

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
UNICAMP**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**FOTOELETROQUÍMICA DO POLI(3-METILTIOFENO)**

**Tese de Doutorado**

Liliana Micaroni

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Campinas, junho de 1997

6910412

UNIDADE	BC
CHAMADA:	UNICAMP
	M581f
Ex.	1
NUMERO BC/	32119
NUM	281197
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
RECO	R\$ 11,00
DATA	18/11/97
* CPD	

CM-00102563-3

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP**

M581f

Micaroni, Liliana  
Fotoeletroquímica do poli(3-metiltiofeno). / Liliana  
Micaroni. -- Campinas, [SP : s.n.], 1997.

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Campinas. Instituto de Química.

1. Fotoeletroquímica. 2. \*Poli(3-metiltiofeno).  
3. \*Polímero Condutor. 4. \*Fotocorrente. I. De Paoli,  
Marco-Aurelio. II. Universidade Estadual de Campinas.  
Instituto de Química. III. Título.

*Aos meus pais,  
Giacinto e Carolina*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Marco-Aurelio De Paoli, pela orientação e incentivo desde os tempos de iniciação científica e por todo o apoio e compreensão na realização deste trabalho.

Ao Prof. Franco Decker, pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho, com as inúmeras sugestões e discussões e oportunidade de trabalho em seu laboratório, na Universidade de Roma “La Sapienza”.

À Prof<sup>a</sup>. Annette Gorenstein, pelas sugestões e discussões e pela concessão do banco óptico do seu laboratório, no Instituto de Física.

Ao Prof. David Soares, pelas medidas no microscópio de força atômica, no Laboratório de Interfaces, Instituto de Física.

Ao Prof. Fausto Croce, pelas medidas na microbalança a cristal de quartzo, na Universidade de Roma “La Sapienza”.

Ao Valmir, pelo apoio informático.

Ao Airton, pelo apoio técnico e preparação dos eletrodos opticamente transparentes.

Aos colegas Dino, Danilo, Laura, Francesca e Geertje, pelo apoio e amizade durante minha estadia em Roma.

A todos os colegas de grupo, que tive o prazer de conviver desde os tempos de iniciação científica, pela amizade e espírito de colaboração.

À CAPES, ao CNPq e à FAPESP (Proc. 96 / 2914 - 2) pelas bolsas concedidas no país e ao CNPq (Proc. 200945 / 95 - 5) pela bolsa sanduiche concedida no exterior.

Aos meus pais, Giacinto e Carolina, aos meus irmãos, Franco e Silvana, e aos meus sobrinhos, Felipe e Priscila, que sempre estiveram ao meu lado.

## RESUMO

### “FOTOELETROQUÍMICA DO POLI(3-METILTIOFENO)”

Liliana Micaroni

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Laboratório de Polímeros Condutores, Instituto de Química,  
Universidade Estadual de Campinas

palavras-chave: fotoeletroquímica, poli(3-metiltiofeno)

A etapa inicial deste trabalho foi o estudo da eletropolimerização do 3-metiltiofeno por medidas *in situ* de variação de massa e absorbância em função do tempo. Os filmes de poli(3-metiltiofeno) de diferentes espessuras foram analisados pela morfologia superficial e pelo espectro de absorção.

O processo fotoeletroquímico na interface poli(3-metiltiofeno)/eletrólito foi estudado pela análise da dependência da fotocorrente com o potencial, tempo, comprimento de onda, intensidade da luz incidente e frequência de incidência de luz. Foram determinados o potencial de banda plana e a densidade de cargas na região de carga espacial. Foram estudados os efeitos da espécie redox no eletrólito e espessura do filme, obtendo-se maior fotocorrente no filme de 0,7  $\mu\text{m}$  de espessura. Também, foram feitas medidas de fotocondutividade do poli(3-metiltiofeno).

A baixa eficiência quântica do sistema foi atribuída à presença de armadilhas no polímero, devido ao grande número de defeitos na cadeia polimérica.

O processo de separação de cargas na interface polímero/eletrólito foi estudado por espectros de fotocorrente dos filmes de poli(3-metiltiofeno) de diferentes espessuras, sendo irradiados pelo lado do eletrólito e pelo lado do substrato. As diferentes respostas foram interpretadas considerando uma região de carga espacial deslocalizada no filme polimérico intumescido pelo solvente, diferentes cinéticas de transferência de carga e transporte de massa e diferente profundidade de penetração da luz incidente em função do comprimento de onda.

## ABSTRACT

### “PHOTOELECTROCHEMISTRY OF POLY(3-METHYLTHIOPHENE)”

Liliana Micaroni

Supervisor: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Laboratório de Polímeros Condutores, Instituto de Química,  
Universidade Estadual de Campinas

key-works: photoelectrochemistry, poly(3-methylthiophene)

The first step of this work was the study of the electropolymerization of 3-methylthiophene by *in situ* measurements of the variation of mass and absorption as a function of time. We analysed the films of poly(3-methylthiophene) with different thickness by surface morphology and by absorption spectra.

We studied the photoelectrochemical process in the poly(3-methylthiophene)/electrolyte interface in order to analyse the dependence of the photocurrent on: electrode potential, time, wavelength, frequency and intensity of the incident light. We determined the flat band potential and the charge density in the space charge region of the polymer. We analysed the effect of photoconductivity, redox couple and the effect of film thickness. The highest photocurrent is observed for the film with 0.7  $\mu\text{m}$  thickness.

One major reason for the poor efficiency is given by the high recombination rate, through the traps, caused by a large number of defects in the polymer network.

The charge separation process in the poly(3-methylthiophene)/electrolyte interface was studied by means of action spectra with different film thickness. The polymer was irradiated through the substrate and through the electrolyte. The different results were interpreted in terms of a delocalized space charge zone, different kinetics for charge transfer and mass transport across the solvent swollen polymer film and different depth of penetration of the light as a function of wavelength.

## **CURRÍCULO RESUMIDO**

### **Formação Acadêmica**

#### Pós-Graduação

Doutorado em Química, na área de Inorgânica. Início: 03/1992

Projeto: Fotoeletroquímica do poli(3-metiltiofeno)

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP.

Bolsas concedidas:

-CAPES, Mestrado, de 03/92 a 02/94

-CNPq, Doutorado, de 03/94 a 08/95

-CNPq, Doutorado Sanduiche no Exterior (com o Prof. Franco Decker do Departamento de Química da Universidade de Roma “La Sapienza”), de 09/95 a 02/96

-FAPESP, Doutorado I, de 06/96 a 05/97.

#### Graduação

Bacharelado em Química - 1987/1991

Licenciatura em Química - 1987/1993

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP.

### **Publicações**

L. Micaroni e M-A. De Paoli “Photoelectrochemistry of poly(3-methylthiophene) I: surface morphology and thickness effect” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 43 (1996) 79.

M-A. De Paoli, L. Micaroni, M. Martini, F.L.C. Miquelino, A.M. Rocco, W.A. Gazotti, R.C.D. Peres, E.A.R. Duek e A. Gorenstein “Interations of light with conducting polymers” in “Currents Trends in Polymer Photochemistry” N.S. Allen (ed.). Prentice Hall, Londres, Cap. 19 (1995) p. 328.

### **Trabalhos apresentados em congressos científicos**

L. Micaroni, F. Decker e M-A. De Paoli "Eletropolimerização e caracterização do poli(3-metiltiofeno) por espectros de absorção e fotocorrente", 20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG (1997) EQ-20.

L. Micaroni, F. Decker e M-A. De Paoli "Fotocondutividade e fotocorrente em filmes de poli(3-metiltiofeno)" X Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, São Carlos, SP (1996) CEE3.

L. Micaroni e M-A. De Paoli "Fotoeletroquímica de filmes de poli(3-metiltiofeno): Características da resposta espectral" 18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, MG (1995) QM-82.

M-A. De Paoli, L. Micaroni e M. Martini "Photoelectrochemical studies on conductive polymers: polypyrrole and poly(3-methylthiophene)" 10ª - Int. Conf. in Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy", Interlaken, Switzerland (1994) C-40.

L. Micaroni, M. Martini e M-A. De Paoli "Morfologia superficial do poli(3-metiltiofeno) em diferentes condições de síntese" 17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, MG (1994) QM-72.

L. Micaroni e M-A. De Paoli "Fotoeletroquímica de filmes de poli(3-metiltiofeno)" XI- Congresso Iberoamericano de Eletroquímica e XI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica" Águas de Lindóia, SP (1994) IV-7.

M-A. De Paoli, L. Micaroni, M. Martini, F.L.C. Miquelino, A.M. Rocco, W.A. Gazotti, R.C.D. Peres e E.A.R. Duek "Interactions of light with conducting polymers" 3ª Int. Conf. on Polymers Photochemistry, Genoa, Italy (1993) p. 72.

L. Micaroni, M. Martini, A. Gorenstein e M-A. De Paoli "Comportamento fotoeletroquímico do poli(3-metiltiofeno)", 16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, MG (1993) QM-31.



## ABREVIACÕES

A - absorbância

A - área do eletrodo

Ag/AgCl - eletrodo de dupla junção de Ag/AgCl

b - trajetória de propagação da luz

BQ - p-benzoquinona

BC - banda de condução

BV - banda de valência

C - capacitância diferencial

$C_{CE}$  - capacitância da região de carga espacial

$C_H$  - capacitância de Helmholtz

$C_{ES}$  - capacitância de estados de superfície

$C_o^\infty$  - concentração de espécies eletroativas

CE - contra-eletrodo

d - espessura do filme

D - coeficiente de difusão

e - carga eletrônica

$e^-$  - elétron

E- energia (eV)

E - potencial elétrico vs eletrodo de referência (V)

$E_{bp}$  - potencial de banda plana

$E_C$  - energia da extremidade inferior da banda de condução

$E_F$  - energia do nível de Fermi

$E_g$  - energia da banda proibida ou energia do *gap*

$E^\circ$  - potencial padrão do eletrodo

$E_V$  - energia da extremidade superior da banda de valência

$E_t$  - energia da armadilha (*trap*)

EE - eletrólito/eletrodo

EIE - espectroscopia de impedância eletroquímica

ER - eletrodo de referência

ESR - ressonância de spin eletrônico

ET - eletrodo de trabalho

$\Delta E_p$  - diferença de potencial entre os picos anódico e catódico

$\Delta F$  - variação de frequência de ressonância

f - frequência de incidência de luz

G - fluxo de portadores minoritários

$h^+$  - buraco

$I_C$  - corrente capacitiva

ITO - vidro recoberto com uma camada de óxido de índio dopado com estanho

ITO-PET - poliéster (175  $\mu m$ ) recoberto com uma camada de óxido de índio dopado com estanho

$I_{pa}$  - corrente de pico anódico

$I_{pc}$  - corrente de pico catódico

$I_{ph}$  - fotocorrente

$I_{phc}$  - fotocorrente corrigida (com o espectro da lâmpada)

I - intensidade da luz transmitida

$I_o$  - intensidade da luz incidente

j - densidade de corrente

$J_{ph}$  - densidade de fotocorrente

k - vetor de onda

K - coeficiente de extinção

k - constante de Boltzmann

$k_r$  - velocidade de recombinação superficial

$k_t$  - velocidade de transferência de carga

L - comprimento de difusão dos portadores minoritários

MCQ - microbalança a cristal de quartzo

MEV - microscopia eletrônica de varredura

MFA - microscopia de força atômica

$MV^{2+}$  - metilviologênio

$\Delta m$  - variação de massa

N - densidade de cargas na região de carga espacial

n - número de elétrons trocados no processo redox

NHE - eletrodo normal de hidrogênio

OTE - eletrodo opticamente transparente  
Ox - forma oxidada  
P3AT - poli(3-alquiltiofeno)  
PEC - célula fotoeletroquímica  
PET - poliéster  
PMeT - poli(3-metiltiofeno)  
PMe<sub>2</sub>T - poli(dimetiltiofeno)  
PT - politiofeno  
q - densidade de carga  
Q - elemento de fase constante  
R - resistência  
RCE - região de carga espacial  
Red - forma reduzida  
SCE - eletrodo de calomelano saturado  
SE - substrato/eletrodo  
T - transmitância  
T - temperatura  
UV/Vis- ultravioleta/visível  
v - velocidade de varredura  
v<sub>t</sub> - velocidade de varredura de transição  
VC - voltametria cíclica  
V<sub>rms</sub> - amplitude de frequência  
W - largura da região de carga espacial  
XPS - espectroscopia de raio-X de fotoemissão  
Z' - parte real da impedância  
Z'' - parte imaginária da impedância

$\alpha$  - coeficiente de absorção

$\alpha^{-1}$  - profundidade de penetração da luz incidente

$\varepsilon$  - constante dielétrica do material

$\varepsilon_0$  - permissividade do vácuo

$h\nu$  - energia do fóton

$\eta$  - eficiência quântica

$\phi(x)$  - potencial no ponto x do semiconductor

$\lambda$  - comprimento de onda

$\lambda_c$  - comprimento de onda de corte

$\lambda_{\max}$  - comprimento de onda de máxima absorção

$\omega$  - frequência

$\rho$  - resistividade

## ÍNDICE

<b>CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO GERAL</b>	<b>1</b>
I.1- Polímeros condutores eletrônicos intrínsecos	1
I.2- Célula fotoeletroquímica	2
I.3- Bibliografia	4
 <b>CAPÍTULO II- OBJETIVOS</b>	 <b>5</b>
 <b>CAPÍTULO III: ELETROPOLIMERIZAÇÃO DO 3-METIL(TIOFENO)</b>	 <b>6</b>
III.1- INTRODUÇÃO	6
III.1.1- Eletropolimerização do 3-metiltiofeno	6
III.1.2- Efeito das condições de síntese	8
III.2- PARTE EXPERIMENTAL	10
III.2.1- Reagentes e solvente	10
III.2.2- Célula e eletrodos	10
III.2.3- Síntese do poli(3-metiltiofeno)	11
III.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
III.3.1- Monitoramento do crescimento do PMeT por medidas <i>in situ</i>	13
III.3.1.1- Variação de potencial	13
III.3.1.2- Variação de massa	15
III.3.1.3- Variação de absorbância	16
III.3.2- Estudo das condições de síntese por microscopia eletrônica de varredura	18
III.3.2.1- Efeito da densidade de carga	18
III.3.2.2- Efeito da densidade de carga, sobre substrato ITO-PET	21
III.3.2.3- Efeito da densidade de corrente	23
III.3.2.4- Efeito da temperatura de síntese	24
III.3.3- Análise da morfologia superficial do PMeT por microscopia de força atômica	25
III.4- CONCLUSÕES	29
III.5- BIBLIOGRAFIA	30

<b>CAPÍTULO IV- CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICA</b>	<b>E 32</b>
<b>ESPECTROELETROQUÍMICA DO POLI(3-METILTIOFENO)</b>	
IV.1- INTRODUÇÃO	32
IV.1.1- Propriedades eletroquímicas	32
IV.1.2- Absorção de luz	35
IV.1.3- Propriedades ópticas e de transporte de carga	36
IV.2- PARTE EXPERIMENTAL	39
IV.2.1- Síntese do poli(3-metiltiofeno)	39
IV.2.2- Caracterizações eletroquímica e espectroeletroquímica	39
IV.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
IV.3.1- Caracterização eletroquímica	40
IV.3.2- Caracterização espectroeletroquímica	44
IV.4- CONCLUSÕES	48
IV.5- BIBLIOGRAFIA	49
 <b>CAPÍTULO V: CARACTERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DO</b>	 <b>52</b>
<b>POLI(3-METILTIOFENO)</b>	
V.1- INTRODUÇÃO	52
V.1.1- O efeito fotoeletroquímico	54
V.2- PARTE EXPERIMENTAL	64
V.2.1- Síntese do poli(3-metiltiofeno)	64
V.2.2- Caracterização fotoeletroquímica	64
V.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
V.3.1- Curva de fotocorrente em função do potencial	66
V.3.2- Curva de fotocorrente em função do tempo	68
V.3.3- Efeito da espessura do filme de poli(3-metiltiofeno)	69
V.3.4- Efeito da espécie redox	71
V.3.5- Efeito da frequência de incidência de luz	73
V.3.6- Determinação do potencial de banda plana ( $E_{bp}$ ) e densidade de cargas na	75
região de carga espacial (N)	
V.3.6.1- Fotocorrente em função do potencial	76
V.3.6.2- Gráfico de Mott-Schottky	77

V.3.7- Diagrama de energia do PMeT	84
V.4- CONCLUSÕES	85
V.5- BIBLIOGRAFIA	86
<b>CAPÍTULO VI- RESPOSTA ESPECTRAL DA FOTOCORRENTE DO</b>	<b>89</b>
<b>POLI(3-METILTIOFENO)</b>	
VI.1- INTRODUÇÃO	89
VI.1.1- Processos de absorção	89
VI.1.2- Resposta espectral da fotocorrente	90
VI.1.3- Separação de carga num semiconductor nanocristalino	92
VI.1.4- Processo fotoeletroquímico num polímero condutor	96
VI.2- PARTE EXPERIMENTAL	98
VI.2.1- Síntese do poli(3-metiltiofeno)	98
VI.2.2- Resposta espectral da fotocorrente	98
VI.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO	100
VI.3.1- Determinação da energia do <i>gap</i>	100
VI.3.2- Caracterização dos filmes de PMeT por espectros de fotocorrente	101
VI.3.3- Interpretação dos espectros com irradiações EE e SE	105
VI.4- CONCLUSÕES	110
VI.5- BIBLIOGRAFIA	112
<b>CAPÍTULO VII- EFEITOS DE FOTOCONDUTIVIDADE E ARMADILHAS</b>	<b>114</b>
<b>NO POLI(3-METILTIOFENO)</b>	
VII.1- INTRODUÇÃO	114
VII.2- PARTE EXPERIMENTAL	118
VII.2.1- Síntese do poli(3-metiltiofeno)	118
VII.2.2- Medidas de variação da intensidade da luz incidente e iluminação simultânea	118
VII.2.3- Medida de fotocondutividade	120
VII.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO	121
VII.3.1- Fotocondutividade	121
VII.3.2- Variação da intensidade da luz incidente	123

VII.3.3- Iluminação simultânea: luz monocromática intermitente e laser	127
VII.4- CONCLUSÕES	133
VII.5- BIBLIOGRAFIA	134
 <b>CAPÍTULO VIII- CONCLUSÕES GERAIS</b>	 136



# **CAPÍTULO I**

## ***Introdução geral***

## I- INTRODUÇÃO GERAL

### I.1- Polímeros condutores eletrônicos intrínsecos

Os materiais hoje chamados de polímeros condutores são conhecidos desde a metade do século passado, mas só começaram a ser estudados detalhadamente a partir da década de setenta. Esses polímeros são constituídos por uma cadeia de duplas ligações conjugadas abertas ou como parte de anéis heterocíclicos. A figura I.1 apresenta a estrutura de alguns polímeros condutores.

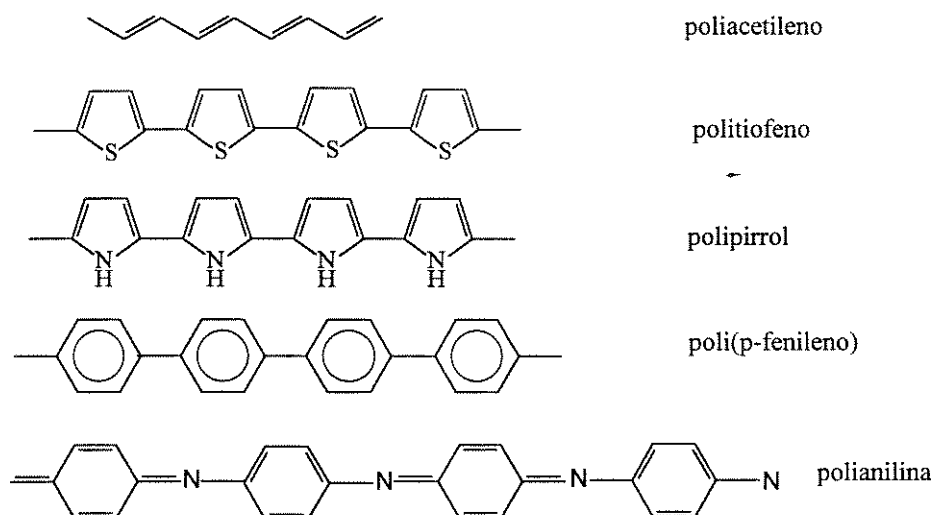


Figura I.1: Estrutura de alguns polímeros condutores.

Dentre os polímeros condutores, os poli(3-alkiltiofenos) são bastante estudados devido à boa estabilidade nas condições ambientes, em relação à umidade e presença de oxigênio e boa adesão a diferentes eletrodos <sup>1</sup>.

O grande interesse no estudo dos polímeros condutores são as aplicações tecnológicas que estes materiais podem ter devido às suas diversas propriedades. Uma característica muito interessante dos polímeros condutores é a capacidade de alterar reversivelmente sua condutividade elétrica quando submetidos a um processo redox. O processo de inserção e expulsão iônica que ocorre durante o processo redox é comumente chamado de dopagem e desdopagem. Pela aplicação de um potencial externo, o polímero passa do estado reduzido (desdopado) com comportamento de semicondutor ou isolante (dependendo da energia da

banda proibida ou energia da *band gap*) para o estado oxidado (dopado), apresentando maior condutividade elétrica. Esse processo é acompanhado por uma mudança de coloração do material, que é a base dos dispositivos eletrocromáticos. Outra aplicação dos polímeros condutores, baseada nas suas propriedades eletrônicas, no estado neutro semicondutor, é a utilização em dispositivos eletrônicos, incluindo as células fotoeletroquímicas<sup>1</sup>.

## I.2- Célula fotoeletroquímica

A eletroquímica dos semicondutores é um ramo relativamente novo da eletroquímica que começou a ser estudado mais detalhadamente na metade da década de 50. Desde então, muitos pesquisadores como Gerischer, Dewald, Cardon, Morrison, Memming, Pleskov e outros, contribuíram para o estudo fundamental dos eletrodos semicondutores. Estes estudos resultaram nos principais atributos dos semicondutores, dentre eles, os fotoefeitos na eletroquímica dos semicondutores. Quando um eletrodo semicondutor é iluminado com luz de energia maior que a energia do *gap* do material, há a geração de fotocorrente. Os aspectos práticos desses fotoefeitos somente foram considerados no início da década de 70, quando Fujishima e Honda demonstraram a fotodecomposição da água em hidrogênio e oxigênio, ou seja, conversão de energia solar em energia química, usando uma célula contendo como eletrodos um semicondutor ( $\text{TiO}_2$  tipo-n) iluminado e um metal, imersos num eletrólito aquoso<sup>2</sup>. Este trabalho, combinado com a crise energética da década de 70, intensificaram o estudo de células fotoeletroquímicas para a conversão de energia solar<sup>3,4</sup>.

Uma célula fotoeletroquímica (PEC) consiste essencialmente de dois eletrodos em contato com um eletrólito, normalmente, um eletrodo é um semicondutor capaz de absorver luz e o outro um metal inerte. Esta célula tem a propriedade de converter a energia solar em energia elétrica ou química. A PEC pode ser dividida em dois tipos:

Célula fotoeletroquímica degenerativa ou fotovoltaica: o eletrólito contém um par redox apropriado para o fotoeletrodo e a reação que ocorre no contra-eletrodo é simplesmente a inversa da que ocorre no eletrodo semicondutor, estimulada pela absorção de luz pelo semicondutor. Portanto, não há alteração química no eletrólito e o resultado do fotoprocesso é o fluxo de corrente no circuito externo (fotocorrente). A eficiência de conversão do sistema é definida pela razão entre a energia produzida pela célula (produto do valor máximo da

fotocorrente e fotovoltagem) e a energia luminosa incidente. Nessa célula a energia radiante é convertida em energia elétrica.

Células fotoeletrosintéticas: o eletrólito contém dois pares redox e há variação química no eletrólito. Nessa célula, as espécies que se oxidam e se reduzem são diferentes. Se a reação, sob iluminação, ocorre de forma não-espontânea a célula é chamada de fotoeletrolítica (exemplo: hidrólise da água) e se ocorre de forma espontânea, célula fotocatalítica<sup>4,5,6,7,8,9,10</sup>.

Hoje em dia, a pesquisa das PEC com eletrodos semicondutores, visa aumentar a estabilidade dos semicondutores quanto à corrosão, aumentar a absorção na região visível do espectro e reduzir o custo da célula fotoeletroquímica. A fotocorrosão pode ser evitada utilizando um eletrólito polimérico<sup>11,12</sup> ou isolando a superfície do semicondutor do contato com a solução, com um metal ou polímero condutor aderido ao semicondutor<sup>13,14</sup>. A capacidade de absorção de luz visível por eletrodos semicondutores pode ser aumentada pela adição, sobre o semicondutor, de uma camada de corante, polímero condutor ou outro semicondutor com energia do *gap* menor. O custo das células é reduzido pela utilização de materiais de média pureza, métodos de preparação mais baratos, utilização de semicondutores nanocristalinos<sup>15</sup>, semicondutores orgânicos ou poliméricos.

Um dispositivo fotoeletroquímico ou fotovoltaico, no estado sólido, é formado pela junção entre semicondutores tipo-p e tipo-n ou junção Schottky, entre metal e semicondutor. Essas células solares, utilizando silício policristalino, apresentam eficiência de conversão de 15% mas um alto custo para a construção. As células solares orgânicas, formadas com semicondutores orgânicos ou polímeros condutores, reduzem muito o custo do dispositivo mas, ainda, apresentam eficiência em torno de 0,5%<sup>16</sup>.

O estudo do processo fotoeletroquímico em polímeros condutores torna-se necessário para a determinação dos fatores que limitam a eficiência do sistema. Além disso, deve-se ter um maior conhecimento sobre a geração de fotocorrente nesses materiais. Atualmente, no Laboratório de Polímeros Condutores, do Instituto de Química, UNICAMP, há trabalhos em que se discute o processo fotoeletroquímico em alguns polímeros condutores, como o poli(3-metiltiofeno)<sup>17</sup>, polipirrol<sup>18</sup> e polianilina<sup>19</sup>. Também, está sendo estudada a utilização de um eletrólito polimérico (Hydrin-C.LiClO<sub>4</sub> (I<sub>2</sub>/T)) para a montagem de uma célula no estado sólido, com polianilina nos poros de uma membrana de acetato de celulose<sup>20</sup> e foi iniciado o estudo da sensibilização do TiO<sub>2</sub> com a poli(o-metoxianilina) utilizando o eletrólito polimérico<sup>21</sup>.

### I.3- BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> G. Tourillon, in "Handbook of Conducting Polymers" vol. I, T.A. Skotheim (ed), Marcel Dekker Inc., New York, 1986, p. 293.
- <sup>2</sup> A. Fujishima e H. Honda, *Nature* 238 (1972) 37.
- <sup>3</sup> H. O. Finklea "Semiconductor Electrodes" Elsevier, New York, 1988.
- <sup>4</sup> Y.V. Pleskov e Y.Y. Gurevich "Semiconductor Photoelectrochemistry", Consultants Bureau, New York, 1986.
- <sup>5</sup> A.J. Nozik in "Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion" S. Cardon, W.P. Gomes e W. Dekeyser (ed.), Plenum Press, New York, 1981, p. 263.
- <sup>6</sup> A.J. Bard e L.R. Faulkner "Electrochemical Methods" John Wiley & Sons, New York, 1980.
- <sup>7</sup> P. Carlsson e B. Holmström, *Sol. Energy* 36 (1986) 151.
- <sup>8</sup> M.S. Wrighton, *J. Chem. Ed.* 60 (1983) 877.
- <sup>9</sup> A.J. Bard, R. Memming e B. Miller, *Pure & Appl. Chem.* 63 (1991) 569.
- <sup>10</sup> R. Hill e M.D. Archer, *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry*, 51 (1990) 45.
- <sup>11</sup> B. Bhattacharya, H. M. Upadhyaya e S. Chandra, *Solid State Commun.* 98 (1996) 633.
- <sup>12</sup> T.A. Skotheim, *Synth. Met.* 14 (1986) 31.
- <sup>13</sup> G. Horowitz, G. Tourillon e F. Garnier, *J. Electrochem. Soc.* 131(1984) 151.
- <sup>14</sup> G. Horowitz, F. Garnier, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 634.
- <sup>15</sup> B. O'Regan e M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737.
- <sup>16</sup> D. Wöhrle e D. Meissner, *Adv. Mater.* 3 (1991) 129.
- <sup>17</sup> L. Micaroni e M-A. De Paoli, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 43 (1996) 79.
- <sup>18</sup> M.Martini, L. Micaroni e M-A. De Paoli, 17º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambú, MG (1994) QM-68.
- <sup>19</sup> F. L.C. Miquelino, M-A. De Paoli e E.M. Genies, *Synth. Met.* 68 (1994) 91.
- <sup>20</sup> S. das Neves, C.N.P. da Fonseca, M.-A. De Paoli, Simpósio Latino Americano de Polímeros, Mar Del Plata, Argentina (1996) p. 440.
- <sup>21</sup> M-A. De Paoli e N. Alonso-Vante, X Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica", São Carlos, SP (1996) p 534.

## **CAPÍTULO II**

### ***Objetivos***

## II- OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é ter uma maior compreensão do processo fotoeletroquímico em polímeros condutores. Para isto, a interface poli(3-metiltiofeno)/eletrólito é analisada por técnicas normalmente aplicadas a semicondutores convencionais e a interpretação dos resultados considera as propriedades dos polímeros condutores.

O comportamento fotoeletroquímico é bastante dependente das condições de síntese do polímero, portanto, a etapa inicial deste trabalho envolve o estudo da eletropolimerização e das condições de síntese do poli(3-metiltiofeno), PMeT. Os filmes de diferentes espessuras são analisados por espectros de absorção e pela morfologia superficial.

A caracterização fotoeletroquímica é feita pela análise da variação da fotocorrente com o potencial, tempo, comprimento de onda, intensidade da luz incidente, frequência de incidência de luz. Também são analisados o efeito da espessura do filme, efeito da espécie redox no eletrólito, efeito de fotocondutividade e presença de armadilhas no filme de PMeT.

Além da Introdução Geral e dos Objetivos, este trabalho foi dividido em seis partes:

III- Eletropolimerização do 3-metiltiofeno

IV- Caracterizações eletroquímica e espectroeletroquímica do poli(3-metiltiofeno)

V- Caracterização fotoeletroquímica do poli(3-metiltiofeno)

VI- Resposta espectral da fotocorrente do poli(3-metiltiofeno)

VII- Efeitos de fotocondutividade e de armadilhas no poli(3-metiltiofeno)

VIII- Conclusões gerais.

## CAPÍTULO III

### *Eletropolimerização do 3-metiltiofeno*



### III.1- INTRODUÇÃO

#### III.1.1- Eletropolimerização do 3-metiltiofeno

Os polímeros condutores podem ser obtidos por via eletroquímica a partir da oxidação do monômero em condições controladas. Eles se depositam no eletrodo na sua forma oxidada e condutora. A eletropolimerização tem estequiometria eletroquímica que varia de 2,2 a 2,6 F/mol de unidade monomérica, dependendo das condições de síntese. 2 F/mol são consumidos no processo de polimerização (a oxidação do monômero requer 2 elétrons/mol) e a carga excedente é usada no processo de dopagem do polímero que ocorre simultaneamente à síntese, uma vez que o potencial necessário para a oxidação do monômero é significativamente maior que para a dopagem do polímero <sup>1,2,3</sup>.

O mecanismo de eletropolimerização para heterociclos de cinco membros, considera a formação de um cátion-radical do monômero, seguida pelo acoplamento  $\alpha$ - $\alpha'$  de dois cátions radicais, com desprotonação e reconstituição do sistema aromático, figura III.1. A reação continua com o acoplamento  $\alpha$ - $\alpha'$  de cátions radicais do monômero e cátions radicais dos oligômeros que se formam <sup>1-4</sup>. A deposição do polímero sobre o substrato ocorre através da precipitação de oligômeros, quando se atinge um comprimento crítico da cadeia, ou seja, quando se atinge um valor de solubilidade crítico <sup>4,5</sup>. A comparação entre os espectros da solução de síntese com os dos oligômeros de tiofeno mostra que os oligômeros formados na solução envolvem de 7 a 12 unidades monoméricas <sup>6</sup>.

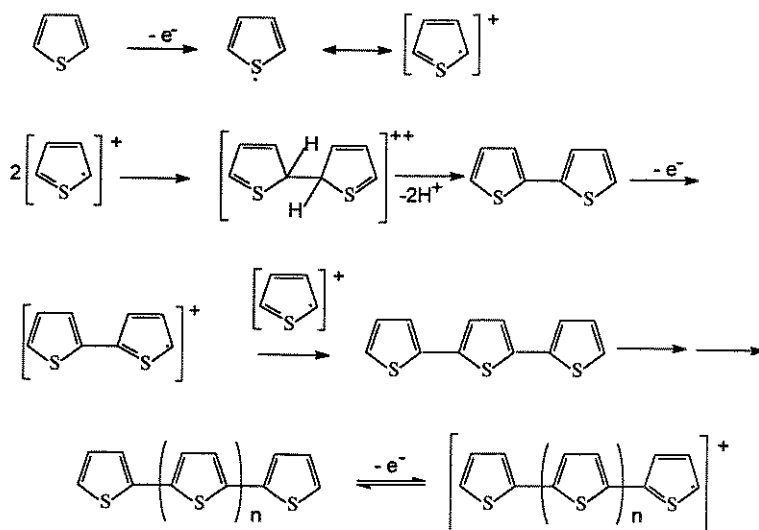


Figura III.1: Mecanismo de eletropolimerização para heterociclos de cinco membros <sup>1</sup>.

A teoria de eletrodeposição dos metais tem sido aplicada à eletropolimerização dos polímeros condutores. Esta envolve a nucleação instantânea seguida de crescimento tridimensional sobre o eletrodo. Embora a natureza exata do processo de eletropolimerização ainda não seja totalmente conhecida, o processo de nucleação é um fator determinante da estrutura dos filmes poliméricos.

Nas aplicações práticas dos polímeros condutores é muito importante ter um método de preparação reprodutível, especialmente porque qualquer mudança nas condições de síntese pode provocar uma drástica alteração na condutividade e em outras propriedades. O conhecimento dos mecanismos de iniciação e polimerização é muito importante para otimizar o procedimento de síntese. Curvas de transientes de corrente durante a eletropolimerização do tiofeno sobre ouro indicaram a ocorrência de nucleação instantânea. A alta densidade desses núcleos provoca a sua sobreposição e depois o crescimento só é possível na direção perpendicular à superfície <sup>7</sup>.

O desenvolvimento de métodos para caracterizar e monitorar *in situ* os processos de polimerização de polímeros condutores, principalmente no seu estágio inicial, tem sido feito por Kankare e Lukkari <sup>8-11</sup>. Os autores mostraram que a espectrometria fotogalvânica ou espectroscopia de fotocorrente é um método muito sensível para obter espectros de filmes ultrafinos e revela que a primeira etapa de deposição do poli(3-metiltiofeno), PMeT, é a precipitação de oligômero altamente conjugado sobre a superfície do substrato <sup>8,9</sup>. Também, utilizaram uma camera de vídeo acoplada a um microscópio óptico e registraram os processos de nucleação do PMeT sobre um eletrodo opticamente transparente. Para a obtenção de filmes de melhor qualidade, estudaram dois métodos para aumentar a nucleação: aplicação de um pulso de corrente seguida da aplicação de corrente constante e modificação da superfície do eletrodo transparente, óxido de índio dopado com estanho (ITO), com derivados de tiofeno covalentemente ligados à superfície <sup>10</sup>. Através das técnicas de microscopia de força atômica (MFA) e microscopia de tunelamento, ideais para estudar a estrutura e distribuição espacial dos primeiros depósitos do polímero, observaram que os primeiros estágios da polimerização do PMeT sobre ITO e ITO modificado são diferentes e que irregularidades do PMeT sobre a superfície do eletrodo de ITO modificada aumentam a nucleação <sup>11</sup>. Por microscopia de tunelamento foram estudadas a estrutura local e a conformação geral do politiofeno nos estados dopado e desdopado <sup>12</sup>. O crescimento eletroquímico de filmes poliméricos também foi estudado combinando a eletrogravimetria com microbalança a cristal de quartzo (MCQ) e

espectroscopia elipsiométrica, obtendo simultaneamente medidas ópticas e microgravimétricas <sup>13,14</sup>. Também foi feita a combinação de MCQ e espectroeletroquímica com fibra óptica <sup>15</sup>. John e Wallace investigaram o mecanismo de eletropolimerização dos polímeros condutores utilizando microeletrodos de platina e sugerem que o mecanismo predominante seja de contínua precipitação <sup>4</sup>.

A evolução da morfologia e da condutividade elétrica de filmes finos de PMeT em vários estágios da reação de polimerização foram analisados por Garnier e cols.<sup>16</sup>. Os autores mostraram que o progresso da eletropolimerização é acompanhado por um aumento da desordem morfológica e por decréscimo da condutividade. Filmes finos de PMeT são materiais mais compactos, ordenados e com alta condutividade ( $2 \times 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$ ). Uma análise da variação das propriedades eletroquímicas e espectroscópicas em função da espessura do filme mostra que, com a diminuição da espessura do filme de 200 para 5 nm há uma variação no potencial de pico anódico para valores menos positivos (100 mV) e um deslocamento batocrômico de 40 nm, confirmando que o comprimento de conjugação médio é notadamente maior para filmes poliméricos ultrafinos. O comprimento médio de conjugação ao longo das cadeias poliméricas é determinado pela estereoregularidade do polímero, isto é, da relação entre as ligações  $\alpha$ - $\beta'$  e  $\alpha$ - $\alpha'$ . Defeitos podem explicar o aumento da desordem morfológica e a queda da condução que acompanha o progresso da eletropolimerização <sup>16</sup>.

### III.1.2- Efeito das condições de síntese

A eletropolimerização dos polímeros condutores envolve muitas variáveis experimentais como: solvente, concentração do monômero, tipo e concentração do eletrólito suporte, temperatura, natureza dos eletrodos e as condições elétricas utilizadas <sup>17,18,19</sup>.

O solvente do meio eletrolítico exerce um forte efeito na estrutura e propriedades eletroquímicas dos filmes de politiofeno (PT) e seus derivados <sup>17,20</sup>. De fato, o solvente deve ter constante dielétrica suficientemente alta para assegurar a condução iônica no meio eletrolítico, isto é, dissolver e dissociar o eletrólito suporte e possuir uma ampla janela de potencial, em relação aos potenciais necessários para oxidação/redução do monômero. Os politiofenos mais condutores são preparados em solventes apróticos anidros com alta constante dielétrica e baixa nucleoficidade como acetonitrila, benzonitrila, nitrobenzeno e

carbonato de propileno. Em acetonitrila, geralmente, são obtidos filmes com condutividades entre  $0,02$  e  $10 \text{ S.cm}^{-1}$  para o PT e entre  $0,1$  e  $50 \text{ S.cm}^{-1}$  para o PMeT <sup>21</sup>.

A presença de água no meio reacional pode ser danosa para a polimerização do politiofeno e seus derivados. Traços de água durante a síntese inibem o processo de formação do filme, devido às reações do cátion radical com água ou pelo fato da presença de água levar à formação de uma camada passiva, não condutora, sobre o substrato <sup>22</sup>. Otero e Rodríguez sugeriram um modelo de reações interfaciais no qual as reações competitivas entre monômero e água são responsáveis pela passivação do polímero <sup>23</sup>.

Os politiofenos são geralmente eletrodepositados na presença de ânions pouco nucleofílicos derivados de ácidos fortes, como  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{AsF}_6^-$ , associados a cátions lítio ou tetra-alquilamônio. A natureza do ânion influencia fortemente a morfologia, estrutura do polímero e as suas propriedades eletroquímicas <sup>24, 25, 26, 27</sup>.

Em baixas concentrações do monômero (entre  $0,01$  e  $0,06 \text{ M}$ ) é muito difícil ocorrer a polimerização e em maiores concentrações se observa claramente o pico de oxidação <sup>17</sup>. A eficiência de armazenagem de carga é maior para filmes de politiofeno gerados com maior concentração do monômero <sup>28</sup>. A alta concentração do monômero ( $0,1\text{M}$  ou maior) evita reações competitivas com o meio mas este parâmetro também depende do potencial de oxidação do monômero. Quanto mais baixo for o potencial de oxidação do monômero menos competitivas serão as reações parasitas.

Em geral, a temperatura de eletropolimerização afeta a estrutura do polímero condutor. Filmes sintetizados em menor temperatura, abaixo de  $20^\circ\text{C}$ , exibem maior comprimento de conjugação médio da cadeia, menos defeitos estruturais e, portanto, maior condutividade <sup>18,29,30</sup>.

Os politiofenos são normalmente depositados sobre metais nobres como platina e ouro ou sobre eletrodos opticamente transparentes como vidro recoberto com óxido de índio dopado com estanho (ITO). Tanaka e cols. também estudaram outros substratos metálicos <sup>17</sup>. No entanto, os melhores filmes têm sido obtidos sobre platina, presumidamente porque tiofeno adsorve mais eficientemente sobre platina e esta apresenta um maior número de sítios potencialmente ativos levando a uma maior densidade de sítios de nucleação inicial e obtendo-se materiais mais compactos <sup>21</sup>.

Por último, as condições elétricas também exercem consideráveis efeitos sobre a estrutura e propriedades dos polímeros condutores <sup>31,32,33</sup>. Os métodos de síntese são:

potenciostático, galvanostático e varredura linear de potencial. Geralmente, os filmes mais homogêneos e condutores são obtidos em condições galvanostáticas <sup>21</sup>. Chao e cols. compararam as propriedades eletrônicas de filmes eletrodepositados galvanostática e potenciostaticamente e observaram que, pela síntese galvanostática os filmes são mais densos e eletroativos <sup>34</sup>.

Acompanhamos a eletropolimerização do 3-metiltiofeno por medidas *in situ* de variação do potencial, massa e absorbância em função do tempo. A seguir, caracterizamos os filmes de PMeT preparados em diferentes condições de síntese, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por microscopia de força atômica (MFA).

## III.2- PARTE EXPERIMENTAL

### III.2.1- Reagentes e solvente

- Acetonitrila,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , (Merck). Foi submetida a um tratamento de purificação segundo metodologia descrita na literatura <sup>35</sup>. O teor de água não ultrapassou 0,06%.
- 3-metiltiofeno (Aldrich). Foi destilado a  $95^\circ\text{C}$ , sob argônio e armazenado a  $T < 0^\circ\text{C}$ .
- Tetrafluorborato de tetrabutylamônio,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ , (Aldrich), usado como fornecido.

### III.2.2- Célula e eletrodos

A síntese do PMeT foi realizada em uma célula de vidro de um compartimento, com tampa de Nylon de quatro orifícios. Dispôs-se adequadamente os eletrodos de acordo com a figura III.2. O eletrodo de trabalho (ET) foi mantido paralelo e a uma distância fixa do contra-eletrodo (CE). O eletrodo de referência (ER) foi fixado o mais próximo possível do ET. Como ET foram utilizados placas de platina (99,99%, Degussa do Brasil S/A), com dimensões  $10 \times 25 \times 0,5$  mm e eletrodos opticamente transparentes: ITO (vidro recoberto com uma camada de óxido de índio dopado com estanho  $R_\square = 40 \ \Omega/\square$ ) <sup>36</sup> e ITO-PET (poliéster, 175  $\mu\text{m}$ , recoberto com uma camada de óxido de índio dopado com estanho,  $R_\square = 60 \ \Omega/\square$  - IST-Innovative Sputtering Technology), com uma área de  $2,5 \text{ cm}^2$ . O CE foi um fio de platina (0,5 mm) dobrado retangularmente. O ER foi Ag/AgCl de dupla junção Ingold EA 441/5.

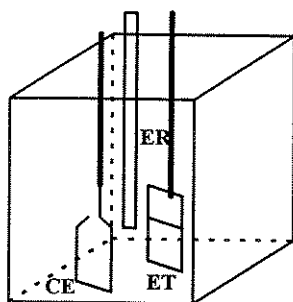


Figura III.2: Esquema da célula eletroquímica e a disposição dos eletrodos.

### III.2.3- Síntese do poli(3-metiltiofeno)

Os filmes de PMeT foram galvanostaticamente depositados nos diferentes substratos, descritos no item III.2.2, utilizando-se a célula eletroquímica de um compartimento com os eletrodos de trabalho e contra-eletrólito imersos ( $1 \text{ cm}^2$ ) no eletrólito, uma solução de acetonitrila contendo o monômero 3-metiltiofeno  $0,1 \text{ M}$  e  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$   $0,01 \text{ M}$ . A célula foi conectada a um potenciostato e aplicou-se uma densidade de corrente constante ( $j=3,75\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) durante determinados períodos de tempo. Foram obtidos filmes com diferentes densidades de carga ( $q$ ) ou espessura.

A síntese galvanostática do PMeT, com o monitoramento *in situ* da variação de potencial com o tempo foi feita conectando-se os três eletrodos ao potenciostato EG&G (PAR)- Mod. 362, interfaceado a um computador Macintosh IICI. A aquisição dos dados foi feita pelo sistema de aquisição de dados da National Instrument (Labview 3).

A síntese com monitoramento *in situ* da absorbância em função do tempo foi feita no espectrofotômetro HP - Diode Array Spectrophotometer 8452A UV/Vis e os ET e CE foram conectados ao potenciostato AMEL - Mod. 551 interfaceado a um computador PC.

A síntese, com o monitoramento *in situ* da variação de massa com o tempo foi feita com a microbalança a cristal de quartzo Seiko-EG&G Mod. QCA 917, frequência de ressonância  $9 \text{ MHz}$  e eletrodo de platina ( $0,3 \text{ cm}^2$ ), acoplada ao potenciostato EG&G (PAR)- Mod. 273.

A síntese dos filmes de PMeT, para a análise da micrografia, foi feita conectando-se os ET e CE ao potenciostato/galvanostato Omnimetra Instruments- Mod. PG-05.

### Medidas de espessura

A espessura dos filmes foi medida, após a deposição sobre ITO, no rugosímetro Alpha-Step 200 (Tencor Instruments). O aparelho registra as oscilações verticais de uma micro agulha (diâmetro de ponta opcional de 0 a 12,5  $\mu\text{m}$ ) que se desloca sobre a superfície do material. Estas oscilações são amplificadas, sendo possível medir espessuras entre 200 Å e 160  $\mu\text{m}$ <sup>36</sup>.

### Microscopia Eletrônica de Varredura

Filmes de PMeT foram depositados sobre placas de platina de 15 mm<sup>2</sup>. Estas foram coladas (com cola de prata) sobre os porta-amostras de latão. As amostras foram metalizadas por *sputtering* com ouro/paládio e foram observadas no Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM T-300, com tensão de 20 KV e foram fotografadas com aumento de 7500 vezes.

Também foram analisados os filmes de PMeT depositados sobre ITO-PET de 1 cm<sup>2</sup>. Depois da síntese, foi possível cortar o substrato com o filme, até uma área de 15 mm<sup>2</sup>. As amostras foram coladas sobre os porta-amostras, metalizadas e observadas no Microscópio Eletrônico de Varredura JXA-840 A, Electron Probe Microanalyzer operando a 20 KV e aumento de 7500 vezes.

### Microscopia de Força Atômica

Filmes de PMeT preparados com diferentes densidades de carga, sobre ITO-PET, foram analisados no Microscópio de Força Atômica Topo Metrix TMX 2010, com pontas de alta definição (Park Scientific Instruments).

### III.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para se obter reprodutibilidade nas respostas eletroquímicas, deve-se ter um bom controle das condições de síntese. A partir das considerações da literatura, mencionadas anteriormente, utilizamos como meio eletrolítico acetonitrila anidra, eletrólito suporte  $(C_4H_9)_4NBF_4$  0,01M e o monômero 3-metiltiofeno 0,1M.

O método de eletropolimerização escolhido foi a síntese galvanostática. Observamos que o PMeT é depositado uniformemente por toda a superfície do eletrodo de trabalho, apresentando muito boa aderência aos eletrodos testados, platina e ITO. Aplicando uma densidade de corrente abaixo de  $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$  não observamos polimerização, assim, a partir de dados da literatura e de nossas análises, sintetizamos os filmes de PMeT com uma densidade de corrente de  $3,75 \text{ mA.cm}^{-2}$ . A polimerização ocorreu em pontos preferenciais do eletrodo de trabalho, na síntese por varredura linear de potencial.

Confirmamos a influência do cátion e ânion usados na síntese pela observação de que não ocorre polimerização do 3-metiltiofeno quando se usa  $(C_4H_9)_4NBr$  ou  $(C_4H_9)_4NCl$ . A polimerização é difícil com  $LiClO_4$  e a polimerização ocorre normalmente utilizando  $(C_4H_9)_4NBF_4$  e  $(C_4H_9)_4NClO_4$ .

A seguir, monitoramos a eletropolimerização do 3-metiltiofeno por medidas *in situ* de variação de potencial, massa e absorbância do PMeT em função do tempo.

#### III.3.1- Monitoramento do crescimento do PMeT por medidas *in situ*

##### III.3.1.1- Variação de potencial

O emprego de métodos *in situ* durante a polimerização de filmes poliméricos é muito útil pois permite o acompanhamento do processo de polimerização sem remover o eletrodo da solução. Normalmente, o estudo dos processos de nucleação e crescimento do polímero condutor é feito pelo monitoramento da corrente em função do tempo, durante pulsos de potencial<sup>4,7</sup>.

Nós acompanhamos a variação de potencial na solução, durante a síntese galvanostática, em diferentes condições de síntese, ou seja, em diferentes concentrações do monômero (0,05; 0,1 e 0,2 M). Na figura III.3 observamos que, utilizando baixa concentração



de monômero na solução (0,05 M), há um salto no potencial depois de 40s de síntese, indicando a exaustão do reagente na interface eletrodo/solução. Isso provoca uma outra reação de oxidação no meio eletrolítico. Em concentrações maiores de monômero essas reações competitivas são evitadas, como observado pela variação de potencial nas concentrações de 0,1 e 0,2 M. Esta medida *in situ* confirma que a concentração de monômero utilizada neste trabalho (0,1 M) é bastante adequada. Conforme dados da literatura, em baixas concentrações não há polimerização e, em altas concentrações do monômero (0,5 - 1 M) há a produção de um filme muito pouco aderente e condutor, contendo uma significativa quantidade de oligômeros solúveis<sup>21</sup>.

Considerando a variação de potencial nas concentrações de 0,1 e 0,2 M de monômero, figura III.3, o potencial inicial de 3,4 V/Ag/AgCl é necessário para a oxidação do monômero na solução e a formação de oligômeros. Em seguida, há a nucleação instantânea na superfície do eletrodo e a próxima etapa, quando se observa um ligeiro aumento do potencial durante o tempo, indica o crescimento do filme polimérico tridimensional e perpendicular ao substrato.

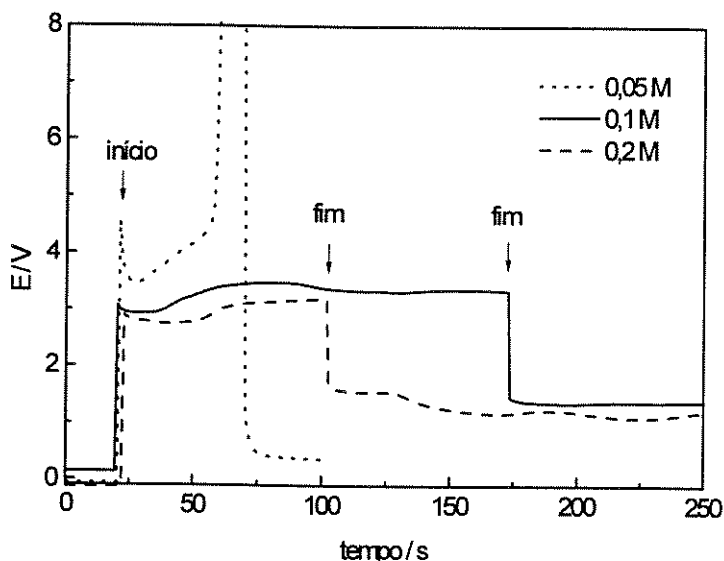


Figura III.3: Variação de potencial (vs Ag/AgCl) durante a síntese galvanostática do PMeT ( $j=3,75 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) utilizando diferentes concentrações do monômero na solução de síntese: 0,05M; 0,1 M (PMeT preparado com  $q=600 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) e 0,2 M (PMeT preparado com  $q=300 \text{ mC.cm}^{-2}$ ).

As flechas indicam o início e o fim das sínteses. Substrato: ITO-PET.

### III.3.1.2- Variação de massa

Uma técnica *in situ* de grande interesse é a eletrogravimetria com microbalança a cristal de quartzo (MCQ), através da qual se pode estudar a variação de massa no polímero condutor durante os processos de inserção e expulsão de íons chamados de dopagem/desdopagem<sup>37, 38</sup> e também a variação de massa durante seu crescimento<sup>39, 40</sup>. Servagent e Viel mediram o nível de dopagem do filme de PMeT através da variação de massa que ocorre durante um ciclo e estabeleceram uma relação de massa-carga durante a polimerização<sup>39</sup>.

Esta técnica relaciona a variação de massa por unidade de área,  $\Delta m$  (g.cm<sup>-2</sup>) com a mudança de frequência de ressonância do cristal de quartzo,  $\Delta f$  (Hz), conforme o tratamento de Sauerbrey para filmes rígidos<sup>37,40,41</sup>, equação III.1:

$$\Delta f = -K\Delta m \quad (\text{III.1})$$

O valor típico de K é  $5,2 \times 10^7$  Hz.g<sup>-1</sup>.cm<sup>2</sup>. Para um filme polimérico em solução a aproximação de filme rígido é válida se a espessura do filme for pequena comparada com a espessura do cristal<sup>37, 40</sup>.

Nós acompanhamos a variação de massa do PMeT durante seu crescimento, pela síntese galvanostática até uma densidade de carga de 300 mC.cm<sup>-2</sup> e observamos uma relação linear de massa e carga, figura III.4, como descrito em outros trabalhos<sup>37, 40</sup>.

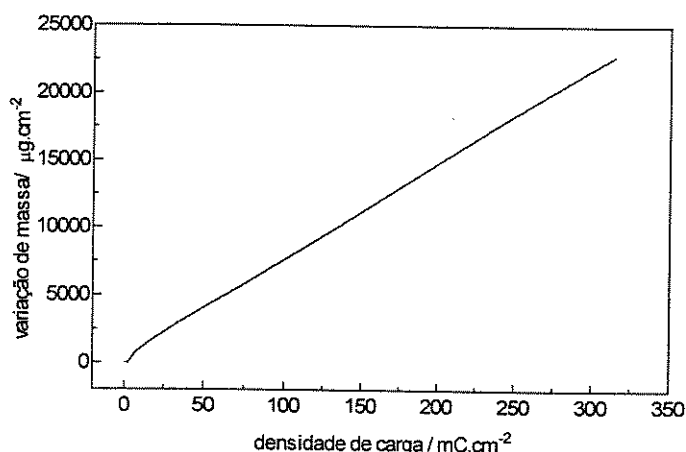


Figura III.4: Variação de massa com a densidade de carga do PMeT, durante a eletropolimerização do 3-metiltiofeno ( $j=3,75$  mA.cm<sup>-2</sup>). Substrato: platina.

### III.3.1.3- Variação da absorbância

Apesar da variação linear da massa com a densidade de carga, observamos um comportamento bastante interessante quando acompanhamos a absorbância (em 750 nm) em função do tempo durante a síntese de filmes de diferentes densidades de carga, figura III.5. Em todos os casos observamos um crescimento linear da absorbância até 30 s, correspondendo a  $q=112 \text{ mC.cm}^{-2}$ , depois observamos uma alteração na inclinação da curva. Isso mostra que, enquanto a quantidade de polímero depositada é linear durante o tempo de síntese, como observado na figura III.4, o aumento linear da absorbância é válido apenas para filmes com densidade de carga em torno de  $100 \text{ mC.cm}^{-2}$ . Essa alteração na inclinação é uma indicação de que há uma mudança na estrutura do eletrodepósito <sup>42</sup>. De acordo com Bock e cols., que caracterizaram filmes de polibitiofeno por medidas espectroscópicas *in situ*, a dependência do espectro de absorção com a espessura do filme é atribuída às mudanças de morfologia durante o crescimento do filme. O comprimento de conjugação médio efetivo inicialmente aumenta com o aumento da espessura, mas depois há um aumento de defeitos que limita o comprimento de conjugação a um valor médio, que é constante para filmes mais espessos <sup>43</sup>. Na figura III.5, observamos um aumento acentuado da absorbância até os primeiros 30 s de síntese, correspondendo a filmes preparados com  $q=112 \text{ mC.cm}^{-2}$ , o que indica um rápido aumento no comprimento de conjugação médio efetivo. Com o decorrer da polimerização, após os 30 s, o aumento é menos acentuado, ou seja, há um decréscimo da densidade do filme durante seu crescimento, provocado pelo aumento de defeitos de ligação e desordens estruturais e conformacionais, o que limita o comprimento de conjugação médio da cadeia polimérica <sup>16</sup>. No próximo capítulo, discutiremos a variação dos valores dos máximos de absorção dos filmes de PMeT de diferentes espessuras, em termos de variação do comprimento de conjugação.

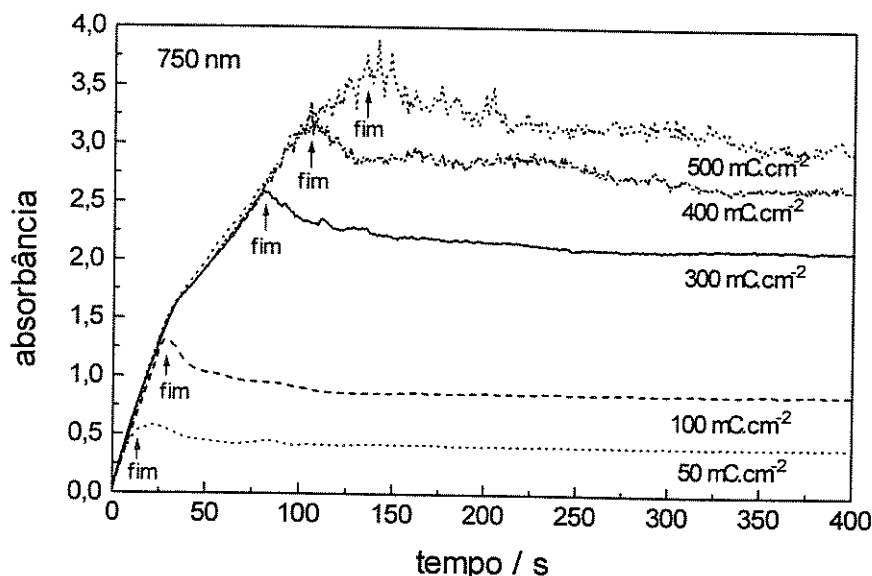


Figura III.5: Variação da absorvância (750 nm) com o tempo, durante a síntese galvanostática do PMeT ( $j = 3,75 \text{ mA.cm}^{-2}$ ), em diferentes densidades de carga.

Substrato: ITO-PET. As flechas indicam o fim da síntese.

Na figura III.5, podemos ainda observar que, quando a síntese é cessada há uma diminuição da absorvância. Isso ocorre devido à presença de oligômeros na solução que se dissolvem com o tempo até que se atinga a estabilização da absorvância. Fizemos gráficos dos valores da absorvância no fim da síntese e da absorvância estabilizada, para os filmes de diferentes densidades de carga, figura III.6. Apesar de não termos feito um estudo sistemático, observamos um ponto de inflexão em  $q = 100 \text{ mC.cm}^{-2}$ , que coincide com o esperado pelos resultados da figura III.5. Aparentemente, essa é a carga limite para recobrir todo o eletrodo, acima deste valor o filme começa a crescer de forma heterogênea.

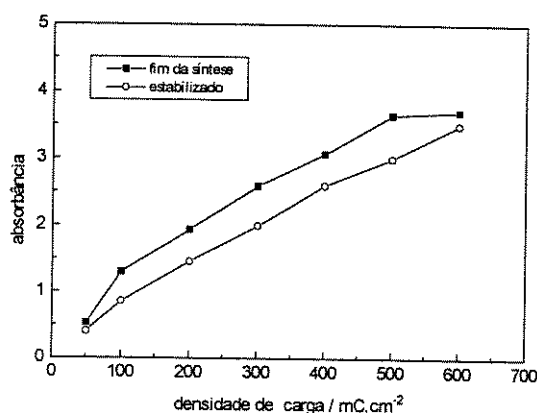


Figura III.6: Valores de absorvância (750 nm) dos filmes de PMeT de diferentes densidades de carga, no fim da síntese e após a estabilização da absorvância. Dados da figura III.5.

### III.3.2- Estudo das condições de síntese por microscopia eletrônica de varredura

Todos os filmes foram eletropolimerizados pela síntese galvanostática, durante um determinado tempo. Desse modo, sintetizamos filmes de diferentes densidades de corrente e verificamos que não ocorre a polimerização quando se aplica densidades de corrente abaixo de  $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Os filmes preparados com densidades de carga acima de  $1200 \text{ mC.cm}^{-2}$ , são quebradiços e se descolam facilmente do eletrodo de trabalho. A partir dessas diferenças macroscópicas, observadas quando utilizamos diferentes condições de síntese, estudamos os efeitos das densidades de carga e de corrente pela análise da morfologia superficial dos filmes de PMeT preparados em diferentes condições de síntese, por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

#### III.3.2.1- Efeito da densidade de carga

Conforme Masuda e cols. o processo de crescimento do filme polimérico a uma densidade de corrente constante, consiste na formação de núcleos ativos no estágio inicial, seguido da evolução para a forma de filmes contínuos. No próximo estágio, esses núcleos crescem em projeção e coalescem para formar uma nova camada<sup>31</sup>. Estes autores observaram que, a uma densidade de corrente constante a condutividade do poli(3-dodeciltiofeno) decresce com o aumento da densidade de carga e que há essa mesma tendência com o aumento da espessura<sup>31</sup>. Garnier e cols. analisaram a evolução da morfologia do PMeT em vários estágios da polimerização e notaram que a homogeneidade do filme decresce com o aumento da espessura do filme<sup>16, 24</sup>.

Preparamos filmes de PMeT de diferentes densidades de carga, de 50 a  $700 \text{ mC.cm}^{-2}$ , e a espessura desses filmes foi medida no rugosímetro. Os valores estão na figura III.7.

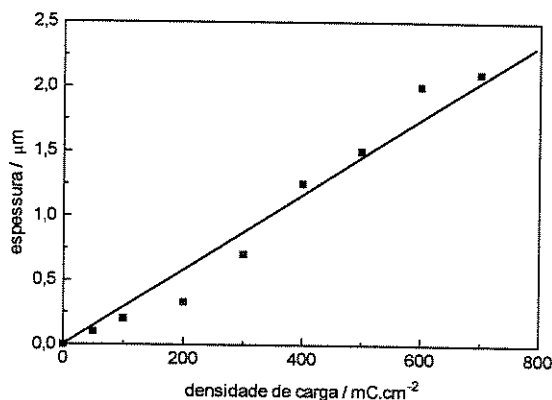


Figura III.7: Variação da espessura dos filmes de PMeT preparados com diferentes densidades de carga (entre 50 e 700 mC.cm<sup>-2</sup>). Substrato: ITO.

Dentro do erro experimental, há uma variação linear da espessura em função da densidade de carga. A espessura do filme,  $d$ , pode ser estimada a partir da carga de eletropolimerização,  $q$ , pela relação III.2 <sup>44</sup>:

$$d(\text{nm}) \leftrightarrow pq(\text{mC.cm}^{-2}) \quad (\text{III.2})$$

Pelos dados da figura III.7, obtemos  $p=2,9$ , portanto, uma relação de 2,9 nm / mC.cm<sup>-2</sup>. Na literatura <sup>44,45</sup>, essa relação varia de 2 a 2,5 nm / mC.cm<sup>-2</sup>. Essa diferença pode ser devido às diferentes condições de síntese, obtendo filmes com diferentes morfologias.

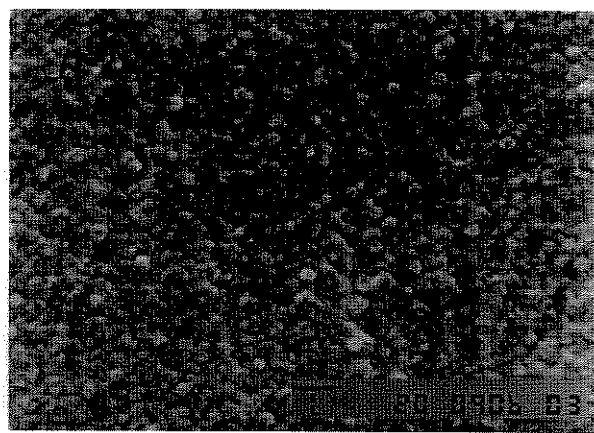
A seguir, estudamos o efeito da densidade de carga sobre a morfologia do PMeT. Na tabela III.1 estão os dados das amostras de filmes de PMeT preparados com diferentes densidades de carga e a figura III.8 mostra as micrografias desses filmes.

Tabela III.1: Dados das amostras 1 a 4, dos filmes de PMeT preparados com densidade de corrente constante de 3,75 mA.cm<sup>-2</sup>.

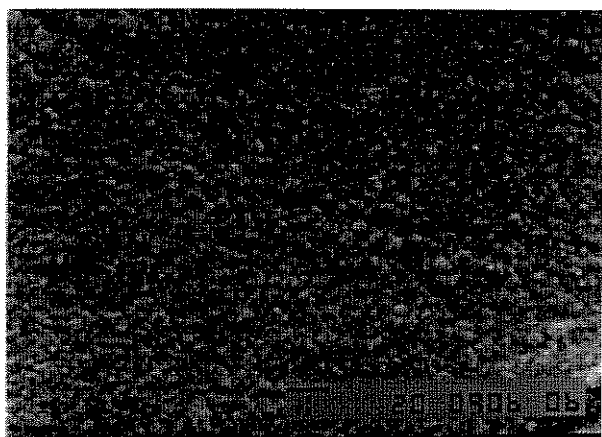
amostra	tempo (s)	densidade de carga (mC.cm <sup>-2</sup> )	espessura (μm) ±0,1
1	26,6	100	0,2
2	53,3	200	0,3
3	80,0	300	0,7
4	106,0	400	1,2



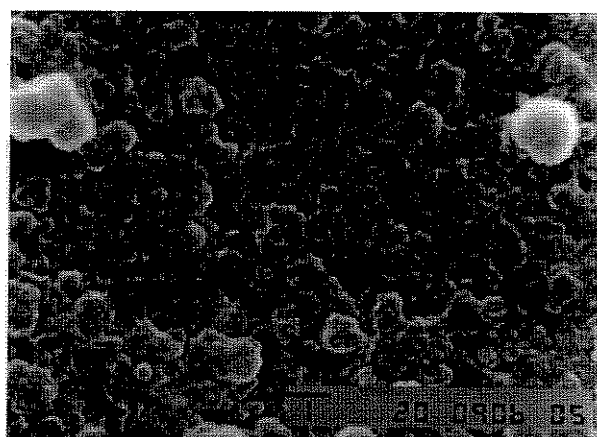
amostra 1



amostra 2



amostra 3



amostra 4

Figura III.8: Micrografias eletrônicas de varredura de filmes de PMeT sintetizados com densidades de corrente  $j=3,75 \text{ mA.cm}^{-2}$  e diferentes densidades de carga. Amostra: 1)  $q=100$ ; 2)  $q=200$ ; 3)  $q=300$ ; 4)  $q=400 \text{ mC.cm}^{-2}$ . Substrato: platina. Ampliação: 7500 x.

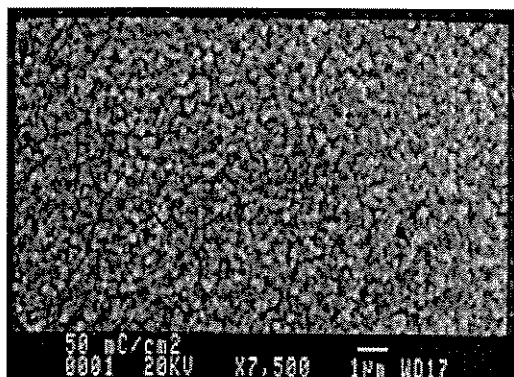
Usando uma densidade de corrente constante e diferentes densidades de carga, a cinética de polimerização é constante mas a quantidade de material depositado sobre o eletrodo é proporcional à densidade de carga. Pelas micrografias, figura III.8, observamos que o PMeT apresenta uma morfologia globular com o tamanho dos glóbulos variando com a densidade de carga. A amostra 3 ( $q=300 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) apresenta uma superfície bastante homogênea indicando que, inicialmente, há a formação de grande quantidade de núcleos que crescem tridimensionalmente e coalescem, formando os pequenos glóbulos. Já a amostra 4 ( $q=400 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) exibe uma superfície bastante irregular, com glóbulos grandes, projeções e poros, indicando um estágio mais avançado de formação do filme. Portanto, há uma diminuição da homogeneidade do filme com o aumento da densidade de carga.

### III.3.2.2- Efeito da densidade de carga, sobre o substrato ITO-PET

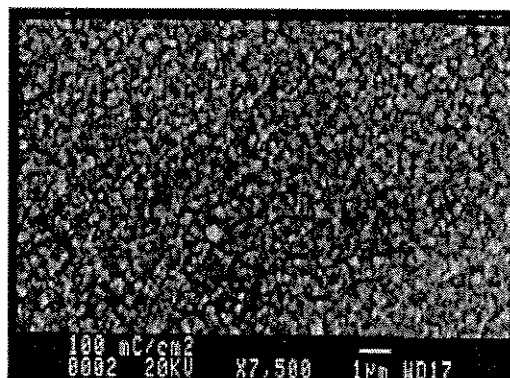
No item anterior, III.3.2.1, os filmes foram eletropolimerizados sobre platina, de pequena área,  $15 \text{ mm}^2$ , e foram colocados sobre os porta-amostras do microscópio eletrônico de varredura. Utilizando o substrato ITO-PET, o filme foi crescido numa área de  $1 \text{ cm}^2$ . Um pedaço do substrato foi cortado, colado no porta-amostra e fizemos a análise no microscópio, figura III.9. Conforme observado na análise das micrografias dos filmes depositados sobre platina, os filmes apresentam morfologia globular, sendo que o tamanho dos glóbulos muda de acordo com a densidade de carga usada.

O processo de crescimento do filme foi melhor observado na deposição sobre ITO-PET do que sobre platina. A superfície dos filmes finos, preparados com densidades de carga 50 e  $100 \text{ mC.cm}^{-2}$ , é bastante homogênea, compacta e formada de pequenos glóbulos. A superfície dos filmes de 200 e  $300 \text{ mC.cm}^{-2}$  é mais aberta e ainda homogênea, com glóbulos um pouco maiores. Acima de  $300 \text{ mC.cm}^{-2}$  a superfície dos filmes é bastante irregular e porosa, apresentando grandes glóbulos. Essas micrografias mostram claramente que filmes finos são compactos e homogêneos e, com o decorrer da síntese, o crescimento sobre o “substrato” orgânico é tridimensional e perpendicular ao substrato, produzindo uma superfície polimérica rugosa e irregular. Garnier e cols., observaram uma maior condutividade em filmes poliméricos finos, formados durante os primeiros estágios da eletropolimerização. Com decorrer da polimerização ocorrem defeitos estruturais como reticulação intercadeia e acoplamentos  $\alpha$ - $\beta$  ou  $\beta$ - $\beta$  de unidades de tiofenos<sup>16</sup>. Esses defeitos explicam as modificações na morfologia dos filmes, de uma estrutura compacta para estrutura desordenada e modificam notadamente o comprimento de conjugação médio no PMeT. Este fato foi mencionado no item III.3.1.3, durante o monitoramento da absorbância em função do tempo.

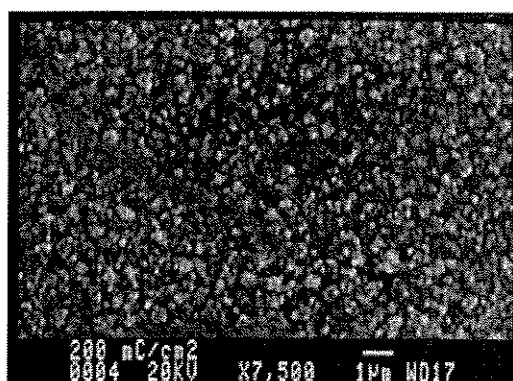




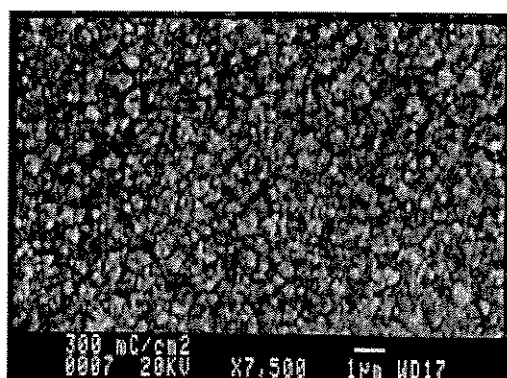
50 mC.cm<sup>-2</sup>



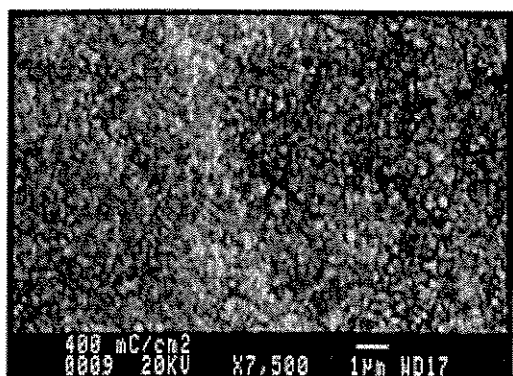
100 mC.cm<sup>-2</sup>



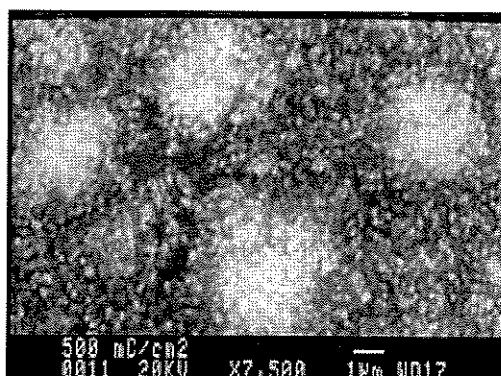
200 mC.cm<sup>-2</sup>



300 mC.cm<sup>-2</sup>



400 mC.cm<sup>-2</sup>



500 mC.cm<sup>-2</sup>

Figura III.9: Micrografias eletrônicas de varredura dos filmes de PMeT preparados com densidade de corrente  $j=3,75 \text{ mA.cm}^{-2}$  e diferentes densidades de carga.

Substrato: ITO-PET. Ampliação: 7500 x.

### III.3.2.3- Efeito da densidade de corrente

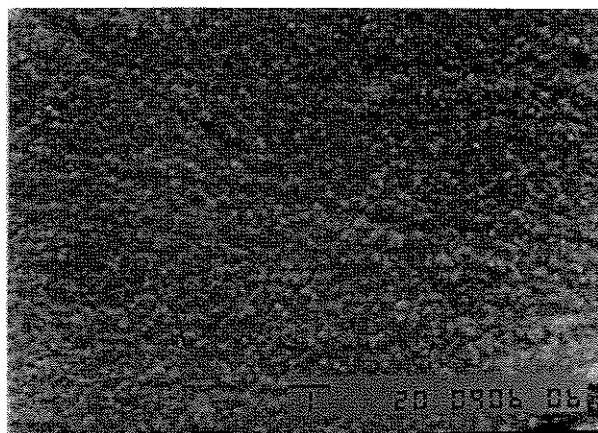
Como já tínhamos notado, não conseguimos eletropolimerizar o PMeT com a aplicação de baixas densidades de corrente: 1,25 e 2,5 mA.cm<sup>-2</sup>. Desse modo, variamos a densidade de corrente de 3,75 a 8,75 mA.cm<sup>-2</sup>, mantendo-se uma densidade de carga constante de 300 mC.cm<sup>-2</sup>, conforme tabela III.2. As correspondentes micrografias estão na figura III.10.

Tabela III.2: Dados das amostras 5 a 8, dos filmes de PMeT preparados com densidade de carga de 300 mC cm<sup>-2</sup>.

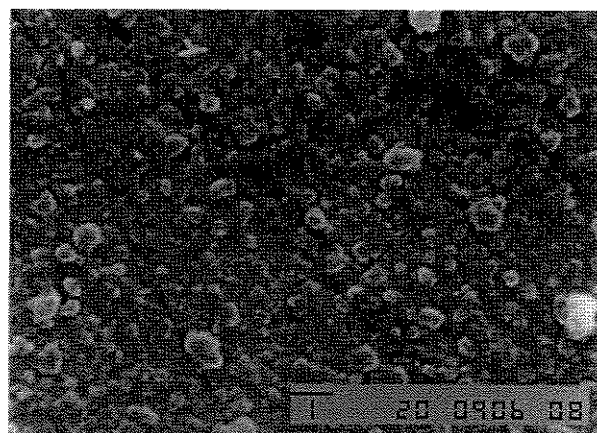
amostra	densidade de corrente (mA.cm <sup>-2</sup> )	tempo (s)
5	3,75	80
6	5,00	60
7	6,25	48
8	8,75	34

Variando-se a densidade de corrente, tem-se uma variação na cinética de polimerização. Assim, aplicando baixa densidade de corrente, há tempo para a formação de pequenos núcleos de forma homogênea, amostra 5. Com o aumento da densidade de corrente, amostra 6, já se observa a coalescência dos pequenos núcleos. Esse efeito é ainda maior em densidades de correntes mais altas, amostras 7 e 8. Isso ocorre porque com altas densidades de corrente há, simultaneamente, a formação dos núcleos e crescimento da cadeia polimérica. Assim, o filme apresenta os pequenos núcleos e, também, coalescência de outros núcleos nas regiões onde o crescimento é preferencial, formando por fim, uma camada mais elevada e irregular. Desse modo, é nítida a diminuição da homogeneidade do filme com o aumento da densidade de corrente.

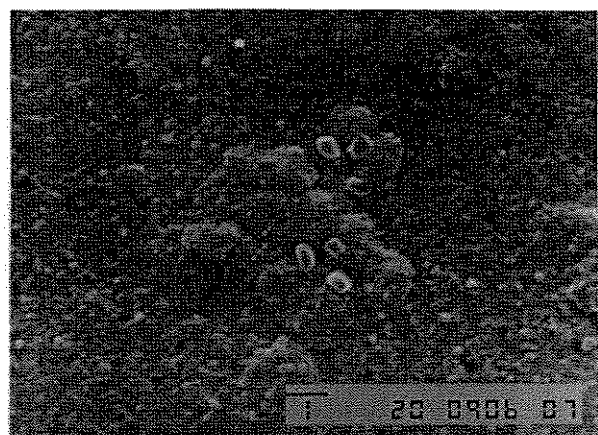
A partir dessa análise concluímos que, para a obtenção de filmes homogêneos as melhores condições de síntese são a aplicação de densidade de carga menor ou igual a 300mC.cm<sup>-2</sup> e densidade de corrente em torno de 3,75 mA.cm<sup>-2</sup>.



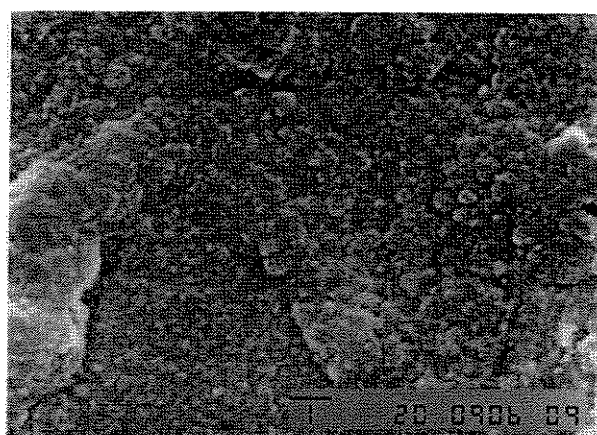
amostra 5



amostra 6



amostra 7



amostra 8

Figura III.10: Micrografias eletrônicas de varredura de filmes de PMeT sintetizados com densidade de carga  $q=300 \text{ mC.cm}^{-2}$  e diferentes densidades de corrente.

Amostra: 5)  $j=3,75$ ; 6)  $j=5,0$ ; 7)  $j=6,25$ ; 8)  $j=8,75 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Substrato: platina. Ampliação: 7500 x.

#### III.3.2.4- Efeito da temperatura de síntese

Verificamos, ainda, o efeito da temperatura de síntese pela comparação da morfologia superficial do filme de PMeT ( $q=300 \text{ mC.cm}^{-2}$  e  $j=3,75 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) eletropolimerizado à temperatura ambiente ( $\approx 22^\circ\text{C}$ ), sobre ITO-PET, figura III.9, e do filme de PMeT preparado nas mesmas condições de síntese mas numa temperatura elevada ( $30^\circ\text{C}$ ), figura III.11. Observamos que, a alta temperatura de síntese desfavorece o crescimento de um filme homogêneo e regular, formando um filme com morfologia bastante irregular e porosa. O efeito da temperatura tem sido muito estudado<sup>46,47</sup>.

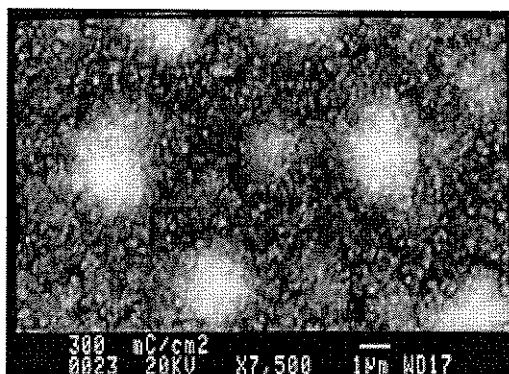


Figura III.11: Micrografia eletrônica de varredura do filme de PMeT, preparado com densidade de carga de  $300 \text{ mC.cm}^{-2}$  a  $T=30^{\circ}\text{C}$ , sobre ITO-PET. Ampliação: 7500 x.

### III.3.3- Análise da morfologia superficial do PMeT por microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica (MFA) também é uma técnica muito utilizada para se estudar a morfologia e a rugosidade de polímeros condutores. Foram observadas as camadas do PMeT em vários estágios de deposição eletroquímica, desde a nucleação até a espessura de 200 nm e também foram estudadas as diferenças na estrutura do polímero, nos estados dopado e desdopado <sup>44,48</sup>. A análise por MFA da polianilina mostra uma superfície homogênea com rugosidade em torno de 30 Å para filmes de 173 Å de espessura <sup>49</sup>. A morfologia do polipirrol também foi analisada por MFA <sup>50</sup>.

Inicialmente estudamos o efeito do substrato na morfologia superficial e na rugosidade dos filmes de PMeT. Para isso, sintetizamos um filme fino, espessura de 0,1  $\mu\text{m}$ , sobre diferentes substratos: ITO-PET ( $60 \Omega/\square$ ) e silício ( $0,4 \Omega.\text{cm}$ ). O ITO-PET apresenta uma certa rugosidade na superfície e o silício, uma superfície muito lisa e isotrópica. Os resultados são mostrados na figura III.12.

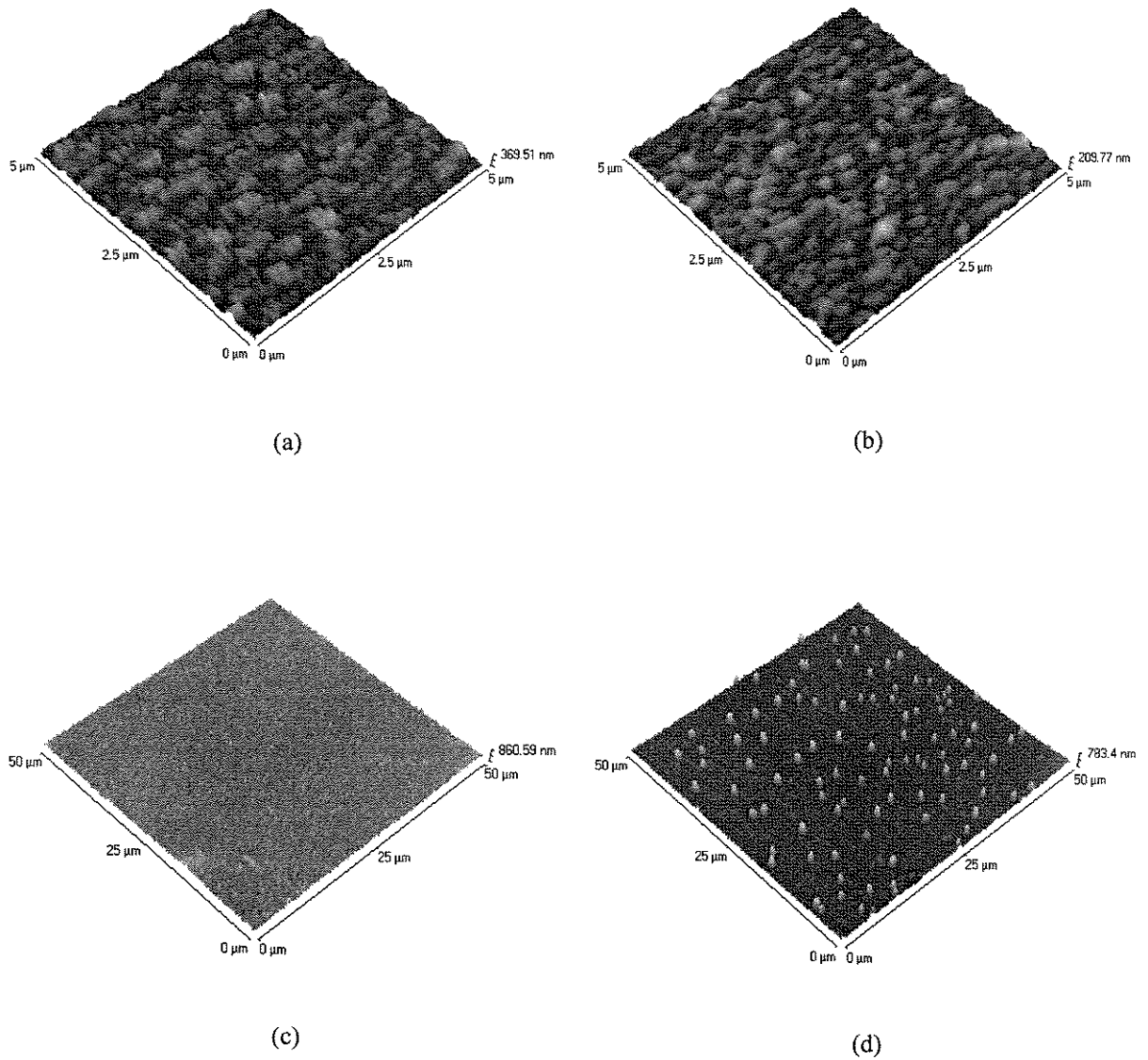


Figura III.12: Micrografias de força atômica do filme de PMeT preparado com  $j=3,75 \text{ mA.cm}^{-2}$

a) PMeT depositado sobre ITO-PET.  $q=50 \text{ mC.cm}^{-2}$ . ( $5 \times 5 \text{ } \mu\text{m}$ ).

b) PMeT depositado sobre silício.  $q=50 \text{ mC.cm}^{-2}$ . ( $5 \times 5 \text{ } \mu\text{m}$ ).

c) idem (a), numa área maior ( $50 \times 50 \text{ } \mu\text{m}$ ).

d) idem (b), numa área maior ( $50 \times 50 \text{ } \mu\text{m}$ ).

Observamos que os filmes depositados sobre ITO-PET e sobre silício, figuras III.12a e III.12b, apresentam uma superfície semelhante, formada de pequenos glóbulos, e o valor da rugosidade é próximo: ITO-PET: 59 nm e silício: 65 nm. Apesar de utilizarmos substratos com características diversas, a morfologia do filme de PMeT é a mesma comprovando que a rugosidade do filme de PMeT se deve apenas à característica do filme não sendo consequência da rugosidade do substrato, ou seja, a eletropolimerização do 3-metiltiofeno sobre um substrato liso não favorece necessariamente a formação de um filme menos rugoso. Analisando uma área maior, figuras III.12c e III.12d, observamos uma diferença entre os dois substratos. O filme de PMeT depositado sobre ITO-PET, apresenta morfologia globular homogênea e sobre o silício há a formação de centros preferenciais de crescimento. Isso mostra que, nas regiões onde há defeitos no silício o processo de crescimento é preferencial.

Em seguida estudamos o efeito da densidade de carga de síntese sobre a morfologia superficial e rugosidade do PMeT. Para isso, sintetizamos filmes de PMeT de diferentes densidades de carga, sobre ITO-PET, figura III.13. Os valores da rugosidade média da superfície (RMS) dos filmes de PMeT estão na tabela III.3 e foram obtidos a partir da área RMS, do programa de tratamento de dados Topo Metrix SPM Lab v.3.06.06.

Tabela III.3: Valores da rugosidade da superfície do PMeT,  
sobre ITO-PET

densidade de carga (mC.cm <sup>-2</sup> )	rugosidade (nm)
50	45
200	55
300	53
500	62

Apesar desses valores terem sido obtidos numa área muito pequena da amostra (5x5µm) podemos notar que há uma tendência de aumento no valor da rugosidade do filme com o aumento da sua densidade de carga.

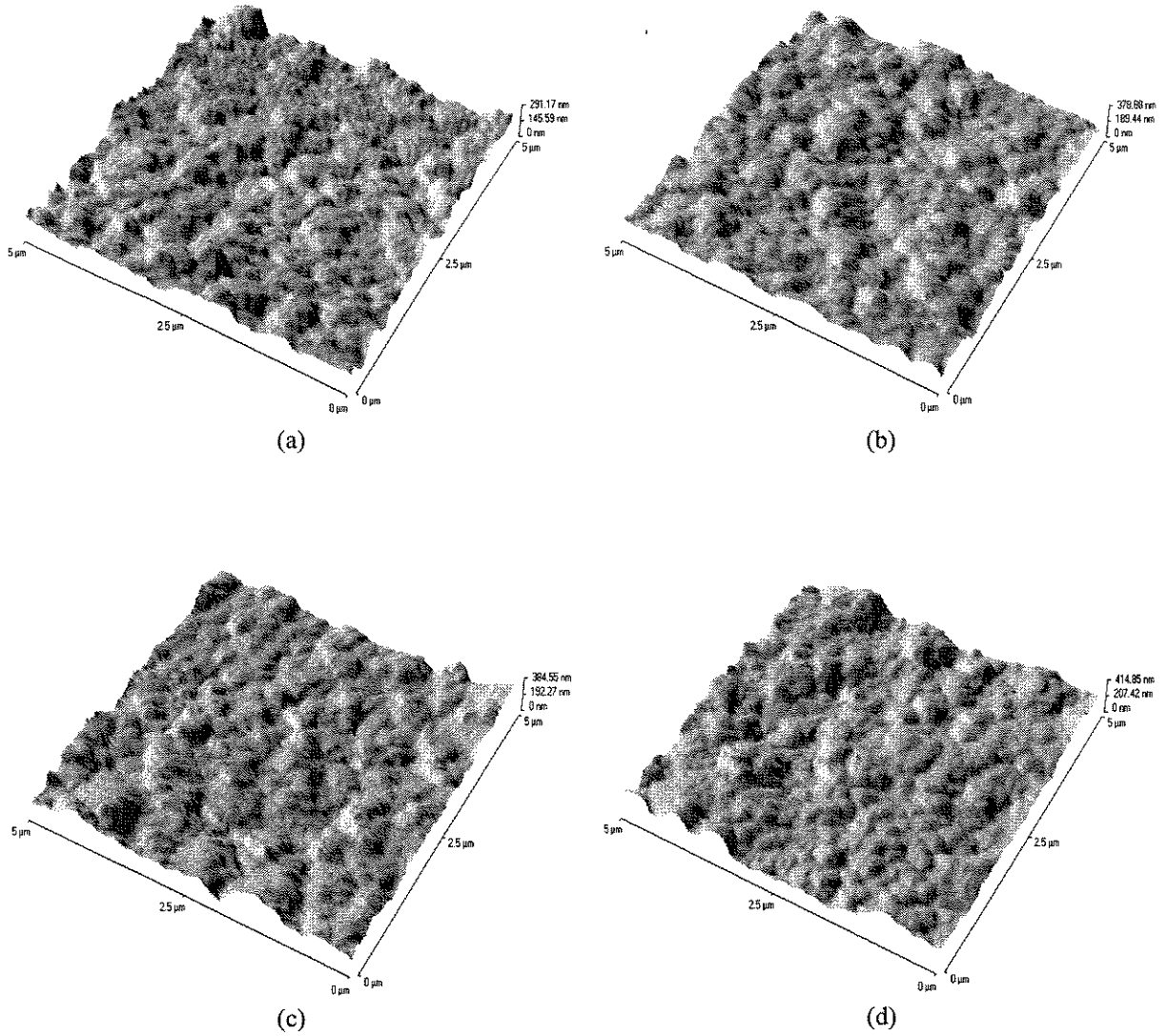


Figura III.13: Micrografias de força atômica de filmes de PMeT, sobre ITO-PET, preparados com  $j=3,75 \text{ mA.cm}^{-2}$  e diferentes densidades de carga:

a)  $q=50$ ; b)  $q=200$  c)  $q=300$  d)  $q=500 \text{ mC.cm}^{-2}$ . ( $5 \times 5 \text{ }\mu\text{m}$ ).

### III.4- CONCLUSÕES

O processo de crescimento dos filmes de PMeT foi observado pela análise da morfologia superficial desses filmes preparados com diferentes densidades de carga ou espessura. Ele envolve a nucleação instantânea e o crescimento tridimensional sobre o substrato. Filmes finos, até  $0,2\ \mu\text{m}$  de espessura, preparados com densidade de carga de  $100\ \text{mC.cm}^{-2}$ , são filmes homogêneos e compactos. Os filmes de 200 e  $300\ \text{mC.cm}^{-2}$  (até  $0,7\ \mu\text{m}$  de espessura) são ainda homogêneos e acima de  $300\ \text{mC.cm}^{-2}$  os filmes apresentam uma superfície bastante irregular e porosa.

A partir da análise das condições de síntese, por MEV, pelo estudo da variação das densidades de carga e de corrente, concluímos que as melhores condições de síntese para a obtenção de filmes homogêneos são: aplicação de uma densidade de carga até  $300\ \text{mC.cm}^{-2}$  e uma densidade de corrente em torno de  $3,75\ \text{mA.cm}^{-2}$ .

A análise da morfologia do PMeT, por MFA, mostra o aumento da rugosidade do filme de PMeT com o aumento da densidade de carga de síntese. Além disso, mostra que o substrato não afeta esta característica do filme.

O monitoramento por medidas *in situ* da variação de massa durante o crescimento do PMeT, observada por MCQ mostra que, a quantidade de polímero depositada varia linearmente com o tempo. No entanto, a medida da variação de absorbância mostra um ponto de inflexão, ou seja, uma diminuição da inclinação da curva após um certo tempo de síntese, correspondendo ao filme preparado com densidade de carga de  $100\ \text{mC.cm}^{-2}$ . Isso indica que há um decréscimo da densidade do filme após 30 s de síntese, provocado pelo aumento de defeitos de ligação e desordens estruturais e conformacionais, o que leva à formação de filmes poliméricos com menor comprimento de conjugação na cadeia. Portanto, filmes finos apresentam maior comprimento de conjugação.

Finalmente, concluímos que filmes finos de PMeT, até  $0,2\ \mu\text{m}$  de espessura, apresentam morfologia superficial bastante homogênea e compacta e um maior comprimento de conjugação médio na cadeia polimérica.



## III.5- BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> G. Tourillon in "Handbook of Conducting Polymers", vol. 1; T.A. Skotheim (ed.); Marcel Dekker, New York, 1986, p. 293.
- <sup>2</sup> R.A. Zoppi e M-A. De Paoli; *Quím. Nova* 16 (1993) 560.
- <sup>3</sup> J. Heinze, *Synth. Met.* 41-43 (1991) 2805.
- <sup>4</sup> R. John e G.G. Wallace, *J. Electroanal. Chem.* 306 (1991) 157.
- <sup>5</sup> G. Zotti, "Elettrosintesi di polimeri policoniugati"; Elettrochimica dei Materiali, Riccione, Itália, 1995.
- <sup>6</sup> A. R. Hillman e E. F. Mallen, *J. Electroanal. Chem.* 243 (1988) 403.
- <sup>7</sup> A. R. Hillman e E. F. Mallen, *J. Electroanal. Chem.* 220 (1987) 351.
- <sup>8</sup> J. Kankare e J. Lukkari, *Synth. Met.* 55-57 (1993) 1305.
- <sup>9</sup> J. Lukkari e J. Kankare, *Synth. Met.* 69 (1995) 353.
- <sup>10</sup> J. Lukkari, R. Tuomala, S. Ristimäki e J. Kankare, *Synth. Met.* 47 (1992) 217.
- <sup>11</sup> J. Lukkari, L. Heikkilä, M. Alanko e J. Kankare, *Synth. Met.* 55-57 (1993) 1311.
- <sup>12</sup> S. Z. Dong, Q. Cai, P. Lui e A. R. Zhu, *Appl. Surface Sci.* 60/61 (1992) 342.
- <sup>13</sup> E. Sabatani, E. Ticianelli, A. Redondo, I. Rubinstein, J. Rishpon e S. Gottesfeld, *Synth. Met.* 55-57 (1993) 1293.
- <sup>14</sup> J. Rishpon, A. Redondo, C. Derouin e S. Gottesfeld, *J. Electroanal. Chem.* 294 (1990) 73.
- <sup>15</sup> Y. Xu, Q. Xie, M. Hu, L. Nie e S. Yao, *J. Electroanal. Chem.* 389 (1995) 85.
- <sup>16</sup> a) A. Yassar, J. Roncali e F. Garnier, *Macromolecules* 22 (1989) 804.  
b) A. Roncali, A. Yassar e F. Garnier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1988) 581.
- <sup>17</sup> K. Tanaka, T. Shichiri, S. Wang e T. Yamobe, *Synth. Met.* 24 (1988) 203.
- <sup>18</sup> M-A. Sato, S. Tanaka e K. Kaeriyama, *Synth. Met.* 14 (1986) 279.
- <sup>19</sup> S. Wang, H. Takahashi, K. Yoshino, K. Tanaka e T. Yamabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990) 772.
- <sup>20</sup> G. Tourillon e F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* 161 (1984) 51.
- <sup>21</sup> J. Roncali, *Chem. Rev.* 92 (1992) 711.
- <sup>22</sup> A. J. Downard e D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* 206 (1986) 147
- <sup>23</sup> T. F. Otero e J. Rodríguez, *J. Electroanal. Chem.* 310 (1991) 219.
- <sup>24</sup> G. Tourillon e F. Garnier, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 22 (1984) 33.

- 
- <sup>25</sup> L. F. Warren, J. A. Walker, D. P. Anderson e C. G. Rhodes, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 2286.
- <sup>26</sup> P. Marque, J. Roncali e F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* 218 (1987) 107.
- <sup>27</sup> G. Tourillon e F. Garnier, *J. Phys. Chem.* 87(1983) 2289.
- <sup>28</sup> T. F. Otero e J. Rodríguez, *Synth. Met.* 51 (1992) 307.
- <sup>29</sup> W. Ling, J. Lei e C.R. Martin, *Synth. Met.* 52 (1992) 227.
- <sup>30</sup> T. F. Otero, J. Rodríguez e E. De Larreta-Azelain, *Polymer* 31 (1990) 220.
- <sup>31</sup> H. Masuda, S. Tanaka e K. Kaeriyama, *Synth. Met.* 31 (1989) 29.
- <sup>32</sup> T. F. Otero e E. De Larreta, *Synth. Met.* 26 (1988) 79.
- <sup>33</sup> P. C. Stein, C. Botta, A. Bolognesi e M. Castellani, *Synth. Met.* 69 (1995) 305.
- <sup>34</sup> F. Chao, M. Costa, E. Museux, E. Levart e L. M. Abrantes, *J. Chim. Phys.* 89 (1992) 1009.
- <sup>35</sup> R.M.V. Assumpção e T. Morita; Manual de Soluções, Reagentes e Solventes, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1968, p. 466.
- <sup>36</sup> A. A. Lourenço, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1993.
- <sup>37</sup> R.C.D. Peres, M-A. De Paoli e R. M. Torresi, *Synth. Met.* 48 (1992) 259.
- <sup>38</sup> A.R. Hillman, M.J. Swann e S.Bruckenstein, *J. Electroanal. Chem.* 291 (1990) 147.
- <sup>39</sup> S. Servagent e E. Viel, *J. Electroanal. Chem.* 280 (1990) 227.
- <sup>40</sup> C.K. Baker e J. R. Reynolds, *J. Electroanal. Chem.* 251 (1988) 307.
- <sup>41</sup> M. R. Deakin e D. A. Buttry, *Anal. Chem.* 61 (1989) 1147A.
- <sup>42</sup> S.I. Córdoba de Torresi, P.C. Tulio e I. A. Carlos, X Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, São Carlos, SP (1996), CE19.
- <sup>43</sup> A. Bock, A. Topeters e C. Kryschi, *Synth. Met.* 75 (1995) 133.
- <sup>44</sup> C. Tian, G. Jin, F. Chao, M. Costa e J. P. Roger, *Thin Solid Films*, 233 (1993) 91.
- <sup>45</sup> I. Youm, M. Cadene, D. Laplaze, D. Lincot e J. Vedel, *J. Chim. Phys.* 89 (1992) 1105.
- <sup>46</sup> W. Liang, J. Lei e C. R. Martin, *Synth. Met.* 52 (1992) 227.
- <sup>47</sup> D. S. Maddison e J. Unsworth, *Synth. Met.* 30 (1989) 47.
- <sup>48</sup> F. Chao, M. Costa e C. Tian, *Synth. Met.* 75 (1995) 85.
- <sup>49</sup> J. K. Avlyanov, J. Y. Josefowicz e A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 73 (1995) 205.
- <sup>50</sup> J. Li, E. Wang, M. Green e P.E. West, *Synth. Met.* 74 (1995) 127.

## CAPÍTULO IV

### *Caracterizações eletroquímica e espectroeletroquímica do poli(3-metiltiofeno)*

## IV.1- INTRODUÇÃO

### IV.1.1- Propriedades Eletroquímicas

Os polímeros condutores eletropolimerizados sobre um substrato condutor são caracterizados por diversas técnicas, dependendo do interesse pela sua aplicação. Uma técnica muito comum para o estudo inicial do comportamento eletroquímico dos polímeros condutores ou de qualquer outra espécie eletroativa é a voltametria cíclica (VC), que dá informações sobre a eletroatividade do material e o processo redox envolvido. Nesta técnica, o potencial é variado linearmente com o tempo até um potencial final e então retorna ao potencial inicial e a resposta do sistema é detectada em corrente<sup>1,2,3,4</sup>.

Uma propriedade dos polímeros condutores é a capacidade de alterar reversivelmente sua condutividade elétrica pelo processo redox, induzida por uma variação de potencial, com concomitante mudança de coloração. Durante o processo redox ocorre a inserção e expulsão de um contra-íon, comumente chamado de dopagem e desdopagem. Assim, o polímero passa do estado reduzido (desdopado), com comportamento de semicondutor ou isolante (dependendo da energia do *gap*) para o estado oxidado (dopado), apresentando condutividade elétrica maior. Portanto, o processo redox envolve o transporte simultâneo de cargas e espécies iônicas na matriz polimérica. A oxidação corresponde à transferência de um elétron do polímero para o eletrodo, sendo a migração dessa carga pelo mecanismo de *hopping*, e migração de um ânion presente na solução para dentro do polímero, que assegura a sua eletroneutralidade, figura IV.1. Esse fenômeno se repete até que todos os sítios ativos do polímero sejam oxidados. O estado final do polímero condutor oxidado (dopado) é caracterizado pela presença de cargas positivas associadas a ânions ou contra-íons, que compensam essas cargas, ao longo da cadeia polimérica<sup>5,6</sup>. O nível de dopagem é em torno de 25 %, determinado por microanálise elementar e corresponde a uma carga positiva a cada 4 unidades monoméricas<sup>7</sup>.

O comportamento eletroquímico dos polímeros condutores depende de muitas variáveis, assim, a natureza do ânion, cátion e solventes são muito importantes uma vez que a cinética dos processos redox é limitada pela difusão do contra-íon no seio do polímero<sup>7, 8</sup>. Foram estudados esses efeitos no politiofeno e seus derivados e foi observado que o ânion tem papel determinante na estrutura do polímero durante a síntese e o cátion afeta o

comportamento do filme polimérico durante os processos de carga e descarga<sup>7, 9</sup>. O solvente também modifica as características do polímero e isto está relacionado com a polaridade e propriedade de intumescimento do polímero. O solvente mais utilizado é a acetonitrila mas também se usam carbonato de propileno e nitrobenzeno. No entanto, os politiofenos apresentam limitada eletroatividade em meio aquoso<sup>8,10</sup>. A comparação da caracterização eletroquímica mostra que o potencial necessário para oxidar o PMeT em água é mais positivo que em acetonitrila<sup>10</sup>, o pico de oxidação é mais largo e o processo de redução (desdopagem) é incompleto<sup>11</sup>. Esses fatos são explicados pelo baixo grau de intumescimento do polímero em meio aquoso<sup>7,11,12</sup>. Odegard e cols. notaram dois picos anódicos no voltamograma cíclico do PMeT em solução aquosa<sup>13</sup>. Também foi observado que em acetonitrila, na região de potencial catódico, o polímero comporta-se como um semicondutor fracamente dopado, quase isolante, enquanto que, em água o polímero adquire a propriedade de semicondutor altamente dopado<sup>14</sup>.

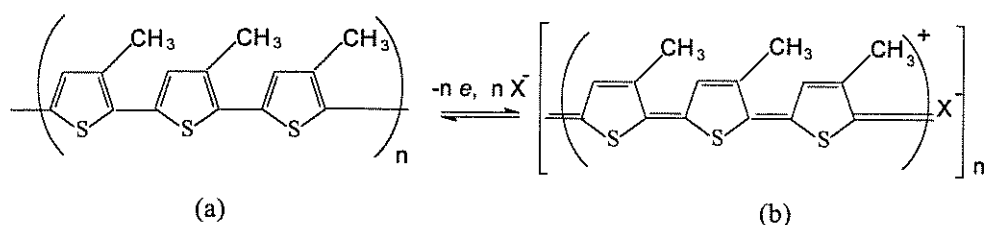


Figura VI.1: Esquema do princípio do processo redox no PMeT.

a) desdopado, coloração vermelha b) dopado, coloração azul.<sup>5,6</sup>

Pela comparação dos voltamogramas de filmes de PMeT de diferentes espessuras, Garnier e cols. observaram que, com a diminuição da espessura do filme a onda anódica é mais definida e há uma variação do potencial de pico anódico para valores menos positivos. Esta melhor reversibilidade eletroquímica no processo de dopagem/desdopagem em filmes mais finos foi interpretada considerando o maior comprimento de conjugação médio da cadeia polimérica<sup>15</sup>. Garnier e cols. também não observaram perda aparente de eletroatividade do filme de PMeT entre -0,2 e 1,0 V/SCE depois de  $1,2 \times 10^5$  ciclos redox<sup>9</sup>.

Alguns dos parâmetros relevantes obtidos dos voltamogramas cíclicos são corrente e potencial de picos anódico e catódico, a dependência da corrente com a velocidade de varredura e a quantidade de carga Q reversivelmente trocada durante ciclos redox. Para um par redox reversível, a separação dos picos anódico e catódico é pequena ( $\Delta E_p/n=59/n$  mV), as relações  $I_{pa}/I_{pc}$  e  $Q_{pa}/Q_{pc}$  são iguais a 1 e  $I_p/v^{1/2}$  é constante<sup>3,4</sup>.

Uma técnica normalmente usada no estudo dos processos cinéticos é a cronoamperometria, na qual obtém-se a velocidade de transferência do elétrons através da determinação do coeficiente de difusão aparente no filme polimérico <sup>11</sup>. Mas, podemos obter uma estimativa dos parâmetros cinéticos e informações sobre os modos de transporte de massa nos polímeros condutores, através da análise da voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura.

No caso de um polímero eletroativo aderido a um eletrodo metálico, consideram-se 2 interfaces distintas: interface eletrodo/polímero, onde ocorre a transferência eletrônica entre o metal e o polímero e a interface polímero/meio eletrolítico, onde os contra-íons vêm compensar a carga e são transferidos do seio da solução para os sítios ativos imobilizados dentro da matriz polimérica <sup>16</sup>. Num sistema reversível, a transferência eletrônica é muito rápida e a velocidade de reação redox é cineticamente limitada pelo transporte de massa. Pela técnica de voltametria cíclica são observados dois modos de transporte <sup>17,18</sup>:

- transporte por transiente não convectivo, onde a cinética da reação é limitada pela difusão das espécies do seio da solução até a superfície do eletrodo (difusão semi-infinita) e a corrente de pico é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura, de acordo com a equação IV.1, onde  $I_p$  é a corrente de pico ( $A \cdot cm^{-2}$ ),  $n$  o número de elétrons trocados no processo redox,  $C^*$  a concentração de espécies eletroativas,  $D$  o coeficiente de difusão ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ ),  $v$  a velocidade de varredura ( $V \cdot s^{-1}$ ),  $A$  a área do eletrodo de trabalho ( $cm^2$ ),  $R$  a constante dos gases,  $T$  a temperatura e  $F$  a constante de Faraday:

$$I_p = 0,45(nF)^{3/2} C^* A \left( \frac{D}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} \quad (IV.1)$$

- transporte temporal, onde o transporte de matéria é desprezível e caracterizado por uma reação superficial com difusão apenas no filme depositado na superfície do eletrodo (difusão em camada fina) e a corrente de pico é proporcional à velocidade de varredura, de acordo com a equação IV.2, onde  $l$  é a espessura do filme aderido à superfície do eletrodo de trabalho:

$$I_p = \left[ \frac{(nF)^2 C^* v l A}{4RT} \right] \quad (IV.2)$$

### IV.1.2 - Absorção de luz

O processo de absorção de luz por um semicondutor consiste na excitação de um elétron de um estado de mais baixa energia para um estado de mais alta energia, com diferença de energia igual à energia do fóton incidente.

Quando um sólido é iluminado com luz monocromática de energia  $h\nu$ , a intensidade da luz decresce ao longo de sua trajetória de propagação  $b$ , de acordo com a equação IV.3, onde  $I$  é a intensidade da luz transmitida,  $I_0$  a intensidade da luz incidente,  $b$  a espessura da camada e  $\alpha$  é o coeficiente de absorção característico do material em  $h\nu$  <sup>19</sup>.

$$I = I_0 e^{-\alpha b} \quad (\text{IV.3})$$

A absorção da luz por um material é quantificada em termos de coeficiente de absorção,  $\alpha(h\nu)$ . A medida do espectro de absorção óptico de um semicondutor é usada para determinar a sua estrutura de bandas. No gráfico de  $\alpha(h\nu) \times h\nu$ , o comprimento de onda de corte ( $\lambda_c$ ), no qual  $\alpha(h\nu) = 0$  determina o valor da energia da banda proibida ou *band gap* ( $E_g$ ). Pelo modelo de bandas,  $E_g$  é dado pela diferença de energia entre o topo da banda de valência e a parte mais baixa da banda de condução <sup>20</sup>.

A equação IV.3 pode ser representada pelo logaritmo na base 10 e  $\alpha$  é convertido em  $K$ , chamado de coeficiente de extinção, conforme equação IV.4, onde  $K$  é uma constante que depende do meio estudado:

$$\log \frac{I_0}{I} = Kb \quad (\text{IV.4})$$

As quantidades medidas num espectrofotômetro são a absorbância,  $A$  (ou densidade óptica) e a transmitância,  $T$ , representadas na equação IV.5:

$$\log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = A \quad (\text{IV.5})$$

Conforme a equação IV.4, Garnier e cols. estudaram a variação da densidade óptica, em  $\lambda_{\max}$ , em função da espessura do filme de PMeT <sup>15</sup>. Observaram maior inclinação da curva para filmes mais finos, ou seja, um maior coeficiente de absorção molar quando o

comprimento de conjugação do polímero é maior. Outra indicação desse resultado foi obtida por espectros de absorção do PMeT, no estado reduzido, em diferentes espessuras. Observaram uma variação batocrômica de 40 nm do máximo de absorção (de 510 para 552nm) com a diminuição da espessura (de 200 para 5 nm). Os autores também observaram que filmes finos são compactos e de alta condutividade. Esses resultados indicam que o comprimento de conjugação médio efetivo é maior em filmes mais finos e isto está relacionado a um menor número de defeitos nas ligações durante os primeiros estágios da polimerização, levando a uma conformação menos distorcida, portanto, uma maior condução intercadeia <sup>15</sup>.

#### IV.1.3- Propriedades ópticas e de transporte de carga

A determinação da natureza dos “portadores de carga” nos polímeros condutores constituiu-se um problema fundamental para os físicos e químicos. A descrição dos portadores de carga propostos pelos físicos teóricos do estado sólido e pelos químicos está de acordo, mas é descrita de maneira diferente. Essa dificuldade de linguagem foi e ainda é hoje um obstáculo para a pesquisa interdisciplinar entre físicos e químicos <sup>21</sup>.

Para estudar as propriedades eletrônicas das macromoléculas o modelo de orbitais moleculares é limitado levando necessariamente ao modelo de bandas <sup>22</sup>. As propriedades elétricas intrínsecas dos polímeros estão relacionadas com o valor da energia do *gap* ( $E_g$ ).

Embora alguns fenômenos nos polímeros condutores sejam similares ao convencional semicondutor inorgânico, suas propriedades físicas são muito diferentes. O processo de transferência de carga (ou excitação eletrônica) resulta numa significativa modificação local (relaxação) da geometria da cadeia. De fato, em sistemas orgânicos a geometria de equilíbrio no estado ionizado (ou excitado) é normalmente muito diferente daquela no estado fundamental. Na terminologia da física do estado-sólido, isso significa que acoplamento elétron-fônon é grande. Além disso, modificações na geometria local da cadeia, afetam a estrutura eletrônica por indução de estados eletrônicos localizados no *gap*, o que torna fascinante a física dos polímeros orgânicos dopados <sup>23</sup>.

Para entender a transição isolante-condutor em polímeros conjugados, Bredas e cols. desenvolveram um modelo de química quântica para estudar a geometria e as modificações nas estruturas resultantes do processo de dopagem <sup>23,24</sup>. Em polímeros de estrutura aromática



como polipirrol, poli(p-fenileno), politiofeno e seus derivados, que têm estado fundamental não degenerado, durante a oxidação ou dopagem, a remoção inicial de um elétron da cadeia leva à formação de um estado eletrônico denominado polaron (cátion radical com spin 1/2), ao qual está associada uma distorção da cadeia, da forma aromática para quinóide, figura IV.2. A remoção de outro elétron forma um bipolaron, definido como um par de cargas associada a uma forte distorção do retículo <sup>23,25,26</sup>. Esses são os portadores de carga nesses sistemas e estão relacionados ao nível de dopagem do polímero. Cálculos mostraram que o bipolaron é termodinamicamente mais estável que dois polarons separados <sup>24</sup>.

Em politiofeno e derivados, a presença de estados polarons é difícil de se evidenciar devido à rápida transformação de polarons em bipolarons <sup>25</sup>. Por espectros UV/Vis e infravermelho e por medida de ESR (ressonância de spin eletrônico) foi observado que o mecanismo de geração de carga no PMeT, com nível de dopagem acima de 2 mol%, é por bipolaron <sup>47</sup>. Heeger e cols. também concluem que, no PMeT, a carga é estocada em bipolarons com spin zero, através de medidas espectroscópicas, magnéticas e eletroquímicas <sup>48</sup>. Mas, Hoier e Park mencionam a geração de duas espécies quimicamente estáveis durante a oxidação do PMeT, indicando a formação de polarons <sup>27</sup>. Também, se observou estados polarons no poli(3-(4-octilfenil)-tiofeno) <sup>28</sup>. Yoshino e cols. notaram as mudanças que ocorrem no potencial de oxidação e estados localizados pela introdução de grupos fenil e fenilpropil na posição 3 de anéis de tiofeno <sup>29</sup>. Esses autores também estudaram as propriedades ópticas e magnéticas do poli(3-hexiltiofeno) para entender melhor os níveis eletrônicos e as propriedades físicas deste polímero em comparação com o politiofeno <sup>30</sup>.

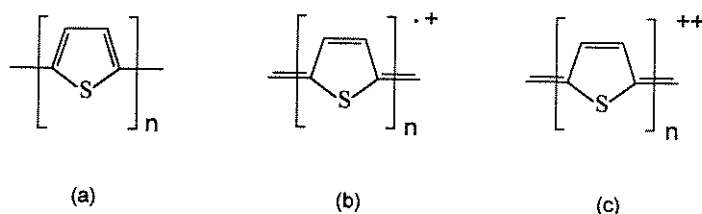


Figura IV.2: Estruturas para o politiofeno. a) polímero neutro, forma aromática; b) polaron e c) bipolaron, formas quinóide <sup>31</sup>.

A figura IV.3 mostra a evolução da estrutura de banda do politiofeno com o decorrer da dopagem, calculado por Bredas e cols. <sup>23</sup>, a qual está de acordo com a evolução do espectro óptico do polímero, obtido durante a dopagem eletroquímica *in situ* <sup>5,32</sup>; no estado desdopado neutro, o *gap* do politiofeno é em torno de 2,2 eV, característico da transição interbanda  $\pi-\pi^*$ .

Num nível de dopagem intermediário (poucos mol %) aparecem dois picos nos dados ópticos, consistente com a formação de estados bipolarons no *gap*, localizados em torno de 0,60-0,65 eV acima da extremidade da banda de valência (BV) e a 0,65-0,70 eV abaixo da extremidade da banda de condução (BC). Num nível de dopagem de 33%, os estados bipolarons se sobrepõem e formam duas bandas no *gap*. A *band gap* original aumenta de 2,2 para 2,9 eV. Aumentando ainda a dopagem, os cálculos indicam que as bandas bipolaron se juntam com as BV e BC, levando a um estado metálico <sup>5,23</sup>.

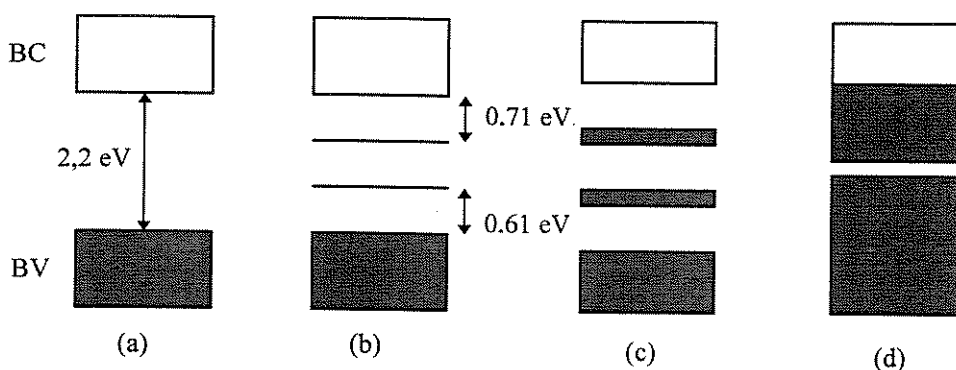


Figura IV.3: Evolução da estrutura de banda do politiofeno e derivados com a dopagem: (a) desdopado (b) nível de dopagem intermediário com estados bipolarons presentes no *gap* (c) nível de dopagem de 33%, formação de bandas bipolaron e (d) nível de dopagem hipotético de 100%, com comportamento metálico <sup>5,23</sup>.

Estes estados de energia criados no *gap* permitem transições eletrônicas que induzem marcantes mudanças de coloração com a dopagem e explicam o interessante efeito electrocrômico observado no PT e outros polímeros condutores. A característica de um material electrocrômico é alterar sua coloração reversivelmente com a aplicação de uma diferença de potencial externa. Há um grande interesse tecnológico no desenvolvimento de sistemas electrocrômicos rápidos, eficientes e de longa vida <sup>33,34</sup>.

A caracterização óptica do PMeT mostra um grande contraste de cor quando o polímero é ciclado entre o estado desdopado, de coloração vermelha com  $\alpha=4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  (480nm) e o estado dopado, de coloração azul e  $\alpha=1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  (700nm) <sup>35</sup>. Os valores do máximo de absorção e a posição dos picos dependem do ânion usado, pois este controla o transporte de carga no polímero <sup>10</sup>.

Mastragostino e cols. compararam as propriedades electrocrômicas de diversos derivados do PT e os melhores resultados foram obtidos com o PMeT, confirmando a influência da estrutura do polímero sobre o desempenho e durabilidade dos dispositivos. O PMeT apresentou eficiência electrocrômica alta (razão entre a variação de absorbância e a

carga), tempo de resposta curto, tempo de vida longo (grande número de ciclos de coloração/descoloração) e boa memória óptica (tempo em que a transmitância do material permanece constante em condições de circuito aberto) <sup>36</sup>. Essas são as características de um bom material eletrocromico e, como exemplo de sua aplicação, o PMeT foi testado num dispositivo eletrocromico como eletrodo primário eletrocromico e o óxido de níquel como contra-eletrodo <sup>37</sup>.

Neste trabalho, caracterizamos os filmes de PMeT por voltametria cíclica e analisamos a dependência da corrente de pico com a velocidade de varredura. Também, caracterizamos os filmes de PMeT de diferentes espessuras por espectros de absorção e calculamos a energia do *gap* do PMeT a partir desse espectro.

## IV.2- PARTE EXPERIMENTAL

Os reagentes, solventes, célula eletroquímica e eletrodos utilizados foram os mesmos descritos no item III.2.

### IV.2.1- Síntese do poli(3-metiltiofeno)

Os filmes de PMeT foram galvanostaticamente depositados em ITO ( $40 \Omega/\square$ ) e ITO-PET ( $60 \Omega/\square$ ), utilizando-se a célula eletroquímica com os eletrodos de trabalho e contra-eletrodo imersos,  $2\text{cm}^2$ , numa solução de acetonitrila contendo o monômero 3-metiltiofeno 0,1 M e  $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{BF}_4$  0,01 M. Para o estudo da variação da velocidade de varredura, aplicou-se uma densidade de corrente  $j=6 \text{ mA.cm}^{-2}$  em 10s obtendo-se filmes de  $60 \text{ mC.cm}^{-2}$ . Os filmes de diferentes densidades de carga foram obtidos aplicando-se  $j=3,75 \text{ mA.cm}^{-2}$  em diferentes tempos de síntese. A célula foi conectada ao potenciostato/galvanostato Omnimetra Instruments mod. PG-05.

### IV.2.2- Caracterizações Eletroquímica e Espectroeletroquímica

As caracterizações dos filmes de PMeT foram feitas na célula eletroquímica de vidro transparente contendo o eletrólito  $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{BF}_4$  0,1 M em acetonitrila. Os eletrodos foram

dispostos adequadamente, de modo a não interferir na passagem de luz pelo filme, conforme figura III.2. A célula foi conectada ao potenciostato/galvanostato Omnimetra Instruments mod. PG-05 interfaceado a um microcomputador PC por um sistema analógico-digital desenvolvido em nosso laboratório, por Juliano <sup>38</sup>.

A caracterização espectroeletroquímica foi feita utilizando-se o Espectrofotômetro UV/Vis Beckman DU 70 e a célula foi conectada ao potenciostato/galvanostato Omnimetra Instruments mod. PG-05. Os espectros obtidos já são descontados do branco (célula eletroquímica, eletrólito e substrato)

### IV.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### IV.3.1- Caracterização Eletroquímica

A caracterização eletroquímica inicial de filmes de PMeT foram por voltametria cíclica. Na figura IV.4 tem o voltamograma cíclico do filme de PMeT, no eletrólito  $N(C_4H_9)_4BF_4$  em acetonitrila, numa velocidade de varredura de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ . Pelo voltamograma, o PMeT apresenta um pico anódico, em  $0,8 \text{ V/Ag/AgCl}$ , correspondente ao processo de oxidação ou dopagem do polímero. A redução ou desdopagem do polímero se estende por uma grande faixa de potencial, apresentando dois máximos, em  $0,6$  e  $0,3 \text{ V/Ag/AgCl}$ , correspondendo a estados estáveis onde o polímero é parcialmente desdopado. Este comportamento, de dois picos catódicos, é geralmente relacionado ao processo de reorganização da cadeia polimérica com a saída de ânions <sup>7</sup> ou lento transporte do contra-íon no filme polimérico <sup>39</sup>. O processo de oxidação envolve a transferência de dois elétrons enquanto que há dois processos sucessivos de redução, sendo atribuído à lenta difusão do contra-íon, que atrasa o processo de oxidação e a primeira e segunda etapa do processo ocorrem no mesmo potencial no voltamograma cíclico <sup>40</sup>. Essa assimetria entre os processos de dopagem e desdopagem foi mencionada em vários trabalhos tendo diferentes interpretações como a ocorrência de relaxação estrutural e mudanças conformacionais, diferentes estágios de oxidação com modificações na quantidade de interações de sítios ativos carregados e diferenças nas propriedades do polímero neutro e oxidado <sup>8</sup>.

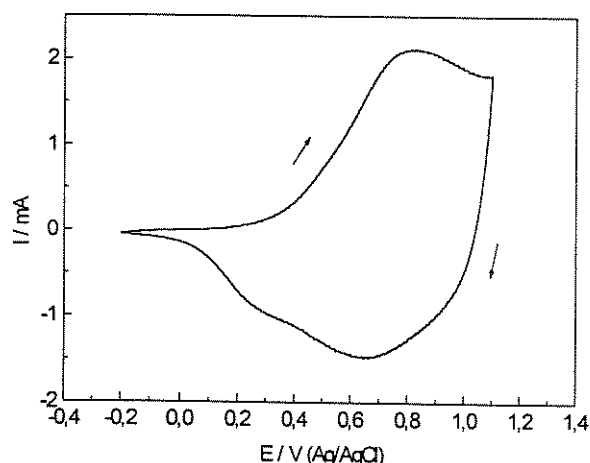


Figura IV.4: Voltamograma cíclico do PMeT preparado com  $q = 200 \text{ mC.cm}^{-2}$ , sobre ITO-PET.

Eletrólito:  $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{BF}_4$  0,1M em acetonitrila.  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ .

O voltamograma da figura IV.4 também mostra uma corrente residual após o potencial do pico de oxidação e é atribuída à corrente capacitiva <sup>8,9</sup>. Se o potencial é aumentado no sentido anódico da varredura, acima de 1,1 V, surge um segundo processo de oxidação em 1,5V provocando uma perda irreversível da eletroatividade do filme. Essa segunda onda anódica é devido à sobreoxidação do polímero provocando a destruição do sistema aromático<sup>9,41</sup>. A degradação é acompanhada de um decréscimo do comprimento de conjugação médio e número de sítios ativos <sup>8</sup>.

Utilizando uma faixa de potenciais adequado, o PMeT é um sistema reversível com a transferência eletrônica muito rápida. A velocidade da reação redox é cineticamente limitada pelo transporte de massa que pode ser por difusão em camada fina ou difusão semi-infinita <sup>17</sup>, conforme item IV.1.1. Para se ter uma idéia do modo de transporte de massa no PMeT, estudamos a dependência da corrente de pico ( $I_p$ ) com a velocidade de varredura ( $v$ ) e com a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ), figura IV.5, a partir dos dados dos voltamogramas dos filmes de PMeT obtidos em diferentes velocidades de varredura.

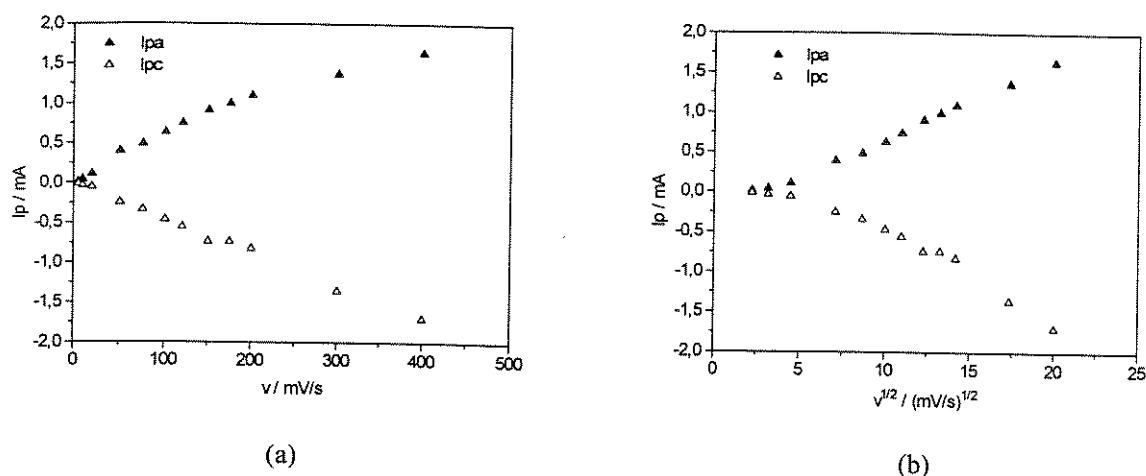


Figura IV.5: Dependência das correntes de pico anódico ( $I_{pa}$ ) e catódico ( $I_{pc}$ ) com a velocidade de varredura do PMeT preparado com  $q=60 \text{ mC.cm}^{-2}$ , sobre ITO. a)  $I_p \times v$  b)  $I_p \times v^{1/2}$ .

Pelos gráficos da figura IV.5, notamos que as correntes de pico anódico, em 0,8 V, e catódico, em 0,6 V, aumentam linearmente com a velocidade de varredura, em baixas velocidades e, em maiores velocidades, aumentam linearmente com  $v^{1/2}$ . Esses resultados indicam que a cinética de transferência de carga, em baixas velocidades, é controlada pela difusão em camada fina, característico de espécies na superfície do eletrodo e, com o aumento da velocidade a cinética de transferência de carga torna-se progressivamente limitada pela difusão semi-infinita. Estes resultados estão de acordo com os de Garnier e cols.<sup>9</sup>

Fazendo-se um gráfico de  $I_p/v^{1/2}$  versus  $v^{1/2}$  podemos observar uma velocidade de varredura de transição,  $v_t$ , que indica a velocidade a partir da qual o transporte é limitado pela difusão semi-infinita. A figura IV.6 mostra as curvas a partir dos valores das correntes de pico anódico ( $I_{pa}$ ) e catódico ( $I_{pc}$ ). Para os valores de  $I_{pa}$ , a velocidade de transição é bem definida, sendo  $v_t = 150 \text{ mV.s}^{-1}$ .

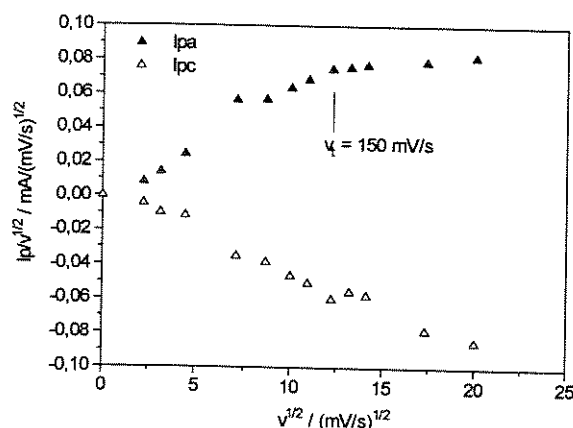


Figura IV.6: Gráfico de  $I_p/v^{1/2} \times v^{1/2}$ , a partir dos dados da figura IV.5.

Também caracterizamos, por voltametria cíclica, filmes de PMeT preparados com diferentes densidades de carga, ou seja, diferentes espessuras, figura IV.7. Sendo a corrente proporcional à quantidade de material depositado no eletrodo, em destaque, temos um gráfico da corrente de pico anódico em função da densidade de carga do filme e observamos que a corrente aumenta linearmente com a densidade de carga de síntese até  $200 \text{ mC.cm}^{-2}$ . Acima desse valor a corrente cresce menos indicando um decréscimo no rendimento da polimerização <sup>9</sup>.

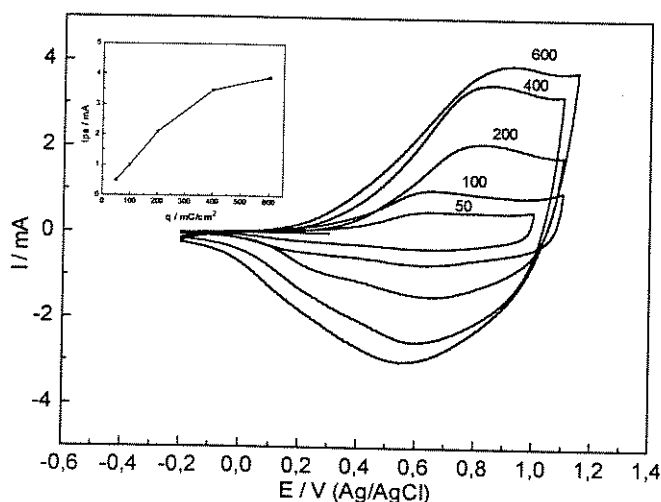


Figura IV.7: Voltamogramas cíclicos de filmes de PMeT preparados com diferentes densidades de carga (de  $50$  a  $600 \text{ mC.cm}^{-2}$ ), sobre ITO-PET.  $v=20 \text{ mV.s}^{-1}$ . Em destaque: gráfico da corrente de pico anódico em função da densidade de carga de síntese do PMeT.

### IV.3.2- Caracterização Espectroeletroquímica

A caracterização espectroeletroquímica inicial do PMeT foi feita pela obtenção de espectros de absorção do polímero em diferentes estados de oxidação, entre -0,1 V (reduzido) e 1,1 V/Ag/AgCl (oxidado). Pela figura IV.8, observamos um bom contraste de cor entre os estados reduzido e oxidado. No estado neutro desdopado o polímero apresenta coloração vermelha, com um máximo de absorção em 490nm (2,5 eV), característico da transição interbanda  $\pi$ - $\pi^*$ . No estado dopado, o filme muda sua coloração para azul, apresentando um máximo de absorção em 730 nm (1,7 eV), ou seja, uma transição de menor energia, devido à presença da banda bipolaron <sup>23</sup>. O espectro foi feito apenas na região visível, assim, não foi possível observar o outro pico correspondente à outra transição de menor energia no estado oxidado, conforme mencionado na introdução, item IV.1.3. Pela figura IV.8, observamos um ponto isosbético em 597 nm (2,1 eV). Os filmes de PMeT, polarizados entre -0,5 e -0,1 V, apresentaram o mesmo espectro de absorção, apesar de não serem mostrados nessa figura.

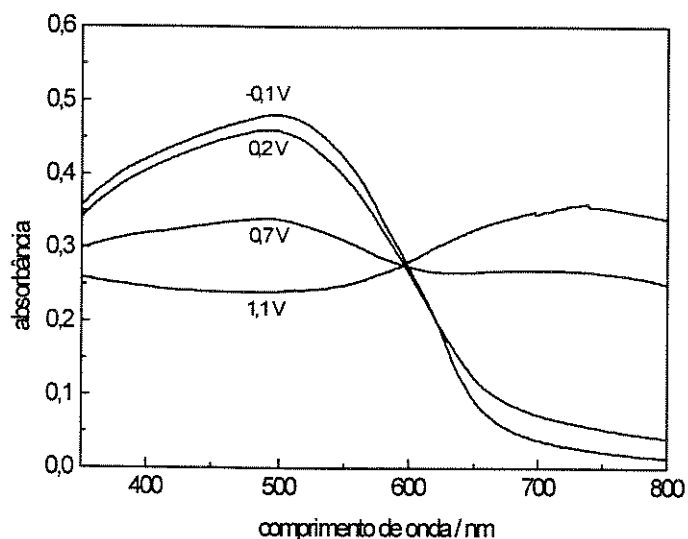


Figura IV.8: Espectros de absorção do filme de PMeT, preparado com densidade de carga de 60 mC.cm<sup>-2</sup>, sobre ITO, em diferentes polarizações do eletrodo (-0,1 V; 0,2 V; 0,7 V e 1,1 V vs Ag/AgCl).



A condutividade, absortividade da luz e morfologia são algumas propriedades físicas que são afetadas por mudanças estruturais ocorridas durante a síntese de um polímero. Essas mudanças ocorrem pelo acoplamento  $\alpha$ - $\beta$  ou  $\beta$ - $\beta$ , que interrompem o crescimento homogêneo das cadeias e limitam o comprimento das cadeias criando desordem. Em geral, observa-se que o aumento da quantidade de acoplamentos  $\alpha$ - $\beta$  no PMeT no estado desdopado é acompanhado por uma mudança do máximo de absorção de luz para menores comprimentos de onda <sup>42</sup>.

Os filmes de PMeT de diferentes densidades de carga foram caracterizados pelos espectros de absorção no estado reduzido, figura IV.9. Os espectros apresentam a mesma forma mas, observamos uma tendência do máximo de absorção se deslocar para menores comprimentos de onda (de 522 para 508 nm) com o aumento da densidade de carga do filme, ou seja, aumento da espessura (de 0,05  $\mu\text{m}$  para 0,7  $\mu\text{m}$ ). Esse deslocamento indica diminuição no comprimento de conjugação médio da cadeia polimérica com o aumento da espessura, como foi observado por Garnier e cols <sup>15</sup>. A figura IV.10 mostra o gráfico da variação do máximo de absorção, em energia, em função da espessura do filme. Observamos maior variação de energia, ou seja, um rápido decréscimo do comprimento de conjugação, até a espessura de 0,2  $\mu\text{m}$ , correspondente ao filme preparado com densidade de carga de  $100\text{mC.cm}^{-2}$ . Desse modo, o comprimento de conjugação médio onde ocorre a delocalização dos elétrons  $\pi$  é consideravelmente maior em filmes mais finos.

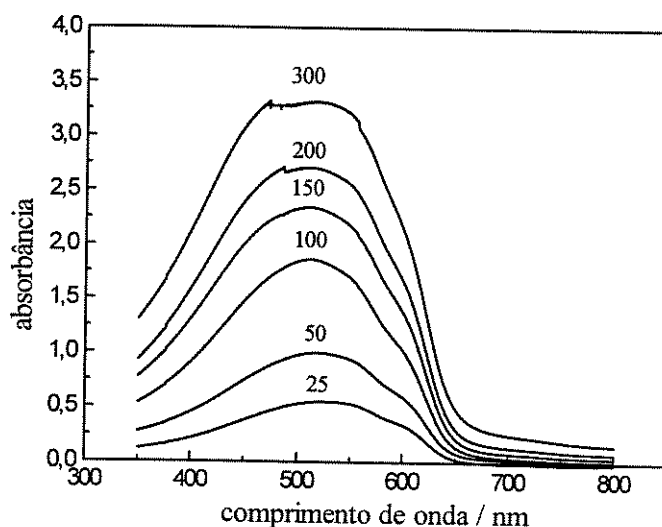


Figura IV.9: Espectros de absorção de filmes de PMeT no estado reduzido ( $E = -0,2\text{V}$  (Ag/AgCl)).

Os filmes foram preparados com diferentes densidades de carga (25, 50, 100, 150, 200 e  $300\text{mC.cm}^{-2}$ ) e  $j = 3,75\text{mA.cm}^{-2}$ , sobre ITO-PET.

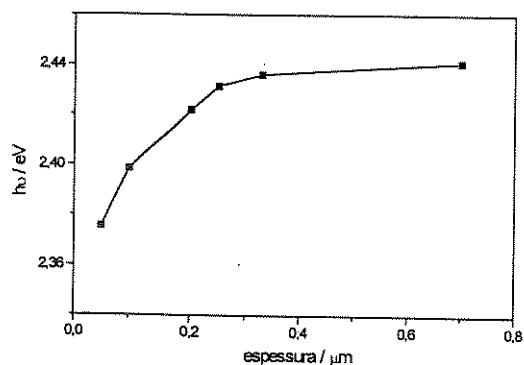


Figura IV.10: Variação do máximo de absorção (em energia) em função da espessura do filme de PMeT. Dados obtidos da figura IV.9.

Geralmente se observa um maior coeficiente de absorção quando o comprimento de conjugação do polímero é maior <sup>43</sup>. Considerando a equação IV.4, determinamos o coeficiente de extinção do polímero,  $K$ , pela inclinação da curva do gráfico da absorbância, em 500 nm, em função da espessura do filme, figura IV.11, a partir dos dados da figura IV.9. Notamos que o polímero apresenta maior  $K$  para filmes finos, preparados com densidade de carga até  $150\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  ( $K=8,0\times 10^4\text{ cm}^{-1}$ ). O valor do coeficiente de extinção concorda com a literatura <sup>5,44</sup>. O valor de  $K$  indica, mais uma vez, que o comprimento de conjugação da cadeia polimérica é maior em filmes mais finos.

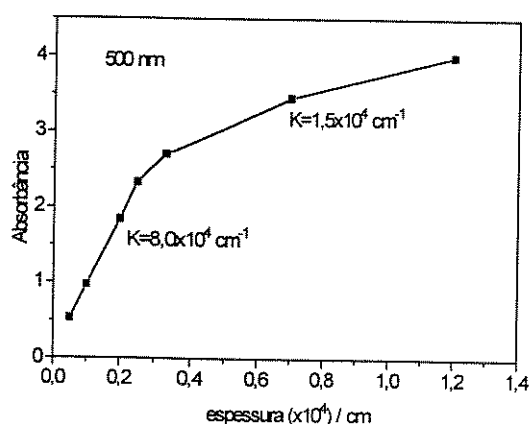


Figura IV.11: Valores de absorbância, em 500 nm, em função da espessura do filme.

$K$  = coeficiente de extinção do polímero. Dados da figura IV.9

Essas medidas de espectro de absorção foram realizadas com o filme de PMeT em contato com o eletrólito e também apenas do filme, sem o eletrólito. Não observamos diferenças entre os espectros indicando que o intumescimento do filme quando em contato com o eletrólito não influencia na medida.

Através do espectro de absorção, um importante valor que se pode calcular é a energia do *gap* ( $E_g$ ). Esta controla a absorção de luz característica do semicondutor. Em termos de comprimento de onda, a luz com comprimento de onda menor que o comprimento de onda de corte ( $\lambda_c$ ) é absorvido para gerar portadores de carga enquanto que, luz com maior comprimento de onda atravessa o semicondutor. O comprimento de onda de corte é o comprimento de onda no começo da absorção do material, chamado de borda de absorção<sup>20</sup>. Desse modo,  $E_g$  é determinada no início da transição  $\pi$ - $\pi^*$ . A figura IV.12 mostra o espectro de absorção do PMeT e neste se obtém  $\lambda_c=654$  nm. Este valor é convertido em energia pela relação IV.6 sendo  $\lambda$ , em nm e  $E$ , em eV<sup>45</sup>. Obtemos  $E_g=1,9$  eV, concordando com a literatura<sup>5,46</sup>.

$$\lambda(nm) = \frac{1240}{E(eV)} \quad (IV.6)$$

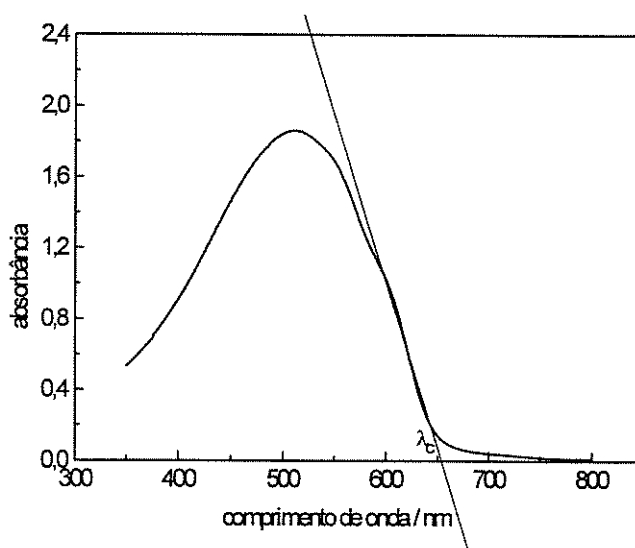


Figura IV.12: Espectro de absorção do filme de PMeT, no estado reduzido ( $E=-0,2V$  / Ag/AgCl).

PMeT preparado com densidade de carga de  $100 \text{ mC.cm}^{-2}$ , sobre ITO-PET.

#### IV- 4 CONCLUSÕES

Os filmes de poli(3-metiltiofeno) apresentam, no voltamograma cíclico, um pico anódico e dois picos catódicos. Essa assimetria entre os processos de dopagem/desdopagem é descrita em vários trabalhos e pode estar relacionada à lenta difusão do contra-íon no filme polimérico.

A análise da dependência da corrente de pico com a velocidade de varredura, mostra que até a velocidade de  $150 \text{ mV.s}^{-1}$  a cinética de transferência de carga é controlada pela difusão em camada fina e acima dessa velocidade a cinética de transferência de carga torna-se limitada pela difusão semi-infinita, ou seja, difusão de espécies do seio da solução até a superfície do eletrodo.

A caracterização espectroeletroquímica, através da análise dos espectros de absorção do PMeT em diferentes potenciais, mostra um bom contraste de cor, entre os estados oxidado e reduzido. A energia do *gap* do PMeT, calculada pelo espectro de absorção, é de 1,9 eV.

Os espectros de absorção de filmes de PMeT no estado reduzido e preparados com diferentes densidades de carga, ou seja, diferentes espessuras, apresentam uma tendência do máximo de absorção se deslocar para menores comprimentos de onda com o aumento da espessura. Esse deslocamento indica uma diminuição no comprimento de conjugação da cadeia polimérica com o aumento da espessura. Também, observamos um maior coeficiente de extinção em filmes finos de PMeT, até a espessura em torno de  $0,2 \mu\text{m}$ .

Portanto, filmes finos de PMeT, até  $0,2 \mu\text{m}$  de espessura, apresentam um maior comprimento de conjugação médio e um maior ordenamento da cadeia polimérica, devido ao menor número de defeitos no início da polimerização e menor desordem estrutural. Esses resultados estão de acordo com a análise feita no capítulo anterior, a partir das medidas *in situ* de absorbância em função do tempo.

## IV.5 BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> P. T. Kissinger e W.R. Heineman, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 702.
- <sup>2</sup> G.A. Mabbott, *J. Chem. Ed.* 60 (1983) 697.
- <sup>3</sup> A. J. Bard e L.R. Faulkner "Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, New York, 1980.
- <sup>4</sup> R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson (Southampton Electrochemistry Group) "Instrumental Methods in Electrochemistry" John Wiley and Sons, New York, 1985.
- <sup>5</sup> G. Tourillon, in "Handbook of Conducting Polymers"; T.A. Skotheim (ed), Marcel Dekker, New York, 1986.
- <sup>6</sup> S. Servagent, Tese de Doutorado, Universite Joseph Fourier - Grenoble1, Grenoble, 1990.
- <sup>7</sup> G. Tourillon e F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* 161 (1984) 51.
- <sup>8</sup> J. Roncali, *Chem. Rev.* 92 (1992) 711.
- <sup>9</sup> P. Marque, J. Roncali e F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* 218 (1987) 107.
- <sup>10</sup> F-J. Pern e A. J. Frank, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 2769.
- <sup>11</sup> G. Tourillon e F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* 161 (1984) 407.
- <sup>12</sup> U. Barsch, F. Beck, G. Hambitzer, R. Holze, J. Lippe e I. Stassen, *J. Electroanal. Chem.* 369 (1994) 97.
- <sup>13</sup> S. Sunde, G. Hagen e R. Odegard, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2561.
- <sup>14</sup> N. M. Alpatova, M. D. Levi e E. V. Ovsyannikova, *Russian J. of Electrochem.* 30 (1994) 545.
- <sup>15</sup> A. Yassar, J. Roncali e F. Garnier, *Macromolecules* 22 (1989) 804.
- <sup>16</sup> A. H. Schroeder, F. B. Kaufman, V. Patel e E.M. Engler, *J. Electroanal. Chem.* 113 (1980) 193.
- <sup>17</sup> E. Vieil, *J. Electroanal. Chem.* 297 (1991) 61.
- <sup>18</sup> R.A. Zoppi, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.
- <sup>19</sup> H. H. Jaffé, M. Orchin "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy" John Wiley and Sons, Inc., New York, 1970.
- <sup>20</sup> C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics" John Wiley & Sons, Inc., New York, 1986.
- <sup>21</sup> G. Zerbi, *La Chimica e l'Industria* 73 (1991) 353.
- <sup>22</sup> R. Hoffmann, C. Janiak e C. Kollmar, *Macromolecules* 24 (1991) 3725.

- 
- <sup>23</sup> J.L. Brédas, B. Thémans, J.G. Fripiat, J.M. André e R.R. Chance, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 6761.
- <sup>24</sup> J. L. Brédas e B. B. Street, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 309.
- <sup>25</sup> “Polimeri e vetri conduttori”, publicação interna dos Departamentos de Química das Universidades de Bologna, Pavia e Roma, 1990.
- <sup>26</sup> R.A. Zoppi e M-A. De Paoli, *Quím. Nova* 16 (1993) 560.
- <sup>27</sup> S.N. Hoier e S-M. Park, *J. Phys. Chem.* 96(1992) 5188.
- <sup>28</sup> J.C. Gustafsson, Q. Pei e O. Inganäs, *Solid State Commun.* 87 (1993) 265.
- <sup>29</sup> M. Onoda, H. Nakayama, S. Morita e K. Yoshino, *Synth. Met.* 55-57(1993) 275.
- <sup>30</sup> M. Onoda, Y. Manda, S. Morita e K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992) 2265.
- <sup>31</sup> C. Tian, G. Jin, F. Chao, M. Costa e J.P. Roger, *Thin Solid Films* 233 (1993) 91.
- <sup>32</sup> T-C. Chung, J.H. Kaufman, A.J. Heeger e F. Wudl, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 702.
- <sup>33</sup> G.M. Rosenblatt e W. L. Worrell, *Progress in Solid State Chemistry* 18(1988).
- <sup>34</sup> M. Mastragostino, C. Arbizzani, A. Bongini, G. Barbarella e M. Zambianchi, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 135.
- <sup>35</sup> F. Garnier, G. Tourillon, M. Gazard e J.C. Dubois, *J. Electroanal. Chem.* 148 (1988) 299.
- <sup>36</sup> M. Mastragostino, A.M. Marinangeli, A. Corradini, S. Giacobbe, *Synth. Met.* 28 (1989) C501.
- <sup>37</sup> C. Arbizzani, M. Mastragostino, S. Passerini, R. Pileggi e B. Scrosati, *Electrochim. Acta* 36 (1991) 837.
- <sup>38</sup> V.F. Juliano, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.
- <sup>39</sup> G. Zotti e G. Schiavon, *Synth. Met.* 31 (1989) 347.
- <sup>40</sup> A. Bock, A. Topeters e C. Kryschi, *Synth. Met.* 75 (1995) 133.
- <sup>41</sup> B. Krischa e M. Zagorska, *Synth. Met.* 28 (1989) C257.
- <sup>42</sup> H. N. Cong, C. Sene, P. Chartier, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 40 (1996) 261.
- <sup>43</sup> J. R. Dyer “Aplicações da Espectroscopia de absorção aos compostos orgânicos” Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1977.
- <sup>44</sup> O. Semenikhin, E. V. Ovsyannikova, N.M. Alpatova, Z.A. Rotenberg e V.E. Kazarinov, *Russian J. of Electrochem.*, 30 (1994) 666.
- <sup>45</sup> H.O. Finklea “Semiconductor Electrodes” Elsevier, New York, 1988.
- <sup>46</sup> D. Peramunage e M. Tomkiewicz, D. S. Ginley, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1384.

---

<sup>47</sup> Z.W. Sun e A.J. Frank, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 4600.

<sup>48</sup> N. Colaner, M. Nowak, D. Spiegel, S. Hotta e A.J. Heeger, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 7964.

## CAPÍTULO V

### *Caracterização fotoeletroquímica do poli(3-metiltiofeno)*



## V.1- INTRODUÇÃO

Nos últimos 30 anos, houve muito progresso no entendimento da interface semicondutor/eletrólito e no desenvolvimento de células fotoeletroquímicas (PEC) para a conversão de energia solar em energia elétrica ou química, particularmente com eletrodos semicondutores inorgânicos <sup>1</sup>.

Na década de 80, começou-se a utilizar polímeros condutores como materiais fotoativos nas PEC, formadas da junção polímero/eletrólito, devido ao seu comportamento de semicondutor no estado reduzido. Existem trabalhos de fotoeletroquímica com poliacetileno<sup>2,3</sup>, polipirrol<sup>4,5,6</sup>, poli(p-fenileno)<sup>7</sup>, polianilina<sup>8,9,10,11,12,13,14,15,16</sup> e politiofeno e seus derivados <sup>17,18,19,20</sup>.

O politiofeno e derivados, apresentam alta estabilidade ao ar, nos estados oxidado e reduzido, sendo muito interessantes para aplicações práticas e para o estudo do comportamento geral dos polímeros condutores.

Alguns dos estudos iniciais da fotoeletroquímica do politiofeno e derivados foram feitos por Garnier e cols. em 1984 <sup>17</sup>. Os autores observaram que o politiofeno (PT) em contato com uma solução não-aquosa, quando está no estado reduzido, apresenta fotocorrente catódica indicando um comportamento de semicondutor tipo-p. Verificaram que o processo fotoeletroquímico ocorre na interface polímero/eletrólito e a fotocorrente depende do dopante usado na síntese e da estrutura do polímero. A fotocorrente é maior para o PMeT do que PT e PMe<sub>2</sub>T. Pouco tempo depois, Kaneto e cols. estudaram a iluminação do PT em contato com acetonitrila/Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. A baixa eficiência de conversão (0,03%) foi atribuída à resistência do filme ou dificuldade de transferência de carga na superfície polímero/eletrólito <sup>21</sup>. Também foi estudado a variação da fotocorrente do politiofeno em função do comprimento de onda <sup>22</sup>. De Saja e Tanaka compararam os valores de fotocorrente do PMeT eletroquimicamente dopado com BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> e ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> e com o polipirrol, em solução aquosa. A melhor fotoresposta foi obtida com o PMeT dopado com BF<sub>4</sub>, exibindo um rápido aumento e decaimento da fotocorrente. A fotocorrente não dependeu da espessura do filme entre 0,5 e 1,5 µm. Também, testaram a estabilidade do potencial de circuito aberto, durante um período de 30 dias sob iluminação descontínua <sup>18</sup>. Foram estudadas a fotoeletroquímica e a eletroreflectância do PMeT reduzido e recém preparado, em eletrólito aquoso <sup>23</sup>. Semenikhin e cols. observaram que, além da geração de fotocorrente catódica em potenciais negativos, a iluminação do PMeT

também afeta o comportamento redox do polímero: o pico anódico, correspondente à dopagem, aumenta sob iluminação, mas não é uma fotocorrente pois persiste depois que a iluminação é cessada<sup>24</sup>.

Filmes de polibitiofeno de diferentes espessuras (10 a 100 nm) foram analisados por medidas eletroquímicas e fotoeletroquímicas, em soluções aquosa e não-aquosa. As propriedades ópticas e eletrônicas, de concentração de acceptor, potencial de banda plana e energia da banda proibida, dependeram da espessura do filme<sup>19</sup>. A fotocorrente de filmes finos (menor que 40 nm) permanece constante com o potencial enquanto que camadas mais espessas exibem um aumento linear. Este fato pode ser causado pela menor quantidade de centros de recombinação nos filmes finos devido à estrutura menos ramificada<sup>25</sup>. As medidas de XPS (espectroscopia de raio-X de fotoemissão) deram informações sobre a estrutura de banda do PMeT. A eficiência quântica do PMeT numa solução de acetonitrila com  $\text{LiClO}_4$  foi de 0,4%<sup>26</sup>. Num trabalho recente observou-se que a fotocorrente do PMeT em contato com solução aquosa aumenta quando se incorpora partículas de cobre na matriz polimérica, formando um compósito fotosensível PMeT/ $\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>27</sup>.

Através de medidas de capacitância diferencial em função do potencial, determinou-se o potencial de banda plana (0,17V/SCE) e a densidade de cargas,  $N$ , ( $2,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) para o PMeT<sup>28</sup>. Na literatura<sup>26, 29</sup>, são encontrados diferentes valores de  $N$  para o PMeT, por exemplo:  $N=7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  e  $N$  em torno de  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . Para o polibitiofeno<sup>19</sup>, obteve-se  $N=93 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Nota-se discrepância nos valores publicados por diversos autores.

O politiofeno e derivados também são utilizados para a formação de células fotovoltaicas no estado sólido. Vários tipos de junções são possíveis pois os polímeros condutores apresentam diferentes características, dependendo do estado de oxidação:

1-Barreira Schottky, entre um metal (Al, In) e o polímero desdopado, com comportamento de semicondutor tipo-p. Neste caso, muitas junções são formadas do tipo Al/polímero/Au, geralmente com politiofeno ou poli(3-alquiltiofeno), P3AT<sup>30,31,32,33,34,35</sup>, e polipirrol<sup>36 37,38</sup>. No estudo do efeito do comprimento da cadeia alquil sobre as características fotovoltaicas e de retificação da barreira Schottky Al/P3AT observou-se que a fotocorrente decresce com o aumento da cadeia alquilica. Isso ocorreria porque quanto maior o comprimento da cadeia maior a distância intercadeia para *hopping* dos portadores e a condutividade se reduz. A baixa eficiência de conversão ( $10^{-2} \%$ ) foi atribuída à alta

velocidade de recombinação dos portadores, limitando a eficiência com que os pares elétron-buraco são coletados <sup>34</sup>. Garnier e cols. obtiveram uma eficiência de conversão da célula Al/politiofeno/Au de 4% com luz monocromática (470nm) <sup>39</sup>.

2- Barreira Schottky, com o polímero dopado agindo como uma camada metálica: politiofeno/n-Si ou n- GaAs <sup>40</sup>.

3- Homojunção com um polímero comportando-se como tipo-n e tipo-p, como exemplo poliacetileno <sup>41</sup> e politiofeno <sup>42</sup>.

4- Heterojunção entre o polímero condutor e semiconductor inorgânico: PMeT/n-GaAs <sup>43,44</sup>, PMeT/n-CdS <sup>45 46,47,48,49</sup>, PMeT/n-Si <sup>50 51</sup> e polibitiofeno/n-TiO<sub>2</sub> <sup>52</sup>. Em relação à junção entre PMeT/n-CdS, observou-se que, alguns parâmetros de síntese do PMeT como natureza, concentração do monômero e dopantes e espessura do filme, provocam modificações nas características da junção fotovoltaica <sup>47,53</sup>. O efeito da espessura do CdS também foi estudado <sup>48</sup>.

5- Heterojunção entre polímeros condutores: n-poliacetileno/PPy ou PT <sup>41</sup>, p-PPy/n-PT <sup>54,55</sup>.

Para modelizar o processo fotoeletroquímico nos polímeros condutores empregamos, em princípio, o modelo clássico desenvolvido para a interface semiconductor inorgânico cristalino/eletrólito, apresentado a seguir.

### V.1.1- O Efeito Fotoeletroquímico

Segundo Gerischer: “No passado, o eletrodo era visto pelos eletroquímicos somente como um condutor eletrônico funcionando como uma fonte de elétrons. As propriedades individuais dos elétrons num condutor não eram consideradas. Com o passar do tempo, essa visão mudou graças ao interesse dos eletroquímicos no campo dos semicondutores e dos físicos no campo da eletroquímica. Hoje em dia, este campo é fortemente interdisciplinar envolvendo químicos, físicos e bioquímicos” <sup>60</sup>.

### Eletrodos semicondutores

As propriedades eletrônicas dos sólidos são descritas em termos do Modelo de Bandas, onde as bandas são formadas pela sobreposição dos níveis energéticos discretos dos átomos que os constituem. O grupo de  $n$  estados energéticos ocupados, de menor energia, formam a banda de valência (BV) e o grupo de  $n$  estados energéticos, de maior energia, formam a banda de condução (BC). Estas bandas são separadas por uma banda proibida ou *band gap* com energia  $E_g$ <sup>56</sup>. Portanto,  $E_g$  é a mínima energia necessária para elevar um elétron da BV para a BC. A largura da banda proibida de um semicondutor é consideravelmente menor do que a de um isolante.

A excitação de elétrons da BV para a BC (por excitação térmica ou óptica) produz buracos ou vacâncias (níveis não ocupados por elétrons) na BV e o transporte de cargas no semicondutor é feito por elétrons na BC e buracos na BV. Um semicondutor que possui a mesma concentração de elétrons e buracos é chamado de semicondutor intrínseco e a condutividade elétrica é atribuída ao movimento de ambas as cargas. Com a adição de dopantes no semicondutor, este é chamado de semicondutor extrínseco. Quando se introduz espécies doadoras o material é chamado de semicondutor tipo-n e a condutividade se dá pelo movimento de elétrons (portadores majoritários). Um semicondutor tipo-p é formado pela adição de espécies aceptoras e os portadores majoritários são os buracos<sup>57,58</sup>.

Outro conceito importante para a eletroquímica dos semicondutores e metais é o nível de Fermi. Este é definido como a energia ( $E_F$ ) na qual a probabilidade do nível ser ocupado por um elétron é 1/2. Desse modo, a posição do nível de Fermi está relacionada com a concentração de portadores de carga (nível de dopagem). Para um semicondutor intrínseco o  $E_F$  se encontra no meio da região proibida. Para a dopagem tipo-n, o  $E_F$  localiza-se perto da extremidade inferior da BC e para dopagem tipo-p, localiza-se na extremidade superior da BV. No equilíbrio, o nível de Fermi é constante através do sólido ( $E_F$  é isoenergético)<sup>48, 57, 59</sup>.

### Interface semicondutor/eletrolito

A aplicação do conceito de equilíbrio na interface eletrodo/eletrolito requer a definição de nível de Fermi no eletrolito. Termodinamicamente, o nível de Fermi de uma fase é o potencial eletroquímico de um elétron nessa fase. Assim, um eletrolito contendo o par redox

(Ox/Red) tem um nível de Fermi identificado como o potencial eletroquímico do par ( $E^0$ ). O  $E_F$  corresponde à escala de potencial pela equação V.1, onde  $E_F$  é o nível de Fermi em relação à energia de um elétron no vácuo, em eV, e a carga eletrônica e  $E^0$ , o potencial eletroquímico do eletrólito em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (NHE) <sup>58</sup>:

$$E_F = -eE^0 - 4,5eV \quad (V.1)$$

O nível de Fermi da solução surge do conceito de que as espécies Ox (forma oxidada) e espécies Red (forma reduzida) no eletrólito formam níveis eletrônicos de energia, nos quais as espécies Ox são níveis desocupados e espécies Red, níveis ocupados. Devido à agitação térmica, a polarização que exerce a esfera de solvatação sobre o íon central, flutua, originando uma oscilação na energia dos níveis eletrônicos, que se localiza numa banda de probabilidade, dada por uma função Gaussiana de distribuição de energia dos níveis aceptores (forma oxidada) e níveis doadores de elétrons (forma reduzida) <sup>58,60</sup>.

Quando um eletrodo é imerso no eletrólito contendo o par redox, o nível de Fermi do eletrodo varia devido à transferência de carga na interface, até que o nível de Fermi do eletrodo se equilibra com o potencial eletroquímico dos elétrons na solução ( $E_F=E^0$ ). A figura V.1 mostra o diagrama dos níveis eletrônicos do semicondutor tipo-p e eletrólito com o par (Ox/Red), antes do contato e depois do contato, no equilíbrio termodinâmico.

Para explicar fisicamente os processos eletródicos no semicondutor se aplica o modelo de Gerischer o qual se baseia no conceito de níveis de energia flutuantes no eletrólito e que a transferência de elétron se dá por tunelamento, dos níveis ocupados de uma fase para níveis isoenergéticos desocupados de outra fase <sup>58,60</sup>. No equilíbrio termodinâmico, o nível de Fermi em ambas as fases se iguala, figura V.1b. No caso de um semicondutor tipo-p em contato com a solução que possua  $E_F$  abaixo  $E^0$ , os elétrons fluirão da solução (que se torna positivamente carregada) para o semicondutor (que se torna negativamente carregado) formando no semicondutor uma camada de depleção, ou seja, uma região no semicondutor de empobrecimento dos portadores majoritários. Essa região, na qual o excesso ou falta de carga majoritária é distribuído no semicondutor, chama-se região de carga espacial (RCE). O campo elétrico resultante nessa região produz uma variação na energia das bandas do semicondutor,  $q\phi(x)$ , que é representada pelo entortamento das bandas do semicondutor, onde  $\phi(x)$  é o

potencial no ponto  $x$  do semicondutor e  $W$  é a largura da região de carga espacial (da ordem de 1000 Å). Uma situação análoga porém inversa ocorre com um semicondutor tipo-n<sup>56,57,58,60</sup>.

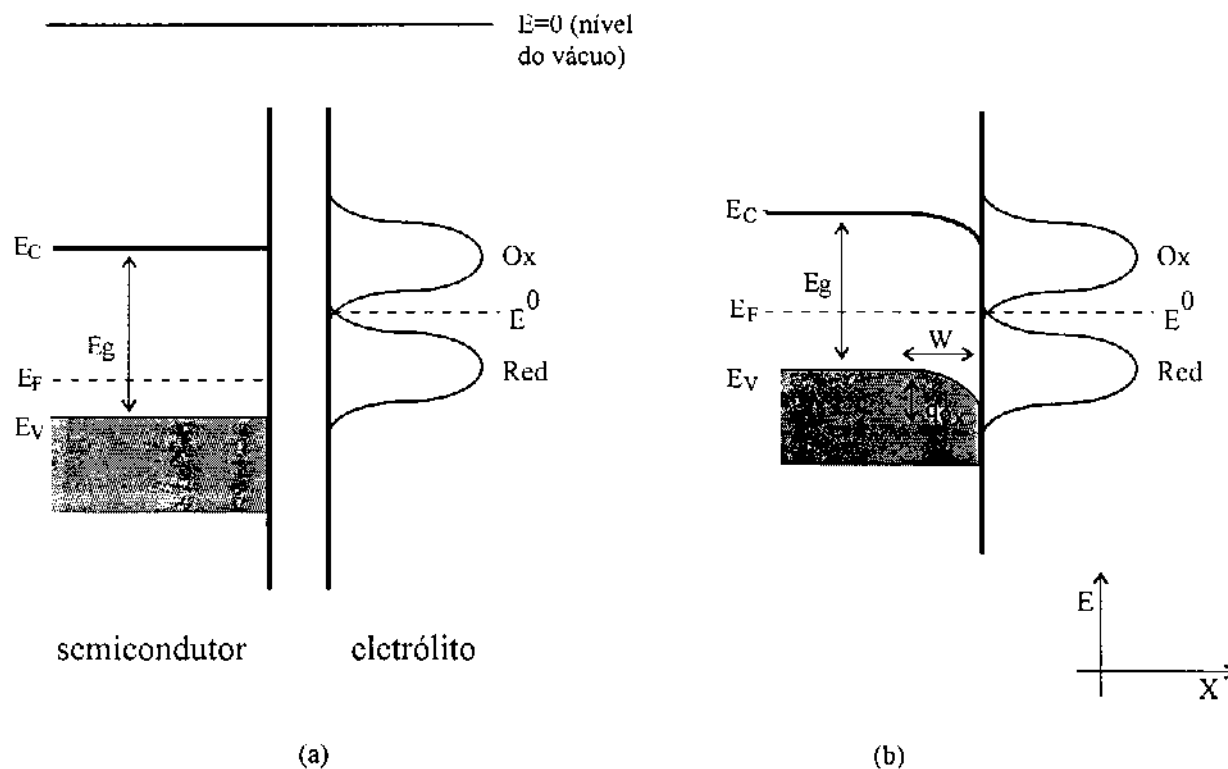


Figura V.1: Diagrama dos níveis eletrônicos de um semicondutor tipo-p e eletrólito.

a) antes do contato b) depois do contato e no equilíbrio.

No equilíbrio, há 3 situações possíveis para a RCE, figura V.2, dependendo das posições relativas dos níveis de Fermi do semicondutor e eletrólito antes do contato, em relação ao nível do vácuo<sup>60</sup>:

$E_F = E^0$ : Situação de banda plana, não há transferência de carga, nem gradiente de potencial no material e as bandas não entortam.

$E_F < E^0$ : quando as 2 fases são colocadas em contato há transferência de carga entre as duas fases (os elétrons passam do eletrólito para o semicondutor) até se alcançar o equilíbrio. Se o semicondutor é tipo-p, na RCE, forma-se uma camada de depleção onde há falta dos portadores majoritários. Pode-se ainda alcançar a camada de inversão, onde os portadores minoritários são mais abundantes que os majoritários. Para um semicondutor tipo-n, ao contrário, os portadores majoritários se acumulam na superfície formando uma camada de acumulação, de espessura muito menor que a camada de depleção e o semicondutor comporta-se como um eletrodo metálico.

$E_F > E^0$ : Neste caso, os elétrons passam do semiconductor ao eletrólito. Haverá acumulação dos portadores majoritários para um semiconductor tipo-p formando uma camada de acumulação e, para semiconductor tipo-n há a formação da camada de depleção.

Para o mesmo par semiconductor-eletrólito podemos obter as diferentes situações mencionadas acima (depleção, acumulação, banda plana) dependendo da polarização que aplicamos ao eletrodo semiconductor em relação ao eletrodo de referência no eletrólito. O potencial aplicado controla o nível de Fermi do eletrodo semiconductor em relação ao nível de Fermi do eletrodo de referência.

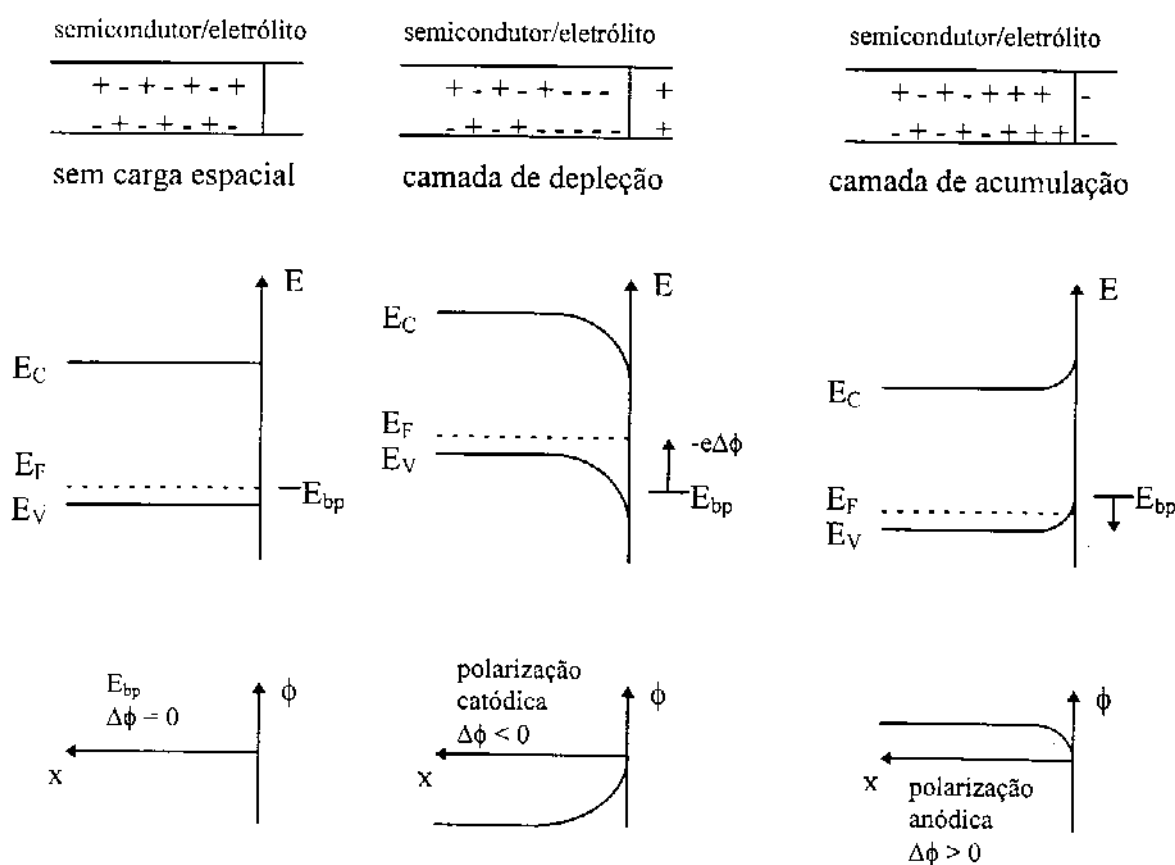


Figura V.2: Três situações possíveis para a região de carga espacial de um semiconductor tipo-p em contato com eletrólito. Em cima: distribuição dos portadores de carga. No meio: energia das extremidades das bandas.

Em baixo: potencial elétrico <sup>60</sup>.

### Capacitância Diferencial

Uma evidência do modelo proposto para a interface semiconductor/eletrólito vem dos estudos de capacitância. Qualquer dupla camada elétrica tem a capacidade de armazenar cargas. A interface semiconductor/eletrólito é constituída de, no mínimo, 3 duplas camadas: camada ou região de carga espacial (1000 Å)-RCE, dupla camada de Helmholtz (3Å) e dupla camada Gouy-Chapman ou camada difusa (100Å), sendo as duas últimas no eletrólito <sup>56</sup>.

Por medidas de capacitância diferencial da interface semiconductor/eletrólito pode-se obter informações sobre a distribuição de cargas na interface, que é representada por um modelo de capacitores. A capacitância diferencial,  $C$ , definida por  $dQ/d\phi$  ( $\phi$  é o potencial) inclui as 3 capacitâncias em série: capacitância da região de carga espacial,  $C_{CE}$ , a capacitância da camada de Helmholtz  $C_H$ , e a capacitância da camada de Gouy-Chapman,  $C_G$ . Além dessas capacitâncias, considera-se a capacitância de estados de superfície  $C_{ES}$ , conforme equação V.2:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} + \frac{1}{(C_{CE} + C_{ES})} \quad (V.2)$$

Numa série de capacitores, a capacitância total é determinada pela menor delas. Sendo um eletrólito concentrado, a capacitância da camada de Gouy-Chapman ou camada difusa é tão grande que pode ser ignorada. Considerando que os valores de  $C_H$  (10-100  $\mu\text{F.cm}^{-2}$ ) são normalmente muito maiores que da  $C_{CE}$  e, ainda, na hipótese de comportamento ideal, de ausência de estados de superfície, a equação V.2 é simplificada em <sup>56,58,60</sup>:

$$\frac{1}{C} \cong \frac{1}{C_{CE}} \quad (V.3)$$

Nessas condições em que a equação V.3 é válida, a capacitância total mensurável da interface semiconductor/eletrólito representa a capacitância da camada de carga espacial. Portanto, somente a distribuição de cargas no semiconductor, na RCE, sofre variações em consequência do potencial aplicado. São essas variações de carga que controlam a capacitância diferencial da interface. Se o potencial é variado na região de depleção de



portadores majoritários, a capacitância da carga espacial obedece a chamada relação de Mott-Schottky<sup>56,48,61</sup>.

$$C_{CE}^{-2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N A^2} \left( E - E_{bp} - \frac{kT}{e} \right) \quad (V.4)$$

Nessa equação,  $N$  é a densidade de cargas na região de carga espacial, ou seja a densidade de doadores ou aceptores de carga num semiconductor,  $\epsilon$  é a constante dielétrica do material,  $\epsilon_0$  a permissividade do vácuo,  $e$  a carga eletrônica,  $A$  a área do eletrodo e  $k$  a constante de Boltzmann ( $kT/e = 25$  mV, na temperatura ambiente).

O gráfico de  $C_{CE}^{-2}$  vs  $E$  apresenta uma linha reta, na região de depleção, que intercepta o eixo de potencial em  $E_{bp}$ . A inclinação dessa curva contém informações sobre o nível de dopagem, pois as cargas na camada de depleção se originam dos doadores ou aceptores ionizados<sup>58</sup>.

#### Fotoefeitos na interface semiconductor/eletrolito

Quando a interface semiconductor/eletrolito, contendo um par redox reversível, é irradiada com luz de energia maior ou igual à energia do *gap* do semiconductor ( $h\nu \geq E_g$ ) pares elétron-buraco são gerados pela absorção de luz. O modelo mais simples para explicar os fotoefeitos nessa interface foi apresentado por Gärtner, considerando algumas simplificações. A aplicação desse modelo implica na suposição de que não há recombinação e que a transferência de carga na interface não seja uma etapa determinante<sup>62</sup>. Nesse modelo, o semiconductor apresenta duas regiões, conforme figura V.3.

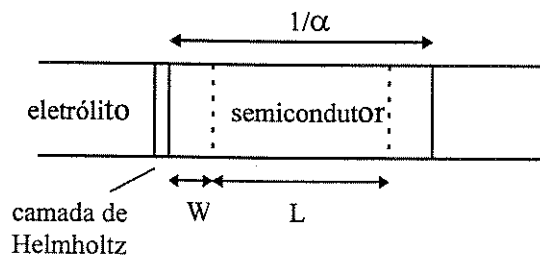


Figura V.3: Representação das regiões num semiconductor.  $W$ = largura da camada ou região de carga espacial.

$L$ = comprimento de difusão dos portadores minoritários.  $\alpha$ = coeficiente de absorção<sup>63</sup>.

Sob iluminação e na condição de formação da camada de depleção, os pares elétron-buraco gerados na RCE (com largura  $W$ ) são separados em direções opostas, devido ao campo elétrico intrínseco nessa região. Os portadores majoritários migrarão para o interior do semicondutor e os portadores minoritários, para a superfície. Também, há geração de pares elétron-buraco na região próxima à RCE, chamada de região de difusão (com largura  $L$ ), onde os portadores minoritários (elétrons no caso de semicondutor tipo-p) se movem em direção à RCE, pelo processo de difusão. Quando eles atingem a borda da RCE, sofrem a ação do campo elétrico intrínseco da região e são empurrados em direção à superfície<sup>63,64</sup>. Este fluxo de portadores minoritários, em direção à superfície provoca um fotoefeito que pode ser medido pela passagem de corrente elétrica no circuito externo (fotocorrente,  $I_{ph}$ ) ou pela variação na diferença de potencial entre os eletrodos (fotopotencial,  $E_{ph}$ )<sup>65</sup>.

Pelo modelo de Gärtner, a fotocorrente depende das propriedades de absorção e transporte no semicondutor e é descrita, com iluminação monocromática e na ausência de recombinação, por uma equação relativamente simples, equação V.5, onde  $J_{ph}$  é a densidade de fotocorrente, e a carga eletrônica,  $I_0$  o fluxo de fótons incidentes,  $\alpha$  o coeficiente de absorção,  $L$  o comprimento de difusão dos portadores minoritários e  $W$  a largura da RCE:

$$J_{ph} = eI_0 \left( 1 - \frac{e^{-\alpha W}}{1 + \alpha L} \right) \quad (V.5)$$

Dependendo do comprimento de onda da luz incidente, esta pode ser absorvida além da RCE, no seio do semicondutor ou se o comprimento de onda for tal que  $1/\alpha \ll W$ , a absorção de luz ocorre quase que completamente na camada de depleção. Portanto,  $1/\alpha$  é um parâmetro característico para a profundidade de penetração da luz incidente.

A fotocorrente é definida como a corrente elétrica que se detecta em consequência da passagem dos portadores minoritários fotogerados no semicondutor em direção ao eletrólito. Isso ocorre quando o eletrodo semicondutor é polarizado para formar uma camada de depleção. Nestas condições, há um fluxo de portadores minoritários ( $G$ ), que são atraídos para a superfície do semicondutor devido ao campo elétrico na RCE. Posteriormente esses portadores podem passar para o eletrólito provocando uma reação de oxidação ou redução da espécie presente no eletrólito. A figura V.4 mostra um semicondutor tipo-p, sob iluminação, e os elétrons (portadores minoritários) provocam uma reação de redução no eletrólito. As

espécies reduzidas se oxidam novamente, liberando os elétrons para o circuito externo. Mais recentemente, Wilson descreveu um modelo do comportamento de eletrodos fotoexcitados considerando a recombinação dos portadores minoritários na superfície e a lenta transferência de carga na interface semicondutor/eletrólito. De um modo geral, a fotocorrente depende da velocidade dos processos de recombinação superficial dos portadores ( $k_r$ ) e da velocidade da reação de transferência de carga ( $k_t$ )<sup>66</sup>.

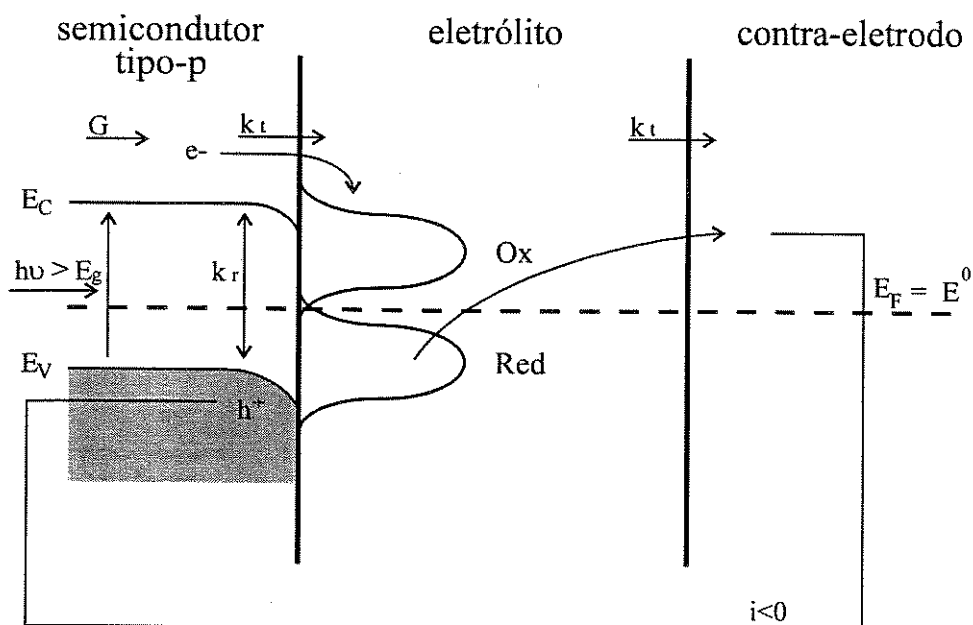


Figura V.4: Representação esquemática da passagem de fotocorrente numa célula fotoeletroquímica.

A polarização do eletrodo semicondutor age diretamente sobre a RCE e sobre o entortamento das bandas, sendo possível obter as 3 situações típicas da RCE, que se refletem no valor da fotocorrente. Em particular, o potencial no qual o campo elétrico é nulo na RCE e a fotocorrente é zero é chamado de potencial de banda plana ( $E_{bp}$ ).

Das medidas de fotocorrente é possível obter o valor do potencial de banda plana para o caso em que a energia do fóton incidente tenha um valor próximo a  $E_g$ , onde o coeficiente de absorção é pequeno, e a fotocorrente torna-se proporcional à espessura da RCE. Com isso, obtém-se a equação V.6, através da qual o gráfico da fotocorrente ao quadrado em função do potencial fornece uma reta que se anula em  $E=E_{bp}$ <sup>58</sup>.

$$J_{ph}^2 = 2e \left( \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \alpha^2 I_0}{N} \right) (E - E_{bp}) \quad (V.6)$$

Em condições de circuito aberto, a energia luminosa absorvida pelo semicondutor provoca uma alteração no potencial de circuito aberto, sendo denominado de fotopotencial. Os portadores minoritários se acumulam na interface provocando uma diminuição do campo elétrico diminuindo o entortamento das bandas na superfície do semicondutor. O nível de Fermi no seio do semicondutor será mais próximo do seu valor inicial, antes do contato com o eletrólito.

A aplicação mais interessante do efeito fotoeletroquímico é sem dúvida a conversão de energia luminosa em energia elétrica. Como mencionado anteriormente, quando um semicondutor tipo-p é iluminado, os portadores majoritários (buracos) seguem para o seio do semicondutor. Os portadores minoritários (elétrons) são empurrados para a superfície e podem reagir com as espécies oxidadas do eletrólito, as quais se reduzem e se oxidam, novamente, no contra-eletrodo. Os elétrons liberados retornam ao eletrodo semicondutor, via circuito externo, figura V.4. Este é o princípio de uma célula fotoeletroquímica regenerativa, onde não há alteração química no eletrólito e a potência elétrica é fornecida para o circuito através do fotopotencial e da fotocorrente gerados pelo eletrodo semicondutor<sup>57,60,63</sup>. Esse sistema segue o mesmo princípio das células fotovoltaicas no estado sólido.

Neste capítulo, fizemos a caracterização fotoeletroquímica do PMeT em contato com o eletrólito através de medidas de fotocorrente em função do potencial e do tempo. Verificamos o efeito da espessura do filme, espécie redox no eletrólito, frequência de iluminação da luz incidente e o tempo de resposta do polímero. Através de medidas de capacitância determinamos  $E_{bp}$  e  $N$  e construímos o diagrama de energia do PMeT.

## V.2- PARTE EXPERIMENTAL

Os reagentes, solventes, célula eletroquímica e eletrodos utilizados foram os mesmos descritos no item III.2. Também, foi utilizada p-benzoquinona, Fluka.

### V.2.1- Síntese do poli(3-metiltiofeno)

Os filmes de PMeT foram galvanostaticamente depositados sobre ITO ( $40 \Omega/\square$ ) e platina, utilizando-se a célula eletroquímica com os eletrodos de trabalho e contra eletrodos imersos,  $2 \text{ cm}^2$ , numa solução de acetonitrila contendo o monômero 3-metiltiofeno 0,1M e o eletrólito  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  0,01M. A célula foi conectada ao potenciostato/galvanostato Omnimetra Instruments mod. PG-05 e aplicou-se a densidade de corrente de  $3,75 \text{ mA.cm}^{-2}$  em diferentes tempos de síntese. A espessura dos filmes foi medida no rugosímetro Alpha Step 200- Tencor Instruments.

### V.2.2- Caracterização fotoeletroquímica

As experiências da caracterização fotoeletroquímica dos filmes de PMeT foram feitas na célula eletroquímica de vidro contendo o eletrólito  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  0,1M em acetonitrila. Os eletrodos foram dispostos adequadamente, de modo a não interferir na iluminação do filme, conforme item III.2. A célula foi colocada no banco óptico, descrito na figura V.5 e conectada ao potenciostato FAC mod. 200A e gerador de rampa FAC mod. 201B, amplificador lock-in PAR mod. 5210 e registrador X/Y ECB mod. RB-400. O banco óptico consiste de uma fonte de luz, uma lâmpada de xenônio 150 W-Oriel, obturador eletro-mecânico (*chopper*) de frequência variável PAR mod. 192, monocromador Jarrell-Ash mod. 82-410. A intensidade da luz policromática, no local da célula, foi medida com um Thermopile Voltmeter Applied Photophysics. A área do filme iluminada foi de  $1 \text{ cm}^2$ . As medidas foram feitas ao ar.

No estudo do efeito da espécie redox, preparou-se uma solução de  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  0,1M e p-benzoquinona 0,02 M em acetonitrila. A solução foi desaerada e as medidas foram feitas sob  $\text{N}_2$ .

Nas medidas com variação da frequência de incidência de luz, utilizou-se o banco óptico da figura V.5, variando a frequência do *chopper* com o controlador de frequência. Também, utilizou-se o osciloscópio digital Tecktronix 2430A, conforme figura V.5, e obteve-se transientes de fotocorrente da ordem de ms. O osciloscópio recebe, simultaneamente, o sinal da frequência do *chopper* e da fotocorrente, diretamente do potenciostato. Os gráficos são obtidos num *plotter* HP Think Jet com entrada GPIB.

Para as medidas de capacitância diferencial, utilizou-se o amplificador lock-in com frequência de 1000 Hz e amplitude de frequência de 10 mV. O sistema foi interfaceado a um computador PC.

As medidas de impedância foram feitas com um Frequency Analyser Solartron Schlumberger 1255 HF acoplado ao potenciostato EG&G PAR 273A, interfaceados a um computador PC. Aplicou-se uma perturbação senoidal de  $\pm 0,010$  V, entre  $10^{-2}$  a  $10^5$  Hz, em diferentes potenciais. Os resultados foram ajustados com o programa B.A. Boukamp, Software EQUIVCRT, Version 4.51 (1995).

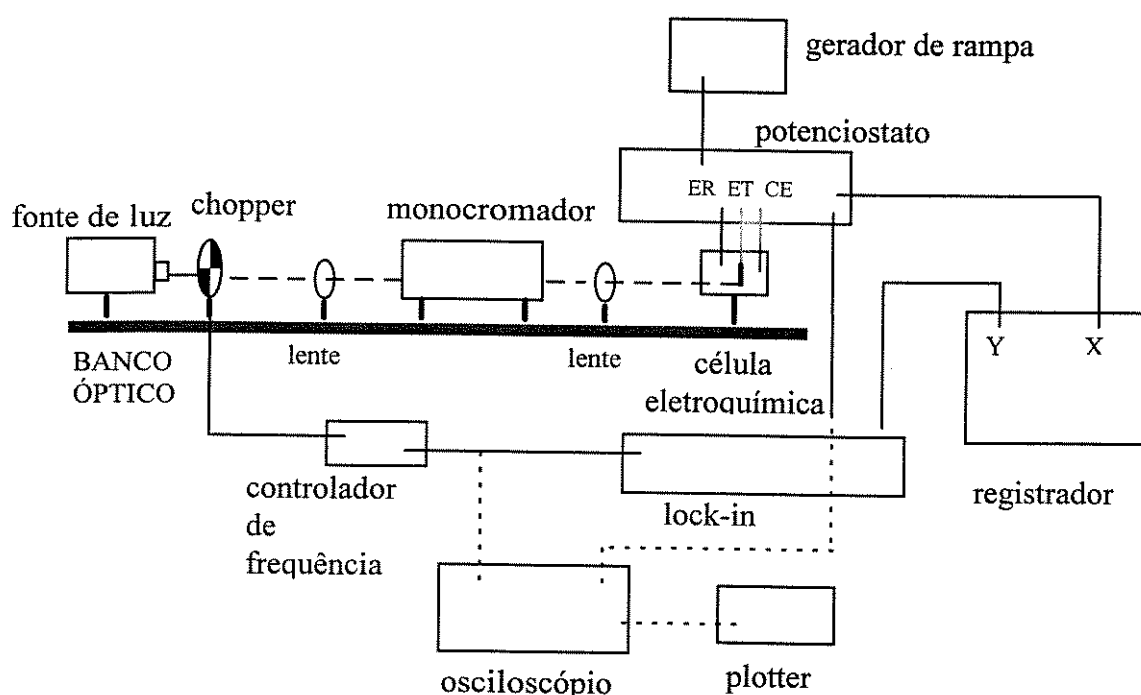


Figura V.5: Esquema da aparelhagem utilizada nas medidas fotoeletroquímicas.

Linha tracejada: medida com o osciloscópio.

### V.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### V.3.1- Curva de fotocorrente em função do potencial

A caracterização fotoeletroquímica dos filmes de PMeT foi iniciada por curvas de corrente em função do potencial, no escuro e sob irradiação, figura V.6. Por esta medida, o valor da fotocorrente ( $I_{ph}$ ) é determinado pela diferença entre os valores de corrente no escuro e sob irradiação.

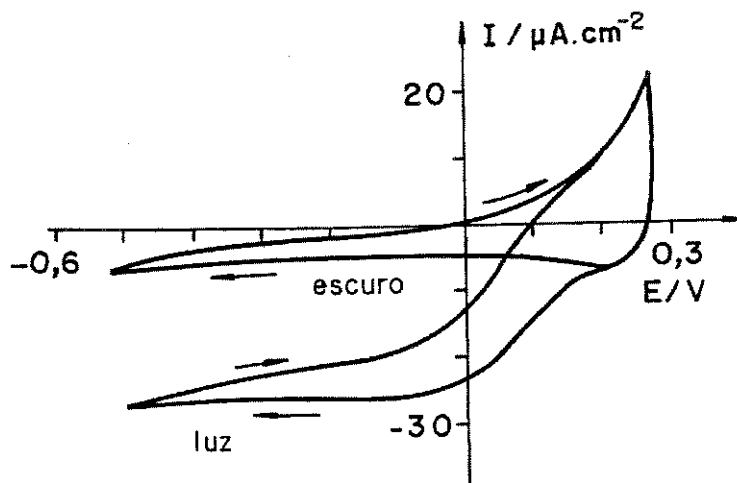


Figura V.6: Variação da corrente com o potencial do filme de PMeT ( $q=300 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) sobre platina, no escuro e sob iluminação com luz policromática de  $130 \text{ mW.cm}^{-2}$ .  $v=50 \text{ mV.s}^{-1}$ . Eletrolito:  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  0,1 M/ $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Uma técnica mais conveniente e sensível para estudar a fotocorrente gerada por um material consiste da irradiação deste com luz modulada, através de um *chopper* (obturador) que controla a frequência de incidência de luz, e a detecção da corrente é através de um amplificador lock-in. Este aparelho detecta todo o sinal de corrente do sistema e separa e amplifica apenas o sinal da corrente alternada. Desse modo, a corrente detectada é a própria fotocorrente já descontada do valor no escuro <sup>67</sup>.

A figura V.7 mostra a fotocorrente durante uma varredura de potencial do filme de PMeT preparado com densidade de carga de  $300 \text{ mC.cm}^{-2}$ , entre os potenciais de 0,3 a -0,5V. Comparando as figuras V.6 e V.7, a forma das curvas de fotocorrente é bastante semelhante e,

em ambas, o potencial a partir do qual se observa a fotocorrente é 0,18V. Também, observamos que o PMeT é fotoativo somente sob polarização catódica, onde o polímero está na forma reduzida. A fotocorrente catódica é uma indicação de que o polímero comporta-se como um semiconductor tipo-p, estando de acordo com trabalhos publicados anteriormente com o PMeT<sup>17,28</sup>.

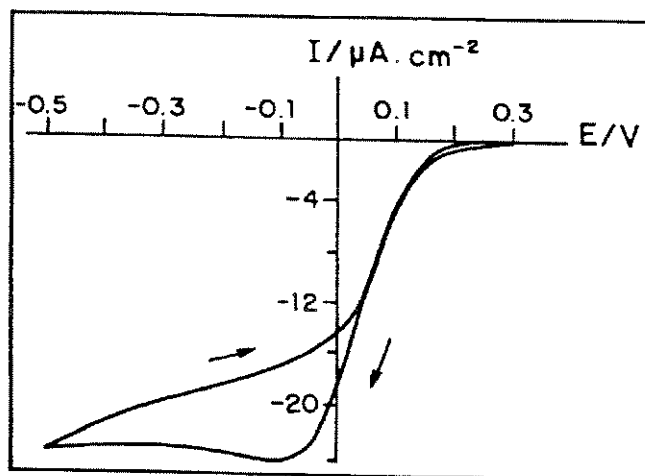


Figura V.7: Variação da fotocorrente com o potencial do filme de PMeT ( $q=300 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) sobre platina. Iluminação com luz policromática:  $130 \text{ mW.cm}^{-2}$ ,  $v=20 \text{ mV.s}^{-1}$  e  $f=5 \text{ Hz}$ . Eletrólito:  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  0,1M/ $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Conforme discutido no item V.1.1, qualquer variação no potencial repercutirá, totalmente, na região de carga espacial. Acompanhando a curva da figura V.7, o potencial onde se inicia a fotocorrente (0,18 V) é identificado como o potencial de banda plana do semiconductor,  $E_{bp}$ . Quando o eletrodo semiconductor tipo-p é polarizado negativamente, em relação ao  $E_{bp}$ , o entortamento da banda ou a região de carga espacial (RCE) aumenta. Como consequência, a fotocorrente também aumenta devido ao aumento do campo elétrico intrínseco da junção, que impede a recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados. Seguindo na direção catódica, a fotocorrente atinge um valor de saturação. Quando o potencial é próximo do  $E_{bp}$ , a espessura da região de carga espacial decresce e a velocidade de recombinação aumenta porque os pares elétron-buraco não são separados pelo campo elétrico e a fotocorrente é baixa<sup>58</sup>. Em polarizações mais anódicas que  $E_{bp}$  não se observa fotocorrente porque há a formação da camada de acumulação, onde o campo elétrico é muito pequeno e ocorre recombinação dos pares elétron-buraco.



Apesar de não mostrarmos as curvas nesta Tese observamos que, variando a velocidade de varredura, durante a voltametria cíclica de 0,3 a -0,5 V, há um aumento da fotocorrente até  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  e depois uma estabilização desta até  $1000 \text{ mV.s}^{-1}$ , indicando que o processo é limitado por difusão acima da velocidade de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ . Comparando os resultados obtidos com diferentes eletrodos (platina ou ITO) observamos que não há variação na resposta de fotocorrente e nem dependência com o potencial. Isso mostra que o eletrodo tem apenas a função de contato ôhmico.

No capítulo IV, sintetizamos filmes de PMeT com diferentes ânions dopantes ( $\text{ClO}_4^-$  e  $\text{BF}_4^-$ ) e observamos um efeito do dopante sobre as propriedades eletroquímicas do PMeT. Também notamos que o dopante afeta as propriedades fotoeletroquímicas, obtendo maior fotocorrente com o ânion  $\text{BF}_4^-$ , apesar de não apresentarmos os valores na Tese. Garnier e cols. mencionam a importância do ânion na estrutura do polímero e que o nível de dopagem residual pode ser variado, dependendo do dopante, afetando a fotocorrente <sup>17</sup>.

O eletrólito suporte dissolvido em acetonitrila e a sua concentração não afetaram a fotocorrente mas o solvente utilizado alterou a curva voltamétrica, sob iluminação, e o valor da fotocorrente. Fizemos medidas em carbonato de propileno (com  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  0,1M) e em solução aquosa (com KCl 0,1M) e os valores de fotocorrente diminuem, principalmente em solução aquosa (os valores não são apresentados nesta Tese). Este fato está relacionado com a capacidade de intumescimento do filme pelo solvente, que afeta as propriedades eletroquímicas e as fotoeletroquímicas.

### V.3.2- Curva de fotocorrente em função do tempo

Outra medida bastante comum para caracterizar o efeito fotoeletroquímico é a curva de fotocorrente em função do tempo durante “pulsos” de iluminação. Na figura V.8, o PMeT é polarizado em -0,4 V/Ag/AgCl e há uma fotocorrente transiente quando se ilumina o polímero. Esta tem um valor máximo e um decaimento exponencial, até a sua estabilização. Neste ponto a iluminação é interrompida. No próximo “pulso” de luz, a fotocorrente transiente é menor mas o valor estabilizado é o mesmo. Depois de manter o polímero no escuro por alguns minutos, a fotocorrente transiente inicial é recuperada totalmente, indicando a ausência de fotodegradação nessas condições. Com luz monocromática (450 nm) também se

observou este comportamento de fotocorrente transiente e estabilização. A forma desta curva indica a ocorrência de recombinação dos portadores fotogerados, que é melhor discutida no capítulo VII. A figura V.8 e as demais figuras a seguir apresentam o valor da fotocorrente em módulo, visto que esta é sempre catódica.

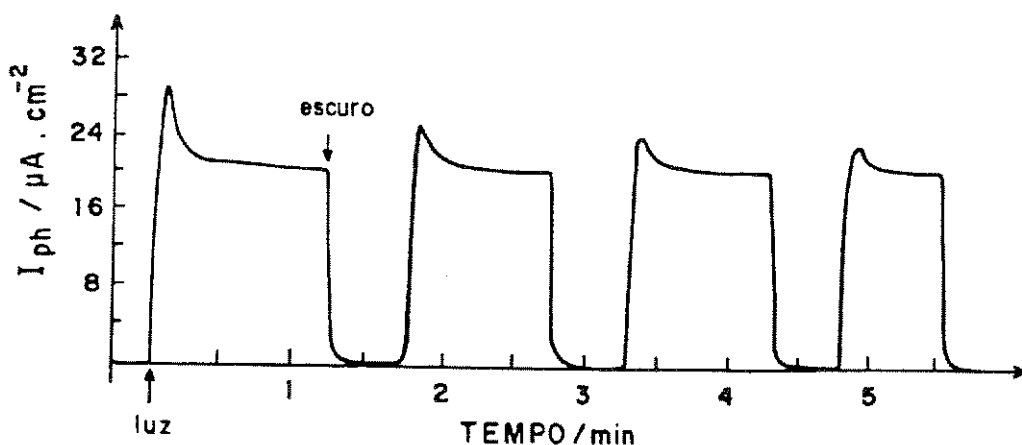


Figura V.8: Variação da fotocorrente com o tempo, do PMeT ( $300 \text{ mC.cm}^{-2}$ ), sobre platina.  $E = -0,4 \text{ V/Ag/AgCl}$ . Irradiação policromática ( $130 \text{ mW.cm}^{-2}$ ). Eletrólito:  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$   $0,1 \text{ M/CH}_3\text{CN}$ . O valor da fotocorrente é apresentado em módulo.

### V.3.3- Efeito da espessura do filme de PMeT

Recentemente, Morgenstern e cols. estudaram a influência da espessura da camada de polibitiofeno para explicar o comportamento fotoeletroquímico deste polímero<sup>19,25</sup>. Na junção fotovoltaica CdS/PMeT também foi notada uma dependência da fotocorrente em função da espessura do filme de PMeT, embora o PMeT não fosse o componente fotoativo. Menciona-se que a espessura não é o parâmetro físico primário que governa a resposta da junção, mas sim a estrutura e morfologia do filme. Mudanças estruturais são indicadas por medidas de condutividade elétrica, absorvidade da luz e morfologia<sup>53</sup>.

Medimos o valor da fotocorrente dos filmes de PMeT preparados com diferentes densidades de carga, entre  $50$  e  $700 \text{ mC.cm}^{-2}$ , sendo que a espessura desses filmes varia de  $0,1$  a  $2,1 \text{ }\mu\text{m}$ , medida no rugosímetro. Observamos uma dependência da fotocorrente com a espessura do filme, figura V.9, apresentando um valor máximo de fotocorrente em filmes de  $0,7 \text{ }\mu\text{m}$ , ou seja, filmes preparados com densidade de carga de  $300 \text{ mC.cm}^{-2}$ . Este

comportamento de aumento da fotocorrente com a espessura da camada e depois um decaimento da fotocorrente também foi observado em outros sistemas<sup>39,68</sup>. Atribuiu-se o valor máximo como sendo a melhor relação entre a absorção óptica, resistência do filme e largura da camada de carga espacial<sup>39</sup>.

Anteriormente, os resultados da análise espectroeletroquímica, item IV.3.2, indicaram que os filmes de PMeT preparados com densidade de carga até  $100 \text{ mC.cm}^{-2}$  ( $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ ) apresentam maior comprimento de conjugação, conseqüentemente, melhor transporte de cargas. Mas, a fotocorrente desses filmes é menor. Isso deve estar relacionado ao fato de que, com o aumento da espessura do filme, os pares de elétron-buraco podem ser gerados na RCE e na região próxima a esta, com largura  $L$ . Também, a absorção de luz pelo filme aumenta com o aumento da espessura. Assim, a fotocorrente é maior. Acima da espessura de  $0,7 \text{ }\mu\text{m}$ , a diminuição da fotocorrente está relacionada com a formação de uma superfície no filme de PMeT muito mais irregular, como observado pelas micrografias eletrônicas de varredura, item III.3.2, provocada por um maior número de defeitos na cadeia polimérica. O filme de PMeT de  $0,7 \text{ }\mu\text{m}$ , apresenta uma morfologia ainda homogênea e não tão compacta como os filmes mais finos, podendo facilitar o intumescimento do filme e favorecer o processo fotoeletroquímico.

Relacionando os fatores mencionados acima, atribuímos a maior fotocorrente em filmes de  $0,7 \text{ }\mu\text{m}$  pela melhor relação entre absorção de luz, comprimento de conjugação médio da cadeia polimérica e morfologia superficial do filme de PMeT.

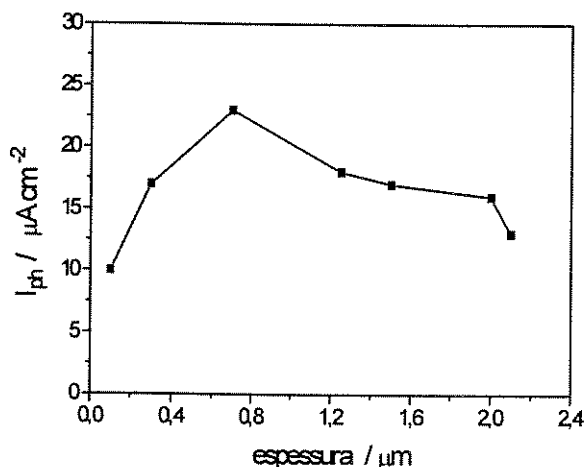


Figura V.9: Variação da fotocorrente com a espessura do filme de PMeT, sobre ITO, (média de dois valores de  $I_{ph}$ ). Irradiação policromática ( $130 \text{ mW.cm}^{-2}$ ).

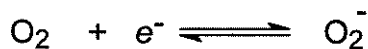
$E = -0,2\text{V/Ag/AgCl}$ . Eletrólito:  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$   $0,1 \text{ M/CH}_3\text{CN}$ .

### V.3.4- Efeito da espécie redox

A reação de transferência de carga na interface semicondutor/eletrólito só é possível se os níveis de energia do par redox em solução estiverem localizados perto das extremidades das bandas de valência ou condução. Daí, a importância de se utilizar um par redox adequado na solução <sup>60</sup>.

Peramunage e cols. estudaram o PMeT em contato com soluções aquosas contendo KI,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  e metilviologênio ( $\text{MV}^{2+}$ ) e a melhor resposta fotoeletroquímica foi observada com  $\text{MV}^{2+}$  <sup>23</sup>. Esta espécie redox também foi bastante adequada para o poliacetileno <sup>3</sup> e poli(p-fenileno) <sup>7</sup>. Também, foi estudado o comportamento fotoeletroquímico da polianilina na presença de pares redox ( $\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) <sup>9</sup>.

O oxigênio é conhecido como aceptor de elétrons e pode ser a espécie reduzida pelo elétron gerado no processo fotoeletroquímico. Vários autores descrevem a redução fotoeletroquímica do  $\text{O}_2$  dissolvido no eletrólito e na ausência de outro par redox <sup>12,13,19,68,69</sup>. A reação de redução é:



Observamos a participação do  $\text{O}_2$  no processo fotoeletroquímico comparando as medidas da fotocorrente do PMeT em função do tempo, em diferentes condições. Utilizamos o eletrólito  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  0,1M/ $\text{CH}_3\text{CN}$  não desaerado e desaerado, sob  $\text{N}_2$ . Também adicionamos p-benzoquinona (BQ) 0,02 M ao eletrólito desaerado e fizemos a medida sob  $\text{N}_2$ . Os resultados estão na figura V.10. Verificamos um decréscimo da fotocorrente de 20  $\mu\text{A}$  para quase zero quando a medida foi feita com o eletrólito desaerado, sob  $\text{N}_2$ . O processo é reversível pois quando a solução é novamente saturada com  $\text{O}_2$  o valor da fotocorrente inicial é restabelecida. Na medida com o eletrólito  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  0,1M não desaerado, o valor da fotocorrente é estável com o tempo. Quando adicionamos p-benzoquinona ao eletrólito desaerado sob  $\text{N}_2$ , obtivemos o mesmo valor de fotocorrente que no caso anterior.

A partir dessa experiência, concluímos que o par redox presente na solução de  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  0,1M/ $\text{CH}_3\text{CN}$  não desaerada, é  $\text{O}_2/\text{O}_2^-$  (-0,86V/Ag/AgCl) <sup>57</sup> e a irradiação do polímero provoca uma reação de fotorredução do  $\text{O}_2$  dissolvido na solução de acetonitrila. A coincidência das curvas com a adição de p-benzoquinona ao eletrólito desaerado e sob  $\text{N}_2$ , mostra que a p-benzoquinona ( $\text{BQ}/\text{BQ}^-$  E=-0,58V/Ag/AgCl) <sup>57</sup> também é uma espécie redox bastante adequada para se medir a fotocorrente do PMeT.

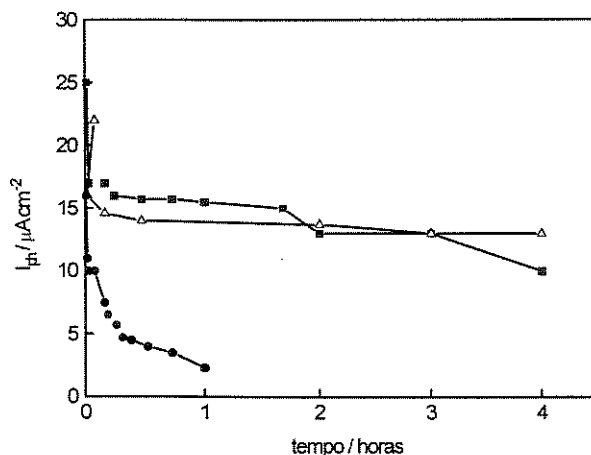


Figura V.10: Variação da fotocorrente em função do tempo, do PMeT ( $300 \text{ mC.cm}^{-2}$ ).  $E = -0,2 \text{ V/Ag/AgCl}$ . Irradiação policromática ( $130 \text{ mW.cm}^{-2}$ ). Substrato: ITO. Eletrólito:  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$   $0,1 \text{ M/CH}_3\text{CN}$  e as medidas foram feitas nas seguintes condições: (●) eletrólito desaerado, sob  $\text{N}_2$  (Δ) eletrólito não desaerado e (■) eletrólito desaerado e p-benzoquinona  $0,02 \text{ M}$ , sob  $\text{N}_2$ .

A estabilidade da fotocorrente do PMeT é demonstrada, na figura V.10, pela constância do valor de fotocorrente depois de 4 horas de irradiação com luz policromática. O decréscimo inicial da fotocorrente e depois estabilização desta, foi também observada por outros autores<sup>17,18</sup>.

A seguir, a figura V.11 mostra a curva de fotocorrente em função do potencial do PMeT em contato com o eletrólito desaerado contendo p-benzoquinona (medida feita sob  $\text{N}_2$ ). Notamos que o potencial onde se inicia a fotocorrente e a forma da curva diferem um pouco da figura V.6, provavelmente porque o potencial de redução da p-benzoquinona é menos negativo que do oxigênio e o entortamento das bandas no PMeT é menor.

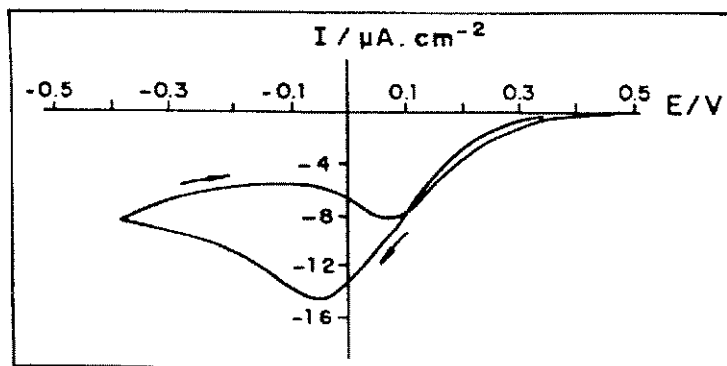


Figura V.11: Variação da fotocorrente em função do potencial do PMeT ( $300 \text{ mC.cm}^{-2}$ ). Eletrólito:  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$   $0,1 \text{ M}$  e p-benzoquinona  $0,02 \text{ M}$  em acetonitrila desaerada, sob  $\text{N}_2$ .  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ .  $f = 5 \text{ Hz}$ . Irradiação policromática ( $130 \text{ mW.cm}^{-2}$ ). Substrato: ITO.

### V.3.5- Efeito da frequência de incidência da luz

A dependência da fotocorrente com a frequência de incidência da luz fornece uma idéia do tempo de resposta do material em relação à geração dos portadores de carga fotogerados. De um modo geral, um material com tempo de resposta curto apresenta um aumento da fotocorrente com o aumento da frequência, sendo que a cada ciclo, o máximo de fotocorrente ocorre no início do ciclo e, depois, há um decaimento exponencial da fotocorrente. Em um material com tempo de resposta longo a fotocorrente diminui com o aumento da frequência, sendo que a cada ciclo, o máximo de fotocorrente ocorre no fim do ciclo.

A figura V.12 mostra a variação da fotocorrente com a frequência de incidência de luz, controlada pelo *chopper*, para filmes de PMeT de diferentes espessuras, usando luz monocromática (450nm). Notamos que, apenas o filme de 0,1 $\mu$ m apresentou um ligeiro aumento da fotocorrente em frequências mais altas e os demais filmes apresentam diminuição da fotocorrente com o aumento da frequência de incidência da luz. Verificamos então que, o filme mais fino apresenta tempo de resposta mais curto que os demais.

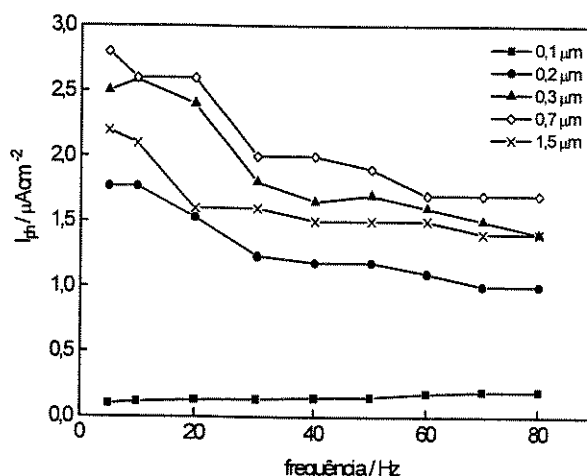


Figura V.12: Fotocorrente em função da frequência de incidência de luz, do PMeT em diferentes espessuras (de 0,1 a 1,5  $\mu$ m), sobre ITO. E=-0,2V/Ag/AgCl. Irradiação monocromática, 450 nm.

Eletrólito: (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0,1M/CH<sub>3</sub>CN. Substrato: ITO.

Na figura V.8 mostramos “transientes” de fotocorrente numa escala de tempo muito grande. No estudo do tempo de resposta do material com irradiação pulsada, deve-se medir transientes de fotocorrente em intervalos de tempo no mínimo da ordem de ms, com a utilização de um osciloscópio digital.

No osciloscópio, o sinal de frequência do *chopper* apresenta como resposta uma onda quadrada e fazendo-se uma medida de fotocorrente de um fotodiodo de silício, a resposta segue exatamente o sinal da frequência do *chopper*, ainda que esta seja elevada (50 Hz). Quando fazemos a medida com o PMeT, a resposta da fotocorrente não acompanha exatamente o sinal da frequência do *chopper* mesmo numa frequência baixa (5 Hz). Isso significa que o polímero tem tempo de resposta mais longo. A figura V.13 mostra a resposta da fotocorrente do filme de PMeT, com irradiação policromática, nas frequências de 5, 20 e 50 Hz. A cada ciclo, o máximo de fotocorrente ocorre no final do ciclo.

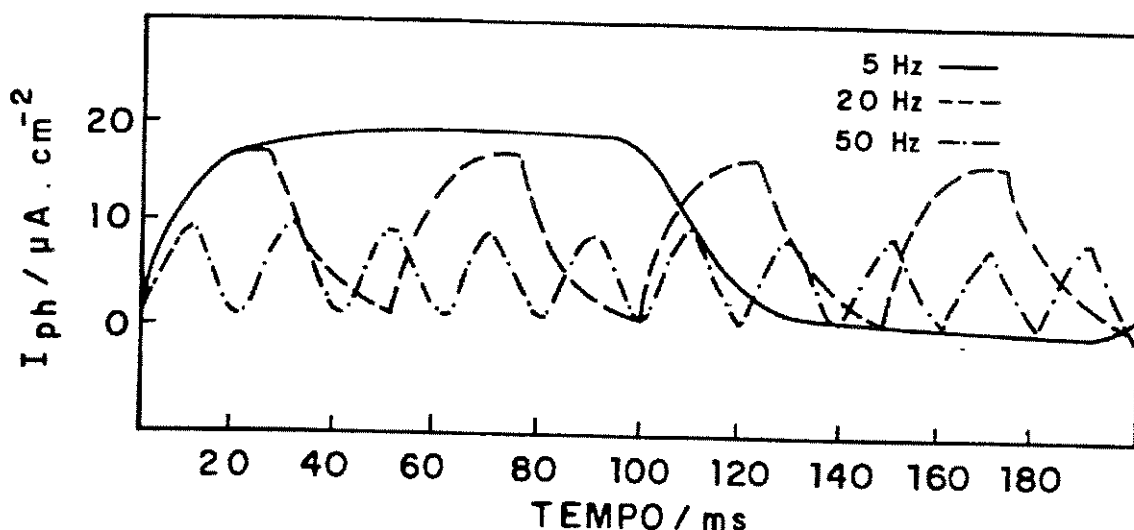


Figura V.13: Fotocorrente em função do tempo, do PMeT (0,3  $\mu\text{m}$ ), sob irradiação policromática, nas frequências de 5, 20 e 50 Hz.  $E = -0,2\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ . Eletrólito:  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  0,1M/ $\text{CH}_3\text{CN}$ . Substrato: ITO.

Com a utilização do osciloscópio digital, comprovamos o que ocorre na figura V.12, ou seja, porque o material com o tempo de resposta mais longo apresenta fotocorrente menor numa frequência mais alta. Pela figura V.13, na frequência de 5 Hz, o valor máximo de fotocorrente do PMeT é 20  $\mu\text{A}$ ; em 20 Hz ainda há tempo do PMeT atingir um valor de fotocorrente em torno de 20  $\mu\text{A}$ ; mas em 50 Hz, não há tempo do material atingir seu máximo de fotocorrente, alcançando apenas a metade (10  $\mu\text{A}$ ). Isso ocorre porque o material leva 20 ms para atingir o valor máximo de fotocorrente, como se observa nas frequências de 5 e 20 Hz, enquanto que, em 50 Hz, depois de 10 ms a irradiação é interrompida e a fotocorrente atinge só a metade do seu valor.

Na figura V.14, comparamos o tempo de resposta do PMeT na frequência de 5 Hz, sob irradiação policromática e monocromática (450 nm) e observamos que o PMeT responde

mais rapidamente com luz policromática. Aparentemente, este efeito é causado pela atenuação da luz e será discutido mais detalhadamente no capítulo VII.

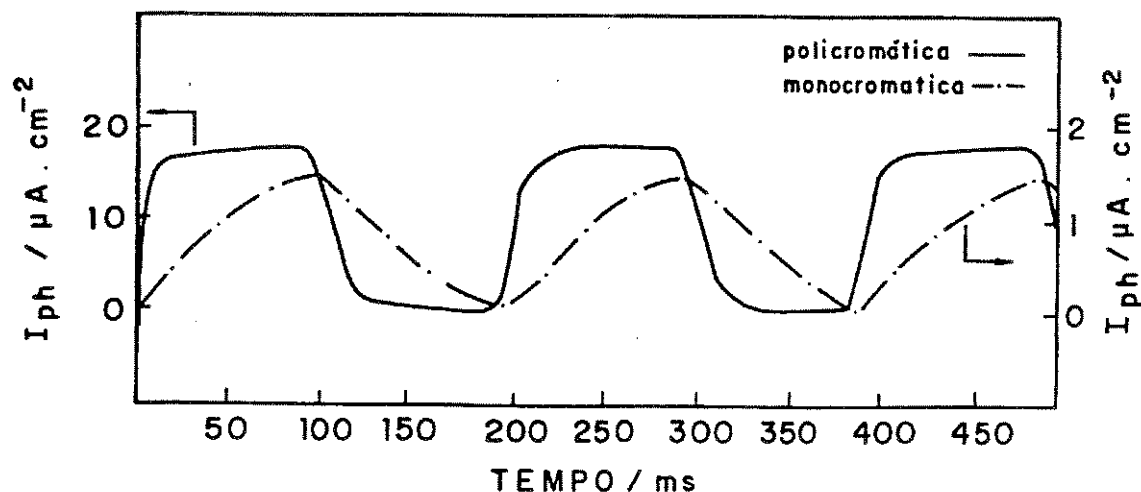


Figura V.14: Fotocorrente em função do tempo, do PMeT (0,3  $\mu m$ ), com luzes policromática e monocromática (450nm) na frequência de 5 Hz.  $E = -0,2$  V/Ag/AgCl.

Eletrólito:  $(C_4H_9)_4NBF_4$  0,1M/ $CH_3CN$ . Substrato: ITO.

### V.3.6- Determinação do potencial de banda plana ( $E_{bp}$ ) e da densidade de cargas na região de carga espacial (N)

Quando o semicondutor tem baixa densidade de portadores de carga uma variação no potencial externo aplicado provoca uma alteração principalmente na RCE. Para um dado semicondutor/eletrólito, existe um único potencial no qual a queda de potencial entre a superfície e o seio do semicondutor é zero (não há região de carga espacial e as bandas não entortam). Esse potencial é chamado de potencial de banda plana ( $E_{bp}$ ). O  $E_{bp}$  é um dos parâmetros experimentais mais importantes para se medir num eletrodo semicondutor. A posição das extremidades da banda na escala eletroquímica ou de energia, direção de entortamento das bandas e, em alguns casos, a magnitude do entortamento das bandas são determinados se  $E_{bp}$  é conhecido <sup>58</sup>.

Existem pelo menos 2 métodos gerais, para a determinação de  $E_{bp}$  e cada um deles possuem suas vantagens e desvantagens. Estes métodos constituem-se de gráficos de fotocorrente ao quadrado em função do potencial e gráficos de Mott-Schottky, apresentados a



seguir. Pelo gráfico de Mott-Schottky também se determina  $N$ , a densidade de cargas. O estudo é feito para o PMeT em contato com soluções contendo diferentes espécies redox: oxigênio ( $O_2$ ) e p-benzoquinona (BQ).

### V.3.6.1- Fotocorrente em função do potencial

Na curva de fotocorrente em função do potencial, considera-se o potencial de banda plana,  $E_{bp}$ , o potencial a partir do qual se detecta a fotocorrente <sup>57</sup>. Na figura V.7,  $E_{bp}=0,18V$  tendo como espécie redox o  $O_2$  saturado na solução. Na figura V.11,  $E_{bp}=0,3 V$  para a espécie redox BQ.

A equação V.6 descreve um modo de determinação de  $E_{bp}$  a partir dos dados de fotocorrente em função do potencial. Fazendo um gráfico de  $I_{ph}^2$  vs. potencial, a extrapolação da linha reta com o eixo x fornece  $E_{bp}$ , figura V.15. Determinamos  $E_{bp}=0,09 V$ , com  $O_2$  na solução e  $E_{bp}=0,19 V$  com BQ na solução. Estes valores são mais precisos do que os obtidos diretamente pelas curvas de fotocorrente em função do potencial.

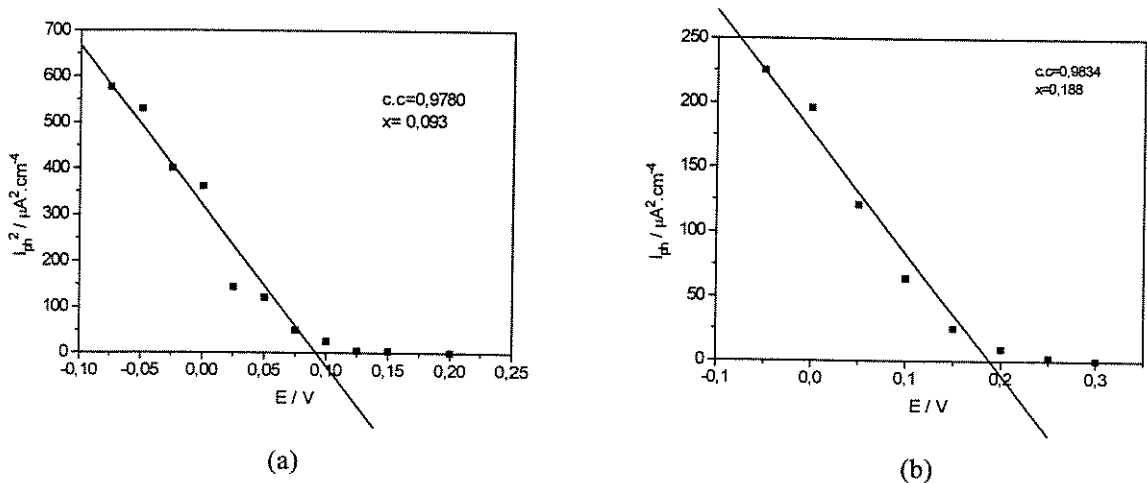


Figura V.15: Variação de fotocorrente ao quadrado com o potencial, a partir dos dados das figuras V.7 e V.11.

Espécie redox: a) oxigênio b) p-benzoquinona.

### V.3.6.2- Gráfico de Mott-Schottky

De acordo com o item V.1.1, a capacitância da carga espacial ( $C_{CE}$ ) obedece a relação de Mott-Schottky. Pelo gráfico de  $C_{CE}^{-2}$  em função do potencial determina-se o potencial de banda plana ( $E_{bp}$ ), pela interseção da linha reta com o eixo x e também N, a densidade de cargas, a partir da inclinação da reta. Assume-se que toda a carga na camada de depleção vem de doadores ou aceptores ionizados, assim, a inclinação da curva dá informação sobre o nível de dopagem<sup>58</sup>. Este é o método mais comum para a determinação de  $E_{bp}$  e N.

O gráfico de Mott-Schottky pode ser obtido pela medida da capacitancia diferencial da região de carga espacial do semiconductor em função do potencial do eletrodo, utilizando um amplificador lock-in<sup>63,64,67</sup>. Essa medida simples e convencional de capacitância usa apenas alguns valores discretos de frequências, podendo ocorrer a dependência da  $C_{CE}$  com a frequência resultando num gráfico de Mott-Schottky não linear. O resultado pode ser melhorado se a capacitância do semiconductor é separada das outras capacitâncias, como se obtém por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)<sup>58,70,71</sup>. Por esta técnica, a resposta da amostra é medida numa grande faixa de frequências e o espectro é analisado num plano complexo. Seleciona-se um modelo de circuito simples que represente a interface, baseado em informações sobre os fenômenos físicos. Os dados são analisados num programa que ajusta os dados ao modelo. Essa técnica ajuda a isolar a capacitância da camada de carga espacial das demais capacitâncias. A seguir, obtemos o gráfico de Mott-Schottky pelos 2 métodos e comparamos os valores determinados de  $E_{bp}$  e N.

#### Capacitância Diferencial

Com o auxílio de um amplificador lock-in um sinal senoidal de amplitude 10 mV sobreposto ao sinal de tensão do gerador de rampa são aplicados ao eletrodo de trabalho<sup>64</sup>. Desse modo, obtemos a curva de corrente capacitiva ( $I_c$ ) em função do potencial, numa frequência  $f=1000$  Hz e amplitude  $V_{rms}=10$  mV. Substituindo os valores na equação V.7, obtemos o gráfico de  $C^{-2}$  vs. E, figura V.16.

$$C = \frac{I_c}{2\pi f V_{rms}} \quad (V.7)$$

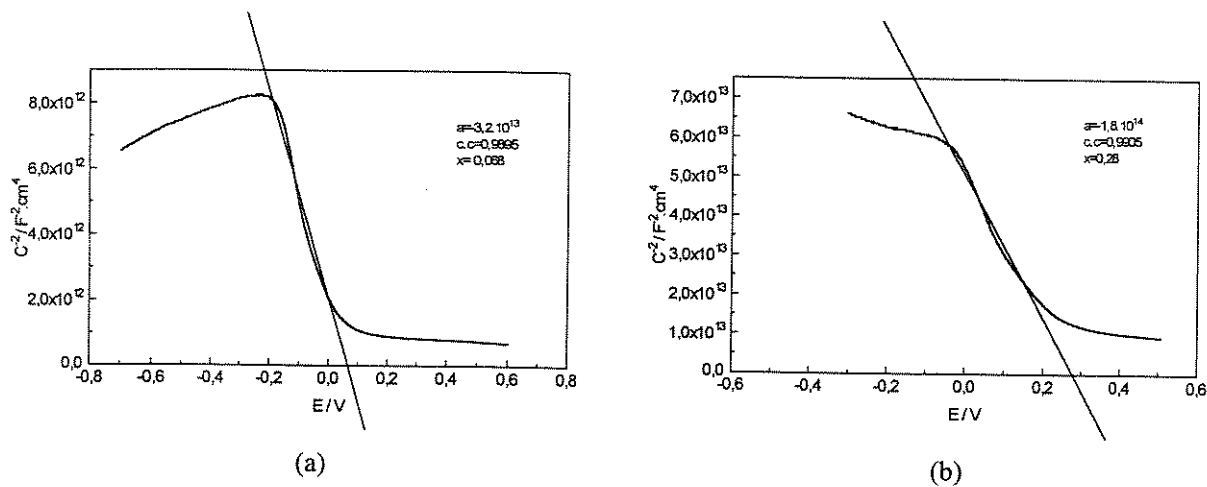


Figura V.16: Variação da capacitância com o potencial de filmes de PMeT ( $300 \text{ mC.cm}^{-2}$ ), por capacitância diferencial. Eletrólito:  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  0,1 M/ $\text{CH}_3\text{CN}$ . Espécie redox: a) oxigênio b) p-benzoquinona.

Através desses gráficos de Mott-Schottky determinamos  $E_{bp}$  e  $N$ , substituindo na equação V.4 o valor do coeficiente angular da reta e os valores das constantes. Assumimos  $\epsilon = 10^{29}$  para PMeT e  $A = 1 \text{ cm}^2$ . O cálculo de  $N$  é muito aproximado porque a constante dielétrica usada não é determinada nas mesmas condições da nossa medida e a área utilizada é a área geométrica do eletrodo.  $E_{bp}$  é calculado da interseção da linha reta com o eixo de potencial, que ocorre num potencial  $x$  dado pela equação V.8, onde  $kT/e = 25 \text{ mV}$ , na temperatura ambiente. Os valores obtidos estão na tabela V.1.

$$x = E_{bp} + \frac{kT}{e} \quad (\text{V.8})$$

Tabela V.1: Valores de  $E_{bp}$  e  $N$ , de filmes de PMeT preparados com densidade de carga de  $300 \text{ mC.cm}^{-2}$ , obtidos por capacitância diferencial. Eletrólito:  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  0,1 M/ $\text{CH}_3\text{CN}$ .

espécie redox	$E_{bp} / \text{V/Ag/AgCl}$	$N / \text{cm}^{-3}$
oxigênio	$0,4 \times 10^{-1}$	$4,4 \times 10^{17}$
p-benzoquinona	$2,5 \times 10^{-1}$	$7,8 \times 10^{16}$

### Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) obtivemos os valores de  $C_{CE}$  de diferentes filmes de PMeT. Para cada filme fizemos medidas em diferentes potenciais e numa grande faixa de frequências ( $10^{-2}$  a  $10^5$  Hz). A figura V.17 representa o diagrama de Nyquist (gráfico de  $Z'(\omega)$  vs.  $Z''(\omega)$ , onde  $Z'$  é a parte real e  $Z''$  é a parte imaginária da impedância)<sup>72</sup> do PMeT ( $300 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) no potencial de -0,2 V. Em toda a faixa de potencial analisada (-0,6 a 0,5 V), o espectro exibe dois semicírculos, que variam com o potencial aplicado. Essa variação é melhor observada pelo diagrama de Bode ( $|Z|$  e  $\phi$  vs.  $\text{Log}(\omega)$ ), onde verificamos que a maior variação nos valores do espectro ocorrem entre os potenciais de -0,2 a 0,1 V, figura V.18, ou seja, na faixa de potencial em que é formada a camada de depleção no polímero semicondutor.

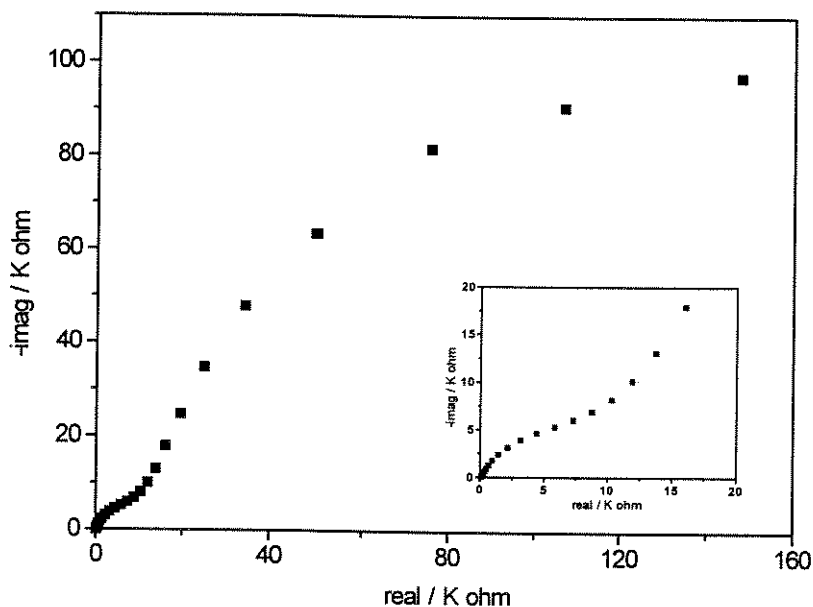


Figura V.17: Diagrama de Nyquist do filme de PMeT ( $300 \text{ mC.cm}^{-2}$ ).  $E = -0,2 \text{ V/Ag/AgCl}$ .

Eletrólito: p-benzoquinona 0,02 M,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  0,1 M/ $\text{CH}_3\text{CN}$ . Substrato: ITO.

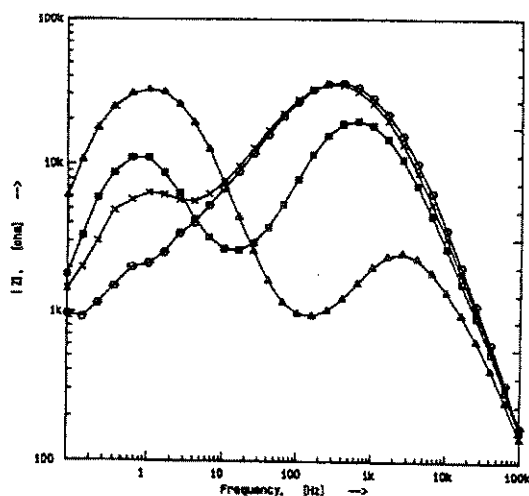


Figura V.18: Diagrama de Bode do filme de PMeT ( $300 \text{ mC.cm}^{-2}$ ), em diferentes potenciais. Eletrólito: p-benzoquinona  $0,02 \text{ M}$ ,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$   $0,1 \text{ M}/\text{CH}_3\text{CN}$ . Potenciais: (O)- $0,2$  (x)- $0,1$  (□)  $0,0$  ( $\Delta$ )  $0,1 \text{ V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ .

Fizemos as medidas de impedância para filmes de PMeT preparados com diferentes densidades de carga ( $50$ ,  $300$  e  $500 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) em contato com o eletrólito contendo p-benzoquinona  $0,02 \text{ M}$ , figura V.19, e do filme de PMeT ( $300 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) com o oxigênio dissolvido no eletrólito. Os espectros, na faixa de potenciais em que o filme forma a camada de depleção, foram ajustados (erro relativo de  $3\%$ ) com um circuito equivalente simples:  $R(RQ)(RQ)$ , onde  $R$  é a resistência e  $Q$  o elemento de fase constante. O semicírculo em altas frequências foi atribuído à capacitância da camada de carga espacial do PMeT, uma vez que os valores de capacitância são da ordem de  $10^{-7}$ - $10^{-6} \text{ F.cm}^{-2}$  e o semicírculo em baixas frequências corresponde à capacitância da dupla camada de Helmholtz, com valores em torno de  $10^{-6}$ - $10^{-5} \text{ F.cm}^{-2}$ .

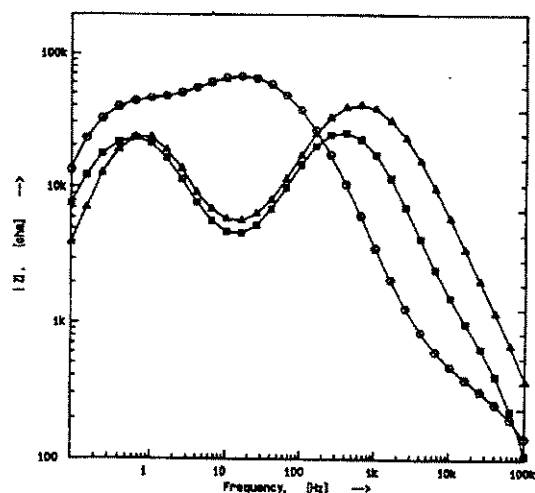


Figura V.19: Diagrama de Bode de filmes de PMeT de diferentes densidades de carga: (O)  $50$  ( $\Delta$ )  $300$  e (□)  $500 \text{ mC.cm}^{-2}$ .  $E=0,0 \text{ V}$ . Eletrólito: p-benzoquinona  $0,02 \text{ M}$ ,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$   $0,1 \text{ M}/\text{CH}_3\text{CN}$ .

A partir da relação de Mott-Schottky, equação V.4, graficamos  $C_{CE}^{-2}$  vs.  $E$ , para os filmes de diferentes densidades de carga e diferentes espécies redox, figura V.20. Os valores determinados para  $E_{bp}$  e  $N$  estão na tabela V.2. Observamos que o filme de 50  $mC.cm^{-2}$  apresenta valores muito diferentes dos outros filmes. Na figura V.20a, a reta não tem um bom coeficiente de correlação e isto ocorre, provavelmente, porque o filme é muito fino e não conseguimos separar as duas capacitâncias, como se pode observar pelo diagrama de Bode, na figura V.19.

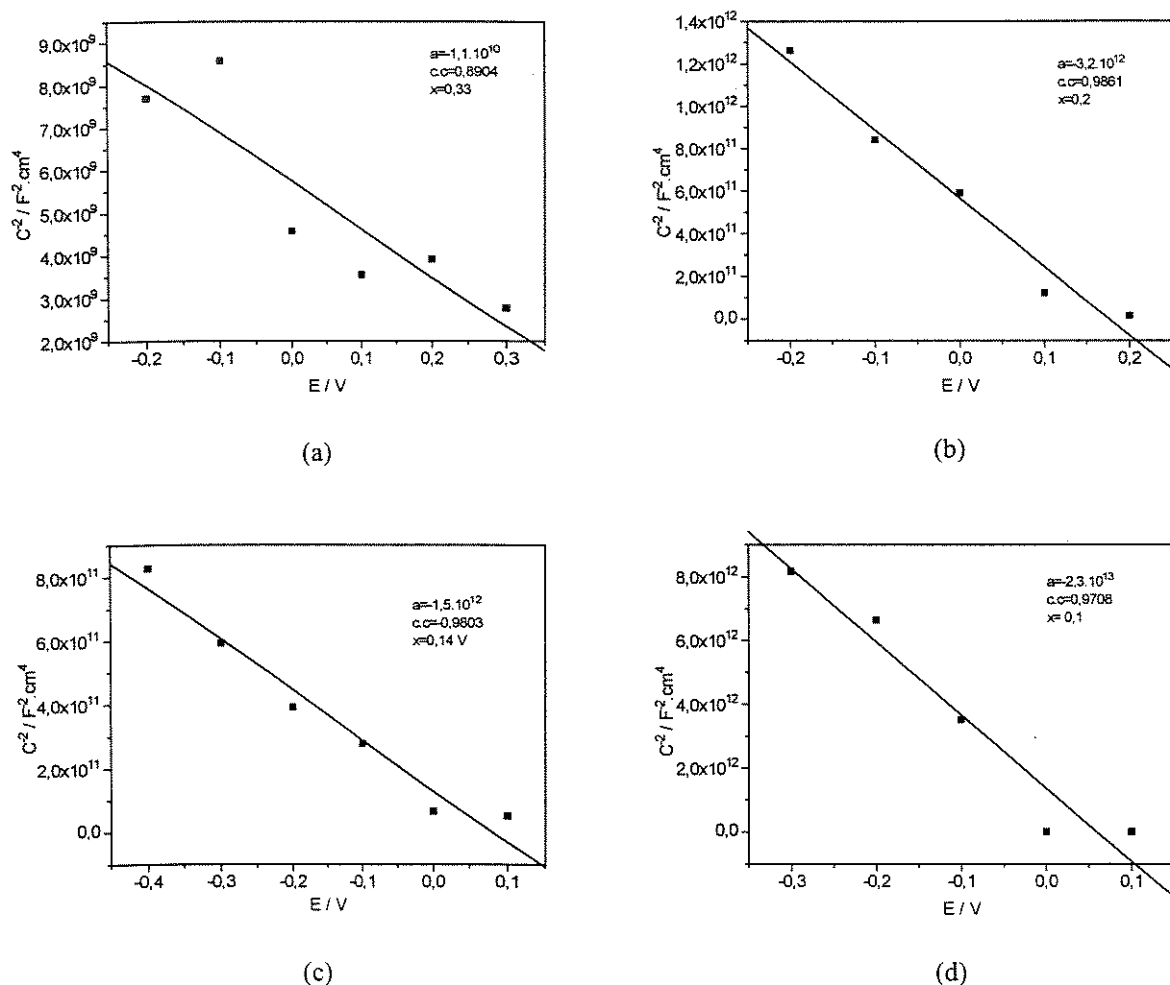


Figura V.20: Curvas de capacitância em função do potencial do PMeT. Filmes de PMeT preparados com: a) 50  $mC.cm^{-2}$  b) 300  $mC.cm^{-2}$  c) 500  $mC.cm^{-2}$  (espécie redox: p-benzoquinona 0,02 M) e d) 300  $mC.cm^{-2}$  (espécie redox: oxigênio saturado na solução). Eletrólito:  $(C_4H_9)_4NBF_4$  0,1 M/ $CH_3CN$ .

Tabela V.2: Valores de  $E_{bp}$  e N de filmes de PMeT, obtidos pela técnica de EIE.Eletrólito:  $(C_4H_9)_4NBF_4$  0,1 M/ $CH_3CN$ .

Densidade de carga do PMeT ( $mC.cm^{-2}$ )	espécie redox no eletrólito	$E_{bp}$ (V /Ag/AgCl)	N ( $cm^{-3}$ )
50	p-benzoquinona	$3,0 \times 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{21}$
300	p-benzoquinona	$1,7 \times 10^{-1}$	$4,4 \cdot 10^{18}$
500	p-benzoquinona	$1,2 \times 10^{-1}$	$9,4 \cdot 10^{18}$
300	oxigênio	$0,8 \times 10^{-1}$	$6,1 \cdot 10^{17}$

Os valores de  $E_{bp}$  e N determinados para o PMeT ( $q=300 \text{ mC.cm}^{-2}$ ), usando os diferentes métodos estão reunidos na tabela V.3, para comparação. Esses diferentes métodos de medidas são adequados para dar uma idéia dos valores de  $E_{bp}$  e N. Em geral, os valores obtidos estão bastante coerentes, apesar da maior diferença nos valores de  $E_{bp}$  e N, com p-benzoquinona, pela medida da capacitância diferencial. Por esta técnica, mostramos como determinar  $E_{bp}$  e N, apenas numa frequência (1000 Hz). O mais adequado seria a análise em várias frequências e verificar se há variação nos valores calculados. O  $E_{bp}$  do PMeT varia, em torno de 100 mV, dependendo da espécie redox (oxigênio ou p-benzoquinona) que está em contato com o polímero, como já mencionado no ítem V.3.4.

Tabela V.3: Valores de  $E_{bp}$  e N, de filmes de PMeT preparados com densidade de carga de  $300 \text{ mC.cm}^{-2}$ , obtidos por diferentes métodos. Eletrólito:  $(C_4H_9)_4NBF_4$  0,1 M/ $CH_3CN$ .

Método	espécie redox	$E_{bp}$ (V/Ag/AgCl)	N( $cm^{-3}$ )
EIE	oxigênio	$0,8 \times 10^{-1}$	$6,1 \times 10^{17}$
capacitância diferencial	oxigênio	$0,4 \times 10^{-1}$	$4,4 \times 10^{17}$
$I_{ph}^2$ vs E	oxigênio	$0,9 \times 10^{-1}$	—
EIE	p-benzoquinona	$1,7 \times 10^{-1}$	$4,4 \times 10^{18}$
capacitância diferencial	p-benzoquinona	$2,5 \times 10^{-1}$	$7,8 \times 10^{16}$
$I_{ph}^2$ vs E	p-benzoquinona	$1,9 \times 10^{-1}$	—

Consideramos que o melhor método de determinação de  $E_{bp}$  e  $N$  é por EIE porque, com essa técnica, consegue-se separar  $C_{CE}$  das demais capacitâncias e a medida é feita no escuro. A densidade de cargas em filmes de PMeT preparados com  $q=300 \text{ mC.cm}^{-2}$  ( $0,7 \mu\text{m}$  de espessura) foi em torno de  $10^{17}$ - $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , e este valor está de acordo com o que se obtém num semicondutor inorgânico ( $10^{15}$ - $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )<sup>58</sup> enquanto que num eletrólito é em torno de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Na literatura<sup>17,26,28</sup>, são encontrados diversos valores de  $N$  para o PMeT, na ordem de  $10^{16}$  a  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Garnier e cols. obtiveram diferentes valores de  $N$ , na ordem de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , com o PMeT dopado com  $\text{BF}_4^-$  ou  $\text{PF}_6^-$ , e atribuíram este resultado ao diferente nível de dopagem residual com os diferentes ânions dopantes<sup>17</sup>. Odegard e cols.<sup>29</sup> obtiveram um valor bastante alto da densidade de cargas não compensadas (íons dopantes), para o filme de PMeT no estado desdopado, em torno de  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . Eles analisaram este valor elevado considerando que a região de carga espacial no polímero se parece mais com uma dupla camada difusa, devido ao intumescimento do filme. Também, devemos considerar que, na equação V.4, usamos o valor da área geométrica e não da área real do polímero, que são diferentes devido à rugosidade e porosidade da superfície. Semenikhin e cols. mencionam que os valores obtidos, usando a equação de Mott-Schottky, não são suficientemente precisos porque não se conhece o valor exato da verdadeira área da superfície e nem da constante dielétrica do polímero<sup>73</sup>.

Ainda, num semicondutor cristalino a densidade de cargas,  $N$ , corresponde à densidade de aceptores (para um semicondutor tipo-p) ou doadores (para um semicondutor tipo-n) mas, num polímero condutor  $N$  deve conter também a contribuição de elétrons ou buracos capturados em armadilhas provocadas pelos defeitos na cadeia polimérica<sup>74</sup>.

Outro parâmetro que se pode determinar, a partir do valor de  $N$ , é a largura da camada de depleção ( $W$ ), através da equação V.9<sup>66</sup>:

$$W = \left( \frac{2\epsilon\epsilon_0}{qN} \right)^{1/2} \quad \text{V.9}$$

Substituindo nessa equação o valor de  $N=6,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , obtido por EIE, para o PMeT preparado com densidade de carga  $300 \text{ mC.cm}^{-2}$  ( $0,7 \mu\text{m}$  de espessura), obtemos  $W=0,04 \mu\text{m}$ .



### V.3.7- Diagrama de energia do PMeT

O conhecimento de  $E_{bp}$  é muito importante porque nos permite determinar a posição da extremidade inferior da banda de condução e a extremidade superior da banda de valência na superfície do semiconductor, em relação ao par redox presente na solução.

Num diagrama de energia, os valores dos potenciais são convertidos na escala de energia (eV). Para a conversão, utiliza-se a equação V.10, onde o valor de potencial deve ser colocado em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (NHE).

$$E(eV) = -4,5 - E(V / NHE) \quad (V.10)$$

Na escala de energia, os valores de  $E_{bp}$ , determinados por EIE, tornam-se: -4,4 eV com o  $O_2$  e -4,5 eV com BQ. Para a construção do diagrama de energia do PMeT, figura V.21, consideramos  $E_{bp} = -4,4 \pm 0,1$  eV. A energia do *gap*  $E_g = 1,9$  eV, calculado no item IV.3.2. Considera-se a diferença de energia entre o nível de Fermi e o topo da banda de valência de 0,2 eV<sup>17</sup>.

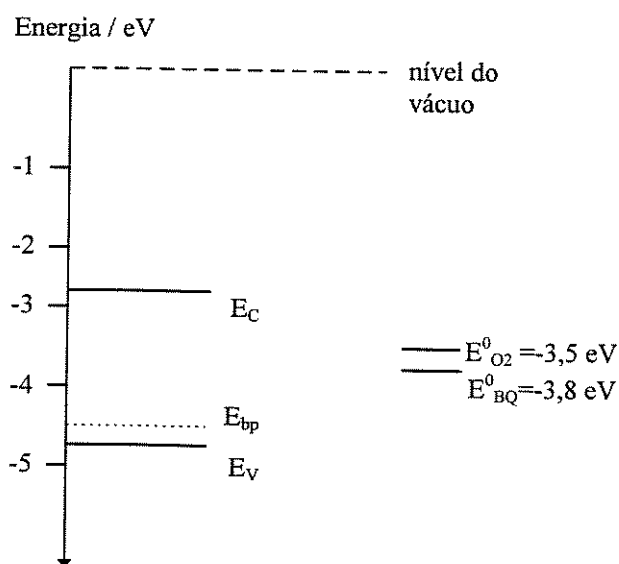


Figura V.21: Diagrama de Energia do PMeT e os potenciais de equilíbrio das espécies redox ( $E^\circ$ ), em eV.

## V.4- CONCLUSÕES

Aplicamos o modelo desenvolvido para semicondutores cristalinos no estudo do processo fotoeletroquímico da interface semicondutor/eletrólito. A irradiação da interface PMeT/eletrólito com energia maior ou igual a 1,9 eV gera uma fotocorrente catódica, quando o PMeT está no estado reduzido, indicando um comportamento de semicondutor tipo-p. O elétron fotogerado provoca uma reação de redução do  $O_2$  dissolvido no eletrólito. Na ausência deste acceptor de elétrons no eletrólito, mostramos que p-benzoquinona também é uma espécie redox adequada para o processo fotoeletroquímico.

A fotocorrente do PMeT é estável, atingindo um valor máximo no início e depois um decaimento até a sua estabilização. O tempo de resposta do PMeT foi analisado por medidas de irradiação pulsada e pela variação da fotocorrente com a frequência de incidência da luz. Essas medidas mostram que o PMeT tem um tempo de resposta relativamente longo ( $\geq$  ms) quando comparado a um semicondutor cristalino ( $<$  ns).

No estudo do efeito da espessura do PMeT sobre o valor da fotocorrente, obteve-se um máximo de fotocorrente em filmes preparados com densidade de carga de  $300 \text{ mC.cm}^{-2}$  (filme com  $0,7 \mu\text{m}$  de espessura). Este resultado foi atribuído à melhor relação entre absorção de luz pelo filme, comprimento de conjugação médio da cadeia polimérica e a morfologia superficial desses filmes de PMeT. O filme de  $0,7 \mu\text{m}$  apresenta uma morfologia ainda homogênea e não tão compacta como os filmes mais finos, facilitando o intumescimento do filme e o processo fotoeletroquímico é favorecido.

O potencial de banda plana e densidade de cargas foram determinados através do gráfico de Mott-Schottky, aplicando-se os métodos de capacitância diferencial e espectroscopia de impedância eletroquímica. Este último foi considerado mais adequado pois permite separar a capacitância da camada de carga espacial das demais capacitâncias. Os valores obtidos para o PMeT preparado com densidade de carga de  $300 \text{ mC.cm}^{-2}$  ( $0,7 \mu\text{m}$ ) e numa solução com a espécie redox  $O_2$ , foram:  $N = 6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  e  $E_{bp} = 80 \text{ mV} / \text{Ag/AgCl}$  ( $-4,4 \text{ eV}$ ). A partir de  $N$ , determinou-se a largura da camada de depleção para o filme de PMeT:  $W = 0,04 \mu\text{m}$ . Também, a partir de  $E_{bp}$ , foi feito o diagrama de energia para o PMeT.

## V. BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem* 168 (1984) 5.
- <sup>2</sup> S.H. Chen, A.J. Heeger, Z. Kiss, A. G. MacDiarmid, S.C. Gau e D.L. Peebles, *Appl. Phys. Lett.* 36 (1980) 96.
- <sup>3</sup> Y. Nosaka, K. Norimatsu e H. Miyama, *Chem. Lett.* (1983) 801.
- <sup>4</sup> T. Inoue e T. Yamase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 (1983) 985.
- <sup>5</sup> A. Deronzier e M. Essakali, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 1737.
- <sup>6</sup> Y. Yang e Z.G. Lin, *Synth. Met.* 64 (1994) 43
- <sup>7</sup> V. Kamat e R. A. Basheer, *Chem. Phys. Lett.* 103 (1984) 503.
- <sup>8</sup> E.M. Genies e M. Lapkowski, *Synth. Met.* 24 (1988) 69.
- <sup>9</sup> P.K. Shen e Z.Q. Tian, *Electrochim. Acta* 34 (1989) 1611.
- <sup>10</sup> J. Desilvestro e O. Haas, *Electrochim. Acta* 36 (1991) 361.
- <sup>11</sup> D. Yaohua e M. Shaolin, *Electrochim. Acta* 36 (1991) 2015.
- <sup>12</sup> Z. Li e S. Dong, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 1003.
- <sup>13</sup> W. Meixiang, *Chinese J. Polym. Sci.* 10 (1992) 8.
- <sup>14</sup> M. Kalaji, L. Nyholm, L.M. Peter e A.J. Rudge, *J. Electroanal. Chem.* 310 (1991) 113.
- <sup>15</sup> T. Komura, H. Sakabayashi e K. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 67 (1994) 1269.
- <sup>16</sup> F.I.C. Miquelino e M-A. De Paoli, *Synth. Met.* 68 (1994) 91.
- <sup>17</sup> S. Glenis, G. Tourillon e F. Garnier, *Thin Solid Films* 122 (1984) 9.
- <sup>18</sup> J. A. De Saja e K. Tanaka, *Phys. Stat. Sol. (a)* 108 (1988) k109.
- <sup>19</sup> T. Morgenstern, U. König e J.W. Schultze, *Mater. Sci. Forum* 191 (1995) 213.
- <sup>20</sup> L. Micaroni e M-A. De Paoli, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 43 (1996) 79.
- <sup>21</sup> K. Kaneto, G. Ishii e K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* 24 (1985) L320.
- <sup>22</sup> K. Yoshino, R. Sugimoto, J. G. Rabe e W. F. Schmidt, *Jpn. J. Appl. Phys.* 24 (1985) L33.
- <sup>23</sup> D. Peramunage, M. Tomkiewicz e D. S. Ginley, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1384.
- <sup>24</sup> O. A. Semenikhin, E. V. Ovsyannikova, N.M. Alpatova, Z. A. Rotenberg e V. E. Kazarinov, *Russian J. Electrochem.* 30 (1994) 666.
- <sup>25</sup> T. Morgenstern e U. König, *Synth. Met.* 67 (1994) 263.
- <sup>26</sup> D. Stöckert, R. Kessel e J.W. Schultze, *Synth. Met.* 41-43 (1991) 1295.
- <sup>27</sup> L. M. Abrantes e J.P. Correia, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 1747.
- <sup>28</sup> I. Youm, M. Cadene, D. Laplaze, D. Lincot e J. Vedel, *J. Chim. Phys.* 89 (1992) 1105.

- 
- <sup>29</sup> S. Sunde, G. Hagen e R. Odegard, *J. Electroanal. Chem.* 345 (1993) 59.
- <sup>30</sup> S. Glenis, G. Tourillon e F. Garnier, *Thin Solid Films* 139 (1986) 221.
- <sup>31</sup> G. Horowitz, *Adv. Mater.* 2 (1990) 287.
- <sup>32</sup> G. Gustafsson, O. Iganäs, M. Sundberg e S. Svensson, *Synth. Met.* 41-43 (1991) 499.
- <sup>33</sup> S-A. Chen e Y. Fang, *Die Angew. Makromol. Chem.* 208 (1993) 79.
- <sup>34</sup> Y. Fang, S-A. Chen e M.L. Chu, *Synth. Met.* 52 (1992) 261.
- <sup>35</sup> M. Schmelzer, M. Burghard, C. M. Fischer, P. Bäuerle, H. Schier, S. Roth e W. Göpel, *Synth. Met.* 67 (1994) 281.
- <sup>36</sup> J. Lei, W. Liang, C.J. Brumlik e C. R. Martin, *Synth. Met.* 47 (1992) 351.
- <sup>37</sup> S. Miyauchi, A. Fueki, Y. Kushihi, H. Abiko e Y. Sorimachi, *Synth. Met.* 18 (1987) 689.
- <sup>38</sup> W. Bantikassegn, P. Dannelun, O. Inganäs e W. R. Salaneck, *Synth. Met.* 55-57 (1993) 36.
- <sup>39</sup> S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon e F. Garnier, *Thin Solid Films* 111 (1984) 93.
- <sup>40</sup> A. Turut e F. Köleli, *Physica B* 192 (1993) 279.
- <sup>41</sup> A. Usuki, N. Murase e T. Kurauchi, *Synth. Met.* 18 (1987) 705.
- <sup>42</sup> K. Yamashita, Y. Kunugi, Y. Harima e A-N. Chowdhury, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 3794.
- <sup>43</sup> F. Garnier e G. Horowitz, *Synth. Met.* 18 (1987) 693.
- <sup>44</sup> G. Horowitz e F. Garnier, *Sol. Energy Mater.* 13 (1986) 47.
- <sup>45</sup> S. Glenis e A. J. Frank, *Synth. Met.* 28 (1989) C681.
- <sup>46</sup> A.J. Frank, S. Glenis e A.J. Nelson, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 3818.
- <sup>47</sup> H. N. Cong, C. Sene e P. Chartier, *J. Chim. Phys.* 89 (1992) 1071.
- <sup>48</sup> H. N. Cong, C. Sene e P. Shartier, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 29 (1993) 209.
- <sup>49</sup> I. Youm, M. Cadene, D. Laplace, *J. Chim. Phys.* 89 (1992) 1105.
- <sup>50</sup> H. Kokado, F. Hosokawa, K. Hoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 189.
- <sup>51</sup> D. H. Shin, S.D. Lee, K.P. Lee, S.Y. Park, D.H. Choi e N. Kim, *Synth. Met.* 71 (1995) 2263.
- <sup>52</sup> L. Torsi, L. Sabbatini e P. G. Zambonin, *Adv. Mater.* 7 (1995) 417.
- <sup>53</sup> H.N. Cong, C. Sene e P. Chartier, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 40 (1996) 261.
- <sup>54</sup> M. Aizawa e H. Shinohara, *Synth. Met.* 18 (1987) 711.
- <sup>55</sup> K. Kaneto, S. Takeda e K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* 24 (1985) L553
- <sup>56</sup> S.R. Morrison "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes" Plenum Press, New York, 1980.

- 
- <sup>57</sup> A.J. Bard e L.R. Faulkner "Electrochemical Methods" John Wiley & Sons, New York, 1980.
- <sup>58</sup> H.O. Finklea "Semiconductor electrodes" Elsevier, New York, 1988.
- <sup>59</sup> H.O. Finklea, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 325.
- <sup>60</sup> H. Gerischer, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1677.
- <sup>61</sup> A. Kumar, W. Christian, A. Wilisch e N.S. Lewis, *Critical Reviews in Solid State and Materials Science*, 18 (1993) 327.
- <sup>62</sup> W.W. Gärtner, *Phys. Rev.* 116 (1959) 84
- <sup>63</sup> H. Gerischer in "Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion" S. Cardon, W. P. Gomes e W. Dekeyser (ed.), Plenum Press, New York, 1981, p. 199.
- <sup>64</sup> J.F. Julião, Tese de Doutorado, Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1980.
- <sup>65</sup> A.L.M. Chaparro, Tese de Doutorado, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Universidad Complutense de Madrid, 1994.
- <sup>66</sup> R.H. Wilson, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 4292.
- <sup>67</sup> J-N. Chazaviel, *Electrochim. Acta* 33 (1988) 461.
- <sup>68</sup> L.M. Abrantes, L.M. Castillo, M. Fleischmann, J.R. Hill, L.M. Peter, G. Mengoli e G. Zotti, *J. Electroanal. Chem.* 177 (1984) 129.
- <sup>69</sup> G. Zotti, G. Schiavon e G. Mengoli, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 121 (1985) 341.
- <sup>70</sup> S.S. Kocha e B.E. Liebert, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 1993.
- <sup>71</sup> N.S. Lewis, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 14 (1984) 95.
- <sup>72</sup> A.W. Bott, *Current Separations* 11 (1992) 314.
- <sup>73</sup> O.A. Semenikhin, E.V. Ovsyannikova, N.M. Alpatova e Z.A. Rotenberg, *J. Electroanal. Chem.* 408 (1996) 67.
- <sup>74</sup> J. Kanicki in "Handbook of Conducting Polymer" vol. I, T.A. Skotheim (ed), Marcel Dekker Inc., New York, 1986, p.543.

## CAPÍTULO VI

### *Resposta espectral da fotocorrente do poli(3-metiltiofeno)*

## VI.1- INTRODUÇÃO

### VI.1.1- Processos de absorção

A exposição de um semicondutor a uma irradiação com energia maior que a energia do *gap*, excita um elétron da banda de valência para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência.

Durante a transição óptica fundamental o elétron pode ou não conservar seu momento. No primeiro caso, diz-se transição direta e, no segundo caso, para a conservação do momento total do elétron, há a absorção ou emissão de um quantum de vibração da rede (fónon) e a transição é chamada indireta. No processo de absorção direta um fóton é absorvido com criação de um elétron e um buraco livres e, num diagrama de energia eletrônica vs vetor de onda, figura VI.1, a transição direta é representada verticalmente sem mudança no vetor  $\vec{k}$ . No processo de absorção indireto, os elétrons e buracos criados são separados por um vetor de onda  $\vec{k}$ . A transição indireta é representada numa direção oblíqua, pois as extremidades das bandas de valência e condução são separadas pelo vetor  $\vec{k}$  <sup>1,2</sup>.

A transição indireta é bem menos provável e tem menor energia que a transição direta. A variação do coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) com a energia do fóton, próxima da energia mínima de absorção ( $E_g$ ) é dada pela equação VI.1, onde  $A$  é uma constante,  $E_g$  é a energia do *gap*,  $h\nu$  é a energia do fóton e  $n=1$  para transição direta e  $n=4$  para transição indireta <sup>1,2,3</sup>:

$$\alpha = A \frac{(h\nu - E_g)^{n/2}}{h\nu} \quad (VI.1)$$

É possível obter o valor da banda *gap* através do gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  em função de  $h\nu$ , a interseção com o eixo de energia é igual ao valor da energia do *gap* direto do material. Pelo gráfico de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  obtém-se a energia do *gap* indireto. Na transição direta,  $\alpha$  aumenta mais rapidamente com o aumento da energia do fóton <sup>2</sup>.

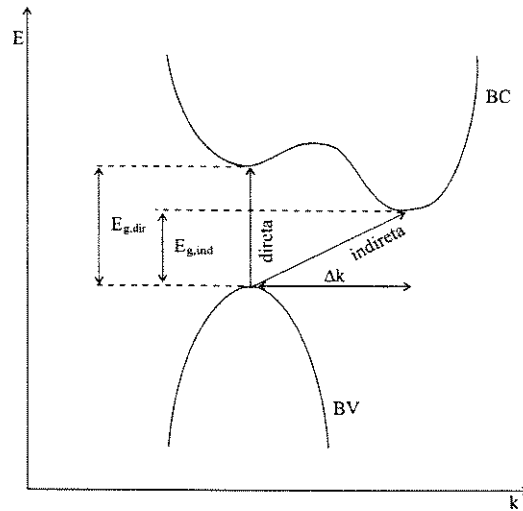


Figura VI.1: Transições direta e indireta entre as extremidades das bandas de valência e de condução <sup>2</sup>.

### VI.1.2- Resposta espectral da fotocorrente

Baseado no modelo Gärtner-Butler<sup>4,5</sup> para a interface semicondutor/eletrolito a fotocorrente é proporcional ao coeficiente de absorção  $\alpha$ . Portanto, a partir do espectro de fotocorrente pode-se determinar  $E_g$  e o tipo de transição óptica <sup>6,7</sup>. O termo resposta espectral da fotocorrente ou espectro de fotocorrente é usado para a relação entre a fotocorrente e o comprimento de onda (ou energia) do fóton da luz incidente. Das medidas da resposta espectral da fotocorrente pode-se obter curvas da eficiência quântica do semicondutor ( $\eta$ ) em função do comprimento de onda da luz incidente. A eficiência quântica é definida como a razão entre o número de elétrons que flui no circuito externo e o número de fótons absorvidos pelo semicondutor, equação VI.2 <sup>2</sup>:

$$\eta = \frac{J_{ph}}{I_0} h\nu \quad (VI.2)$$

Nesta equação,  $J_{ph}$  é a densidade de fotocorrente ( $A.cm^{-2}$ ),  $I_0$  é a intensidade da luz incidente ( $W.cm^{-2}$ ) e  $h\nu$  é a energia do fóton (eV). O valor máximo de  $\eta$  é 1. Valores de  $\eta$  próximos de 1 significam uma transferência vantajosa de cargas através da interface semicondutor/eletrolito<sup>8</sup>.

Esta técnica de medida da resposta espectral da fotocorrente foi utilizada por Lindquist e cols. no estudo das propriedades fotoeletroquímicas do eletrodo de  $TiO_2$  policristalino depositado sobre um substrato de quartzo <sup>9</sup>. Sendo o substrato transparente, o eletrodo



semicondutor foi iluminado em ambos os lados, denotados por: EE (iluminação através da interface eletrólito/eletrodo e SE (iluminação através da interface substrato/eletrodo). Os termos iluminação do eletrodo pela frente e por trás também se referem às iluminações EE e SE, respectivamente.

O modelo de Gärtner-Butler descreveu bem os espectros do  $\text{TiO}_2$  policristalino com iluminações EE e SE. A partir da expressão da eficiência quântica ( $\eta$ ) ou fotocorrente (equação V.5) Lindquist e cols. derivaram uma equação para as iluminações EE e SE considerando a largura da camada de depleção ( $W$ ) dividida pela espessura do filme ( $d$ ), equação VI.3 <sup>9</sup>:

$$I_{ph(EE)} = \frac{W}{d} \quad \text{quando} \left( I_{ph(SE, max)} \right) \quad (\text{VI.3})$$

A equação VI.3 refere-se ao valor da fotocorrente com iluminação EE ( $I_{ph(EE)}$ ) quando a  $I_{ph(SE)}$  tem um valor máximo no espectro. No limite, para uma pequena razão  $W/d$ , o coeficiente de absorção no comprimento de onda onde a fotocorrente SE tem valor máximo,  $\alpha_{max}$ , será dado por:

$$\alpha_{max} = \frac{1}{d} \quad (\text{VI.4})$$

Os resultados mostraram que, com iluminação do eletrodo pela frente, onde os elétrons são excitados na camada de depleção, a forma da curva do espectro de fotocorrente acompanhou a forma do espectro absorção. No entanto, com iluminação do eletrodo por trás, a fotocorrente apresentou menor valor de fotocorrente e o máximo do espectro apareceu num maior comprimento de onda. Esse máximo mudou para maiores comprimentos de onda com o aumento da espessura. O resultado foi explicado pelo fato de que a iluminação do eletrodo por trás, com luz de menor comprimento de onda, ou seja, com alto coeficiente de absorção, é absorvida próximo do contato com o substrato, onde não há campo elétrico e a separação de carga não é possível. Como a profundidade de penetração da luz aumenta para maiores comprimentos de onda, esta pode penetrar mais profundamente no filme de  $\text{TiO}_2$  e ser absorvida na camada de depleção provocando uma fotocorrente relativamente maior. Os resultados foram explicados qualitativamente com a simples teoria desenvolvida <sup>9</sup>.

Normalmente, a comparação entre os espectros com irradiações EE e SE é feita para se determinar a junção fotoativa ou junção Schottky da célula fotoeletroquímica (líquida ou sólida)<sup>27, 30</sup>. Além disso, as experiências dos espectros de fotocorrente com irradiações EE e SE mostraram-se muito úteis na interpretação do processo de separação de cargas em semicondutores nanocristalinos. Lindquist e cols. fizeram essas experiências com um filme de TiO<sub>2</sub> nanocristalino para estudar o processo de separação de cargas num semicondutor nanocristalino<sup>10</sup>.

### VI.1.3- Separação de carga num semicondutor nanocristalino

Um semicondutor nanocristalino é constituído de partículas, com diâmetro da ordem de nm, que ficam em contato com o eletrólito como se cada partícula fosse um semicondutor isolado. No filme, estas partículas estão em contato entre si e são capazes de exibir propriedades fotoeletroquímicas similares aos filmes semicondutores policristalinos<sup>10</sup>. Em suspensão, uma única partícula torna-se uma célula fotoeletroquímica completa, ocorrendo a oxidação e redução de espécies no eletrólito<sup>11,12,13</sup>.

A distribuição de potencial nos eletrodos nanocristalinos é ainda muito discutida. Numa junção Schottky ideal, a polarização de um eletrodo positivamente em relação ao potencial de banda plana do TiO<sub>2</sub> produz uma camada de depleção no filme. Esse comportamento é observado para um eletrodo semicondutor compacto onde a espessura excede significativamente a largura da camada de depleção. A situação torna-se diferente para um semicondutor nanocristalino, onde a largura da região de carga espacial não pode exceder o raio da partícula<sup>14</sup>.

A figura VI.2 mostra a distribuição de potencial numa partícula esférica do semicondutor, onde considera-se o diâmetro da região de carga espacial  $d_{CE}=100$  nm. No caso limite, para uma partícula grande com diâmetro  $d>d_{CE}$ , a queda de potencial total dentro do semicondutor é a mesma que para eletrodos planares<sup>15</sup>. Para partícula de semicondutor muito pequena ( $d<<d_{CE}$ ) não existe nenhuma carga espacial e com iluminação, a eficiência da reação depende da velocidade de transferência de uma das cargas para a interface<sup>11</sup>.

Hodes e cols. mediram a fotoresposta espectral dos microporos de CdS e CdSe constituídos de partículas muito pequenas (diâmetro de 4-6 nm)<sup>16</sup>. O resultado mostrou que,

acima de uma certa espessura, a qual depende do tamanho do cristal, a recombinação aumenta e esse aumento depende do lado da iluminação do eletrodo, pela frente ou por trás. Concluem que, a separação de carga não ocorre devido à formação da camada de carga espacial e sim à rápida remoção de uma das cargas sendo que a cinética de transferência de carga determina a direção e a magnitude da fotocorrente. A interpretação dos resultados foi feita a partir do modelo para a junção semiconductor nanocristalino/eletrólito descrito previamente<sup>17</sup>.

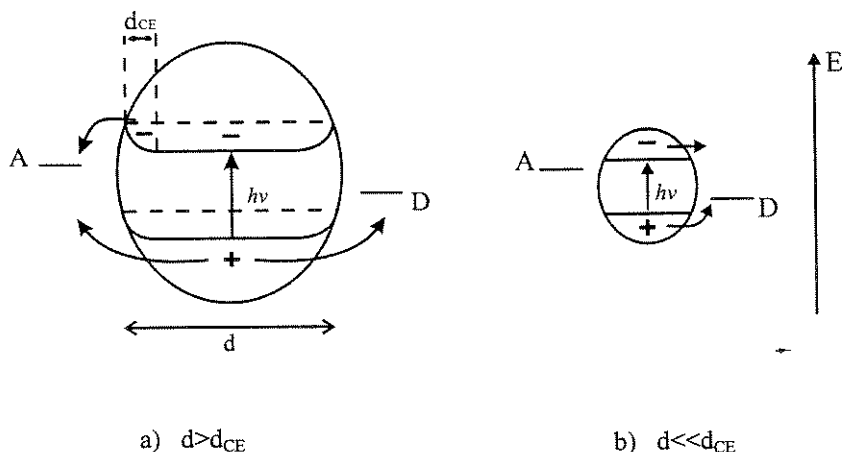


Figura VI.2: Transferência de elétron e buraco em partículas de um semiconductor tipo-n.

a) partícula grande ( $d > d_{CE}$ ) b) partícula pequena ( $d \ll d_{CE}$ ). A: aceitador de elétron e

D: doador de elétron.  $d_{CE}$ =espessura da região de carga espacial<sup>11</sup>.

Numa célula fotoeletroquímica com semiconductor cristalino, a separação de cargas é facilitada pela formação da região de carga espacial na interface semiconductor/eletrólito. O gradiente de potencial nessa região separa os elétrons e buracos em direções opostas. Num semiconductor nanocristalino as partículas são muito pequenas (diâmetro de 30 nm) para formar uma RCE na interface com o eletrólito e o processo de recombinação é dominante. O modelo, representado na figura VI.3, considera que o eletrólito penetra por todo o filme coloidal entrando em contato com cada partícula individual. Essas partículas que constituem o filme não estão isoladas uma das outras, mas formam um arranjo tridimensional e têm contato elétrico. Com a iluminação, os pares elétron-buraco são gerados nas partículas. Assumindo que a cinética de transferência de carga seja muito mais rápida para uma das cargas (buraco para o  $\text{TiO}_2$ ) que para o processo de recombinação, o buraco é removido para o eletrólito onde oxida um doador de elétron e a outra carga (o elétron) cria um gradiente de potencial eletroquímico entre a partícula e o substrato. Nesse gradiente, os elétrons podem ser

transportados através de *hopping* interpartículas até o substrato, gerando a corrente. Portanto, a separação de cargas no semiconductor nanocristalino não depende do campo elétrico formado mas é principalmente determinada pela cinética de transferência de carga na interface semiconductor/eletrólito<sup>15,16,17,18,19</sup>.

Por esse modelo, a geração de fotocorrente deve ser uma função da distância média de geração de carga do contato com o substrato. O par elétron-buraco gerado mais longe do substrato tem maior probabilidade de recombinação pois o elétron tem que ser transportado, em média, por um número maior de partículas coloidais e a resistência aumenta<sup>10,16,18</sup>. Deve-se ainda considerar a profundidade de penetração da luz incidente. Luz que é absorvida mais longe do substrato está sujeita a uma maior recombinação.

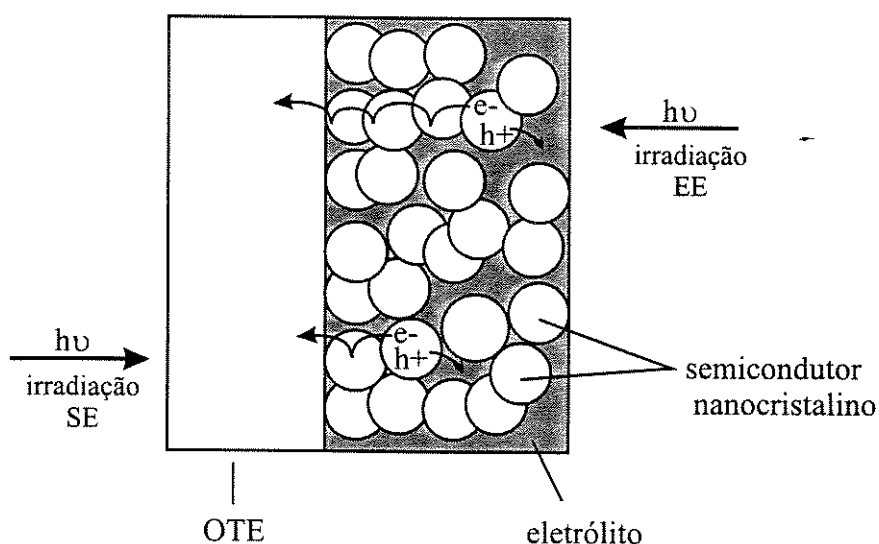


Figura VI.3: Modelo de separação de carga num semiconductor nanocristalino irradiado pelo lado do eletrólito (irradiação EE) ou pelo lado do substrato (irradiação SE).

Substrato: eletrodo opticamente transparente (OTE)<sup>15</sup>.

Recentemente, Grätzel e O'Regan desenvolveram uma célula solar fotoeletroquímica, com eficiência em torno de 7%, usando um material nanocristalino formado de  $\text{TiO}_2$  coloidal sensibilizado com um corante, para aumentar a absorção na região visível do espectro<sup>20</sup>. A obtenção dessa célula despertou um grande interesse no estudo de  $\text{TiO}_2$  coloidal, com diâmetro das partículas de 15 a 50 nm. Lindquist e cols. estudaram a separação de cargas no filme de  $\text{TiO}_2$  coloidal por espectros de fotocorrente com iluminações EE e SE, na região UV. Observaram que a forma dos espectros EE e SE são justamente o oposto dos espectros do

filme de  $\text{TiO}_2$  policristalino, ou seja, observaram uma maior fotocorrente com irradiação SE e a forma do espectro coincidiu com o espectro de absorção. Com irradiação EE, a fotocorrente foi menor e o máximo ocorre num maior comprimento de onda<sup>10</sup>.

De acordo com o modelo da figura VI.3, para semiconductor nanocristalino, a menor fotocorrente com irradiação EE pode ser explicada pela maior perda por recombinação durante o transporte de elétrons até o substrato pois os pares elétron-buraco são gerados mais longe do substrato. O máximo, em maior comprimento de onda é porque esta penetra mais profundamente no filme coloidal e os elétrons gerados tem um menor caminho para percorrer. Isso foi confirmado pela observação de que o máximo com irradiação EE muda para maior comprimento de onda com o aumento da espessura do filme. Num filme fino (espessura de  $0,5\mu\text{m}$ ) a forma das curvas EE e SE coincidiram. Os resultados indicam que a separação de carga mais eficiente ocorre próximo do contato com o substrato e que a separação do par elétron-buraco pode ser vista ocorrendo dentro de partículas coloidais individuais, já que o eletrólito penetra por todo o filme coloidal até o contato com o substrato. Os portadores de carga no semiconductor nanocristalino são transportados via difusão sem a limitação do transporte de massa no eletrólito<sup>10</sup>.

Baseados nesses resultados de resposta espectral e curvas de corrente-potencial, Södergren e cols. desenvolveram um modelo teórico para esses filmes de semicondutores nanocristalinos e chegaram a uma equação oposta à equação VI.2, onde  $I_{\text{ph(EE)}}$  é trocado por  $I_{\text{ph(SE)}}$ <sup>21</sup>.

Grätzel e cols. têm discutido a separação dos portadores de carga e o transporte de carga nos semicondutores nanocristalinos considerando o efeito do potencial externo aplicado e dos estados de superfície<sup>18</sup>. Devido à alta área superficial dos eletrodos nanocristalinos o efeito dos estados de superfície é muito pronunciado nesses sistemas, comparados com os eletrodos compactos. O preenchimento de armadilhas (*traps*) são da maior importância na descrição da dinâmica da interface semiconductor/eletrólito<sup>15, 22</sup>.

#### VI.1.4- Processo fotoeletroquímico num polímero condutor

Vários aspectos da fotoeletroquímica dos polímeros condutores ainda não foram esclarecidos tais como: a natureza química do fotoprocesso envolvido, natureza dos portadores de carga fotogerados, mecanismo de transporte no seio do polímero, efeito da iluminação sobre a estrutura e propriedades do polímero. Atualmente, os trabalhos visam a um melhor entendimento do processo fotoeletroquímico em polímeros condutores, com sugestões de novos modelos<sup>23,24,25</sup>.

Devido à característica porosa da superfície dos polímeros condutores o eletrólito penetra na rede polimérica e torna-se difícil definir a interface polímero/eletrólito. Sendo o mecanismo de condução em polímeros condutores diferente dos semicondutores inorgânicos, apesar de vários resultados serem coerentes com o formalismo dos semicondutores, muitos autores não concordam em aplicar o modelo do comportamento fotoeletroquímico por analogia com os semicondutores. Portanto, é necessário o desenvolvimento de novos modelos para explicar as propriedades fotoeletroquímicas dos polímeros condutores.

Recentemente, Semenikhin e cols. estudaram o comportamento fotoeletroquímico do PMeT e propuseram um modelo no qual a barreira Schottky se desenvolve na interface substrato/polímero e não polímero/eletrólito, como esperado para um semicondutor convencional<sup>23</sup>. Em potenciais catódicos, a região de carga espacial é desenvolvida pelo filme na interface metal/polímero. A RCE é formada por polarons imobilizados que cancelam a carga negativa do eletrólito suporte. A absorção de fótons nessa região gera pares elétron-buraco que são separados pelo campo elétrico da RCE. Os elétrons fotogerados são transferidos para o seio do polímero onde recombina com os buracos ou reduzem os polarons. O último processo é acompanhado pelo transporte de contra-íons do filme para a solução eletrolítica. O buraco fotoexcitado passa para o metal. O processo total seria a fotoredução (ou desdopagem) fotoeletroquímica do polímero. Abrantes e Correia utilizaram esse modelo para estudar a fotoeletroquímica de um composto fotosensível formado pelo PMeT com partículas de cobre incorporadas<sup>26</sup>.

Morgenstern e cols. também questionam que, enquanto modelo de Gärtner-Butler requer um sistema com estrutura de banda homogênea, isso não ocorre em sistemas poliméricos, onde a cadeia desenvolve vários sistemas de conjugação<sup>24</sup>. A estrutura porosa do polímero favorece a incorporação de íons ou moléculas que capturam os portadores de carga

fotogerados no polímero. Devido a esse sistema complexo, espera-se uma forte influência da espessura sobre a resposta de fotocorrente. Considerando que a reação no eletrólito seja a redução do  $O_2$ , em geral, pode-se distinguir 3 casos <sup>24</sup>:

1- A fotocorrente é determinada pela interface polímero/eletrólito e a etapa determinante da velocidade é dada pela geração de pares elétron-buraco dentro da RCE. A fotocorrente é independente da espessura.

2- A fotocorrente é determinada pela interface substrato/polímero e a etapa determinante da velocidade é a geração portadores de carga dentro da RCE. Devido ao decréscimo da absorção, a fotocorrente decresce com aumento da espessura.

3- Portadores de carga são gerados por toda a camada de polímero e o transporte é governado pelo gradiente de concentração de portadores de carga entre o seio do polímero e a RCE.  $O_2$  incorporado pode capturar portadores de carga dentro do polímero. Assume-se que a fotocorrente aumenta com espessura devido ao aumento do número de reações. Se o transporte de  $O_2$  é limitado pela difusão espera-se uma fotocorrente constante.

Os autores fizeram um estudo da localização dos processos fotoativados no polibitiofeno verificando a dependência das propriedades elétricas (concentração de aceptores, potencial de banda plana, banda *gap*) e as propriedades ópticas em função da espessura do filme (10-100nm). Os resultados indicaram que a barreira Schottky localiza-se na interface polímero/eletrólito <sup>24</sup>.

Nós caracterizamos os filmes de PMeT de diferentes espessuras (entre 0,1 e 1,5  $\mu m$ ) por espectros de fotocorrente com irradiações EE e SE. Os resultados foram interpretados considerando as diferentes propriedades do polímero condutor em relação a um semiconductor cristalino.

## VI.2- PARTE EXPERIMENTAL

Os reagentes, solvente, célula eletroquímica e eletrodos foram os mesmos descritos no item III.2.

### VI.2.1- Síntese do poli(3-metiltiofeno)

Os filmes de PMeT foram galvanostaticamente depositados ( $j=3,75 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) sobre os substratos ITO ( $40 \text{ } \Omega/\square$ ) e ITO-PET ( $60 \text{ } \Omega/\square$ ), numa solução contendo 3-metiltiofeno 0,1 M e  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  0,01 M, em acetonitrila. A síntese sobre ITO foi feita com potenciostato/galvanostato Omnimetra Instruments mod. PG-05 e sobre ITO-PET, com o potenciostato EG&G (PAR) -mod. 362.

### VI.2.2- Resposta espectral da fotocorrente

As medidas para a obtenção dos espectros de fotocorrente foram feitas numa célula eletroquímica de vidro contendo o eletrólito  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  0,1 M em acetonitrila. Na faixa de comprimento de onda utilizado, o substrato e o eletrólito são transparentes, não interferindo nas medidas. Os espectros foram obtidos de dois modos e utilizando dois bancos ópticos diferentes.

Os espectros dos filmes de PMeT depositados sobre ITO, item VI.3.3, foram obtidos com a aparelhagem descrita no item V.2.2, figura V.5.

O filme foi polarizado em -0,2 V e fizemos as medidas de fotocorrente em função do tempo, iluminando o filme com diferentes comprimentos de onda (de 350 a 700 nm). O comprimento de onda, no monocromador, foi alterado manualmente em intervalos de 20 nm. O valor da fotocorrente estabilizada, em cada comprimento de onda, foi usado para fazer o espectro de fotocorrente. O espectro da lâmpada foi medido com um fotômetro digital Tektronix J16.

Os espectros dos filmes de PMeT depositados sobre ITO-PET, também polarizados a -0,2 V (ítems VI.3.1 e VI.3.2) foram obtidos automaticamente, com a célula conectada ao potenciostato EG&G (PAR) -mod. 362 e amplificador lock-in, Stanford Research Systems-SR 530. Nessas medidas a frequência de incidência de luz, controlada pelo *chopper*, foi de 15 Hz.



O sistema foi interfaceado a um computador Macintosh IICI e a aquisição dos dados foi feita pelo sistema de aquisição de dados da National Instruments (Labview 3). O banco óptico é constituído de:

- Monocromador Applied Photophysics - mod. F34.
- Stepping Motor Control Unit Applied Photophysics- mod. 7602.
- HMS Light Beam Chopper 230 (0-3 KHz) e Chopper Head 230 A.
- Fonte de luz: lâmpada Halogen-ORION (100 W). O espectro da lâmpada foi medido com um termopile.

Os espectros de fotocorrente do PMeT foram obtidos com o filme sendo irradiado pelo lado do eletrólito, denominado de irradiação EE, e sendo irradiado pelo lado do substrato, irradiação SE. As duas formas de irradiação são representadas na figura VI.4. Em ambos os casos, os espectros foram corrigidos com o espectro da lâmpada obtendo-se os espectros de fotocorrente corrigidos ( $I_{phc}$ ). Desse modo, o espectro de fotocorrente é normalizado para um número constante de fótons incidentes.

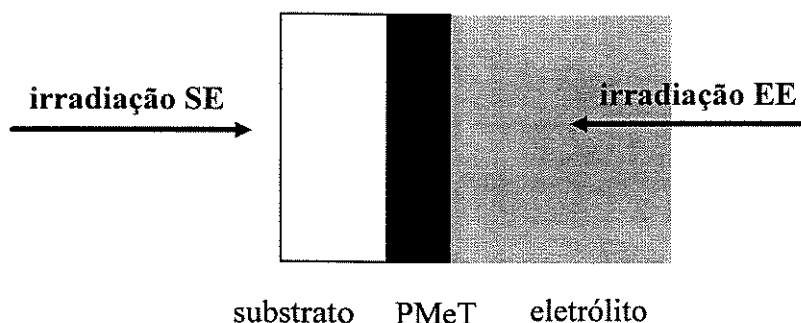


Figura VI.4: Representação das irradiações EE e SE no filme de PMeT.

### VI.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### VI.3.1- Determinação da energia do *gap*

O filme de PMeT, polarizado a  $-0,2$  V (estado reduzido), foi iluminado com luz monocromática de diferentes comprimentos de onda e obtivemos a resposta espectral da fotocorrente ou o espectro de fotocorrente ( $I_{ph} - \lambda$ ). O espectro de fotocorrente foi corrigido com o espectro da lâmpada, obtendo-se o espectro de fotocorrente corrigido ( $I_{phc}$ ).

A figura VI.5 mostra a coincidência entre os espectros de absorção e de fotocorrente, com irradiação EE, do filme de PMeT no estado reduzido, apresentando um máximo em torno de 500 nm. Isso é uma indicação de que o contato fotoativo é entre o polímero e o eletrólito<sup>27</sup>. Em ambos os casos, podemos determinar a energia do *gap* ( $E_g$ ).

De acordo com o item VI.1.1, a  $E_g$  pode ser determinada pelo espectro de fotocorrente. Assumindo que ocorra uma transição direta para o PMeT, fizemos um gráfico de  $(I_{ph} \cdot h\nu)^2$  em função de  $h\nu$ , figura VI.6, a partir dos dados do espectro de fotocorrente da figura VI.5. Determinamos  $E_g$  pela extrapolação da parte linear do espectro sobre o eixo de energia e obtivemos  $E_g = 1,9$  eV. Este valor é o mesmo que se obteve no item IV.3.2 através da borda de absorção no espectro de absorção, concordando com a literatura<sup>24,28</sup>.

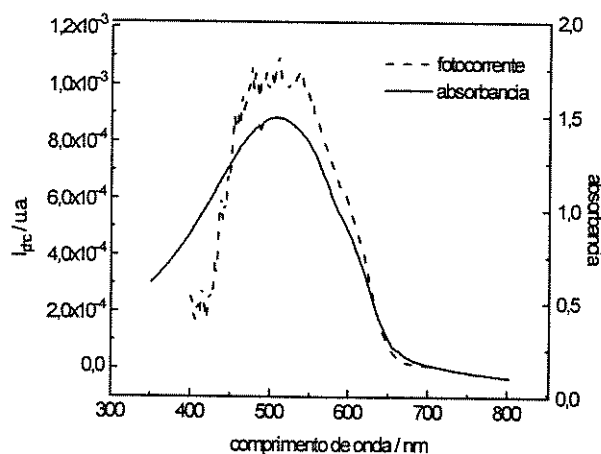


Figura VI.5: Espectro de absorção e espectro de fotocorrente (irradiação EE) do filme de PMeT, no estado reduzido ( $q=200$  mC.cm<sup>-2</sup>). Substrato: ITO-PET.  $E=-0,2$  V/Ag/AgCl. Eletrólito:  $(C_4H_9)_4NBF_4$  0,1M/CH<sub>3</sub>CN.

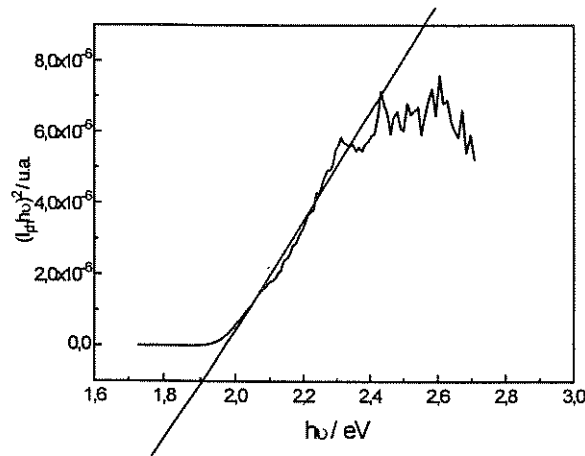


Figura VI.6: Determinação da energia do *gap* direto, a partir dos dados do espectro de fotocorrente do PMeT ( figura VI.5).

### VI.3.2- Caracterização dos filmes de PMeT por espectros de fotocorrente

Caracterizamos os filmes de PMeT preparados com diferentes densidades de carga por espectros de fotocorrente, com irradiação EE, figura VI.7. Observamos que a fotocorrente aumenta com o aumento da densidade de carga do filme até  $q=300 \text{ mC.cm}^{-2}$ . Acima dessa densidade de carga a fotocorrente diminui, concordando com o resultado das medidas de fotocorrente em função da espessura, ítem.V.3.3. Os espectros também mostram um deslocamento do máximo de fotocorrente para menores comprimentos de onda (de 520 para 480 nm) com o aumento da espessura (densidade de carga de síntese de 50 a  $600 \text{ mC.cm}^{-2}$ ), indicando uma tendência de diminuição do comprimento de conjugação da cadeia polimérica, como já observado pelos espectros de absorção, ítem IV.3.2. O deslocamento é maior nestes espectros do que nos espectros de absorção porque a resposta de fotocorrente é mais sensível às camadas mais externas do polímero, uma vez que a fotocorrente é gerada na interface polímero/eletrólito. Comparando ainda os espectros de absorção, da figura IV.9, com os espectros de fotocorrente, figura VI.7, observamos que não há uma relação direta entre os valores de absorbância e fotocorrente dos filmes de diferentes densidades de carga, ou seja, filmes com maior absorbância não geram necessariamente maior fotocorrente, como é o caso do filme preparado com  $q=600 \text{ mC.cm}^{-2}$ .

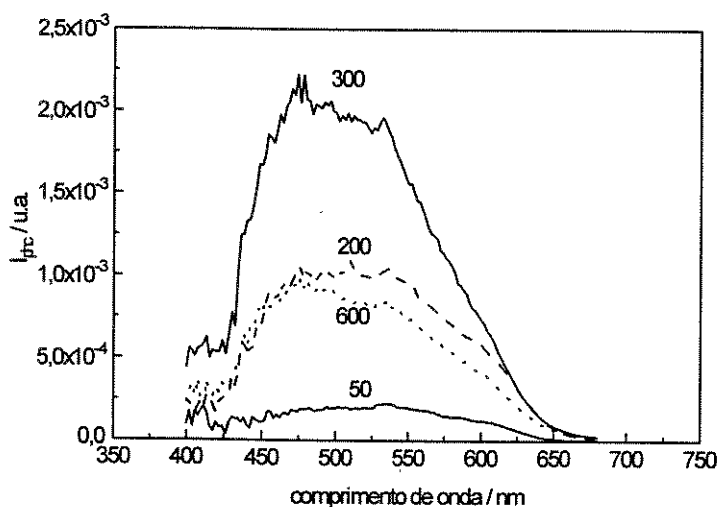


Figura VI.7: Espectros de fotocorrente (irradiação EE) dos filmes de PMeT, no estado reduzido e preparados com diferentes densidades de carga (50, 100, 200, 300 e 600  $\text{mC.cm}^{-2}$ ).  $E = -0,2 \text{ V/Ag/AgCl}$ .

Eletrólito:  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  0,1M/ $\text{CH}_3\text{CN}$ . Substrato: ITO-PET.

Um modo muito interessante de caracterização de filmes semicondutores é por espectros de fotocorrente com irradiações EE e SE. Essa experiência foi realizada para uma série de amostras de filmes de PMeT, crescidos na mesma solução de síntese, para verificar a reprodutibilidade dos espectros. Também, os filmes foram caracterizados por espectros de absorção para verificar se havia diminuição da concentração do monômero na solução de síntese.

Inicialmente, preparamos um série de amostras (7) de filmes de PMeT sintetizados na mesma solução de síntese e com a mesma densidade de carga ( $300 \text{ mC.cm}^{-2}$ ), na temperatura ambiente ( $22^\circ\text{C}$ ). Fizemos outra série de amostras de filmes preparados com  $q = 300 \text{ mC.cm}^{-2}$ , numa solução de síntese, na temperatura de  $30^\circ\text{C}$ . Todos os filmes foram reduzidos a  $-0,2\text{V}$  e obtivemos seus espectros de absorção. Os valores de absorbância das diversas amostras, em  $\lambda = 500 \text{ nm}$ , estão na figura VI.8. Observamos uma pequena variação de absorbância entre as amostras, mas sem uma tendência de diminuição do valor. Com essa experiência, notamos que não há esgotamento do monômero na solução de síntese, durante o crescimento de vários filmes na mesma solução.

As duas séries de amostras, preparadas em diferentes temperaturas, foram então caracterizadas por espectros de fotocorrente com irradiação EE e irradiação SE.

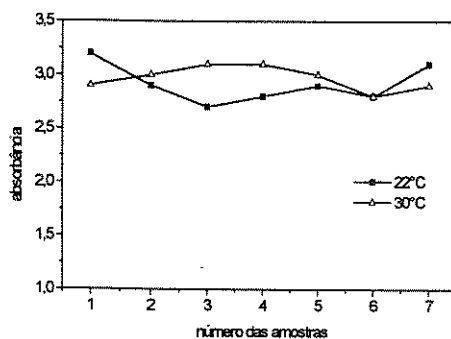


Figura VI.8: Valores de absorbância, em 500 nm, dos filmes de PMeT ( $300 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) das séries de amostras sintetizadas nas soluções de síntese, de temperaturas 22 e 30°C.

Eletrólito:  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  0,1M/ $\text{CH}_3\text{CN}$ . Substrato: ITO-PET.

A figura VI.9 mostra os espectros de fotocorrente de 3 amostras da série (22°C) e observamos que as amostras apresentam um máximo de fotocorrente, com irradiação EE, em torno de 500 nm, como observado anteriormente. No caso de irradiação SE, os espectros de fotocorrente apresentam um valor bem menor de fotocorrente e o máximo ocorre em 630 nm. Este mesmo comportamento dos espectros foi observado em filmes de  $\text{TiO}_2$  policristalino<sup>9</sup> como descrito no item VI.1.2. A experiência com irradiações EE e SE confirma que o contato fotoativo, ou seja, a junção responsável pela resposta fotoeletroquímica é entre o polímero e o eletrólito, como já mencionado por Garnier e cols.<sup>27</sup>. Com irradiação SE, o filme de PMeT absorve muito da irradiação incidente, portanto, a geração de fotocorrente é mínima. Isso será mais discutido no próximo item.

A análise dos filmes de PMeT preparados numa temperatura maior (30°C) mostraram os mesmos valores de absorbância que os filmes preparados a 22°C, figura VI.8, mas seus espectros de fotocorrente foram bastante diversos, figura VI.10. O espectro de fotocorrente com irradiação EE apresenta um valor muito menor e, com irradiação SE, não se observa um máximo em 630 nm. Os valores de fotocorrente nos dois espectros são da mesma ordem. A síntese em maior temperatura provoca o crescimento de filmes com morfologia superficial muito mais porosa e aberta, como mostrado na micrografia eletrônica de varredura, figura III.11. Essa morfologia irregular piora muito a resposta de fotocorrente.

Comparando ainda os espectros das figuras VI.9 e VI.10 observamos que, nos filmes preparados a 22°C a energia do *gap* pode ser determinada por qualquer uma das curvas, EE e SE, obtendo-se o mesmo valor de  $E_g = 1,9 \text{ eV}$ . No entanto, no filme preparado a 30°C, a curva com irradiação SE apresenta um deslocamento do início da fotocorrente, para um menor

comprimento de onda. Isso significa que, neste caso,  $E_g$  varia dependendo do lado da irradiação. Por extrapolação da parte linear do espectro com o eixo x, obtemos  $E_g=1,9$  eV (irradiação EE) e  $E_g=2,0$  eV (irradiação SE). Os diferentes valores de  $E_g$  podem estar relacionados com as diferentes morfologias obtidas do filme em contato com o substrato e em contato com o eletrólito. Seria uma indicação de que as primeiras camadas de PMeT depositadas sobre o substrato são formadas por glóbulos menores do que as últimas camadas.

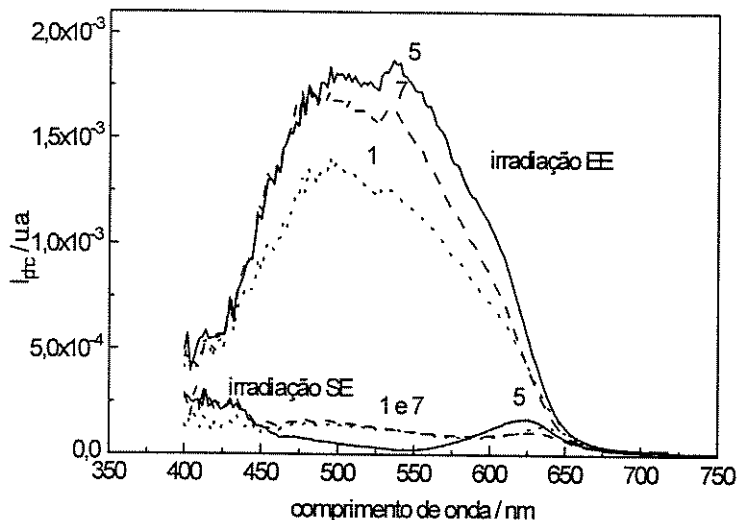


Figura VI.9: Espectros de fotocorrente de alguns filmes de PMeT ( $q=300 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) da série de amostras sintetizadas na mesma solução de síntese.  $T=22^\circ\text{C}$ . Amostras nº 1, 5 e 7.  $E=-0,2\text{V/Ag/AgCl}$ .

Eletrólito:  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  0,1M/ $\text{CH}_3\text{CN}$ . Substrato: ITO-PET. Irradiações EE e SE.

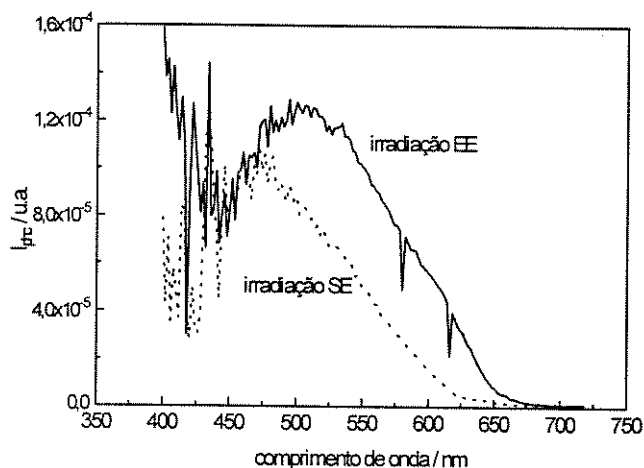


Figura VI.10: Espectro de fotocorrente de um dos filmes de PMeT ( $q=300 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) da série de amostras sintetizadas na mesma solução de síntese com temperatura de  $30^\circ\text{C}$ . Amostra nº7.  $E=-0,2\text{V/Ag/AgCl}$ .

Eletrólito:  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  0,1M/ $\text{CH}_3\text{CN}$ . Substrato: ITO-PET.

Notamos que os espectros de fotocorrente são muito úteis na caracterização dos filmes de PMeT. Além disso, a caracterização de vários filmes por espectros com irradiações EE e SE, figura VI.9, mostra que, entre as amostras, a de nº 5 apresenta maior fotocorrente com irradiação EE, e um pico mais definido em 630 nm, com irradiação SE. Portanto, o aparecimento deste pico em 630 nm é uma indicação de maior fotocorrente, com irradiação EE, ou seja, indica a formação de um filme com características mais adequadas para a obtenção de fotocorrente.

### VI.3.3- Interpretação dos espectros com irradiações EE e SE

Os nossos resultados de irradiações EE e SE, figura VI.9, mostraram o mesmo comportamento que o obtido com um semiconductor policristalino, onde a camada fotoativa está na interface semiconductor/eletrólito e o resultado é analisado em termos de profundidade de penetração da luz incidente <sup>9</sup>. Este parâmetro é bastante importante para a análise das respostas com irradiações EE e SE. A profundidade de penetração da luz incidente é o inverso do coeficiente de absorção, portanto, é simples de ser calculado. O coeficiente de absorção ( $\alpha$ ), também chamado de coeficiente de extinção, de acordo com a equação IV.4, pode ser determinado a partir da absorbância e espessura do filme. Calculamos o coeficiente de absorção do filme de PMeT preparado com densidade de carga de 300 mC.cm<sup>-2</sup>, figura VI.11, utilizando os valores de absorbância, obtidos pelo espectro de absorção do filme, e o valor da espessura deste, de 0,7  $\mu$ m (medido no rugosímetro). Os dois comprimentos de onda de interesse para a análise dos espectros são 500 nm ( $\lambda_{\text{máx}}$ , com irradiação EE) e 630 nm ( $\lambda_{\text{máx}}$ , com irradiação SE). Os valores de  $\alpha$ , nestes comprimentos de onda são, respectivamente: 3,6x10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> e 1,0x10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>. Sendo a profundidade de penetração da luz incidente ( $\alpha^{-1}$ ) o inverso do coeficiente de absorção, obtemos  $\alpha^{-1}$ =0,3  $\mu$ m, em 500 nm, e  $\alpha^{-1}$ =1,0  $\mu$ m, em 630nm.

A partir dessas observações, explicamos os espectros de fotocorrente, com irradiação SE, da figura VI.9. O baixo valor de fotocorrente é porque o filme de PMeT tem um elevado valor de  $\alpha$  e a intensidade da luz incidente diminui enquanto atravessa o filme. O máximo de fotocorrente, em 630 nm, é explicado pelo valor de  $\alpha^{-1}$ . Quando irradiamos, pelo lado do substrato, o filme de PMeT com espessura de 0,7  $\mu$ m, a luz com comprimento de onda de

500 nm atravessa apenas 0,3  $\mu\text{m}$  da espessura do filme enquanto que a luz de comprimento de onda de 630 nm pode atravessar até a espessura de 1,0  $\mu\text{m}$  do filme. Portanto, a luz neste comprimento de onda atinge a interface fotoativa polímero/eletrólito e a fotocorrente é maior.

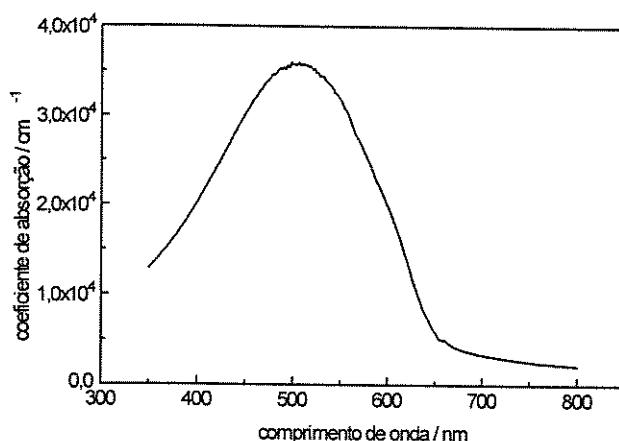


Figura VI.11: Espectro de absorção do filme de PMeT, preparado com densidade de carga 300  $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  (0,7  $\mu\text{m}$ ).  $E=-0,2\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ .

Eletrólito:  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  0,1M/ $\text{CH}_3\text{CN}$ . Substrato: ITO-PET.

Além da profundidade de penetração da luz incidente num material, quando se trabalha com um polímero condutor aderido ao substrato e em contato com o eletrólito, o polímero é intumescido pelo eletrólito e essa propriedade de intumescimento pode dificultar a formação de uma boa junção polímero/eletrólito como é a tradicional junção abrupta semicondutor/eletrólito. Portanto, é necessário levar em consideração o modelo desenvolvido para os semicondutores nanocristalinos, constituídos de pequenas partículas em contato com o eletrólito. Para o  $\text{TiO}_2$  nanocristalino, obteve-se um resultado inverso ao obtido com  $\text{TiO}_2$  policristalino, ou seja, com irradiação SE obteve-se maior fotocorrente e um máximo em menores comprimentos de onda. O modelo explica o resultado como sendo devido a geração de pares elétron-buraco perto do eletrodo, assim quase não há difusão dos portadores fotogerados. Para a irradiação EE, ocorre a difusão dos portadores através das partículas simultaneamente com o processo de recombinação, diminuindo a fotocorrente<sup>10</sup>.

Com o objetivo de estudarmos o processo de separação de cargas no polímero condutor, fizemos o experimento de irradiações EE e SE dos filmes de PMeT preparados com diferentes densidades de carga (espessura entre 0,1 e 1,5  $\mu\text{m}$ ), depositados sobre o substrato transparente, ITO, figuras VI.11 e VI.12. Como já observado na figura VI.7, os espectros com



irradiação EE coincidem com o espectro de absorção e há diminuição da fotocorrente no filme com espessura acima de  $0,7\ \mu\text{m}$  (filme preparado com densidade de carga de  $300\ \text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

Comparando os espectros com irradiações EE e SE, os filmes mais finos (até  $0,2\ \mu\text{m}$ ) não mostram diferença significativa entre os espectros, figura VI.11, enquanto que os filmes mais espessos apresentam diferenças no valor da fotocorrente e na forma da curva da resposta espectral entre as irradiações EE e SE, figura VI.12. Quando os filmes mais espessos (acima de  $0,2\ \mu\text{m}$ ) são irradiados pelo lado do substrato (irradiação SE) o valor da fotocorrente é muito menor e o máximo ocorre num maior comprimento de onda ( $630\text{nm}$ ), comparando com a irradiação EE desses filmes.

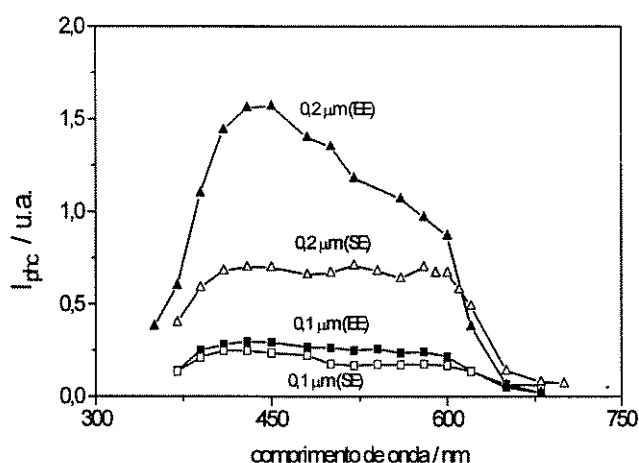
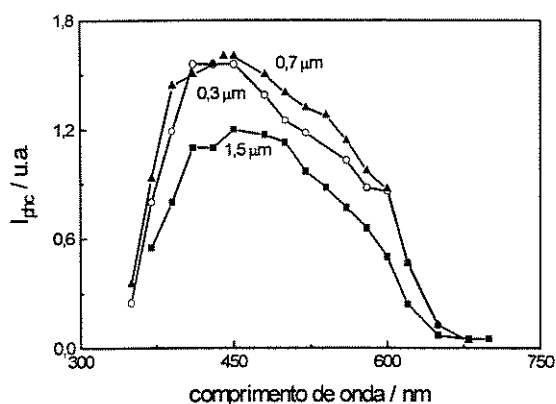
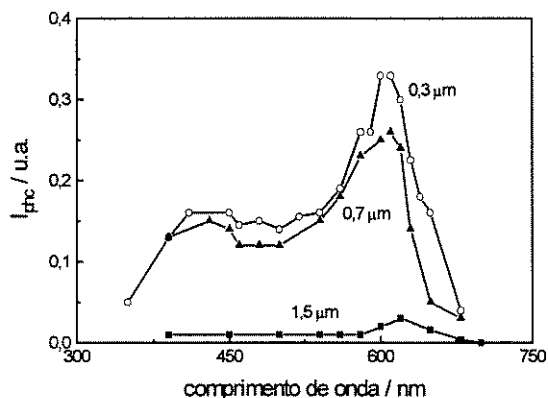


Figura VI.11: Espectros de fotocorrente de filmes de PMeT de  $0,1$  e  $0,2\ \mu\text{m}$ , com irradiações EE e SE.

Eletrólito:  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$   $0,1\text{M}/\text{CH}_3\text{CN}$ . Substrato: ITO.



(a)



(b)

Figura VI.12: Espectros de fotocorrente de filmes de PMeT de diferentes espessuras ( $0,3$ ;  $0,7$  e  $1,5\ \mu\text{m}$ ). a) irradiação EE b) irradiação SE.

Eletrólito:  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$   $0,1\text{M}/\text{CH}_3\text{CN}$ . Substrato: ITO.

Essa experiência de irradiações EE e SE também foi feita com a espécie redox p-benzoquinona presente no eletrólito deaerado e medida sob  $N_2$ . Os espectros de fotocorrente do filme de PMeT de 0,7  $\mu m$ , corrigidos com a absorção da solução de p-benzoquinona, estão na figura VI.13, e apresentam o mesmo comportamento que as medidas anteriores, as quais contém o  $O_2$  como espécie redox.

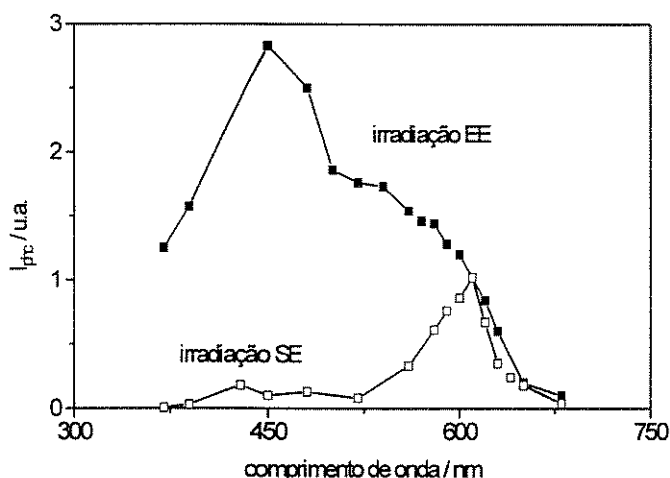


Figura VI.13: Espectros de fotocorrente do filme de PMeT de 0,7  $\mu m$ .

Eletrólito:  $(C_4H_9)_4NBF_4$  0,1M e p-benzoquinona 0,01 M/ $CH_3CN$ . Substrato: ITO.

Nossos resultados foram interpretados considerando algumas propriedades dos polímeros condutores como o intumescimento do filme pelo solvente e as diferentes cinéticas de transferência de carga e transporte de massa no polímero intumescido.

Ao contrário dos semicondutores cristalinos, os polímeros condutores são intumescidos pelo solvente e não formam uma junção bem definida sólido/líquido. O intumescimento depende da miscibilidade do solvente com o polímero ocorrendo uma interação direta entre a cadeia polimérica e o solvente. Nesse caso, a zona de separação de carga não é localizada na interface eletrodo/polímero ou polímero/eletrólito ou na superfície de contato entre as partículas e eletrólito mas, a zona de separação de carga é deslocada por todo o filme polimérico.

No polímero, o transporte de íons ocorre pelo processo difusional e o transporte de carga pelo mecanismo de *hopping*<sup>29</sup>. Sob irradiação, há a geração de pares elétron-buraco e as espécies oxidadas, presentes no filme polimérico intumescido, são reduzidas pelos elétrons fotogerados. Ocorrem dois diferentes processos de transporte, com diferentes cinéticas: i) migração de buraco através do filme polimérico pelo mecanismo de *hopping*, em direção ao

substrato e *ii*) difusão das espécies reduzidas através do filme polimérico intumescido, em direção ao eletrólito.

Desse modo, as características fotoeletroquímicas nos polímeros condutores dependem da velocidade desses dois processos: transferência de carga vs transporte de massa. No caso do polímero reduzido, assume-se que a migração de buraco seja mais rápida que a difusão iônica. Além disso, devemos considerar a variação da profundidade de penetração da luz incidente em diferentes comprimentos de onda.

Na figura VI.14, representamos um polímero intumescido pelo eletrólito sofrendo irradiações EE e SE, de diferentes comprimentos de onda, e a difusão das espécies redox através do polímero (R). A partir das considerações acima explicamos nossos resultados. Quando o filme de 0,7  $\mu\text{m}$  sofre irradiação EE, a luz de menor comprimento de onda (com menor profundidade de penetração), gera os pares elétron-buraco perto da interface polímero/eletrólito. Então, ocorrem dois processos de transporte: migração de buraco na direção do substrato e difusão das espécies reduzidas através da fina camada do polímero (correspondendo à profundidade de penetração da luz). Para luz de maior comprimento de onda (maior profundidade de penetração), as espécies reduzidas são geradas no seio do filme e essas espécies têm um maior caminho para se difundirem através do filme, sofrendo mais recombinações e apresentam menor fotocorrente. O oposto ocorre para a irradiação SE deste filme: para luz de menor comprimento de onda, os pares elétron-buraco são gerados perto da interface eletrodo/polímero, portanto, o comprimento de difusão das espécies reduzidas em direção à superfície polímero/eletrólito é maior do que para luz de maior comprimento de onda. Desse modo, a fotocorrente é maior com irradiação de luz de maior comprimento de onda (630 nm), pois esta tem maior profundidade de penetração e os pares elétron-buraco são gerados mais próximos do eletrólito.

Acima de 0,7  $\mu\text{m}$  a redução da fotocorrente pode ser atribuída à morfologia irregular dos filmes mais espessos, figura III.9, pois essa morfologia menos favorável pode influenciar a velocidade de difusão dos íons. O filme mais fino (0,1  $\mu\text{m}$ ) apresenta espectros de fotocorrente com irradiações EE e SE superponíveis porque o filme é suficientemente fino para que toda a luz o atravesse, independente do lado da irradiação. Essa semelhança entre os espectros também é uma indicação de que a efetiva zona de separação de carga no filme (região de carga espacial) é em torno de 0,1  $\mu\text{m}$ , como analisado por Lindquist e cols.<sup>10</sup>. Este valor é razoavelmente próximo do calculado pela equação V.9.

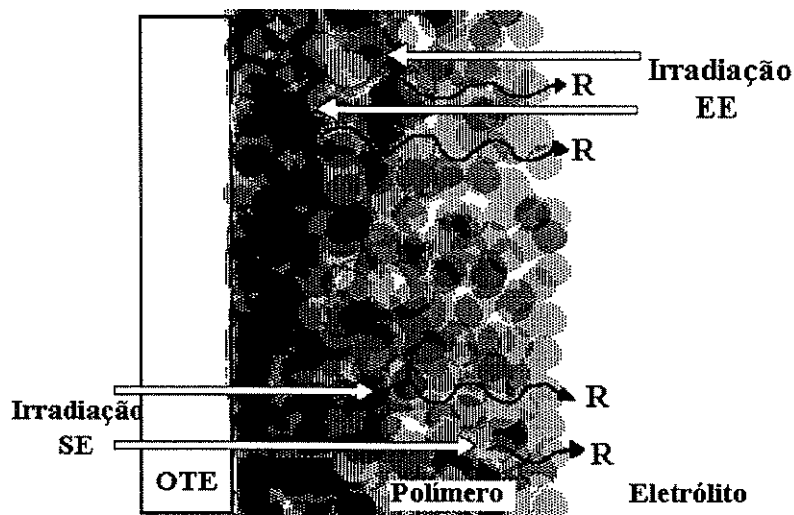


Figura VI.14: Representação do polímero intumescido sofrendo irradiações EE e SE de diferentes comprimentos de onda (diferentes profundidades de penetração da luz incidente).  
R: difusão das espécies redox através do polímero

#### VI.4- CONCLUSÕES

Pelo espectro de fotocorrente determinamos a energia do *gap* do PMeT:  $E_g=1,9$  eV, concordando com o valor obtido com o espectro de absorção. A coincidência entre os espectros de absorção e de fotocorrente indica que o contato fotoativo (a barreira Schottky) é formada na interface polímero/eletrólito.

Os espectros de fotocorrente com irradiações EE e SE são muito úteis para a caracterização dos filmes. Filmes de PMeT preparados com a mesma densidade de carga ( $300\text{mC.cm}^{-2}$ ), a  $22^\circ\text{C}$ , apresentam um espectro de fotocorrente, com irradiação EE, semelhante ao espectro de absorção, com um máximo em 500 nm. Com irradiação SE, apresentam um valor muito menor de fotocorrente e o máximo ocorre num maior comprimento de onda (630 nm). O filme que apresentou esse pico mais bem definido também teve maior fotocorrente com irradiação EE. Portanto, este filme tem as características mais adequadas para uma boa fotorresposta. Um filme preparado em maior temperatura ( $30^\circ\text{C}$ ) apresentou uma fotocorrente bem menor, com irradiação EE e não se observou um pico em 630 nm, com irradiação SE.

Através dos espectros de fotocorrente dos filmes de PMeT de diferentes espessuras (entre 0,1 e 1,5  $\mu\text{m}$ ) estudamos o processo de separação de carga no polímero. Filmes finos, até 0,2  $\mu\text{m}$ , apresentam os espectros de fotocorrente, com irradiações EE e SE, bastante semelhantes. Acima dessa espessura, os espectros são como os descritos acima. Com irradiação SE, a fotocorrente é bem menor e o máximo ocorre em 630 nm.

Os resultados foram interpretados considerando algumas propriedades dos polímeros condutores que os diferencia de um semicondutor cristalino como o fato de que o polímero é intumescido pelo solvente dificultando a formação de uma junção bem definida polímero/eletrólito. Assim, a zona de separação de carga é deslocalizada por todo o filme polimérico. Também, no polímero intumescido, há diferentes cinéticas de transferência de carga e transporte de massa.

Sob irradiação, os elétrons fotogerados são removidos pelas espécies oxidadas, presentes no polímero intumescido, provocando a redução das espécies. Essas espécies reduzidas, se difundirem através do filme, até a superfície polímero/eletrólito. A distância percorrida por essas espécies depende da profundidade de penetração da luz incidente ( $\alpha^{-1}$ ), principalmente para filmes mais espessos. Se as espécies reduzidas percorrem um menor caminho, a fotocorrente é maior. Isso explica a ocorrência de um máximo de fotocorrente em 630 nm, com irradiação SE. No filme de PMeT de 0,7  $\mu\text{m}$  obtemos  $\alpha^{-1}=0,3 \mu\text{m}$ , em 500 nm, e  $\alpha^{-1}=1,0 \mu\text{m}$ , em 630 nm. Com irradiação SE, o máximo de fotocorrente ocorre em 630 nm pois este comprimento de onda tem  $\alpha^{-1}$  suficientemente grande para atravessar o filme e os pares elétron-buraco são gerados mais próximos da interface polímero/eletrólito. Com irradiação EE, o máximo ocorre em 500 nm pois  $\alpha^{-1}=0,3 \mu\text{m}$  e, neste caso, os pares elétron-buraco também são gerados mais próximos da interface polímero/eletrólito.

A comparação entre os espectros de fotocorrente, com irradiação EE, dos filmes de PMeT de diferentes espessuras, confirma mais uma vez que o filme de 0,7  $\mu\text{m}$  (preparado com densidade de carga de 300  $\text{mC.cm}^{-2}$ ) apresenta maior fotocorrente e este fato está relacionado com a formação de um filme com características morfológicas bastante adequadas para a geração de fotocorrente.

## VI. 5- BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> C. Kittel "Introduction to Solid State Physics" John Wiley&Sons, Inc., New York, 1986, p.183.
- <sup>2</sup> A.L. Fahrenbruch e R.H. Bube "Fundamentals of Solar Energy- Photovoltaic Solar Energy Conversion", Academic Press, New York, 1983, pg 48.
- <sup>3</sup> H.O. Finklea "Semiconductor Electrodes" Elsevier, New York, 1988.
- <sup>4</sup> W.W. Gärtner, *Phys. Rev.* 116 (1959) 84.
- <sup>5</sup> M.A. Butler, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 1914.
- <sup>6</sup> H. Stimming, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 415.
- <sup>7</sup> J. Herrero e M. I. Guiérrez, *Electrochim. Acta* 76 (1991) 915.
- <sup>8</sup> J.F. Julião. Tese de Doutorado, Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1980.
- <sup>9</sup> S-E. Lindquist, B. Finnström e L. Tegnér, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 351.
- <sup>10</sup> A. Hagfeldt, U. Björkstén e S-E. Lindquist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 27 (1992) 293.
- <sup>11</sup> R. Memming in "Topics in Current Chemistry"-Electrochemistry II. E. Steckhan (ed), Springer-Verlag, New York, 1988, p. 81.
- <sup>12</sup> P.V. Kamat, *The Spectrum* (1993) 14.
- <sup>13</sup> D. Bahnemann, D. Bockelmann e R. Goshich, *Sol. Energy Mater.* 24 (1991) 564.
- <sup>14</sup> B. O'Regan, J. Moser, M. Anderson e M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8720.
- <sup>15</sup> A. Hagfeldt e M. Grätzel, *Chem. Rev.* 95 (1995) 49.
- <sup>16</sup> G. Hodes, I.D.J. Howell e L.M. Peter, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3136.
- <sup>17</sup> G. Hodes, A. Albu-Yaron, F. Decker e P. Motisuke, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 4215.
- <sup>18</sup> A. Hagfeldt, S-E. Lindquist e M. Grätzel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 32 (1994) 245.
- <sup>19</sup> K. Vinodgopal, S. Hotchandani e P.V. Kamat, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 9040.
- <sup>20</sup> B. O'Regan e M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737.
- <sup>21</sup> S. Södergren, A. Hagfeldt, J. Olsson e S-E. Lindquist, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 5552.
- <sup>22</sup> R. Könenkamp, R. Henninger e P. Hoyer, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 7328.
- <sup>23</sup> O. A. Semenikhin, E. V. Ovsyannikova, N.M. Alpatova, Z. A. Rotenberg e V. E. Kazarinov, *Russian J. Electrochem.* 30 (1994) 666.
- <sup>24</sup> T. Morgenstern, U. König e J.W. Schultze, *Mater. Sci. Forum*, 191 (1995) 213.
- <sup>25</sup> L. Micaroni e M-A. De Paoli, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 43 (1996) 79.

- 
- <sup>26</sup> L. M. Abrantes e J.P. Correia, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 1747.
- <sup>27</sup> S. Glenis, G. Tourillon e F. Garnier, *Thin Solid Films* 122 (1984) 9.
- <sup>28</sup> D. Stöckert, R. Kessel e J. W. Schultze, *Synth. Met.* 41-43 (1991) 1295.
- <sup>29</sup> A.F. Schroeder, F.B. Kaufmsn, V. Patel e E.M. Engler, *J. Electroanal. Chem.* 113 (1980) 193.
- <sup>30</sup> G. Horowitz, *Adv. Mater.* 2 (1990) 287.

## CAPÍTULO VII

### *Efeitos de fotocondutividade e de armadilhas no poli(3-metiltiofeno)*



## VII.1- INTRODUÇÃO

Fotocondutividade é o aumento da condutividade elétrica do material devido ao movimento de portadores de carga livres gerados pela absorção de radiação com energia maior que a energia do *gap* ( $E_g$ )<sup>1</sup>.

Muitas propriedades importantes de fotocondutividade, como a velocidade da resposta, estão relacionadas com efeitos de impurezas ou imperfeições no cristal. Experiências de fotocondutividade em função da intensidade da luz incidente e da temperatura são muito úteis para a detecção dessas imperfeições.

A palavra imperfeição é utilizada para descrever todo tipo de desvio do arranjo atômico do cristal perfeito. As imperfeições associadas com a incorporação de átomos estranhos na rede cristalina são chamadas de impurezas. As imperfeições associadas a qualquer desvio estrutural do arranjo atômico do cristal perfeito são chamadas de defeitos.

A absorção de um fóton, com energia suficiente, gera elétrons e buracos que podem permanecer livres até que sejam capturados numa imperfeição, além de outras possibilidades como serem recombinados diretamente ou serem separados, por um campo elétrico. Esses centros de captura podem ser classificados em 2 grupos<sup>1</sup>:

-centros de aprisionamento (centros *trapping*): se o portador capturado tem maior probabilidade de ser termicamente excitado para o estado livre do que recombinar com um portador de sinal oposto, na imperfeição.

-centros de recombinação: se o portador capturado tem maior probabilidade de recombinar com um portador de sinal oposto, na imperfeição, do que ser excitado para o estado livre.

A figura VII.1 representa transições por aprisionamento e recombinação, num fotocondutor. Transições 1 e 1' são aprisionamento e liberação térmica de elétrons numa armadilha (*trap*) de elétrons. Transições 2 e 2' são aprisionamento e liberação térmica de buracos numa armadilha de buraco. Também, captura de um elétron (transição 3) e de buraco (transição 4) em centros de recombinação.

A recombinação, a qual determina o tempo de vida dos elétrons e buracos fotogerados, é o inverso da excitação térmica. A figura VII.1b mostra a combinação direta de um elétron e um buraco livres (transição 5), mas essa transição é muito difícil de ocorrer. Normalmente, a recombinação envolve centros de recombinação ou estados intermediários: o elétron é

capturado por um centro excitado contendo um buraco (transição 6) ou o buraco é capturado por um centro excitado contendo um elétron (transição 7) <sup>1</sup>.

Embora um centro com nível de energia mais próximo da extremidade da banda age mais como uma armadilha do que um centro de recombinação, a distinção entre armadilha e centros de recombinação é apenas baseada na probabilidade relativa de excitação térmica vs recombinação, isto é, baseada em condições cinéticas e não na natureza intrínseca dos centros.

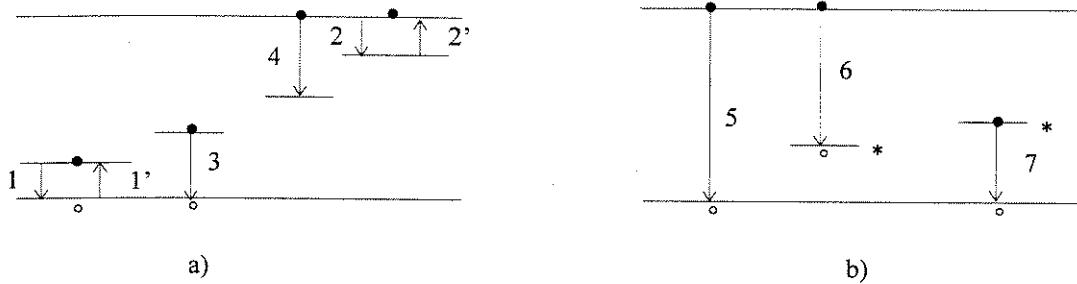


Figura VII.1: Algumas transições eletrônicas em fotocondutores: a) aprisionamento b) recombinação <sup>1</sup>.

Na terminologia dos semicondutores, é comum referir-se a qualquer centro capaz de capturar elétron ou buraco como uma armadilha. Portanto, quando um portador é capturado numa imperfeição, há duas possibilidades: ser recombinado com um portador de sinal oposto, por atração, ou adquirir energia suficiente (normalmente por interação com o retículo) para escapar da armadilha e alcançar a banda de condução. Se a distância entre o menor nível de energia dentro da armadilha de elétrons e o fundo da banda de condução for comparável a  $kT$ , a armadilha é chamada de armadilha superficial (*shallow trap*). Se for maior, é chamada de armadilha profunda (*deep trap*) <sup>2</sup>.

A figura VII.2 mostra a região de carga espacial de um semiconductor tipo-n em equilíbrio, com o nível de Fermi separando os níveis de aprisionamento ocupados e não-ocupados. Esses níveis estão indicados por círculos na banda *gap* com energia  $E_t$  abaixo da extremidade inferior da banda de condução. Os níveis ocupados por elétrons são indicados por - e os níveis não-ocupados por + <sup>3</sup>.

Na interface semiconductor/eletrólito, com formação da camada de depleção, o elétron fotogerado é liberado para o sistema como fotocorrente e as reações que limitam a fotocorrente são, por exemplo, a recombinação de elétrons e buracos na banda *gap* e/ou recombinação via estados de superfície. Num semiconductor tipo-n, a efetiva separação de carga ocorre pelo rápido preenchimento do buraco na banda de valência pelo elétron do par

redox no eletrólito. A velocidade que limita essa reação pode ser o processo de transferência de carga e/ou transporte do par redox para a superfície. Se esses processos são rápidos, a recombinação é menos provável e maior será a eficiência quântica<sup>4,5</sup>.

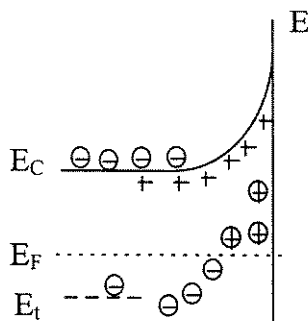


Figura VII.2: Representação de níveis de aprisionamento na região de carga espacial de um semicondutor tipo-n, no equilíbrio<sup>3</sup>.

Em semicondutores nanocristalinos, a probabilidade de recombinação será maior se o par elétron-buraco for gerado mais longe do contato com o substrato, de acordo com o modelo descrito no item VI.1.3. Com o aumento da espessura, a probabilidade de recombinação aumenta pois o elétron tem que ser transportado por um número maior de partículas coloidais<sup>6,7</sup>. Devido à alta área superficial dos eletrodos nanocristalinos, os efeitos de superfície tornam-se muito pronunciados nesses sistemas comparados com os eletrodos compactos. Os portadores de carga fotogerados em nanoporos podem ser capturados em armadilhas com níveis de energia localizados na banda *gap*, afetando as propriedades do filme. O efeito de preenchimento de armadilhas em semicondutores nanocristalinos tem sido muito discutido<sup>7</sup>.

Experimentos de fotocorrente transiente mostram a importância das armadilhas no processo de separação e transporte de carga em semicondutores nanocristalinos<sup>8,9</sup>. Lindquist e cols. observaram, por fotocorrente transiente, que o  $O_2$  tem um papel importante na recombinação dos elétrons e dos buracos<sup>10</sup>. A cinética do transporte dos portadores também foi estudada por técnicas de fotocondutividade<sup>11</sup>.

O estudo do comportamento da fotocorrente ou fotopotencial transiente de um eletrodo semicondutor é muito importante para evidenciar os níveis de aprisionamento e recombinação dos portadores minoritários. As medidas de fotocondutividade transiente do filme  $C_{60}$  exposto

ao oxigênio demonstram que o oxigênio cria armadilhas no  $C_{60}$ , modificando a ordem estrutural cristalina e que efetivamente localizam os fotoportadores reduzindo o seu tempo de vida <sup>12</sup>. Além disso, é importante para elucidar os processos de transferência de carga na junção semiconductor/eletrolito <sup>13,14</sup>. As medidas de fotocorrente ou fotocondutividade transiente da ordem de picosegundos e da resposta espectral também são importantes para o estudo do mecanismo de fotogeração dos portadores livres <sup>15</sup>.

Em polímeros condutores, as medidas transientes também vem sendo muito utilizadas. Heeger e cols. estudaram a fotocondutividade transiente do poli(3-hexiltiofeno)<sup>16</sup> e, também, do poli(fenilvinileno)<sup>17</sup> e de seu derivado solúvel<sup>18</sup>. Mencionam que as medidas de transientes rápidos são necessárias uma vez que o transporte de portadores fotogerados é dominado por estados localizados associados a desordens, defeitos e impurezas (*traps*). A coincidência da resposta espectral de fotocondutividade transiente com a de absorção óptica indica fotogeração direta de portadores livres via transição interbanda. Misurkin e cols. estudaram o decaimento da fotocondutividade da polianilina e mencionam que parte das armadilhas é devido à desordem de orientação o qual reduz o *hopping* de elétrons entre os fragmentos conjugados da cadeia polimérica e sugere que o processo de relaxação nos polímeros condutores fotoexcitados está relacionado ao movimento de elétrons no meio desordenado pelas armadilhas <sup>19</sup>. Greenwald e cols. verificaram que um substituinte acceptor no poli(3-butiltiofeno) age como uma armadilha de carga intrínseca <sup>20</sup>.

A medida de fotocorrente em função da intensidade da luz incidente ( $I_0$ ) também é muito útil para a detecção das armadilhas. Na presença dessas armadilhas  $I_{ph} \propto I_0^a$ , com  $0,5 < a < 1,0$ . Com alta intensidade de iluminação a densidade de portadores livres está em excesso e a recombinação é dominante <sup>1,2</sup>.

O dispositivo fotovoltaico Al/poli(fenilvinileno) /ITO, apresentou um decréscimo na eficiência quântica de 5% para 1% com o aumento da intensidade da luz incidente de  $10^{-5}$  para  $1 \text{ mW.cm}^{-2}$  <sup>21</sup>. A baixa eficiência de conversão que ocorre com alta intensidade da luz incidente é atribuída à baixa mobilidade dos portadores fotogerados e à alta velocidade de recombinação desses portadores, causada pela presença de alta densidade de armadilhas no filme polimérico <sup>22,23,24,25</sup>. Na iluminação do filme com luz de baixa intensidade, a fotocorrente é determinada pela velocidade de geração dos portadores de carga, enquanto que, com alta intensidade, os centros de aprisionamento são convertidos em centros de recombinação.

O tempo de vida dos portadores livres é inversamente proporcional à densidade de defeitos do material, assim, com o aumento da densidade dos centros de recombinação, o tempo de vida dos portadores decresce <sup>26</sup>. Portanto, o processo de recombinação tem um papel determinante no rendimento total dos portadores de carga e pode ser analisado pela dependência sublinear do valor da fotocorrente com a intensidade da luz incidente <sup>2,22</sup>. Nos corantes merocianinas essa dependência sublinear sugere que o processo de recombinação dos portadores de carga ocorra através de níveis de aprisionamento <sup>27</sup>.

Com o objetivo de estudarmos a ocorrência de recombinação dos portadores de carga fotogerados, através de níveis de aprisionamento, e a ocorrência de fotocondutividade nos filmes de PMeT fizemos medidas de fotocorrente em função da intensidade da luz incidente (laser Ar<sup>+</sup>), medidas de fotocondutividade e iluminação simultânea do polímero com luz monocromática intermitente e uma luz mais intensa (laser Ar<sup>+</sup> ou laser He-Ne).

## VII.2- PARTE EXPERIMENTAL

Os reagentes, solvente, célula eletroquímica e eletrodos são os mesmos descritos no item III.2.

### VII.2.1- Síntese do poli(3-metiltiofeno)

Filmes de PMeT foram galvanostaticamente depositados sobre o substrato ITO-PET (60  $\Omega/\square$ ), numa solução contendo 3-metiltiofeno 0,1 M e (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0,01 M em acetonitrila. A célula foi conectada ao potenciostato EG&G (PAR), Mod. 362 e aplicou-se a densidade de corrente  $j=3,75 \text{ mA.cm}^{-2}$  durante 80 s, obtendo-se filmes de PMeT com densidade de carga,  $q=300 \text{ mC.cm}^{-2}$  (filme de 0,7  $\mu\text{m}$  de espessura).

### VII.2.2- Medidas de variação da intensidade da luz incidente e iluminação simultânea

Essas experiências foram feitas na célula eletroquímica contendo o eletrólito (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0,1 M em acetonitrila. Os eletrodos foram dispostos adequadamente, de modo a

não interferir na iluminação do filme, conforme item III.2. A célula foi conectada ao potenciostato EGeG (PAR) -mod. 362 e amplificador lock-in, Stanford Research Systems-SR 530. O sistema foi interfaceado a um computador Macintosh IICI e a aquisição dos dados foi feita pelo sistema de aquisição de dados da National Instruments (Labview 3). O banco óptico é constituído de:

- Monocromador Applied Photophysics - mod. F34.
- Stepping Motor Control Unit Applied Photophysics- mod. 7602.
- HMS Light Beam Chopper 230 (0-3 KHz) e Chopper Head 230 A.

-Fontes de luz: lâmpada Halogen-ORION (100 W), laser verde ( $\text{Ar}^+$ ) 500 nm (intensidade  $1 \text{ W.cm}^{-2}$  e, quando expandido com uma lente divergente,  $30 \text{ mW.cm}^{-2}$ ), Ion Laser Technology mod. 5425-A-00C, e laser vermelho (He-Ne) 632,8 nm ( $5 \text{ mW.cm}^{-2}$ ), Melles Griot.

Nas medidas de variação da intensidade da luz incidente, utilizamos filtros de densidade neutra (Ealing Electro Optics) para regular a intensidade do laser  $\text{Ar}^+$ .

Nas medidas de iluminação simultânea, a célula foi colocada no banco óptico, conforme a figura VII.3, e o filme de PMeT foi iluminado com luz monocromática intermitente e laser.

Em todas as medidas, a frequência de incidência de luz, controlada pelo *chopper*, foi de 15 Hz.

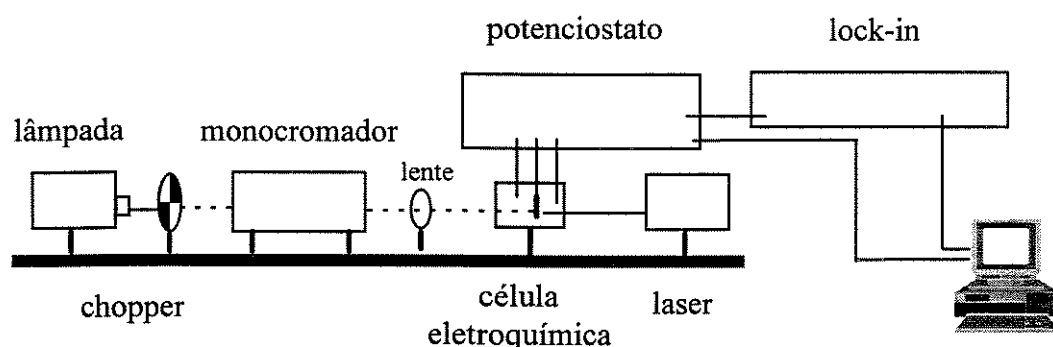


Figura VII.3: Esquema da aparelhagem usada nas medidas de iluminação simultânea (luz monocromática intermitente e laser).

### VII.2.3- Medida de fotocondutividade

Para as medidas de fotocondutividade a amostra foi preparada conforme a figura VII.4a: Com uma lâmina, foi feito um risco vertical sobre a superfície do substrato (ITO-PET) de modo a remover o filme condutor (ITO) sobre o substrato (PET) obtendo-se um sulco não condutor, com largura de aproximadamente de  $180\text{ }\mu\text{m}$ , entre as duas superfícies condutoras. A síntese galvanostática do PMeT foi feita conforme descrito acima, com o eletrodo de trabalho conectado nas duas superfícies condutoras, simultaneamente. Durante a síntese galvanostática, até uma densidade de carga de  $300\text{ mC.cm}^{-2}$ , o filme cresce nas duas superfícies condutoras até que se sobrepõe formando também uma camada de filme polimérico sobre o sulco não condutor. Observação: As dimensões laterais e verticais da figura VII.4a são totalmente fora de escala, uma vez que a largura do sulco não condutor ( $180\mu\text{m}$ ) é muito maior que a espessura do filme ( $0,7\text{ }\mu\text{m}$ ).

O filme de PMeT foi reduzido a  $-0,2\text{ V}$  (Ag/AgCl) no eletrólito  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$   $0,1\text{ M}$  em acetonitrila. Depois, o filme foi secado e as medidas de fotocondutividade foram feitas com o filme no estado reduzido e ao ar, ou seja, sem o eletrólito. O feixe de laser  $\text{Ar}^+$  ( $1\text{ W.cm}^{-2}$ ) foi focalizado no PMeT depositado sobre o sulco não condutor, ou seja, entre os dois eletrodos polarizados, conforme figura VII.4b. Esta figura mostra a irradiação do PMeT pela frente. Também, foi feita a medida com irradiação pelo lado do substrato (por trás), que não é representada na figura.

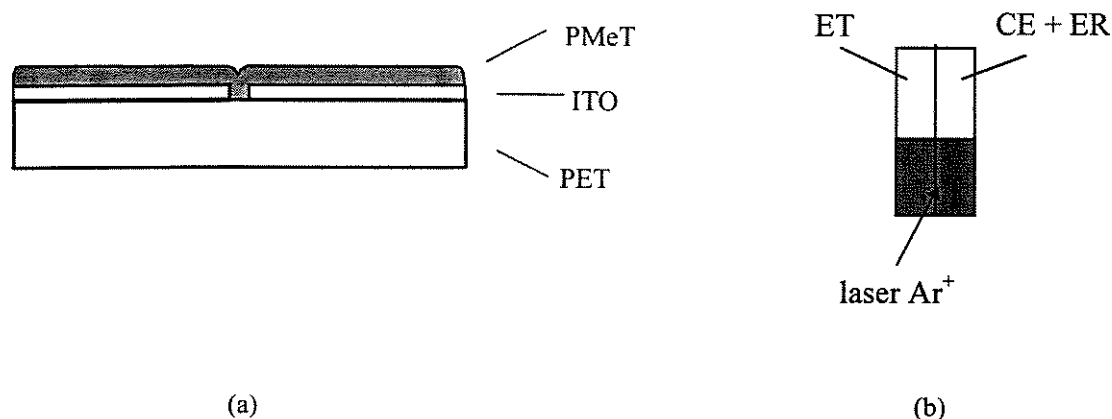


Figura VII.4: a) esquema da amostra preparada para a medida de fotocondutividade (fora de escala) b) irradiação do PMeT com laser  $\text{Ar}^+$  (pela frente).

## VII.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

### VII.3.1- Fotocondutividade

Para as medidas de fotocondutividade, a amostra deve estar num espaço suficientemente pequeno entre dois eletrodos metálicos, que fazem o contato ôhmico, assim, obtém-se uma rápida passagem dos portadores na região fotocondutiva <sup>1,26</sup>. A grande vantagem das nossas medidas é que foram realizadas a partir de um sistema simples de medida, utilizando como eletrodos o próprio substrato ITO-PET. Nos trabalhos da literatura o contato elétrico é feito por *sputtering* <sup>21, 28</sup>.

O filme de PMeT crescido sobre o substrato não condutor, no estado reduzido e mantido ao ar, ou seja, sem o eletrólito, foi exposto à irradiação de um feixe de laser Ar<sup>+</sup>, conforme figura VII.4b. A irradiação foi feita diretamente no filme (pela frente) e pelo lado do substrato (por trás). O fluxo de corrente no intervalo fotocondutivo foi medido através do amplificador lock-in em função do potencial, figura VII.5. Observamos que, o filme de PMeT no estado reduzido apresenta fotocondutividade sendo esta maior quando o filme é irradiado por trás. Aparentemente, o fenômeno de fotocondutividade é maior nas camadas mais internas do polímero. Como observado por Garnier e cols., por medidas de condutividade, as primeiras camadas do filme de PMeT, depositado sobre o substrato, são mais condutoras <sup>29</sup>. Desse modo, essas camadas também seriam mais fotocondutoras. Nos capítulos III e IV, notamos que filmes mais finos de PMeT apresentam maior comprimento de conjugação na cadeia polimérica.

Das medidas de corrente-potencial, no escuro, o polímero comporta-se como um condutor ôhmico, com  $R = 2 \times 10^5 \Omega$ . Considerando o sulco feito no substrato, de 180  $\mu\text{m}$  de largura e 1 cm de comprimento, a condutividade no escuro é de  $2,8 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ , portanto, a resistividade do filme de PMeT no sulco é de  $3,6 \times 10^3 \Omega.\text{cm}$ . Pela figura VII.5, a fotocondutividade é de  $4 \times 10^{-9} \text{ A.V}^{-1}$  ou  $5 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ , porém, o filme foi iluminado cerca de 1mm, com o laser. Desse modo, a fotocondutividade corresponde à 2% da condutividade no escuro.

Verificamos, ainda, o efeito da variação da frequência de incidência da luz ( $\omega$ ), figura VII.6, na escala log-log. Esta figura mostra uma dependência sublinear da fotocondutividade com a frequência de incidência de luz ( $I_{\text{ph}} \propto \omega^{-0,6}$ , entre 3 e 60 Hz e  $I_{\text{ph}} \propto \omega^{-0,5}$ , entre 70 e



200Hz). Isso indica que a medida de fotocondutividade não é devido a um efeito térmico de aquecimento da amostra <sup>17</sup>, onde seria esperado  $I_{ph} \propto \omega^{-1,5}$ .

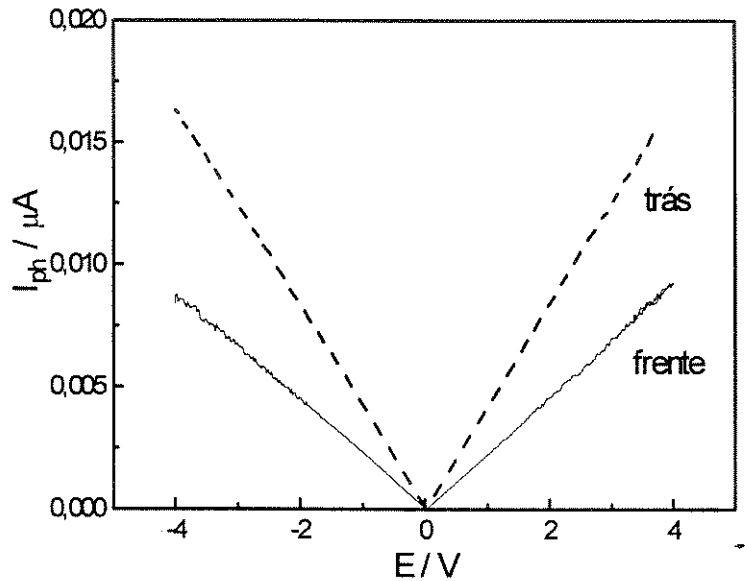


Figura VII.5: Variação da fotocorrente com o potencial, em medidas da fotocondutividade do PMeT ( $\rho=3,6 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ ) no estado reduzido e ao ar.  $v=20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Irradiação com laser  $\text{Ar}^+$ . Frente: irradiação direta do PMeT e Trás: irradiação do PMeT pelo substrato.

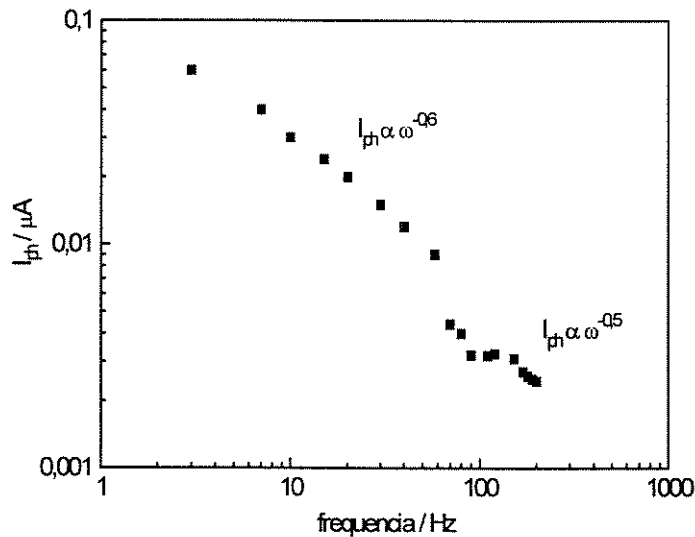


Figura VII. 6: Fotocorrente em função da frequência de incidência da luz (escala log-log), das medidas de fotocondutividade, para o filme de PMeT,  $E=2 \text{ V}$ . Irradiação com laser  $\text{Ar}^+$ .

## VII.3.2- Variação da intensidade da luz incidente

A variação da fotocorrente com a intensidade da luz incidente sugere um mecanismo de fotogeração dos portadores de carga <sup>2</sup>. O filme em contato com o eletrólito foi irradiado com laser Ar<sup>+</sup> expandido, em diferentes intensidades (controlado pelo filtro de densidade neutra) e fizemos curvas de fotocorrente em função do potencial de 0,35 a -0,45 V, figura VII.7. Notamos que a forma da curva se modifica com a variação da intensidade da luz incidente. Com alta intensidade de iluminação, figura VII.7a, observa-se que a fotocorrente atinge o valor máximo de saturação em -0,2 V e se mantém. Em menores intensidades de iluminação, figuras VII.7b-d, tem-se um pico de máxima fotocorrente em -0,2 V, indicando que depois desse potencial há uma limitação, talvez por alguma modificação na solução ou no filme.

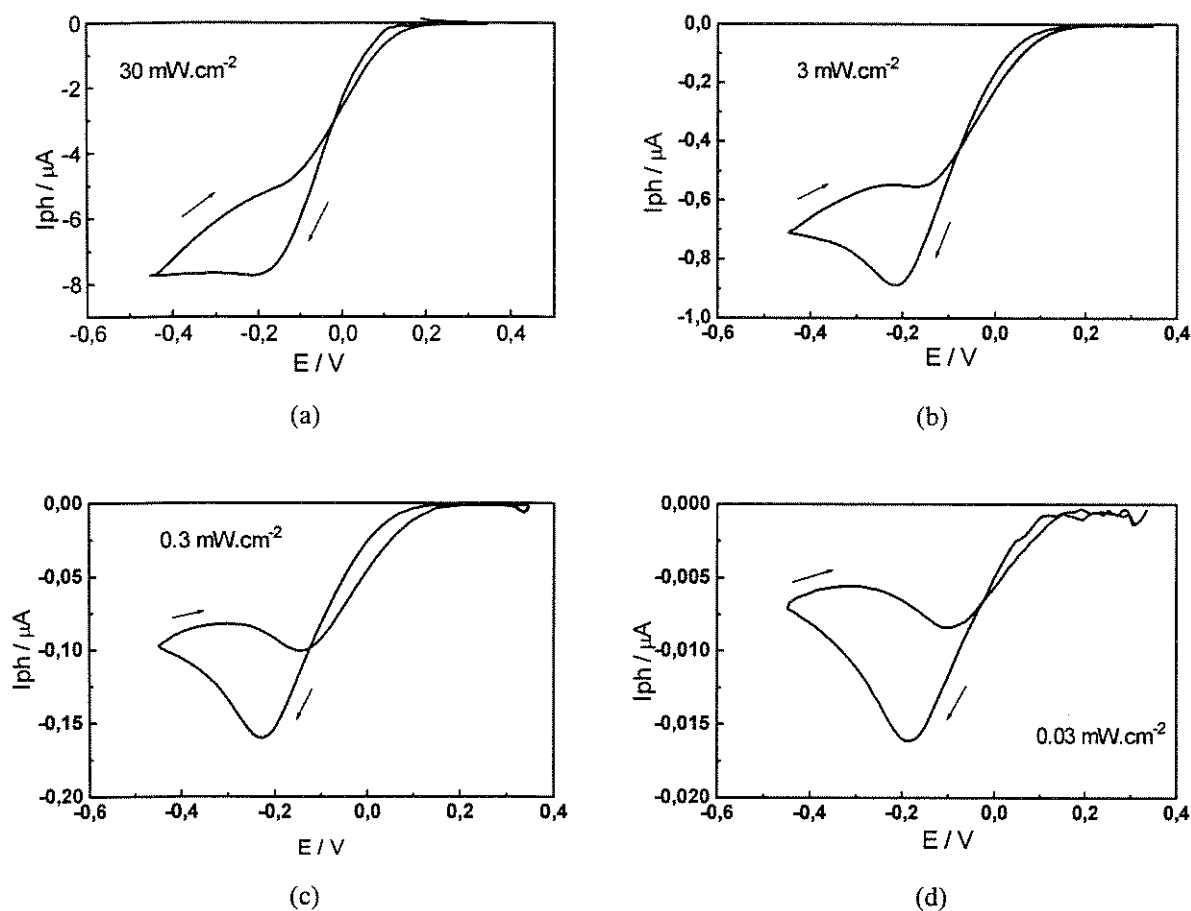


Figura VII.7: Variação da fotocorrente com o potencial (vs Ag/AgCl) em filmes de PMeT ( $q=300 \text{ mC.cm}^{-2}$ ), em contato com o eletrólito e em diferentes intensidades do laser Ar<sup>+</sup> expandido,  $I_0$  : a) 30; b) 3; c) 0.3; d) 0.03  $\text{mW.cm}^{-2}$ .  $v=10 \text{ mV.s}^{-1}$ .

O eletrodo de trabalho foi polarizado em -0,2 V e fizemos curvas de fotocorrente em função do tempo, em diferentes intensidades do laser, figuras VII.8a e VII.8b. Com alta intensidade observamos uma fotocorrente transiente, com máximo no início e, depois, um decaimento tendendo a saturação. Em baixas intensidades a fotocorrente transiente já atinge o valor máximo. A partir desses dados, fizemos um gráfico da fotocorrente em função da intensidade da luz, figura VII.9a. A inclinação da reta ( $a=0,85$ ) mostra a dependência sublinear da fotocorrente com a intensidade da luz ( $I_{ph} \propto I_0^{0,85}$ ), o que indica a ocorrência do fenômeno de recombinação dos portadores fotogerados<sup>2</sup>.

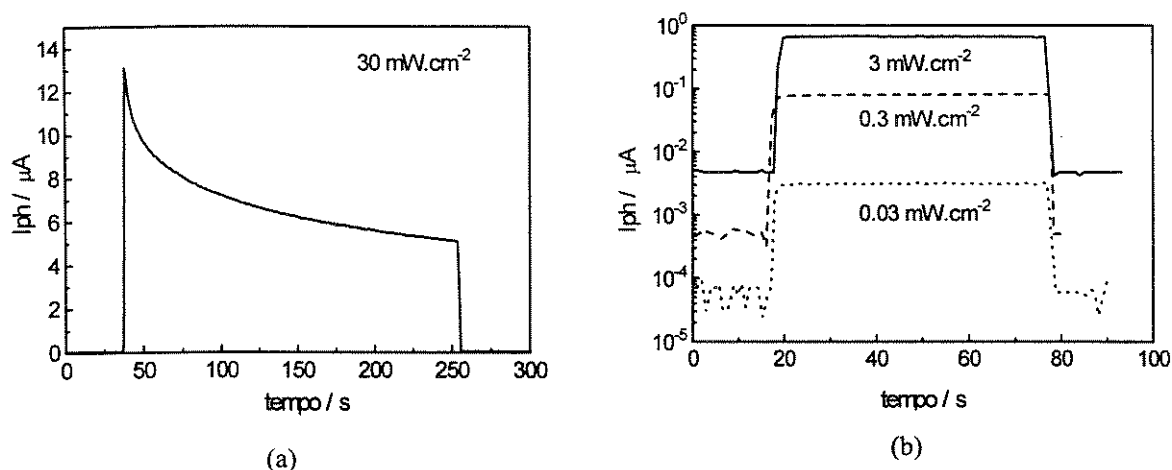


Figura VII.8: Variação da fotocorrente com o tempo em filmes de PMeT ( $q=300 \text{ mC.cm}^{-2}$ ), em contato com o eletrólito e em diferentes intensidades do laser  $\text{Ar}^+$ .  $E=-0.2 \text{ V/Ag/AgCl}$ .  $I_0$  : a)  $30 \text{ mW.cm}^{-2}$  b) 3; 0,3; 0,03  $\text{mW.cm}^{-2}$ , em escala log.

Em polímeros condutores, a maior razão da baixa eficiência é a alta velocidade de recombinação causada por um grande número de defeitos no polímero. Esses defeitos agem como armadilhas e podem estar associados a defeitos na cadeia polimérica ocorridos durante a polimerização, interação do solvente com a cadeia polimérica ou íons/moléculas dissolvidas no eletrólito que podem se ligar à cadeia. Filmes espessos apresentam uma estrutura mais ramificada, que contém um grande número de centros de recombinação, limitando a fotoatividade<sup>30</sup>. Zotti menciona que o  $\text{O}_2$ , além de agir como espécie aceptora de elétrons na solução também age como agente de armadilha<sup>31</sup>. Também, a estrutura porosa do polímero favorece a incorporação de moléculas, de pequeno tamanho, como exemplo  $\text{H}_2$  ou  $\text{O}_2$ <sup>32</sup>. Semenikhin e cols. consideram que os fotoefeitos ocorrem na interface substrato/polímero e

atribuíram a baixa eficiência pelo fato de que os portadores de carga fotogerados devem atravessar o seio do polímero para serem separados no campo elétrico da interface metal/polímero<sup>33, 34</sup>.

A partir dos dados da figura VII.9a, calculamos a eficiência quântica ( $\eta$ ) do nosso sistema (equação VI.2) e observamos a diminuição desta (de 0,2% para 0,04%) com o aumento da intensidade da luz incidente (de  $3 \times 10^{-4} \text{ mW.cm}^{-2}$  para  $30 \text{ mW.cm}^{-2}$ ), figura VII.9b. Quanto maior a intensidade da luz, maior é a densidade dos portadores fotogerados, os quais preenchem os níveis de aprisionamento. Assim, quanto maior a população desses níveis, maior a probabilidade de recombinação e, conseqüentemente, menor a fotocorrente. Desse modo, a eficiência quântica diminui com o aumento da intensidade da luz incidente. Esses resultados comprovam a alta densidade de armadilhas, no filme de PMeT<sup>22,23</sup>.

A presença de armadilhas também explica o decaimento da fotocorrente em função do tempo, na figura VII.8a. Com alta intensidade da luz incidente há uma grande fotocorrente inicial mas esta decai, com uma constante de tempo de 80s (tempo em que o material leva para atingir 63% do valor máximo), porque os portadores fotogerados são coletados pelas armadilhas.

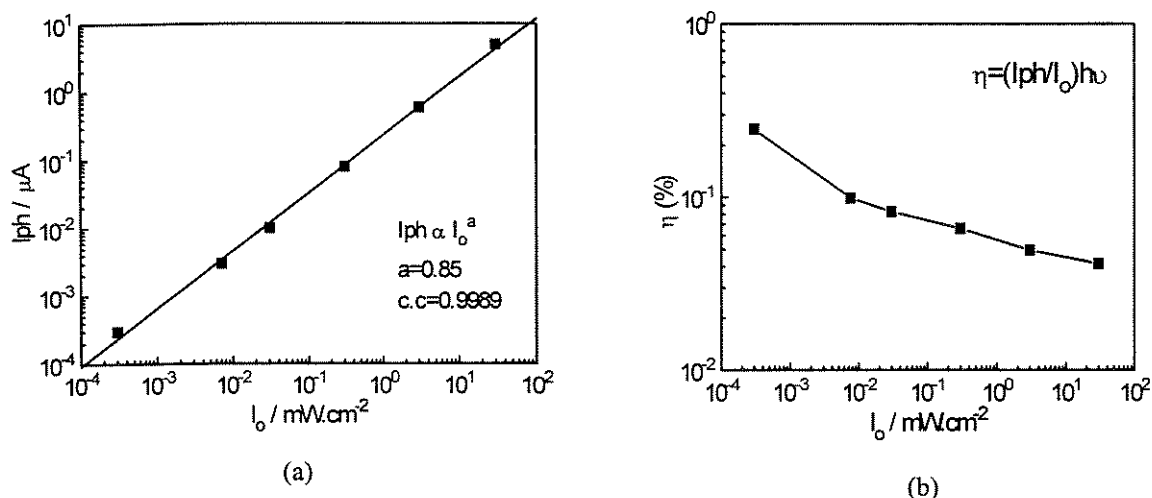


Figura VII.9: a) Fotocorrente do filme de PMeT em função da intensidade da luz incidente (laser  $\text{Ar}^+$ ).

b) Eficiência quântica ( $\eta$ ) em função da intensidade da luz incidente, a partir dos dados da

figura VII.9a. Escalas log-log.  $E = -0.2 \text{ V/Ag/AgCl}$ .  $3 \times 10^{-4} \leq I_0 \leq 30 \text{ mW.cm}^{-2}$ .

Nas medidas de fotocondutividade também fizemos um estudo da variação da intensidade da luz incidente. O filme de PMeT foi irradiado com um feixe de laser  $\text{Ar}^+$ , em diferentes intensidades. A figura VII.10a mostra duas curvas de fotocorrente em função do tempo. Em todas as intensidades de iluminação, obtém-se o máximo de fotocorrente que se mantém, diferente da figura VII.8, com o PMeT em contato com o eletrólito. Isso mostra que o fenômeno de fotocondutividade é instantâneo e constante durante o tempo. Na figura VII.10b, temos o gráfico da fotocorrente em função da intensidade da luz e a fotocondutividade é proporcional a  $I_0^{0,99}$ , mostrando uma dependência linear. Os diferentes comportamentos mostrados nas figuras VII.9a e VII.10b, ocorrem porque nas medidas de fotocondutividade o filme de PMeT está entre dois contatos idênticos e o campo elétrico no filme é uniforme. Essa situação é diferente de quando o polímero está em contato com o eletrólito, onde há a formação da camada de depleção.

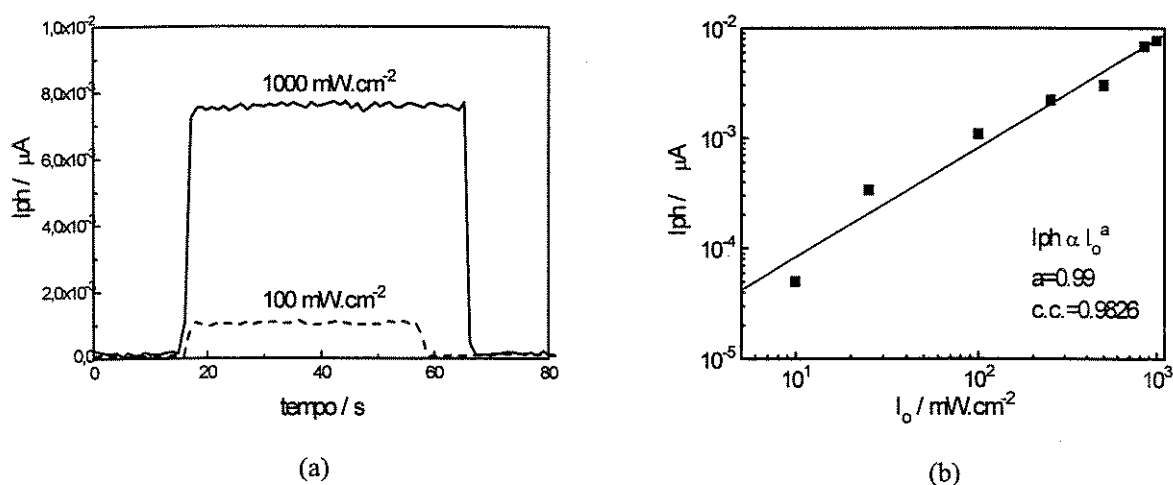


Figura VII.10: Medidas de fotocondutividade do filme de PMeT ( $\rho=3,6 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ ) no estado reduzido e sem o eletrólito. a) fotocorrente em função do tempo, em duas intensidades do feixe de laser  $\text{Ar}^+$ . b) fotocorrente em função da intensidade do feixe de laser  $\text{Ar}^+$ ,  $10 \leq I_0 \leq 10^3 \text{ mW.cm}^{-2}$ .  $E=2 \text{ V}$ .

### VII.3.3- Iluminação simultânea: luz monocromática intermitente e laser

Para confirmarmos a presença de armadilhas e o efeito da fotocondutividade no filme de PMeT fizemos medidas de iluminação simultânea: irradiamos a interface PMeT/eletrólito com luz monocromática intermitente (lâmpada de Halogen, *chopper*, monocromador e lente) e adicionamos uma fonte de luz mais intensa, laser  $\text{Ar}^+$  (500 nm,  $1 \text{ W.cm}^{-2}$ ) ou laser He-Ne (632,8 nm,  $5 \text{ mW.cm}^{-2}$ ), conforme esquema da figura VII.3.

No capítulo VI, interpretamos os diferentes espectros de fotocorrente do PMeT sendo irradiado pelo lado do eletrólito (irradiação EE) e pelo lado do substrato (irradiação SE) <sup>35</sup>. Obtivemos novamente esses espectros e os comparamos aos espectros obtidos com a adição de iluminação do laser  $\text{Ar}^+$ . Na figura VII.11a, a curva 1 é o espectro de fotocorrente do PMeT sendo iluminado pelo lado do eletrólito, com luz monocromática intermitente e o espectro apresenta um máximo de fotocorrente em torno de 500 nm. A curva 2 é o espectro obtido quando adicionamos o laser  $\text{Ar}^+$  iluminando o PMeT por trás, ou seja, pelo lado do substrato. Os espectros são semelhantes, com um ligeiro aumento de fotocorrente quando se adiciona o laser  $\text{Ar}^+$ . Na figura VII.11b, a curva 3 é o espectro de fotocorrente do PMeT sendo irradiado pelo lado do substrato com luz monocromática intermitente e o polímero apresenta um máximo de fotocorrente em 630 nm. Neste caso, quando adicionamos o laser  $\text{Ar}^+$  pelo lado do eletrólito, há uma diminuição da fotocorrente, curva 4.

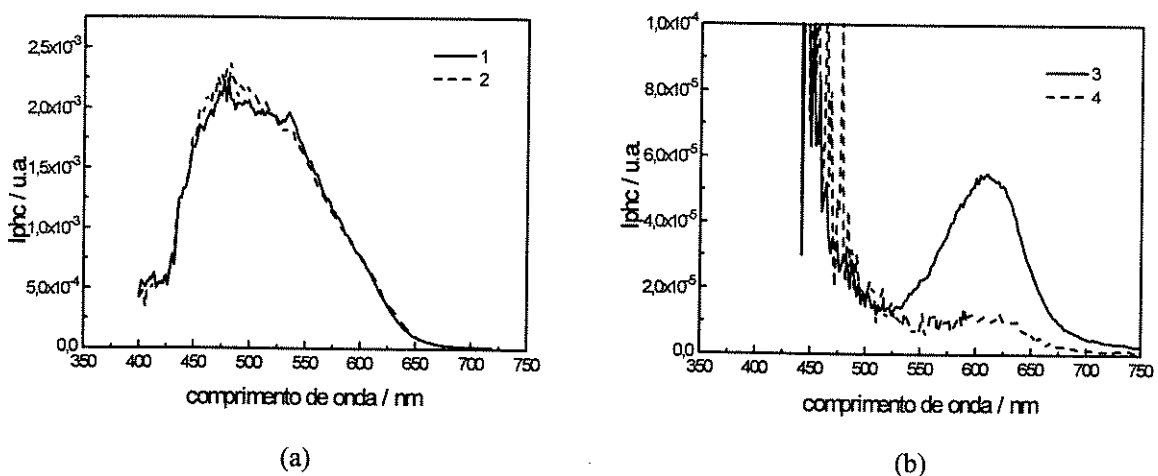


Figura VII.11: Espectros de fotocorrente (corrigidos com o espectro da lâmpada) dos filmes de PMeT ( $q=300 \text{ mC.cm}^{-2}$ ).  $E=-0,2 \text{ V/Ag/AgCl}$ . a) Curva 1: iluminação do PMeT, pelo lado do eletrólito, com luz monocromática intermitente. Curva 2: adição de laser  $\text{Ar}^+$ , pelo lado do substrato. b) Curva 3: iluminação do PMeT, pelo lado do substrato, com luz monocromática intermitente. Curva 4: adição de laser  $\text{Ar}^+$ , pelo lado do eletrólito.

A partir dessas observações, analisamos a fotocorrente em função do tempo, em diferentes situações de irradiação simultânea, descritas no esquema da figura VII.12. Neste esquema, a luz monocromática intermitente é obtida pela irradiação com a lâmpada de Halogen passando por monocromador, lente e *chopper*. Quando a iluminação do PMeT é pelo lado do eletrólito (situações A, B e E), o comprimento de onda é fixo em  $\lambda=500$  nm, pois é o comprimento de onda de máxima absorção e fotocorrente. Nas situações C e D, iluminamos o filme de PMeT pelo lado do substrato com luz de  $\lambda=630$  nm pois, neste caso, o máximo de fotocorrente é nesse comprimento de onda, como observado no espectro de fotocorrente da figura VII.11b.

Inicialmente, fizemos as medidas esquematizadas na figura VII.12 utilizando como fonte adicional o laser  $\text{Ar}^+$ . A seguir, utilizamos o laser He-Ne.

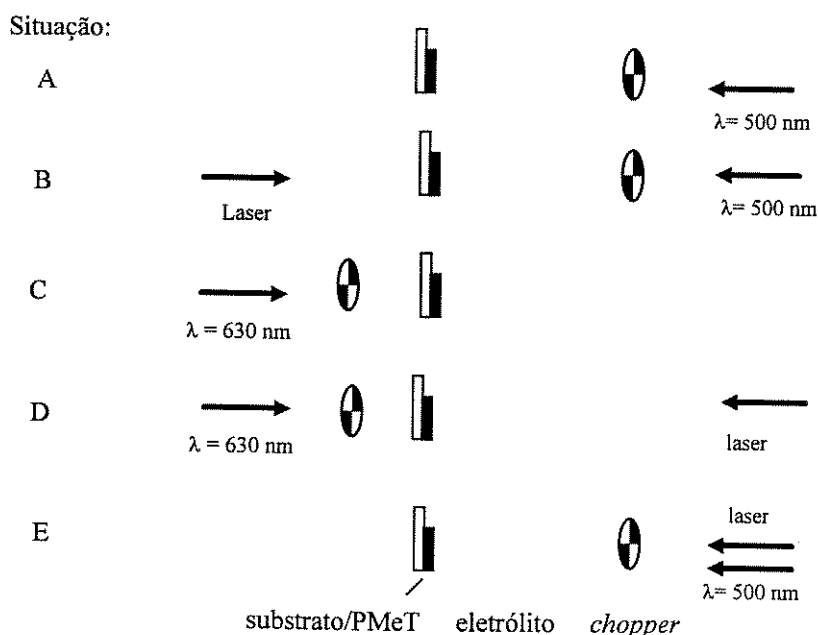


Figura VII.12: Esquema das diferentes situações analisadas com iluminação simultânea:

Situação A: iluminação do PMeT pelo lado do eletrólito com luz monocromática intermitente ( $\lambda=500$  nm).

Situação B: situação A mais iluminação com laser pelo lado do substrato.

Situação C: iluminação do PMeT pelo lado do substrato com luz monocromática intermitente ( $\lambda=630$  nm).

Situação D: situação C mais iluminação pelo lado do eletrólito com laser.

Situação E: iluminação do PMeT pelo lado do eletrólito com luz monocromática intermitente ( $\lambda=500$  nm) e laser.

Na figura VII.13a, a fotocorrente é detectada em função do tempo quando o filme de PMeT é irradiado pelo lado do eletrólito, com luz monocromática intermitente de  $\lambda=500$  nm, situação A. A seguir é adicionado o laser  $\text{Ar}^+$  por trás do PMeT, ou seja, pelo lado do substrato, simultaneamente à iluminação monocromática, situação B. Apesar da fotocorrente referir-se à luz monocromática (porque esta passa pelo *chopper*), há um aumento da fotocorrente, quando se adiciona o laser. Relacionamos este efeito positivo do laser ao efeito de fotocondutividade. Neste filme de PMeT ( $0,7 \mu\text{m}$  de espessura) a profundidade de penetração da luz incidente, em  $500$  nm, é  $\alpha^{-1} = 0,3 \mu\text{m}$ , como calculado no item VI.3.3. Assim, com a iluminação adicional do laser, pelo lado do substrato, há uma diminuição na resistividade do filme, ou seja, há um aumento da condutividade no seio do polímero e os portadores fotogerados são coletados com maior eficiência.

A figura VII.13b mostra as situações C e D descritas na figura VII.12. O PMeT é iluminado pelo lado do substrato, com luz monocromática de  $\lambda=630$  nm e, a seguir, adicionamos o laser  $\text{Ar}^+$  pelo lado do eletrólito. Neste caso, a adição do laser provoca uma diminuição da fotocorrente, como observado na figura VII.11b. Relacionamos esse efeito negativo do laser à presença de armadilhas na superfície do filme de PMeT. Sendo  $\alpha^{-1}=0,3\mu\text{m}$ , a iluminação adicional do laser, pelo lado do eletrólito, gera pares elétron-buraco, em excesso, na superfície do filme. Assim, o preenchimento dos níveis de aprisionamento, pelos portadores de carga, provoca uma variação no  $E_F$  (nível de Fermi) de modo a diminuir o entortamento das bandas do semicondutor, portanto, a fotocorrente diminui <sup>2</sup>.

Na figura VII.13c, ocorre a situação E, onde o PMeT é iluminado pelo lado do eletrólito, com as duas fontes de iluminação. Observamos novamente a diminuição da fotocorrente. Isto comprova o efeito negativo do laser  $\text{Ar}^+$ , mencionado acima, quando este ilumina o PMeT pelo lado do eletrólito.



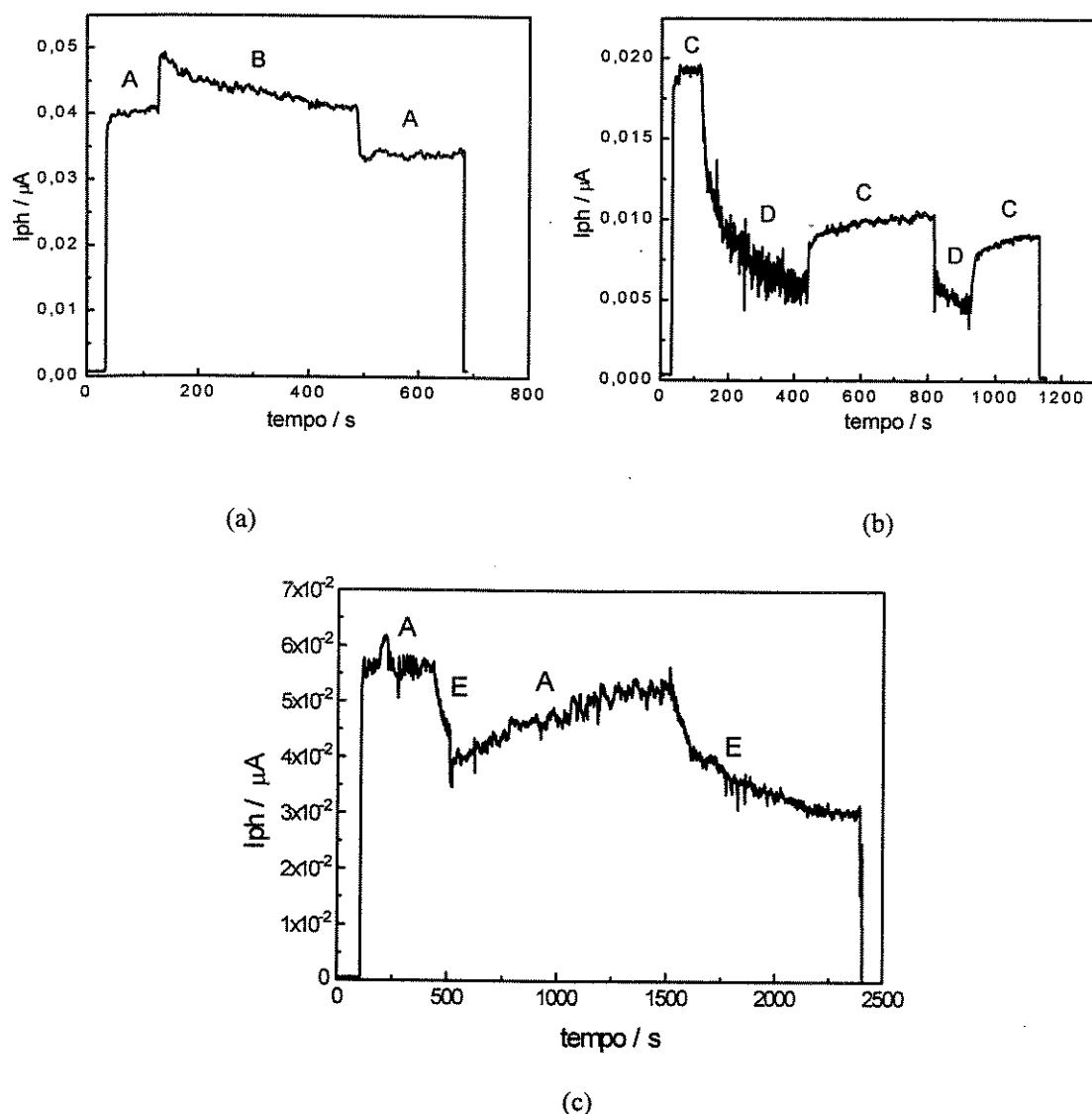


Figura VII.13: Fotocorrente em função do tempo do filme de PMeT ( $q=300 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) em contato com o eletrólito, nas situações descritas na figura VII.11.

Fonte adicional: laser  $\text{Ar}^+$ .  $E=-0,2 \text{ V/Ag/AgCl}$ .

A mesma experiência de iluminação simultânea, em todas as situações descritas na figura VII.12, foi feita utilizando como fonte adicional o laser He-Ne ( $\lambda=632,8 \text{ nm}$ ). Neste caso, observamos sempre um aumento da fotocorrente, em todas as situações (B,D e E), figura VII.14. Esse resultado foi explicado considerando o fato de que a profundidade de penetração da luz incidente no filme de PMeT é maior em 630 nm do que em 500 nm. Desse modo, no filme de PMeT de  $0,7 \mu\text{m}$  de espessura, a luz de 630 nm penetra por todo o filme polimérico pois  $\alpha^{-1} = 1,0 \mu\text{m}$ . Portanto, o efeito positivo do laser He-Ne, em todas as situações de

iluminação simultânea, ocorre porque este tem maior profundidade de penetração no filme de PMeT, o que faz aumentar a condutividade em todo o filme, não importando o lado da iluminação deste.

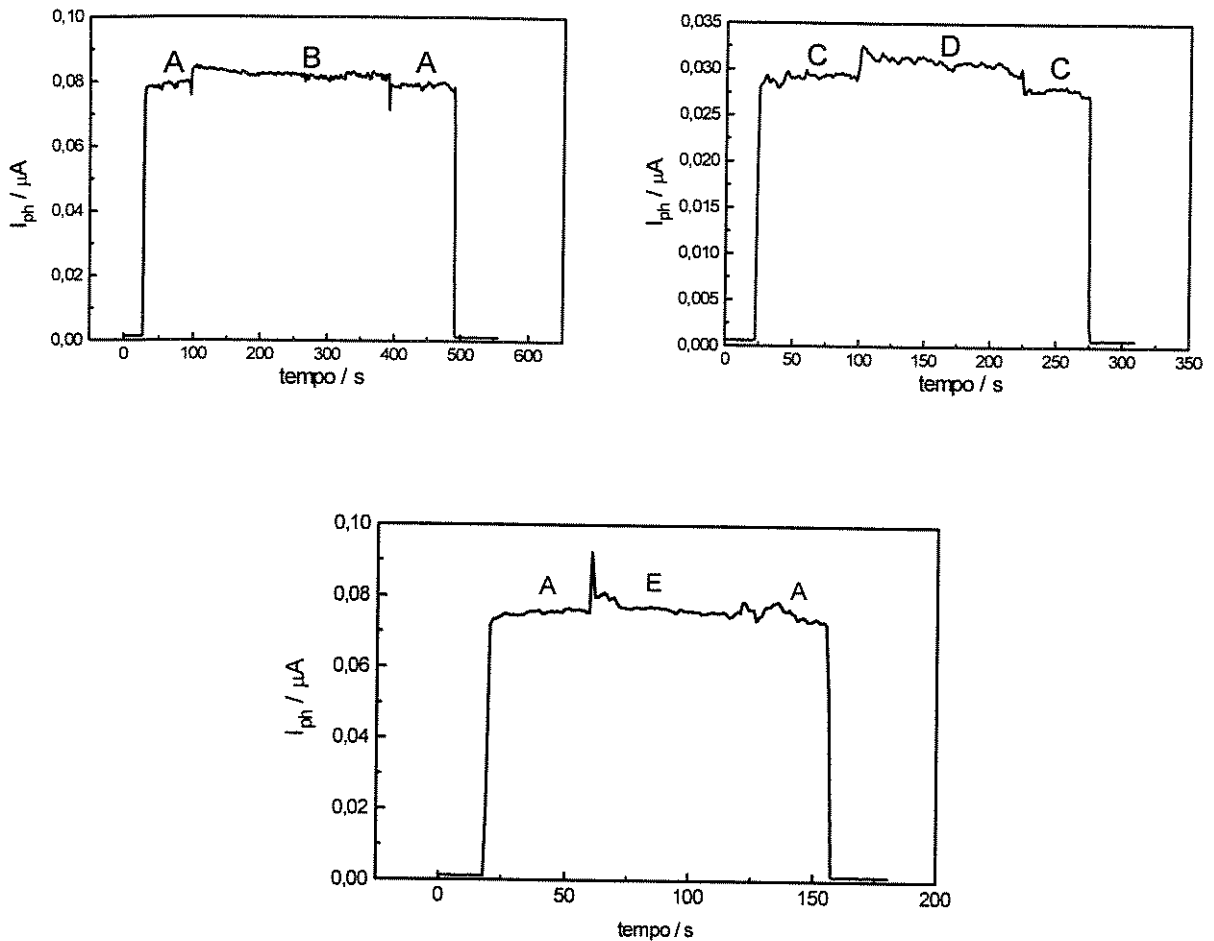


Figura VII.14: Fotocorrente em função do tempo do filme de PMeT ( $q=300 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) em contato com o eletrólito, nas situações descritas na figura VII.11.

Fonte adicional: laser He-Ne.  $E=-0,2 \text{ V/Ag/AgCl}$ .

A tabela VII.1 apresenta os resultados do efeito do laser e a constante de tempo, em todas as situações analisadas de iluminação simultânea (descritas na figura VII.12). Nos casos de efeito positivo do laser, a constante de tempo é praticamente zero.

Tabela VII.1: Situações analisadas de iluminação simultânea (descritas na figura VII.12) e os respectivos efeitos do laser e as constantes de tempo.

laser	situação	efeito do laser	constante de tempo
Ar <sup>+</sup>	B	+	~ 0
Ar <sup>+</sup>	D	–	62s
Ar <sup>+</sup>	E	–	237s
He-Ne	B	+	~ 0
He-Ne	D	+	~ 0
He-Ne	E	+	~ 0

## VII.4- CONCLUSÕES

A fotocondutividade do PMeT foi medida a partir de um sistema simples de medida, utilizando apenas o substrato ITO-PET. O valor da fotocondutividade foi apenas 2% da condutividade no escuro. Também, foi observada maior fotocondutividade quando o filme foi irradiado através do substrato (por trás). Isso indica que o fenômeno de fotocondutividade é maior nas primeiras camadas do PMeT, depositado sobre o substrato, que apresentam maior comprimento de conjugação.

O fenômeno de recombinação dos portadores de carga fotogerados foi estudado pela iluminação da interface PMeT/eletrólito, com diferentes intensidades de iluminação. A forma das curvas de fotocorrente em função do potencial e do tempo variou com a intensidade de iluminação. Esse estudo mostrou uma dependência sublinear da fotocorrente com a intensidade da luz incidente,  $I_{ph} \propto I_o^{0,85}$ , indicando a ocorrência de recombinação dos portadores de carga fotogerados, através dos níveis de aprisionamento. No caso de polímeros condutores, as armadilhas podem estar associadas a defeitos na cadeia polimérica ocorridos durante a polimerização, interação do solvente com a cadeia polimérica ou íons/moléculas dissolvidas no eletrólito que podem se ligar à cadeia. A eficiência quântica do sistema diminuiu de 0,2% para 0,04% com o aumento da intensidade de iluminação, de  $3 \times 10^{-4}$  para  $30 \text{ mW.cm}^{-2}$ .

Os efeitos de fotocondutividade e de armadilhas no filme de PMeT foram confirmados pelas experiências de iluminação simultânea da interface PMeT/eletrólito, em diversas situações, com luz monocromática intermitente e laser  $\text{Ar}^+$  ou He-Ne. Quando o PMeT é iluminado pelo lado do eletrólito com luz monocromática intermitente e se adiciona o laser  $\text{Ar}^+$ , pelo lado do substrato, a fotocorrente aumenta. Isto ocorre devido ao efeito de fotocondutividade no PMeT, pois o laser aumenta a condutividade no seio do polímero e os portadores fotogerados são coletados com maior eficiência. Quando o PMeT é iluminado pelo lado do substrato com luz monocromática intermitente e se adiciona o laser  $\text{Ar}^+$ , pelo lado do eletrólito, a fotocorrente diminui. Isso ocorre devido ao efeito das armadilhas na superfície do filme de PMeT, que diminui o entortamento das bandas e a fotocorrente diminui. A mesma experiência, feita com o laser He-Ne, mostra sempre um aumento da fotocorrente. Nesse caso, o efeito de fotocondutividade predomina pois o laser He-Ne tem maior profundidade de penetração no filme de PMeT, aumentando a condutividade em todo o filme.

## VII.5- BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> R.H. Bube "Photoconductivity of Solids", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967.
- <sup>2</sup> F. Gutmann e L.E. Lyons "Organic Semiconductors", John Wiley & Sons, Inc. New York, 1967.
- <sup>3</sup> S.R. Morrison "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes", Plenum Press, New York, 1980.
- <sup>4</sup> R.H. Wilson, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 4292.
- <sup>5</sup> H.O. Finklea "Semiconductor Electrodes" Elsevier, New York, 1988.
- <sup>6</sup> A. Hagfeldt, U. Björkstén e S-E. Lindquist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 27 (1992) 293.
- <sup>7</sup> A. Hagfeldt e M. Grätzel, *Chem. Rev.* 95 (1995) 49.
- <sup>8</sup> A. Hagfeldt, S-E. Lindquist e M. Grätzel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 32 (1994) 245.
- <sup>9</sup> B. O'Regan, J. Moser, M. Anderson e M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8720.
- <sup>10</sup> A. Hagfeldt, H. Lindström, S. Södergren e S-E. Lindquist, *J. Electroanal. Chem.* 381 (1995) 39.
- <sup>11</sup> R. Könenkamp, R. Henninger e P. Hoyer, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 7328.
- <sup>12</sup> D. Moses, C. H. Lee, B. Kraabel, G. Yu e I. Srdanov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 256 (1994) 217.
- <sup>13</sup> L. M. Peter, J. Li e R. Peat, *J. Electroanal. Chem.* 165 (1984) 29.
- <sup>14</sup> K. Bitterling, F. Willig e F. Decker, *J. Electroanal. Chem.* 228 (1987) 29.
- <sup>15</sup> a) M. Gailberger e H. Bässler, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 8643.  
b) M. Gailberger, B. N. Tanah e H. Bässler, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 217 (1992) 217.  
c) N. T. Binh, M. Gailberger e H. Bässler, *Synth. Met.* 47 (1992) 77.
- <sup>16</sup> G. Yu, S. D. Phillips, H. Tomozawa e A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 3004.
- <sup>17</sup> C. H. Lee, G. Yu e J. Heeger, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 15543.
- <sup>18</sup> C. H. Lee, G. Yu, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger e C. Zhang, *Synth. Met.* 75 (1995) 127.
- <sup>19</sup> T. S. Zhuravleva, A.V. Gladkevich e P. I. Misurkin, *Synth. Met.* 69 (1995) 269.
- <sup>20</sup> Y. Greenwald, G. Cohen, J. Poplawski, E. Ehrenfreund, S. Speiser e D. Davidov, *Synth. Met.* 69 (1995) 365.
- <sup>21</sup> A. Antoniadis, B. R. Hsieh, M. A. Abkowitz, S. A. Jerrekhe e M. Stolka, *Synth. Met.* 62 (1994) 265.
- <sup>22</sup> Y. Fang, S.-A. Chen e M. L. Chu, *Synth. Met.* 52 (1992) 261.

- 
- <sup>23</sup> S. Glenis, G. Horowitz e F. Garnier, *Thin Solid Films* 111 (1984) 93.
- <sup>24</sup> A. Usuki, M. Murase e T. Kurauchi, *Synth. Met.* 18 (1987) 705.
- <sup>25</sup> G. Horowitz e F. Garnier, *Sol. Energy Mater.* 13 (1986) 47.
- <sup>26</sup> R. H. Jacobsen, K. Birkelund, T. Holst e P. Uhd Jepsen, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 2649.
- <sup>27</sup> H. O. Yadav, T. S. Varadarajan, M. Mohanty, B. N. Pattanaik e L. N. Patnaik, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 35 (1994) 341.
- <sup>28</sup> K. S. Narayan, K. S. Gautam, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 1935.
- <sup>29</sup> A. Yassar, J. Roncali e F. Garnier, *Macromolecules* 22 (1989) 804.
- <sup>30</sup> T. Morgenstern e U. König, *Synth. Met.* 67 (1994) 263.
- <sup>31</sup> G. Zotti, G. Schiavon e G. Mengoli, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 121 (1985) 341.
- <sup>32</sup> T. Morgenstern, U. König, J.W. Schultze, *Mater. Sci. Forum* 191 (1995) 213.
- <sup>33</sup> O. A. Semenikhin, E. V. Ovsyannikova, N.M. Alpatova, Z. A. Rotenberg, V. E. Kazarinov, *Russian J. Electrochem.* 30 (1994) 666.
- <sup>34</sup> L. M. Abrantes e J.P. Correia, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 1747.
- <sup>35</sup> L. Micaroni e M-A. De Paoli, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 43 (1996) 79.

## **CAPÍTULO VIII**

### ***Conclusões gerais***

## VIII- CONCLUSÕES GERAIS

Antes de iniciar a caracterização fotoeletroquímica da interface PMeT/eletrolito, foi necessário fazer um estudo das condições de síntese do polímero. O processo de crescimento dos filmes de PMeT foi estudado pela análise da morfologia superficial dos filmes preparados com diferentes densidades de carga ou espessura, sobre ITO-PET. Filmes finos, até 0,2  $\mu\text{m}$  de espessura, preparados com densidade de carga de 100  $\text{mC.cm}^{-2}$  são homogêneos e compactos. Os filmes de 200 e 300  $\text{mC.cm}^{-2}$  (0,7  $\mu\text{m}$  de espessura) são ainda homogêneos, mas acima de 300  $\text{mC.cm}^{-2}$  os filmes apresentam uma superfície bastante irregular e porosa. O estudo das condições de síntese, por MEV, mostra que filmes homogêneos são obtidos pela aplicação de densidade de corrente em torno de 3,75  $\text{mA.cm}^{-2}$  e uma densidade de carga de até 300  $\text{mC.cm}^{-2}$ .

A medida *in situ* da variação de absorbância mostra que há um decréscimo da densidade do filme de PMeT após 30 s de síntese, correspondendo ao filme preparado com densidade de carga em torno de 100  $\text{mC.cm}^{-2}$  (0,2  $\mu\text{m}$  de espessura). Isso ocorre porque com o aumento da espessura aumenta o número de defeitos de ligação e de desordens estruturais e conformacionais, levando à formação de filmes poliméricos com menor comprimento de conjugação na cadeia polimérica. Portanto, filmes finos de PMeT, até 0,2  $\mu\text{m}$  de espessura, apresentam morfologia superficial bastante homogênea e compacta e um maior comprimento de conjugação médio na cadeia polimérica. Este resultado foi confirmado pelos espectros de absorção dos filmes de PMeT no estado reduzido, de diferentes espessuras. Notou-se um deslocamento do máximo de absorção para menores comprimentos de onda com o aumento da espessura, indicando que há diminuição no comprimento de conjugação na cadeia polimérica com o aumento da espessura do filme.

A caracterização fotoeletroquímica da interface PMeT/eletrolito foi iniciada por medidas de fotocorrente em função do potencial e tempo. A irradiação da interface com luz de energia maior ou igual a energia do *gap* do PMeT gera uma fotocorrente catódica, quando o PMeT está no estado reduzido, indicando um comportamento de semicondutor tipo-p. O elétron foto gerado provoca uma reação de redução do  $\text{O}_2$  dissolvido no eletrólito. Na ausência deste aceptor de elétrons, p-benzoquinona mostrou ser uma espécie adequada para este sistema.



O PMeT apresenta uma fotocorrente estável mas de baixo valor, com tempo de resposta relativamente longo (na ordem de ms) comparado com um semicondutor cristalino (na ordem de ns). Este comportamento foi analisado por irradiação pulsada e pela dependência da fotocorrente com a frequência de incidência de luz.

No estudo do efeito da espessura, obteve-se um máximo de fotocorrente em filmes de PMeT com 0,7  $\mu\text{m}$  de espessura (preparado com densidade de carga de 300  $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Este resultado foi atribuído à melhor relação entre a absorção de luz pelo filme, comprimento de conjugação médio na cadeia e morfologia superficial deste filme. Acima de 0,7  $\mu\text{m}$ , a superfície do filme é muito mais irregular com um maior número de defeitos na cadeia polimérica. O filme de PMeT com 0,7  $\mu\text{m}$  de espessura apresenta uma morfologia homogênea e não tão compacta como os filmes mais finos, podendo facilitar o intumescimento do filme e favorecer o processo fotoeletroquímico. Portanto, este filme tem características específicas, mais adequadas para a geração de fotocorrente.

O potencial de banda plana e densidade de cargas foi determinado pelo gráfico de Mott-Schottky, aplicando-se as técnicas de capacitância diferencial e espectroscopia de impedância eletroquímica. Esta última foi considerada mais adequada pois permite separar a capacitância da camada de carga espacial das demais capacitâncias. Os valores obtidos para o PMeT preparado com densidade de carga de 300  $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  e tendo o  $\text{O}_2$ , como aceptor de elétrons na solução, são:  $N=6\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$  e  $E_{\text{bp}}= 80\text{ mV} / \text{Ag/AgCl}$ . A partir de  $N$ , determinou-se a largura da camada de depleção,  $W=0,04\text{ }\mu\text{m}$ . A energia do *gap* do PMeT, determinada pelos espectros de absorção e de fotocorrente, é de 1,9 eV. Esses espectros são coincidentes indicando que o contato fotoativo é na interface polímero/eletrolito.

Os filmes de PMeT de diferentes espessuras, entre 0,1 e 1,5  $\mu\text{m}$ , foram caracterizados por espectros de fotocorrente com irradiações EE e SE. Em filmes finos, até 0,2  $\mu\text{m}$ , os espectros são semelhantes. Acima dessa espessura, o espectro com irradiação SE apresenta um valor muito menor de fotocorrente e o máximo ocorre num maior comprimento de onda (630nm). Os resultados foram interpretados considerando algumas propriedades dos polímeros condutores que os diferencia de um semicondutor convencional cristalino. O polímero em contato com o eletrólito é intumescido pelo solvente e isso dificulta a formação de uma junção abrupta polímero/eletrolito. Assim, a zona de separação de cargas é deslocalizada por todo o filme polimérico e, no polímero intumescido, há diferentes cinéticas de transferência de carga e transporte de massa. Sob irradiação, os elétrons fotogerados são

removidos pelas espécies oxidadas, presentes no eletrólito intumescido, provocando a redução das espécies. Essas espécies reduzidas, se difundem através do filme, até a superfície polímero/eletrólito. A distância percorrida por essas espécies depende da profundidade de penetração da luz incidente. Se as espécies se difundem num menor caminho, a fotocorrente é maior. Esse modelo do processo fotoeletroquímico no PMeT, explica as diferentes respostas com irradiações EE e SE nos filmes de PMeT. Com irradiação SE, o máximo de fotocorrente ocorre em 630 nm pois neste comprimento de onda a profundidade de penetração da luz incidente é maior ( $\alpha^{-1}=1,0 \mu\text{m}$ , em 630 nm e  $\alpha^{-1}=0,3 \mu\text{m}$ , em 500nm, calculados para o filme de PMeT de  $0,7 \mu\text{m}$  de espessura). Portanto, com luz de 630 nm os pares elétron-buraco são gerados mais próximos da interface polímero/eletrólito.

Ainda, no estudo fotoeletroquímico do PMeT um importante fato analisado foi a baixa eficiência do sistema. A dependência sublinear da fotocorrente com a intensidade da luz incidente mostra que ocorre recombinação dos portadores de carga fotogerados, através de armadilhas (*traps*). Em polímeros condutores essas armadilhas estão associadas ao grande número de defeitos na cadeia polimérica. Também, foram feitas medidas de fotocondutividade do PMeT, com um sistema simples de medida, obtendo-se maior fotocondutividade quando o filme é irradiado por trás. Este efeito de fotocondutividade e presença de armadilhas no PMeT foram confirmados por medidas de iluminação simultânea de luz monocromática e laser.

Neste trabalho, reunimos diversas técnicas para o estudo dos fotoefeitos na interface polímero/eletrólito. Os resultados foram interpretados com o auxílio de modelos desenvolvidos para outros materiais e considerando as propriedades e características dos polímeros condutores como a morfologia, defeitos na cadeia polimérica, intumescimento do filme pelo solvente e diferentes cinéticas de transferência de carga e transporte de massa. Além disso, constatamos que a geração de fotocorrente é devido ao processo fotoeletroquímico na interface polímero/eletrólito e não apenas um efeito térmico, de aquecimento do polímero, ou ainda somente um efeito de fotocondutividade.

Finalmente, as condições de síntese e métodos de preparação são fatores determinantes no processo fotoeletroquímico em polímeros condutores. A pesquisa nessa área deve ser direcionada para a obtenção de filmes homogêneos e regulares, com maior comprimento de conjugação e menor número de defeitos na cadeia polimérica. Assim, a perda por recombinação dos portadores de carga fotogerados será menor e a eficiência de conversão será maior.