

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ROGER DE SOUZA CORREA

**ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE POLÍMEROS SEMICONDUTORES PARA  
APLICAÇÃO EM ELETRÔNICA MOLECULAR**

RIO DE JANEIRO

2017

ROGER DE SOUZA CORREA

**ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE POLÍMEROS SEMICONDUTORES PARA  
APLICAÇÃO EM ELETRÔNICA MOLECULAR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Química.

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Luiza Rocco Duarte Pereira

RIO DE JANEIRO

2017

ROGER DE SOUZA CORREA

**ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE POLÍMEROS SEMICONDUTORES PARA  
APLICAÇÃO EM ELETRÔNICA MOLECULAR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Química.

Aprovado em 11 de agosto de 2017.

---

Prof. Dr. Giordano Poneti

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria de Fátima Vieira Marques

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Luiza Rocco Duarte Pereira

RIO DE JANEIRO

2017

*Aos meus pais Marise Póvoa Paiva de Souza e Mauro Thadeu Marinho Correa.*

## AGRADECIMENTOS

À professora Maria Luiza Rocco, não somente pela orientação neste trabalho, mas também por todo seu apoio e compreensão ao longo de sua extensão. Foi um imenso prazer poder trabalhar ao lado de uma pessoa com tamanha responsabilidade e comprometimento.

Aos colegas de laboratório, em especial Amanda Garcez e Bruno Gabriel Borges, pela paciência, aconselhamento e ajuda com as dúvidas mais banais até os problemas mais insolúveis.

Ao professor Stergios Logothetidis por ter cedido as amostras que basearam todo este projeto e por sua prontidão e atenção nos esclarecimentos sobre o preparo das mesmas.

Aos professores da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e *Warwick University* por contribuírem com a minha formação acadêmica. Mas gostaria de agradecer principalmente aos professores do Instituto de Química – UFRJ, pois, não somente contribuíram da melhor maneira com a minha formação, como a dedicação e respeito de muitos deles me inspiraram como exemplos de profissionais.

Às amigas que cultivei durante a graduação, em especial agradeço: Ana Laura Luzardi, Andressa Lamarca, Camilla Machado, Felipe Xavier, Felippo D'Angelis, Guilherme Rabelo, Igor Vogel, Ivan Braga, Juliana Loiola, Julio Wysard, Kleber Jendiroba, Mariana do Casal, Paula Dias e Thaissa Fontoura. Cada uma, a seu modo e em seu tempo, fez deste período da minha vida com certeza um dos melhores. Obrigado por toda a ajuda e incentivo, mas principalmente obrigado pelos momentos de alegria em meio a tantas preocupações.

Aos também amigos Gabriel Leal e Mariana Velloso, por compartilharem e encorajarem minhas ambições desde os tempos de colégio.

A toda minha família, mas especialmente a minha mãe Marise Paiva, meu pai Mauro Thadeu Correa e meu irmão Peter Correa. Nada em minha vida até hoje teria sido possível sem todo o apoio e confiança que vocês me concederam. Obrigado por estarem sempre ao meu lado nos momentos mais difíceis e por terem acreditado em mim, principalmente quando eu não acreditava.

*“The future you have tomorrow won't be the same future you had yesterday.”*

(Chuck Palahniuk – Rant)

## RESUMO

Projeto de Curso – IQWX01

TÍTULO: ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE POLÍMEROS SEMICONDUTORES PARA APLICAÇÃO EM ELETRÔNICA MOLECULAR

ALUNO: Roger de Souza Correa

ORIENTADORA: Maria Luiza Rocco Duarte Pereira, DFQ – Instituto de Química – UFRJ

Tendo em vista o desenvolvimento de novos materiais para aplicação em dispositivos optoeletrônicos, duas amostras contendo filmes poliméricos semicondutores (AMG45 e AMG79) foram estudadas por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (*XPS*) e ultravioleta (*UPS*) e espectroscopia por perda de energia de elétrons em modo de reflexão (*REELS*). Tal estudo tem como objetivo identificar e avaliar algumas das características da superfície desses filmes, assim como estudar a variação de parte dessas em função da profundidade da amostra. Pelos espectros de *XPS* foi possível constatar a presença dos filmes poliméricos e obter uma estimativa de suas espessuras: o filme da AMG45 encontra-se espesso (superior a 40 nm), enquanto que o da AMG79 é fino, uma vez que elementos de camadas mais internas da amostra foram detectadas já na análise de sua superfície. Ambas as amostras apresentam contaminação por silício, sendo este possivelmente proveniente de polissiloxanos. E também foi possível identificar que parte das unidades contendo derivados de carbazol da amostra AMG79 apresentam-se protonadas devido a uma reação ácido-base com o poli(estireno (sulfonato)) (*PSS*), que também compõe a amostra. Por fim, a partir do espectro de valência (*XPS*) e os espectros de *UPS* e *REELS*, os valores em energia dos orbitais ocupados de mais alta energia (*HOMOs*), função trabalho ( $\Phi$ ) e energia do *gap* ( $E_g$ ) foram estimados para cada amostra. O primeiro desses parâmetros também foi avaliado em função da profundidade.

Palavras chaves: eletrônica molecular, dispositivos optoeletrônicos, polímeros semicondutores, espectroscopia de fotoelétrons, erosão por íons.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> - Diagrama de energia para os valores de função trabalho, energia de gap, potencial de ionização e afinidade eletrônica.....	16
<b>Figura 2</b> - Estrutura das amostras AMG45 e AMG79.....	17
<b>Figura 3</b> - Fórmula estrutural do polímero AMG45. ....	18
<b>Figura 4</b> - Fórmula estrutural do copolímero AMG79. ....	18
<b>Figura 5</b> - Esquema de energia dos parâmetros relevantes na espectroscopia de fotoelétrons.....	22
<b>Figura 6</b> - Esquema relacionando os parâmetros de energia com a estrutura dos espectros obtidos na espectroscopia de fotoelétrons.....	23
<b>Figura 7</b> - Curva universal dos valores de distância de atenuação em função da energia do fotoelétron. ....	24
<b>Figura 8</b> - Exemplos de deslocamento químico para C1s e N1s.....	28
<b>Figura 9</b> - Estrutura da valência de materiais isolantes (esquerda) e materiais condutores (direita). ....	29
<b>Figura 10</b> - Espectrômetro com algumas de suas partes indicadas. ....	34
<b>Figura 11</b> - Espectro survey da amostra AMG45.....	38
<b>Figura 12</b> - Espectro de alta resolução C1s para amostra AMG45. ....	41
<b>Figura 13</b> - Espectro de alta resolução O1s para amostra AMG45. ....	42
<b>Figura 14</b> - Espectro UPS da amostra AMG45.....	44
<b>Figura 15</b> - Espectro XPS da região de Valência da amostra AMG45. ....	45
<b>Figura 16</b> - Espectro REELS da amostra AMG45. ....	46
<b>Figura 17</b> - Diagrama de energia da estrutura eletrônica da amostra AMG45. ....	47



<b>Figura 18</b> - Percentual atômico dos picos C1s, O1s A, O1s B e Si2p em função da profundidade na amostra AMG45. ....	48
<b>Figura 19</b> - Percentual atômicos dos picos Na1s, Cl2p e F1s em função da profundidade na amostra AMG45. ....	49
<b>Figura 20</b> - Início da estrutura de valência para diferentes profundidades da amostra AMG45. ....	50
<b>Figura 21</b> - Espectro survey da amostra AMG79. ....	51
<b>Figura 22</b> - Espectro de alta resolução C1s para amostra AMG79. ....	54
<b>Figura 23</b> - Espectro de alta resolução O1s para amostra AMG79. ....	55
<b>Figura 24</b> - Espectro de alta resolução N1s para amostra AMG79. ....	55
<b>Figura 25</b> - Espectro de alta resolução S2p para amostra AMG79. ....	56
<b>Figura 26</b> - Espectro UPS da amostra AMG79. ....	59
<b>Figura 27</b> - Espectro XPS da região de Valência da amostra AMG79. ....	60
<b>Figura 28</b> - Espectro REELS da amostra AMG79. ....	61
<b>Figura 29</b> - Diagrama de energia da estrutura eletrônica da amostra AMG79. ....	62
<b>Figura 30</b> - Percentual atômico das contribuições de O1s, N1s e S2p em função da profundidade da amostra AMG79. ....	63
<b>Figura 31</b> - Razão PSS/PEDOT em função da profundidade da amostra AMG79. ...	63
<b>Figura 32</b> - Percentual atômico dos picos O1s, N1s e S2p em função da profundidade da amostra AMG79. ....	65
<b>Figura 33</b> - Percentual atômico dos picos Si2p, Na1s, Cl2p e In3d em função da profundidade da amostra AMG79. ....	66
<b>Figura 34</b> - Início da estrutura de valência para diferentes profundidades da amostra AMG79. ....	67

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Energias de ligação e percentuais atômicos experimentais obtidos a partir do espectro survey da amostra AMG45. ....	39
<b>Tabela 2</b> - Percentuais atômicos experimentais corrigidos e teóricos para polímero AMG45. ....	39
<b>Tabela 3</b> - Energia de ligação, largura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro C1s da amostra AMG45. ....	40
<b>Tabela 4</b> - Energia de ligação, largura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro O1s da amostra AMG45. ....	40
<b>Tabela 5</b> - Energias de ligação e percentuais atômicos experimentais obtidos a partir do espectro survey da amostra AMG79. ....	52
<b>Tabela 6</b> - Energia de ligação, largura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro C1s da amostra AMG79. ....	53
<b>Tabela 7</b> - Energia de ligação, largura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro O1s da amostra AMG79. ....	53
<b>Tabela 8</b> - Energia de ligação, largura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro N1s da amostra AMG79. ....	53
<b>Tabela 9</b> - Energia de ligação, largura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro S2p da amostra AMG79. ....	53
<b>Tabela 10</b> - Energia de ligação, largura e percentuais atômicos das diferentes contribuições do espectro S2p da amostra AMG79. ....	56

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>UFRJ</b>	Universidade Federal do Rio de Janeiro
<b>XPS</b>	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por raios-X)
<b>UPS</b>	<i>Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por ultravioleta)
<b>REELS</b>	<i>Reflection Energy Electron Loss Spectroscopy</i> (Espectroscopia por Perda de Energia em modo de Reflexão)
<b>HOMO</b>	Highest Occupied Molecular Orbital (Orbital Molecular de mais alta energia)
<b>LED</b>	<i>Light Emitting Diode</i> (Diodo Emissor de Luz)
<b>LUMO</b>	<i>Lowest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular de mais Baixa Energia)
<b>PES</b>	<i>Photoelectron Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Fotoelétrons)
<b>EELS</b>	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i> (Espectroscopia por Perda de Energia de Elétrons)
<b>PI</b>	Potencial de Ionização
<b>AE</b>	Afinidade Eletrônica
<b>PET</b>	<i>Polyethylene terephthalate</i> (Poli(tereftalato de etileno))
<b>ITO</b>	<i>Indium Tin Oxide</i> (Óxido de Índio e Estanho)
<b>PEDOT</b>	<i>Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)</i> (Poli(3,4-etilenodioxitiofeno))
<b>PSS</b>	<i>Polystyrene sulfonate</i> (Poli(estireno sulfonato))
<b>DSA</b>	<i>9,10-Distyrylanthracene</i> (9,10-Diestirilantraceno)

<b>AIE</b>	<i>Aggregation Induced Emission</i> (Emissão Induzida por Agregação)
<b>OLED</b>	<i>Organic Light Emitting Diode</i> (Diodo Emissor de Luz Orgânico)
<b>PCDTBT</b>	<i>poly[N-9"-hepta-decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]</i>
<b>IMFP</b>	<i>Inelastic Mean Free Path</i> (Livre Caminho Médio Inelástico)
<b>UHV</b>	<i>Ultra-High Vacuum</i> (Ultra Alto Vácuo)
<b>FWMH</b>	<i>Full Width at Half Maximum</i> (Largura à Meia Altura)
<b>RMN</b>	Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear
<b>ESCA</b>	<i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i> (Espectroscopia de Elétrons para Análise Química)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	15
1.1	AMOSTRAS	16
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	19
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	20
3.1	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS	20
3.1.1	<b>Efeito fotoelétrico</b>	20
3.1.2	<b>Técnica espectroscópica</b>	21
3.1.3	<b>Sensibilidade a superfície</b>	24
3.1.4	<b>Características espectrais</b>	25
3.1.4.1	Picos de níveis de camada interna	25
3.1.4.1.1	<i>Largura</i>	26
3.1.4.1.2	<i>Deslocamento químico</i>	26
3.1.4.2	Níveis de valência	28
3.1.4.3	Estruturas secundárias relevantes	30
3.1.4.3.1	<i>Background</i>	30
3.1.4.3.2	<i>Satélites shake-up</i>	30
3.1.5	<b>Quantificação em XPS</b>	31
3.2	ESPECTROSCOPIA POR PERDA DE ENERGIA DE ELÉTRONS	31
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	33
4.1	MATERIAIS	33
4.1.1	<b>Espectrômetro</b>	33
4.2	MÉTODOS	35
4.2.1	<b>Aquisição dos dados</b>	35

4.2.1.1	Modo <i>XPS</i> .....	35
4.2.1.2	Modo <i>UPS</i> .....	35
4.2.1.3	Modo <i>REELS</i> .....	35
4.2.1.4	Erosão e análise em profundidade .....	36
4.2.2	<b>Tratamento e interpretação dos dados</b> .....	36
4.2.2.1	Dados de <i>XPS</i> .....	36
4.2.2.2	Dados de <i>UPS</i> .....	37
4.2.2.3	Dados de <i>REELS</i> .....	37
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	38
5.1	AMOSTRA AMG45.....	38
5.1.1	<b>Estrutura eletrônica</b> .....	43
5.1.2	<b>Análise em profundidade</b> .....	47
5.2	AMOSTRA AMG79.....	51
5.2.1	<b>Estrutura eletrônica</b> .....	59
5.2.2	<b>Análise em profundidade</b> .....	62
6	<b>CONCLUSÕES</b> .....	68
7	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	70

## 1 INTRODUÇÃO

Após a descoberta de compostos orgânicos com propriedades ópticas e eletrônicas de semicondutores, houve um grande aumento de interesse no desenvolvimento de materiais orgânicos para aplicação em dispositivos optoeletrônicos, principalmente na elaboração de diodos emissores de luz (*LED*) e células fotovoltaicas (CHEN et al., 2009).

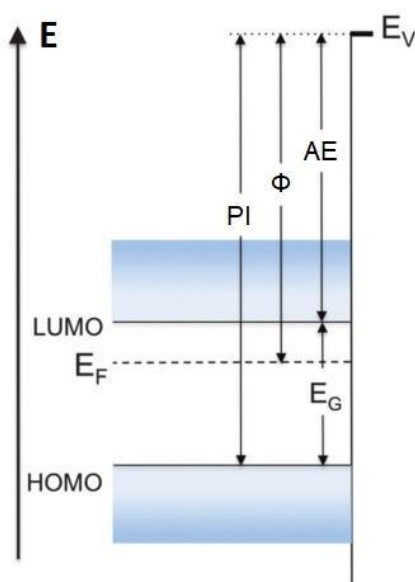
Até este ponto, a tecnologia para tais dispositivos vinha sendo desenvolvida, majoritariamente, sobre o conceito de semicondutores inorgânicos baseados principalmente em Si. As constantes pesquisas focadas nestes materiais, principalmente para aplicação em células solares, têm permitido a redução dos custos de produção destes dispositivos. No entanto, semicondutores orgânicos apresentam-se como alternativas com custo ainda menor do que seus equivalentes inorgânicos, viabilizando de modo mais competitivo o uso da energia solar como fonte renovável (SPANGGAARD; KREBS, 2004)

De modo geral, semicondutores orgânicos nada mais são que compostos orgânicos com estruturas adaptadas com intuito de otimizar certas propriedades, como por exemplo, mobilidade de carga e luminescência. Frequentemente, estes materiais são divididos em três classes, sendo elas: “moléculas pequenas”, polímeros ou materiais biológicos (FORREST, 2004).

Dentre toda a gama de materiais disponíveis, a classe de polímeros conjugados se destaca por suas propriedades mecânicas, propriedades estas que permitem a produção de filmes finos e flexíveis, porém resistentes, para aplicação em revestimento de superfícies não planas. No mais, a produção de materiais poliméricos é muito bem estabelecida industrialmente, o que viabiliza a produção desta classe de semicondutores em larga escala (BRABEC, 2004; BRABEC; SARICIFTCI; HUMMELEN, 2001; GÜNES; NEUGEBAUER; SARICIFTCI, 2007).

Os polímeros conjugados apresentam propriedades semicondutoras devido à deslocalização de elétrons  $\pi$  ligantes ao longo de suas cadeias. Neles, seus orbitais ocupados de mais alta energia (*HOMO*),  $\pi$ , e seus orbitais desocupados de mais baixa energia (*LUMO*),  $\pi^*$ , formam funções de ondas deslocalizadas de valência e condução que possibilitam o transporte de cargas (MITSCHKE; BÄUERLE, 2000).

Para o desenvolvimento de materiais cada vez mais eficientes, torna-se então essencial a caracterização dos mesmos e determinação de suas propriedades eletrônicas. Para tal, as técnicas espectroscópicas de fotoelétrons (*PES*) e por perda de energia de elétrons (*EELS*) são bastantes úteis, pois, não somente permitem a análise da composição química do material de estudo, como também possibilitam estimar parâmetros de sua estrutura eletrônica extremamente relevantes para a área de eletrônica molecular, tais como a função trabalho ( $\Phi$ ), energia do gap ( $E_g$ ), potencial de ionização (PI) e afinidade eletrônica (AE). A figura 1 ilustra esquematicamente como essas se relacionam como estrutura eletrônica do material (ANTOINE, 2015; FAHLMAN et al., 2013).



**Figura 1** - Diagrama de energia para os valores de função trabalho, energia de gap, potencial de ionização e afinidade eletrônica. Onde  $E_F^1$  é o nível de Fermi do material e  $E_v^2$  é o nível de vácuo. Adaptado de (ANTOINE, 2015).

### 1.1 AMOSTRAS

Duas amostras foram estudadas para elaboração deste trabalho: AMG45 e AMG79. Ambas foram fornecidas pelo Prof.<sup>o</sup> PhD Stergios Logothetidis da Universidade Aristóteles de Salonica, Grécia, como parte de uma colaboração com o

<sup>1</sup> Definido como potencial eletroquímico de um elétron em sólidos (REISS, 1985); denota o valor máximo de energia dos estados ocupados em metais quando em 0K (ANTOINE, 2015).

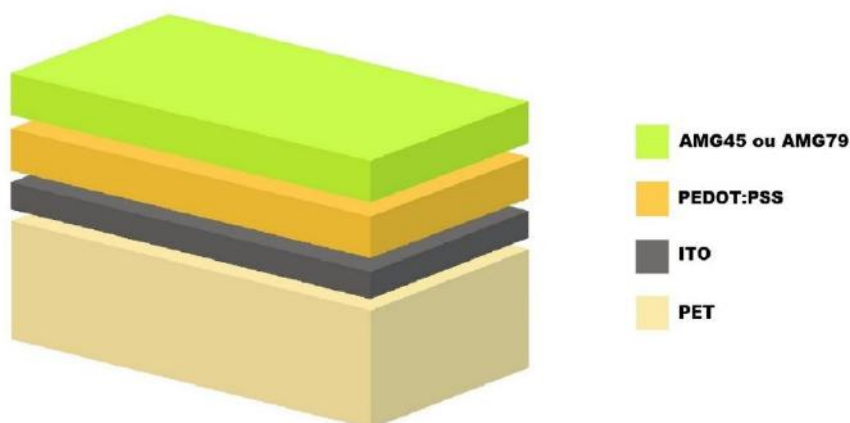
<sup>2</sup> Nível de referência no qual o elétron não sofre mais interações eletrostáticas com a superfície do material quando em vácuo (ANTOINE, 2015).



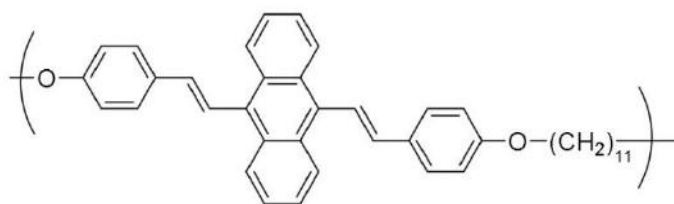
grupo de pesquisa em Química de Superfícies coordenado pela Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Luiza Rocco do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

As amostras são constituídas de poli(tereftalato de etileno) (*PET*) recoberto com óxido de índio e estanho (*ITO*) como substrato, sobre o qual foi depositado um filme fino da mistura polimérica poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (*PEDOT:PSS*). Por fim, está depositado sobre tal mistura o filme do polímero AMG45 ou AMG79. A figura 2 apresenta um esquema das amostras e como suas diferentes camadas estão organizadas.

**Figura 2** - Estrutura das amostras AMG45 e AMG79.

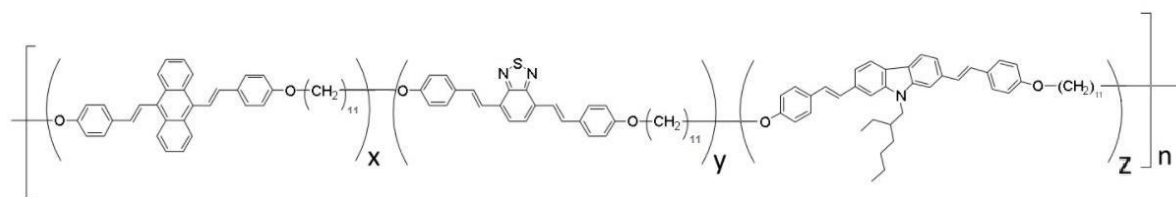


O polímero que compõe a amostra AMG45, cuja a estrutura está representada pela figura 3, tem como monômero um derivado de 9,10-diestirilantraceno (*DSA*). Tal classe de compostos possui a característica singular de apresentar fluorescência significativa quando em forma cristalina, referida como emissão induzida por agregação (*AIE*). Essa propriedade os configuram como potenciais componentes ativos para aplicação em dispositivos optoeletrônicos, principalmente diodos *emissores de luz orgânicos (OLED)* (HONG; LAM; TANG, 2009; JIATING et al., 2009; WU et al., 2015), mas também em outras campos de estudo como na produção de imagens de sistemas biológicos a partir de fluorescência (YAN et al., 2016).



**Figura 3** - Fórmula estrutural do polímero AMG45.

Já para a amostra AMG79, o filme polimérico trata-se, na verdade, de um copolímero contendo três unidades distintas: o monômero do polímero AMG45, um derivado de benzotiadiazol e um derivado de carbazol. Estas unidades apresentam-se em diferentes proporções, sendo a última unidade responsável pela maior parte do copolímero, Z=98,5%. Enquanto as outras unidades compõem 1,0% (X) e 0,5% (Z), respectivamente. A figura 4 apresenta a estrutura da amostra AMG79.



**Figura 4** - Fórmula estrutural do copolímero AMG79.

Copolímeros contendo unidades derivadas de benzotiadiazol e carbazóis têm sido investigados extensivamente na literatura como alternativas de materiais semicondutores com aplicação em dispositivos optoeletrônicos. Na maioria dos casos, os estudos estão direcionados a derivados de *poly[N-9''- hepta-decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'- benzothiadiazole)] (PCDTBT)*, que tem levantado o interesse dos pesquisadores por apresentar boa estabilidade, principalmente térmica, um fator limitante no desenvolvimento de células fotovoltaicas a base de polímeros semicondutores (CHO et al., 2010; GRAHAM, 2015; HINTZ et al., 2010; SEO et al., 2011; WANG et al., 2012).

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho apresenta como objetivo principal identificar e avaliar algumas das características superficiais de dois filmes poliméricos semicondutores, das amostras AMG45 e AMG79, com possíveis aplicações no campo de dispositivos optoeletrônicos. Para tal fim, foram utilizadas três técnicas analíticas espectroscópicas sensíveis a superfície, sendo elas: espectroscopia de fotoelétrons na região de raios-X, espectroscopia de fotoelétrons na região de ultravioleta e espectroscopia por perda de energia de elétrons em modo de reflexão.

A partir de tais técnicas, espera-se obter as seguintes informações para ambos os filmes:

- Elementos químicos constituintes e suas quantidades relativas;
- Estados químicos para os elementos químicos de maior interesse;
- Noções sobre a estrutura e estequiometria;
- Presença de contaminantes;
- Estimativa da energia do orbital de mais alta energia (*HOMO*);
- Estimativa da função trabalho;
- Estimativa de energia do *gap*.

Como objetivo adicional, pretende-se realizar uma análise em profundidade das amostras. Para tal, diferentes níveis de profundidade foram estudados apenas por espectroscopia de fotoelétrons na região de raios-X. Esta análise visa avaliar como as cinco primeiras informações listadas acima variam em função da profundidade nas amostras.

### 3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 3.1 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS

A espectroscopia de fotoelétrons é uma ferramenta de análise superficial bastante relevante nos mais diversos ramos da Química, Física e áreas correlatas. Esta possui como princípio básico o fenômeno físico de fotoemissão, observado pela primeira vez por Hertz em 1887, enquanto estudava as propriedades das ondas eletromagnéticas.

##### 3.1.1 Efeito fotoelétrico

Os estudos de Lenard e colaboradores sobre a fotoemissão constataram que a irradiação de uma superfície metálica por ondas eletromagnéticas de alta frequência ocasionava a ejeção de partículas carregadas, posteriormente identificadas como elétrons. Este fenômeno foi então denominado Efeito Fotoelétrico, porém, as observações não eram condizentes com o eletromagnetismo clássico. Sua explicação foi somente proposta por Einstein em 1905, tendo como base para tal a expansão do conceito de quantização da radiação do corpo negro desenvolvida por Planck (BRANSDEN; JOACHAIN, 1983).

De acordo com Einstein, a radiação eletromagnética pode ser interpretada como fluxo de partículas, denominadas fótons, com velocidade igual a velocidade da luz ( $c$ ). A energia de tais partículas, assim como na teoria de Planck, é descrita pelo valor de frequência da energia radiante:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Onde  $h$  é a constante de Planck;  $\nu$  é a frequência da radiação; e  $\lambda$  é comprimento de onda da radiação.

Logo, no processo de fotoemissão, toda a energia do fóton pode ser absorvida por um único átomo, presente na superfície irradiada do material, de modo a promover a ejeção de um elétron. Este fenômeno, no entanto, só ocorrerá a partir de um valor mínimo de energia necessário para que o elétron vença as interações com a superfície

do material. Tal valor é dependente da natureza do material e é comumente denominando como função trabalho ( $\Phi$ ) (BRANSDEN; JOACHAIN, 1983).

Qualquer excesso de energia absorvida é convertido em energia cinética do elétron ejetado. Conseqüentemente, a energia cinética máxima que o fotoelétron pode adquirir está de acordo com a relação de conservação de energia a seguir, conhecida como Equação de Einstein:

$$\frac{1}{2}mv_{\max}^2 = h\nu - \phi \quad (2)$$

Onde  $m$  e  $v_{\max}$  são, respectivamente, a massa e velocidade máxima do fotoelétron. O termo a esquerda desta equação pode ser denotado como  $E_c$ .

### 3.1.2 Técnica espectroscópica

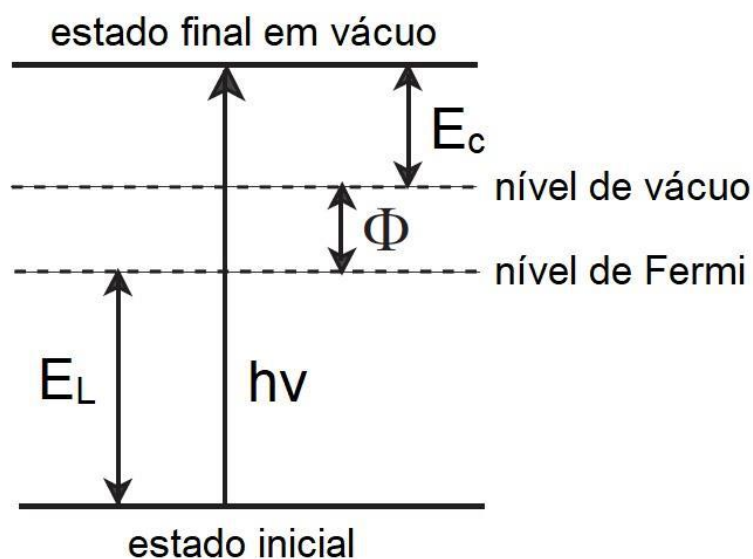
Apesar de Einstein ter desenvolvido a teoria do Efeito Fotoelétrico em 1905, sua aplicação em uma técnica espectroscópica somente foi possível durante os anos 1960 quando Siegbahn e colaboradores foram capazes de analisar fotoelétrons de camada interna com resolução suficiente para identificação de espécies químicas. O principal motivo para tal demora no desenvolvimento da técnica foi a incapacidade de se manter condições de vácuo necessárias para as análises de superfícies (VAN DER HEIDE, 2011).

Nesta técnica, mede-se a energia do nível de um elétron em relação ao nível de vácuo a partir de sua fotoemissão. Estes elétrons são geralmente divididos em duas classes: valência e camada interna. A valência é composta pelos níveis de mais alta energia e mais externos do sistema estudado, enquanto que os níveis de energia mais baixa próximos ao núcleo compõe a camada interna do sistema (HOLLAS, 2004).

Devido a grande diferença de energia entre os níveis de valência e camada interna, fontes de radiação com diferentes frequências são necessárias para remoção de elétrons em cada caso. Elétrons de valência, por exemplo, podem ser removidos por radiação ultravioleta distante, enquanto que para elétrons de camada interna são necessárias fontes mais energéticas como raios-X moles. Logo, é comum a espectroscopia de fotoelétrons ser dividida em dois ramos: na região de ultravioleta

(UPS) e na região de raios-X (XPS). Apesar de utilizar como base o mesmo fenômeno físico, esta divisão da espectroscopia de fotoelétrons torna-se útil por questões experimentais (HOLLAS, 2004).

A remoção de um elétron de um determinado nível eletrônico implica na absorção de quantidade de energia igual ou superior a diferença de energia entre este nível e o nível de vácuo. Para o caso de um sistema sólido, como demonstrado pela figura 5, este valor em energia pode ser representado pela soma de dois fatores quando considera-se o nível de Fermi ( $E_F$ ) do material: a diferença entre os níveis de Fermi e de vácuo, denominada função trabalho ( $\Phi$ ), já discutida anteriormente; e a diferença entre o nível eletrônico e o nível de Fermi, relativo as forças de interação entre o elétron no nível eletrônico avaliado e o núcleo. Este último fator, denominado energia de ligação ( $E_L$ ), é específico de cada espécie química, o que o torna extremamente útil para análise química do material estudado.



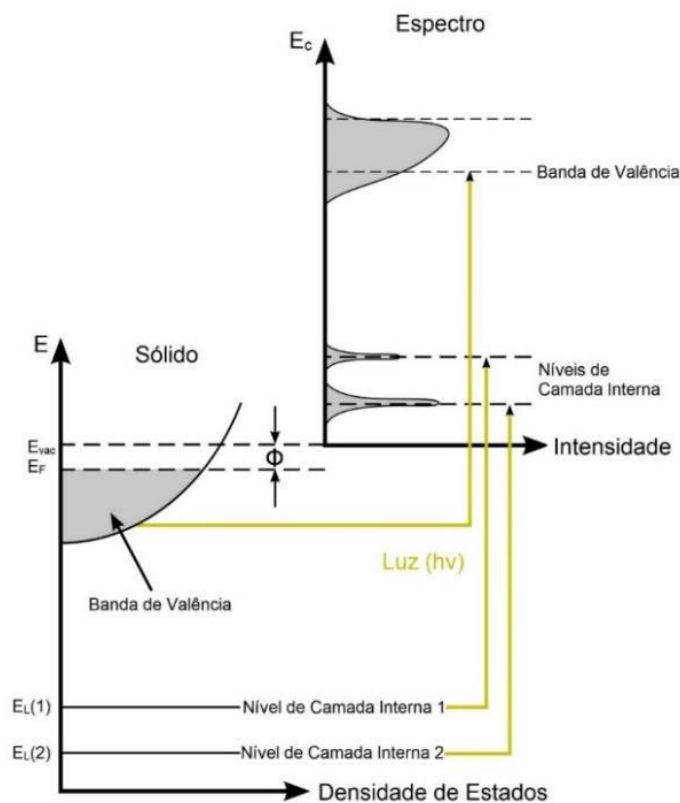
**Figura 5** - Esquema de energia dos parâmetros relevantes na espectroscopia de fotoelétrons. Adaptado de (PASZKIEWICZ; ALLEGRETTI, [s.d.]).

Então, para qualquer nível eletrônico abaixo do nível de Fermi, a equação 2 pode ser reescrita de modo a incluir a energia de ligação:

$$E_c = hv - \phi - E_L \quad (3)$$

Durante os experimentos, as medidas experimentais realizadas pelo espectrômetro são para valores de energia cinética dos fotoelétrons resultantes. Contudo, essa grandeza é dependente da energia da fonte de radiação utilizada, o que a desconfigura como uma propriedade intrínseca do material. Portanto, a apresentação dos resultados torna-se mais relevante quando feita em termos de energia de ligação, uma vez que esta traz informações sobre a natureza do átomo e o nível eletrônico de sua origem. Conhecendo-se, ou medindo-se, os demais termos da equação 3, a energia de ligação pode ser facilmente obtida (WATTS; WOLSTENHOLME, 2003).

A figura 6 apresenta de forma esquemática como o espectro na espectroscopia de fotoelétrons é estruturado com base os parâmetros abordados. Os dados são apresentados por intensidade do sinal (geralmente expressa em contagens ou contagens/s) em função da energia do fotoelétron ( $E_c$  ou, mais frequentemente,  $E_L$ ).

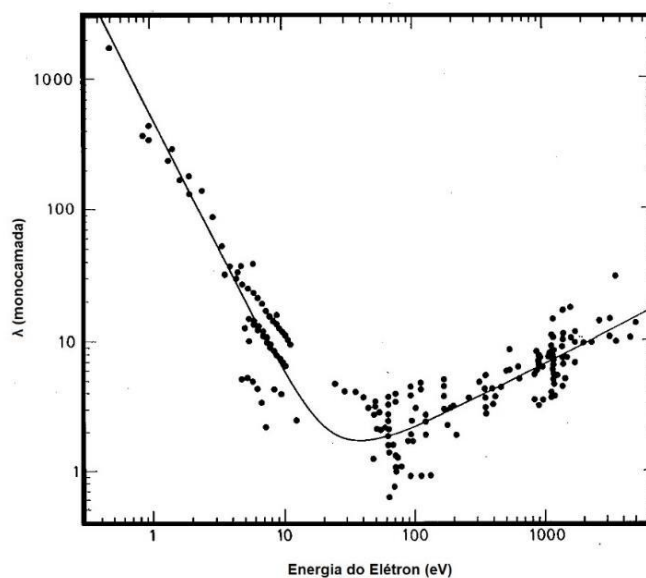


**Figura 6** - Esquema relacionando os parâmetros de energia com a estrutura dos espectros obtidos na espectroscopia de fotoelétrons. Adaptado de (SCHRUPP, 2006).

### 3.1.3 Sensibilidade a superfície

Técnicas espectroscópicas que dependem da detecção de elétrons tendem a ser sensíveis a superfície, diferentemente de técnicas que se baseiam na detecção de fótons, por exemplo. O motivo para tal diferença é devido à alta probabilidade de interação de elétrons com a matéria quando comparada a probabilidade de interação fóton-matéria, por exemplo (VAN DER HEIDE, 2011). Ao interagir com a matéria, fotoelétrons podem ser defletidos elástica ou inelasticamente, desviando sua trajetória em direção ao detector e/ou perdendo energia no processo. Em todos os casos, a informação relevante a espectroscopia é perdida, uma vez que o elétron pode nem vir a ser detectado ou, caso seja, será detectado com um valor de energia diferente do qual caracteriza seu átomo de origem.

O valor médio de distância que um elétron consegue percorrer em um sólido sem que interaja com a matéria é dependente de sua energia cinética inicial. Este valor, denominado distância de atenuação ( $\lambda$ ), está diretamente relacionado com o livre caminho médio inelástico do fotoelétron (*IMFP*) (WATTS; WOLSTENHOLME, 2003). Apesar de a distância de atenuação ser dependente do material, a maioria desses apresentam uma relação similar entre  $E_c$  e  $\lambda$ , como demonstrado pelo gráfico frequentemente denominado “curva universal”, apresentado na figura 7.



**Figura 7** - Curva universal dos valores de distância de atenuação em função da energia do fotoelétron. Adaptado de (BRIGGS; SEAH, 1990).



A equação de Lambert-Beer, equação 4, descreve a intensidade do sinal detectado ( $I$ ) em função da profundidade ( $d$ ) e o ângulo ( $\theta$ ) no qual o fotoelétron é ejetado em relação a normal da superfície. Para emissão com  $\theta=0^\circ$  (trajetória perpendicular à superfície), calcula-se que 95% da intensidade do sinal provém de elétrons de até  $3\lambda$  de profundidade (WATTS; WOLSTENHOLME, 2003). De acordo com a curva universal (figura 6), para vários metais, este valor varia entre 1 e 10 monocamadas para  $E_c$  entre 10 e 1000 eV aproximadamente, constatando assim a sensibilidade a superfície deste tipo de técnica.

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos \theta}\right) \quad (4)$$

Onde  $I_0$  é a intensidade para situação de um substrato uniforme com espessura infinita.

A sensibilidade a superfície das técnicas baseadas no fenômeno de fotoemissão impõe que os experimentos sejam conduzidos em valores de pressão entre  $10^{-8}$  e  $10^{-10}$  mbar<sup>1</sup>, visto que somente para tais níveis de vácuo o tempo de formação de uma monocamada pela adsorção de gases à superfície analisada é superior ao tempo dos experimentos (WATTS; WOLSTENHOLME, 2003). Caso o experimento não seja operado em tais condições, os espectros obtidos apresentariam grandes contribuições de contaminantes adsorvidos na superfície da amostra.

### 3.1.4 Características espectrais

#### 3.1.4.1 Picos de níveis de camada interna

Os picos dos níveis de camada interna são as principais estruturas de um espectro de fotoemissão: estes representam parte da estrutura eletrônica (aquelas que sofrem influência de fótons na região de raios-X) dos elementos químicos que compõe a amostra analisada.

Dependendo de qual nível é originado, os picos dos níveis de camada interna podem se apresentar como singletos ou dubletos. Neste último caso, o

---

<sup>1</sup> Faixa comumente denominada de ultra-alto vácuo (UHV) (WATTS; WOLSTENHOLME, 2003).

desdobramento ocorre devido ao acoplamento spin-orbita. Ou seja, para níveis no qual o número quântico azimutal ( $l$ ) é maior que zero, dois estados eletrônicos são possíveis e os mesmos são caracterizados pelo número quântico de momento angular total,  $j$ , definido pela equação a seguir (BRIGGS; SEAH, 1990):

$$j = l + s \quad (5)$$

Onde  $s$  é o número quântico de spin.

A diferença em energia entre os dois estados de um dubleto é proporcional à constante de acoplamento spin-órbita. Suas intensidades relativas, no entanto, são proporcionais a degenerescência, equação 6, de cada um dos estados (BRIGGS; SEAH, 1990).

$$2j + 1 \quad (6)$$

#### 3.1.4.1.1 *Largura*

A largura dos picos de camada interna, definida como largura à meia-altura (*FWMH*), é dada pela convolução de diferentes contribuições como apresentado pela equação a seguir (BRIGGS; SEAH, 1990):

$$\Delta E = (\Delta E_n^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_a^2)^{1/2} \quad (7)$$

Onde  $\Delta E$  é a largura à meia-altura do pico de camada interna;  $\Delta E_n$  é a largura inerente do nível de camada interna;  $\Delta E_p$  é largura da fonte de fótons; e  $\Delta E_a$  é a largura do analisador.  $\Delta E_n$ , entretanto, nada mais é que a expressão direta da incerteza do tempo de vida do íon resultante do processo de fotoemissão, a qual pode ser estimada a partir do Princípio da Incerteza (BRIGGS; SEAH, 1990).

#### 3.1.4.1.2 *Deslocamento químico*

Átomos não-equivalentes de um mesmo elemento geram picos nos espectros de fotoemissão com valores de energia de ligação consideravelmente diferentes.

Estas diferenças, denominadas deslocamentos químico em analogia à espectroscopia de ressonância magnética (RMN), conferem a possibilidade de caracterização da estrutura química da amostra, visto que a não-equivalência para átomos de um mesmo elemento provém de diferenças entre: estados de oxidação, ambientes químicos, sítios na estrutura cristalina, entre outros motivos (BRIGGS; SEAH, 1990). Tendo como referência essa possibilidade de caracterização em termos químicos, a técnica de XPS é frequentemente referida como espectroscopia de elétrons para análise química (ESCA).

Na Química, a energia de ligação é frequentemente associada a variação de cargas elétricas sobre o átomo avaliado, para qual os elétrons de valência são um dos fatores determinantes. Na prática, conforme aumenta-se a densidade de carga positiva sobre o átomo, valores mais altos de energia de ligação são observados, enquanto que o aumento da densidade de carga negativa gera o efeito inverso. Estas observações estão de acordo com efeitos de blindagem nuclear, uma vez que a deslocalização da densidade eletrônica – ocasionada pela formação de ligações ou interações, por exemplo – exerce influência sobre a carga nuclear efetiva e, conseqüentemente, sobre a intensidade das forças de atração do núcleo sobre elétrons em cada nível (HÜFNER, 1996).

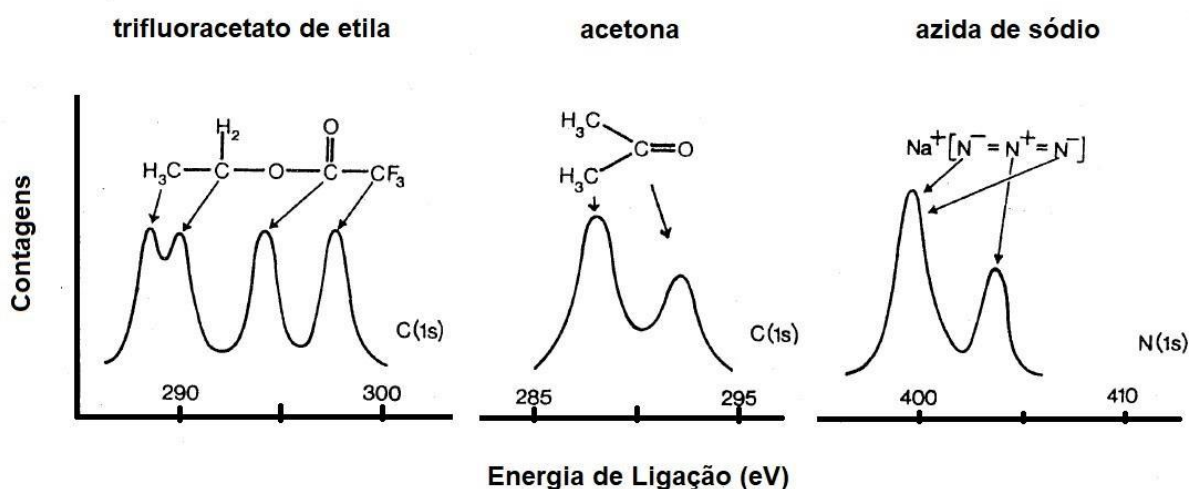
Com base nas interações eletrostáticas, o princípio físico do efeito de deslocamento químico pode ser modulado por um simples modelo de potencial de carga demonstrado por:

$$E_i = E_i^0 + kq_i + \sum_{i \neq j} \frac{q_i}{r_{ij}} \quad (8)$$

Onde  $E_i$  é a energia de ligação de um determinado nível de camada interna do um átomo  $i$ ;  $E_i^0$  é uma referência em energia, podendo ser a energia de ligação para o átomo neutro;  $q_i$  é a carga sobre átomo  $i$ ; enquanto que o último termo, trata-se do somatório do potencial no átomo  $i$  devido a cargas pontuais nos átomos  $j$  ao seu redor. Um quarto termo pode ainda ser adicionado à equação 8 com objetivo de contabilizar a energia proveniente da resposta do sistema à vacância ocasionada pelo processo de fotoemissão. A energia para tal processo é denominada energia de relaxação.

Este modelo considera os átomos como cascas esféricas, na qual a superfície possui uma carga  $q_i$ . De acordo com o eletromagnetismo clássico, para tal sistema, o potencial no interior da esfera é constante e igual a  $q_i/r_v$ , onde  $r_v$  é o raio médio da valência. Logo, quaisquer alterações na densidade de carga na superfície desta esfera (valência), o potencial no interior da esfera irá variar proporcionalmente, alterando então os valores de  $E_L$ . Vale mencionar que o modelo abordado leva em consideração uma série de aproximações, podendo não ser apropriado em determinados casos (BRIGGS; SEAH, 1990).

A figura 8 apresenta exemplos de deslocamento químicos para dois diferentes níveis de camada interna em três compostos.



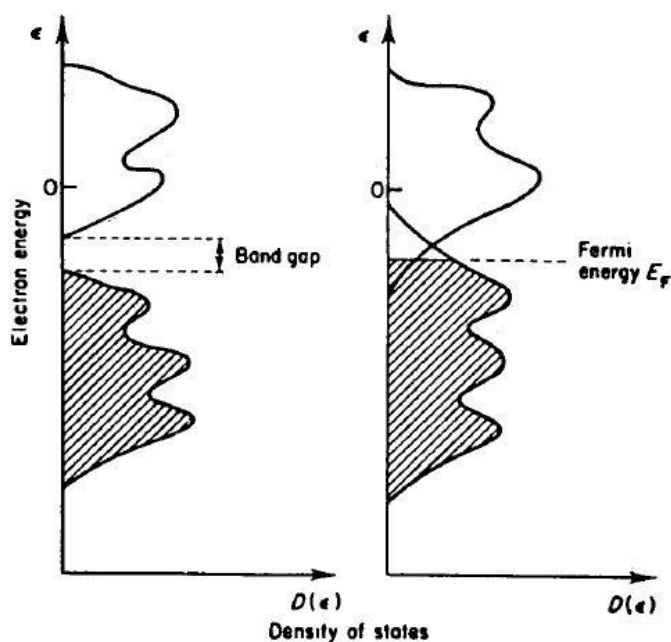
**Figura 8** - Exemplos de deslocamento químico para C1s e N1s. Adaptado de (HÜFNER, 1996).

### 3.1.4.2 Níveis de valência

A valência de um material é composta por elétrons com baixa energia de ligação (até ~20 eV) e estes, frequentemente, estão envolvidos em ligações químicas. Os níveis que compõe a valência de um material costumam ser bem próximos em energia, o que configura uma estrutura de bandas ao espectro para esta região. A figura 9 apresenta como a densidade de estados da estrutura de valência de dois diferentes tipos de materiais, condutores e isolantes, é representada em um espectro de fotoemissão (BRIGGS; SEAH, 1990). Existe ainda um terceiro tipo de material, os semicondutores, que nada mais são que uma situação intermediária entre os dois

exemplos ilustrados, ou seja, há um *gap* de energia entre as bandas, porém não tão extenso quanto nos materiais considerados isolantes.

Tendo em vista que o nível de Fermi é a referência para as medidas de energia de ligação, de acordo com a figura 9, um material condutor apresenta o início de sua estrutura de valência no zero, ou bem próximo a ele, da escala de energia; enquanto que para materiais isolantes e semicondutores, a estrutura de valência começa em maiores valores de energia de ligação.



**Figura 9** - Estrutura da valência de materiais isolantes (esquerda) e materiais condutores (direita). Adaptado de (BRIGGS; SEAH, 1990).

A estrutura de valência de uma amostra pode ser estudada tanto por *XPS* quanto por *UPS*. No entanto, em *UPS*, os fotoelétrons resultantes da valência possuem baixa  $E_c$  e podem interagir com a estrutura dos estados desocupados. Como consequência, as intensidades apresentadas nos espectros representam uma convolução da densidade dos estados ocupados e desocupados. Devido à alta  $E_c$  dos fotoelétrons em *XPS*, a estrutura de valência descrita nesta técnica é mais próxima da realidade da densidade dos estados ocupados (BRIGGS; SEAH, 1990). Cada uma das técnicas apresenta vantagens e desvantagens na obtenção de informações do espectro referente a valência do material estudado. De um modo geral, ambas podem ser utilizadas para estudar os níveis de valência e estimar suas energias,

principalmente os estados de mais alta energia. O UPS, no entanto, pode ainda ser usado na estimativa da função trabalho (FAHLMAN et al., 2013; ISHII; SEKI, 1997).

Logo, é possível adquirir informações a partir do espectro de valência extremamente relevantes para elucidar a estrutura eletrônica de um material. Essas informações possuem aplicações fundamentais no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos, por exemplo. Para o caso de polímeros, a estrutura de valência ainda pode revelar informações estruturais dificilmente obtidas pelos níveis de camada interna (BRIGGS; SEAH, 1990).

### 3.1.4.3 Estruturas secundárias relevantes

#### 3.1.4.3.1 *Background*

Como mencionado na seção 3.1.3, a alta probabilidade de interação de fotoelétrons com a matéria possibilita a ocorrência de espalhamentos inelásticos. Elétrons decorrentes deste fenômeno são a principal fonte de sinal que compõe o *background* do espectro de fotoemissão (VAN DER HEIDE, 2011).

Para quantificação de picos de interesse, diversos procedimentos de subtração de *background* foram desenvolvidos, sendo os três mais frequentemente aplicados: Linear, Shirley e Tougaard (VAN DER HEIDE, 2011).

#### 3.1.4.3.2 *Satélites shake-up*

Como consequência do processo de fotoemissão, os elétrons de valência passam a sentir uma maior carga nuclear efetiva devido à perda do elétron de camada interna que antes contribuía na blindagem da carga nuclear. Em resposta a esta perturbação no sistema, os elétrons de valência passam por uma reorganização, geralmente descrita como relaxação, na qual pode ocorrer a excitação dos mesmos para níveis desocupados de mais alta energia. Esta transição, denominada *shake-up*, se apresenta no espectro de fotoemissão como picos de baixas intensidades com maiores valores de  $E_L$  do que o pico principal do elemento (BRIGGS; SEAH, 1990).

Em sistemas orgânicos conjugados, principalmente contendo funções aromáticas, satélites *shake-up* podem apresentar intensidades de até 10% da

intensidade do pico principal. Para o caso de sistemas aromáticos, esses satélites são decorrência de transições  $\pi-\pi^*$  envolvendo orbitais ocupados de mais alta energia e o orbital desocupado de mais baixa energia (BRIGGS; SEAH, 1990).

### 3.1.5 Quantificação em XPS

Usualmente a quantificação em espectros XPS baseia-se em fatores de sensibilidade (F) medidos experimentalmente, nos quais estão inclusos os parâmetros: secção de choque ( $\sigma$ )<sup>1</sup> para ocorrência da fotoemissão, fatores instrumentais (K), distância de atenuação do fotoelétron ( $\lambda$ ), além de outras características adicionais dos espectros de fotoemissão (WATTS; WOLSTENHOLME, 2003).

Para emissão em fluxo constante de raios-X, a porcentagem atômica de determinado elemento pode ser calculada a partir da intensidade do pico referente ao mesmo dividido pelo seu fator de sensibilidade, expressando-se tal valor como porcentagem da soma de todas as intensidades normalizadas sendo quantificadas, como descrito pela equação a seguir (WATTS; WOLSTENHOLME, 2003):

$$\% \text{ atômico [A]} = \left[ \frac{(I_A/F_A)}{\sum(I_i/F_i)} \right] \times 100 \quad (9)$$

Tal abordagem de quantificação leva em consideração a suposição de que espécies químicas estão homogeneamente distribuídas pelo volume analisado durante o experimento, situação que muitas vezes não condiz com a realidade da amostra (WATTS; WOLSTENHOLME, 2003).

## 3.2 ESPECTROSCOPIA POR PERDA DE ENERGIA DE ELÉTRONS

A espectroscopia por perda de energia de elétrons baseia-se em medidas de energia cinética de elétrons após interação com a superfície da amostra sobre a qual foram incididos. Essas interações acarretam em perdas específicas de sua energia

---

<sup>1</sup> O valor da secção de choque depende do elemento analisado e a energia sendo considerada (WATTS; WOLSTENHOLME, 2003).

cinética, as quais contém informações sobre a estrutura química e eletrônica da amostra analisada. Logo, esta técnica apresenta extensas aplicações no estudo de propriedades física e químicas da superfície de sólidos. (EGERTON, 2009; MORENO; JORISSEN; REHR, 2007).

Ao passarem por uma amostra sólida, elétrons costumam ser espalhados devido a interações com átomos que a compõe. As diferentes interações, ou colisões, envolvem forças eletrostáticas já que todas as partículas envolvidas possuem carga. Tais colisões podem ser classificadas como elásticas ou inelásticas de acordo com a resposta do elétron incidente ao campo do núcleo ou dos elétrons ao redor desse (EGERTON, 2009).

Em virtude da grande diferença entre a massa de repouso do elétron incidente e a massa do núcleo, a transferência de energia durante a interação entre essas duas partículas é tão pequena que não pode ser medida, gerando então espalhamentos elásticos. Esta interação é refletida no espectro como um pico de mesma energia cinética dos elétrons incidentes, denominado pico elástico. A largura deste pico costuma variar entre 0,2 e 2 eV e representa, basicamente, a distribuição de energia da fonte de elétrons (EGERTON, 2009).

Quando os elétrons incidentes sofrem interações eletrostáticas com elétrons presentes nas bandas de condução e valência do átomo que compõe a amostra, transferências de energia com dimensões apreciáveis ocorrem devido aos valores semelhantes de massa das partículas envolvidas. Os valores de tais perdas de energia variam de alguns eV até centenas de eV (EGERTON, 2009).

Esta técnica espectroscópica pode ser operada em dois modos, transmissão e reflexão. Em modo de transmissão, mede-se a energia cinética dos elétrons que atravessam o volume da amostra estudada; para tal, a espessura da mesma deve ser inferior a 1  $\mu\text{m}$  e os elétrons incidentes precisam ter alta energia cinética, geralmente de 100 a 400 keV (EGERTON, 2009; MORENO; JORISSEN; REHR, 2007). Enquanto que em modo de reflexão, mede-se a energia cinética dos elétrons que são refletidos pela superfície analisada. Neste modo, elétrons com energia cinética de apenas algumas centenas de eV são suficientes para que os experimentos sejam conduzidos (EGERTON, 2009).



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

#### 4.1.1 Espectrômetro

Para todas as análises realizadas no desenvolvimento deste trabalho, utilizou-se o espectrômetro *Thermo Scientific*<sup>TM</sup> ESCALAB<sup>TM</sup> 250Xi. O *design* deste instrumento permite o uso de várias técnicas analíticas sem que haja algum tipo de comprometimento para cada técnica. A figura 10 apresenta uma imagem deste instrumento, na qual algumas de suas partes são indicadas (SCIENTIFIC, [s.d.]).

Para o uso das técnicas espectroscópicas de fotoelétrons, o instrumento apresenta duas diferentes fontes de fótons, sendo a primeira delas um tubo de raios-X de Al K $\alpha$  monocromatizada com energia de radiação de 1486,6 eV destinado à espectroscopia na região de raios-X; enquanto a segunda, para espectroscopia na região de ultravioleta, trata-se de uma lâmpada de descarga de He com energia de radiação de 21,2 eV ou 40,8 eV (SCIENTIFIC, [s.d.]).

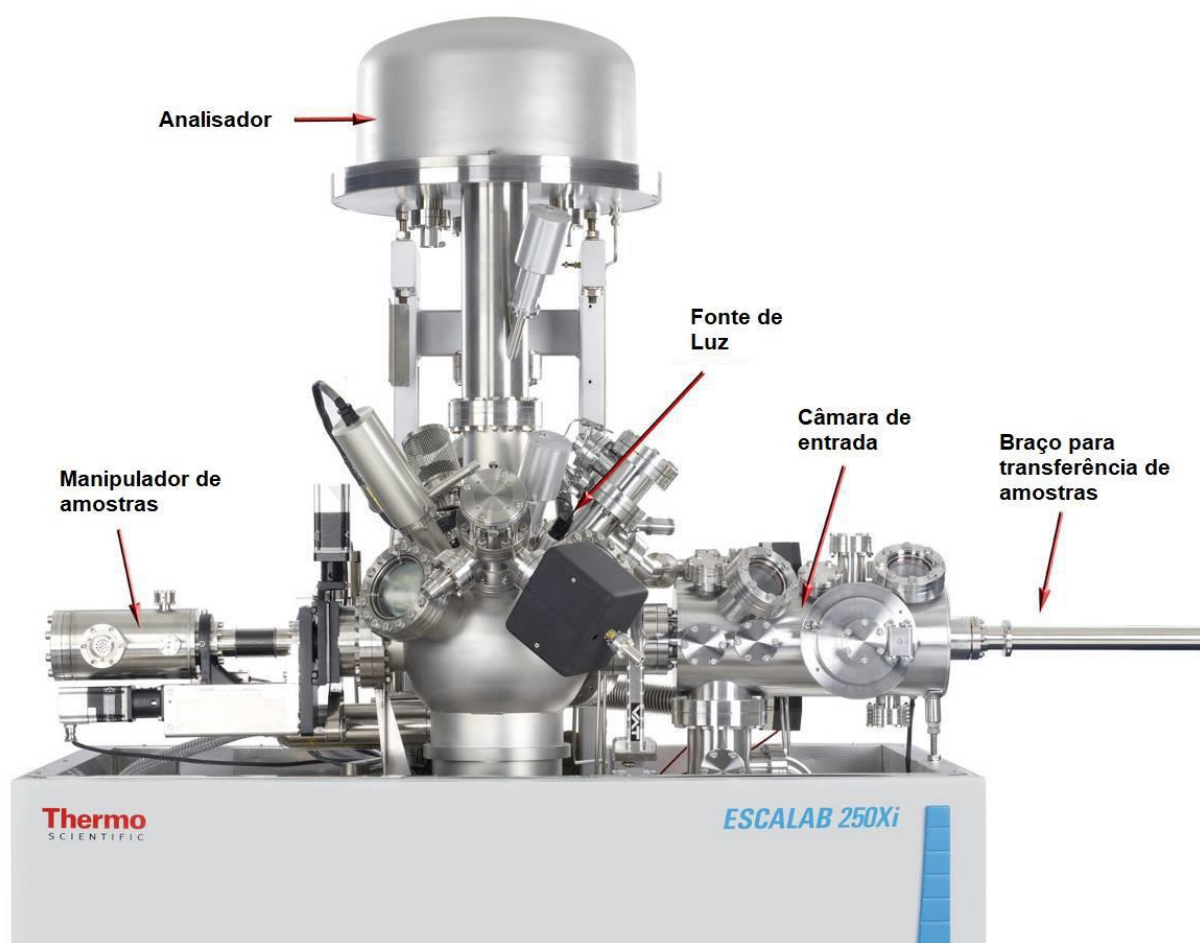
Encontra-se também presente no instrumento um canhão de elétrons com possibilidade de operação entre valores menores que 1 eV e 1000 eV. Quando utilizado para compensação de carga em XPS, esta fonte de elétrons opera em baixa voltagem (> 1 eV). Em altas energias, no entanto, este canhão pode ser utilizado como fonte de elétrons para REELS. O aparelho também conta com um canhão de íons de argônio de alta performance (com fonte de energia de 0,1 a 4 kV) utilizado para remoção controlada de camadas superficiais da amostra para estudos em profundidade (SCIENTIFIC, [s.d.]).

A análise e detecção do fluxo de elétrons resultante em cada técnica é realizada a partir de um analisador de elétrons hemisférico de focagem dupla de 180° acoplado a um sistema de detecção composto por um conjunto de 6 *channeltrons*, no qual cada um detecta elétrons em uma faixa específica de energia (SCIENTIFIC, [s.d.]).

Assim como já mencionado anteriormente, técnicas sensíveis à superfície devem ser conduzidas em UHV, para tal, este espectrômetro apresenta um sistema de vácuo capaz de manter pressões na ordem de 10<sup>-9</sup> mbar ou menor em sua câmara

de análise. Tais valores de pressão são alcançados a partir da associação de bombas de vácuo mecânicas, turbomoleculares e de sublimação (SCIENTIFIC, [s.d.]).

A operação do instrumento é completamente controlada via computador a partir do *software Advantage*. Além de todo controle operacional e realização dos experimentos, este programa também permite a visualização e tratamento dos dados obtidos a partir de um variado conjunto de ferramentas (SCIENTIFIC, [s.d.]). A versão utilizada para o desenvolvimento deste trabalho foi a *Advantage 5.87*.



**Figura 10** - Espectrômetro com algumas de suas partes indicadas. Adaptado de (SCIENTIFIC, [s.d.]).

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Aquisição dos dados

Em todos os experimentos realizados, o espectrômetro foi operado em modo “energia de analisador constante” (CAE) e com seu valor de função trabalho definido em  $\Phi_{\text{esp}} = 4,70$  eV.

#### 4.2.1.1 Modo XPS

Os diferentes espectros da análise por XPS foram obtidos a partir de um *spot* com diâmetro de 650  $\mu\text{m}$  sobre o mesmo ponto da superfície da amostra estudada. Para os espectros de varredura completa, denominados *survey*, o analisador de elétrons operou com energia de passagem de 100 eV, enquanto que para os espectros de alta resolução das faixas de energia de maior interesse identificadas no *survey* e para a região de valência, a energia de passagem foi definida em 25 e 40 eV, respectivamente.

#### 4.2.1.2 Modo UPS

Nas análises por UPS, utilizou-se para obtenção dos espectros *spot* com diâmetro de 1 mm e energia de radiação de 21,2 eV, correspondente a linha de emissão He I. A energia de passagem do analisador de elétrons foi definida em 5 eV para amostra AMG45 e 2 eV para a mostra AMG79. Durante a realização destes experimentos, foi necessário aplicar ao sistema uma voltagem de polarização (BIAS) de -5 V para obtenção da função trabalho.

#### 4.2.1.3 Modo REELS

Os experimentos de perda de energia de elétrons em modo de reflexão foram conduzidos com *spot* de 1 mm de diâmetro e energia do canhão de elétrons definida em 1000 eV. Já o analisador de elétrons foi operado com energia de passagem de 10 eV.

#### 4.2.1.4 Erosão e análise em profundidade

Para o desenvolvimento do estudo em profundidade foram realizados 2 ciclos de 4 erosões sucessivas em pontos específicos de cada amostra. As erosões foram conduzidas a uma taxa de 1,0744 nm/s com tempo de erosão de 5 s para amostra AMG45 e 3 s para AMG79.

Iniciando-se pela superfície original, cada nova superfície exposta era analisada por XPS seguindo os padrões descritos na seção 4.2.1.1, totalizando 5 conjuntos de espectros para cada ciclo realizado.

### 4.2.2 Tratamento e interpretação dos dados

#### 4.2.2.1 Dados de XPS

Primeiramente, os valores de energia de ligação para todos os espectros obtidos por XPS foram corrigidos tendo como referência a energia de ligação do nível 1s do carbono.

A análise elementar de cada amostra foi realizada a partir de seus espectros *survey*. A identificação dos picos de níveis de camada interna teve como base o próprio banco de dados do *software Advantage*.

Os ajustes e deconvoluções dos espectros de alta resolução foram realizados com base nas instruções apontadas em (CARNEY, [s.d.]), utilizando-se o algoritmo Powell, para qual: o número máximo de interações foi definido como 1000; o parâmetro de convergência, como 0,0001; e a operação de mistura de funções escolhida foi o produto. Para a subtração de *background*, utilizou-se o procedimento *Smart*, o qual é baseado no procedimento *Shirley*, porém apresenta a limitação adicional que o *background* não pode apresentar intensidade superior aos dados obtidos para região analisada (CARNEY, [s.d.]).

Os valores em energia dos estados ocupados de mais alta energia para cada amostra foram estimados a partir dos respectivos espectros de valência, utilizando-se para tal o ponto de intersecção entre o início das estruturas da valência do material, obtida por ajuste linear, com o nível do background (LIAO et al., 2000; LIU et al., 2002).

#### 4.2.2.2 Dados de *UPS*

Para as amostras estudadas, a estimativa do valor de função trabalho foi realizada a partir da subtração do comprimento ( $d$ ) do espectro obtido – tendo como base o nível de Fermi, deslocado previamente para coincidir com o zero da escala de energia de ligação – do valor de energia da fonte de radiação, como ilustrado pela equação a seguir (FAHLMAN et al., 2013; ISHII; SEKI, 1997; LIAO et al., 2000; SHIGEMOTO; AMANO; YAMAMOTO, 2014):

$$\Phi = hv - d \quad (10)$$

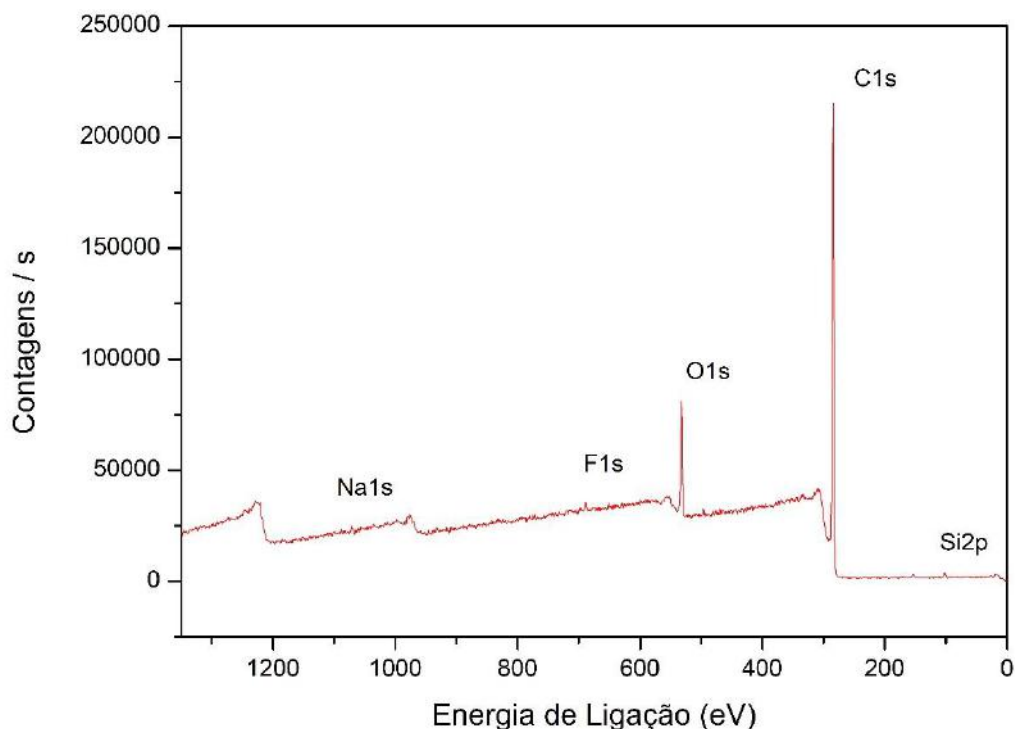
#### 4.2.2.3 Dados de *REELS*

Os valores de energia dos *gaps* eletrônicos para amostras estudadas foram estimados a partir dos espectros de perda de energia de elétrons. Para tal, assume-se um ajuste linear do início das intensidades referente a perda de energia devido a interação com a estrutura eletrônica do material. O valor do *gap* é obtido a partir do ponto de intersecção deste ajuste com o nível do *background* (DENNENWALDT et al., 2014; MANDAL et al., 2010; PARK et al., 2009).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 AMOSTRA AMG45

O espectro *survey* da amostra AMG45 encontra-se apresentado pela figura 11. Nele é possível observar a presença de picos de níveis de camada interna mais intensos para valores de energia de ligação próximos a 285 e 532 eV, identificados como os níveis 1s do carbono (C1s) e oxigênio (O1s), respectivamente. Contudo, outros picos com menores intensidades também estão presentes para energias de ligação próximas a 102, 689 e 1070 eV, sendo esses referentes aos níveis 2p do silício (Si2p), 1s do flúor (F1s) e 1s do sódio (Na1s), respectivamente. Na tabela 1 estão apresentados os valores de energia de ligação de cada pico, assim como o percentual atômico para cada elemento identificado.



**Figura 11** - Espectro *survey* da amostra AMG45.

A predominância de carbono e oxigênio era esperada, uma vez que o filme polimérico AMG45 é composto basicamente por tais elementos, desconsiderando-se os hidrogênios. Já a presença dos demais elementos pode ser interpretada, a princípio, como alguma forma de contaminação, visto que seus percentuais atômicos são inferiores a 2%.

**Tabela 1** - Energias de ligação e percentuais atômicos experimentais obtidos a partir do espectro *survey* da amostra AMG45.

Nome	E <sub>L</sub> (eV)	% Atômico
C1s	284,73	89,36
O1s	532,30	8,62
F1s	689,20	0,47
Na1s	1070,82	0,31
Si2p	102,04	1,24

Sabendo-se que o filme polimérico AMG45 encontra-se depositado sobre uma mistura PEDOT:PSS, a ausência de picos referentes a enxofre possibilita inferir que a espessura média do filme é, no mínimo, maior do que o limite em profundidade de detecção da técnica.

Corrigindo-se os percentuais atômicos experimentais para carbono e oxigênio de modo a desconsiderar os possíveis contaminantes, é possível esboçar uma comparação com percentuais teóricos de ambos elementos para o filme polimérico AMG45, apresentada pela tabela 2.

**Tabela 2** - Percentuais atômicos experimentais corrigidos e teóricos para polímero AMG45.

Elemento	% Atômico		Diferença
	Experimental Corrigido	Teórico	
C	91,20	95,35	-4,15
O	8,80	4,65	+4,15

Nesta comparação, observa-se então um desbalanço de 4,15% em relação aos valores teóricos. Ao assumir que o teor de carbono obtido experimentalmente

aproxima-se melhor da descrição do filme polimérico AMG45, um possível motivo para tais diferenças seria a contabilização de teores de oxigênio originados de contaminantes. De fato, 1,24% da amostra (tabela 1) foi identificada como silício, o qual poderia estar contaminando a superfície na forma de sílica, silicatos ou ainda outra espécie que contenha oxigênio. No entanto, somente por este conjunto de dados não é possível atestar tal suposição, uma vez que a possibilidade de contaminantes contendo carbono não pode ser desconsiderada, nem ainda uma fonte diferente de contaminação de oxigênio.

Para uma melhor avaliação, as análises dos espectros de alta resolução para C1s e O1s, apresentados respectivamente pelas figuras 12a e 13, podem ser extremamente úteis. A figura 12b representa a ampliação de uma faixa de energia do espectro de C1s para melhor visualização da contribuição de menor intensidade.

A partir da análise do espectro de alta resolução para o carbono, foi possível deconvoluir o pico de C1s em três contribuições distintas, identificadas como C1s A, C1s B e C1s C. A tabela 3 apresenta a energia de ligação de cada uma destas contribuições, assim como suas larguras à meia-altura e percentuais atômicos. Para a análise do espectro de alta resolução do oxigênio, duas contribuições distintas foram identificadas e nomeadas O1s A e O1s B. Seus respectivos valores de energia de ligação, largura à meia-altura e percentual atômico estão expostos na tabela 4.

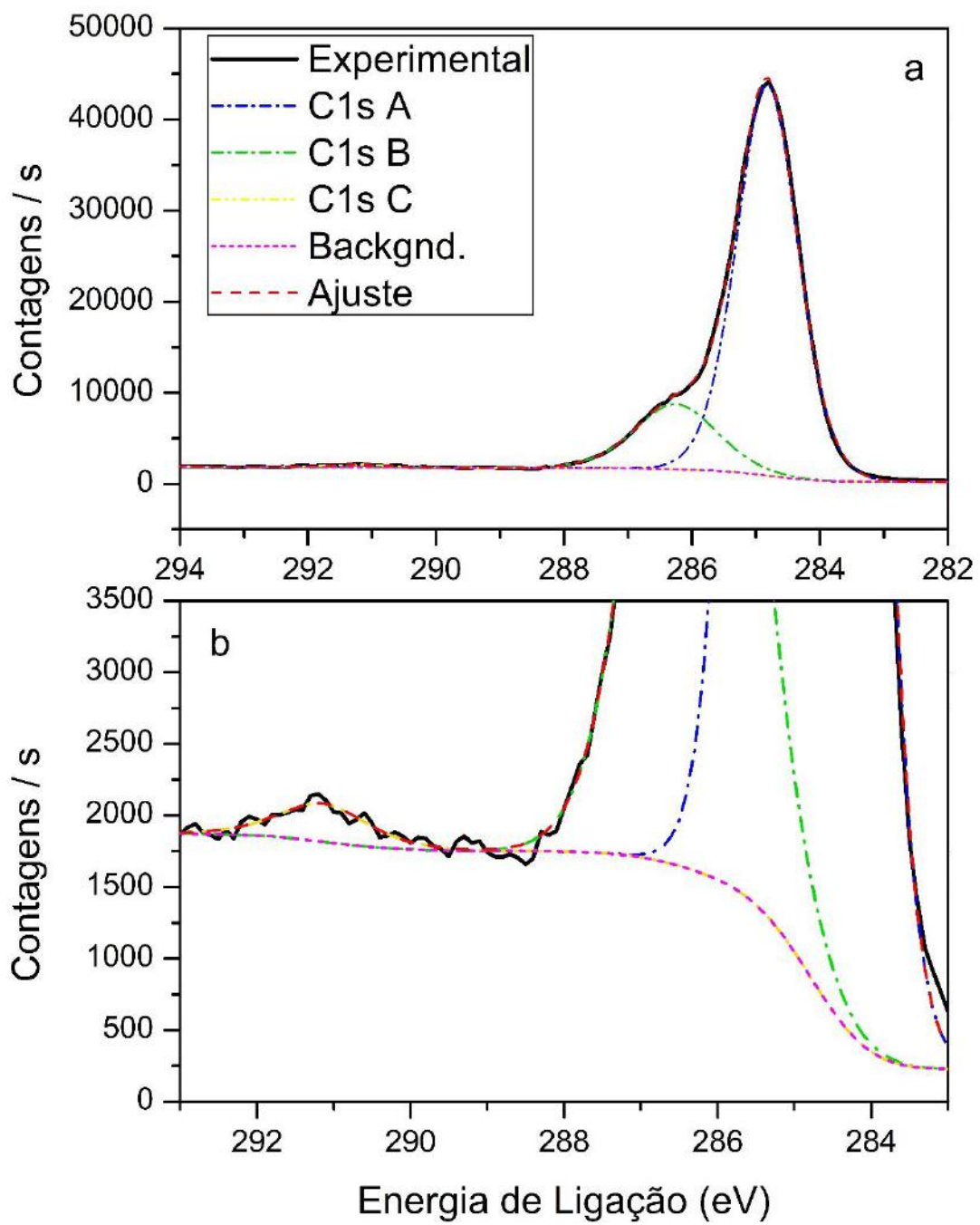
**Tabela 3** - Energia de ligação, largura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro C1s da amostra AMG45.

Nome	EL (eV)	Largura (eV)	% Atômico
C1s A	284,82	1,12	81,24
C1s B	286,25	1,50	18,13
C1s C	291,14	1,36	0,63

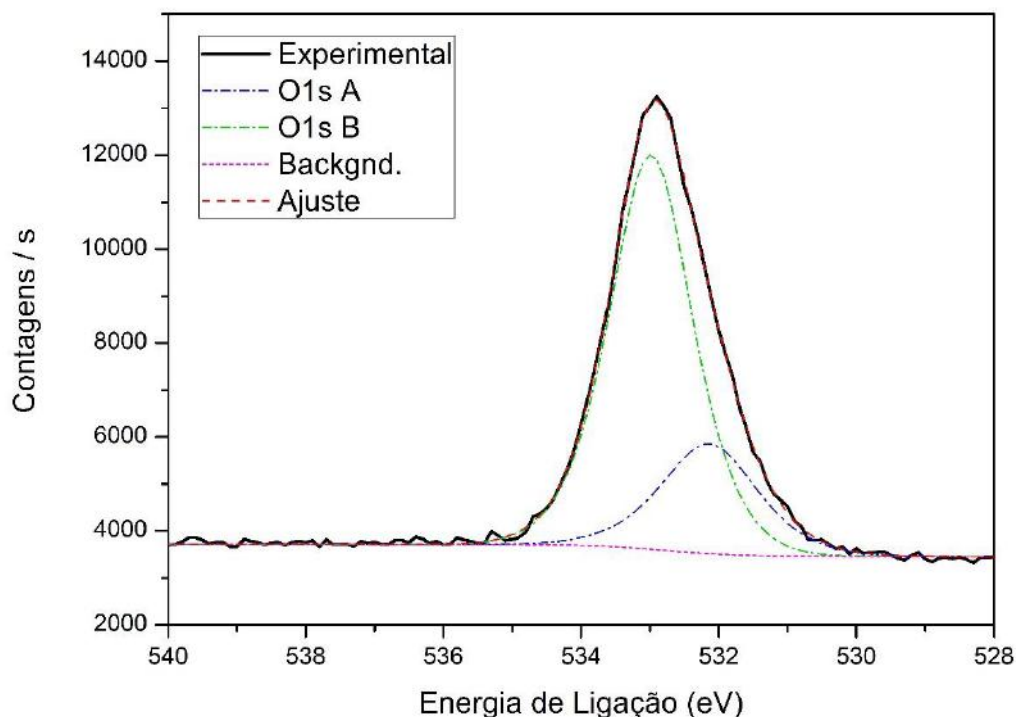
**Tabela 4** - Energia de ligação, largura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro O1s da amostra AMG45.

Nome	EL (eV)	Largura (eV)	% Atômico
O1s A	532,14	1,65	24,45
O1s B	532,98	1,42	75,55





**Figura 12** - Espectro de alta resolução C1s para amostra AMG45.



**Figura 13** - Espectro de alta resolução O1s para amostra AMG45.

Com base nos percentuais apresentados, a amostra AMG45 conta com duas contribuições principais de carbono (C1s A e C1s B), visto que C1s C pode ser atribuída a satélites *shake-up*, esperados para sistemas aromáticos e conjugados como discutido na seção 3.1.3.4.2.

De acordo com literatura, a contribuição A pode ser associada a átomos de carbono que compõe ligações -C-C-, -C-H e -C=C-, enquanto que a contribuição B pode ser relacionada aos átomos que participam de ligações -C-O-C- (BEAMSON, G. BRIGGS, 1992; NAUMKIN et al., 2012). Tais associações são coerentes com a estrutura do polímero AMG45, porém os percentuais das respectivas contribuições não estão exatamente compatíveis com os valores teóricos, que seriam em torno de 90,24% para carbonos presentes em ligações -C-C-/-C-H/-C=C- e 9,76% para carbonos presentes em ligações -C-O-C-. Novamente, estas diferenças podem ser relacionadas a contaminantes oxigenados, possivelmente orgânicos. Ou ainda, podem ser originadas de uma possível oxidação da superfície da amostra.

Ao avaliar as contribuições de oxigênio, é possível associar a contribuição B com o oxigênio presente na estrutura do polímero AMG45, pois, de acordo com a literatura, oxigênios com ambiente químico -C-O-C- apresentam energia de ligação entre 532,47 eV e 532,83 eV para estruturas com cadeias carbônicas alifáticas ou entre 532,98 e 533,45 eV quando as cadeias carbônicas são aromáticas (BEAMSON, G. BRIGGS, 1992). Tendo em vista que no polímero AMG45 uma das cadeias carbônicas é alifática enquanto a outra é aromática, é coerente que a energia de ligação de seus oxigênios seja algum valor entre 532,47 eV e 533,45 eV, como observado. No entanto, o percentual desta contribuição não se deve completamente ao polímero AMG45. Como já discutido para o espectro de alta resolução do carbono, existe uma fonte de grupos -C-O-C- além da estrutura original do polímero.

Considerando a seguir a contribuição O1s A, não é possível associá-la a nenhum grupo contendo carbono, uma vez que não existe um pico correspondente no espectro de alta resolução de C1s. Logo, esta contribuição de oxigênio poderia ser atribuída então a contaminação por Si. Para sílica e silicatos, a energia de ligação do oxigênio gira em torno de 532,9 eV (NAUMKIN et al., 2012), o que é consideravelmente distante do valor da contribuição A. Entretanto, polímeros contendo grupos -Si-O-, como polissiloxanos, apresentam oxigênios com energia de ligação em torno de 532,0 eV, compatível com o valor da contribuição A. Tais polímeros apresentam também grupos -C-Si-, porém, suas energias de ligação coincidem com a faixa dos grupos -C-C-/C-H/C=C-, 284,2 eV a 284,8 eV (BEAMSON, G. BRIGGS, 1992).

### 5.1.1 Estrutura eletrônica

O valor da função trabalho para superfície da amostra AMG45 foi estimada a partir do seu espectro *UPS*, figura 14. Toda a estrutura do espectro apresenta uma largura de 15,31 eV, o que implica num valor de função trabalho de  $\Phi = 5,89$  eV.

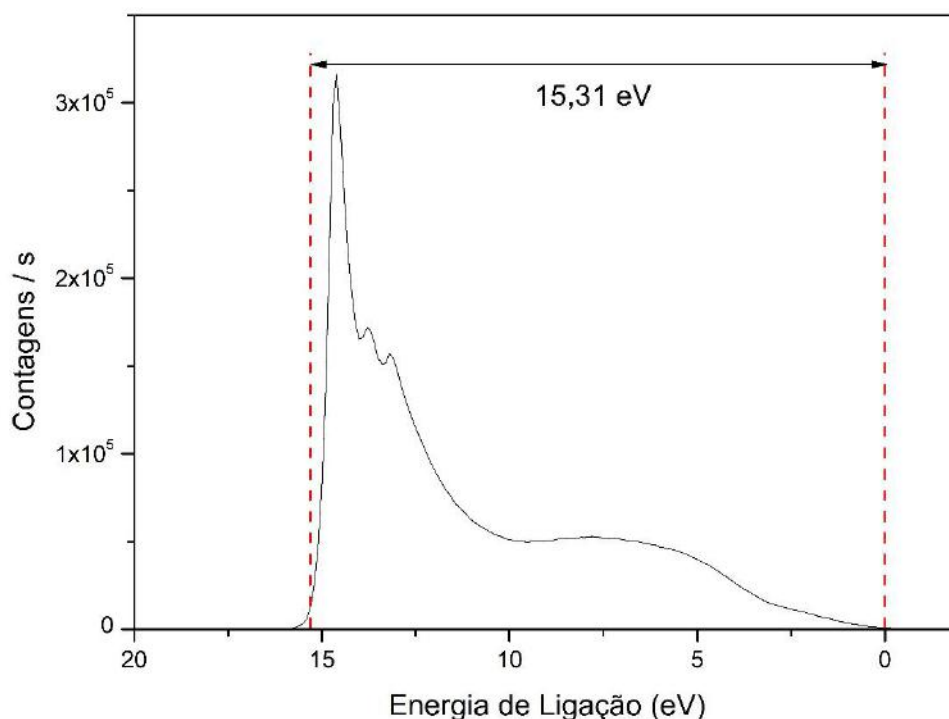
O espectro *XPS* da estrutura de valência da amostra AMG45 encontra-se representado pela figura 15a. Já a figura 15b apresenta a região de tal estrutura com os menores valores de energia de ligação, destacando-se a posição do do *HOMO* da amostra. Portanto, estima-se que a energia deste estado seja 1,61 eV menor que o nível de Fermi do material.

O último parâmetro para elaboração da estrutura eletrônica da amostra foi obtido a partir do seu espectro *REELS*, figura 16a. Ampliando-se a região entre 0 e 25 eV, torna-se possível observar as diferentes estruturas do espectro, figura 16b. A partir das posições de tais estruturas, calcula-se então o valor do *gap* de energia para amostra de  $E_g = 3,33$  eV.

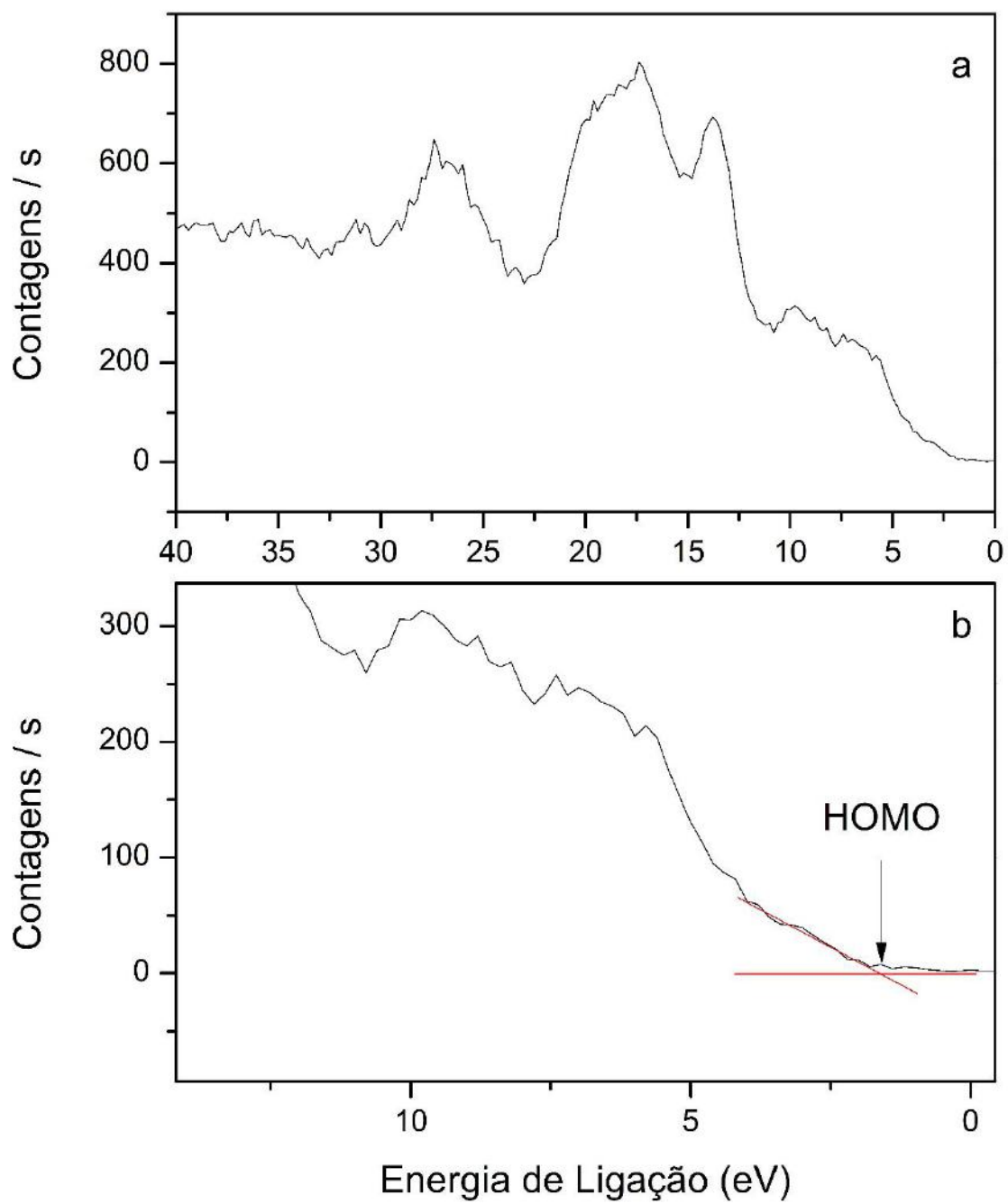
Tendo em mãos a energia do estado ocupado de mais alta energia em relação ao nível de Fermi e o valor do *gap*, a diferença entre a energia do orbital desocupado de mais baixa energia (*LUMO*) e o nível de Fermi pôde ser obtida subtraindo-se o segundo valor do primeiro: 1,72 eV.

Além disso, valores para o potencial de ionização e afinidade eletrônica também foram estimados a partir da diferença entre o nível de vácuo e o nível de energia do *HOMO* e *LUMO*, respectivamente:  $PI = 7,59$  eV;  $AE = 4,26$  eV.

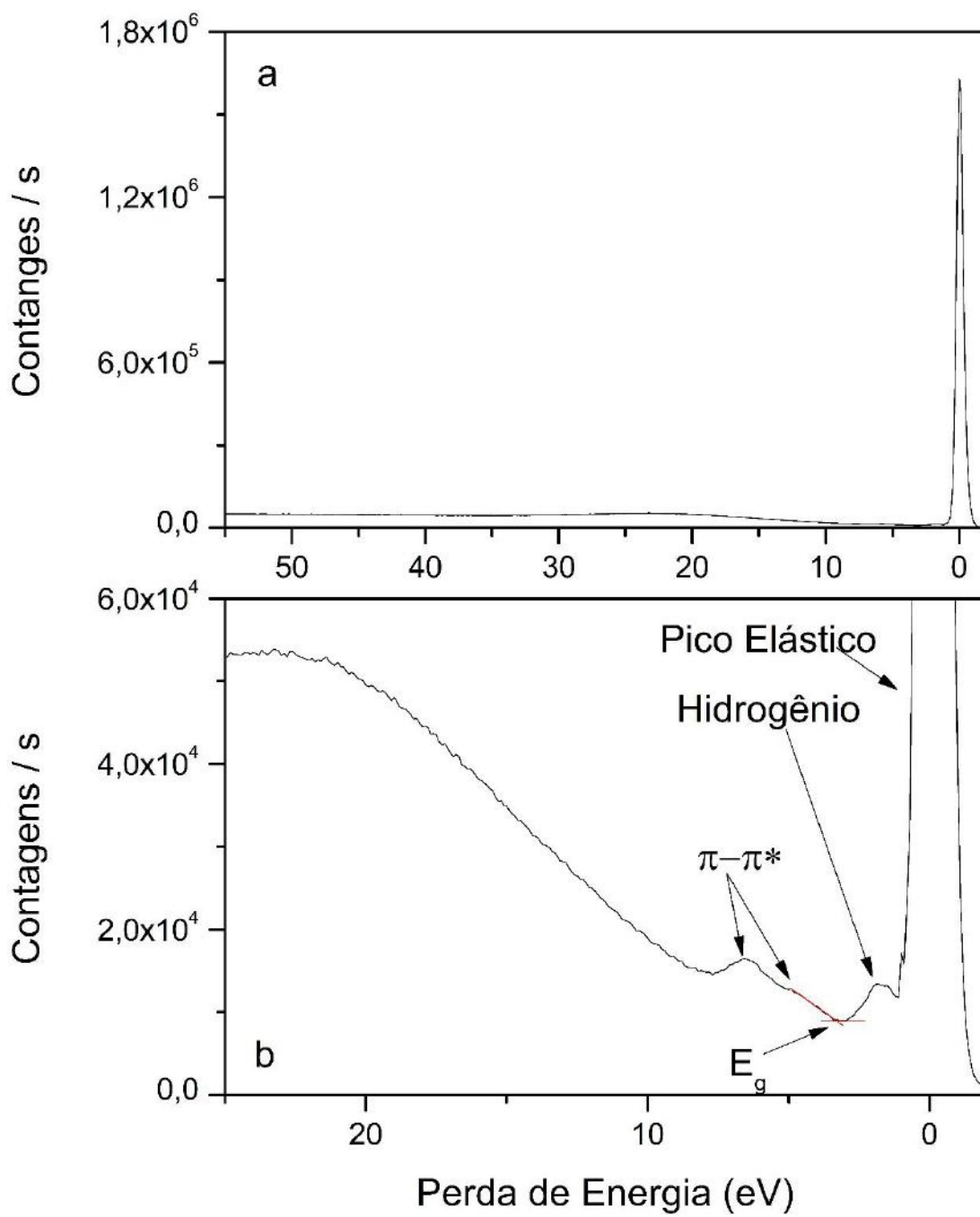
Enfim, a figura 17 apresenta o diagrama esquemático da estrutura eletrônica da amostra AMG45 com todos os parâmetros identificados.



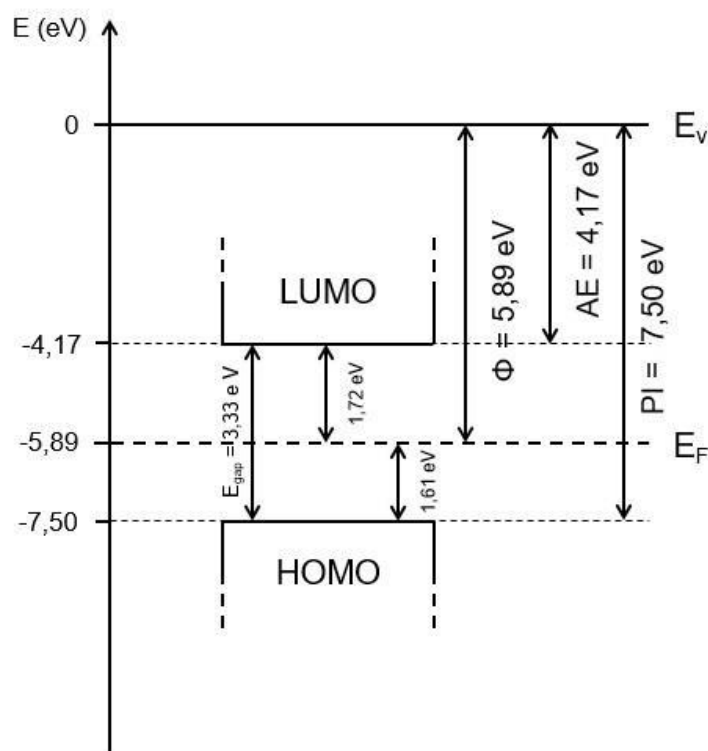
**Figura 14** - Espectro *UPS* da amostra AMG45.



**Figura 15** - Espectro XPS da região de Valência da amostra AMG45.



**Figura 16** - Espectro *REELS* da amostra AMG45.

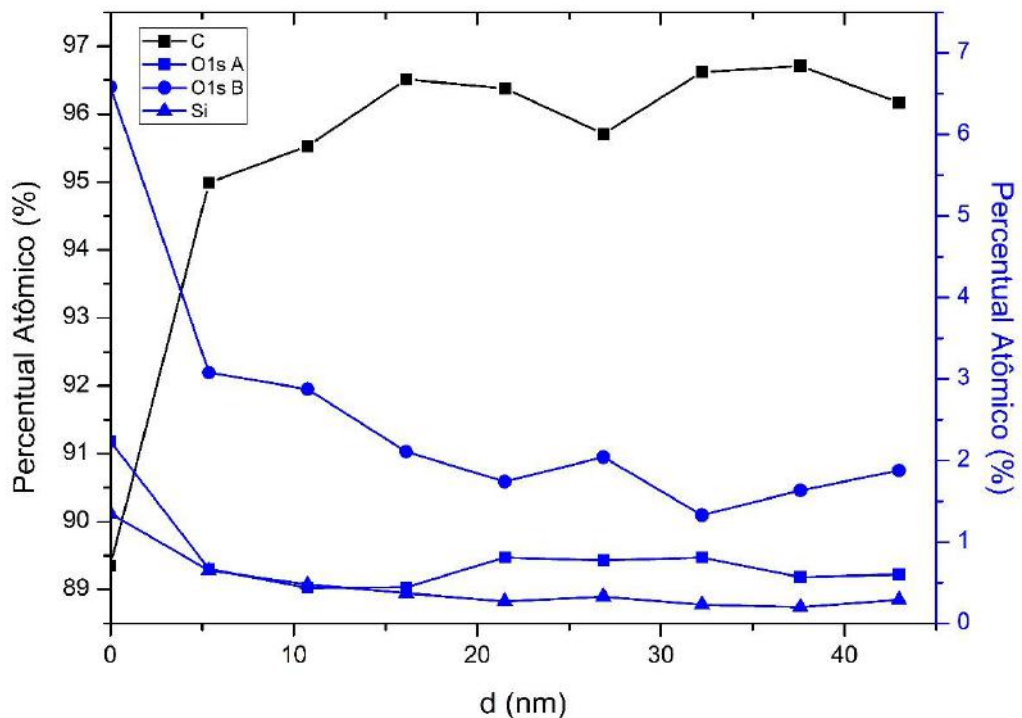


**Figura 17** - Diagrama de energia da estrutura eletrônica da amostra AMG45.

### 5.1.2 Análise em profundidade

O gráfico retratado pela figura 18 apresenta o percentual atômicos dos picos C1s, O1s A, O1s B e Si2p em função da profundidade (d) da amostra AMG45. Nele é possível perceber que as tendências observadas para alguns picos exibem um certo nível de correlação.

O percentual de Si, por exemplo, apresenta uma tendência semelhante ao observado para O1s A. Ambos diminuem consideravelmente nos primeiros 15 nm de amostra, tendendo a valores equivalentes (proporção 1:1) e estabilizando logo em seguida. Estes resultados corroboram com a suposição levantada anteriormente de que a contribuição O1s A é referente a contaminação por polissiloxanos. Além do mais, a brusca queda para baixo valores de profundidade indicam que esta contaminação é, em sua maior parte, superficial.



**Figura 18** - Percentual atômico dos picos C1s, O1s A, O1s B e Si2p em função da profundidade na amostra AMG45.

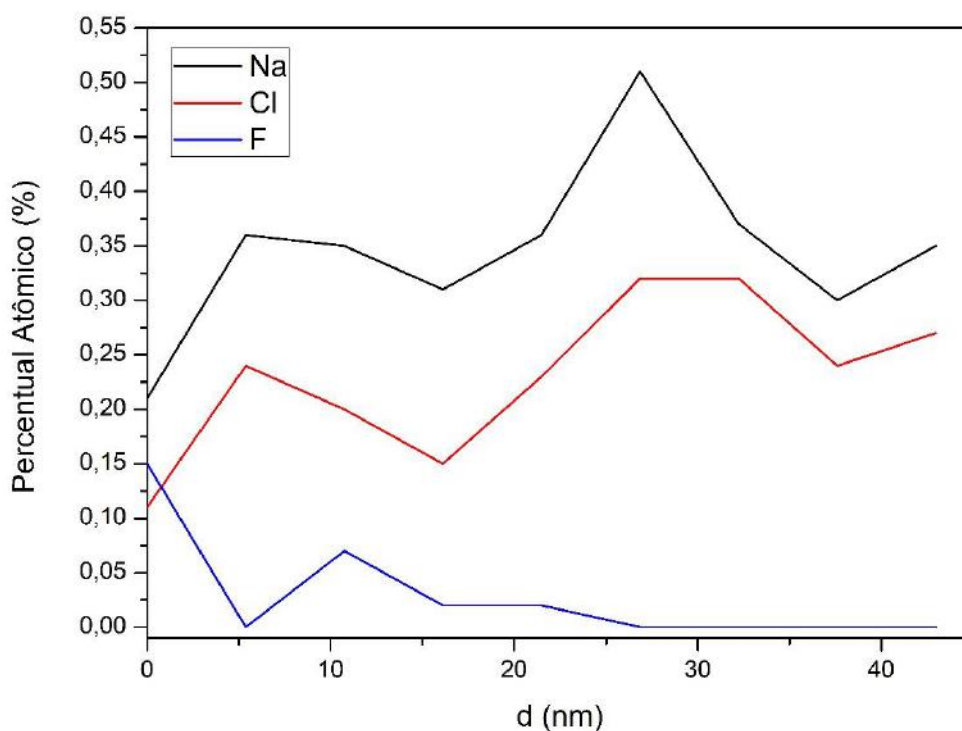
As tendências constatadas para C1s e O1s B demonstram que tais espécies também estão relacionadas, como já cogitado anteriormente. E a intensa queda no percentual de O1s B (acompanhada pelo aumento de C1s) para os primeiros 5 nm de amostra implicam que há uma maior quantidade de espécies contendo -C-O-C- na superfície da amostra do que em seu interior. Tais resultados são compatíveis com a suposição de que existem espécies químicas contendo grupos -C-O-C- atuando como contaminantes na superfície da amostra; ou ainda que uma determinada extensão da superfície do material possa ter sido oxidada.

Era de se esperar que os teores de O1s B aproximassem do valor de percentual teórico de oxigênio no polímero AMG45 conforme níveis mais profundos da amostra fossem analisados, uma vez que os efeitos de contaminação seriam menores. No entanto, apesar de não estarem corrigidos de modo a desconsiderar contaminações, valores mais baixos que tal percentual de referência foram medidos. Uma possível explicação para estes resultados seria a possibilidade de degradação do polímero



AMG45 pelo processo de erosão, causando assim a diminuição de seu teor de oxigênio.

A figura 19 apresenta a mesma representação gráfica para os percentuais relativos aos picos Na1s, Cl2p e F1s. Assim como os resultados recém discutidos, uma correlação entre as tendências de duas espécies, Na1s e Cl2p, pôde ser apreciada.



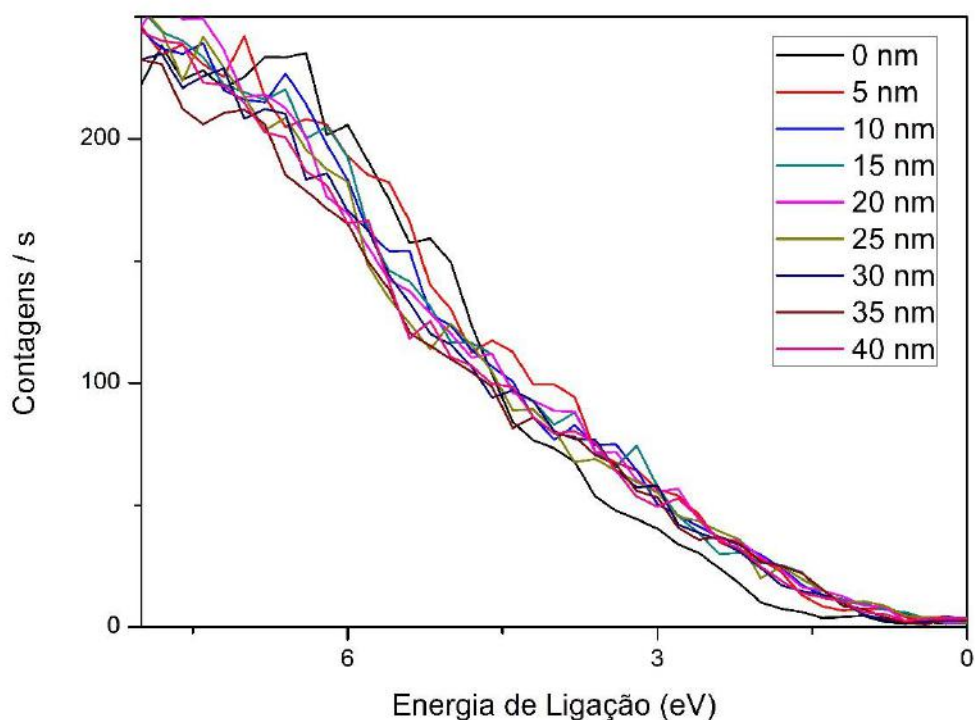
**Figura 19** - Percentual atômicos dos picos Na1s, Cl2p e F1s em função da profundidade na amostra AMG45.

Nota-se que os percentuais de Na e Cl variam com taxas bastante similares para vários dos níveis de profundidade analisada, o que sugere expressivamente que há contaminação da amostra por cloreto de sódio.

Já a contaminação por flúor, conclui-se que esta é basicamente uma contaminação superficial, uma vez que os percentuais diminuem consideravelmente para os primeiros nanômetros de amostra até atingir valores próximos a zero.

A possível variação na posição do estado ocupado de mais alta energia também foi avaliada neste estudo em profundidade. Na figura 20 está retratado o início

da estrutura de valência para cada uma das profundidades analisadas. É possível notar que o espectro que representa a superfície (0 nm) é o que apresenta-se mais deslocado no sentido de maiores valores de energia de ligação; enquanto que para as demais profundidades, as posições do início das estruturas são semelhantes. Logo, é plausível inferir que na superfície do material há espécies que estão interferindo em sua estrutura eletrônica.

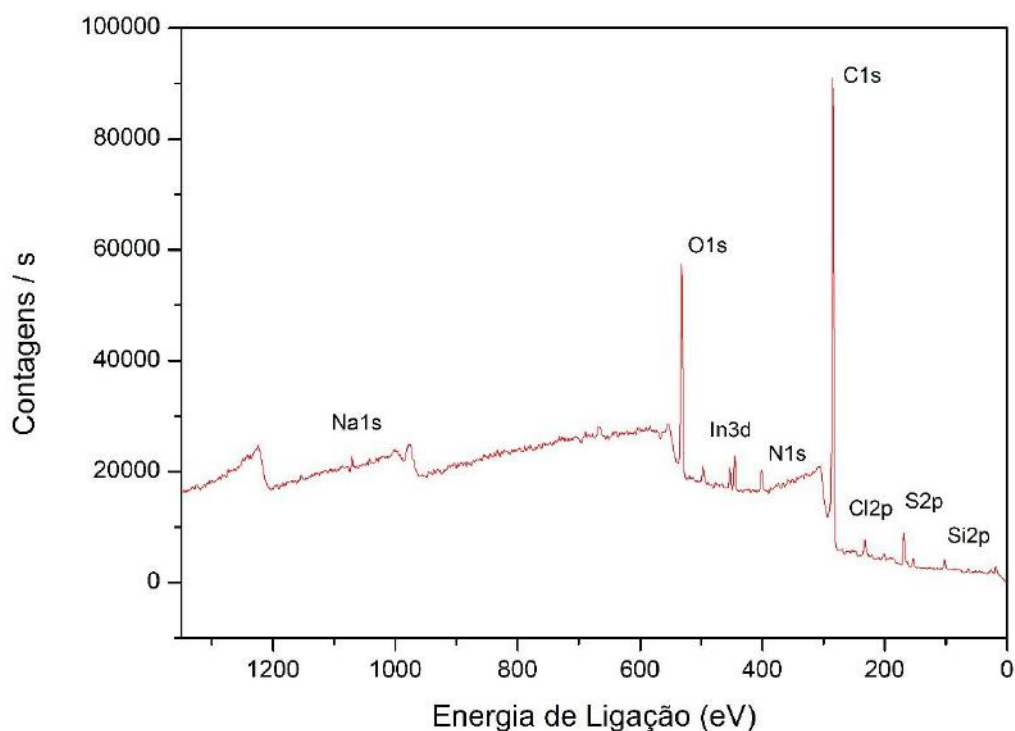


**Figura 20** - Início da estrutura de valência para diferentes profundidades da amostra AMG45.

Assumindo-se uma inclinação média para o início de todas as estruturas de valência abaixo da superfície, foi possível estimar a posição média em energia do que representaria o estado ocupado de mais alta energia do interior da amostra:  $E_{\text{HOMO}} = 1,02 \text{ eV}$ .

## 5.2 AMOSTRA AMG79

A partir do espectro *survey* da amostra AMG79, figura 21, é possível observar a presença de dois picos de maior intensidade referentes aos níveis 1s do carbono (C1s) e oxigênio (O1s). Novamente, assim como para a amostra AMG45, este resultado era esperado, visto que o polímero AMG79 também tem a maior parte de sua estrutura composta por estes dois elementos. Foram também identificados picos com menores intensidades referentes a N1s (~401 eV), S2p (~168 eV), In3d (~445 eV), Si2p (~102 eV), Na1s (~1071 eV), Cl2p (~200 eV) e F1s (~689 eV). Os valores exatos da energia de ligação de cada nível e os respectivos percentuais atômicos estão apresentados na tabela 5.



**Figura 21** - Espectro *survey* da amostra AMG79.

**Tabela 5** - Energias de ligação e percentuais atômicos experimentais obtidos a partir do espectro *survey* da amostra AMG79.

Nome	E <sub>L</sub> (eV)	% Atômico
C1s	284,76	76,52
O1s	531,84	14,19
In3d	444,95	0,41
S2p	168,10	3,76
N1s	401,01	2,84
Si2p	102,04	1,37
Na1s	1071,00	0,33
Cl2p	200,90	0,42
F1s	689,53	0,17

Apesar do polímero AMG79 conter enxofre em sua estrutura, o que desconfigura tal elemento como um indicativo da espessura da amostra, ainda assim é fácil perceber que a espessura do filme polimérico é fina, pois quantidades significativas de índio – que compõe a terceira camada da amostra como óxido – foram detectadas. Portanto, os teores apresentados para carbono, oxigênio, e enxofre contém informações sobre três camadas da amostra AMG79, o que torna a análise desta amostra mais complexa do que a anterior.

Entre elementos que não eram previstos pela estrutura do copolímero AMG79, mais uma vez encontram-se presentes silício, sódio, cloro e flúor com percentuais inferiores a 2%. Tendo em vista tais semelhanças com a amostra AMG45, é possível assumir a princípio que tais elementos estejam atuando como contaminantes de modo equivalente ao observado no exemplo anterior.

Para uma melhor compreensão sobre como estão relacionadas as diferentes espécies químicas identificadas, torna-se necessário a avaliação dos espectros *XPS* de alta resolução. No caso desta amostra, foram obtidos dados para C1s (figura 22a), O1s (figura 23), N1s (figura 24) e S2p (figura 25). A figura 21b representa uma ampliação de determinada região do espectro de C1s para melhor visualização do pico de mais baixa de intensidade.

Nas tabelas 6, 7, 8 e 9 encontram-se os valores de energia de ligação, largura meia-altura e percentual atômico das diferentes contribuições identificados nos espectros de C1s, O1s, N1s e S2p, respectivamente.

**Tabela 6** - Energia de ligação, largura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro C1s da amostra AMG79.

Nome	E <sub>L</sub> (eV)	Largura (eV)	% Atômico
C1s A	284,69	1,09	71,86
C1s B	285,31	1,11	13,55
C1s C	286,27	1,45	11,96
C1s D	288,86	3,61	2,64

**Tabela 7** - Energia de ligação, largura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro O1s da amostra AMG79.

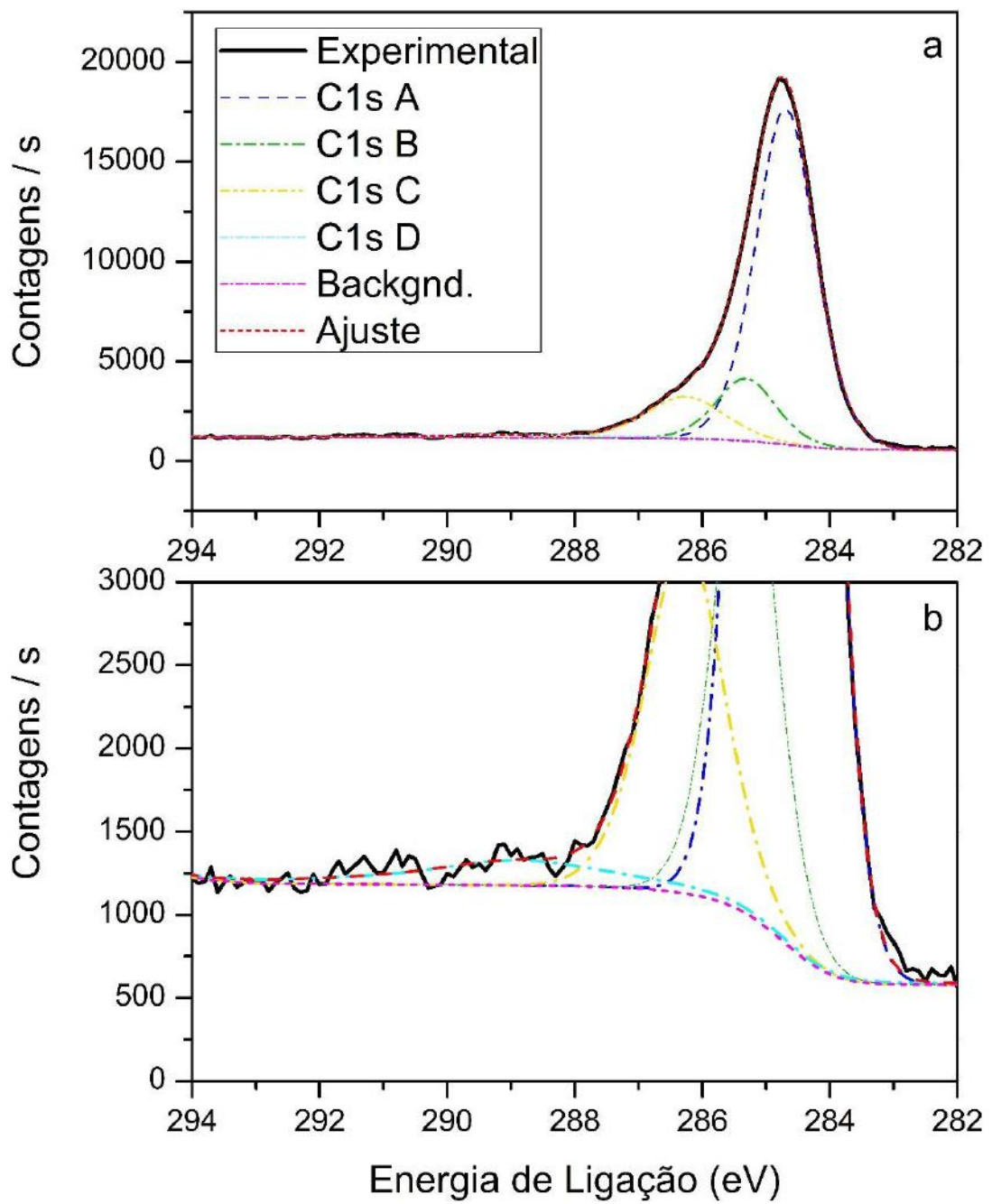
Nome	E <sub>L</sub> (eV)	Largura (eV)	% Atômico
O1s A	531,62	1,37	56,09
O1s B	532,79	1,82	43,91

**Tabela 8** - Energia de ligação, largura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro N1s da amostra AMG79.

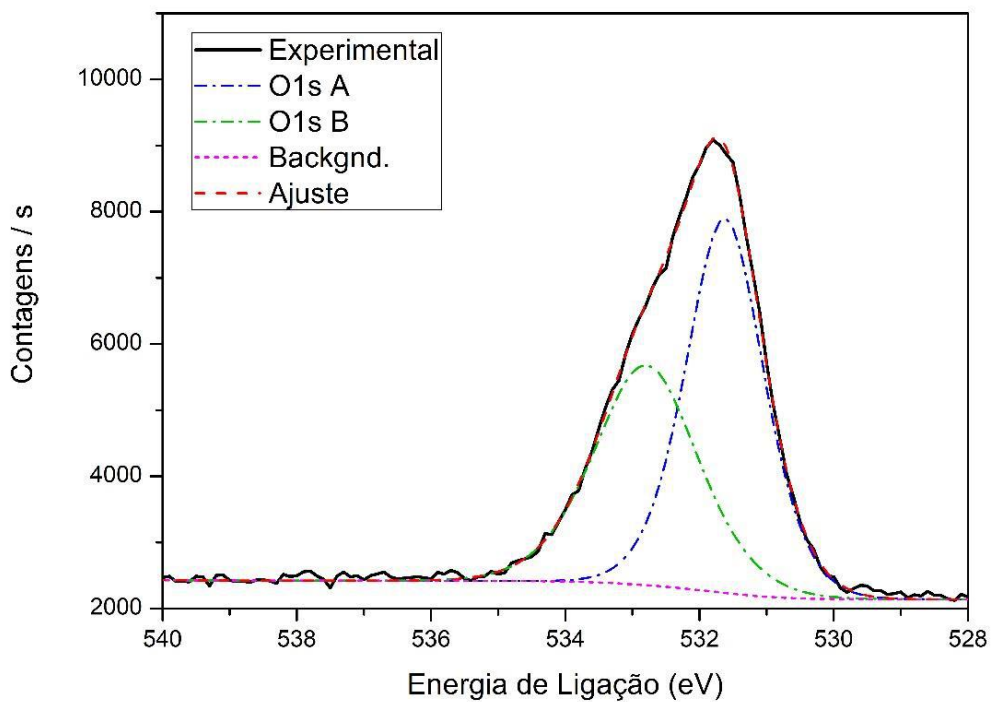
Nome	E <sub>L</sub> (eV)	Largura (eV)	% Atômico
N1s A	400,00	1,27	42,38
N1s B	401,91	1,58	57,62

**Tabela 9** - Energia de ligação, largura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro S2p da amostra AMG79.

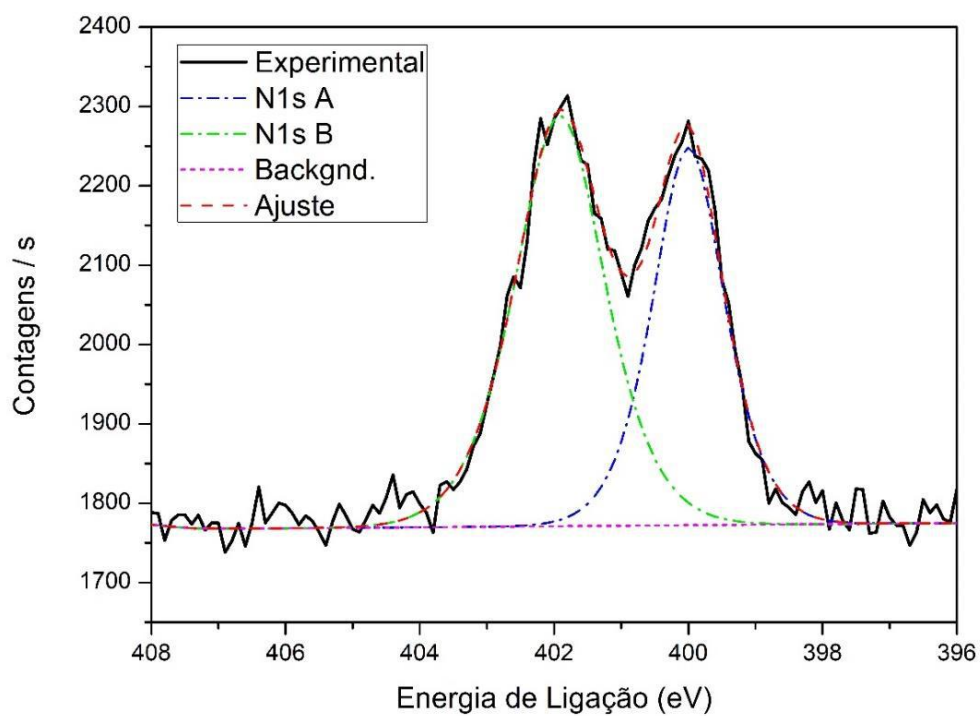
Nome	E <sub>L</sub> (eV)	Largura (eV)	% Atômico
S2p3/2 A	163,82	1,19	13,52
S2p1/2 A	164,88		
S2p3/2 B	165,40	1,29	5,24
S2p1/2 B	166,46		
S2p3/2 C	168,06	1,13	81,24
S2p1/2 C	169,25		



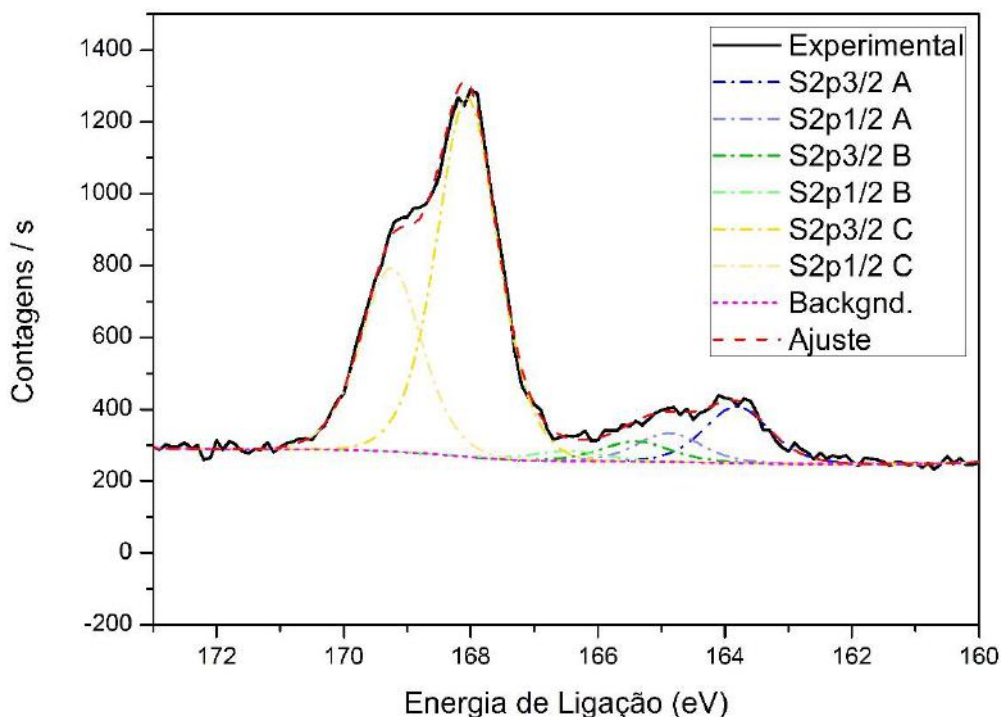
**Figura 22** - Espectro de alta resolução C1s para amostra AMG79.



**Figura 23** - Espectro de alta resolução O1s para amostra AMG79.



**Figura 24** - Espectro de alta resolução N1s para amostra AMG79.



**Figura 25** - Espectro de alta resolução S2p para amostra AMG79.

**Tabela 10** - Energia de ligação, largura e percentuais atômicos das diferentes contribuições do espectro S2p da amostra AMG79.

Nome	EL (eV)	Largura (eV)	% Atômico
S2p3/2 A	163,82		
S2p1/2 A	164,88	1,19	13,52
S2p3/2 B	165,40		
S2p1/2 B	166,46	1,29	5,24
S2p3/2 C	168,06		
S2p1/2 C	169,25	1,13	81,24

Tal como na amostra AMG45, o espectro de alta resolução de C1s apresenta uma contribuição relativa a satélites *shake-up*, C1s D, pois o copolímero AMG79 também é um sistema conjugado contendo grupos aromáticos. Desconsiderando-se então tal estrutura, foi possível identificar três contribuições principais para carbono, sendo a primeira delas (C1s A) referente aos grupos -C-C-, -C-H e -C=C-, como discutido para amostra AMG45. Já para as duas outras contribuições, não é possível



associá-las especificamente a um único grupo em razão dos valores próximos de energia de ligação para carbonos em espécies contendo -C-S-, -C-N- e -C-O-. Em ligações com enxofre, carbonos costumam apresentar energia de ligação entre 285,21 e 285,64 eV, o que os configurariam como parte de C1s B; enquanto que carbonos em ligações -C-O-C- tendem a apresentar energia de ligação entre 286,13 e 286,75 eV, configurando-os assim como parte de C1s C (BEAMSON, G. BRIGGS, 1992). Entretanto, espécies contendo -C-N- apresentam uma faixa muito maior de energia de ligação, 285,56 a 286,71 eV, e poderiam estar contribuindo para intensidade tanto de C1s B, quanto de C1s C (BEAMSON, G. BRIGGS, 1992).

Os demais espectros de alta resolução podem conter informações mais específicas sobre a estrutura da amostra, dado que os elementos O, N e S perfazem uma menor parcela da amostra com ambientes químicos únicos em cada situação. Assim sendo, tais elementos podem atuar como impressões digitais de cada espécie química que compõe a amostra analisada.

Para o espectro O1s, duas contribuições distintas foram constatadas. Dentre elas, a contribuição B possui energia de ligação (532,79 eV) equivalente a oxigênios em ambiente químico -C-O-C-, assim como avaliado na amostra AMG45. Todavia, estes oxigênios não são exclusivos da estrutura do copolímero AMG79, já que também estão presentes na estrutura do PEDOT. Conseqüentemente, o percentual atômico de O1s B apresenta-se como a soma dos percentuais referente a cada polímero.

A outra contribuição do espectro de oxigênio, O1s A, é compatível com os oxigênios presentes no grupo  $-\text{SO}_3^-$ , exclusivos do polímero PSS (BEAMSON, G. BRIGGS, 1992). No entanto, quando na forma  $-\text{SO}_3\text{H}$ , dois picos de oxigênio são esperados relativos aos ambientes  $-\text{S}=\text{O}$  e  $-\text{S}-\text{OH}$ . De acordo com a literatura, picos referentes a tais contribuições variam em torno dos valores 532,4 e 533,5 eV, respectivamente (GRECZYNSKI et al., 2001; GRECZYNSKI; KUGLER; SALANECK, 1999). Logo, qualquer fração de PSS contendo tais espécies também estariam contribuindo para intensidade do pico O1s B.

A presença da mistura PEDOT:PSS fica ainda mais evidente no espectro de alta resolução para S2p, no qual os picos relativos a mistura polimérica (163,82 eV/164,88 eV - PEDOT; 168,06 eV/169,25 eV - PSS) (BEAMSON, G. BRIGGS, 1992; CRISPIN; MARCINIAK, 2003; GRECZYNSKI et al., 2001; GRECZYNSKI; KUGLER;

SALANECK, 1999) compõe grande parte do percentual de enxofre da amostra. Porém, 5,24% do teor de enxofre (S2p B) pode ser atribuído a unidade derivada de benzotiadiazol do copolímero AMG79. Tal quantidade se traduz em 0,197% de todos os átomos que compõe a amostra, valor bem superior ao percentual teórico de enxofre do copolímero (0,01%).

Outra informação relevante que pode ser obtida a partir dos percentuais de cada contribuição de enxofre é a proporção entre PEDOT e PSS presente na superfície da amostra. Sabendo-se que cada um destes polímeros apresenta apenas um átomo de enxofre por monômero, a simples razão entre os percentuais de cada contribuição reflete a estequiometria entre os polímeros na mistura. Logo, a proporção PEDOT: PSS encontrada na superfície é de aproximadamente 1:6.

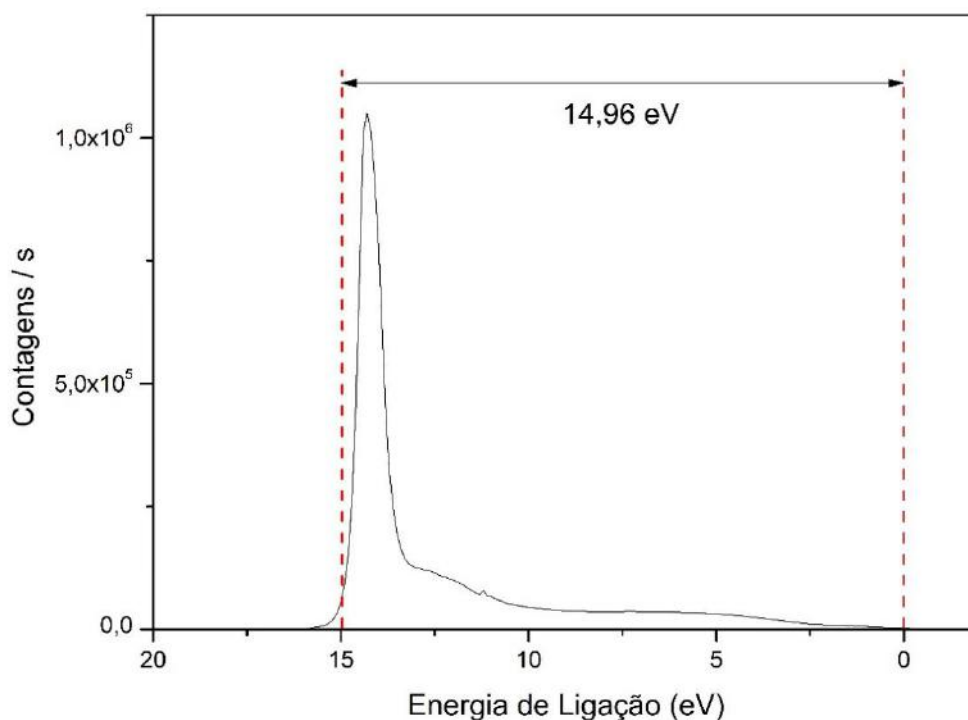
Por fim, com relação ao espectro de alta resolução para N1s, a princípio parece coerente que duas contribuições sejam observadas, já que o copolímero AMG79 apresenta dois átomos de nitrogênio não equivalentes. Entretanto, a proporção esperada entre os diferentes nitrogênios, de acordo com os percentuais teóricos, é de 98,5 átomos de nitrogênio provenientes da unidade derivada de carbazol para 1 átomo de nitrogênio proveniente da unidade derivada do benzotiadiazol. Logo, a presença de duas contribuições com intensidades praticamente iguais parece bem pouco provável. De fato, a energia de ligação para nitrogênios referentes a derivados de carbazol é 400,3 eV (CHO et al., 2010), enquanto para derivados de benzotiadiazol é de 399,7 a 399,9 eV (CHO et al., 2010; HINTZ et al., 2010; KETTLE et al., 2015). Valores tão próximos provavelmente acarretariam em um único pico no espectro N1s.

Com base na literatura, constata-se que a energia de ligação da contribuição N1s B é característica de um nitrogênio tetravalente, tais como os de sais quaternários de amônio (BEAMSON, G. BRIGGS, 1992). Então, uma possibilidade de origem de tal espécie de nitrogênio seria a protonação do derivado de carbazol pelo grupo ácido benzenossulfônico, pKa -2,8 (GUTHRIE, 1979), presente na estrutura do polímero PSS. Sendo assim, uma parcela dos nitrogênios referentes a unidade derivada de carbazol apresentariam deslocamento de suas energias de ligação para valores mais altos devido as alterações de cargas ocasionados pela protonação.

### 5.2.1 Estrutura eletrônica

Assim como realizado para a amostra AMG45, a estrutura eletrônica para a superfície da amostra AMG79 também foi elaborada. Para tal, foram estimados os parâmetros mencionados anteriormente a partir dos seus espectros de *UPS*, *XPS* da estrutura de valência e *REELS*. A figura 26 apresenta o espectro de *UPS*, no qual a largura do mesmo ( $d = 14,96$  eV) está destacada; a função trabalho foi então estimada em  $\Phi = 6,24$  eV. O espectro *XPS* da estrutura de valência encontra-se representado pela figura 26a. A figura 27b mostra a amplificação da região de início da estrutura para que a diferença em energia entre  $E_F$  e *HOMO* pudesse ser estimada: 1,49 eV. Por fim, o valor de *gap* (3,26 eV) foi calculado a partir das diferenças em energia das estruturas do espectro *REELS*, figura 28a,b.

Em mãos destes valores, por simples diferenças, a diferença em energia entre  $E_F$  e *LUMO* foi calculado (1,77 eV), assim como o potencial de ionização ( $PI = 7,73$  eV) e a afinidade eletrônica (4,47 eV). A figura 29 apresenta o diagrama de energia de toda a estrutura eletrônica da amostra AMG79.



**Figura 26** - Espectro UPS da amostra AMG79.

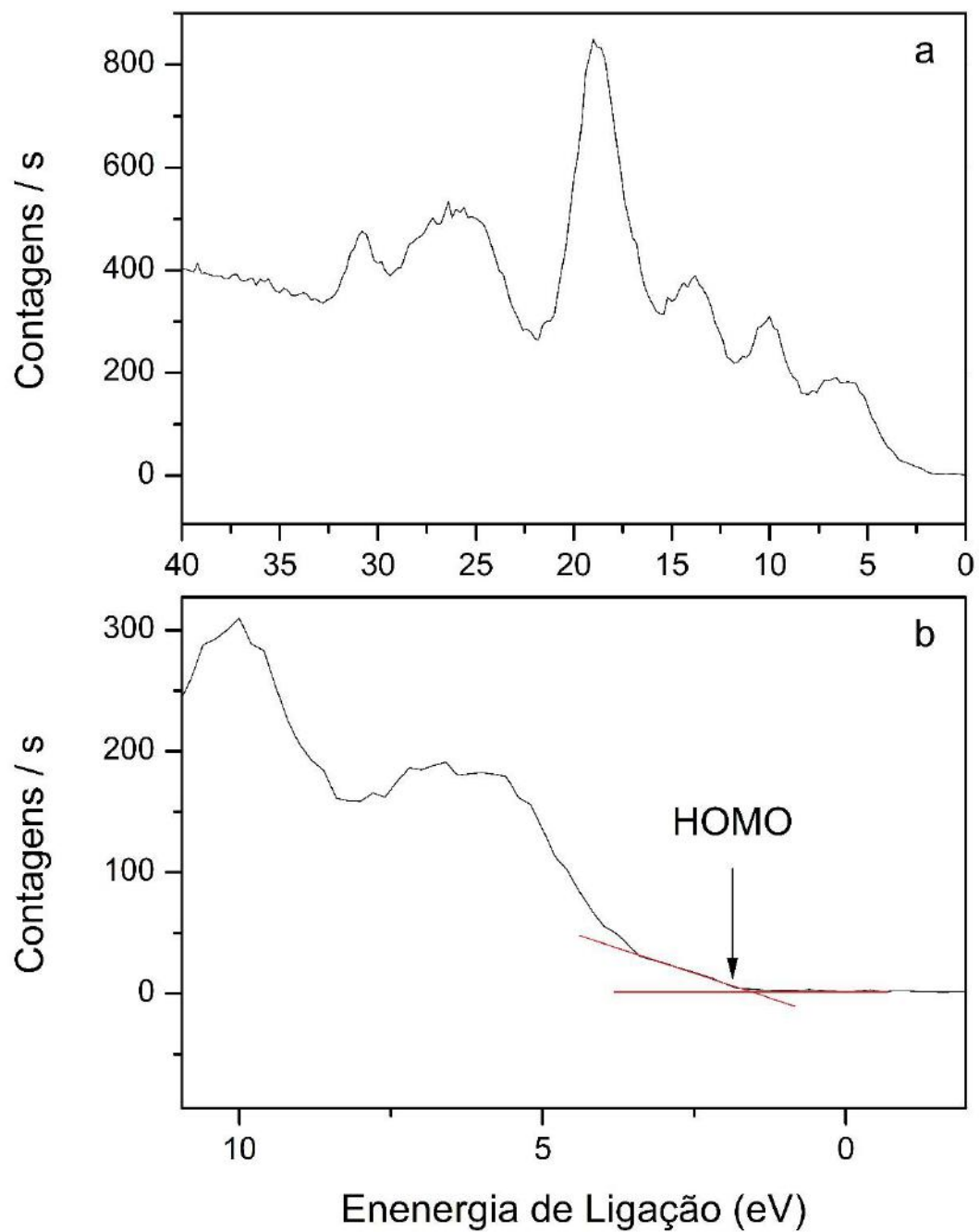
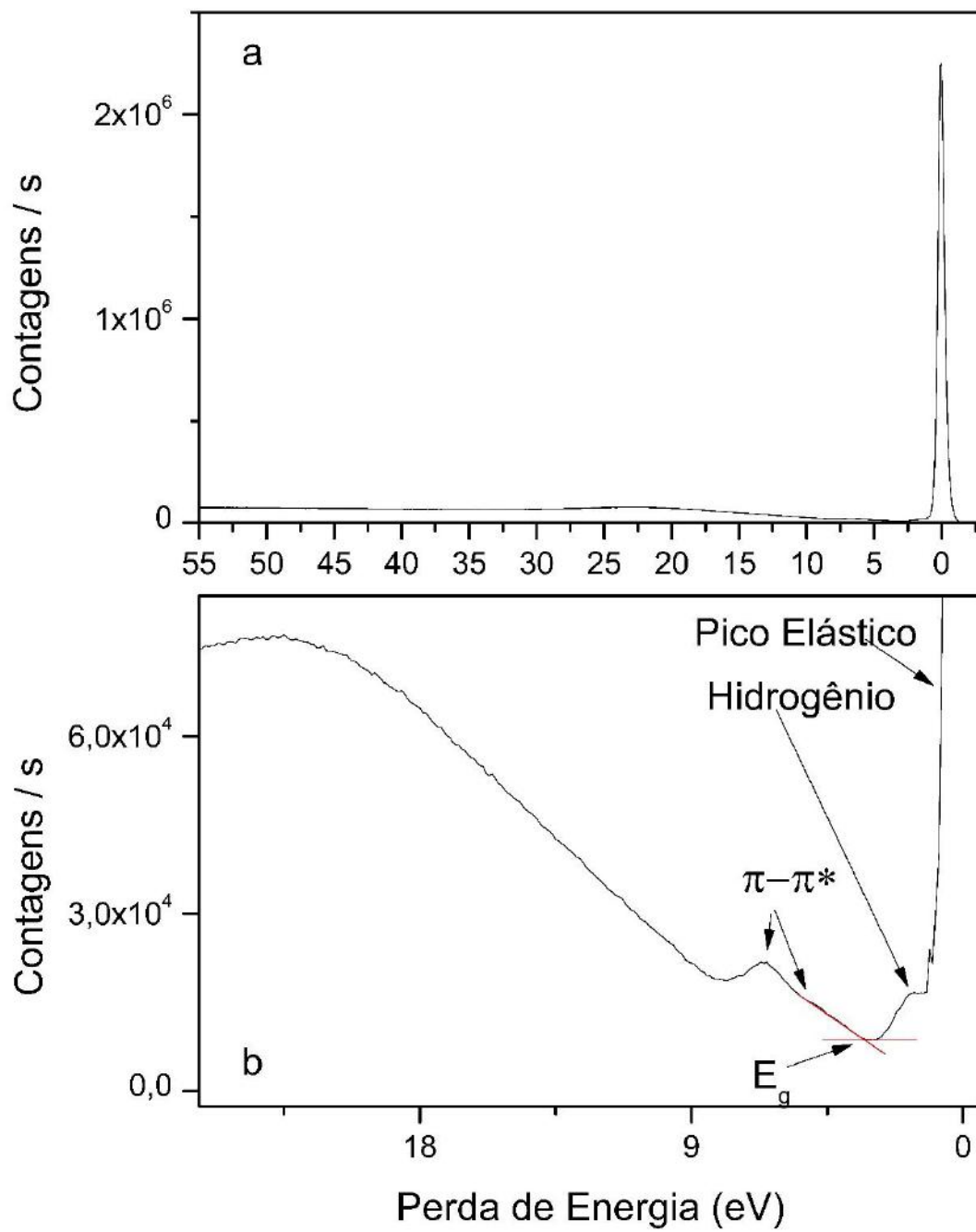
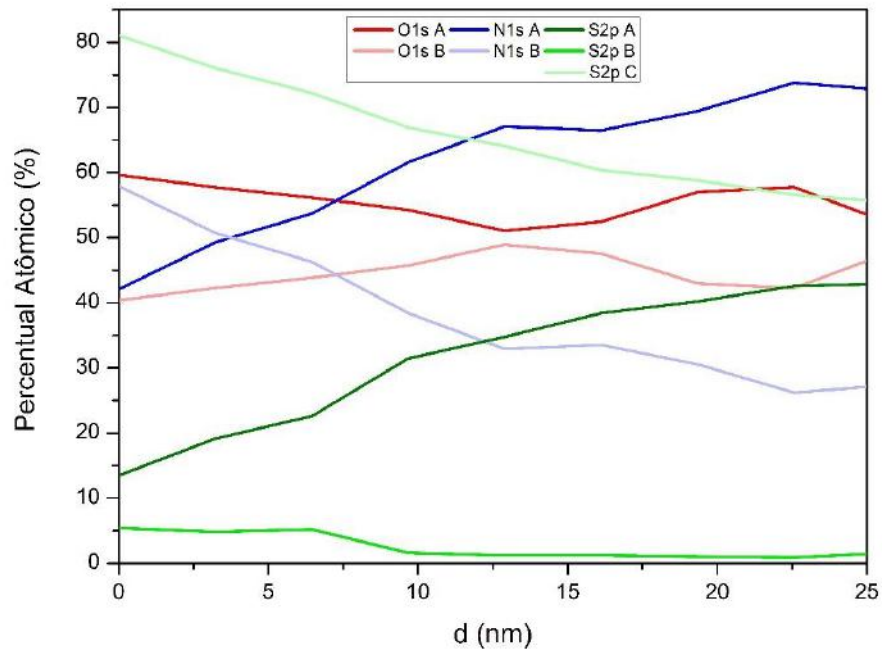


Figura 27 - Espectro XPS da região de Valência da amostra AMG79.

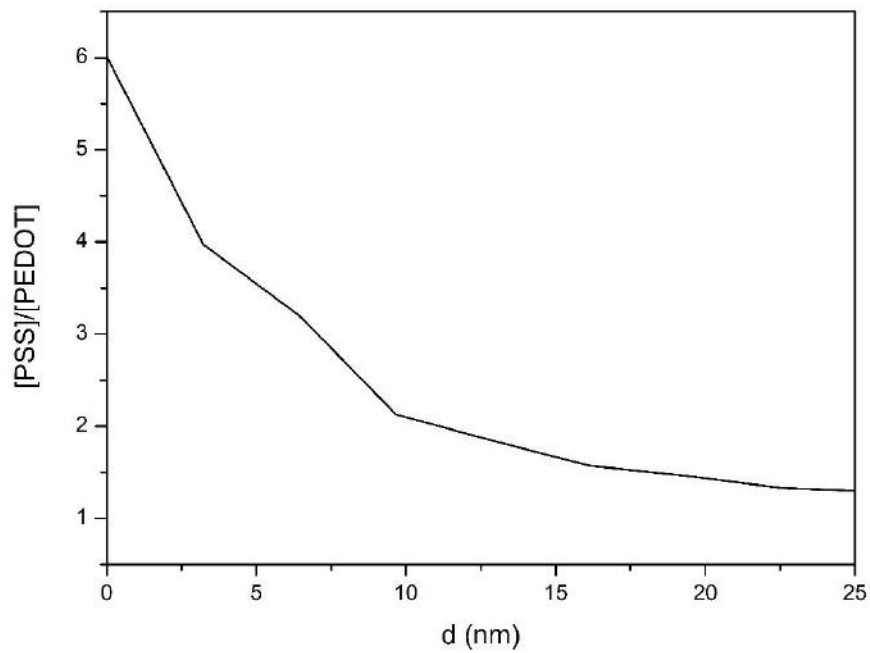


**Figura 28** - Espectro *REELS* da amostra AMG79.





**Figura 30** - Percentual atômico das contribuições de O1s, N1s e S2p em função da profundidade da amostra AMG79.



**Figura 31** - Razão PSS/PEDOT em função da profundidade da amostra AMG79.

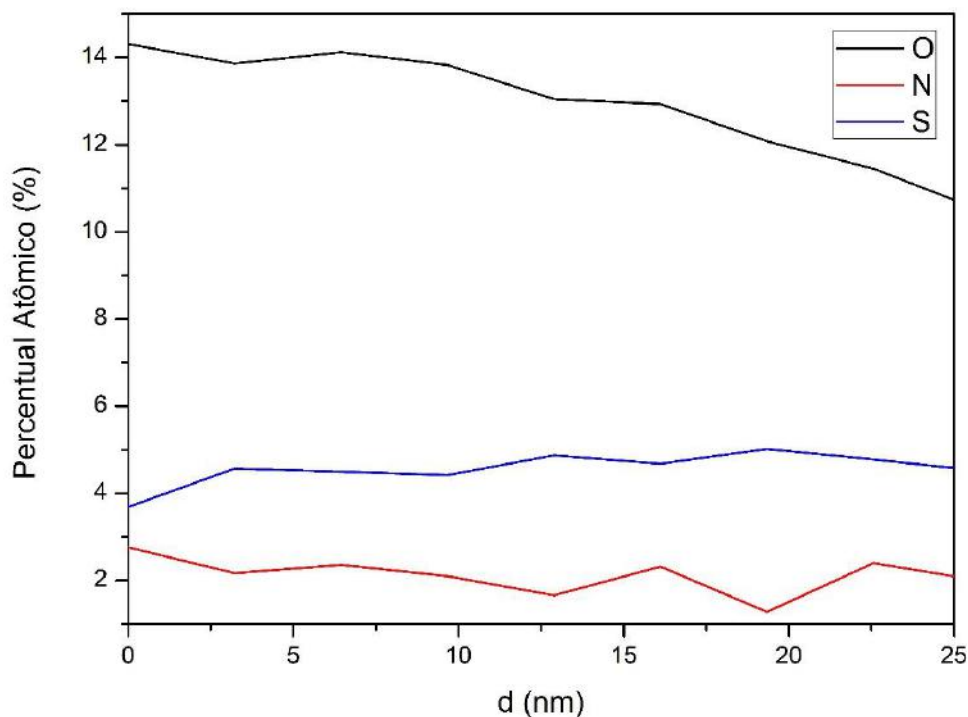
Conforme a concentração de PSS diminui, o percentual de nitrogênio tetravalente (N1s B) também diminui, ao passo que N1s A aumenta na mesma taxa. Este resultado corrobora com a suposição de que a contribuição N1s B e grande parte de N1s A possuam a mesma origem, o derivado de carbazol. Sendo assim, o desdobramento, do que seria um único pico, é consequência da protonação do derivado de carbazol pelo grupo sulfônico do PSS.

A tendência para ambas as contribuições de O1s são compatíveis com a atribuições feitas anteriormente: O1s A, referente ao grupo sulfônico, acompanha a diminuição de PSS, enquanto que O1s B associado a PEDOT aumenta de intensidade. A partir de 15 nm, no entanto, alguma contribuição provoca um desvio de tal tendência. Uma possibilidade seria o começo da influência do *ITO* sobre os teores medidos de oxigênio.

Já a contribuição S2p B associada ao copolímero AMG79 permanece constante até próximo de 10 nm, quando sofre uma brusca queda de intensidade. É difícil dizer se esta queda está relacionada ao limite do filme do copolímero AMG79 ou se a unidade contendo benzotiadiazol concentra-se na superfície do filme, uma vez que o percentual desta contribuição é muito baixo, mesmo para seus maiores valores de intensidade.

O gráfico da figura 32 demonstra como o percentual total de O, N e S variam com a profundidade. Visto que a percentual de enxofre do copolímero é muito baixo e que os percentuais teóricos de enxofre para PSS e PEDOT são basicamente iguais, a intensidade total de enxofre não sofre grandes variações com o desbalanço da proporção PEDOT:PSS, permanecendo praticamente constante em toda extensão da amostra. A intensidade de oxigênio, no entanto, está sujeita a tal variações, pois PSS apresenta um maior teor desse elemento do que o PEDOT, observando-se então seu decaimento. Para o caso do nitrogênio, não há uma tendência muito bem definida que poderia justificar algum efeito.



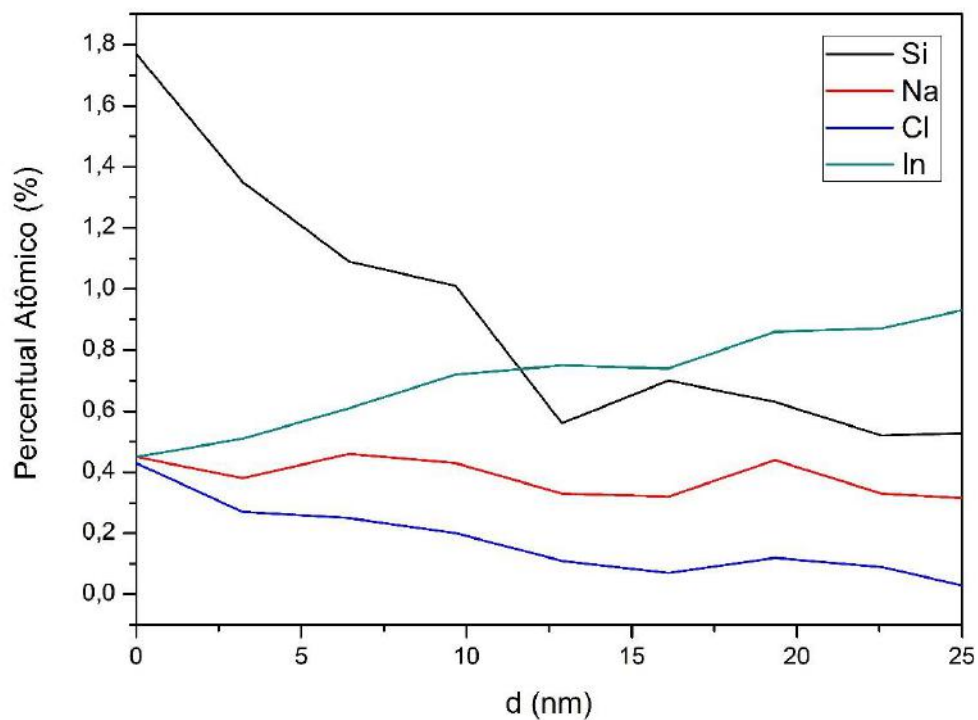


**Figura 32** - Percentual atômico dos picos O1s, N1s e S2p em função da profundidade da amostra AMG79.

A seguir, na figura 33, estão apresentados as variações dos teores das espécies de menor intensidade. Mais uma vez, o percentual de Si tende a cair consideravelmente em função da profundidade, indicando novamente a possível contaminação superficial. Contudo, não é possível afirmar qual espécie química estaria causando tal contaminação devido à complexidade do espectro de O1s.

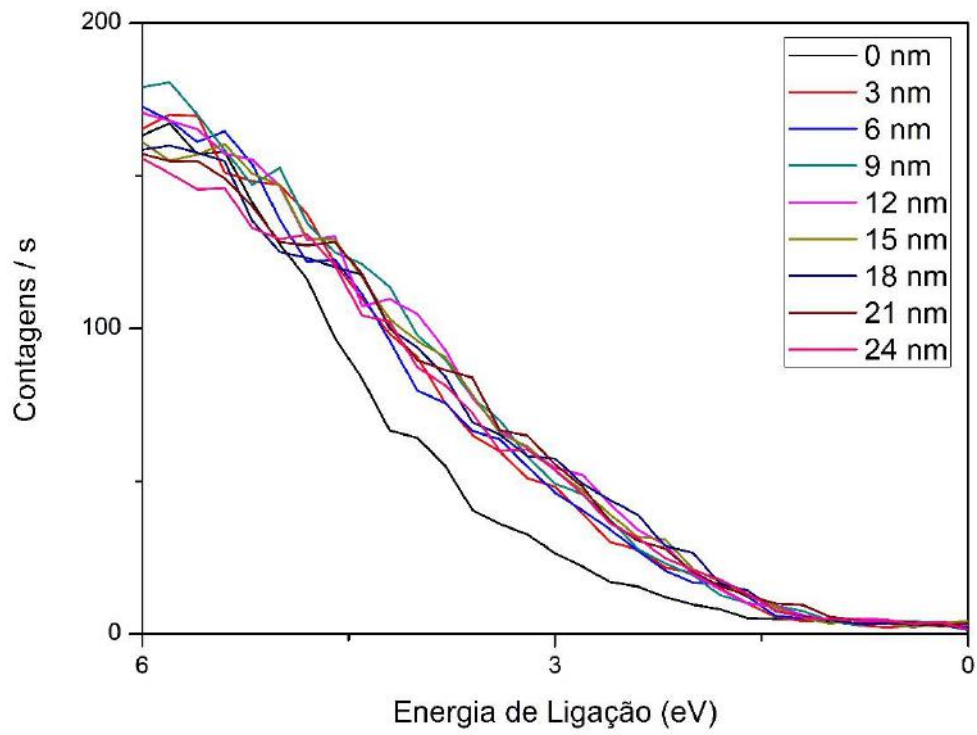
Da mesma forma que em AMG45, Na e Cl seguem uma tendência bem semelhante partindo de uma proporção de praticamente 1:1, sugerindo que na superfície estes possam estar associados como cloreto de sódio. Porém, é possível notar com o aumento da profundidade que estes estão variando em taxas distintas. Uma possível causa para estas diferentes taxas seria a influência do grupo sulfônico que, quando desprotonado, poderia estar interagindo com o Na.

Já os teores de In aumentam de intensidade em função da profundidade, como esperado, pois este compõe a camada mais interna anterior ao substrato de PET.



**Figura 33** - Percentual atômico dos picos Si2p, Na1s, Cl2p e In3d em função da profundidade da amostra AMG79.

Por fim, a figura 34 apresenta o início das estruturas de valência para cada um dos níveis de profundidade. Assim como observado para a amostra AMG45, há um deslocamento para menores valores de energia de ligação para níveis mais baixos que a superfície. O valor médio da diferença entre  $E_F$  e a energia do *HOMO* para os níveis internos da amostra é de 1,41 eV.



**Figura 34** - Início da estrutura de valência para diferentes profundidades da amostra AMG79.

## 6 CONCLUSÕES

As amostras AMG45 e AMG79 foram caracterizadas em termos de sua composição química, tanto em relação as suas superfícies quanto para camadas mais internas de até algumas dezenas de nanômetros.

A composição superficial encontrada para amostra AMG45 foi próxima ao esperado para o filme polimérico AMG45, o qual apresenta-se com espessura superior a 40 nm. No caso, ela é composta principalmente pelos ambientes -C-C/-C-H/-C=C- e -C-O-C-. Entretanto, algum contaminante foi identificado com também contendo o último dos ambientes; e há ainda evidências de que parte da contaminação envolva espécies contendo -Si-O-Si-, com origem em siloxanos ou polissiloxanos. Contudo, ambos os tipos de contaminação mostraram-se superficiais, visto que os teores relativos a cada um dos ambientes que as identificam diminuem ao passo que a profundidade na amostra aumenta. Diferentemente, para o terceiro tipo de contaminação, por NaCl, não foi possível observar uma tendência com relação a profundidade da amostra.

O filme do copolímero AMG79 não teve sua composição completamente elucidada em razão de sua espessura consideravelmente fina. Os espectros obtidos para esta amostra apresentavam contribuições coincidentes numa mesma faixa de  $E_L$ , o que tornou tal elucidação extremamente complexa. Ainda assim, algumas informações interessantes foram possíveis de serem obtidas.

Grande parte das contribuições de O1s e S2p para superfície da amostra AMG79 é, na verdade, devido a mistura PEDOT:PSS, a qual compõe a primeira camada mais interna do sistema. Na superfície, a proporção de tal mistura foi estimada em 1:6; e esta tende a diminuir até 1:1,3 nas camadas mais profundas avaliadas. Este resultado permite concluir uma característica que já tinha sido descrito na literatura: a mistura PEDOT:PSS não é homogênea, pois há uma preferência do PSS por níveis mais próximos a superfície.

Também foi possível atestar que essa maior concentração de PSS próxima a superfície exerce influência sobre o estado químico da unidade contendo o derivado de carbazol no copolímero AMG79. Observou-se uma correlação entre a concentração de PSS com percentual de nitrogênios identificados como tetravalentes. Esta relação pode ser indicação da possível protonação desses nitrogênios pelo PSS,

uma vez que o grupo benzenossulfônico nele presente possui acidez elevada. Tal protonação estaria ocasionando então o deslocamento de parte da contribuição de nitrogênios da unidade derivada de carbazol para valores de EL relativos ao nitrogênio tetravalente (N1s B).

As estruturas eletrônicas das amostras também foram determinadas a partir da estimativa de importantes parâmetros para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos: função trabalho, energia do *HOMO* e energia do gap. A partir destes, a obtenção de outros parâmetros também foi possível, sendo eles a energia do *LUMO*, potencial de ionização e afinidade eletrônica. Os resultados estão organizados em diagramas, sendo o referente a amostra AMG45 apresentado pela figura 17, enquanto que o da amostra AMG79, pela figura 29.

Os níveis de energia dos *HOMOs* de cada amostra foram o único parâmetro avaliado em relação a profundidade da mesma. Em ambos os casos houve o deslocamento destes níveis para valores mais altos de energia. Acredita-se que o motivo para tal mudança seja a interferência dos contaminantes superficiais na estrutura eletrônica das amostras.

## 7 REFERÊNCIAS

ANTOINE, K. Fermi level, work function and vacuum level. **Materials Horizons**, v. 1, n. 1, p. 96, 2015.

BEAMSON, G. BRIGGS, D. **High Resolution XPS of Organic Polymers**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1992.

BRABEC, C. J. Organic photovoltaics: Technology and market. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 83, n. 2–3, p. 273–292, 2004.

BRABEC, C.; SARICIFTCI, N.; HUMMELEN, J. Plastic solar cells. **Advanced Functional Materials**, v. 11, n. 1, p. 15–26, 2001.

BRANSDEN, B. H.; JOACHAIN, C. J. **Physics of Atoms and Molecules**. Harlow: Longman, 1983.

BRIGGS, D.; SEAH, M. P. **Practical Surface Analysis**. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1990.

CARNEY, T. **Basic and Advanced Processing**, [s.d.].

CHEN, L. M. et al. Recent progress in polymer solar cells: Manipulation of polymer: Fullerene morphology and the formation of efficient inverted polymer solar cells. **Advanced Materials**, v. 21, n. 14–15, p. 1434–1449, 2009.

CHO, S. et al. A thermally stable semiconducting polymer. **Advanced Materials**, v. 22, n. 11, p. 1253–1257, 2010.

CRISPIN, X.; MARCINIAK, S. Conductivity, morphology, interfacial chemistry, and stability of poly (3, 4- ethylene dioxythiophene)–poly (styrene sulfonate): A photoelectron spectroscopy study. **Journal of polymer ...**, v. 41, n. 21, p. 2561–2583, 2003.

DENNENWALDT, T. et al. Bonding behavior and chemical stability of silica-based nanotubes and their 3D assembly. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 16, p. 8416–8423, 2014.

EGERTON, R. F. Electron Energy-Loss Spectroscopy in the TEM. **Reports on Progress in Physics**, v. 72, n. 1, p. 16502, 2009.

FAHLMAN, M. et al. Photoelectron spectroscopy and modeling of interface properties related to organic photovoltaic cells. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 190, n. PART A, p. 33–41, 2013.

FORREST, S. R. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. **Nature**, v. 428, n. 6986, p. 911–918, 2004.

GRAHAM, C. Chemical changes in PCPDTBT : PCBM solar cells using XPS and TOF-SIMS and use of inverted device structure for. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, p. 139–147, 2015.

GRECZYNSKI, G. et al. Photoelectron spectroscopy of thin films of PEDOT-PSS conjugated polymer blend: A mini-review and some new results. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 121, n. 1–3, p. 1–17, 2001.

GRECZYNSKI, G.; KUGLER, T.; SALANECK, W. R. Characterization of the PEDOT-PSS system by means of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy. **Thin Solid Films**, v. 354, n. 1, p. 129–135, 1999.

GÜNES, S.; NEUGEBAUER, H.; SARICIFTCI, N. S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 4, p. 1324–1338, 2007.

GUTHRIE, P. Hydrolysis of esters of oxy acids: pKa values for strong acids; Brønsted relationship for attack of water at methyl; free energies of hydrolysis of esters of oxy acids; and linear relationship between free energy of hydrolysis and pKa holding over a range. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 56, n. 2342–2354, p. 1975–1979, 1979.

HINTZ, H. et al. Electronic structure and interface properties of a model molecule for organic solar cells. **Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry**, v. 11, n. 1, p. 269–75, 2010.

HOLLAS, J. M. **Modern Spectroscopy**. 4. ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2004.

HONG, Y.; LAM, J. W. Y.; TANG, B. Z. Aggregation-induced emission: phenomenon,

mechanism and applications. **Chemical Communications**, n. 29, p. 4332, 2009.

HÜFNER, S. **Photoelectron spectroscopy: principles and applications**. 2. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1996.

HWANG, J.; AMY, F.; KAHN, A. Spectroscopic study on sputtered PEDOT ?? PSS: Role of surface PSS layer. **Organic Electronics: physics, materials, applications**, v. 7, n. 5, p. 387–396, 2006.

ISHII, H.; SEKI, K. Energy level alignment at organic/metal interfaces studied by UV photoemission: breakdown of traditional assumption of a common vacuum level at the interface. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 44, n. 8, p. 1295–1301, 1997.

JIATING, H. et al. Aggregation-induced emission in the crystals of 9,10-distyrylanthracene derivatives: the essential role of restricted intramolecular torsion. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 22, p. 9892–9899, 2009.

KETTLE, J. et al. Chemical changes in PCPDTBT:PCBM solar cells using XPS and TOF-SIMS and use of inverted device structure for improving lifetime performance. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 141, p. 139–147, 2015.

LIAO, L. S. et al. Electronic structure and energy band gap of poly(9,9-dioctylfluorene) investigated by photoelectron spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 2000, p. 3582, 2000.

LIU, G. et al. XPS and UPS Characterization of the TiO<sub>2</sub>/ZnPcGly Heterointerface: Alignment of Energy Levels Guangming. **Journal of Physical Chemistry B**, n. 106, p. 5814–5819, 2002.

MANDAL, D. et al. Bandgap determination of P (VDF-TrFE) copolymer film by electron energy loss spectroscopy. **Bulletin of Materials Science**, v. 33, n. 4, p. 457–461, 2010.

MITSCHE, U.; BÄUERLE, P. The electroluminescence of organic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 7, p. 1471–1507, 2000.

MORENO, M. S.; JORISSEN, K.; REHR, J. J. Practical aspects of electron energy-loss spectroscopy (EELS) calculations using FEFF8. **Micron**, v. 38, n. 1, p. 1–11, 2007.



NAUMKIN, A. V et al. **NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1.** Disponível em: <<http://srdata.nist.gov/xps/>>.

PARK, J. et al. Bandgap measurement of thin dielectric films using monochromated STEM-EELS. **Ultramicroscopy**, v. 109, n. 9, p. 1183–1188, 2009.

PASZKIEWICZ, M.; ALLEGRETTI, F. **Elemental and Chemical Analysis with X-ray Photoelectron Spectroscopy**, [s.d.].

REISS, H. The Fermi level and the redox potential. **Journal of Physical Chemistry**, v. 89, n. 18, p. 3783–3791, 1985.

SCHRUPP, D. **Energieschema der Photoelektronenspektroskopie (PES)**. Disponível em: <<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PES-Schema.svg>>. Acesso em: 19 jul. 2017.

SCIENTIFIC, T. F. ESCALAB 250Xi: System Overview. In: **ESCALAB 250Xi System Manual (HA600105)**. [s.l: s.n.]. v. 2p. 44.

SEO, J. H. et al. Energy level alignments at poly[N-9"-hepta-decanyl-2,7- carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1', 3'-benzothiadiazole)] on metal and polymer interfaces. **Chemical Physics Letters**, v. 503, n. 1–3, p. 101–104, 2011.

SHIGEMOTO, A.; AMANO, T.; YAMAMOTO, R. Work function measurements of vanadium doped diamond-like carbon films by ultraviolet photoelectron spectroscopy. p. 2–5, 2014.

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

VAN DER HEIDE, P. **X-ray Photoelectron Spectroscopy: An introduction to Principles and Practices**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2011.

WANG, D. H. et al. Stability comparison: A PCDTBT/PC71BM bulk-heterojunction versus a P3HT/PC71BM bulk-heterojunction. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 101, p. 249–255, 2012.

WATTS, J.; WOLSTENHOLME, J. **An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES**. Chichester: Wiley, 2003.

WU, D.-E. et al. Influence of halogen atoms on the structures and photophysical properties of 9,10-distyrylanthracene (DSA). **CrystEngComm**, v. 17, n. 47, p. 9228–9239, 2015.

YAN, L. et al. Fluorescent nanoparticles based on AIE fluorogens for bioimaging. **Nanoscale**, v. 8, n. 5, p. 2471–2487, 2016.