a 5. Este tipo de processo (tipo-*p*) acarreta na remoção de um elétron da banda de valência de um polímero neutro (processo 1), que como resultado, deixa um buraco (processo 2).

Nesta mesma estrutura química, devido à remoção do elétron, é formado um cátion radical (spin $\frac{1}{2}$), também denominado *pólaron*, que promove uma relaxação no sistema. Devido à formação do *pólaron*, são originados novos estados eletrônicos dentro do *gap* (processo 3) ocupados, que correspondem ao buraco formado anteriormente.

Figura 2 - (a) Estrutura de bandas em função da dopagem tipo-p (b) variação da estrutura do parafenileno em função da dopagem tipo-p



“X” representa um contraíon

Fonte: Salvatierra (2014)

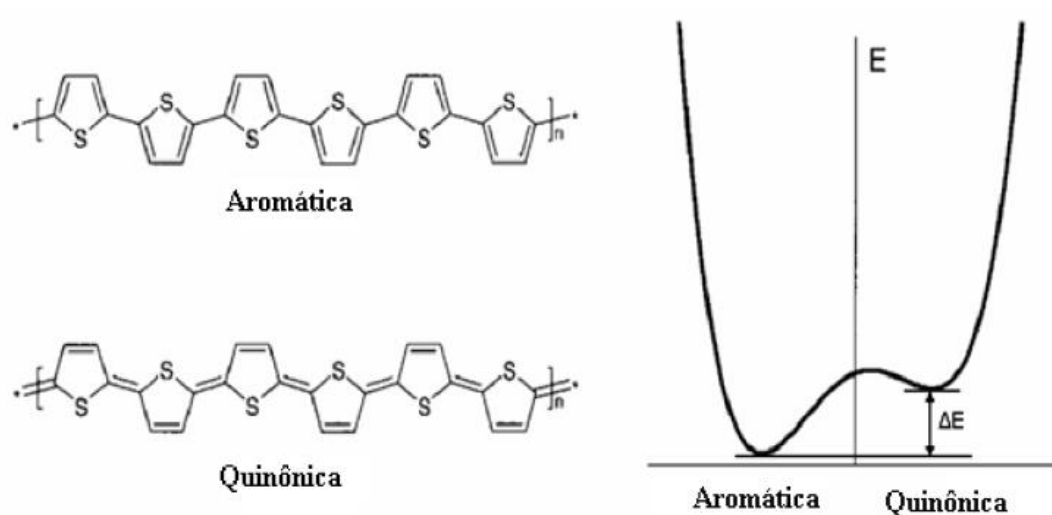
Os bipólaron são uma espécie duplamente carregada, não-radicalar e parcialmente localizada na cadeia. A formação de um bipólaron é esperada, uma vez que pólaron são radicais instáveis que se combinam formando uma nova ligação química (SALVATIERRA, 2014).

Por outro lado, as duas cargas positivas dos pólaron podem permanecer juntas devido à blindagem oferecida pelos contraíon e pelo ganho energético oferecido pela formação de uma nova ligação química. Importante observar que diversos fatores contribuem para uma maior ou menor conversão de pólaron a bipólaron num determinado grau de dopagem dependendo, por exemplo, da estrutura do dopante e a conformação das cadeias, assumindo-se assim a figura de que ambas as espécies coexistem no polímero dopado (BENTO, 2017; DE LIMA, 2018; CERVANTES, 2016).

Em maiores níveis de dopagem, os estados polarônicos/bipolarônicos passam a se comportar igualmente como na teoria de bandas. Em sistemas com dopagem elevada, estas bandas podem coincidir com a BV, permitindo uma condução tipicamente metálica nestes materiais. (TEASDALE, 2008; SALVATIERRA, 2014; HEEGER, 2001).

O polímero politiofeno apresenta um estado fundamental não degenerado, isso implica no surgimento de duas formas: aromática e quinônica. Na Figura 3 é apresentada a diferença de energia (ΔE) entre as formas por meio do diagrama (BENTO, 2013).

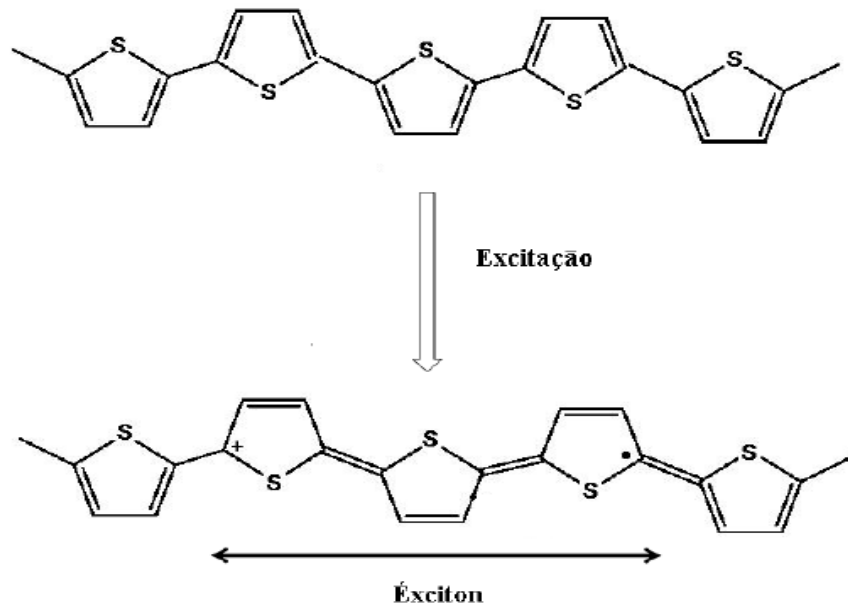
Figura 3 - Diagrama de energia da forma aromática e quinônica para o politiofeno



Fonte: Pope, Swenberg (1999)

Durante a excitação de uma molécula, um elétron do HOMO é promovido ao LUMO, gerando uma vacância no HOMO. Por meio da força de interação coulombiana, o elétron e o buraco dão origem a estrutura chamada de *éxciton*, e sua estrutura correspondente ao *éxciton* singleto, que 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, e esse se estende geralmente em três monômeros o que lhe confere caráter unidimensional. Após as modificações estruturais observadas durante a excitação, o *éxciton* passa da forma ligante aromática para a forma antiligante quinóide, com uma ligação dupla a menos no anel aromático, como na Figura 4 (SILVA, 2009; POPE; SWENBERG, 1999).

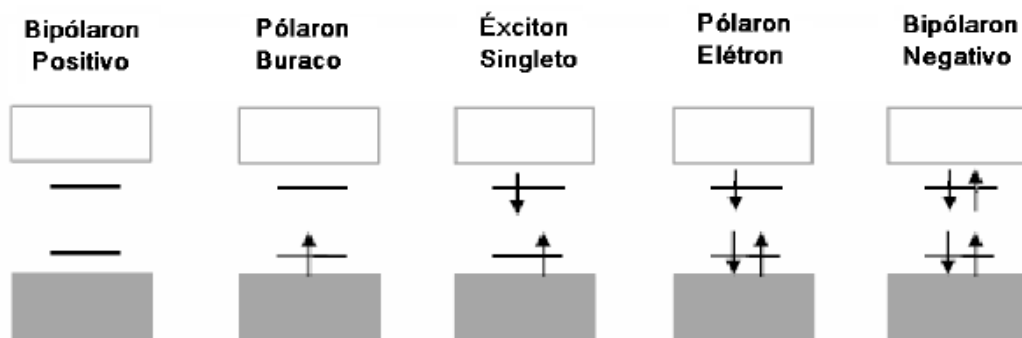
Figura 4 - Formação do éxciton na estrutura do politiofeno



Fonte: Pope, Swenberg (1999)

O encontro de dois pares sóliton/anti-sóliton pode resultar na formação do bipólaron (segmento quinônico). Quando o intervalo de energia dentro do *gap* estiver vazio, o bipólaron pode ser positivo, já quando estiver preenchido com 4 elétrons, pode ser negativo (OSTERBACHA *et al.*, 2003). Na Figura 5 é apresentada a formação de pólarons, éxciton singlete e bipólaron.

Figura 5 - Níveis energéticos dos segmentos polárons, bipolarons e éxciton singlete para um polímero não degenerado

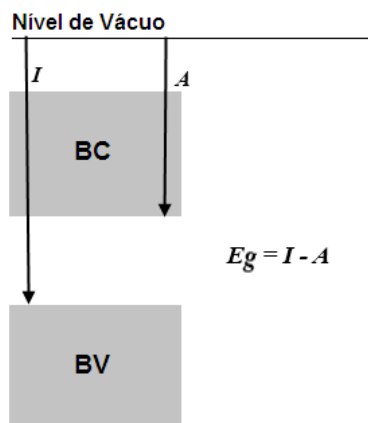


Fonte: Bianchi (2002)

Como é observado na Figura 5, o bipólaron positivo tem os estados desocupados, o pólaron buraco possui um de seus estados ocupado por um elétron, o pólaron elétron tem seus estados ocupados por três elétrons e o bipólaron negativo tem todos os seus estados preenchidos e ocupados por 4 elétrons (BENTO, 2017; BENTO, 2013; BIANCHI, 2002).

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 definidas sendo o potencial de ionização (I) e a afinidade eletrônica (A). O potencial de ionização consiste na energia necessária para mover o elétron do HOMO e levá-lo a uma distância infinita no vácuo. A afinidade eletrônica 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), Figura 6 (BENTO, 2013; FOSCHINI, 2004).

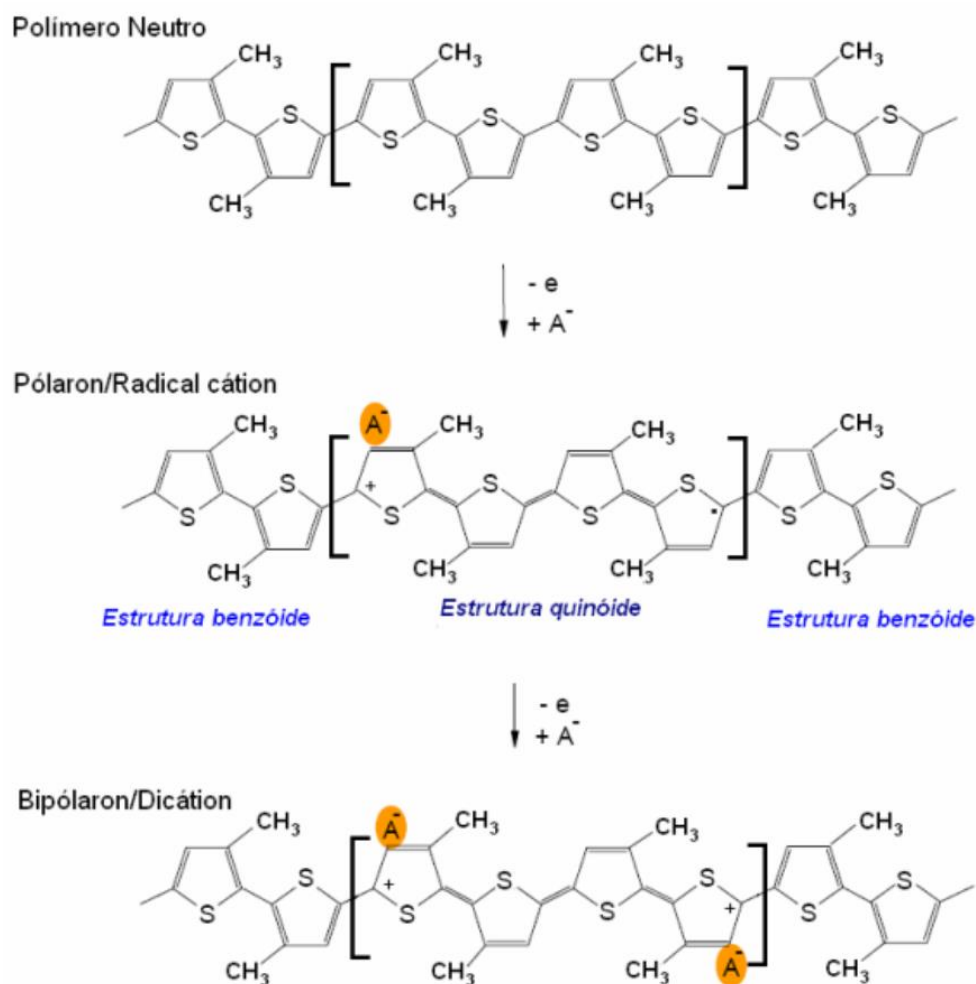
Figura 6 - Esquema do diagrama de energia para um polímero semiconductor



Fonte: Bento (2013)

Como o objetivo deste trabalho foi acompanhar as estruturas aromáticas, cátion radical e dicátion dos P3ATs e do PEDOT:PSS, nas diferentes interfaces propostas, na Figura 7 é apresentada a estrutura química associada a cada tipo de segmento após a oxidação, dando origem a estruturas na forma aromática, cátion radical/pólaron e dicátion/bipólaron.

Figura 7 - Estruturas químicas dos segmentos formados na matriz polimérica do P3MT, associadas aos ânions A^-



Fonte: Dos Reis (2009)

Em uma cadeia polimérica, os vários orbitais π levam a uma deslocalização dos elétrons na cadeia polimérica. Dessa forma, os níveis de energia aparecem em uma distribuição quase contínua de estados resultando em um diagrama de bandas. As interações entre os orbitais π ligantes (ocupados) correspondem à banda de valência (HOMO) e as interações entre os orbitais π^* antiligantes (desocupados) correspondem à banda de condução (LUMO), similar ao que ocorre nos semicondutores inorgânicos (DA SILVA, 2006; DA COSTA *et al.*, 1990).

Na síntese eletroquímica dos P3ATs normalmente esses são gerados na presença de ânions derivados de ácidos fortes, com baixa nucleofilicidade, tais como: ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- e o AsF_6^- , que normalmente são associados aos cátions de Lítio ou o tetra-alkilamônio. Conhecer a natureza do ânion utilizado também é importante para as propriedades condutoras do polímero, pois contribui de forma direta na morfologia e estrutura do polímero (NODARI *et*

al., 2010; RIOS, 2007; MAIA *et al.*, 2000; OLIVEIRA *et al.*, 2000; NUNZIANTE e PISTOIA, 1989).

O mecanismo de síntese eletroquímica para heterocíclicos, como os P3ATs, considera a formação de um cátion radical (segmento semiquinônico) 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 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).

3.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS ESTUDADOS

3.2.1 Síntese eletroquímica

Os polímeros semicondutores podem ser obtidos por via química ou eletroquímica. Dentre as vantagens para obtenção de polímeros via síntese eletroquímica (eletropolimerização) destacam-se a obtenção de filmes uniformemente distribuídos no substrato condutor, possibilidade de controlar as propriedades elétricas dos materiais através do controle da dopagem eletroquímica e a presença de cargas positivas associadas a íons ou a contra-íons nos sistemas (ALVES, 2009; DE PAOLI; MENESCAL, 1986). 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; PANG *et al.*, 2007). Entre as técnicas eletroquímicas mais utilizadas para síntese de polímeros, temos a Cronoamperometria (CA), Cronopotenciometria (CP) e a Voltametria cíclica (VC).

A técnica de síntese por CA garante reprodutibilidade dos filmes e alta velocidade de processamento dos mesmos. A CA consiste no registro da corrente gerada (i), pela oxidação ou redução de uma espécie, devido a um potencial externo aplicado E_0 em função do tempo

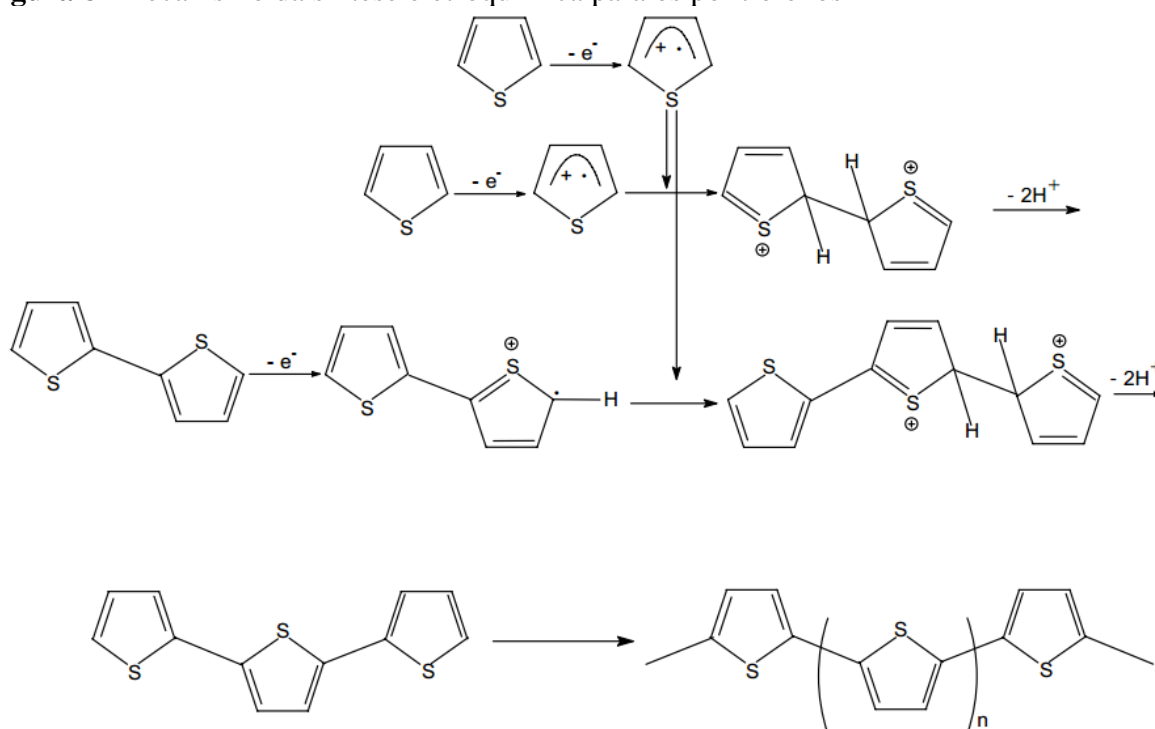
(SHOTHEIM, ELSENBAUMER e REYNOLDS, 1986; LATONEN *et al.*, 2006; GIROTTO *et al.*, 1999).

Algumas condições devem ser consideradas na síntese eletroquímica, pois atuam como fatores de controle dos filmes, como: substrato em que os materiais são depositados, a concentração do monômero utilizada, a temperatura da solução e do ambiente e a natureza do meio eletrolítico utilizado. Tais fatores influenciam diretamente as propriedades dos polímeros formados (FERREIRA, 2015; CERVANTES *et al.*, 2014; DE SANTANA *et al.*, 2013; 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. A síntese consiste em aplicar uma diferença de potencial externa entre dois eletrodos (trabalho e auxiliar) mergulhados em uma solução eletrolítica contendo o monômero. Todos os potenciais foram determinados com referência ao Ag/AgCl disposto em um capilar Luggin-Haber. A diferença de potencial aplicada é responsável pela reação química que resultará na formação do polímero (BENTO *et al.*, 2013; MAIA *et al.*, 2013; DOS REIS, 2009; BARD, FAULKNER, 2000;).

Os potenciais e tempo de síntese foram determinados, no decorrer desses trabalhos (CERVANTES, 2016; BENTO, 2013; MAIA *et al.*, 2013], por meio do estudo de curvas de oxidação de corrente *versus* tempo em função de um potencial constante aplicado e da voltametria cíclica dos materiais obtidos.

Na Figura 8 é apresentada em etapas o processo de síntese do P3MT. A dopagem presente nesse tipo de síntese ocorre devido a adsorção de ânions na cadeia polimérica. Na forma oxidada, a interação com os agentes dopantes possibilita a estabilização da estrutura. Neste tipo de síntese, os íons da solução provêm dos eletrólitos utilizados (BENTO, 2013; DOS REIS *et al.*, 2011).

Figura 8- Mecanismo da síntese eletroquímica para os politiofenos

Fonte: Bento (2013)

A polimerização começa com a aplicação da diferença de potencial entre os eletrodos mergulhados na solução eletrolítica contendo o monômero. Em seguida se dá a formação do dímero devido à paridade de spin de dois cátions radicais e a liberação de dois prótons (2H^+). O acoplamento dos cátions radicais ocorre com maior probabilidade nas posições 2 e 5 pois nestas há maior densidade de elétrons- π desemparelhados. Com a aplicação da diferença de potencial ocorre retirada de um elétron do dímero e em seguida o acoplamento com o monômero. A reação ocorre até que o oligômero alcance um comprimento que o torne insolúvel no meio eletrolítico. (BENTO, 2017; BENTO, 2013; DOS REIS, 2009)

Nesse trabalho, além da CA, foi utilizada a Voltametria Cíclica (VC), para ativação dos eletrodos de Au. A técnica de VC se destaca na caracterização de processos que apresentam comportamento eletródico. 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).

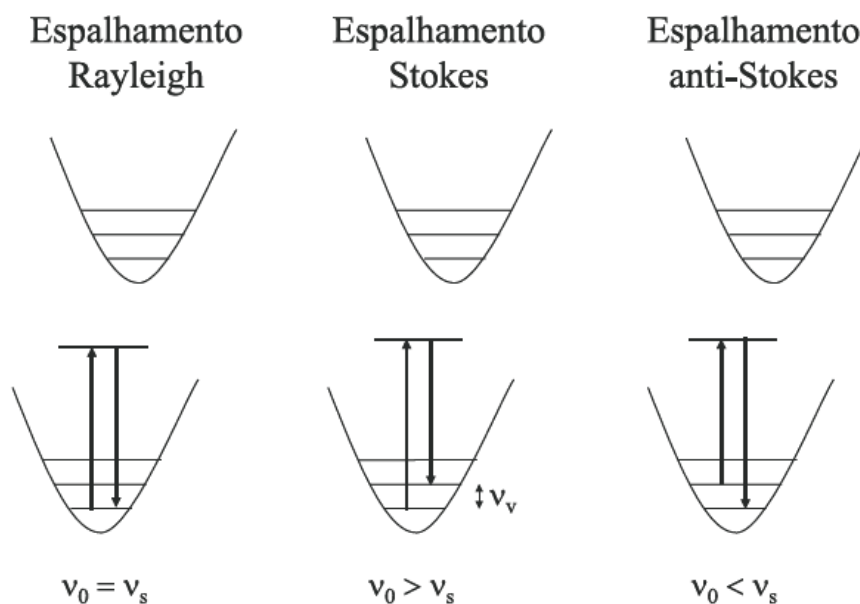
3.2.2 Espectroscopia Raman

Entre as técnicas de caracterização de compostos destaca-se a espectroscopia, que atua como uma ferramenta primordial na investigação de níveis de energia de átomos ou moléculas. (DE FARIA, 1997; SALA, 1995). 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 Espectroscopia Raman, que envolve o processo físico de espalhamento de luz.

Na espectroscopia Raman é utilizada uma fonte de luz monocromática, que ao atingir a amostra, é espalhada por ela, gerando luz de mesma energia ou distinta. Dentre esses dois tipos de espalhamento, o primeiro fenômeno é definido como tipo “elástico”, pois ocorre sem mudança de energia, chamado de espalhamento Rayleigh, enquanto o segundo fenômeno é definido como do tipo “inelástico”, pois ocorre com a mudança de energia e é chamado espalhamento Raman (SALA, 1995).

Através desses dois fenômenos é possível obter uma gama de informações sobre a composição estrutural da amostra, que é baseada a partir da diferença de energia. O espalhamento Raman ou também chamado de efeito Raman ocorre quando a molécula é atingida por um fóton com energia “ E ”, o qual é absorvido pela molécula e emite um fóton com energia “ E' ”, que pode possuir energia maior ou menor que “ E ”. Quando essa energia é menor, o efeito é conhecido como espalhamento Raman Stokes e quando a energia é maior, o efeito é conhecido como espalhamento Raman Anti-Stokes, como ilustrado no esquema da Figura 9 (BENTO, 2017; CERVANTES, 2016; MAIA, 2015; BENTO, 2013; MILLEN, 2005; SALA, 1995).

Figura 9 - Esquema do espalhamento elástico (*Rayleigh*) e inelástico (*Stokes e anti Stokes*) ν_0 , ν_s e ν_v são as frequências (que são proporcionais as energias) da radiação excitante, da radiação espalhada e da transição vibracional, respectivamente



Fonte: Millen *et al.* (2005)

Com isso, coletando a radiação espalhada de um material previamente iluminado e tendo em conta a geometria de espalhamento empregada no experimento, podemos obter as frequências dos modos vibracionais do material a partir das diferenças entre os espectros da radiação incidente e espalhada. Um espectro Raman mostra, em seu eixo das abscissas, a diferença entre o número de onda da radiação incidente e espalhada - chamada de deslocamento Raman - cuja unidade é convencionalmente expressa em unidades de inverso de centímetros (cm^{-1}). No eixo das ordenadas aparece a intensidade espectral, usualmente representada em unidades arbitrárias (u.a.) dependentes de parâmetros experimentais (SALA, 1995).

São encontrados na literatura diversos resultados de trabalhos com a utilização da Espectroscopia Raman na caracterização de sistemas com polímeros semicondutores (DE LIMA *et al.*, 2018; BATISTA *et al.*, 2018; BATISTA *et al.*, 2017; BENTO, 2017; CERVANTES, 2016; BENTO *et al.*, 2015; BENTO *et al.*, 2014; DE SANTANA, *et al.*, 2013; BENTO *et al.*, 2013; BENTO *et al.*, 2012; CERVANTES, *et al.*, 2012; DE SANTANA, TEMPERINI, RUBIM, 1993; LOUARN *et al.*, 1993; DE SANTANA, TEMPERINI, 1991, entre outros). 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.

Nesse trabalho a espectroscopia Raman foi utilizada a fim de caracterizar as interfaces formadas. Foi observada uma relação do deslocamento do equilíbrio das estruturas presentes na matriz polimérica de acordo com a potência do laser utilizada na obtenção dos espectros Raman. Assim, os resultados foram comparados a outras técnicas (EIE e PL) para garantir o resultado mais representativo para cada sistema.

3.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma técnica de análise eletroquímica que oferece informações sobre as diferentes constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos que ocorrem nas interfaces do eletrodo. É uma técnica fundamentada na aplicação de um estímulo elétrico *contínuo* ou *fixo* (uma voltagem ou corrente) ao eletrodo de trabalho, onde adicionalmente é induzido outro estímulo elétrico alternado de amplitude fixa e frequência variante com o tempo. Este tipo de abordagem permite observar a impedância, que é uma resposta frente a perturbação alternada realizada num extenso intervalo de frequência (GOMES; VANMAEKELBERGH, 1996). Assim, o princípio da técnica consiste em aplicar uma perturbação senoidal de tensão ao sistema, de pequena amplitude e de frequência (ω), gerando assim uma corrente alternada provocada por um potencial $E_{sen}(\omega t)$ que, de acordo com a lei de Ohm, origina a impedância (Z) (Equação 1) (GIROTTI; PAOLI, 1999):

$$Z = [\Delta E \text{ sen}(\omega t)] R^{-1} \quad (\text{Equação 1})$$

A EIE tem sido eficiente em fornecer informações sobre as características de um sistema eletroquímico, tais como: dupla camada, capacitância, transferência e transporte de cargas e resistividade (ATES *et al.*, 2013). Se os experimentos forem executados em uma ampla faixa de frequência, é possível constatar a separação de eventos ocorridos no sistema, distinguindo-se os processos controlados pela cinética das reações redox nas regiões de altas frequências ($\geq 1.10^4$ Hz) daqueles processos controlados por transporte de massa, visualizados em regiões de baixas frequências ($\leq 1.10^{-1}$ Hz) (GIROTTI; PAOLI, 1999; BAIBARAC, 1998).

O grande destaque da EIE pode ser baseado em análises dinâmicas para sistemas com respostas estacionárias, que permitem o acesso a diferentes fenômenos que ocorrem entre interfaces por diferentes constantes de tempo. A condição de estado estacionário possibilita a obtenção de dados precisos na impedância, que é constituída do valor médio obtido pela amostragem em tempo real, efetuada pelo analisador de resposta em frequência (FRA) com a

aplicação da Transformada Rápida de Fourier (FFT – “Fast Fourier Transform”). Também é observado que os fenômenos em interfases apresentam diferentes constantes de tempo e são definidos por diferenças envolvendo a dinâmica dos processos elementares da impedância, que permitem a investigação simultânea de diferentes processos físico-químicos em apenas uma varredura. (BARD; FAULKNER, 2000).

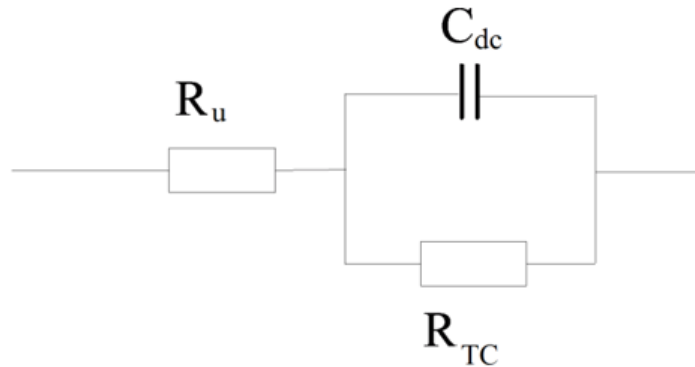
A impedância pode ser definida como uma função da frequência (f) ou frequência angular de uma perturbação senoidal de pequena amplitude. Esses termos podem ser descritos por uma equação que abrange todos os sistemas envolvidos, sendo representados por uma componente real e outra imaginária (DOMÉNECH-CARBÓ, 2009). Os elementos comuns do circuito, como os resistores, capacitores e indutâncias podem ser representados como impedâncias de magnitude Z , que satisfazem a Equação 2:

$$Z = Z_{real} + jZ_{imag} \quad (j=\sqrt{-1}) \quad (\text{Equação 2})$$

Usando como base a Transformada de Fourier, é dito que cada onda senoidal estacionária no domínio do tempo corresponde a um simples diagrama de barras Amplitude vs. Frequência (A vs. ω). Portanto, a partir da manipulação dos dados obtidos nas análises da EIE, pode-se chegar a uma base dos dados com alguns formatos, como os Diagramas de Bode-Fase, definidos por ($|Z|$ e φ vs $\log(\omega)$) e o Diagrama de Nyquist (Z' vs Z'') para diferentes valores de ω , ambos utilizados para avaliar a estabilidade dos segmentos presentes nas matrizes em estudo (DOMÉNECH-CARBÓ, 2009; BARD; FAULKNER, 2000).

Para entender como funciona a aplicação do potencial alternado em um sistema eletroquímico, é importante ressaltar dois tipos de processos que influenciam a impedância do sistema, um deles é o efeito da dupla camada elétrica, e o outro envolve o processo de transferência eletrônica, disposto na interfase eletrólito/eletrodo. Para representar essa situação pode ser utilizado o Circuito de Randles, Figura 10, onde consideraremos a Resistência da solução (R_u), a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dc}) e a Resistência de transferência de carga (R_{TC}) (DOMÉNECH-CARBÓ, 2009).

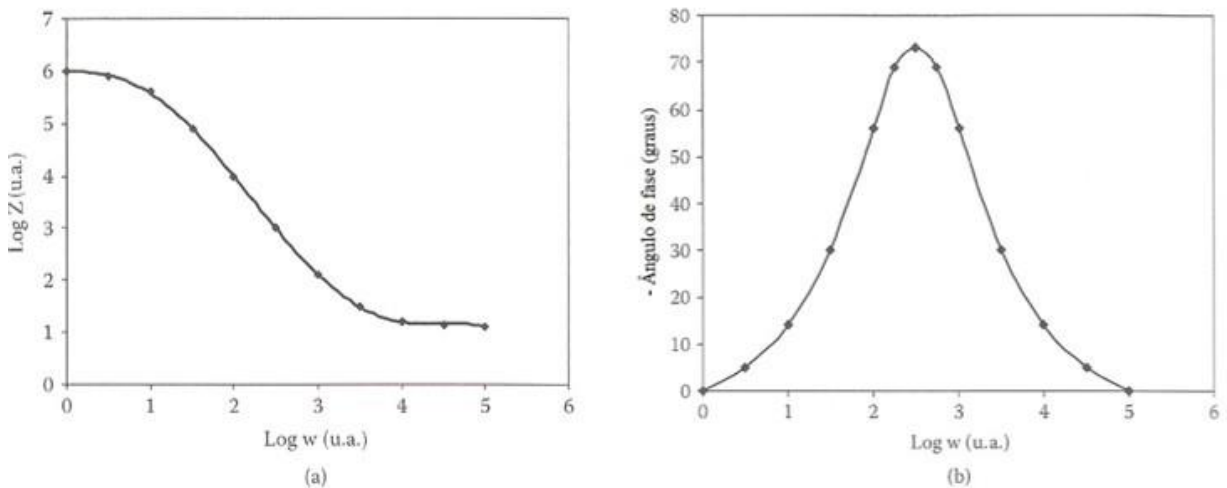
Figura 10 - Representação do Circuito de Randles



Fonte: Domenéch-Carbó (2009)

Neste caso, a R_u poderia ser uma outra resistência ôhmica ou uma resistência não compensada do eletrólito, a C_{dc} deve consistir na separação e migração das cargas na interfase do eletrodo/eletrólito e a R_{TC} pode representar a queda ôhmica para o processo de transferência eletrônica (DOMÉNECH-CARBÓ, 2009). Na Figura 11 são apresentados os Diagramas de Bode para dois tipos de sistemas.

Figura 11 - Diagramas de Bode: (a) Impedância Total vs Frequência; (b) Ângulo de Fase vs variação da frequência para Circuitos de Randles



Fonte: Domenéch-Carbó (2009)

Podemos observar nestes diagramas que, em altas frequências, onde ($\omega \rightarrow \infty$), a impedância se aproxima de R_u , enquanto as baixas frequências, onde ($\omega \rightarrow 0$), que a impedância se aproxima da soma de $R_u + R_{TC}$ (CERVANTES, 2016; DOMÉNECH-CARBÓ, 2009). As

fases em altas frequências são definidas pela condução eletrônica, enquanto as de baixa frequência, definidas pela condução dos segmentos presentes nas blendas (LILLIE, PAYNE, VADGAMA, 2001).

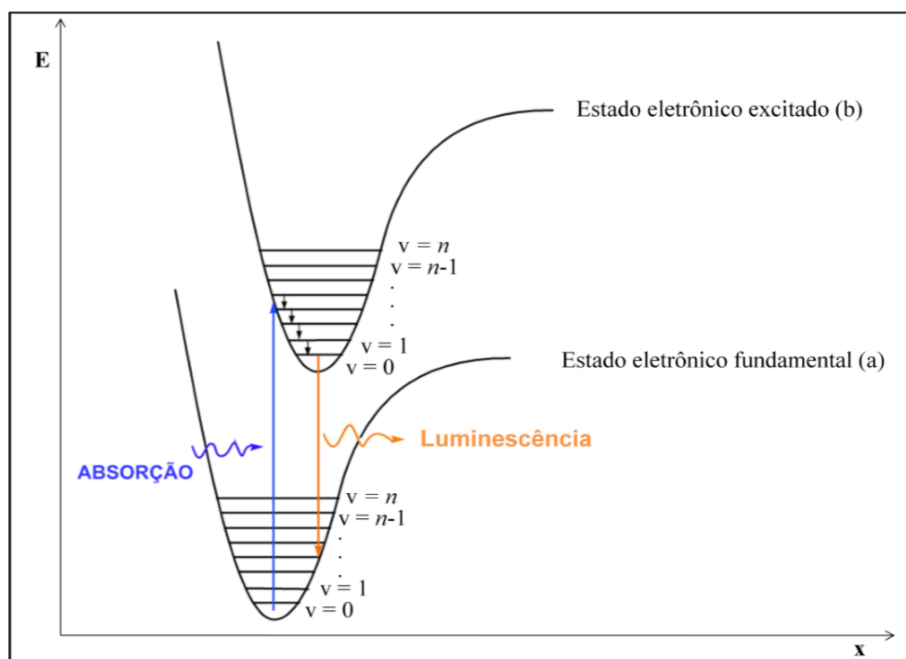
Nesse trabalho, os resultados de EIE foram apresentados por Diagramas de Bode, em que as fases em baixa frequência são características de condução polarônica, caracterizada por segmentos cátion radical na matriz polimérica. Conforme o valor da frequência aumenta, o tipo de condução é alterado, passando da condução polarônica para a bipolarônica, que é caracterizada por segmentos dicátion. Além disso, podemos relacionar o ângulo de fase desses diagramas, pois fornecem informações referentes a quantidade das espécies, indicando, juntamente com a fase da frequência, a predominância de um tipo de condução. Essa relação auxilia na compreensão dos processos e caracterizações atribuídas para as interfases estudadas (BATISTA, *et al.*, 2019; BATISTA, *et al.*, 2018; DE LIMA, *et. al.*, 2018; BENTO, 2017; CERVANTES, 2016; MAIA, 2015; BENTO, 2013; LILLIE, PAYNE, VADGAMA, 2001).

3.2.4 Espectroscopia de Fotoluminescência

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^* (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)), indicando a sequência de etapas que levam a luminescência (THERÉZIO, 2009).

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



Fonte: Therézio (2009)

Pode ser observado nos diagramas que, à baixas temperaturas, 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) em ($v=0$) para o estado excitado (b) com ($v=n$) que possibilita a transição vertical. Do estado (b) com ($v=n$), o elétron relaxa rapidamente, através da interação com os fônons, para o estado vibracional fundamental ($n=0$) do estado eletrônico excitado (b) com ($b=0$). Do estado excitado (b) com ($b=0$), o elétron pode fazer a transição para o estado (a) com ($v=n$) (transição vertical), emitindo a energia correspondente à diferença de energia entre esses níveis na forma de radiação eletromagnética, gerando a luminescência. 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 (THERÉZIO, 2009).

O tempo de decaimento de emissão, ou por vezes chamado de tempo de vida (τ) representa o tempo estatístico necessário para que a intensidade de emissão, ou no caso a quantidade de portadores do estado excitado caia para valores do estado fundamental. O tempo de decaimento de emissão pode ser considerado como propriedade intrínseca de um material em situações bem estabelecidas, como a citar, por exemplo, uma solução à concentração fixa.

Desta forma, mudanças nos tempos de decaimento de emissão podem ajudar a entender melhor sobre a morfologia da amostra, sua transferência de energia, dentre outras características (LAKOWICZ, 2006; VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

As medidas de tempo de decaimento de emissão devem ser consideradas como uma medida complementar a outras técnicas. Embora ela traga informações muito importantes sobre algumas características dos materiais, tais como a natureza da relaxação, quantidade de canais de decaimento, e até mesmo algumas ideias sobre a morfologia do material, ela não deve ser estudada isoladamente. A interpretação das mudanças nos tempos de decaimento deve ser estudada para cada caso, uma vez que existem diversos mecanismos que podem afetar os tempos de decaimento (RENZI, 2019)

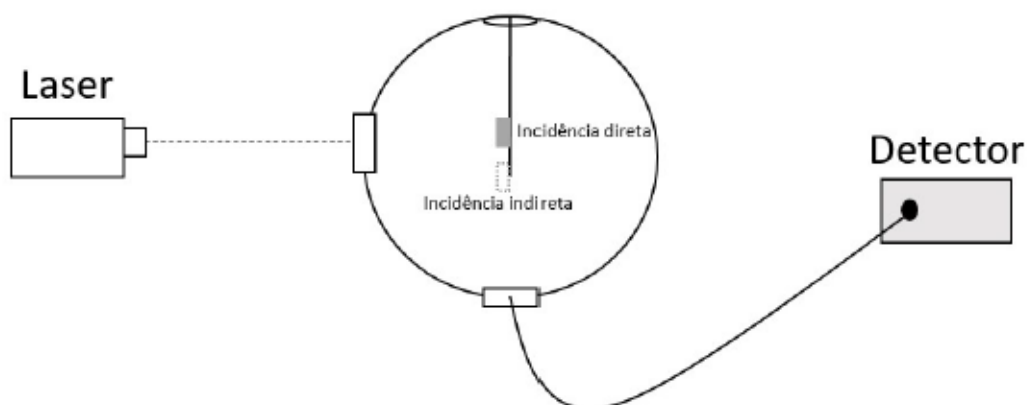
A eficiência quântica de fluorescência (EQF), ou simplesmente ϕ , representa a eficiência que dado material tem de emitir luz em função da quantidade de luz que este absorve.

Para determinar o valor de EQF da amostra fazem-se necessários 5 parâmetros, os quais são obtidos através de três medidas, cada uma com uma configuração diferente. Na primeira configuração (A) incide-se o laser na esfera integradora vazia, e então, anota-se a intensidade do laser nesta situação (L_A). Em seguida, coloca-se a amostra dentro da esfera de integração, porém, em uma posição na qual o laser não incide diretamente sobre a amostra, ficando sua excitação a cargo das reflexões do feixe nas paredes da esfera. Nesta segunda medida são determinados os valores da intensidade do laser (L_B) e da intensidade de emissão da amostra (P_B). Por fim, com a amostra posicionada dentro da esfera, e com o laser incidindo diretamente sobre ela são obtidos os parâmetros L_C e P_C . A partir de algumas relações é possível chegar na expressão da EQF (Equação 3) (DE MELLO; WITTMANN; FRIEND, 1997):

$$\phi = \frac{P_C \frac{L_C}{L_B} P_B}{(1 - \frac{L_C}{L_B}) L_A} \quad (\text{Equação 3})$$

Na Figura 13 é apresentado um esquema da montagem experimental utilizada nas medidas da EQF.

Figura 13 - Esquema da montagem experimental para realização das medidas de EQF



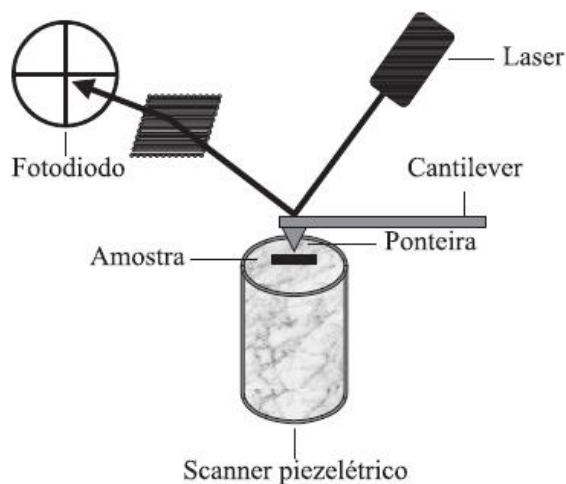
Fonte: Renzi (2019)

Nesse trabalho foram realizadas diferentes medidas que utilizam a técnica de espectroscopia de PL. Foram obtidos os espectros de emissão, conhecidos como espectros PL, e além disso, foram estudadas outras propriedades óticas dos materiais, tais como o seu tempo de decaimento de emissão (τ) e sua eficiência de emissão (ϕ) buscando avaliar o comportamento das espécies presentes no sistema.

3.2.5 Microscopia de Força Atômica

A Microscopia de Força Atômica (AFM) é técnica de Microscopia de Varredura por Sonda. A técnica é baseada na varredura da superfície da amostra por uma ponteira de alguns micrometros de comprimento (100 a 200 μm) e geralmente com menos de vinte nanômetros de diâmetro, que é colocada em um cantilever flexível. A sonda (ponteira + cantilever) é um componente básico do AFM e, para alcançar resolução atômica, a ponta tem que terminar em um conjunto de átomos (HOWLAND; BENATAR, 1996). A força que atua entre a ponteira e a superfície da amostra faz com que o cantilever se aproxime ou se afaste e esse movimento de deflexão é proporcional à força de interação que atua entre a ponteira e a amostra. Na parte superior da haste do cantilever há um espelho que reflete a luz de um feixe de laser. Após a reflexão, o feixe de laser passa por uma lente e incide sobre um fotodetector (fotodiodo) de quatro quadrantes, que mede as variações de posição e de intensidade da luz produzidas pelas deflexões do cantilever (Figura 14) (FERREIRA E YAMANAKA, 2006).

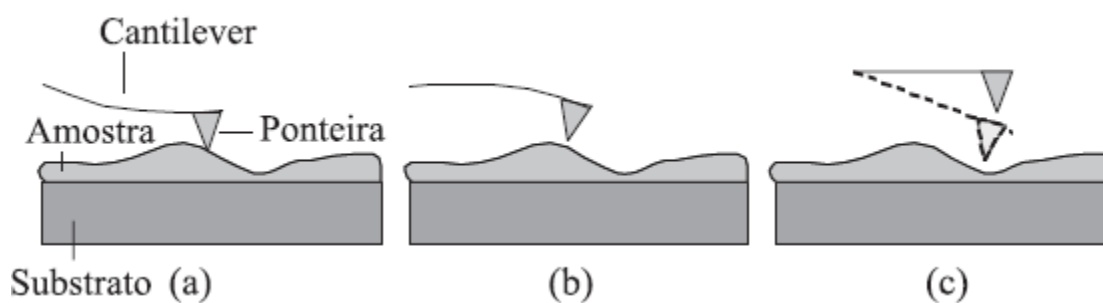
Figura 14 - Diagrama esquemático do sistema de AFM



Fonte: Ferreira, Yamanaka (2006)

À medida que a ponteira vai percorrendo a amostra ou a amostra é deslocada sob a ponteira, as imagens vão sendo formadas e os “defeitos”, devidos a diferenças de interação do material com a ponteira, vão sendo mapeadas na superfície do material. As variações das interações provocam as diferenças nas deflexões sofridas que, quando captadas pelo detector, são armazenadas e processadas por um computador, que as transformam em imagens topográficas da superfície bi e tridimensionais (FERREIRA; YAMANAKA, 2006). A força mais comumente associada com AFM na deflexão do cantilever é a força de Van der Waals (WORCESTER; MILLER; BRYANT, 1988). A técnica de AFM, conforme apresentado na Figura 15, pode ser operada em três modos diferentes: contato (forças repulsivas, amostra bem próxima a ponteira), não-contato (forças atrativas, amostra mais distante da ponteira) e contato intermitente (FERREIRA; YAMANAKA, 2006; CHICHESTER, 1998).

Figura 15 - Representação esquemática dos modos de operação em AFM: (a) modo contato, (b) modo não-contato e (c) modo intermitente



Fonte: Ferreira e Yamanaka (2006)

Nesse trabalho o AFM foi utilizado para monitorar o eletrodo de Au após as modificações realizadas em sua superfície, depois de realizada a ativação do mesmo por VC, bem como, avaliar o sistema contendo o eletrodo de Au e as interfases de interesse, para possível amplificação do sinal e caracterização quanto aos grãos formados na superfície após deposição eletroquímica dos filmes de P3HT.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 REAGENTES

Os monômeros 3-metil tiofeno (C_5H_7S) e 3-hexil tiofeno ($C_{10}H_{16}S$), com pureza de 99% e o poli(3,4-etilenodioxítiofeno) dopado com poli(4-estirenosulfonato) (PEDOT:PSS), 0.8% em H_2O (conductive inkjet ink), foram obtidos da Aldrich e usados como recebidos; como eletrólito de suporte foi utilizado perclorato de lítio ($LiClO_4$) fornecido pela Acros Organics, com pureza de 99%. A acetonitrila (CH_3CN) utilizada com grau de pureza de 99.5%, grau HPLC foi fornecida pela JT Baker. O Cloreto de potássio (KCl) utilizado foi da Vetec, com pureza de 99%. Para desdopagem dos sistemas foi utilizado hidróxido de amônio (NH_4OH) da marca Fluka analytical (25% NH_3 em H_2O).

4.2 SÍNTESE ELETROQUÍMICA POR CRONOAMPEROMETRIA (CA)

Nas sínteses eletroquímicas foi utilizada uma cela eletroquímica padrão com três eletrodos, conforme descrito por Maia *et al.* (2013). Como eletrodo auxiliar foi utilizado uma placa de platina (Pt) com área $3,0\text{ cm}^2$. Todos os potenciais foram determinados, utilizando um eletrodo de referência $Ag(s)/AgCl(s)$ inserido em um capilar de Luggin-Haber. Como eletrólito suporte foi utilizada uma solução $0,100\text{ mol L}^{-1}$ de $LiClO_4$ em acetonitrila (ACN). Foram utilizados diferentes substratos como eletrodos de trabalho: uma placa de platina (Pt), óxido de índio dopado com estanho (ITO) depositado sobre vidro ou uma placa de ouro (Au). Embora tenham sido utilizados eletrodos de trabalho diferentes no decorrer do trabalho, a área do eletrodo de trabalho recoberta com o filme foi mantida constante ($0,3\text{ cm}^2$), conforme as condições de síntese descritas em Louarn *et al.* (1992).

Os filmes poliméricos sintetizados na superfície do eletrodo de trabalho foram obtidos após a remoção dos mesmos da cela reacional, denominados como preparado (BENTO, 2013).

Para os sistemas em que houve a utilização do PEDOT:PSS, este foi previamente depositado utilizando o método “*painting*” sobre Pt, ITO ou Au, em seguida foi seco em estufa a $70\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 min, resultando nos sistemas Pt/PEDOT:PSS, ITO/PEDOT:PSS ou Au/PEDOT:PSS. Para essas condições, a síntese eletroquímica por CA do P3MT ou P3HT foi realizada sobre os sistemas contendo o filme fino de PEDOT:PSS.

Para realização das sínteses por meio da técnica de CA foi utilizado o equipamento potenciostato/galvanostato, modelo Autolab PGSTAT 302 N, acoplado ao microcomputador com software NOVA 1.8. (CA), localizado no Laboratório de Espectroscopia da Central Multiusuária-PROPPG/UEL.

Na Tabela 1, estão descritas as condições experimentais para as sínteses dos homopolímeros.

Tabela 1 - Condições experimentais da síntese dos homopolímeros (P3MT e P3HT)

Homopolímeros	Eletrodo de Trabalho	Concentração (mol L ⁻¹)		Cronoamperometria	
		3-MT	3-HT	Potencial (V)	Tempo síntese (s)
P3MT	Pt	0,035		1,65	120
P3MT	ITO	0,035		1,65	120
P3HT	Pt		0,040	1,70	60
P3HT	ITO		0,040	1,80	60
P3HT	Au		0,040	1,70	60

Fonte: o próprio autor

4.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA (VC)

A VC foi utilizada para ativação eletroquímica do Au, o equipamento utilizado foi um potenciostato/galvanostato, modelo Autolab PGSTAT 302 N, acoplado ao microcomputador com software NOVA 1.8, localizado no Laboratório de Espectroscopia da Central Multiusuária-PROPPG/UEL. O eletrodo de Au foi transferido para uma célula eletroquímica contendo solução KCl 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte. A área média do eletrodo de trabalho de Au foi de 0,3 cm², um eletrodo de platina com área média 3,0 cm² foi utilizado como contra-eletrodo e o eletrodo de referência foi Ag/AgCl disposto em um capilar Luggin em solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ de KCl. Após a montagem da cela eletroquímica, foram realizados voltamogramas cíclicos no intervalo de potencial de -0,3 V a +1,2V com velocidade de varredura de 500 mVs⁻¹, o número de ciclos utilizados foi de 15, 30, 50 e 70, a fim de estabelecer a melhor condição a ser utilizada (GAO; WEAVER, 1985).

4.4 MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS

4.4.1 Espectroscopia Raman

Foram utilizados dois equipamentos para a obtenção dos espectros Raman. Para algumas medidas *in situ* e *ex situ* foi utilizado o Espectrômetro Raman portátil Advantage532® da DeltaNu, excitado em 532 nm com resolução de 8 cm⁻¹. Foi utilizado o software NuSpec da DeltaNu, usando recursos de linha de base, para remover a fluorescência de fundo. Para a obtenção das demais medidas *ex situ*, onde foi necessária a utilização de radiação excitante em

maior comprimento de onda, devido à fluorescência, foi utilizado o Espectrômetro Raman Confocal da Witec Alpha 300s Spectrometer ($\lambda_{exc} = 785$ nm, 10 μ m de diâmetro, tempos de exposição típicos de 10 min), os equipamentos estão localizados no Laboratório de Espectroscopia da Central Multiusuária-PROPPG/UEL.

Durante a obtenção dos espectros Raman *in situ* para o sistema Pt/PEDOT:PSS foram aplicados os potenciais -0,60, 0,00, +0,40, +0,60, +0,80 V, com o auxílio do equipamento potenciostato modelo MQPG-01 da Microquímica acoplado ao microcomputador. Os potenciais foram aplicados com referência ao Ag/AgCl disposto em um capilar Luggin em solução 0,100 mol L⁻¹ de LiClO₄/ACN.

4.4.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Para a obtenção dos diagramas de impedância com aplicação de diferentes potenciais, foi utilizando o potenciostato Autolab PGSTAT 302 N com módulo de impedância FRAM32, variando a frequência de 100 kHz a 0,01 Hz. Este equipamento fica localizado no Laboratório de Espectroscopia da Central Multiusuária-PROPPG/UEL. Os diagramas foram registrados após um tempo de espera de 30 minutos, tempo esse necessário para se atingir o estado estacionário em que a corrente foi constante e a perturbação máxima do sistema era de ± 5 mV. As análises para o sistema Pt/PEDOT:PSS/LiClO₄-ACN foram feitas com potencial aplicado com valores de -0,60, 0,00, +0,40, +0,60 e +0,80 V. Para os sistemas ITO/PEDOT:PSS/LiClO₄-ACN e ITO/PEDOT:PSS/P3HT/LiClO₄-ACN as medidas de EIE foram realizadas nos potenciais aplicados de +1,0, +1,2 e +1,4 V. Para os demais sistemas estudados por EIE neste trabalho as medidas foram realizadas em OCP (Tabela 2).

Tabela 2 - Valores dos potenciais de circuito aberto (OCP) aplicados nos tempos em que foram realizadas as medidas de EIE obtida para os sistemas em estudo. O eletrólito utilizado foi LiClO₄-ACN para todas as medidas

Sistema	Tempo (h)	E _{ocp} [V vs. Ag(s)/AgCl(s)]
ITO/ P3HT	Como preparado	0,79
ITO/ P3HT	24	0,62
ITO/ P3HT	48	0,59
ITO/ P3HT	72	0,57
ITO/ P3HT	96	0,54
ITO/ P3HT	240	0,52
ITO/ PEDOT:PSS/P3HT	Como preparado	0,85
ITO/ PEDOT:PSS/P3HT	24	0,61
ITO/ PEDOT:PSS/P3HT	48	0,52
ITO/ PEDOT:PSS/P3HT	72	0,52
ITO/ PEDOT:PSS/P3HT	96	0,51
ITO/ PEDOT:PSS/P3HT	240	0,49
Au sem ativação/P3HT	Como preparado	0,63
Au sem ativação/PEDOT:PSS/P3HT	Como preparado	0,62
Au 30c/P3HT	Como preparado	0,47
Au 30c/PEDOT:PSS/P3HT	Como preparado	0,40
Au 50c/P3HT	Como preparado	0,59
Au 50c/PEDOT:PSS/P3HT	Como preparado	0,54
Au sem ativação/ P3HT desdopado	Como preparado	0,27
Au sem ativação/PEDOT:PSS/P3HT desdopado	Como preparado	0,20
Au 30c/P3HT desdopado	Como preparado	0,17
Au 30c/PEDOT:PSS/P3HT desdopado	Como preparado	0,33
Au 50c/P3HT desdopado	Como preparado	0,26
Au 50c/PEDOT:PSS/P3HT desdopado	Como preparado	0,27

Fonte: o próprio autor

4.4.3 Espectroscopia de Fotoluminescência

A caracterização ótica dos filmes foi realizada usando um laser de diodo 435 nm com filtro em 457 nm para a excitação de fotoluminescência (PL), e a emissão foi coletada por um espectrômetro USB2000+ (Ocean Optics). Nas medidas de PLQY foi utilizada uma esfera integradora da Labsphere(R), acoplada ao espectrômetro USB2000+. Foram realizadas as medições de decaimento de fotoluminescência usando um espectrômetro 200 FluoTime (PicoQuant), que utiliza a técnica de tempo correlacionado com contagem de fótons (TCSPC). O equipamento é equipado com um detector de placa de microcanais (MCP) usado para excitação pulsada do laser em 440 nm a 10 MHz. A resolução de tempo do sistema foi de 50 picosegundos e a escala da detecção foi de 300 a 800 nm.

4.4.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

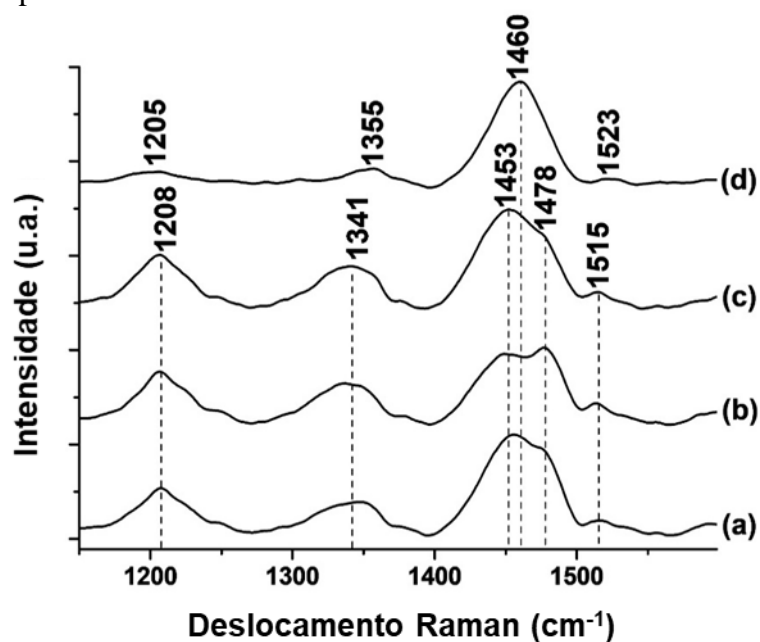
A técnica de AFM foi utilizada para avaliar a topografia e a rugosidade da superfície do eletrodo de Au, bem como para medir a espessura total da rugosidade obtida após ativação do eletrodo por VC. As análises foram realizadas em um microscópio de força atômica (EasyScan 2 FlexAFM System, Nanosurf), localizado no Laboratório de Espectroscopia da Central Multiusuária-PROPPG/UEL, utilizando um cantilever de silício, modelo PPP-NCLR-50 (Nanosensors). Para as análises de topografia e rugosidade, as imagens foram obtidas em uma área de $2 \mu\text{m}^2$, com resolução de 512×512 pontos e velocidade de varredura de $1,2 \text{ s linha}^{-1}$. A raiz quadrada da média da rugosidade (RMS) e a espessura foram calculadas usando o software Gwyddion (Versão 2.49).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ESTABILIDADE ESTRUTURAL DO POLI(3-METILTHIOFENO) E POLI(3,4-ETILENODIOXITHIOFENO) NO SISTEMA ITO/PEDOT:PSS/P3MT

Na Figura 16 foram apresentados os espectros Raman *ex situ* do filme de P3MT com a variação do tempo, iniciado logo após a síntese eletroquímica sobre o eletrodo de ITO e em solução de LiClO₄-ACN.

Figura 16 - Espectros Raman *ex situ* do sistema ITO/P3MT com a variação do tempo, previamente preparado eletroquimicamente em meio de LiClO₄-ACN, usando radiação excitante 532 nm. Foram obtidos os espectros em: (a) Como preparado, (b) após 1 hora, (c) após 2 horas e (d) após 18 horas



Fonte: o próprio autor

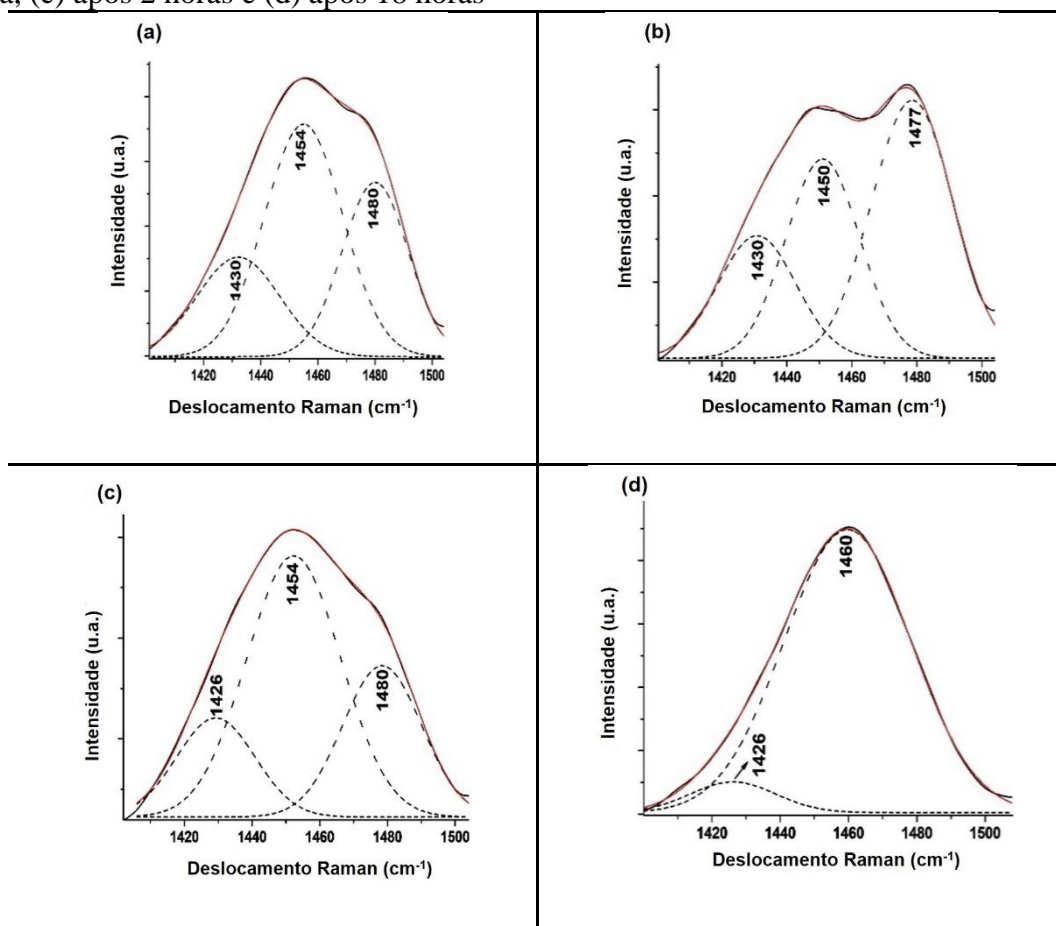
As bandas observadas em 1205-1208, 1341-1355, 1460 e 1515-1523 cm⁻¹ foram atribuídas ao estiramento C-C_{inter-anéis}, estiramento C-C_{anel}, estiramento simétrico C=C_{anel} e estiramento assimétrico C=C_{anel}, conforme Louarn *et al.* (1993). Em todos os espectros foi observado uma banda alargada centrada em 1460 cm⁻¹, sendo que nos espectros como preparado, após 1 e 2 h da síntese do P3MT foi observado a formação de ombros em 1453 e 1478 cm⁻¹, não observados no espectro obtido após 18 h. Essas alterações com o tempo podem ser indicativas de modificações do anel tiofênico de aromático para cátion radical ou dicátion

(BENTO *et al.*, 2013; LEFRANT *et al.*, 1999; CERVANTES *et al.*, 2014; BENTO *et al.*, 2015a; DE SANTANA *et al.*, 2013).

Para melhor compreender o comportamento e estabilização dos segmentos presentes na matriz polimérica foram necessárias as deconvoluções dos espectros Raman entre 1400 a 1500 cm^{-1} , região essa sensível às modificações no anel tiofênico (MAIA *et al.*, 2013).

Na Figura 17 foram apresentados os espectros Raman deconvoluídos para o sistema ITO/P3MT obtidos dos filmes como preparado, após 1, 2 e 18 horas da realização da síntese.

Figura 17 - Espectros Raman *ex situ* deconvoluídos na região de 1400-1500 cm^{-1} com a variação do tempo dos filmes de P3MT sintetizados sobre o ITO (a) Como preparado, (b) após 1 hora, (c) após 2 horas e (d) após 18 horas



Fonte: o próprio autor

Na Figura 17a-c foram verificadas as bandas em 1426-1430 cm^{-1} , 1450-1460 cm^{-1} e 1477-1480 cm^{-1} com intensidades relativas diferentes, bandas essas atribuídas às espécies aromática, dicátion e cátion radical, respectivamente (BENTO *et al.*, 2015b). No espectro deconvoluído obtido como preparado e após 1 hora da síntese do P3MT, as intensidades relativas das bandas em 1450-1454 e 1477-1480 cm^{-1} foram próximas. Com o tempo de 2 horas

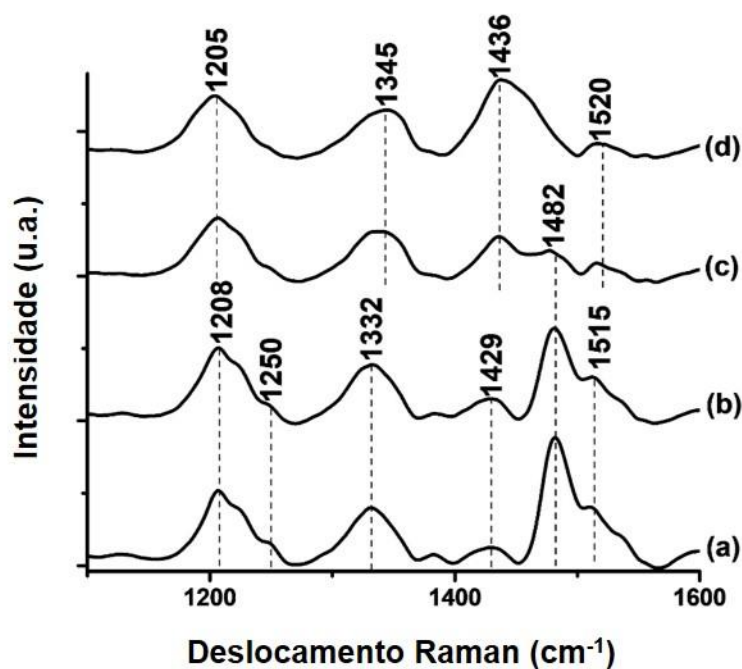
após a síntese do P3MT a deconvolução do espectro Raman apresentou as bandas em 1426, 1454 e 1480 cm^{-1} , entre essas três bandas a em 1454 cm^{-1} relativa à espécie dicátion foi a mais intensa.

Na Figura 17d foi observado que o espectro deconvoluído obtido no tempo de 18 horas após a síntese do filme de P3MT não apresentou mais a banda relativa ao segmento cátion radical, e apresentaram bandas em 1426 e 1460 cm^{-1} atribuídas aos segmentos aromático e dicátion, sendo que a banda referente ao dicátion se mostrou mais intensa.

Esses resultados demonstraram que a espécie cátion radical na matriz do filme de P3MT sobre ITO apresentou-se estável somente por 2 horas. Isso ocorreu devido ao desproporcionamento espontâneo da espécie cátion radical em segmentos aromático e dicátion, conforme verificado na literatura para a polidifenilamina (DE SANTANA *et al.*, 1993). Koizumi *et al.* (2005) em trabalho com os P3ATs, afirmaram que esses polímeros podem sofrer uma desdopagem natural com o tempo, causado pela instabilidade do material devido à natureza do polímero, comprimento da cadeia alquílica, umidade e condições atmosféricas a que o filme foi submetido.

Na Figura 18 foram apresentados os espectros Raman com a variação do tempo para o sistema ITO/PEDOT:PSS/P3MT. O PEDOT:PSS foi depositado inicialmente sobre o eletrodo de ITO e após o filme de P3MT foi sintetizado eletroquimicamente com a aplicação do potencial de + 1,65 V sobre o PEDOT:PSS em meio $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$.

Figura 18 - Espectros Raman *ex situ* do sistema ITO/PEDOT:PSS/P3MT usando a radiação excitante 532 nm, com a variação do tempo para: (a) Como preparado, (b) após 1 hora, (c) após 19 horas e (d) após 25 horas

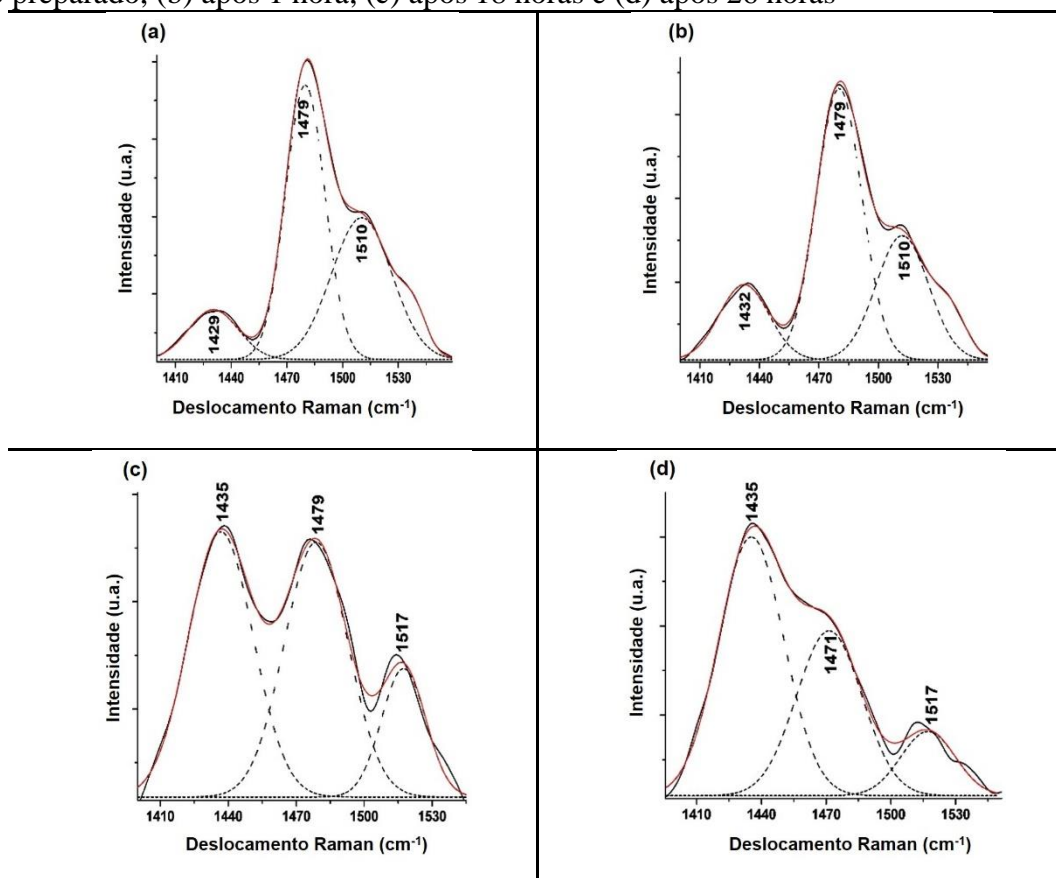


Fonte: o próprio autor

No espectro da Figura 18a do sistema ITO/PEDOT:PSS/P3MT como preparado, foram observadas as principais bandas em 1208, 1332, 1429, 1482 e 1515 cm^{-1} . Com o passar do tempo foram observados deslocamento e alargamento dessas bandas. Após 19 h (Figura 18c) foi observado uma drástica diminuição de intensidade da banda em 1482 cm^{-1} e no tempo de 25 h a predominância das bandas em 1205, 1345, 1436 e 1520 cm^{-1} , com destaque da formação de uma banda larga com máximo em 1436 cm^{-1} .

Na Figura 19 foram apresentados os espectros Raman deconvoluídos em função do tempo contado a partir da realização da síntese para os sistemas ITO/PEDOT:PSS/P3MT.

Figura 19 - Espectros Raman *ex situ* deconvoluídos com a variação do tempo do sistema ITO/PEDOT PSS/P3MT tempo contado a partir da realização da síntese para os sistemas (a) como preparado, (b) após 1 hora, (c) após 18 horas e (d) após 26 horas



Fonte: o próprio autor

Na Figura 19a-b, para o espectro Raman deconvoluído do sistema como preparado e após 1 h, pode ser observado as frequências em 1429, 1479 e 1510 cm^{-1} . Destas, a banda larga centrada em 1429 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento simétrico C=C do anel tiofênico do PEDOT (GARREAU *et al.*, 1999) e as em 1479 e 1510 cm^{-1} , ao estiramento C=C simétrico e assimétrico relativo ao cátion radical do anel tiofênico do P3MT, respectivamente (BENTO *et al.*, 2013; LOUARN *et al.*, 1993; LEFRANT *et al.*, 1999; CERVANTES *et al.*, 2014; BENTO *et al.*, 2015a; DE SANTANA *et al.*, 2013). A banda em 1479 cm^{-1} se apresentou mais intensa nesses dois tempos avaliados.

Na Figura 19c-d, para os espectros Raman deconvoluídos dos sistemas após 19 e 25 h pode ser observado diminuição da intensidade relativa da banda em 1479 cm^{-1} em relação a banda em 1436 cm^{-1} . Foi verificado também um aumento de intensidade e deslocamento da banda em 1510 para 1517 cm^{-1} , podendo assim ser atribuída essa última banda ao estiramento assimétrico C=C do anel tiofênico do PEDOT (GARREAU *et al.*, 1999).

Esse comportamento observado para o sistema ITO/PEDOT:PSS/P3MT com o tempo não foi anteriormente verificado no espectro Raman do sistema ITO/P3MT (Figura 16), em que após 4 h as bandas dos segmentos cátion radical se apresentaram pouco intensas enquanto as bandas relativas às espécies aromática e dicátion se tornaram predominantes.

Como descrito na parte experimental o filme de P3MT sobre o PEDOT:PSS, previamente depositado sobre ITO, foi gerado eletroquimicamente com a aplicação do potencial de +1,65 V. Esse procedimento para a deposição de P3MT sobre o sistema ITO/PEDOT:PSS provavelmente oxidou também o anel tiofênico do PEDOT. Sendo assim, a atribuição da banda em 1435 cm^{-1} ao estiramento simétrico C=C do anel tiofênico do PEDOT pode ser mais bem descrito em função de segmentos cátion radical e dicátion e não somente da estrutura aromática para o anel tiofênico.

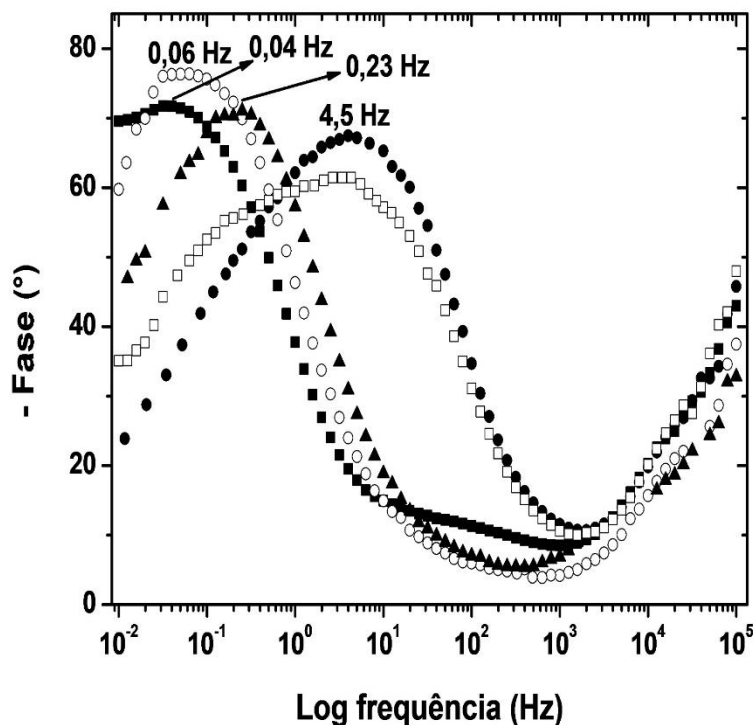
Conforme trabalho de Garreau *et al.* (1999), através do espectro Raman *in situ* do PEDOT, foi observado a frequência em 1423 cm^{-1} e atribuída ao estiramento C=C do anel tiofênico do PEDOT. Essa banda deslocou para 1411 cm^{-1} com aplicação de um potencial de -0,30 V e com aplicação de +0,30 e +0,80 V ocorre um deslocamento dessa para as frequências de 1431 e 1450 cm^{-1} , respectivamente.

Desta forma, alguns experimentos foram realizados com o sistema Pt/PEDOT:PSS buscando verificar o comportamento das espécies quinônicas com o potencial aplicado também para o anel tiofênico do PEDOT.

Foi utilizada a EIE para obtenção dos diagramas de Bode-Fase, pois essa técnica possibilita a determinação das fases presentes nas diferentes constantes de tempo para o sistema eletrodo condutor/polímero dopado. Geralmente é observada em baixas frequências a ocorrência do processo em duas etapas, referentes às oscilações das espécies cátion radical (pólaron) e dicátion (bipólaron) na matriz polimérica e em altas frequências à condução eletrônica (THERÉZIO *et al.*, 2011). Esse comportamento também foi observado em outros trabalhos, em que foi utilizada a deposição dos P3ATs formando copolímeros entre esses e a PDFA sobre eletrodo de platina (BENTO *et al.*, 2016; BENTO *et al.*, 2015b; BENTO *et al.*, 2015a; MARUMOTO *et al.*, 2002).

Na Figura 20 foram apresentados os resultados de EIE representados pelos diagramas de Bode-Fase com aplicação dos potenciais -0,60, 0,00, +0,40, +0,60 e +0,80 V para o sistema Pt/PEDOT:PSS/LiClO₄-ACN.

Figura 20 - Diagramas de Bode-Fase do Pt/PEDOT:PSS/LiClO₄-ACN gerados com aplicação de potencial: (■) -0,60 V; (○) 0,00 V; (▲) +0,40 V; (□) +0,60 V; (●) +0,80 V



Fonte: o próprio autor

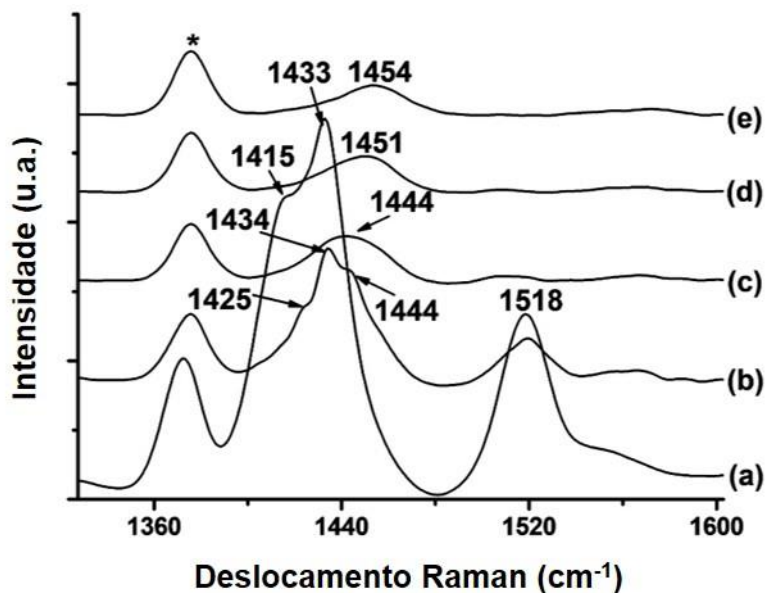
Os resultados observados na Figura 20 podem ser considerados próximos dos resultados obtidos por Garreau *et al.* (1999) utilizando VC, em que ocorrem os picos de oxidação não bem definidos e centrados aproximadamente em -0,10 e +0,55 V sobre o eletrodo de platina (E versus Ag/AgNO₃/(TBA)BF₄-ACN). Segundo os autores, o comportamento do PEDOT pode ser semelhante ao do politiofeno, em que no primeiro pico anódico ocorre a formação do cátion radical e no segundo pico a estabilização da forma dicátion do anel tiofênico.

Nos diagramas de Bode-Fase do Pt/PEDOT:PSS/LiClO₄-ACN, Figura 20, com aplicação de -0,60 e 0,00 V foram verificadas, em baixas frequências, as fases em diferentes constantes de tempo centradas em 0,04 e 0,06 Hz, respectivamente referente a condução polarônica. Com a aplicação do potencial de 0,40 V a fase desloca para a constante de tempo em 0,23 Hz, e com o potencial de 0,60 V ocorre a formação de uma fase alargada e centrada em torno de 4,5 Hz, referente à condução simultânea polarônica e bipolarônica. Em 0,80V a fase em 4,5 Hz se torna menos alargada, talvez pela melhor contribuição da condução bipolarônica.

A Figura 21 apresenta os espectros Raman *in situ* para o sistema Pt/PEDOT:PSS/LiClO₄-ACN, com o intuito de caracterizar as frequências das espécies cátion

radical e dicátion com o potencial aplicado, baseado nos resultados dos diagramas de Bode-Fase.

Figura 21 - Espectro Raman *in situ* do PEDOT:PSS depositado sobre platina, utilizando a radiação excitante 532 nm, para os potenciais: (a) -0,60 V, (b) 0,00 V, (c) +0,40 V, (d) +0,60 V e (e) +0,80 V. (*) Banda característica da Acetonitrila



Fonte: o próprio autor

Com aplicação dos potenciais de -0,60, 0,00, +0,40, +0,60 e +0,80 V foram observadas variações nos espectros Raman *in situ*, principalmente na região de 1390 a 1560 cm^{-1} , a qual é atribuída ao estiramento C=C do anel tiofênico do PEDOT.

No espectro Raman *in situ* do PEDOT:PSS obtido com o potencial de -0,60 V (Figura 21 a) em meio $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ foram observadas a banda em 1376 cm^{-1} atribuída ao solvente e as bandas intensas em 1433 e 1518 cm^{-1} atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico C=C do anel tiofênico do PEDOT, respectivamente (GARREAU *et al.*, 1999). Foi observado ainda um ombro em 1415 cm^{-1} .

Na região espectral atribuída ao estiramento simétrico C=C do anel tiofênico do PEDOT, com a aplicação do potencial para 0,00 V (Figura 21b), a banda em 1434 cm^{-1} permaneceu intensa e foi observada a definição de um ombro em 1444 cm^{-1} e a diminuição de intensidade da banda em 1518 cm^{-1} . Com o avanço dos potenciais de +0,40 a +0,80 V (Figura 21c-e) foi observada a estabilização da banda pouco intensa em 1454 cm^{-1} . Os deslocamentos observados nos espectros Raman *in situ* com a variação do potencial apresentaram um comportamento similar aos obtidos por Garreau *et al.* (1999). Esses resultados demonstraram

que a matriz polimérica do PEDOT pode estar sofrendo modificações estruturais no anel tiofênico em função do potencial aplicado, o que poderia definir a estrutura do PEDOT quando submetido ao potencial de síntese do P3MT sobre ITO/PEDOT:PSS, como anteriormente discutido em relação a Figura 19.

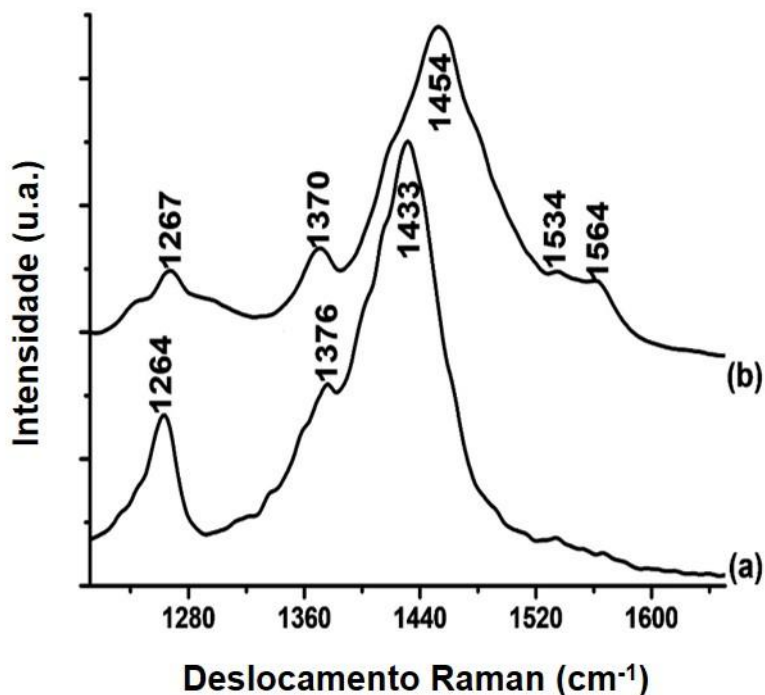
Relacionando os resultados espectroeletróquímicos com aplicação dos mesmos potenciais observados nos diagramas de Bode-Fase, a banda intensa observada em 1433 cm^{-1} nos potenciais entre $-0,60$ a $0,00\text{ V}$, pode estar relacionada à estabilização da espécie cátion radical. Já a estabilização da espécie dicátion na matriz do PEDOT se consolida a partir de $0,60\text{ V}$ e essa espécie pode ser relacionada à banda verificada em 1454 cm^{-1} .

Esses resultados complementam o trabalho de Garreau *et al.* (1999) e Sakamoto *et al.* (2005). Ambos os autores consideraram que o PEDOT na forma neutra ($E < -0,20\text{ V}$) apresenta banda de absorção na região do visível com um máximo próximo a 600 nm , correspondente a transição $\pi-\pi^*$. Diante disso, pode ser considerado que a espécie que apresentou a banda intensa em 1433 cm^{-1} , observado em nosso sistema entre $-0,60$ e $0,00\text{ V}$ seja responsável pela absorção em 600 nm . Desta forma, a maior intensidade dessa esteja refletindo o efeito Raman ressonante, quando excitado na radiação 532 nm . Já o ombro observado em 1415 cm^{-1} deve estar relacionado com a forma neutra do anel tiofênico do PEDOT presente na estrutura do polímero, devido ao processo de desdopagem do PEDOT aparentemente não ocorrer facilmente, mesmo nesses potenciais mais catódicos.

Durante o processo de oxidação, Garreau *et al.* (1999) e Sakamoto *et al.* (2005) observaram que a banda em torno de 600 nm decresce e o polímero passa a absorver na região do infravermelho, entre $800-1200\text{ nm}$. Considerando os nossos resultados, com a aplicação de potenciais acima de $0,00\text{ V}$ a banda em 1454 cm^{-1} relacionada ao dicátion apresentou-se pouco intensa por não estar sofrendo o efeito Raman ressonante. Para observar o efeito Raman ressonante dessa espécie foram obtidos os espectros na condição de ressonância, excitando com a radiação 785 nm .

Na Figura 22 foram apresentados os espectros Raman *ex situ* com a radiação excitante em 785 nm do PEDOT:PSS depositado sobre o eletrodo de platina do sistema como preparado e do mesmo após a aplicação de $+1,65\text{ V}$. Após a aplicação desse potencial, o eletrodo foi retirado da solução eletrolítica para registro do espectro.

Figura 22 - Espectro Raman *ex situ* do PEDOT:PSS depositado sobre platina (a) como preparado e (b) após aplicação do potencial de $+1,65\text{ V}$. Radiação excitante em 785 nm



Fonte: o próprio autor

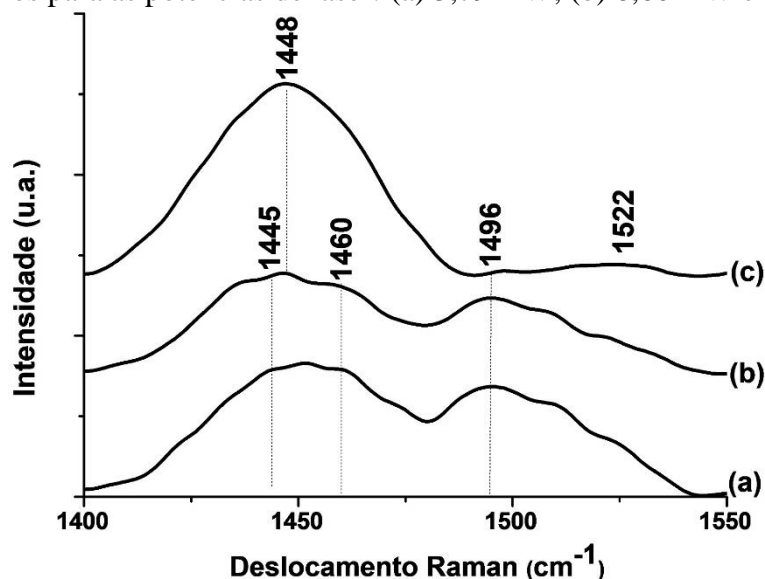
No espectro Raman da Figura 22a do PEDOT:PSS depositado sobre platina foi observada a banda em 1433 cm^{-1} , relacionadas ao cátion radical do anel tiofênico do PEDOT, devido a dopagem com o PSS. Já no espectro Raman da Figura 22b do sistema Pt/PEDOT:PSS, mesmo com a aplicação do potencial de $+1,65 \text{ V}$, foi observada a banda intensa em 1454 cm^{-1} característica do dicátion estabilizado no anel tiofênico do PEDOT pelo potencial aplicado. Isso pode indicar que na condição de síntese eletroquímica do P3MT sobre o sistema Pt/PEDOT:PSS ($+1,65 \text{ V}$, por Cronoamperometria), provavelmente além da polimerização do P3MT, ocorreu também a oxidação do anel tiofênico do PEDOT com o potencial aplicado.

5.2 ESTABILIDADE ESTRUTURAL E ESTUDOS ÓPTICOS DE POLI (3-HEXILTIOFENO) EM UMA INTERFASE ITO / PEDOT: PSS / P3HT

Inicialmente, foi verificada uma instabilidade do filme de P3HT com a utilização do laser nas medidas de Raman, como essa mesma limitação não havia sido encontrada nos experimentos anteriores, com o P3MT, foi realizada uma investigação da possibilidade de desestabilização estrutural do P3HT, induzida pela potência do laser utilizado durante os experimentos de obtenção dos espectros Raman. Assim, foram realizados os espectros Raman em função da intensidade da irradiação após o preparo do filme de P3HT sobre o ITO.

Na Figura 23 foram apresentados os espectros Raman do sistema ITO/P3HT com variação da potência do laser sobre a superfície do substrato contendo o filme. A potência do laser foi variada por 3,79, 8,60 e 24,04 mW. As análises foram realizadas em radiação excitante de 532 nm.

Figura 23 - Espectros Raman do sistema ITO/P3HT com variação da potência do laser. Foram obtidos os espectros para as potências de laser: (a) 3,79 mW; (b) 8,60 mW e (c) 24,04 mW



Fonte: o próprio autor

Nos espectros da Figura 23a-b, obtidos com as potências de 3,79 e 8,60 mW, foram observadas bandas alargadas na região entre 1400 a 1550 cm^{-1} , sendo essa característica do estiramento C=C simétrico e assimétrico do anel tiofênico (LOUARN *et al.*, 1993; BAIBARAC *et al.*, 1998). Esse alargamento pode ser considerado devido à presença dos segmentos do anel tiofênico oxidados durante o processo de síntese eletroquímica (MAIA *et al.*, 2013; THERÉZIO *et al.*, 2011).

As frequências em 1445 e 1460 cm^{-1} foram relacionadas, respectivamente, com os segmentos dicátion e cátion radical na matriz polimérica do P3HT depositado sobre ITO (BAIBARAC *et al.*, 1998). A banda em 1496 cm^{-1} foi observada deslocada e com intensidade aumentada do comportamento característico do estiramento assimétrico C=C do anel tiofênico, originalmente em 1522 cm^{-1} e com pouca intensidade (LOUARN *et al.*, 1993), esse comportamento também foi verificado em trabalhos anteriores para o P3MT e P3OT (DE SANTANA *et al.*, 2013; MAIA *et al.*, 2013), e pode indicar que os segmentos cátion radical do anel tiofênico podem estar presentes em maior quantidade na matriz polimérica.

Mas, como pode ser observado na Figura 23c, com o aumento na potência do laser para 24,04 mW ocorreram modificações no espectro em relação aos anteriores. Foi verificada a intensificação e deslocamento da banda em 1445 para 1448 cm^{-1} , o desaparecimento da banda em 1496 cm^{-1} e a presença da banda em 1522 cm^{-1} .

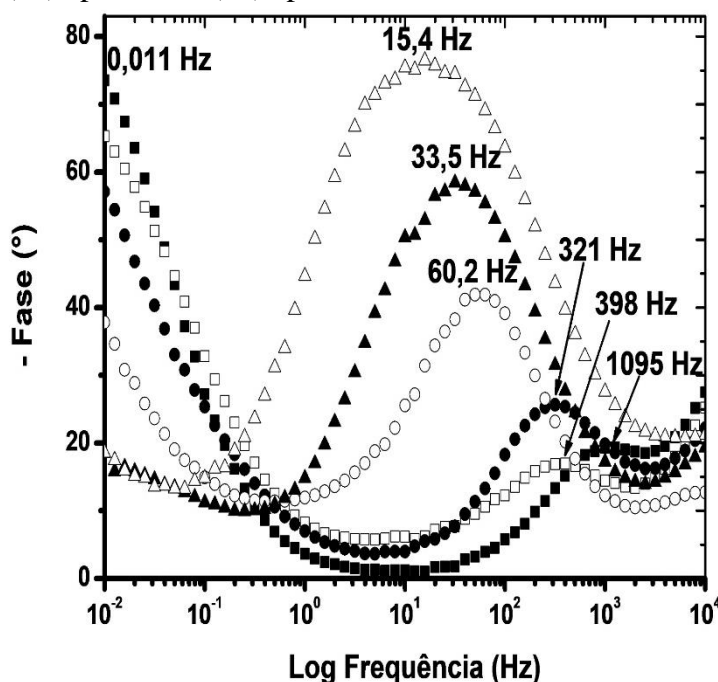
Foi verificado por meio das espectroscopias de PL e Raman, alterações das estruturas cátion radical para dicátion em função do tempo de exposição ao laser. Esse comportamento pode estar relacionado ao fato de que quando o material é submetido a maiores potências do laser ou em maiores intervalos de tempo em uma mesma potência, pode ocorrer um aquecimento do mesmo, como observado por Bento *et al* (2014) em estudo da fotodegradação do P3OT.

Em face da limitação nas condições para obtenção dos espectros Raman, em que o aumento do laser causa deslocamento de equilíbrio das espécies do sistema, foi considerado necessária a utilização de outra técnica para monitorar a presença dos segmentos cátion radical na matriz polimérica.

Com o intuito de realizar o estudo por EIE sobre a estabilidade dos segmentos cátion radical e dicátion nesses materiais, inicialmente foram apresentados e discutidos os resultados obtidos para a interfase ITO/P3HT e após o sistema ITO/PEDOT:PSS/P3HT. Para isso, foram obtidos os diagramas de bode-fase através da determinação das fases presentes nesses sistemas em diferentes constantes de tempo (BENTO *et al.*, 2013; LILLIE; PAYNE; VADGAMA, 2001).

Na Figura 24 foram apresentados os diagramas de Bode-fase obtidos para o sistema ITO/P3HT/LiClO₄-ACN em OCP, das interfaces como preparada e após os tempos de 24, 48, 72, 96 e 240 horas.

Figura 24 - Diagramas de Bode-Fase gerados em potencial de circuito aberto (OCP) do sistema ITO/P3HT/LiClO₄-ACN com variação do tempo: (■) Como preparado; (□) após 24h; (●) após 48h; (○) após 72h; (▲) após 96h e (△) após 240h



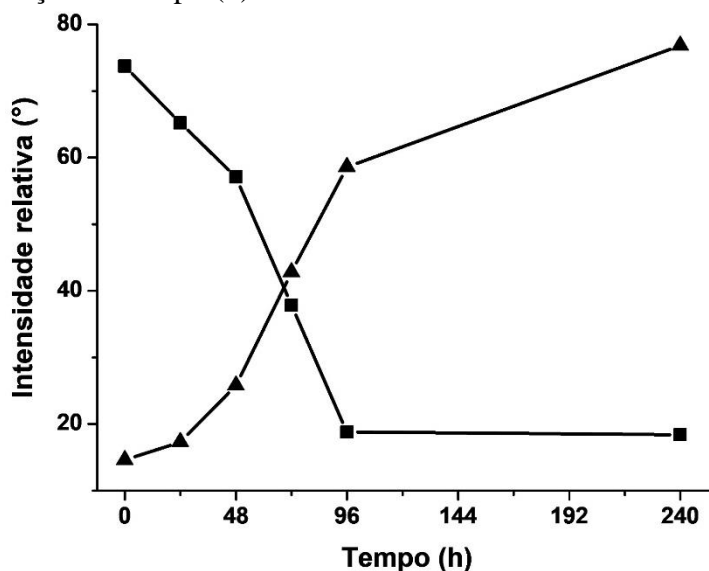
Fonte: o próprio autor

Os diagramas de Bode-fase do sistema ITO/P3HT/LiClO₄-ACN obtidos logo após o preparo até 72 h apresentaram duas fases, com intensidades de ângulo de fase diferentes, referentes aos processos de transferência de carga polarônica (cátion radical) e bipolarônica (dicátion) (LILLIE; PAYNE; VADGAMA, 2001). Para os diagramas nesses tempos a fase referente à transferência de carga polarônica ocorreu numa constante de tempo de 0,011 Hz. Embora tenha sido observada a fase referente à condução polarônica na mesma constante de tempo para os períodos de como preparado à 72 h, nota-se que o ângulo de fase sofre um decréscimo de intensidade com o tempo. Foi verificado também que a fase do processo de transferência de carga bipolarônica foi deslocando para ângulos de fase maiores com o decorrer do tempo, sendo as constantes de tempo de 1095 Hz do sistema logo após o preparo, 398 Hz após 24 h, 321 Hz após 48 h e 60,2 Hz após 72 h.

Já os resultados a partir de 72 h apresentaram predominantemente a fase referente ao processo de transferência de carga bipolarônica, que continuou sofrendo o alargamento e deslocamento com o passar do tempo. Desta forma, os resultados dos diagramas de Bode-fase, na Figura 24, indicaram que o processo de transferência de carga bipolarônico relacionado à estabilização do dicátion foi favorecido com o tempo para o sistema ITO/P3HT/LiClO₄-ACN.

Na Figura 25 foram apresentados os resultados de intensidades relativas aos ângulos de fase referentes aos segmentos cátion radical e dicátion do P3HT, obtidos a partir dos diagramas de Bode-fase para o sistema ITO/P3HT/LiClO₄-ACN com a variação do tempo.

Figura 25 - Intensidades relativas aos ângulos de fase obtidos a partir dos diagramas de Bode-fase do sistema ITO/P3HT/LiClO₄-ACN para os segmentos (■) cátion radical e (▲) dicátion do P3HT com a variação do tempo (h).

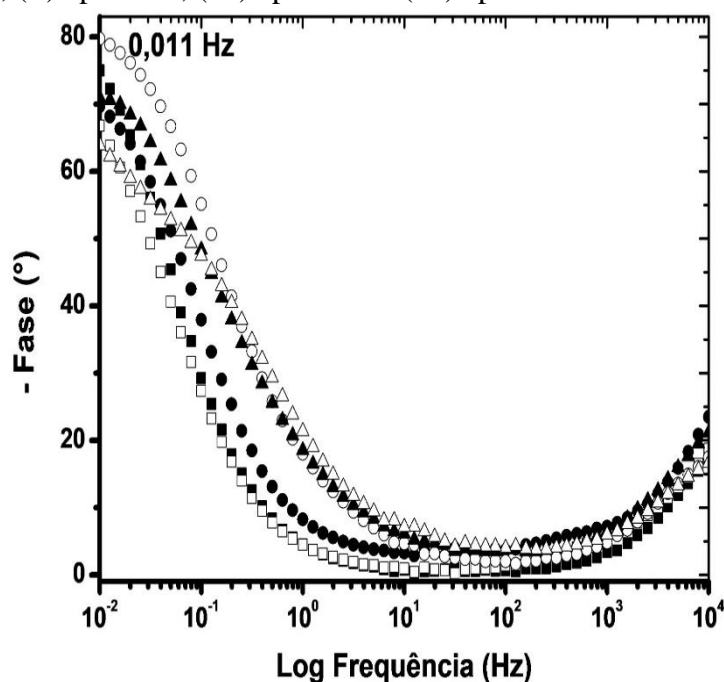


Fonte: o próprio autor

Pode ser observado na Figura 25 que conforme ocorre a diminuição da fase relativa ao segmento cátion radical, esta é acompanhada de aumento da fase relativa ao segmento dicátion. Como o decaimento observado para o cátion radical é acompanhado pelo aumento do sinal relativo ao dicátion, de forma simétrica no sistema, foi considerado que o equilíbrio apresentou-se dependente desses segmentos, ou seja, para que ocorra o aumento da fase relativa ao segmento dicátion, tem que ser observado o decaimento da fase relativa ao segmento cátion radical.

Na Figura 26 foram apresentados os diagramas de Bode-fase obtidos para o sistema ITO/PEDOT:PSS/P3HT/LiClO₄-ACN em OCP, das interfases como preparada e após os tempos de 24, 48, 72, 96 e 240 horas.

Figura 26 - Diagramas de Bode-Fase gerados em potencial de circuito aberto do sistema (OCP) ITO/PEDOT:PSS/P3HT/LiClO₄-ACN com variação do tempo: (■) Como preparado; (□) após 24h; (●) após 48h; (○) após 72h; (▲) após 96h e (△) após 240h.



Fonte: o próprio autor

Os diagramas de Bode-fase do sistema ITO/PEDOT:PSS/P3HT/LiClO₄-ACN obtidos apresentaram apenas uma fase na constante de tempo de 0,011 Hz, referente aos processos de transferência de carga polarônica (cátion radical) (LILLIE; PAYNE; VADGAMA, 2001). Esses resultados indicam que a interfase P3HT com PEDOT:PSS nesse sistema favorece a estabilização do segmento cátion radical do P3HT e que este permanece estável pelo tempo em que o experimento foi realizado (240 horas).

Esses resultados reforçam a potencialidade do uso da técnica EIE nos estudos de interfaces, por meio dos diagramas de Bode-Fase. Para o sistema ITO/PEDOT:PSS/P3MT, essa ferramenta foi essencial na identificação dos processos de transferência de carga nas diferentes faixas de frequências e permitiram uma caracterização estrutural da interfase entre P3MT e PEDOT:PSS (BATISTA *et al.*, 2016).

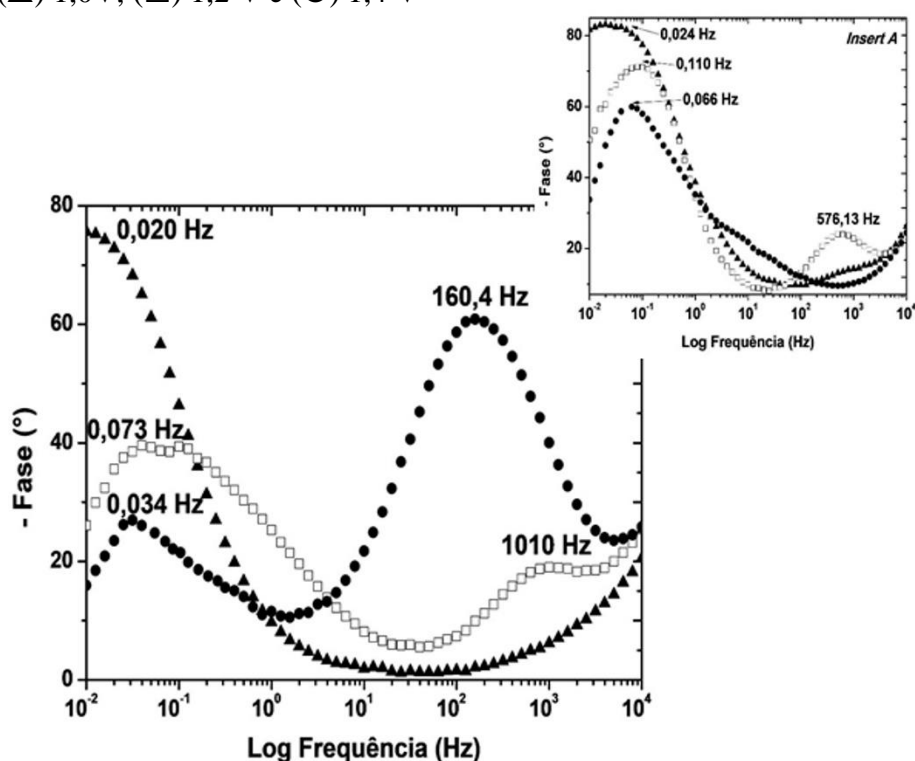
Dessa forma, os resultados de EIE demonstraram que somente a interfase na presença de PEDOT:PSS favoreceu a estabilização do segmento cátion radical do P3HT e que este permanece estável pelo tempo em que o experimento foi realizado. Com base nisso foi considerado que a técnica EIE reflete a informação obtida do filme de P3HT sobre a superfície do PEDOT:PSS, sendo considerado que o PEDOT:PSS não deva estar influenciando a informação obtida por EIE na interfase ITO/PEDOT:PSS/P3HT. Essa mesma observação foi

verificada através do estudo do sistema ITO/PDFA:P3MT, sendo a camada mais externa formada pelo P3MT (DE LIMA *et al.*, 2018). Foi considerado que somente o filme de P3MT, embora depositado sobre o filme de PDFA, participa ativamente nos processos de transferência de carga.

Considerando os resultados obtidos por EIE, no qual foi verificado uma alta estabilidade dos segmentos cátion radical na interfase ITO/PEDOT:PSS/P3HT, foram obtidos os diagramas de Bode-Fase aplicando os potenciais em que ocorrem os processos de oxidação do P3HT, como observado por Voltametria cíclica (CERVANTES *et al.*, 2012; CERVANTES *et al.*, 2014). Este experimento visou alterar o equilíbrio existente na interfase, de forma a proporcionar a conversão dos segmentos cátion radical para os segmentos dicátion.

Na Figura 27 foram apresentados os diagramas de Bode-fase obtidos para o sistema ITO/PEDOT:PSS/P3HT/LiClO₄-ACN nos potenciais aplicados de 1,0, 1,2 e 1,4 V. No *Insert A* foi apresentado os diagramas de Bode-fase obtidos para o sistema ITO/PEDOT:PSS/LiClO₄-ACN nos potenciais aplicados de 1,0, 1,2 e 1,4 V.

Figura 27 - Diagramas de Bode-Fase gerados para o sistema ITO/PEDOT:PSS/P3HT/LiClO₄-ACN com aplicação dos potenciais de: (▲) 1,0V; (□) 1,2 V e (●) 1,4 V. *Insert A*: Diagramas de Bode-Fase gerados para o sistema ITO/PEDOT:PSS/ LiClO₄-ACN com aplicação dos potenciais de: (▲) 1,0V; (□) 1,2 V e (●) 1,4 V



Fonte: o próprio autor

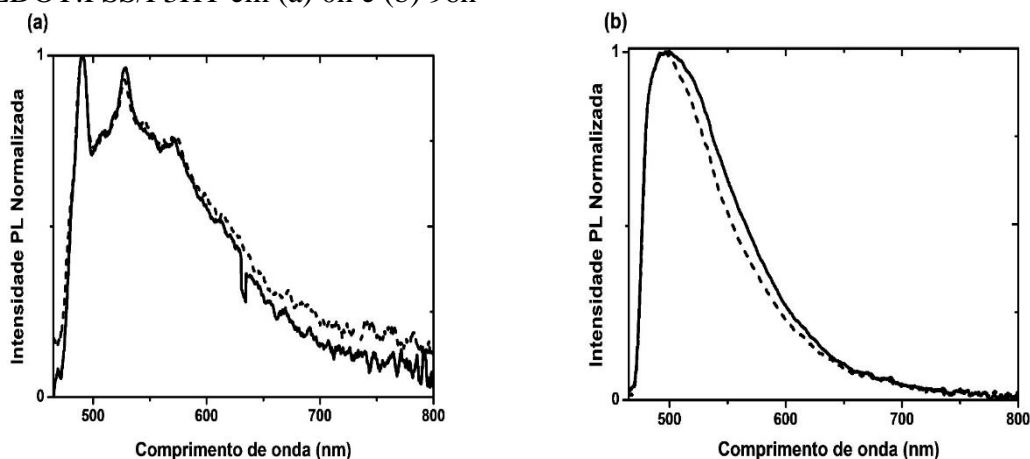
Os diagramas de Bode-fase do sistema ITO/PEDOT:PSS/P3HT/LiClO₄-ACN obtidos com aplicação do potencial de 1,0 V indicaram a presença de apenas uma fase referente ao segmento cátion radical, que ocorre em constante de tempo de 0,020 Hz. O alargamento observado na constante de tempo pode estar relacionado à presença do cátion radical do PEDOT (*Insert A*) nesse potencial aplicado, pois ocorreu em constante de tempo de 0,024 Hz. Em trabalho anterior (BATISTA *et al.*, 2016), o filme de PEDOT:PSS apresentou boa eletroatividade com o potencial aplicado sobre o eletrodo de platina, sendo caracterizado por EIE as espécies cátion radical e dicátion, em faixas de potencial distintos e abaixo de 0,8 V. Mas, sobre o eletrodo de ITO o comportamento de deslocamento do equilíbrio de cátion radical para a do dicátion não ocorreu e como observado no *Insert A*, em 1,4 V foi verificado no diagrama apenas a diminuição na intensidade da fase referente ao cátion radical.

O resultado dos diagramas de Bode-Fase, na Figura 27, com aplicação de potenciais de 1,2 V evidenciou a formação de duas fases distintas, em constantes de tempo e frequências deslocadas, indicando o início do processo de deslocamento do equilíbrio com a aplicação do potencial. Já com o potencial de 1,4 V foi verificado uma diminuição do ângulo de fase relativo ao cátion radical e o aumento do ângulo de fase com consequente diminuição da frequência, referente ao processo de transferência de carga bipolarônica.

Após esse estudo, que comprovou a presença dos diferentes segmentos na matriz polimérica do P3HT, foram verificadas as propriedades óticas desse material através das medidas de fotoluminescência com resolução temporal, com o objetivo de melhor compreender o efeito da distribuição dos segmentos de P3HT no mecanismo de emissão na matriz polimérica formada nas interfases ITO/P3HT e ITO/PEDOT:PSS/P3HT, em função do tempo de preparo das mesmas.

Na Figura 28 foram apresentados os espectros de PL obtidos das duas interfases estudadas, nos tempos de 0 e 96 h após as suas preparações.

Figura 28 - Espectros de fotoluminescência para os sistemas (---) ITO/P3HT e (—) ITO/PEDOT:PSS/P3HT em (a) 0h e (b) 96h



Fonte: o próprio autor

Foram observados nos espectros de emissão de ambos os materiais, nos tempos de 0 e 96 h a existência de um padrão de comportamento. Nos espectros das interfaces ITO/P3HT e ITO/PEDOT:PSS/P3HT, registrados após a preparação (em 0 h), foram verificadas emissões alargadas e pouco intensas, possivelmente formada com as contribuições de três segmentos na matriz do P3HT: dicátion, de maior energia, em torno de 520 nm, a aromática, em torno de 570 nm e cátion radical, de menor energia, que se estende de 610 nm até 800 nm (BENTO *et al.*, 2012). Nestes casos, as emissões provenientes da combinação desses segmentos ficaram muito menos intensas, como observado nos espectros apresentados na Figura 28a, que apresentaram uma baixa relação sinal/ruído.

Com o registro dos espectros no tempo de 96 h (Figura 28b), os mesmos apresentaram um espectro de emissão mais intenso, mas uma diminuição de intensidade na faixa entre 610 a 800 nm. Apesar disso, o espectro do sistema ITO/PEDOT:PSS/P3HT apresentou uma emissão mais alargada entre 465 e 650 nm, que pode indicar a maior estabilização do cátion radical na interface.

De forma a complementar a caracterização óptica do sistema, foram realizadas as medidas de tempo de decaimento de emissão dos filmes de ITO/P3HT e ITO/PEDOT:PSS/P3HT a 0 e a 96 h. O estudo dos tempos de decaimento faz-se necessário pois considera não somente as estruturas e suas emissões, como também os mecanismos das emissões. Assim, mesmo nos espectros com formas de linha parecidas, é possível, em alguns casos, evidenciar mudanças nos tempos e nas contribuições dos decaimentos, complementando as análises sobre os mesmos.

Os resultados dos tempos de decaimento (τ) e de suas contribuições (%) foram apresentados nas Tabelas 3 e 4. Na Tabela 3 foram apresentadas as medidas referentes ao P3HT depositado diretamente sobre o ITO, logo após preparado e após 96 h.

Tabela 3 - Tempos de decaimento de emissão e contribuições dos decaimentos para o filme de ITO/P3HT medido após 0 e 96 h.

Detecção	ITO/P3HT 0 h		ITO/P3HT 96 h	
	τ_1 (ns) e (%)	τ_2 (ns) e (%)	τ_1 (ns) e (%)	τ_2 (ns) e (%)
527 nm	1,69 ± 0,24 (21 %)	0,268 ± 0,009 (79 %)	0,78 ± 0,07 (43 %)	0,169 ± 0,012 (57 %)
570 nm	1,28 ± 0,08 (36 %)	0,273 ± 0,008 (64 %)	0,72 ± 0,03 (52 %)	0,199 ± 0,011 (48 %)
620 nm	1,46 ± 0,05 (53 %)	0,314 ± 0,010 (47 %)	1,05 ± 0,04 (54 %)	0,259 ± 0,012 (46 %)

Fonte: o próprio autor

Como observado nos espectros de PL, com o passar do tempo, os filmes passam a apresentar uma emissão mais pronunciada em maiores energias, o que caracteriza a emissão de segmentos de menor comprimento de conjugação. Este aumento na quantidade das cadeias de maior energia presentes no filme leva a uma diminuição nos tempos de emissão do filme como um todo, tanto no caso das cadeias mais isoladas (τ_1), como para os aglomerados (τ_2), onde a transferência de energia é facilitada (RENZI *et al.*, 2017).

Dos resultados obtidos para ITO/P3HT em 0 e a 96 h, considerando as emissões relativas aos segmentos dicátion em 527 nm e aromáticos em 570 nm, ambos tempos de decaimento (τ_1) diminuem (527 nm: 1,69 para 0,78 ns; 570 nm: 1,28 para 0,72 ns). Além disso, foi verificada uma mudança nas contribuições dos decaimentos (527 nm: 21 para 43%; 570 nm: 36 para 52%). A diminuição nos tempos de decaimento, bem como o aumento nas contribuições das emissões mais rápidas pode ser considerada pela formação de mais segmentos dicátion e aromático de P3HT, o que facilitaria a transferência de energia entre as cadeias.

Na Tabela 4 foram apresentados os tempos de decaimentos e as contribuições para os filmes de P3HT depositados sobre a interfase de ITO/PEDOT:PSS, caracterizados logo após o seu preparo e após 96 h.

Tabela 4 - Tempos de decaimento de emissão e contribuições dos decaimentos para o filme de ITO/PEDOT:PSS/P3HT medido após 0 e 96 h.

Detecção	ITO/PEDOT:PSS/P3HT 0 h		ITO/PEDOT:PSS/P3HT 96 h	
	τ_1 (ns) e (%)	τ_2 (ns) e (%)	τ_1 (ns) e (%)	τ_2 (ns) e (%)
527 nm	1,44 ± 0,07 (54 %)	0,211 ± 0,011 (46 %)	0,432 ± 0,084 (18 %)	0,129 ± 0,007 (82 %)
570 nm	1,71 ± 0,09 (66 %)	0,190 ± 0,014 (34 %)	0,660 ± 0,130 (16 %)	0,142 ± 0,007 (84 %)
620 nm	1,02 ± 0,04 (53 %)	0,215 ± 0,010 (47 %)	0,647 ± 0,097 (19 %)	0,151 ± 0,007 (81 %)

Fonte: o próprio autor

Comparando os resultados obtidos para o P3HT sem e com PEDOT:PSS, Tabelas 3 e 4, pode ser destacado alguns pontos de grande interesse, relacionados às mudanças dos tempos e das contribuições de emissão.

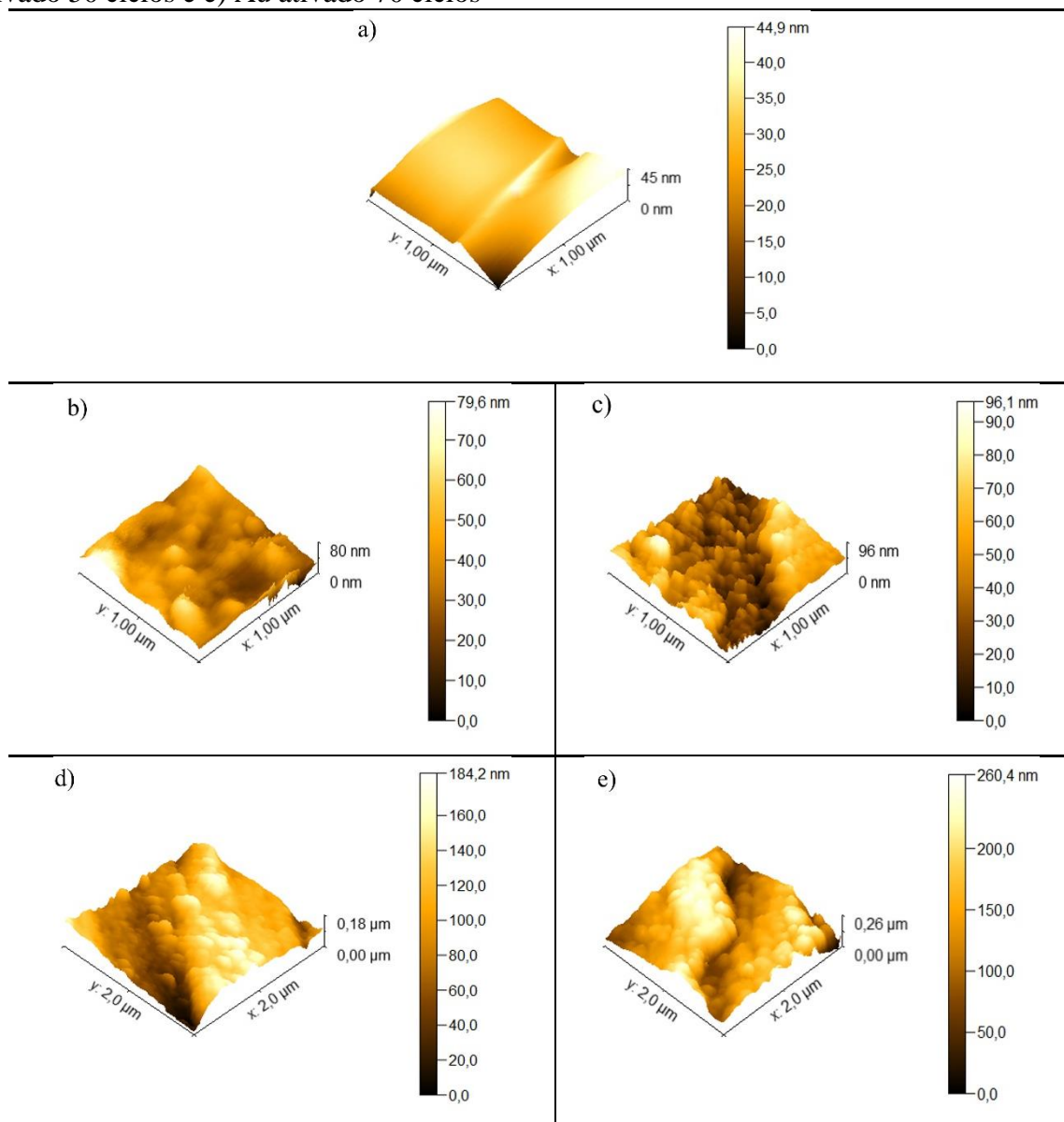
Considerando os resultados obtidos anteriormente por EIE, a utilização do PEDOT:PSS impacta diretamente na estabilidade dos segmentos cátion radical. Com isso pode ser esperado que ocorra uma menor presença dos segmentos dicátion e aromáticos na interfase ITO/PEDOT:PSS/P3HT. O aumento na quantidade dos segmentos cátion radical leva ao aumento na transferência de energia/carga, impactando diretamente na diminuição dos tempos de decaimento (527 nm: 1,44 para 0,432 ns; 570nm 1,71 para 0,66 ns), e mais, diminuindo a quantidade de segmentos isolados no filme, o que leva à diminuição na porcentagem dos tempos mais longos (527 nm: 54 para 18%; 570nm: 66 para 16%).

Em relação aos tempos de decaimento em 620 nm, associado aos segmentos cátion radical, foi observado que a utilização de PEDOT:PSS resulta em um aumento significativo na contribuição de emissão dos tempos mais curtos (de 47 para 81 %), evidenciando uma maior transferência de energia entre os segmentos do material, também traduzida em função da diminuição nos tempos de decaimentos, indo de 1,02 para 0,647 ns (τ_1), e de 0,215 para 0,151 ns (τ_2).

5.3 ESTABILIDADE ESTRUTURAL, ÓPTICA E MORFOLÓGICA DE POLI (3-HEXILTIOFENO) EM UMA INTERFASE AU ATIVADO/ PEDOT: PSS/P3HT

Na Figura 29 foram apresentadas as imagens topográficas de AFM 3D para o eletrodo de Au após ciclos de ativação realizados por VC. Essas análises foram necessárias para avaliar as diferenças de rugosidade e uniformidade das superfícies dos eletrodos submetidos às variações de diferentes quantidades dos ciclos de potencial, visando posterior aplicação desses substratos como interfases Au/P3HT e Au/PEDOT:PSS/P3HT.

Figura 29 - Imagens topográficas de AFM 3D para o eletrodo nas seguintes condições de ativação por VC: a) Au sem ativação; b) Au ativado 15 ciclos; c) Au ativado 30 ciclos; d) Au ativado 50 ciclos e e) Au ativado 70 ciclos



Fonte: o próprio autor

Quando o número de ciclos de VC é baixo (15 ciclos), a camada ativada não consegue recobrir toda a área do eletrodo de trabalho, o que torna a atividade eletroquímica menos relevante. Aumentando para 30 ou 50 ciclos, aumenta-se a densidade de ouro e a homogeneidade da superfície. Ao chegar aos 70 ciclos, a densidade de recobrimento atinge um limite a partir do qual o eletrodo começa a se tornar instável fisicamente e a atividade eletroquímica do eletrodo tende a diminuir. Resultados semelhantes foram observados por De Oliveira; Pisseti; Lucho (2016) em estudo sobre a modificação de eletrodos de FTO por eletrodeposição direta do ouro.

Pode ser observado que ocorreram mudanças nas espessuras das superfícies na medida em que os ciclos de potenciais foram aumentados. Essas variações proporcionam o aumento das rugosidades, área e tamanho de grãos nas superfícies dos eletrodos de Au, influenciando diretamente nas suas propriedades óticas. Tais modificações podem ser utilizadas na fabricação de nanopartículas metálicas que possibilitam o ajuste da posição do *plasmon* de absorção, e consequentemente, do espalhamento da radiação. No caso do efeito SERS, após a seleção da melhor condição de modificação da superfície, pode ser observado a sincronia da posição do *plasmon* de absorção com a frequência angular do laser utilizado nas medidas (LINIC; CHRISTOPHER; INGRAM, 2011).

Na Tabela 5 foram apresentadas as medidas de espessura, rugosidade, área e tamanho de grãos, obtidas através do tratamento das imagens AFM, das diferentes superfícies ativadas dos eletrodos de Au.

Tabela 5 - Resultados obtidos a partir de medidas de AFM da morfologia das superfícies de Au sem e com as diferentes ativações do eletrodo realizadas por VC

n° de ciclos ativação sobre a superfície Au	Espessura (nm)	RMS Rugosidade (nm)	Tamanho médio grãos (nm)	Área média grãos (nm ²)
não ativado	44,9	6,23 (\pm 3,53)	-	-
15 ciclos	79,6	9,10 (\pm 2,69)	3,95	15,63
30 ciclos	96,1	17,12 (\pm 3,07)	4,09	16,97
50 ciclos	184,2	34,78 (\pm 7,39)	7,84	61,53
70 ciclos	260,4	46,70 (\pm 8,91)	7,88	62,27

(RMS) Rugosidade: Raiz quadrática média da rugosidade

Fonte: o próprio autor

De acordo com a Tabela 6 pode ser verificada que a raiz quadrática média da rugosidade (RMS), parâmetro utilizado para avaliar essa medida, aumenta de forma crescente à medida que foi variado o número de ciclos de ativação do eletrodo. Já os resultados observados dos tamanhos e áreas de grão entre 15-30 ciclos tiveram valores próximos, assim como para 50-70

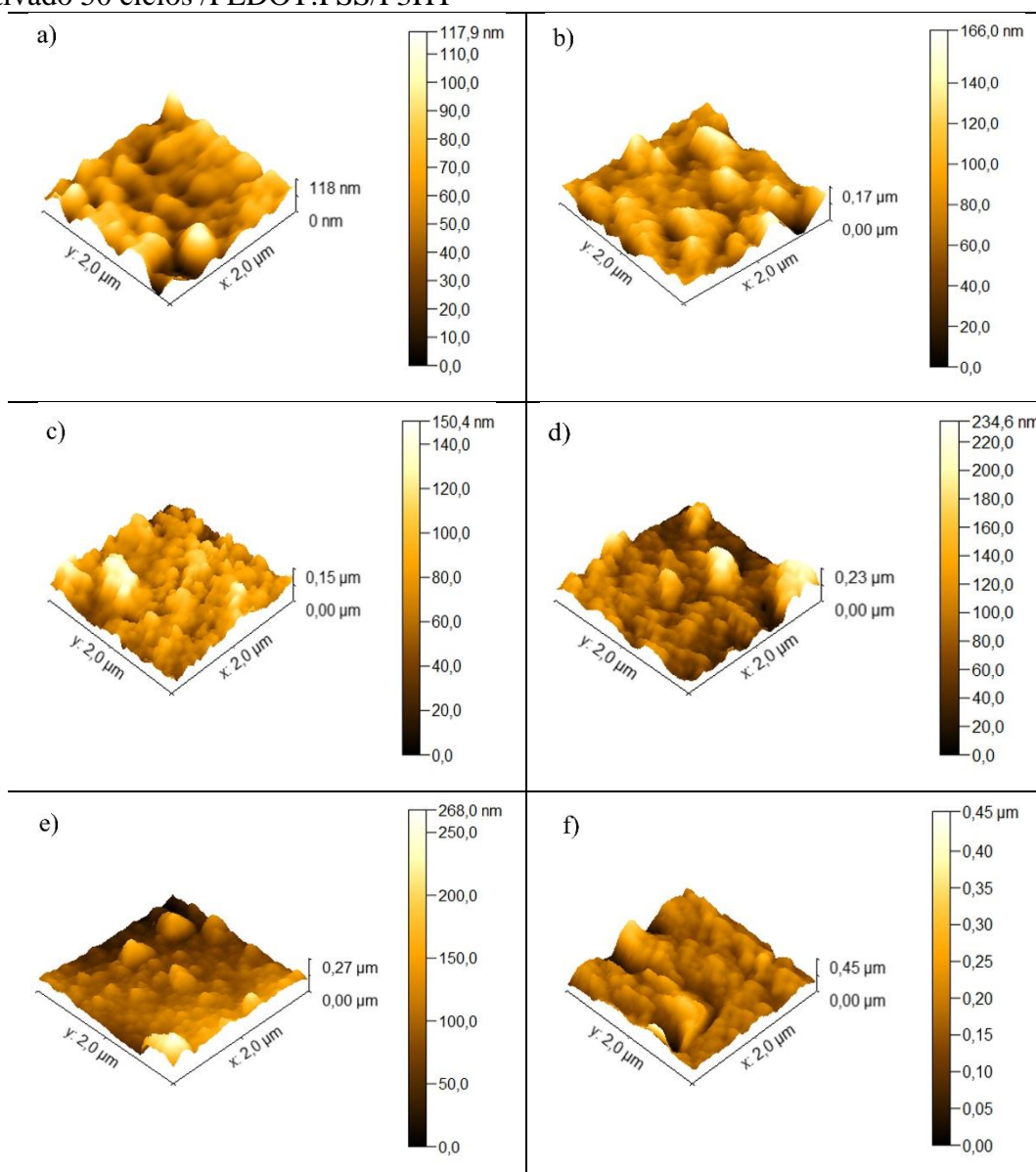
ciclos, ocorrendo um efetivo aumento entre os valores de tamanhos e áreas de grão somente entre as superfícies preparadas por 15-30 ciclos em relação aos valores obtidos entre 50-70 ciclos. Desta forma, foi considerado que o aumento nas rugosidades das superfícies sem o aumento no tamanho e área médios dos grãos indicaram apenas a desorganização dos grãos e não o aumento do tamanho dos mesmos.

Através desses resultados, foram selecionadas as condições de ativação da superfície de Au por 30 e 50 ciclos, considerando a homogeneidade das superfícies observadas nos experimentos de AFM.

Após ser possível distinguir as duas condições de tamanho e área médias dos grãos sobre as superfícies de Au, foram preparados os sistemas Au/P3HT e Au/PEDOT:PSS/P3HT nas condições estabelecidas de ativação do eletrodo e comparados esses com os sintetizados sobre o Au sem modificação superficial, para melhor compreensão dos resultados.

Na Figura 30 foram apresentadas as imagens topográficas de AFM 3D das diferentes superfícies de Au sem ativação e os eletrodos ativados por 30 e 50 ciclos, mas ambos casos modificadas pela deposição de P3HT e PEDOT:PSS/P3HT, para a formação das interfases Au/P3HT e Au/PEDOT:PSS/P3HT.

Figura 30 - Imagens topográficas de AFM 3D para o eletrodo nas seguintes condições de ativação: a) Au sem ativação/P3HT; b) Au sem ativação/PEDOT:PSS/P3HT; c) Au ativado 30 ciclos /P3HT; d) Au ativado 30 ciclos /PEDOT:PSS/P3HT; e) Au ativado 50 ciclos/P3HT e e) Au ativado 50 ciclos /PEDOT:PSS/P3HT



Fonte: o próprio autor

Da mesma maneira em que foram observados anteriormente na Figura 29, as morfologias das superfícies apresentadas na Figura 30 sofreram mudanças em relação às suas espessuras na medida em que os ciclos de potenciais foram aumentados em relação ao eletrodo sem ativação. Pode ser observado um recobrimento mais efetivo, com maior organização das camadas do material polimérico depositados sobre os eletrodos previamente ativados.

Na Tabela 6 foram apresentadas as medidas de espessura, rugosidade, área e tamanho de grãos, obtidas a partir do tratamento das imagens AFM, para os sistemas Au/P3HT e

Au/PEDOT:PSS/P3HT sem ativação, comparados com os depositados sobre o eletrodo de Au após ativação da superfície por 30 e 50 ciclos.

Tabela 6 - Resultados obtidos a partir de medidas de AFM da morfologia das superfícies de Au sem e com as diferentes ativações do eletrodo realizadas por VC e modificados com a deposição de P3HT e PEDOT:PSS/P3HT.

Sistemas	Espessura (nm)	RMS Rugosidade (nm)	Tamanho médio grãos (nm)	Área média grãos (nm ²)
Au não ativado	44,9	6,23 (\pm 3,53)	-	-
Au não ativado/P3HT	117,9	17,86 (\pm 4,41)	8,46	73,24
Au não ativado/PEDOT:PSS/P3HT	166,0	24,23 (\pm 8,29)	11,05	122,1
Au 30 ciclos	96,1	17,12 (\pm 3,07)	4,09	16,97
Au 30 ciclos/P3HT	150,4	21,11 (\pm 5,68)	9,95	99,18
Au 30 ciclos/PEDOT:PSS/P3HT	234,6	37,84 (\pm 13,30)	15,62	244,1
Au 50 ciclos	184,2	34,78 (\pm 7,39)	7,84	61,53
Au 50 ciclos/P3HT	268,0	36,19 (\pm 6,84)	14,73	218,0
Au 50 ciclos/PEDOT:PSS/P3HT	454	47,24 (\pm 18,81)	25,91	671,4

(RMS) Rugosidade: Raiz quadrática média da rugosidade

Fonte: o próprio autor

Na Tabela 6 pode ser verificada que nas diferentes condições a espessura, raiz quadrática média da rugosidade (RMS), tamanhos e áreas de grão aumentam de forma crescente à medida que foram depositadas as camadas poliméricas nos substratos modificados por diferentes ciclos de ativação.

Em todos os parâmetros encontrados para o eletrodo do Au sem ativação em comparação com os das diferentes superfícies com as camadas poliméricas, foram verificadas uma dependência maior com a deposição do P3HT, mas esse comportamento se altera nos substratos ativados, passando a depender dos diferentes ciclos de ativação e da deposição de PEDOT:PSS.

Os resultados obtidos para as superfícies menos rugosas do eletrodo de Au, sem ativação, aparentemente demonstraram que o aumento na rugosidade superficial foi causado pela deposição aleatória das macromoléculas de P3HT, o que aumentou a RMS por 11,63 nm. Na condição com a deposição prévia de PEDOT:PSS, a RMS desse sistema aumentou por mais 6,37 nm, causado pela pouca influência na rugosidade do PEDOT:PSS. Esse resultado demonstra uma deposição bastante homogênea de PEDOT:PSS sobre o substrato.

Os resultados da deposição do P3HT sobre os substratos ativados, possivelmente indicaram que os filmes foram formados com uma melhor organização em torno dos grãos na superfície de Au, que por sua vez, diminui a organização com a deposição prévia de PEDOT:PSS. Nas condições de ativação por 30 e 50 ciclos, a deposição de P3HT aumentou o

RMS por 3,99 e 1,41 nm, respectivamente, mas com a deposição de PEDOT:PSS nessas mesmas condições o RMS aumentou por 16,73 e 11,18 nm, respectivamente.

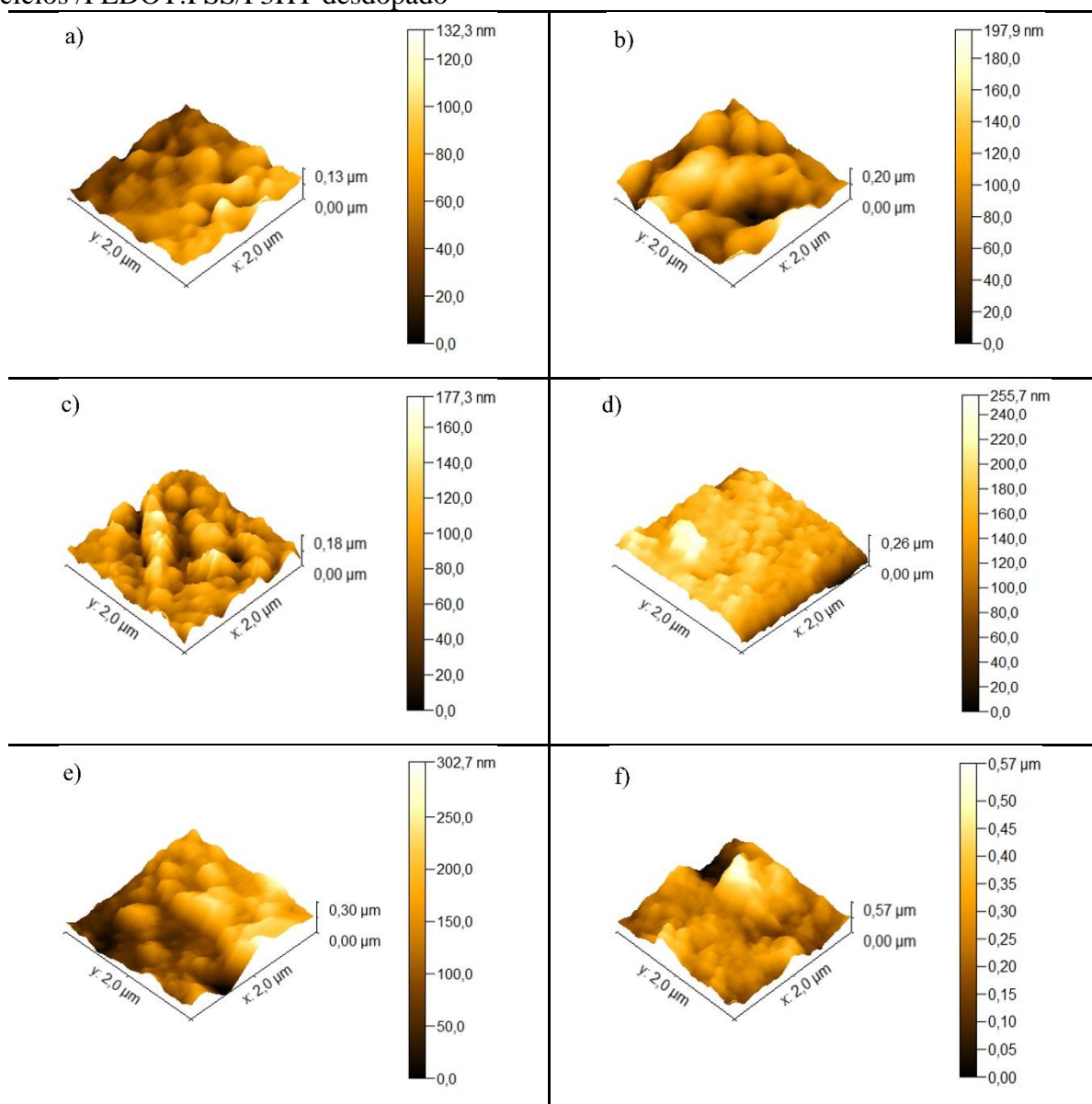
Comparando as áreas medias dos grãos, no caso da superfície do Au sem ativação ocorreu um aumento de 48,86 nm² com a deposição de PEDOT:PSS. Nas condições de ativação por 30 e 50 ciclos, esse aumento foi de 144,92 e 453,40 nm², respectivamente.

Desta forma, foi considerado baseado nesses resultados e nas imagens topográficas de AFM, para os sistemas preparados por ativação do eletrodo de Au, que ocorreu uma deposição organizada das camadas poliméricas, preferencialmente nos arredores dos grãos de Au, ocasionando principalmente o aumento verificado das áreas médias dos grãos.

As imagens topográficas de AFM obtidas anteriormente foram realizadas após a síntese direta do filme como preparado, em sua forma oxidada. Visando constatar possíveis mudanças nas propriedades fotoelétricas dos filmes, os mesmos foram submetidos à desdopagem, mergulhando os filmes em solução de NH₄OH concentrado, obtendo então os filmes dos sistemas reduzidos.

Na Figura 31 foram apresentadas as imagens topográficas de AFM 3D das diferentes superfícies de Au sem ativação e com os eletrodos ativados por 30 e 50 ciclos, modificadas pela deposição de P3HT e PEDOT:PSS/P3HT, para a formação das interfases Au/P3HT e Au/PEDOT:PSS/P3HT e posteriormente desdopadas (reduzidas).

Figura 31 - Imagens topográficas de AFM 3D para o eletrodo nas seguintes condições de ativação: a) Au sem ativação/P3HT desdopado; b) Au sem ativação/PEDOT:PSS/P3HT desdopado; c) Au ativado 30 ciclos /P3HT desdopado; d) Au ativado 30 ciclos /PEDOT:PSS/P3HT desdopado; e) Au ativado 50 ciclos/P3HT desdopado e e) Au ativado 50 ciclos /PEDOT:PSS/P3HT desdopado



Fonte: o próprio autor

Comparando os resultados de AFM obtidos entre as Figuras 30 e 31, foi observado que, de forma geral, ocorreram aumentos discretos de espessura após os filmes terem sido submetidos ao processo de desdopagem química. A organização observada para os sistemas estudados na forma oxidada foi recorrente aos sistemas após redução química.

Para a melhor descrição dos resultados, na Tabela 7 foram apresentadas medidas quantitativas, obtidas a partir do tratamento das imagens AFM, para os sistemas Au/P3HT e

Au/PEDOT:PSS/P3HT desdopados, comparando os sem ativação com os depositados sobre o eletrodo de Au após ativação da superfície por 30 e 50 ciclos.

Tabela 7 - Resultados obtidos a partir de medidas de AFM da morfologia das superfícies de Au sem e com as diferentes ativações do eletrodo realizadas por VC, modificados com a deposição de P3HT e PEDOT:PSS/P3HT e posteriormente desdopadas

Sistemas	Espessura (nm)	RMS Rugosidade (nm)	Tamanho médio grãos (nm)	Área média grãos (nm ²)
Au não ativado/P3HT desdopado	132,2	15,32 (\pm 4,82)	7,87	62,02
Au não ativado/PEDOT:PSS/P3HT desdopado	197,9	22,03 (\pm 6,44)	9,96	101,4
Au 30 ciclos/P3HT desdopado	177,3	18,70 (\pm 4,92)	8,20	68,42
Au 30 ciclos/PEDOT:PSS/P3HT desdopado	255,7	33,55 (\pm 10,82)	14,48	209,7
Au 50 ciclos/P3HT desdopado	302,7	32,80 (\pm 8,49)	20,15	410,8
Au 50 ciclos/PEDOT:PSS/P3HT desdopado	568	44,03 (\pm 16,70)	27,88	777,4

(RMS) Rugosidade: Raiz quadrática média da rugosidade

Fonte: o próprio autor

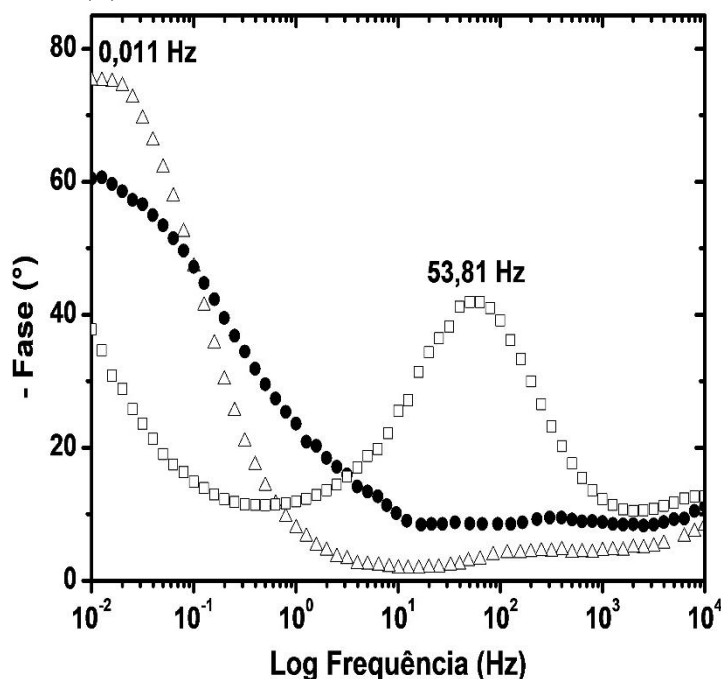
Na Tabela 7 pode ser verificado que para as diferentes condições de síntese, a desdopagem acarretou um aumento, de forma geral, na espessura dos sistemas. Para os sistemas nas condições de não ativação e ativação do eletrodo de Au por 30 ciclos a desdopagem química promoveu uma redução nos valores dos parâmetros de rugosidade (RMS), tamanho e área dos grãos. Para a condição de ativação do Au por 50 ciclos foi verificado o aumento dos parâmetros tamanho e área dos grãos e diminuição dos valores do parâmetro relativo à rugosidade (RMS).

Com base nas informações obtidas anteriormente e visando compreender como as diferentes condições de ativação do eletrodo de Au e o processo de desdopagem química influenciam nos processos de transferência de carga e estabilidade dos segmentos de interesse presentes nos sistemas investigados, foram realizadas medidas de EIE.

Inicialmente foram apresentados e discutidos os resultados obtidos para as interfaces Au/P3HT como preparadas para as condições sem ativação e com ativação de 30 e 50 ciclos. Para isso, foram obtidos os diagramas de bode-fase para determinação das fases presentes nesses sistemas em diferentes constantes de tempo (BENTO *et al.*, 2013; LILLIE; PAYNE; VADGAMA, 2001).

Na Figura 32 foram apresentados os diagramas de Bode-fase obtidos para o sistema Au/P3HT/LiClO₄-ACN em OCP, das interfaces como preparada para as condições sem ativação e com ativação de 30 e 50 ciclos por VC.

Figura 32 - Diagramas de Bode-fase em potencial de circuito aberto (OCP) para o sistema Au/P3HT/LiClO₄-ACN com ativação por voltametria cíclica: (Δ) Au sem ativação/P3HT; (\bullet) Au 30 ciclos/P3HT e (\square) Au 50 ciclos/P3HT



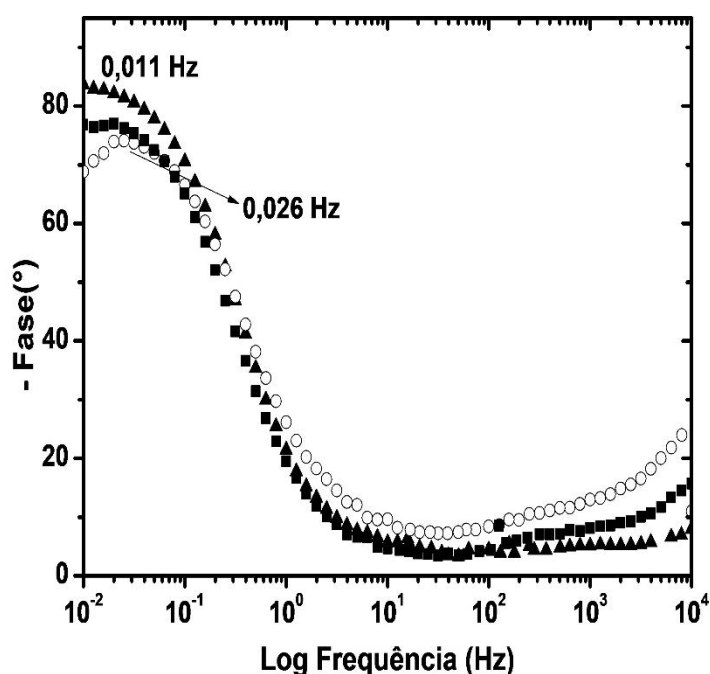
Fonte: o próprio autor

Os diagramas de Bode-fase do sistema Au/P3HT/LiClO₄-ACN obtidos logo após o preparo para os sistemas sem ativação e com ativação por 30 ciclos apresentaram apenas uma fase em 0,011 Hz, com intensidades de ângulo de fase de 75,5 e 60,6, respectivamente, referentes aos processos de transferência de carga polarônica (cátion radical) (LILLIE; PAYNE; VADGAMA, 2001). Embora tenha sido observada a fase referente à condução polarônica na mesma constante de tempo para os sistemas sem ativação e ativado por 30 ciclos, nota-se que o ângulo de fase sofre um decréscimo de intensidade com a ativação do eletrodo de Au. O diagrama do sistema com eletrodo de Au ativado por 50 ciclos apresentou duas fases distintas em 0,011 Hz e 53,8 Hz, com intensidades de ângulo de fase diferentes: 38,0 para a primeira fase e 42,2 para a segunda fase, referentes aos processos de transferência de carga polarônica (cátion radical) e bipolarônica (dicátion), nessa ordem. A ativação por 50 ciclos tornou o sistema Au/P3HT/LiClO₄-ACN menos estável, diminuindo a contribuição do segmento cátion radical, responsável pela melhor transferência de carga do sistema.

Desta forma, os resultados dos diagramas de Bode-fase, na Figura 32, indicaram que o processo de transferência de carga polarônico, relacionado à estabilização do cátion radical, foi desfavorecido com a ativação do eletrodo de Au para os sistema Au/P3HT/LiClO₄-ACN.

Na Figura 33 foram apresentados os diagramas de Bode-fase obtidos para os sistemas Au/PEDOT:PSS/P3HT/LiClO₄-ACN em OCP, das interfaces como preparada para as condições sem ativação e com ativação de 30 e 50 ciclos por VC.

Figura 33 - Diagramas de Bode-fase em potencial de circuito aberto (OCP) para os sistemas Au/PEDOT:PSS/P3HT/LiClO₄-ACN com ativação por voltametria cíclica: (▲) Au sem ativação/ PEDOT:PSS/P3HT; (○) Au 30 ciclos/ PEDOT:PSS/P3HT e (■) Au 50 ciclos/ PEDOT:PSS/P3HT



Fonte: o próprio autor

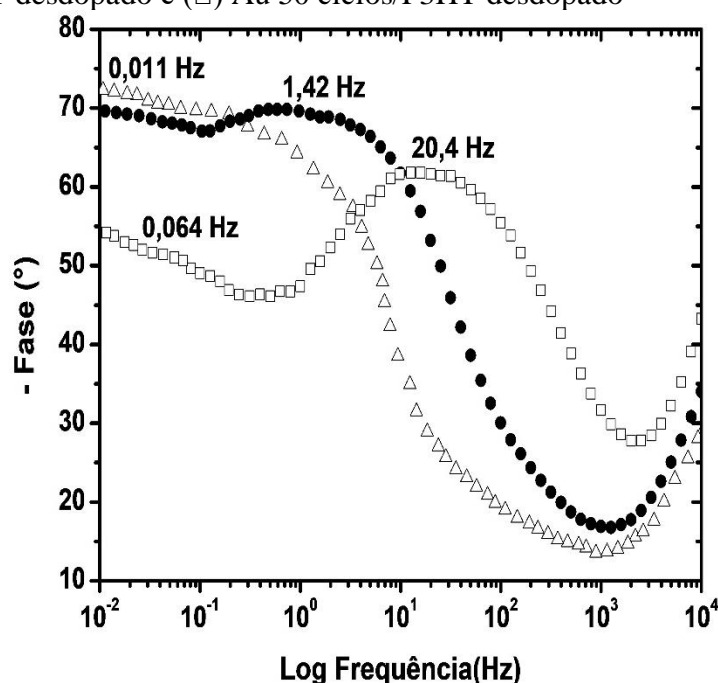
Os diagramas de Bode-fase do sistema Au/PEDOT:PSS/P3HT/LiClO₄-ACN obtidos logo após o preparo para os sistemas sem ativação e com ativação por 50 ciclos apresentaram apenas uma fase em 0,011 Hz, com intensidades de ângulo de fase de 83,6 e 77,4, respectivamente, referentes aos processos de transferência de carga polarônica (cátion radical) (LILLIE; PAYNE; VADGAMA, 2001). Para o sistema com eletrodo de Au ativado por 30 ciclos também foi observada apenas uma fase, centrada em 0,026 Hz, com intensidade de ângulo de fase de 74,5, referente ao processo de transferência de carga polarônica (cátion radical). Os resultados dos diagramas de Bode-fase indicaram que processo de transferência de carga polarônico, relacionado à estabilização do cátion radical, foi favorecido na interface Au/PEDOT:PSS/P3HT, independentemente da ativação do eletrodo de Au.

Comparando os resultados obtidos nas Figuras 32 e 33, podemos perceber que a interface P3HT com o uso do PEDOT:PSS nesse sistema favorece a estabilização do segmento

cátion radical do P3HT, pois para todas as condições foi verificado que houve um aumento no ângulo de fase, relativo a fase presente em menor frequência, referente ao processo de transferência de carga polarônica (cátion radical). A maior estabilização observada ocorreu para o sistema com o eletrodo de Au ativado por 50 ciclos, pois sem a presença do PEDOT:PSS havia apresentado duas fases distintas (cátion radical e dicátion) e após o seu uso apresentou apenas uma fase em baixa frequência. Esses resultados reforçam a potencialidade do uso da técnica EIE nos estudos de interfases, por meio dos diagramas de Bode-Fase.

Na Figura 34 foram apresentados os diagramas de Bode-fase obtidos para as interfases Au/P3HT/LiClO₄-ACN em OCP, após desdopagem química, nas condições sem ativação e com ativação de 30 e 50 ciclos, para determinação das fases presentes nesses sistemas em diferentes constantes de tempo (BENTO *et al.*, 2013; LILLIE; PAYNE; VADGAMA, 2001).

Figura 34 - Diagramas de Bode-fase em potencial de circuito aberto (OCP) para os sistemas Au/P3HT/LiClO₄-ACN, nas seguintes condições: (Δ) Au sem ativação/P3HT desdopado; (\bullet) Au 30 ciclos/P3HT desdopado e (\square) Au 50 ciclos/P3HT desdopado



Fonte: o próprio autor

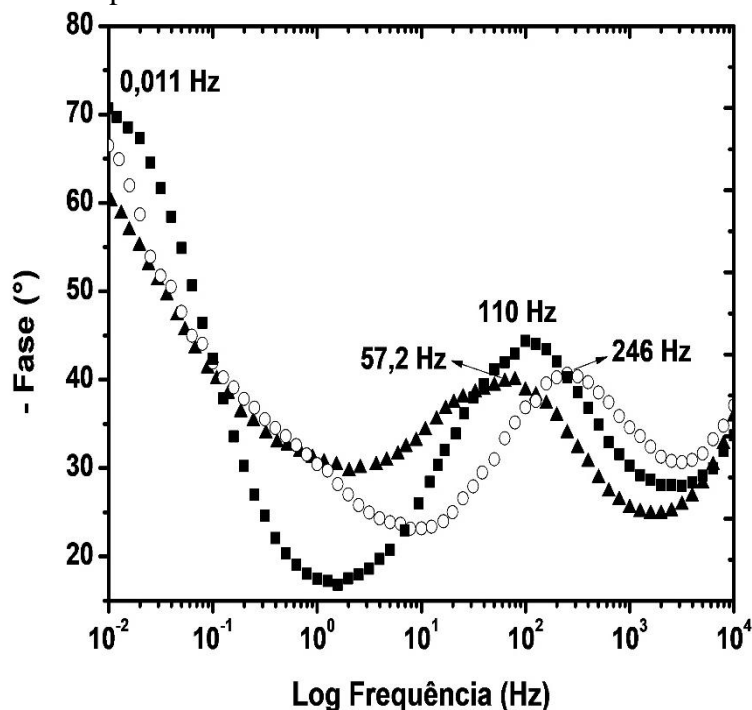
Os diagramas de Bode-fase das interfases Au/P3HT/LiClO₄-ACN para os sistemas obtidos após a síntese eletroquímica seguida por desdopagem química do P3HT, sobre o substrato sem ativação, apresentou uma fase alargada em 0,011 Hz, com intensidade de ângulo de fase de 72,3, referente aos processos de transferência de carga polarônico e bipolarônico (cátion radical e dicátion) (LILLIE; PAYNE; VADGAMA, 2001). Após a desdopagem dos

sistemas ativados por 30 e 50 ciclos, foram observadas 2 fases, sendo a primeira fase, em menor frequência relacionada a condução polarônica (0,011 Hz – 30 ciclos; 0,064 Hz – 50 ciclos) e a segunda fase, em maiores frequências (1,42 Hz – 30 ciclos; 20,40 Hz – 50 ciclos) relacionada a condução bipolarônica.

Embora tenha sido observada a fase referente à condução polarônica na mesma constante de tempo para os sistemas desdopados sem ativação e ativado por 30 ciclos, foi observado que o ângulo de fase sofreu um decréscimo de intensidade com a ativação do eletrodo de Au, demonstrando uma pequena desestabilização desses segmentos na matriz polimérica.

Na Figura 35 foram apresentados os diagramas de Bode-fase obtidos para a interface Au/PEDOT:PSS/P3HT/LiClO₄-ACN em OCP, após desdopagem química dos sistemas como preparados nas condições sem e com ativação.

Figura 35 - Diagramas de Bode-fase em potencial de circuito aberto (OCP) para os sistemas Au/P3HT/LiClO₄-ACN, nas seguintes condições: (▲) Au sem ativação/PEDOT:PSS/P3HT desdopado; (○) Au 30 ciclos/PEDOT:PSS/P3HT desdopado e (■) Au 50 ciclos/PEDOT:PSS/P3HT desdopado



Fonte: o próprio autor

Os diagramas de Bode-fase da interface Au/PEDOT:PSS/P3HT/LiClO₄-ACN obtidos após a desdopagem do P3HT sobre o substrato sem e com ativação por 30 e 50 ciclos, apresentaram duas fases distintas, a primeira fase, relativa aos processos de transferência de

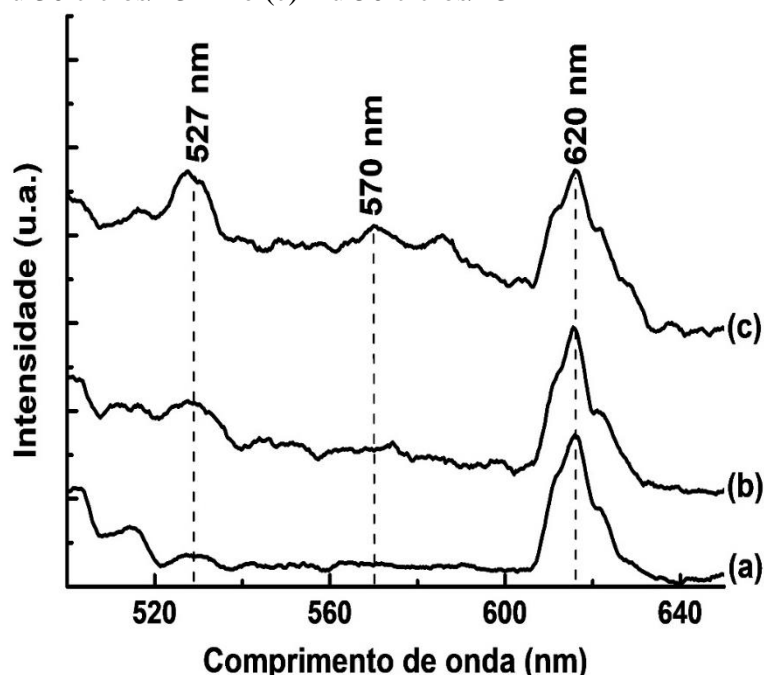
carga polarônica foi observada em frequência de 0,011 Hz para todos os sistemas, com intensidades de ângulo de fase variando entre 60 e 70, a segunda fase, referente à condução bipolarônica foi verificada em frequências distintas a cada sistema, sendo de 57,2 Hz para o sistema sobre substrato não ativado, 110 Hz para o Au ativado por 30 ciclos e 246 Hz para o Au ativado por 50 ciclos.

Comparando com os resultados obtidos nas formas dopada e desdopada, pode ser observado que, de forma geral, a desdopagem química favorece a transferência de carga bipolarônica. A utilização do PEDOT:PSS nas interfaces favorece a transferência de carga polarônica e estabiliza o sistema (Figuras 34 e 35), para todas as interfaces estudadas. Esses resultados reforçam a potencialidade do uso da técnica EIE nos estudos de interfaces, por meio dos diagramas de Bode-Fase.

Após a caracterização morfológica e elétrica das interfaces estudadas, foram realizadas medidas da fotoluminescência (PL), fotoluminescência resolvida no tempo e eficiência de fotoluminescência (PLQY), a fim de realizar a caracterização óptica dos sistemas. Desta forma, buscou-se verificar a potencialidade da incorporação de estruturas plasmônicas em dispositivos, que podem intensificar a emissão de radiação mesmo para filmes finos, geralmente empregados nesses sistemas.

Na Figura 36 são apresentados os espectros de PL para os filmes de Au/P3HT, para o eletrodo de Au não ativado e com ativação por 30 e 50.

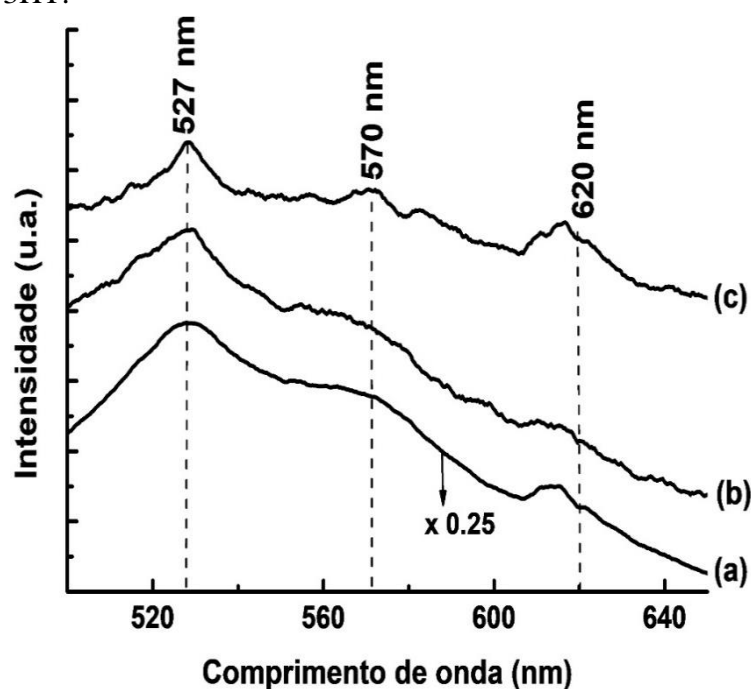
Figura 36 - Espectros de PL para os sistemas Au/P3HT, nas seguintes condições: (a) Au sem ativação/P3HT; (b) Au 30 ciclos/P3HT e (c) Au 50 ciclos/P3HT



Para os resultados dos espectros de PL para os sistemas Au não ativado/P3HT e Au 30 ciclos/P3HT (Figura 36a-b), foram verificadas emissões alargadas e pouco intensas, possivelmente formadas com as contribuições de três segmentos na matriz do P3HT: dicátion, de maior energia, em torno de 520 nm, a aromática, em torno de 570 nm e a cátion radical, de menor energia, que se estende de 610 nm até 800 nm (BENTO *et al.*, 2012). Com o registro dos espectros para o sistema Au 50 ciclos/P3HT (Figura 36c), os mesmos apresentaram um espectro de emissão mais intenso para as bandas relativas aos segmentos dicátion e aromáticos. Esses resultados podem indicar que o aumento causado na emissão foi dependente da quantidade dos ciclos de ativação a que o eletrodo de Au foi submetido, confirmando os resultados observados para os diagramas de Bode-fase nas análises de EIE (Figura 32). Como observado nos espectros de PL (Figura 36), com o aumento do número de ciclos de ativação, os filmes passam a apresentar uma emissão mais pronunciada em maiores energias, o que caracteriza a emissão dos segmentos dicátion e cátion radical.

Na Figura 37 são apresentados os espectros de PL para os filmes de Au/PEDOT:PSS/P3HT, para o eletrodo de Au não ativado e com ativação por 30 e 50.

Figura 37 - Espectros de PL para os sistemas Au/PEDOT:PSS/P3HT, nas seguintes condições: (a) Au sem ativação/PEDOT:PSS/P3HT; (b) Au 30 ciclos/PEDOT:PSS/P3HT e (c) Au 50 ciclos/PEDOT:PSS/P3HT.



Fonte: o próprio autor

Para os resultados dos espectros de PL dos sistemas com deposição prévia da camada do PEDOT:PSS sobre o substrato ativado, podemos destacar que ocorre o alargamento das bandas com aumento na intensidade de emissão em comparação aos sistemas que possuem o P3HT depositado diretamente sobre o eletrodo de Au e sobre esse substrato ativado.

Enquanto os filmes de P3HT apresentaram um aumento na emissão em função do aumento na rugosidade, os sistemas com as camadas de PEDOT:PSS seguem no sentido oposto, ou seja, apresentam menor emissão do que aquele depositado sobre o eletrodo não ativado.

Com base nos resultados obtidos anteriormente, foram realizadas as medidas de fotoluminescência resolvida no tempo, avaliando o tempo de decaimento de emissão dos sistemas de Au/P3HT e Au/PEDOT:PSS/P3HT para os sistemas dopados e desdopados quimicamente, nas condições de substrato de Au não ativado e com ativação por 30 e 50 ciclos. O estudo dos tempos de decaimento considera, além das estruturas e suas emissões, os mecanismos das emissões. Os resultados dos tempos de decaimento (τ) e de suas contribuições (%) são apresentados nas Tabelas 8 a 11. Na Tabela 8 são apresentados os tempos de decaimentos e as % de contribuição para os sistemas Au/P3HT, caracterizados logo após o preparo.

Considerando os resultados anteriores, pode ser observado inicialmente que o aumento na quantidade das cadeias de maior energia presente no material deve conduzir a uma diminuição nos tempos de emissão, tanto no caso das cadeias mais isoladas (τ_1) (mais lento), quanto para os aglomerados, onde a transferência de energia é facilitada (τ_2) (RENZI *et al.*, 2017).

Tabela 8 - Tempos de decaimento de emissão e % de contribuição dos decaimentos para os sistemas Au/P3HT

Detecção	Au não ativado/P3HT		Au 30 ciclos/P3HT		Au 50 ciclos/P3HT	
	τ_1 (ns) e (%)	τ_2 (ns) e (%)	τ_1 (ns) e (%)	τ_2 (ns) e (%)	τ_1 (ns) e (%)	τ_2 (ns) e (%)
527 nm	1.844 (49 %)	0.202 (51 %)	1.447 (48 %)	0.178 (52 %)	1.944 (19 %)	0.186 (81 %)
570 nm	1.144 (57 %)	0.210 (43 %)	1.319 (45 %)	0.172 (55 %)	2.024 (21 %)	0.202 (79 %)
620 nm	1.571 (47 %)	0.214 (53 %)	1.050 (58 %)	0.174 (42 %)	1.352 (75 %)	0.235 (25 %)

Fonte: o próprio autor

Dos resultados obtidos para os sistemas Au não ativado/P3HT, Au 30 ciclos/P3HT e Au 50 ciclos/P3HT, considerando as emissões relativas aos segmentos dicátion em 527 nm, foi

verificada uma diminuição nas contribuições dos decaimentos relativos ao tempo mais lento (τ_1), de 49%, 48% e 19%, respectivamente.

Para esses sistemas e consideradas as emissões relativas aos segmentos aromáticos em 570 nm, os tempos de decaimento (τ_1) aumentam (570 nm: 1,144, 1,319 e 2,024 ns). Além disso, foi verificada uma diminuição nas contribuições destes decaimentos, de 57%, 45% e 21%, respectivamente.

Comparando os resultados das contribuições relativas aos decaimentos lentos (τ_1) e rápidos (τ_2) dos segmentos dicátion e aromáticos, podemos verificar uma diminuição nas contribuições de τ_1 , o que se justifica pelo aumento da quantidade destes segmentos nos sistemas com o aumento do número de ciclos de ativação no eletrodo de Au.

Para os resultados obtidos, avaliando as emissões relativas aos segmentos cátion radical, em 620 nm, foi verificado um aumento nas contribuições dos tempos mais lentos de decaimento (τ_1) para os sistemas Au não ativado/P3HT, Au 30 ciclos e Au 50 ciclos de 47%, 58% e 75%, respectivamente. Para os decaimentos lentos (τ_1) e rápidos (τ_2) dos segmentos cátion radical, foi possível verificar um aumento nas contribuições de τ_1 , o que pode ser explicado pela diminuição da quantidade destes segmentos no sistema conforme ocorre o aumento do número de ciclos de ativação no eletrodo de Au. Esta menor quantidade de cadeias leva a um maior confinamento das mesmas, dificultando a emissão e aumentando a contribuição dos decaimentos mais longos (RENZI *et al.*, 2017, FERNANDES *et al.*, 2018).

Como há formação de sistemas mais espessos, pode ocorrer maior facilidade de transferência de carga entre os segmentos. Quando os segmentos cátion radical estão em menor quantidade, ocorre um aumento na transferência de carga para os segmentos dicátion e aromáticos, o qual pode ser compreendido ao observarmos as contribuições dos decaimentos dos segmentos dicátion (527 nm) e aromático (570 nm). Os filmes depositados sobre Au não ativado e com ativação por 30 ciclos apresentam decaimentos, τ_1 e τ_2 , com contribuições próximas a 50 %. Para os sistemas sobre Au ativado por 50 ciclos, foi observado um aumento considerável para as contribuições dos decaimentos mais curtos (τ_2), próximos a 80 %, condizente com o aumento na quantidade dos demais segmentos presentes na matriz polimérica do P3HT.

Na Tabela 9 foram apresentados os tempos de decaimentos e as % de contribuição para os sistemas Au/PEDOT:PSS/P3HT, caracterizados logo após o preparo.

Tabela 9 - Tempos de decaimento de emissão e % de contribuição dos decaimentos para o filme de Au/PEDOT:PSS/P3HT

Detecção	Au não ativado/ PEDOT:PSS/P3HT		Au 30 ciclos/ PEDOT:PSS/P3HT		Au 50 ciclos/ PEDOT:PSS/P3HT	
	τ_1 (ns) e (%)	τ_2 (ns) e (%)	τ_1 (ns) e (%)	τ_2 (ns) e (%)	τ_1 (ns) e (%)	τ_2 (ns) e (%)
527 nm	1.435 (24 %)	0.190 (76 %)	2.513 (61 %)	0.226 (39 %)	1.026 (26 %)	0.149 (74 %)
570 nm	1.099 (28 %)	0.190 (72 %)	1.804 (46 %)	0.214 (54 %)	0.932 (31 %)	0.150 (69 %)
620 nm	1.197 (30 %)	0.226 (70 %)	1.387 (34 %)	0.229 (66 %)	0.999 (59 %)	0.179 (41 %)

Fonte: o próprio autor

Com base nos resultados apresentados na Tabela 9, para os sistemas Au não ativado/PEDOT:PSS/P3HT e Au 50 ciclos/PEDOT:PSS/P3HT, considerando as emissões relativas aos segmentos dicátion em 527 nm e aromáticos em 570 nm, foi observada diminuição dos tempos de decaimentos mais lentos (τ_1) com o aumento do número dos ciclos de ativação do Au (527 nm: 1,435 para 1,026 ns; 570 nm: 1,099 para 0,932 ns), com discreto aumento na % de contribuição dos mesmos (527 nm: 24 para 26%; 570 nm: 28 para 31%). Essa diminuição pode ser justificada pela diminuição da contribuição desses segmentos com o aumento do número de ciclos de ativação do Au.

Para o sistema Au 30 ciclos/PEDOT:PSS/P3HT, foram observados os maiores valores para os tempos de decaimentos mais lentos (τ_1), para os diferentes segmentos analisados (527 nm: 2,513 ns; 570: 1,804 ns e 620 nm: 1,387 ns), com contribuições entre 34 e 61%. Para os tempos mais rápidos (τ_2), a maior contribuição foi verificada para o segmento cátion radical (620 nm: 66%). Estes resultados evidenciam a estabilidade do sistema preparado sobre o eletrodo ativado por 30 ciclos, com a utilização da camada de PEDOT:PSS, para o sistema oxidado (como preparado).

Em relação aos sistemas Au/P3HT e Au/PEDOT:PSS/P3HT após desdopagem química, os resultados de fotoluminescência com resolução temporal são apresentados nas Tabelas 10 e 11, com dados de decaimentos de emissão e % de contribuição dos decaimentos.

Tabela 10 - Tempos de decaimento de emissão e % de contribuição dos decaimentos para o filme de Au/P3HT desdopados

Detecção	Au não ativado/ P3HT desdopado		Au 30 ciclos/P3HT desdopado		Au 50 ciclos/P3HT desdopado	
	τ_1 (ns) e (%)	τ_2 (ns) e (%)	τ_1 (ns) e (%)	τ_2 (ns) e (%)	τ_1 (ns) e (%)	τ_2 (ns) e (%)
527 nm	1.848 (7 %)	0.143 (93 %)	1.636 (9 %)	0.140 (91 %)	1.251 (7 %)	0.137 (93 %)
570 nm	1.735 (14 %)	0.150 (86 %)	1.506 (18 %)	0.152 (82 %)	1.118 (10 %)	0.140 (90 %)
620 nm	1.160 (21 %)	0.163 (79 %)	1.019 (22 %)	0.150 (78 %)	0.837 (20 %)	0.141 (80 %)

Fonte: o próprio autor

Tabela 11 - Tempos de decaimento de emissão e % de contribuição dos decaimentos para o filme de Au/PEDOT:PSS/P3HT desdopado

Detecção	Au não ativado/ PEDOT:PSS/ P3HT desdopado		Au 30 ciclos/ PEDOT:PSS /P3HT desdopado		Au 50 ciclos/ PEDOT:PSS /P3HT desdopado	
	τ_1 (ns) e (%)	τ_2 (ns) e (%)	τ_1 (ns) e (%)	τ_2 (ns) e (%)	τ_1 (ns) e (%)	τ_2 (ns) e (%)
527 nm	1.848 (17 %)	0.143 (83 %)	1.636 (23 %)	0.170 (77 %)	0.971 (21 %)	0.157 (79 %)
570 nm	1.735 (14 %)	0.150 (86 %)	1.506 (18 %)	0.152 (82 %)	1.118 (10 %)	0.140 (90 %)
620 nm	1.160 (21 %)	0.163 (79 %)	1.019 (22 %)	0.150 (78 %)	0.837 (20 %)	0.141 (80 %)

Fonte: o próprio autor

De forma geral, para os resultados após desdopagem química, pode ser observado que para todos os sistemas estudados há a diminuição dos tempos de decaimento de emissão mais lentos (τ_1), como reportado por Fernandes *et. Al.* (2018). O processo de desdopagem química afeta diretamente na formação de cadeias mais longas, o que justifica a contribuição predominante de tempos de decaimento mais curtos, evidenciando uma maior transferência de carga entre as cadeias.

A Tabela 12 apresenta os resultados dos valores de eficiência de fotoluminescência (PLQY) para os sistemas Au/P3HT e Au/PEDOT:PSS/P3HT, produzidos sobre substratos de Au não ativados e com ativação por 30 e 50 ciclos. Foram analisados filmes de P3HT como preparados (oxidados) e após desdopagem química (reduzidos).

Tabela 12 - Valores de Eficiência de fotoluminescência

Sistema	PLQY (%) - Oxidada	PLQY (%) - Reduzida
Au não ativado/P3HT	0,2	1,1
Au 30 ciclos/P3HT	1,0	1,7
Au 50 ciclos/P3HT	0,4	0,9
Au não ativado/PEDOT:PSS/P3HT	1,8	2,6
Au 30 ciclos/PEDOT:PSS/P3HT	2,4	8,7
Au 50 ciclos/PEDOT:PSS/P3HT	1,7	3,7

Fonte: o próprio autor

Os resultados obtidos apresentados na Tabela 12, indicam que a deposição prévia da camada de PEDOT: PSS antes do filme de P3HT e a redução dos filmes oxidados proporcionaram um aumento no valor de eficiência de fotoluminescência. Outra observação é que os filmes que foram ativados por 30 ciclos de VC obtiveram os maiores valores de PLQY.

O sinal de PLQY relativamente fraco obtido para o filme de P3HT como preparado e depositado sobre eletrodo de Au não ativado indica que os filmes preparados eletroquimicamente possuem uma alta concentração de dopantes. Segundo Abdou, as moléculas de LiClO_4 ligam-se às cadeias quinônicas, relativas ao dicátion, formando complexos de transferência de carga (CTC). Esses complexos são centros supressores de luz, e são os responsáveis pela diminuição dos valores da PL do filme oxidado (como preparado). Com o processo de redução química, há a extração de moléculas dopantes (LiClO_4) diminuindo a quantidade de segmentos dicátion e cátion radical e aumentando a quantidade de segmentos aromáticos na estrutura polimérica, com conseqüente diminuição de CTCs ao longo das cadeias quinônicas, levando à intensificação da PL (ABDOU, 1993).

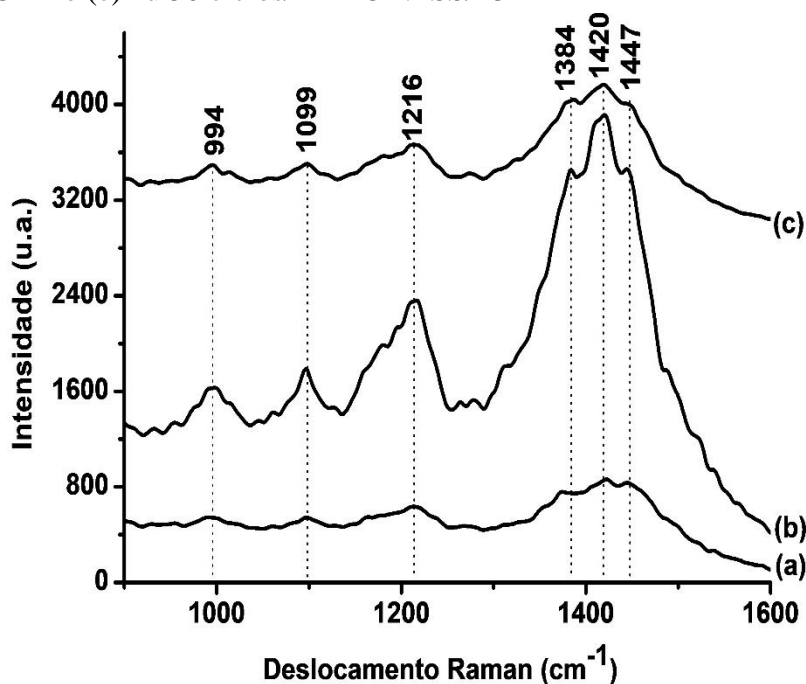
Segundo Fernandes (2018), a redução química faz a fotoluminescência da amostra sofrer um deslocamento para o vermelho, o qual, está relacionado ao aumento do comprimento de conjugação das cadeias poliméricas. Este comportamento pode ser observado também como resultado do aumento das interações entre as cadeias, levando a maiores transferências de energia, e conseqüentemente, à emissão através de cadeias mais longas, de menor energia. A redução química leva a um aumento do comprimento de conjugação médio das cadeias poliméricas, bem como facilita a interação entre as mesmas. No entanto, como a emissão das cadeias aromáticas se dá em menores energias, deve estar ocorrendo processos de transferência de carga dos segmentos conjugados quinônicos (dicátion) para os segmentos conjugados aromáticos (FERNANDES *et al*, 2018).

Foram obtidos os espectros Raman para os sistemas, considerando os resultados obtidos por AFM, EIE e PLQY, nos quais foram verificadas diferentes rugosidade (RMS) e

transferências de carga com alta estabilidade, visando a possibilidade do uso dessas condições de ativação do eletrodo de Au como substrato adequado para utilização no Raman com efeito SERS.

Na Figura 38 foram apresentados os espectros Raman (785 nm) dos sistemas Au/PEDOT:PSS/P3HT com ativação por voltametria cíclica, nas condições estabelecidas a partir dos resultados de AFM (Au não ativado e com ativação por 30 e 50 ciclos).

Figura 38 - Espectros Raman (785 nm) dos sistemas Au/PEDOT:PSS/P3HT com ativação por voltametria cíclica: (a) Au sem ativação/ PEDOT:PSS/P3HT; (b) Au 30 ciclos/ PEDOT:PSS/P3HT e (c) Au 50 ciclos/ PEDOT:PSS/P3HT



Fonte: o próprio autor

A Figura 38 apresenta as frequências obtidas no espectro Raman do filme de P3HT, observadas em 994, 1099, 1216, 1384 e 1447 cm^{-1} . Elas podem ser atribuídas ao estiramento ($\text{C}_{\beta}\text{-C}_{\text{alquil}}$); deformação angular ($\text{C}_{\beta}\text{-H}$); estiramento ($\text{C}_{\alpha}\text{-C}_{\alpha'}$) e deformação angular ($\text{C}_{\beta}\text{-H}$); deformação angular ($\text{C}_{\beta}\text{-C}_{\beta'}$) + ($\text{C}_{\beta}\text{-H}$); e estiramentos ($\text{C}_{\alpha}=\text{C}_{\beta}$), respectivamente, do anel tiofênico (BAIBARAC, *et al.*, 1998; MAIA *et al.*, 2013; IZUHURA; SWAGER, 2011). A banda observada em 1420 cm^{-1} foi atribuída aos estiramentos ($\text{C}_{\alpha}=\text{C}_{\beta}$) do anel do PEDOT:PSS.

Assim, como pode ser observado na Figura 38b, com a ativação do eletrodo de Au por 30 ciclos houve uma intensificação do sinal Raman quando comparado ao eletrodo sem ativação. Foi verificada a intensificação e deslocamento de todas as bandas na condição de

ativação por 30 ciclos, indicando que ocorre um significativo aumento do campo eletromagnético por ressonância dos plasmons de superfície.

6 CONCLUSÕES

O comportamento observado para o P3MT no sistema ITO/PEDOT:PSS/P3MT em função do tempo, com a presença da banda em 1479 cm^{-1} no espectro Raman *ex situ*, demonstrou que ocorreu uma maior estabilização em condições ambiente da espécie cátion radical do P3MT quando comparado a estabilidade desse no sistema ITO/P3MT.

Foi verificado que o filme de PEDOT apresentou boa eletroatividade, mudando de forma, com o potencial aplicado sobre o eletrodo de platina, apresentando as espécies cátion radical e dicátion em faixas de potencial distintos. Esse comportamento observado na espectroscopia Raman *in situ* e complementado pelos dados obtidos de EIE, verificou quais as bandas características dos dois segmentos formados na matriz do PEDOT.

No estudo da interfase ITO/P3HT em função da variação da potência do laser, aplicado durante a obtenção dos espectros Raman, foi verificado que a intensidade da potência do laser provocou alterações estruturais na interfase, modificando o equilíbrio existente entre os segmentos cátion radical e dicátion do anel tiofênico do P3HT. Assim, pode ser observado que a intensidade da potência do laser pode provocar alterações estruturais em alguns materiais utilizados, devendo a técnica Raman ser utilizada com critério, quando única ferramenta para caracterização estrutural.

Para os resultados das medidas de EIE para as interfaces ITO/P3HT e ITO/PEDOT:PSS/P3HT, pode ser observado que o uso do PEDOT:PSS favoreceu a estabilização do segmento cátion radical do P3HT e que este permaneceu estável nessa interfase (240 h). Com base nos resultados obtidos de EIE no monitoramento dos processos de transferência de carga podemos destacar a potencialidade para uso dessa como técnica principal para esse tipo de caracterização e não apenas como técnica complementar.

Com base na discussão dos resultados obtidos para as interfaces Au/P3HT e Au/PEDOT:PSS/P3HT, podemos observar que as variações quanto ao número dos ciclos de ativação, realizados por VC, causaram rugosidades superficiais distintas no eletrodo de Au. As diferenças observadas na morfologia dos sistemas se estendem para as características elétricas e ópticas.

A análise dos dados de EIE, obtidos para as interfaces Au/P3HT e Au/PEDOT:PSS/P3HT, indicaram que o uso do PEDOT:PSS, mais uma vez, favoreceu a estabilização dos segmentos cátion radical na matriz polimérica do P3HT. Pode ser observado que, de forma geral, independente do substrato utilizado nesse estudo, o PEDOT:PSS favoreceu a estabilização do segmento cátion radical presente na matriz polimérica do P3AT.

As medidas de PL, a partir das técnicas utilizadas, auxiliaram verificar a estabilidade das espécies presentes nos sistemas, de acordo com as condições utilizadas no preparo das interfases, influenciando diretamente o tempo de decaimento dos segmentos portadores de carga nos sistemas, evidenciando a necessidade do uso de análises que possam ser capazes de monitorar a eficiência óptica.

REFERÊNCIAS

ABDOU, M. S. A.; HOLDCROFT, S. Mechanisms of photodegradation of poly(3-alkylthiophenes) in solution. **Macromolecules**, v. 26, n. 11, p. 2954–2962, 1993.

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.

ATES, M.; KARAZEHIR, T.; ARICAN, F.; EREN, N. Comparison of electrolyte effects for poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(3-octylthiophene) by electrochemical impedance spectroscopy and polymerization parameters with morphological analyses on coated films. **J. Coat. Technol. Res.** v. 10, n. 3, p. 317-330, 2013.

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.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2. Ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2000. 850 p.

BATISTA, A. D.; RENZI, W.; FERNANDES, R. V.; LAURETO, E.; DUARTE, J.L.; DE SANTANA, H.. Effects of Au/PEDOT:PSS/P3HT Interfase Morphology on the Electrical and Optical Properties of Poly(3-Hexylthiophene). **J. Electron. Mater.**, v. 48, p. 6008-6017, 2019.

BATISTA, A. D.; RENZI, W.; DUARTE, J.L.; DE SANTANA, H.. Structural Stability and Optical Studies of Poly(3-hexylthiophene) in an ITO/PEDOT:PSS/P3HT interfase. **J. Electron. Mater.**, v. 47, n. 11, p. 6403-6410, 2018.

BATISTA, A. D.; BENTO, D. C.; DE SANTANA, H.. Structural stability of poly(3-methylthiophene) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in the ITO/PEDOT:PSS/P3MT system. **J Mater Sci: Mater Electron.**, v. 28, p. 1514-1521, 2016.

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.

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. **Synth. Met.**, v. 162, 2433-2442, 2012.

BENTO, D. C.; MAIA E. C. R.; RODRIGUES, P. R. P.; LOUARN, G.; DE SANTANA, H. Poly(3-alkylthiophenes) and polydiphenylamine copolymers: a comparative study using electrochemical impedance spectroscopy. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, v. 24, p. 4732-4738, 2013.

BENTO, D.C.; MAIA, E.C.R.; FERNANDES, R.V.; LAURETO, E.; LOUARN, G.; DE SANTANA, H. The influence of different electrolytes on the electrical and optical properties of polymer films electrochemically synthesized from 3-alkylthiophenes. **J. Mater. Sci. Mater. Electron.**, v. 25, p. 1703-1715, 2014.

a) BENTO, D.C.; DA SILVA, E.A.; OLIVATI, C.A.; LOUARN, G.; DE SANTANA, H. Characterization of the interaction between P3ATs with PCBM on ITO using in situ Raman spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, v. 26, p. 7844-7852, 2015.

b) BENTO, D.C.; MAIA, E.C.R.; CERVANTES, T.N.M.; OLIVATI, C.A.; 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. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, v. 26, p. 149-161, 2015.

BENTO, D.C.; LOUARN, G.; DE SANTANA, H. Structural stability and improved properties of poly(3-alkylthiophenes) synthesized in an acid medium. **J. Mater. Sci. Mater. Electron.**, v. 27, p. 5371-5382, 2016.

BENTO, D.C., **Correlação entre estrutura e propriedades dos homo e copolímeros dos poli(3-alkiltiofenos) para aplicação em dispositivos orgânicos**. 2017. 118 p. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química – Associação ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

BIANCHI, R. M. **Estudo das propriedades elétricas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos**. 2002, 159 p. Tese (Doutorado em Ciências de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

BRÉDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, n. 10, p. 309-315, 1985.

CARACH, C.; GORDON, M. J. Optical Measures of Thermally Induced Chain Ordering and Oxidative Damage in Polythiophene Films. **J. Phys. Chem. B** v.117, p.1950–1957, 2013.

CERVANTES, Thiago Nogueira Marques. **Caracterização vibracional de copolímeros semicondutores**. 2016. 147 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

CERVANTES, T.N.M.; BENTO, D.C.; MAIA, E.C.R.; FERNANDES, 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. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, v.25, p. 1703-1715, 2014.

CERVANTES, T.N.M.; BENTO, D.C.; MAIA, E.C.R.; ZAIA, D.A.M.; LAURETO, E.; SILVA, M.A.T.; MOORE, G.J.; DE SANTANA, H. In situ and ex situ spectroscopic study of poly(3-hexylthiophene) electrochemically synthesized. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, v.23, n.10, p. 1916-1921, 2012.

CHICHESTER, B. L. **Procedures in Scanning Probe Microscopies**. John Wiley & Sons, Inc.: England, 1998.

DA COSTA, L.F.A.; AGOSTINHO, S. M.L. Electrochemical behavior of copper in deaerated 1,0 M HCl solutions in the absence and presence of Fe(III) and benzotriazole (BTAH). **J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochemistry**. v. 296, p. 51-56, 1990.

DA SILVA, D. C. **Síntese eletroquímica de filmes finos de polímeros e derivados para aplicação em dispositivos fotovoltaicos**. 2012. 106 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

DA SILVA, D. K. **Comportamento eletroquímico das interfaces Cobre-H₂SO₄ na ausência e presença de triazóis, surfactantes e misturas compostas triazólico-surfactante**. 2006. 140 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

DE FARIA, D. L. A.; SANTOS, L. G. C.; GONCALVES, N. S. A demonstration on inelastic light scattering: The Raman experiment revisited. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 319-323, 1997.

DE LIMA, J.H.C.; VALEZI, D.F.; BATISTA, A.D.; BENTO, D.C.; DE SANTANA, H. Structural stability of poly(3-methylthiophene) and polydiphenylamine blend as an interface applied to hole injector. **J Mater Sci: Mater Electron.**, v. 29, p. 6511-6518, 2018.

DE MELLO, J. C.; WITTMANN, F.; FRIEND, R. H.. An Improved Experimental Determination of External Photoluminescence Quantum Efficiency. **Advanced Materials**, v. 9, n. 3, p. 230-232, 1997.

DE OLIVEIRA, R.; PISSETI, F. L.; LUCHO, A. M. S. Eletrodos de fto modificados por eletrodeposição direta de ouro: produção, caracterização e aplicação como sensor eletroquímico. **Quim. Nova**, v. 39, n. 2, p. 146-155, 2016.

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.; TEMPERINI M.L.A.; RUBIM, J. C. In situ resonance Raman and reflectance spectroscopic study of the electrochemical oxidation of diphenylamine. **J. Electroanal. Chem.**, v. 356, p. 145-155, 1993.

DE SANTANA, H.; MAIA, E.C.R.; BENTO, D.C.; CERVANTES, T.N.M.; MOORE, G.J. J. Spectroscopic study of poly(3-alkylthiophenes) electrochemically synthesized in different conditions. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, v.24, p. 3352-3358, 2013.

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

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. **Synth. Met.** v. 161, p. 340-347, 2011.

DOS REIS, G. A. **Análise das propriedades óticas do poli(3-metiltofeno) (P3MT) sintetizado eletroquimicamente**. 2009. 150 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

E SILVA, G. M. Electric-Field Effects on the Competition between Polarons and Bipolarons in Conjugated Polymers. **Phys. Rev. B**. v. 61, p. 10777–10781, 2000.

FERNANDES, R. V.; FRANCHELLO, F.; BENTO, D. C.; RENZI, W.; DUARTE · J. L.; DE SANTANA, H.; LAURETO, E. Photoinduced dedoping in electrochemically synthesized P3HT films. **Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.**, v. 124, p. 447-453, 2018.

FERREIRA, A. A. P.; YAMANAKA, H. Microscopia de força atômica aplicada em imunoenaios. **Quím. Nova.**, v.29, n. 1, p. 137-142 ,2006.

FERREIRA, L. L. **Estudo espectroeletróquímico de politiofenos substituídos para aplicação em dispositivos eletrocromáticos.** 2015. 92 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

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.

GAO P.; WEAVER, M. J. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy as a Probe of Adsorbate-Surface Bonding: Benzene and Monosubstituted Benzenes Adsorbed at Gold Electrodes. **J. Phys. Chem.** v. 89, p. 5040-5046, 1985.

GAO, J.; ROEHLING, J. D.; LI, Y.; GUO, H.; MOULÉ, A. J.; GREY, J. K. The effect of 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane charge transfer dopants on the conformation and aggregation of poly(3-hexylthiophene). **J. Mater. Chem. C**, v. 1, p. 5638–5646, 2013.

GARREAU, S.; LOUARN, G.; BUISSON, J.P.; FROYER, G.; LEFRANT, S. In Situ Spectroelectrochemical Raman Studies of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDT). **Macromolecules**, v. 32, p. 6807-6812, 1999.

GIROTO, E. M.; PAOLI, M. A. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. *Química Nova*, v. 22, n. 3, p. 358-368, 1999.

GOMES, W. P.; VANMAEKELBERGH, D. Impedance spectroscopy at semiconductor electrodes: review and recent developments. **Electrochimica acta**, v. 41, n. 7-8, p. 967-973, 1996.

GONÇALVES, V. C. **Síntese e caracterização de derivados do politiofeno para utilização em sensores.** 2010, 162 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

HEEGER, A. J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 40, 2001.

HOWLAND, R.; BENATAR, L.; **A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy.** Park Scientific Instruments (1996)

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.

KIRCHMEYER, S; REUTER, K. Scientific Importance, Properties and Growing Applications of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **J. Mater. Chem.** v. 15, p. 2077-2088, 2005.

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.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 2. Ed. New York: Springer, 2006, 362 p.

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.

LEFRANT, S.; BALTOG, I.; DE LA CHAPELLE, M.L.; BAIBARAC, M.; LOUARN, G.; JOURNET, C.; BERNIER, P. Structural properties of some conducting polymers and carbon nanotubes investigated by SERS spectroscopy. **Synth. Met.**, v. 100, p. 13-27, 1999.

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

LIMA, M. P.; E SILVA, G. M. Polaron Stability Under Collision with Different Defects in Conjugated Polymers. **Int. J. Quantum Chem.** v. 106, p. 2603-2608, 2006.

LINIC S.; CHRISTOPHER P.; INGRAM D. B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. **Nat. Mater.** v. 10, p. 911-921, 2011.

LOUARN, G; MEVELLEC, J. Y.; BUISSON, J. P.; LEFRANT, S. Experimental and theoretical study of vibrational properties of Polythiophene, Polymethylthiophene and Polyoctylthiophene. **J. Chem. Phys.**, v. 89, p. 987-995, 1992.

LOUARN, G; MEVELLEC-Y, J.; BUISSON, J. P.; LEFRANT, S. Comparison of the vibrational properties of polythiophene and polyalkylthiophenes. **Synth. Met.**, v. 55, p. 587-592, 1993.

MACDIARMID, A. G. "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel lecture) Copyright((c)) The Nobel Foundation 2001. We thank the Nobel Foundation, tockholm, for permission to print this lecture. **Angew. Chem. Int. Ed.** v. 40, p. 2581-2590, 2001.

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.

MAIA, E. C. R.; BENTO, D. C.; LAURETO, E.; ZAIA, D. A. M.; THERÉZIO, E. M.; MOORE, G. J.; DE SANTANA, H. Spectroscopic analysis of the structure and stability of two electrochemically synthesized poly(3-alkylthiophene)s. **J Serbian. Chem. Soc.**, v. 78, n. 4, p. 507-521, 2013.

MAIA, D. J.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J.; NEVES, S. D. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, 2000.

MARUMOTO, K.; TAKEUCHI, N.; OZAK, T.; KURODA, S. ESR Studies of Photogenerated Polarons in Regioregular Poly(3-alkylthiophene)-fullerene composite. **Synth. Met.** v. 129, p. 239-247, 2002.

MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; CONSOLIN FILHO, N.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 2: Aplicações em Sensores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos** (UFCG). v. 7.3, p. 144-158, 2012.

MICARONI, L.; NART, F. C.; HUMMELGEN, I. A. Considerations about the electrochemical estimation of the ionization potential of conducting polymers. **J. Solid State Electrochem.**, v. 7, p. 55 - 59, 2002.

MILLEN, R. P.; DE FARIA, D. L. A.; TEMPERINI, M. L. A. Modelos para dispersão raman em polímeros conjugados. **Quim. Nova**, v. 28, n. 2, 289-295, 2005.

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-phenylene) and its application in electroluminescent devices. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.** v.21, p. 1235-1239, 2010.

NODARI, F. M. **Propriedades opto-elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em bicamadas**. 2005. 95 p. Tese (Mestrado em Engenharia) - Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

NUNZIANTE, P.; PISTOIA, G. Factors affecting the growth of thick polyaniline films by the cyclic voltammetry technique. **Electrochimica acta**, v. 34, n. 2, p. 223-228, 1989.

OHMORI, Y. *et al.* Visible-Light electroluminescent diodes utilizing poly(3-alkylthiophene). **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 30, p. 1938-1940, 1991.

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

OSTERBACKA, R.; WOHLGENNANT, M.; SHKUNOV, M.; CHINN, D.; VARDENY, Z. V. Excitons, polarons, and laser action in poly(p-phenylene vinylene) films. Excitons, polarons, and laser action in poly (p-phenylene vinylene) films. **The 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.

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

POSUDIEVSKY, O. Y.; KONOSHCHUK, N.V.; SHKAVRO, A.G.; KOSHECHKO, V.G.; POKHODENKO, V.D. Structure and Electronic Properties of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrene sulfonate) prepared under Ultrasonic Irradiation. **Synthetic Metals**. v. 195, p. 335-339, 2014.

RENZI, W.; FRANCELLO, F.; CORDEIRO, N.J.A.; PELEGATI, V.B.; CÉSAR C.L.; LAURETO, E.; DUARTE, J.L. Analysis and control of energy transfer processes and luminescence across the visible spectrum in PFO: P3OT blends. **J. Mater. Sci. Mater. Electron.** v. 28, p. 17750-17760, 2017.

RIOS, E. C. **Dispositivo eletrocromico baseado no poli(3-metil tiofeno)**. 2007. 92 p. Dissertação (Mestrado EM Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

RODRIGUES, A. G.; GALZERANI J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. v. 34, n. 4, 4309 - 4309-9, 2012.

SAKAMOTO, S.; OKUMURA, M.; ZHAO, Z.; FURUKAWA Y. Raman spectral changes of PEDOT–PSS in polymer light-emitting diodes upon operation. **Chem. Phys. Lett**, v. 412, p. 395-398, 2005.

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

SALANECK, W.R.; LUNDSTRÖM, I.; RÅNBY, B.G. **Conjugated polymers and related materials: the interconnection of chemical and electronic structure: proceedings of the Eighty-first Nobel Symposium**. Vol. 81. 1993: Oxford University Press, USA.

SALVATIERRA, R. V. **Filmes finos de polímeros conjugados e nanoestruturas de carbono obtidos em interfaces líquido-líquido: síntese, caracterização e aplicação em dispositivos fotovoltaicos**. 2014, 169 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

SHIRAKAWA, H. *et al.* Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x. **J. Chem. Soc. Chem. Comm.**, p. 578-580, 1977.

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

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

SPANO, F. C. Modeling disorder in polymer aggregates: The optical spectroscopy of regioregular poly(3-hexylthiophene) thin films. **J. Chem. Phys.** v. 122, p. 234701-234716, 2005.

TEASDALE, P. R.; SPINKS, G. M.; KANE-MAGUIRE, L. A.; WALLACE, G. G. **Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems**. CRC press, 2008.

THERÉZIO, E. M.; DUARTE, J. L.; LAURETO, E.; DI MAURO, E.; DIAS, I. F. L.; MARLETTA, A.; DE SANTANA, H. Analysis of the optical properties of poly(3-octylthiophene) partially dedoped. **J. Phys. Org. Chem.**, v. 24, n. 8, p. 640-645, 2011.

VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. New York: WILEY-VCH, 2012. 592p. (WILEY-VCH).


YOSHINO, K. *et al.* Anomalous dependences of luminescence of Poly(3-alkylthiophene) on temperature and alkyl chain length. **Solid State Communications**, v. 69, p. 143-146, 1989.

WORCESTER, D. L.; MILLER, R. G.; BRYANT, P. J.; Atomic Force Microscopy of Purple Membranes. **J. Micros.** v. 152, n. 3, p. 817-821, 1988.

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.

ANEXO**ARTIGOS PUBLICADOS DURANTE O DOUTORADO**

Structural stability of poly(3-methylthiophene) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in the ITO/PEDOT:PSS/P3MT system

Aline Domingues Batista¹ · Danielly Cristina Bento¹ · Henrique de Santana¹ 

Received: 29 July 2016 / Accepted: 3 September 2016
© Springer Science+Business Media New York 2016

Abstract With the aim of understanding the factors that enhance the efficiency of Organic photovoltaic cells (OPVs), poly(3-methylthiophene) (P3MT) was anodically deposited (+1.65 V vs Ag/AgCl) on ITO coated with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(4-styrenesulfonate) (ITO/PEDOT:PSS) in LiClO₄-ACN. This active layer was studied by ex situ Raman spectroscopy as a function of time, and led us to the conclusion that the radical cation species in the P3MT thiophene ring was very stable compared the ITO/P3MT system. Bearing in mind that P3MT synthesis on ITO/PEDOT:PSS occurs at high anodic potential, the behavior of the PEDOT at the applied potential was verified by electrochemical impedance spectroscopy and in situ Raman spectroscopy of the PEDOT:PSS on Pt. The Bode phase plots at potentials of -0.60, 0.00, 0.40, 0.60 and 0.80 V for the Pt/PEDOT:PSS/LiClO₄-ACN system showed the contributions of the polaron and bipolaron conduction of the PEDOT thiophene ring. To back up this study, in situ Raman spectroscopy was used at the same potentials to verify the characteristic frequencies of the radical cation and dication species of the PEDOT thiophene ring. These results provided a basis for determining that the radical cation form of the PEDOT thiophene ring was the same stable form at the PEDOT:PSS/P3MT interface, which could enhance charge injection processes in OPVs.

1 Introduction

Poly(3-alkylthiophenes) (P3ATs) are important conjugated polymers, used in organic optoelectronics, mainly in Organic photovoltaic cells (OPVs) [1–5] because of their relatively high charge mobility [6]. However, these devices have not lived up to expectations due to the loss of absorbed photons caused by the formation of the donor exciton at a distance greater than its diffusion length [7, 8]. To overcome this problem, some chemical modifications to these polymers have been investigated, such as the synthesis of copolymers using P3ATs with other conjugated polymers [1, 6, 8–12].

The use of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) and P3ATs forming a hole injection layer in OPVs has improved device efficiency because it accepts holes from any polymer, irrespective of the highest occupied molecular orbital (HOMO). In a OPV device in which P3HT has a work function very close to that of PEDOT:PSS, the contact seems to be ohmic and occurs without net energy loss [13–15].


Huang et al. [13] used P3HT/PCBM deposited on PEDOT:PSS as bulk-heterojunction layers. After heat-treating this material, the formation of a P3HT⁺ doped with PSS⁻ was proposed, in order to affect the open-circuit voltage and increase the compensation voltage in this mixed layer.

In our study, a film of poly(3-methylthiophene) (P3MT) electrochemically prepared on ITO/PEDOT:PSS, with emphasis on the structural characterization of the P3MT and PEDOT in the ITO/PEDOT:PSS/P3MT system. This system was monitored as a function of time by ex situ Raman spectroscopy and compared to the behavior of P3MT deposited on ITO. To study the behavior of the

✉ Henrique de Santana
hensan@uel.br

¹ Departamento de Química - CCE, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR 86051-990, Brazil

Structural Stability and Optical Studies of Poly(3-hexylthiophene) in an ITO/PEDOT:PSS/P3HT Interface

ALINE DOMINGUES BATISTA,¹ WESLEY RENZI,²
 JOSÉ LEONIL DUARTE,² and HENRIQUE DE SANTANA ^{1,3}

1.—Department of Chemistry, CCE, Londrina State University, Londrina, PR 86057-970, Brazil.
 2.—Department of Physics, CCE, Londrina State University, Londrina 86057-970, Brazil.
 3.—e-mail: hensan@uel.br

An interface between poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) was prepared in LiClO₄-acetonitrile (ACN) over indium-doped tin oxide (ITO), known as the ITO/PEDOT:PSS/P3HT system. This system was compared with ITO/P3HT with the aim of studying the stability of aromatic, quinone, and semi-quinone segments in the polymer matrix and also elucidating the influence of the structure on the efficiency of organic photovoltaic cells (OPVs). Initially, Raman spectroscopy was used, varying the laser power to verify the destabilization of radical cation segments to dication segments in the ITO/P3HT system. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to show the behavior of the charged species and the charge-transfer processes of the different P3HT segments as a function of time since preparation of the studied systems. In addition, photoluminescence (PL) and time-resolved PL spectroscopy showed the optical properties of the interfaces formed, based on the different quantities of segments present. It was possible to conclude that the modification introduced into the interface by PEDOT:PSS favors stabilization of the P3HT radical cation segment, which remains stable in this interface for lengthy periods (240 h). This should in turn boost hole extraction, increasing OPV efficiency.

Key words: Poly(3-alkylthiophenes), PEDOT/PSS, Raman spectroscopy, electrochemical impedance spectroscopy, organic photovoltaic cells

INTRODUCTION

Bulk heterojunction organic photovoltaic cells comprise an indium-doped tin oxide (ITO) electrode (anode) interfaced with a photoactive layer. This layer must contain an electron-donor polymer and an electron-acceptor compound, forming multiple interfaces. Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) is one of the materials most widely used to form the photoactive layer. It has desirable optical and electrical properties in conjunction with phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM), which acts as an electron


carrier.^{1–5} To improve hole injection, a thin film of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) can be inserted between the ITO and P3HT. After applying the photoactive layer, a metal electrode (cathode) with high work function^{6–10} is inserted.

P3HT can improve the efficiency of such devices and is being thoroughly investigated to identify ways of improving its properties and boost OPV efficiency.^{11–14} Spectroscopic techniques are being used as tools for structural investigation of P3HT synthesis conditions, helping to elucidate its stability under the environmental conditions to which it will be subjected.

Moreover, structural characterization of this polymer has also helped us to understand the

(Received May 15, 2018; accepted July 21, 2018;
 published online July 31, 2018)

Structural stability of poly(3-methylthiophene) and polydiphenylamine blend as an interface applied to hole injector

Jackson Henrique Cardoso de Lima¹ · Daniel Farinha Valezi² · Aline Domingues Batista¹ · Danielly Cristina Bento¹ · Henrique de Santana¹ 

Received: 28 October 2017 / Accepted: 18 January 2018
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract

In this study, interfaces between poly(3-methylthiophene) (P3MT) and polydiphenylamine (PDPA) were prepared on an electrode of indium tin oxide (ITO) (ITO/PDPA:P3MT) or Pt (Pt/PDPA:P3MT) in LiClO₄-acetonitrile (ACN) and in diphenyl phosphate (DPHP)-LiClO₄-ACN. These systems were compared with those consisting of homopolymers (ITO/PDPA and ITO/P3MT) with the aim of studying the stability of quinone and semiquinone segments in the matrices of blends capable of enhancing the efficiency of organic photovoltaic cells. Raman spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used as a function of time after preparation of the systems studied. The behavior of charged species in the blend matrix as a function of the applied potential were verified by taking in situ Raman spectra of the Pt/PDPA:P3MT system, also facilitated by the identification of the charge transfer processes of the different P3MT segments by means of EIS. Electron paramagnetic resonance spectroscopy was used to quantify, as time progressed, the radical cation segments present in the polymer matrices after preparation. Ex situ Raman spectroscopy of the ITO/PDPA:P3MT system synthesized in LiClO₄-ACN was used to compare it with the ITO/P3MT interface, which revealed that as time progressed the radical cation segments lost stability more slowly, subsequently boosting the dication segments. However, for the ITO/PDPA:P3MT system in DPHP-LiClO₄-ACN, this process occurred more rapidly.

1 Introduction

As the search for clean, sustainable, low-cost energy intensifies, many studies have been conducted on the development of organic photovoltaic cells (OPCs) [1–4]. They are formed by organic materials, such as conjugated π -polymers that can enhance the chemical, optical and electronic properties necessary at the interfaces of these devices. These polymers include poly(3-alkylthiophenes) (P3ATs) deposited on an ITO electrode as an optical absorber in OPCs [5–10], since they have good charge transport and chemical stability properties and high absorption over a wide visible band. The structural stability of P3ATs polymer chains at the interface with the ITO endows these polymers with properties

enabling them to play a fundamental role in OPC applications [11–14].

With this aim in mind, P3ATs have been used in conjunction with polydiphenylamine (PDPA) and these materials significantly improved. In a study on the electrochemical synthesis of blends from polydiphenylamine (PDPA) and poly(3-octylthiophene) or poly(3-methylthiophene) on a platinum electrode, Bento et al. [15] observed variations in the optical and electrical properties of these blends compared to their respective homopolymers, and used Raman spectroscopy to characterize these variations as the result of the stabilization of radical cation and dication species in the polymer chain. In other studies, optical and electrical changes have been observed in the copolymerization of P3ATs (P3MT, P3HT and P3OT) when the electrochemical synthesis parameters (support electrolyte, substrate, temperature, etc.) were varied. In these studies, in situ and ex situ Raman spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were widely used to characterize the material formed [16–20].


Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT: PSS), combined with P3ATs as

✉ Henrique de Santana
hensan@uel.br

¹ Depto. de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR 86051-990, Brazil

² Depto. Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR 86051-990, Brazil

Effects of Au/PEDOT:PSS/P3HT Interface Morphology on the Electrical and Optical Properties of Poly(3-Hexylthiophene)

ALINE DOMINGUES BATISTA,¹ WESLEY RENZI,^{2,3}
RICARDO VIGNOTO FERNANDES,² EDSON LAURETO,²
JOSÉ LEONIL DUARTE,² and HENRIQUE DE SANTANA ^{1,4}

1.—Departamento de Química, CCE, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR 86051-990, Brazil. 2.—Departamento de Física, CCE, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR 86057-970, Brazil. 3.—Instituto Federal do Paraná, Pitanga, PR 85200-000, Brazil. 4.—e-mail: hensan@uel.br

This study analyzed the interfaces between poly(3-hexylthiophene) (P3HT) on an Au substrate (Au/P3HT) and on Au coated with poly(3,4-ethyldioxythiophene) doped with poly(4-styrenesulfonate) (Au/PEDOT:PSS/P3HT). The different morphologies on the nanostructured Au surface were obtained by applying cyclic potentials using cyclic voltammetry to produce different interfaces in the two systems studied. Under atomic force microscopy (AFM), the number of potential activation cycles was found to produce different roughnesses on the surfaces of the Au electrodes. The interfaces formed were examined by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to identify charge transfer processes for the different segments of the P3HT. The systems were characterized optically by measuring photoluminescence (PL), emission decay time and photoluminescence quantum yield (PLQY). It was observed that the differences in the surface morphologies of the substrates significantly influenced the electrical and optical properties of the P3HT at the interfaces.

Key words: Poly(3-alkylthiophenes), PEDOT/PSS, PL spectroscopy, electrochemical impedance spectroscopy, organic photovoltaic cells

INTRODUCTION

Organic devices are usually produced by layering, depending mainly on the functions performed by the devices, with the aim of increasing efficiency and stability. Organic devices such as organic light-emitting diodes (OLED), organic field-effect transistors (OFET) and organic photovoltaics (OPV) are usually of limited efficiency for a number of reasons, and in particular because of problems in transporting and/or extracting charges at the electrode/transport layer/active layer interfaces.^{1,2}

Conjugated polymer compounds improve the electrical and optical properties required at the interfaces of these devices. Among these compounds, poly(3-hexylthiophenes) (P3HT) have been widely used because of their good charge transport properties and high absorption over a wide band of the visible spectrum.^{3–6} The structural stability of the polymer segments at the interface with the conducting substrate plays a major role in determining the properties and possible applications of these polymers.^{7–9}

Studies on poly(3-alkylthiophenes) together with other conjugated polymers have verified the improved properties of these interfaces. Batista et al.⁷ found improved structural and electrical properties at ITO/PEDOT:PSS/P3MT interfaces compared to the ITO/P3MT system. The authors

(Received February 25, 2019; accepted April 30, 2019)

Published online: 13 May 2019