

CLÁUDIA CALDAS RODRIGUES CRUZ

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE DERIVADOS DE TIOFENO PARA USO EM CÉLULAS SOLARES

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da
Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito parcial para obtenção do
diploma de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Orientadora: Profa. Maria Luiza Rocco Duarte Pereira

Período: Março/2013 a Agosto/2013

RIO DE JANEIRO

2013

Caracterização de filmes finos de derivados de tiofeno para uso em células solares

Cláudia Caldas Rodrigues Cruz

Trabalho submetido ao Corpo Docente do Instituto de Química da UFRJ como parte dos requisitos para concluir o projeto final de curso.

Avaliado por:

Prof. D. Sc. Julio Carlos Afonso

Profa. D. Sc. Rosa Cristina Dias Peres

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TITULO: CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE DERIVADOS DE TIOFENO PARA USO EM CÉLULAS SOLARES

ALUNO: Cláudia Caldas Rodrigues Cruz

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

Polímeros possuem várias aplicações práticas como isolantes elétricos. Porém, uma nova classe tem sido muito estudada, devido à possibilidade de conduzir eletricidade, os polímeros orgânicos conjugados. Os polímeros orgânicos são formados basicamente por átomos de carbono e hidrogênio, porém podem possuir outros átomos em sua estrutura.

Neste trabalho, foram investigados filmes finos de um derivado de poli(tiofeno) e de outros compostos orgânicos, o polímero PSiF-DBT {Poli[2,1,3-benzotiazolo-4,7-diil-2,5-tiofenodiil(9,9-dioctil-9H-9-silafluoren-2,7-diil)-2,5tiofenodila]}. Esse polímero apresenta grande potencial para uso em células solares orgânicas, por apresentar estabilidade química, propriedades mecânicas e processabilidade significativamente superiores frente às células de silício utilizadas atualmente.

As amostras estudadas foram nomeadas como PSI-S20 que não sofreu tratamento térmico, e a PSI-S100 que sofreu tratamento térmico a 100 °C por quinze minutos. Os espectros foram obtidos a partir de filmes depositados por spin-coating a partir de solução em o-diclorobenzeno.

Para a caracterização das amostras, foram realizadas análises através da técnica de dessorção acoplada à espectrometria de massa por tempo de voo e obtidas curvas de rendimento iônico que foram determinadas em função da energia do feixe de elétrons incidente. Os resultados foram discutidos em termos da produção de elétrons secundários. Realizou-se também um estudo morfológico da amostra, variando-se a posição do feixe de elétrons na amostra.

O polímero (não tratado e tratado termicamente) foi submetido a um processo de dessorção estimulada por elétrons de alta energia e a dois potenciais de extração distintos (+1000V e +1200V). Obteve-se a curva de rendimento iônico do íon S⁺, a partir de espectros adquiridos em diferentes energias do feixe de elétrons. Verificamos que há diferenças significativas quanto as intensidades dos espectros das amostras e que para altas energias do feixe de elétrons, o rendimento obtido de íons S⁺ aumenta consideravelmente. Esse comportamento pode ser explicado devido aos elétrons secundários gerados no processo.

Para o estudo da morfologia desse polímero, variando a posição da amostra no manipulado (Z) obtendo-se mapas de contorno que nos permitiu estudar a composição da amostra e sua distribuição. Obtivemos que as amostras PSi-S20 e PSi-S100 são heterogêneas e apresentam uma concentração significativa de íons CH₄⁺ em comparação aos outros íons presentes (Si⁺ e S⁺) e que a amostra PSi-S100 apresenta maior concentração dos íons Si⁺ e S⁺ e também uma maior homogeneidade se comparada à amostra não tratada termicamente.

Podemos concluir que a utilização da técnica de dessorção estimulada por elétrons, juntamente com a espectrometria de massa por tempo de voo, é um sucesso para caracterizar e investigar modificações morfológicas em polímeros de interesse comercial.

Palavras Chave: PSiF-DBT, células solares, polímeros, semicondutores orgânicos, poli(tiofeno), PSI-S20, PSI-S100, tempo-de-voo, rendimento iônico, feixe de elétrons.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, pois tudo o que tenho vem dEle e em todo o tempo está comigo, me fortalecendo, direcionando e me dando coragem para sempre seguir em frente.

A minha família, pelo apoio e oração e principalmente a minha mãe Eny Caldas Rodrigues Cruz, por sempre estar ao meu lado, me acalmando e acreditando sempre que eu iria vencer e alcançar meus objetivos. A minha irmã, Alessandra Caldas Rodrigues Cruz, por sempre estar do meu lado mesmo longe e nunca duvidar do meu potencial mesmo quando muitas vezes eu mesma duvidava. Ao meu pai Claudio Rodrigues Cruz pela compreensão.

As minhas amigas que considero minhas irmãs: Stephanie e Tammy, pois mesmo longe, moram no meu coração e me deram força e apoio pelo simples fato de ter a sua amizade.

Aos meus amigos, que sempre me apoiaram e me ajudaram me dando força, conselhos e carinho e que passaram comigo por momentos difíceis, mas também por muitos momentos felizes e com certeza sem vocês seria muito mais difícil chegar até aqui.

A professora Maria Luiza Rocco, pela oportunidade de trabalhar no LaQuiS e pela sua orientação que sempre foi feita com humildade e dedicação e por sempre estar presente.

A todos do laboratório, por me ajudarem e pela amizade.

Enfim, a todos que contribuíram indiretamente ou diretamente para a construção e realização deste sonho, pois sem vocês seria mais difícil chegar até aqui e que por ventura não os tenha nomeado.

A todos muito obrigado.

Índice:

1. Introdução:.....	4
1.1. Polímeros e a PSiF-DBT	4
2. Objetivos:.....	6
3. Metodologia Experimental:	7
3.1. Dados das amostras PSi-S20 e PSi-S100.....	7
3.2. A técnica de ESD (<i>Electron Stimulated Desorption</i>)	7
3.3. Sistema Experimental	8
3.3.1. Bomba Mecânica	10
3.3.2. Bomba Turbomolecular.....	10
3.3.3. Bomba Sublimadora de Titânio.....	11
3.3.4. Medidores de Vácuo	11
3.3.5. Canhão de elétrons.....	11
3.3.6. Manipulador.....	12
3.3.7. Espectrômetro do Tipo Tempo de voo	12
3.3.8. Espectrômetro do Tipo Quadrupolar	14
3.4. Experimentos realizados.....	15
3.5. Tratamento de Dados:.....	17
4. Resultados e Discussão:	18
5. Conclusão.....	26
6. Referências.....	28
7. Anexos.....	30

Índice de Figuras e tabelas:

Figura 1: a) Estrutura do politiofeno; b) Estrutura do PSiF-DBT.....	6
Figura 2: Processo de Dessorção Estimulada por Elétrons.....	7
Figura 3: Sistema experimental montado no LaQuiS.....	9
Figura 4: Manipulador de amostras.....	12
Figura 5: Desenho do espectrômetro de massa por tempo de voo (TOF) do LaQuiS.....	13
Figura 6: Espectrômetro do tipo quadrupolar presente no LaQuiS.....	15
Figura 7: Espectro completo (em grande escala) das amostras PSi-S20 e PSi-S100 com energia do feixe de elétrons de 600eV, submetidas a um mesmo potencial de extração de +1000V.....	19
Figura 8: Espectro completo (em grande escala) das amostras PSi-S20 e PSi-S100 com energia do feixe de elétrons de 600eV, submetidas um mesmo potencial de extração de +1200V.....	19
Figura 9: Rendimento iônico do íon $m/z = 32$ para as amostras PSi-S20 e PSi-S100 com potencial de extração de +1000V.....	21
Figura 10: Rendimento iônico do íon $m/z = 32$ para as amostras PSi-S20 e PSi-S100 com potencial de extração de +1200V.....	22
Figura 11: Mapas de contorno da amostra PSi-S20 dos íons de razão m/z de a) 16, b) 28 e c) 32 que corresponde respectivamente aos íons CH_4^+ , CO/Si e S^+	23
Figura 12: Mapas de contorno da amostra PSi-S100 dos íons de razão m/z de a) 16, b) 28 e c) 32 que corresponde respectivamente aos íons CH_4^+ , CO/Si e S^+	25
Tabela 1: Valores das correntes, pressão e lente utilizadas no experimento.....	16
Tabela 2: Relação m/z dos picos encontrados nos espectros e suas respectivas atribuições.....	20
Anexos:	
Tabela 1: Dados do rendimento com potencial de extração de + 1000V.....	30
Tabela 2: Dados do rendimento com potencial de extração de + 1200V.....	31
Tabela 3: Valores de Z e Y.....	33

1. Introdução:

1.1. Polímeros e o PSiF-DBT

O nome polímero é de origem grega “poli” (muitas) + “mero” (partes). Essas substâncias podem ter origem natural ou sintética [1]. A estrutura molecular de um polímero consiste em uma cadeia composta por várias pequenas moléculas unidas por ligações covalentes, repetidas regularmente ao longo da cadeia, denominada meros. São macromoléculas caracterizadas por seu grande tamanho, estrutura química e interações intra- e intermoleculares.

Formados basicamente por átomos de carbono e hidrogênio (às vezes combinados com oxigênio, nitrogênio ou enxofre) os polímeros orgânicos por muitos anos foram considerados exemplos típicos de materiais isolantes [2]. Como seus átomos estão ligados entre si, por meio de ligações covalentes, seus elétrons não possuem liberdade para movimentação, ou seja, mobilidade para condução de eletricidade. Porém, o conceito de que polímeros apresentam somente comportamento isolante mudou em 1977, quando H. Shirakawa e seus colaboradores descobriram que o polímero poliacetileno, quando dopado com iodo, passava a conduzir eletricidade [3], podendo alcançar condutividade elétrica próxima ao de metais. A partir deste fato, têm se estudado sistematicamente essa outra classe de polímeros, os polímeros conjugados, cuja importância está na possibilidade de conduzir eletricidade [4].

Devido à grande procura por energia e uma maior preocupação com o meio ambiente, torna-se necessárias novas formas de energia renováveis. Uma dessas fontes que vêm chamando atenção é o uso de células solares, também conhecidas como células fotovoltaicas, capazes de converter a luz solar diretamente em energia elétrica por intermédio do efeito fotovoltaico.

Como unidades básicas de formação dos painéis, as células fotovoltaicas são, em geral, obtidas a partir da junção de lâminas de cristais semicondutores de silício dopados. Porém, os sistemas fotovoltaicos baseados em células de silício possuem atualmente duas desvantagens básicas: a) uma baixa taxa de

conversão (eficiência); e b) o preço. Devido a tudo isso, têm se buscado novas alternativas de células fotovoltaicas.

O polímero PSiF-DBT {Poli[2,1,3-benzotiadiazolo-4,7-diil-2,5-tiofenodiil(9,9-dioctil-9*H*-9-silafluoren-2,7-diil)-2,5tiofenodila]} (Figura 1) apresenta uma estrutura complexa derivada do politiofeno e de outros compostos orgânicos. A estrutura química do PSiF-DBT apresenta ligações duplas C=C conjugadas e anéis aromáticos que permitem o fluxo de elétrons em condições especiais [5] e desta forma, os orbitais π podem facilmente receber (redução) ou doar (oxidação) elétrons formando um íon polimérico, sem destruir as ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula [6]. Estas características tornam interessante o emprego do PSiF-DBT para uso em sistemas fotovoltaicos, primeiramente por apresentar estabilidade química, propriedades mecânicas e processabilidade significativamente superiores frente às células de silício utilizadas atualmente e também devido ao fato de sua estrutura apresentar alternância de ligações simples (σ) e duplas (π) entre átomos consecutivos de carbono ao longo de toda a cadeia, característica essa própria de polímeros conjugados. Essa alternância entre as ligações é a principal responsável pelas propriedades ópticas e eletrônicas dos polímeros conjugados [7]. Além disso, a possibilidade de obtenção de unidades poliméricas de quaisquer tamanhos na forma de filmes flexíveis extensos, assim como modificação molecular para ajuste de características físico-químicas, faz com que este seja um polímero importante para estudo e que pode se apresentar como um substituto na fabricação de grandes painéis solares e outros dispositivos, visando contribuir para uma nova fonte de energia renovável e economicamente viável.

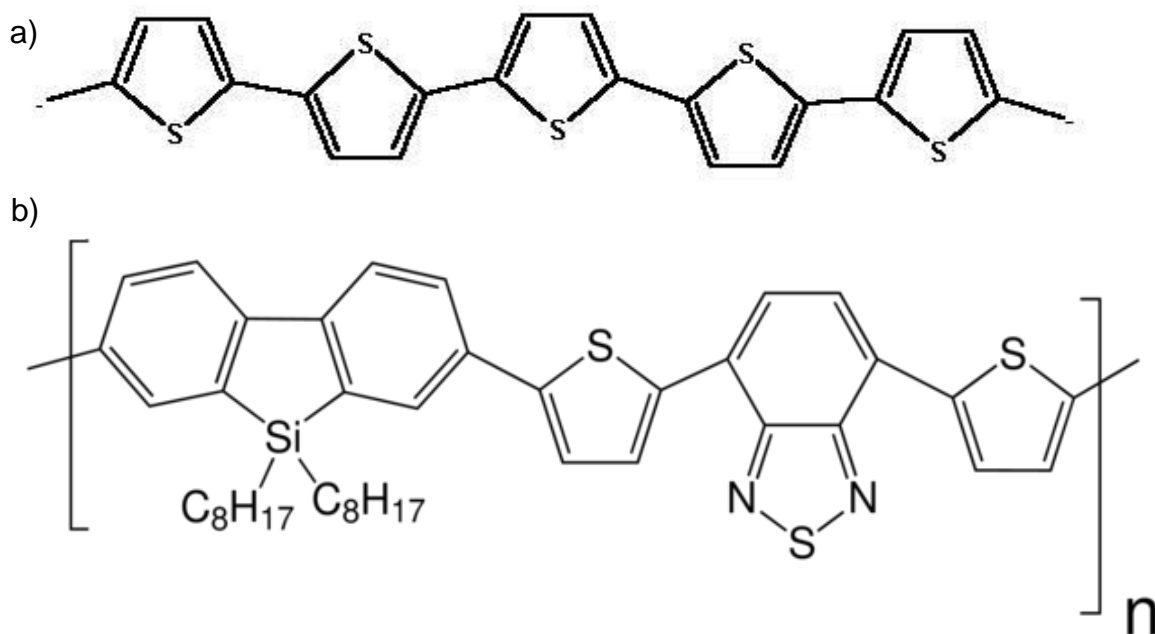


Figura 1: a) Estrutura do politiofeno; b) Estrutura do PSiF-DBT.

2. Objetivos:

O principal objetivo deste trabalho consistiu no estudo da superfície do polímero PSiF-DBT, não tratado e tratado termicamente, quando irradiada com feixe de elétrons de alta energia, verificando a possibilidade da utilização da técnica de dessorção induzida por elétrons para o estudo das propriedades destes materiais. Além disso, fez-se um estudo da morfologia do material através da técnica de dessorção.

A técnica de análise empregada foi a dessorção estimulada por elétrons acoplada à espectrometria de massa por tempo de voo. Espectros de ambas as amostras (tratada e não tratada termicamente) foram adquiridos em diferentes faixas de energia para estudo do rendimento iônico e em diferentes posições de Z para estudo da composição da amostra. Maiores detalhes sobre a instrumentação estão presentes no próximo capítulo, que descreve a metodologia experimental.

3. Metodologia Experimental:

3.1. Dados das amostras P*Si*-S20 e P*Si*-S100

Foram estudadas duas amostras de P*Si*F-DBT, a primeira sem tratamento térmico e a segunda aqueceu-se a 100°C. Denominou-se a primeira amostra como P*Si*-S20 e a segunda de P*Si*-S100. Estas amostras foram depositadas por casting em banho de solvente, em atmosfera de N₂ a partir de solução em o-diclorobenzeno no Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE), do Departamento de Física da UFPR, coordenado pela Profa. Lucimara Stolz Roman. Após a deposição, o filme de P*Si*-S100 foi submetido a tratamento térmico a 100°C por quinze minutos. Os espectros foram obtidos a partir de filmes depositados por spin-coating a partir de solução em o-diclorobenzeno.

3.2. A técnica de ESD (*Electron Stimulated Desorption*)

A técnica de dessorção estimulada por elétrons consiste em incidir um feixe de elétrons em uma amostra sólida depositada sobre um substrato e medir as espécies que dessorvem da superfície do material através de um espectrômetro de massas. Desta forma, é possível analisar partículas neutras, positivamente carregadas ou negativamente carregadas. A Figura 2, abaixo, ilustra o processo:

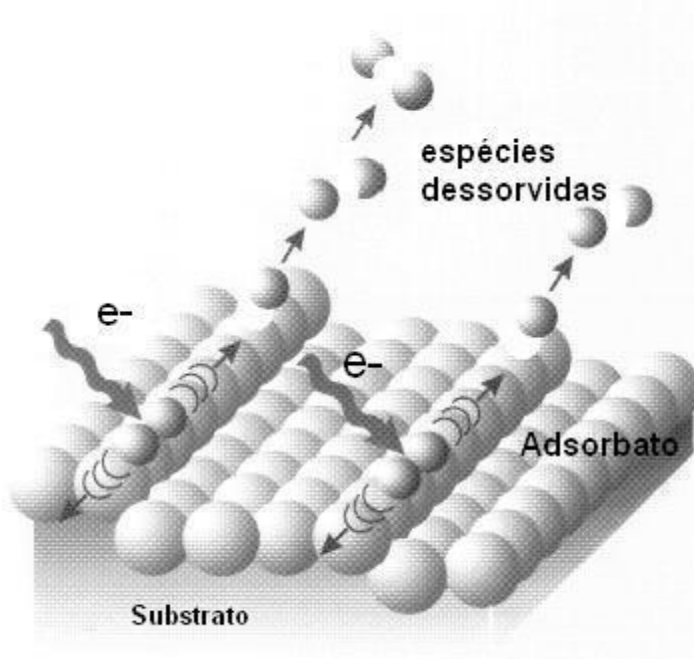


Figura 2: Processo de Dessorção Estimulada por Elétrons.

É importante salientar que a transferência de momento (choque) entre elétron e matéria não é suficiente para arrancar/quebrar ligações. O que ocorre é transferência de energia que é utilizada para induzir transições eletrônicas, enfraquecendo as ligações químicas, resultando em uma quebra posterior.

A técnica chamada ESID (*Electron Stimulated Ion Desorption*), que detecta íons, é bastante sensível à superfície, uma vez que o processo de neutralização de íons em sólidos é muito eficaz e é pouco provável que um íon formado no interior do material consiga chegar até à superfície e escapar sem sofrer neutralização. Para este trabalho, optamos por detectar íons positivos.

Para analisar partículas neutras, o melhor espectrômetro é o quadrupolo, por possuir ionizador próprio. Para este trabalho, usamos o espectrômetro de massa por tempo de voo, mais eficaz para partículas carregadas.

3.3. Sistema Experimental

O Laboratório de Química da Superfícies (LaQuiS) dispõe de um sistema experimental dedicado à análise da superfície de materiais através da técnica de dessorção estimulada por elétrons (ESID – *Electron Stimulated Ion Desorption*). Trabalha-se com amostras sólidas, geralmente polímeros, na forma de filmes finos, em ambiente de ultra-alto vácuo (UHV – *Ultra High Vacuum*) da ordem de 10^{-9} Torr. Para atingir pressões desta ordem de grandeza, o LaQuiS dispõe de três bombas: uma bomba mecânica, uma turbomolecular e uma sublimadora de titânio. A Figura 3 mostra o esquema experimental disponível no laboratório.



Figura 3: Sistema experimental montado no LaQuiS. A – PC com software de aquisição dos espectros; B – Rack com equipamentos eletrônicos para monitoramento e controle; C – Espectrômetro do tipo Tempo-de-Voo; D – canhão de elétrons; E – espectrômetro do tipo Quadrupolar; F – Manipulador de amostras; G – Bomba Sublimadora de Titânio; H – Bomba Turbomolecular; I – Bomba mecânica.

3.3.1. Bomba Mecânica

As bombas mecânicas asseguram o vácuo primário (até aproximadamente 10^{-3} Torr) e são bombas do tipo rotatórias. O funcionamento deste tipo de bomba de transferência de gás ocorre em três etapas: captura de um volume do gás, compressão do volume capturado e expulsão do gás.

A bomba mecânica do laboratório é do modelo Rotatory Vane Vacuum Pump DUO 10 (Pfeiffer Vacuum), com capacidade nominal de fluxo de volume de 13,4 m^3/h , chegando a uma pressão final inferior a 5×10^{-3} mbar ($3,75 \times 10^{-3}$ Torr). No LaQuiS, esta bomba é ligada quase que simultaneamente com a bomba turbomolecular, para minimizar o processo de *backstreaming* (retorno de vapores de óleo pelo caminho oposto).

3.3.2. Bomba Turbomolecular

As bombas turbomoleculares são bombas de transferência de gás, ou seja, moléculas do gás sofrem colisões que direcionam suas componentes de velocidade para a direção em que se deseja bombear [8,9]. Pás em movimento (rotores) deslocam as moléculas do gás em direção às pás estacionárias (estator), que por sua vez as projetam para as pás inferiores seguintes.

A bomba turbomolecular utilizada no LaQuiS é fabricada pela Pfeiffer Vacuum, modelo Turbomolecular Drag Pump TMU 261 P, e gira a 60.000 rpm. Esta bomba tem capacidade nominal de fluxo de volume de 210, 220 e 190 $\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ e taxa de compressão inferior a 1×10^9 , 3×10^5 e $1,3 \times 10^4$ para o Nitrogênio (N_2), Hélio (He) e Hidrogênio (H_2), respectivamente. Pode chegar a uma pressão final menor que 5×10^{-10} mbar ($3,75 \times 10^{-10}$ Torr), quando em série com uma bomba mecânica. Ela é controlada pelo Display Control Unit DCU 200, que é uma unidade de controle e monitoramento para bombas de vácuo PFEIFFER. Este controlador ainda pode medir a pressão no ambiente da câmara através de um medidor de catodo frio.

3.3.3. Bomba Sublimadora de Titânio

A bomba sublimadora de titânio é caracterizada como uma bomba de fixação, ou seja, seu princípio de funcionamento baseia-se em reter os gases dentro da própria bomba (em suas paredes). É composta de um conjunto contendo até 4 filamentos de titânio, que se encontram alojados no interior de uma região cilíndrica oca (criostato), a qual pode ser preenchida com nitrogênio líquido, para melhorar a eficiência de bombeamento. O titânio ao ser sublimado forma um filme altamente reativo na superfície, capaz de absorver uma grande variedade de gases.

3.3.4. Medidores de Vácuo

O LaQuiS conta com dois medidores de ionização, onde o gás é ionizado (total ou parcialmente), que atuam de formas diferentes para obter o valor da pressão no ambiente de medida: a) Um deles, denominado de medidor de catodo frio modelo PT R21 251 (Pfeiffer Vacuum), onde se mede uma corrente de descarga elétrica e b) medidor de catodo quente Bayard-Alpert, modelo IMR 132 (BALZERS) onde é medida uma corrente iônica.

3.3.5. Canhão de elétrons

O canhão de elétrons ELG-2 da Kimball Physics, juntamente com a sua fonte EGPS-2, são projetados para uso em estudos com a técnica de dessorção induzida por elétrons. O canhão é capaz de produzir feixes de elétrons com energia de 5eV a 1000eV e corrente de 1nA a 10 μ A, ajustável de forma independente. Esta corrente pode ser medida pelo equipamento denominado copo de Faraday, alojado na frente da entrada do canhão. O feixe do canhão pode ainda ser pulsado sendo este o modo que é utilizado no LaQuiS, para evitar a degradação da amostra, permitindo a reprodutibilidade da técnica.

O princípio de funcionamento do canhão baseia-se na aplicação de uma tensão em um filamento que, ao aquecer, eleva a temperatura do catodo. Este catodo possui em sua superfície um material especial que emite elétrons quando

aquecido (efeito termiônico), formando uma nuvem de elétrons. Esta nuvem pode ser deslocada, utilizando uma diferença de potencial entre catodo e anodo.

Para se efetuar o controle da intensidade da corrente de elétrons, coloca-se bem próximo ao catodo uma grade de controle a um potencial negativo (que produz um campo de repulsão de elétrons); assim, é possível pulsar o feixe de elétrons. Já o direcionamento do feixe é feito por um sistema de quatro placas polarizadas (defletoras).

3.3.6. Manipulador

Neste trabalho, utilizou-se o manipulador HPT RX fabricado pela Vacuum Generators. Este é um manipulador para UHV de alta precisão que possui movimento em torno dos três eixos coordenados, XYZ e rotação em Z.

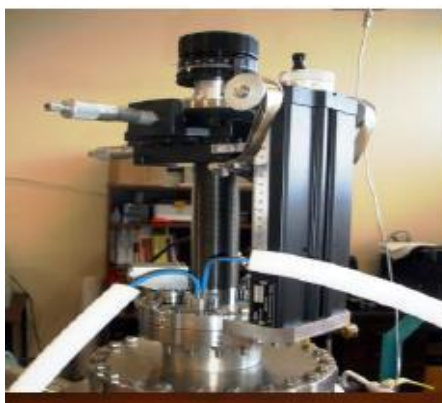


Figura 4: Manipulador de amostras

3.3.7. Espectrômetro do Tipo Tempo de voo

O espectrômetro de massa por tempo de voo foi projetado e construído no LaQuiS, tendo por objetivo criar um sistema capaz de coletar, separar e quantificar os íons (positivos e negativos), provenientes de um experimento de dessorção iônica estimulada por elétrons (ESID). Possui 2cm de diâmetro e 25cm de caminho livre de campo elétrico (Figura 5).

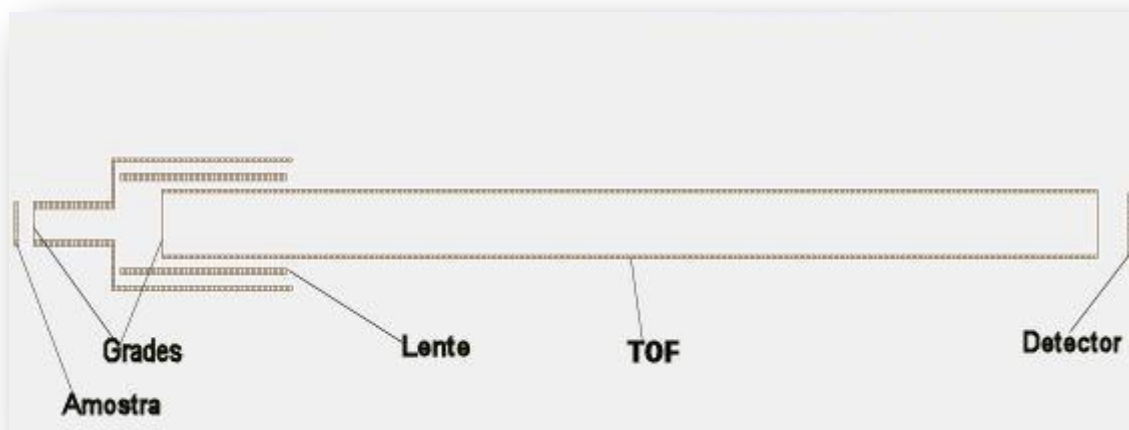


Figura 5: Desenho do espectrômetro de massa por tempo de voo (TOF) do LaQuiS.

Na região entre a amostra e a primeira grade, os íons são acelerados pelo potencial de extração aplicado na amostra. A região entre a primeira grade e a segunda grade é aquela por onde o íon, já extraído, sente o potencial aplicado na lente. Este potencial da lente tem por objetivo o direcionamento do feixe de íons de tal maneira que chegue ao detector MCP (*multi channel plates*) com o mínimo de perda possível e de forma a evitar que incida sempre sobre uma pequena área do mesmo.

A terceira região, compreendida entre a segunda grade e o detector é uma região livre de campo elétrico, onde os íons não são mais acelerados.

O funcionamento do TOF linear baseia-se na ideia de que após a produção dos íons, todos estes terão a mesma distância para percorrer e estarão submetidos ao mesmo potencial de aceleração, também conhecido como potencial de extração. Logo, todos adquirem a mesma energia cinética, porém por possuírem massas diferentes, íons diferentes irão adquirir velocidades diferentes, resultando que cada íon tenha seu tempo de voo.

Como o TOF mede tempo, um dispositivo de START/STOP é necessário para informar o início e o fim da medida. Para isso, o laboratório dispõe de um gerador

de pulsos que é acoplado ao canhão de elétrons. O START se dá a cada ciclo de pulsação e o STOP ocorre quando o íon chega ao detector.

Este tipo de espectrômetro apresenta o espectro em tempo de voo e não em massa/carga, devendo este então ser convertido, tendo-se em mente a equação linear do TOF abaixo representada:

$$TOF = B + A \left(\frac{m}{z} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

Para a equação 3.1, podemos obter os parâmetros A e B a partir de picos conhecidos no espectro, como por exemplo, H^+ e CH_3^+ . O parâmetro A se relaciona a geometria do TOF enquanto o parâmetro B se relaciona a atrasos que os íons podem apresentar para chegar ao detector, normalizando assim, os tempos de voo.

Para se determinar estes parâmetros, devemos escolher picos conhecidos no espectro, como os descritos acima e a partir desses picos, construir uma curva de calibração que relaciona o tempo de voo com a razão m/z . Dessa forma, pode-se obter os parâmetros e também todas as razões m/z dos íons que se desejar.

3.3.8. Espectrômetro do Tipo Quadrupolar

O espectrômetro do tipo quadrupolar é utilizado no LaQuiS para monitorar os gases residuais presentes na câmara de medida e por este motivo não está apontado diretamente para a amostra, como é o caso do espectrômetro do tipo tempo de voo (Figura 6).

Neste tipo de espectrômetro, um campo quadrupolar é formado por quatro cilindros paralelos aos quais é aplicada uma corrente contínua que afeta o percurso dos íons viajando pelo trajeto centralizado entre os quatro cilindros. Para as voltagens dadas, somente os íons de uma determinada relação massa/carga podem passar através do filtro do quadrupolo, enquanto os outros são varridos como moléculas descarregadas. Ao variar os potenciais elétricos aplicados no quadrupolo, pode-se variar a relação massa/carga transmitida. Isso possibilita uma varredura espectral.



Figura 6: Espectrômetro do tipo quadrupolar presente no LaQuiS.

3.4. Experimentos realizados

Para o estudo das amostras, faz-se necessário inseri-las na câmara de vácuo. Para tanto, o vácuo da câmara precisa ser quebrado, utilizando-se para tal nitrogênio gasoso seco, evitando-se dessa forma a entrada de gases e vapor d'água no sistema, o qual é extremamente difícil de ser bombeado posteriormente. O nitrogênio é mais facilmente retirado do sistema, pois ele adsorve menos fortemente na superfície da câmara.

Os substratos, devidamente fixados ao manipulador com o auxílio de fita de carbono condutora dupla face, recebem ainda cola prata, que tem duas funções: ajudar na fixação e melhorar o contato elétrico da amostra.

Verificado os contatos, um novo anel de vedação é colocado no sistema e o manipulador é montado adequadamente. Em seguida, as bombas são ligadas e iniciamos o processo de bombeamento da câmara de vácuo. Para medição da pressão no interior da câmara, utilizamos o medidor do tipo catodo quente.

Quando a pressão está baixa o suficiente (aproximadamente 10^{-7} - 10^{-8} Torr), a primeira sublimação é feita e a partir daí seguimos seu ciclo normal de utilização. Liga-se também o quadrupolo para verificação de gases residuais presentes na câmara.

Ao atingir o valor de pressão desejado, o canhão de elétrons é finalmente ligado. Em seguida, ligamos os outros equipamentos, aplicamos os seus devidos potenciais e finalmente iniciamos o processo de aquisição dos espectros. O medidor de vácuo do tipo catodo quente ficou desligado durante todo o tempo de análise das amostras, já que ele sofre interferência do potencial de extração aplicado à amostra.

Para cada amostra, adquiriu-se espectros em duas condições: a) Com feixes de elétrons varrendo de 400 a 750eV, com potencial de extração de +1000V. b) Feixe de elétrons varrendo de 400 a 1000 eV, com potencial de extração de +1200V. Os valores de corrente de emissão, corrente do copo de Faraday, corrente do feixe pulsado, pressão e lente se encontram na tabela a baixo:

Tabela 1: Valores das correntes, pressão e lente utilizadas no experimento.

Potencial de extração (V)	Amostra	Corrente de emissão (μA)	I do copo de Faraday (μA)	I do feixe pulsado (nA)	Pressão da câmara (mbar)	Lente (V)
+ 1000	PSi-S20	8,0	6,95	7,35	$1,3 \times 10^{-8}$	+800
	PSi-S100	9,0	7,50	7,20	$0,8 \times 10^{-8}$	+800
+ 1200	PSi-S20	6,5	6,5	7,50	$3,7 \times 10^{-8}$	+800
	PSi-S100	8,0	6,45	7,40	$1,1 \times 10^{-8}$	+800

Também foi realizada uma varredura em posição para as duas amostras, que constituiu em variar a posição da amostra no manipulador, visando obter informações referentes à morfologia da amostra. Foram escolhidos 8 valores de Z (posição em que a amostra se encontra no manipulador), e 4 valores de Y foram adquiridos. Neste estudo, foi empregado corrente de emissão de $7,9\mu\text{A}$, corrente do copo de Faraday de $6,8 \mu\text{A}$, corrente do feixe pulsado de $7,0 \text{ nA}$ e pressão da

câmara de $1,3 \times 10^{-8}$ mbar. (Os valores de Z e seus respectivos valores de Y encontram-se na Tabela 3 do anexo).

3.5. Tratamento de dados

Para se obter os tempos de voo das espécies em estudo, utilizou-se a equação do TOF linear (equação 3.1), gerando uma curva de calibração que nos forneceu a relação m/z através do tempo de voo das espécies estudadas.

Para isso, procuramos no espectro os picos correspondentes aos íons H^+ , H_2^+ , e CH_3^+ cujas m/z são conhecidas (1, 2 e 15 respectivamente) e a partir deles construímos uma curva de calibração que relaciona a relação m/z e os respectivos tempos de voo. A partir da curva de calibração, foi possível determinar o tempo de voo do íon enxofre, cuja $m/z = 32$ e de qualquer outro íon que se desejasse. Com posse desses tempos de voo e os valores de A e B, que também são obtidos através da curva de calibração, construímos tabelas no ORIGIN 8.0 com esses valores e obtem-se os valores de m/z para todos os íons estudados.

Também obtemos a partir do espectro os valores de contagem com os quais também construímos uma tabela no ORIGIN 8.0 e obtivemos os valores de contagem/START. Os valores de contagem/START são extremamente importantes, para normalizar o espectro para fins de comparação. A partir desses dados, pode-se calcular o rendimento iônico parcial do íon de $m/z = 32$, característico da quebra da ligação C-S. Um ajuste gaussiano foi empregado para se obter as áreas dos picos normalizados pelo START.

A partir da varredura em posição para as amostras PSi-S20 e PSi-S100, as áreas dos diferentes fragmentos, que foram selecionados levando em conta os íons característicos do PSiF-DBT, foram calculadas e normalizadas pela área total do espectro. O valor do eixo X não sofreu variação por corresponder à distância entre a amostra e a entrada do TOF. Após os cálculos de área dos picos escolhidos para estudo, referentes aos íons de $m/z = 16$, 28 e 32, mapas de contorno foram plotados.

4. Resultados e Discussão:

- Dessorção iônica

Os espectros de dessorção obtidos apresentaram diferenças significativas quanto à intensidade dos picos entre o filme que sofreu aquecimento térmico e aquele que não sofreu tratamento. As figuras que se seguem apresentam os espectros obtidos, cobrindo diferentes intervalos de m/z e as atribuições para os fragmentos usados na curva de calibração.

A Figura 7 mostra um espectro completo das amostras P*Si*-S20 e P*Si*-S100, submetidas a um mesmo potencial de extração de +1000V e energia do feixe de elétrons de 600eV. O espectro mostra claramente que a técnica é extremamente sensível aos íons H^+ . Além disso, é possível verificar no espectro das amostras, a presença de fragmentos usados como padrão na curva de calibração, H^+ , CH_3^+ e H_3O^+ (proveniente de gases residuais de água na câmara de vácuo), cujos valores de m/z são respectivamente, 1, 15 e 19.

Na Figura 8, é apresentado um conjunto semelhante, obtido para um potencial de extração de +1200V, e novamente energia do feixe de elétrons de 600eV. Os espectros apresentam comportamento semelhante quanto aos fragmentos formados, mas diferenças significativas quanto à intensidade, como será apresentado a seguir pelas curvas de rendimento. Observa-se novamente a intensa contribuição de íons H^+ para o espectro, e a menor intensidade para os demais íons nesse potencial de extração.

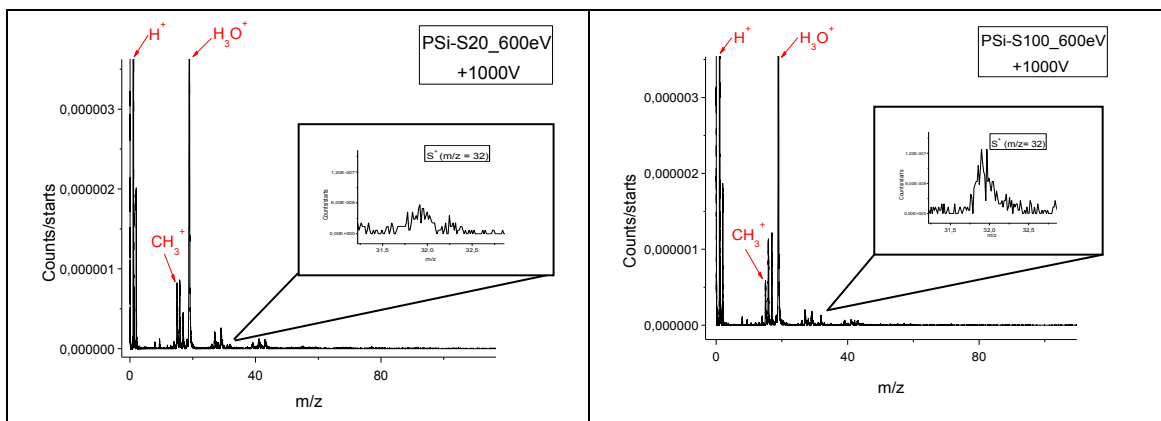


Figura 7: Espectro completo (em grande escala) das amostras PSi-S20 e PSi-S100 com energia do feixe de elétrons de 600eV, submetidas a um mesmo potencial de extração de +1000V. No detalhe o pico referente ao íon de enxofre (S^+ $m/z = 32$).

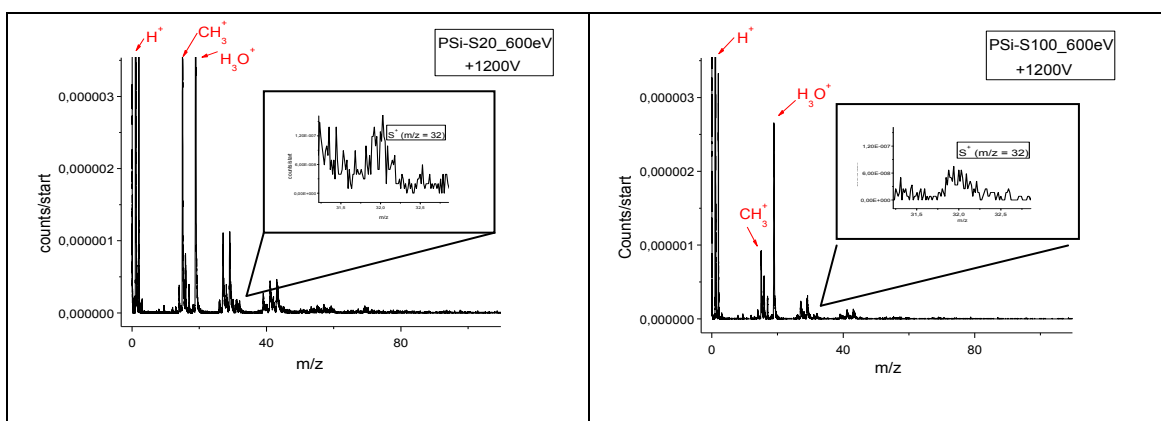


Figura 8: Espectro completo (em grande escala) das amostras PSi-S20 e PSi-S100 com energia do feixe de elétrons de 600eV, submetidas um mesmo potencial de extração de +1200V. No detalhe o pico referente ao íon de enxofre (S^+ $m/z = 32$).

Obtemos dos espectros acima os fragmentos e suas possíveis atribuições dos íons presentes no PSiF-DBT, que encontram-se na tabela a seguir:

m/z	Atribuição
1	H ⁺
2	H ₂ ⁺
14	N ⁺
15	CH ₃ ⁺ /NH ⁺
16	CH ₄ ⁺
18	H ₂ O
19	H ₃ O ⁺
26	CN ⁺
27	C ₂ H ₃ ⁺ /CHN ⁺
28	Si ⁺ /CH ₂ N ⁺
29	C ₂ H ₅ ⁺ /CH ₃ N ⁺
30	CH ₄ N ⁺
31	CH ₅ N ⁺
32	S ⁺
33	SH ⁺
34	³⁴ S ⁺
39	C ₃ H ₃ ⁺ /C ₂ HN ⁺
40	C ₃ H ₄ ⁺ /C ₂ H ₂ N ⁺
41	C ₃ H ₅ ⁺ /C ₂ H ₃ N ⁺
42	C ₃ H ₆ ⁺ /C ₂ H ₄ N ⁺
43	C ₃ H ₇ ⁺ /C ₂ H ₅ N ⁺
44	C ₃ H ₈ ⁺ /C ₂ H ₆ N ⁺

Tabela 2: Relação m/z dos picos encontrados nos espectros e suas respectivas atribuições.

Pelos espectros acima, também podemos notar que os espectros das amostras diferem em intensidades, apresentando maior intensidade dos picos os espectros da amostra tratada termicamente.

Na Figura 9, é apresentado o rendimento iônico do íon de enxofre (m/z = 32), calculado para as amostras PSi-S20 e PSi-S100 em um potencial de extração de +1000V com energia do feixe de elétrons varrendo de 400eV a 700eV para a PSi-S20 e de 350eV a 750eV para a PSi-S100. Na Figura 10, é apresentado o rendimento iônico do íon de enxofre (m/z = 32), calculado para as amostras PSi-S20 e PSi-S100 submetidas a um potencial de extração de +1200V com energia do feixe de elétrons varrendo de 400eV a 1000eV.

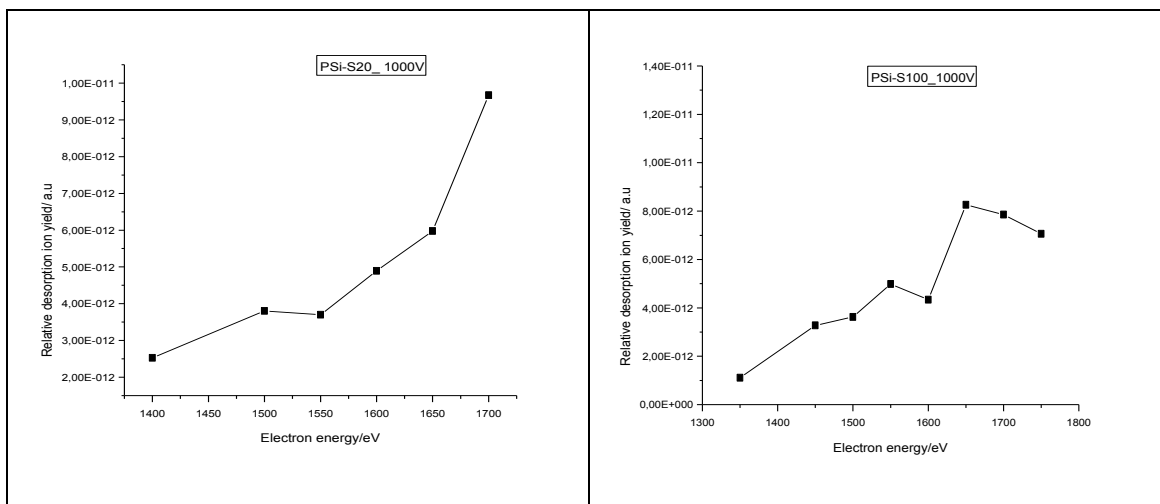


Figura 9: Rendimento iônico do íon de $m/z = 32$ para as amostras PSi-S20 e PSi-S100 com potencial de extração de **+1000V**.

O cálculo do rendimento foi normalizado pelo valor da corrente do feixe pulsado e a escala do eixo x, leva em consideração o potencial de extração, sendo a soma deste potencial com a energia do feixe de elétrons. Os valores de energia do feixe de elétrons utilizados, áreas obtidas, corrente do feixe pulsado e rendimento encontram-se na Tabela 1 do anexo.

Através da análise dos gráficos de rendimento iônico da Figura 9, podemos perceber uma importante característica do polímero PSiF-DBT, que é a quebra da ligação C-S, monitorada pela presença do íon S^+ , que aumenta com a energia de impacto. O valor elevado do rendimento iônico para as maiores energias do feixe de elétrons pode ser um indício de que processos de relaxação de camada interna (processos Auger) envolvendo os átomos de carbono, nitrogênio, silício e enxofre podem estar contribuindo para a dessorção de espécies [10,11].

Podemos observar que, para o intervalo de energia estudado, o rendimento máximo para a amostra de PSi-S20 no potencial de extração de +1000V, corresponde à energia de 700eV. Nesta energia, a quebra das ligações é mais acentuada do que nas energias anteriores. Também observamos que ocorre um aumento mais significativo no rendimento a partir da energia de 650eV.

Para a amostra P*Si*-S100, neste mesmo potencial de extração, percebemos que essa energia corresponde a 650eV e que a partir desse valor, o rendimento apresenta um pequeno desnível podendo ser considerado quase constante. Esse resultado não é o esperado, e pretende-se repetir esse experimento para essa amostra.

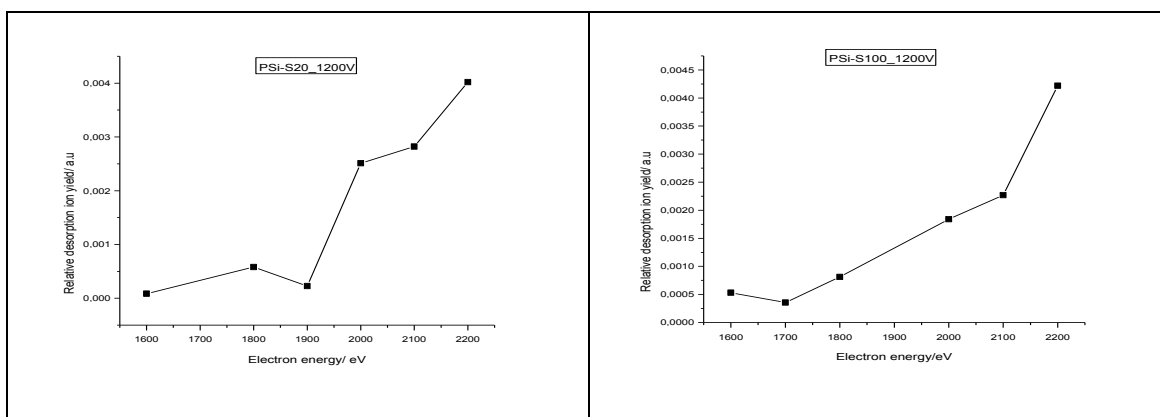


Figura 10: Rendimento iônico do íon $m/z = 32$ para as amostras P*Si*-S20 e P*Si*-S100 com potencial de extração de **+1200V**.

Para o cálculo do rendimento iônico com potencial de extração de +1200V, não foi utilizada a normalização com a corrente do feixe pulsado, pois não foram obtidos todos os valores dessa corrente para as energias estudadas. Os dados encontram-se na Tabela 2 do anexo.

Tanto para a amostra P*Si*-S20 quanto para a P*Si*-S100, notamos que o aumento da energia do feixe de elétrons caracteriza um aumento do rendimento dos íons de enxofre, o que condiz com o aumento da quebra de ligações.

O comportamento crescente que as curvas apresentam para maiores energias do feixe, tanto com potencial de extração de +1000 V quanto para o de +1200 V pode ser explicado devido aos elétrons secundários gerados no processo, uma vez que fotoelétrons e elétrons Auger associados a diferentes processos de camada interna podem estar sendo produzidos. Ao tentar atravessar o material, esses elétrons perdem energia por colisões inelásticas, gerando elétrons de baixa

energia, mas ainda capazes de ionizar elétrons de valência e induzir a fragmentação.

- Estudo morfológico

Na Figura 11, são apresentados os mapas de contorno da amostra PSi-S20 levando em consideração os íons de razão m/z 16, 28 e 32 que correspondem respectivamente aos íons CH_4^+ , Si^+ e S^+ . Na Figura 12, são apresentados os mapas de contorno da amostra PSi-S100 para os mesmos íons.

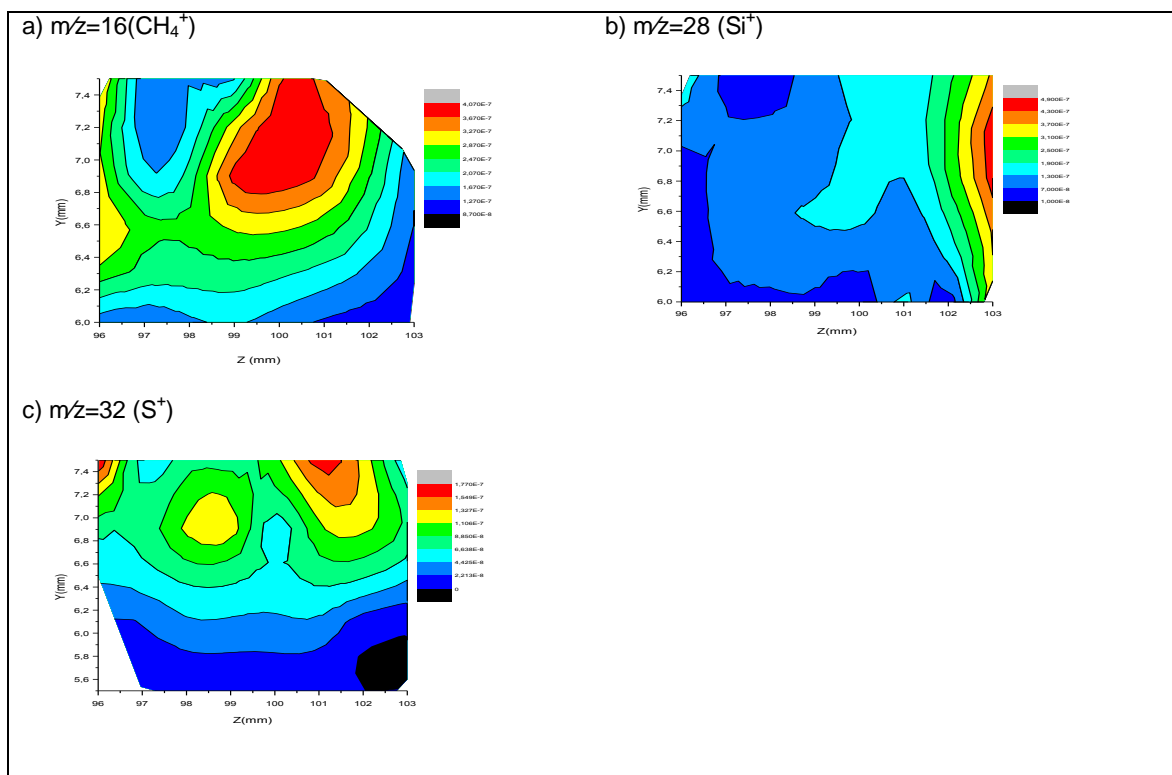


Figura 11: Mapas de contorno da amostra PSi-S20 através dos íons de razão m/z de a) 16, b) 28 e c) 32 que correspondem respectivamente aos íons CH_4^+ , Si^+ e S^+ .

Os mapas de contorno acima foram feitos a partir da variação de Z (posição em que a amostra fica no manipulador) em milímetros. Essa técnica consiste em se obter informações morfológicas da amostra através da técnica de dessorção.

Pelos mapas da Figura 11, podemos avaliar através dos íons que constituem o PSiF-DBT como este se comporta à temperatura ambiente, ou seja, qual a sua distribuição morfológica e também podemos observar que por apresentar várias regiões, a amostra não é homogênea.

A razão $m/z = 16$ poderia corresponder também ao S^{2+} , porém a formação de um íon duplamente carregado é muito improvável, logo a atribuição mais plausível é de CH_4^+ . Ainda analisando a Figura 11a, percebemos que a área compreendida entre valores de Z entre 98,9 mm e 101,2 mm e Y entre 6,8 mm e 7,5 mm, corresponde à maior concentração de CH_4^+ na amostra.

Na Figura 11b, temos a distribuição do íon de Si, com $m/z = 28$. Neste caso, observa-se que a área correspondente a uma maior concentração dessa espécie, possui um valor de Z entre 102,8mm e 103,0 mm e Y entre 6,7mm e 7,3mm. Porém percebemos que a concentração desse íon na amostra é muito pequena se comparada ao CH_4^+ .

Na Figura 11c, temos a distribuição de íons S^+ . Neste caso, observa-se uma maior distribuição destes íons na área que corresponde a Z entre 100,7 mm e 101,5 mm e Y entre 7,3 mm e 7,5 mm. Também é notável que a presença de íons S^+ é pequena se comparada com a concentração de íons CH_4^+ .

Analisando os três mapas em conjunto, obtemos informações sobre a composição da amostra PSiF-DBT a 20°C, que mostra que nesta temperatura há uma concentração significativa de íons CH_4^+ , porém pouca presença dos outros íons (Si^+ e S^+), pois a amostra apresenta uma cadeia com mais carbono do que silício e enxofre.

Podemos verificar no mapa da Figura 12a que o íon CH_4^+ apresenta maior concentração na área correspondente a Z entre 107,5mm e 108,5mm e Y entre 6,9mm e 7,5mm e Z entre 109,9mm e 112,3mm e Y entre 6,9mm e 7,5mm. Neste mapa, podemos ver que a concentração de íons CH_4^+ encontra-se em duas

regiões distintas da amostra, mostrando que ao sofrer aquecimento térmico, o PSiF-DBT, sofre alteração na distribuição dos íons presentes.

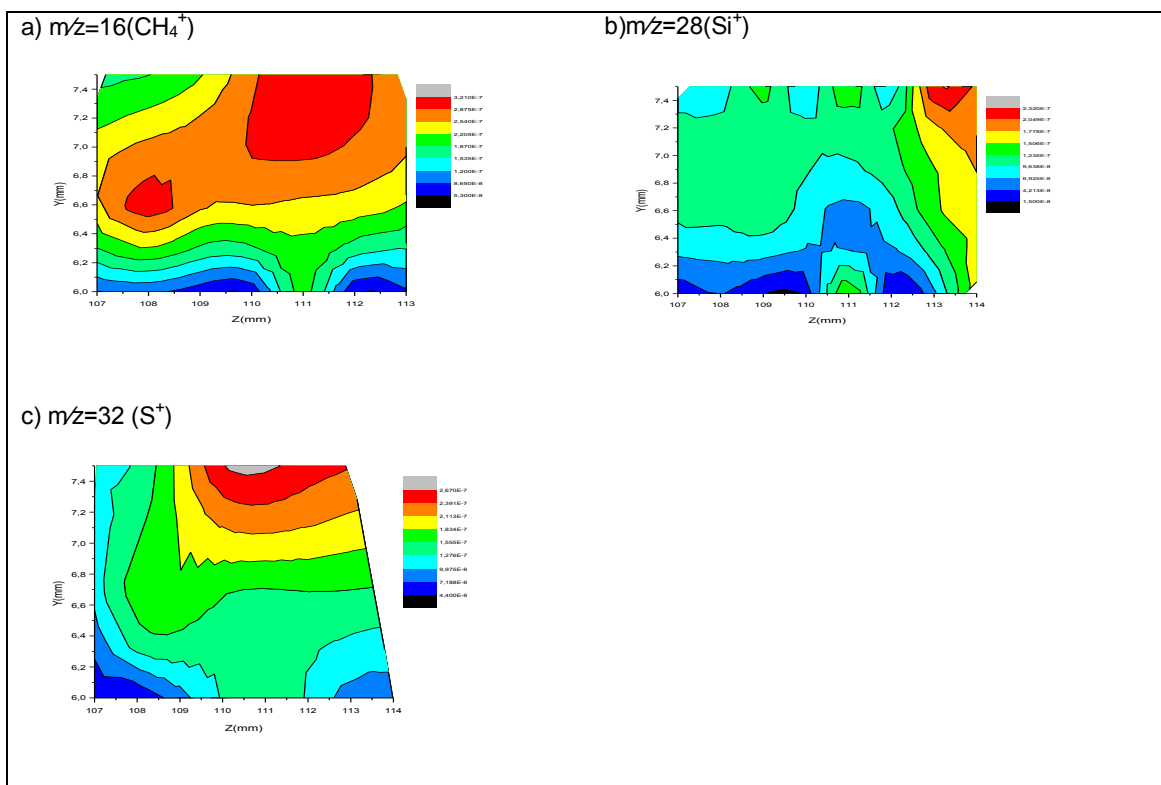


Figura 12: Mapas de contorno da amostra PSi-S100 através dos íons de razão m/z de a) 16, b) 28 e c) 32 que correspondem respectivamente aos íons CH_4^+ , Si^+ e S^+ .

Na Figura 12b, temos para o Si^+ uma área de maior concentração que corresponde a Z entre 112,8mm e 113,9mm e Y entre 7,3mm e 7,5mm. Neste mapa, a concentração das espécies químicas não é significativa se comparada ao CH_4^+ .

Na Figura 12c, temos o íon S^+ , cuja maior concentração apresenta uma região que corresponde a Z entre 109,5mm e 112,9mm e Y entre 7,2mm e 7,4mm. Novamente, se comparado com o íon CH_4^+ , a concentração de íons S^+ é bem menor.

Comparando os mapas das amostras P*Si*-S20 e P*Si*-S100, podemos observar que o íon CH_4^+ apresenta maior concentração se comparado aos demais íons da amostra, mas também obtivemos diferenças significativas entre as duas amostras. Na P*Si*-S20, uma única região corresponde a esse íon, enquanto na P*Si*-S100 foram encontradas duas regiões distintas. Além disso, na amostra P*Si*-S100 a concentração dos íons Si^+ e S^+ apresentou um aumento se comparado com a amostra que não sofreu tratamento térmico e também verifica-se que após tratamento térmico a amostra se apresenta mais homogênea.

5. Conclusão

Apresentamos um estudo do rendimento iônico de amostras do polímero P*Si*F-DBT, utilizando a técnica de dessorção iônica induzida por feixe de elétrons, acoplada à espectrometria de massa por tempo de voo. O polímero (não tratado e tratado termicamente) foi submetido a um processo de dessorção estimulada por elétrons de alta energia e a dois potenciais de extração distintos (+1000V e +1200V). Obteve-se a curva de rendimento iônico do íon S^+ , a partir de espectros adquiridos em diferentes energias do feixe de elétrons, que permitiu se iniciar uma discussão sobre a influência de diferentes energias na quebra de ligações carbono-enxofre. Os dados foram tratados e calibrados para m/z utilizando o programa ORIGIN 8.0.

Também foi realizado um estudo da morfologia desse polímero, variando a posição da amostra no manipulado (Z) e obtendo-se mapas de contorno que nos permite estudar a composição superficial da amostra e sua distribuição.

Verificamos que os espectros da amostra não tratada e da tratada termicamente apresentam diferenças significativas quanto à intensidade dos picos. Também observamos que para altas energias do feixe de elétrons, o rendimento obtido de íons S^+ aumenta consideravelmente e que estas energias são importantes para estudo, pois esse comportamento pode ser explicado devido aos elétrons secundários gerados no processo, o que deve ser levado em conta para a utilização desse polímero em células solares.

No estudo da morfologia da amostra, mapas de contorno foram plotados e analisados. Obtivemos que as amostras P_{Si}-S20 e P_{Si}-S100 são heterogêneas e apresentam uma concentração significativa de íons CH₄⁺ em comparação aos outros íons presentes (Si⁺ e S⁺) e que a amostra P_{Si}-S100 apresenta maior concentração dos íons Si⁺ e S⁺ e também uma maior homogeneidade se comparada à amostra não tratada termicamente.

Podemos concluir que a técnica de dessorção estimulada por elétrons, juntamente com a espectrometria de massa por tempo de voo, foi utilizada com sucesso ao investigar o comportamento do íon enxofre e a morfologia da amostra de P_{Si}F-DBT em suas formas tratada (P_{Si}-S100) e não tratada termicamente (P_{Si}-S20), uma vez que apresentaram diferenças nos espectros das mesmas, no rendimento do íon S⁺ e nos mapas de contorno, mostrando mudanças na distribuição dos íons da amostra após sofrer aquecimento.

Dessa forma, pode ser observado como as espécies presentes nas amostras se comportam em várias energias a um mesmo potencial de extração e também foi possível identificar a constituição das amostras estudadas, reforçando a possibilidade de utilização da técnica para caracterizar e investigar modificações morfológicas em polímeros de interesse comercial.

6. Referências

- [1] Faez, R.; Reis, C.; de Freitas, P. S.; Kosima, O.K.; Ruggeri, G.; de Paoli, M.A., Polímeros condutores. **Química Nova na escola**, n.11, p. 13-18, 2000.
- [2] Zoppei, R.T. **Polianilina: Síntese, Filmes, Dopagem e Condução DC**. 1999. 77p. Dissertação (Mestrado) – USP, IFSC, São Carlos, SP, 1999.
- [3] C. K. Chiang, C. R. Finche, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Lois, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
- [4] Kanatzidis, MG., **Conductive polymers**. *Chem. Eng. News*, v. 68, n.49, p. 36-54, 1990.
- [5] Maia, D.J.; de Paoli, M.A.; Alves, O.L.; Zarbin, A.J.G.; das Neves, S., Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, v.23, n.2, p. 204-215, 2000.
- [6] ORÇAI, F.R., **Caracterização de filmes finos de nanocompósitos de poli(anilina) e nanotubo de carbono através da técnica de dessorção iônica**. 2012. 1-2p. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Físico Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2012.
- [7] Levine, I.N. **Quantum Chemistry**. 4ª ed. Prentice Hall, 1991.
- [8] Sergio Gama, João Roberto Moro. Apostila. **Introdução à Ciência e Tecnologia de Vácuo**. Curso da SBV direcionado à indústrias. Novembro de 2002.
- [9] Luiz Antônio Vieira Mendes. **Dessorção Estimulada de Elétrons Mediante a Utilização da Técnica de Tempo-de-vôo de polímeros**. Dissertação de Mestrado. CCMN/IQ. 2006.

[10] M.L. Knotek. **Stimulated desorption.** Rep Prog Phys 1984; 47: 1499-1561.

[11] D.E. Ramaker, T.E. Madey, R.L. Kurtz, H. Sambe. **Secondary-electron effects in photon-stimulated desorption.** Phys Rev B 1988; 38: 2099-2111.

7. Anexos

Tabela 1: Dados do rendimento com potencial de extração de + 1000V:

1.1 Amostra PSI-S20 – Potencial de extração +1000 V sob diferentes energias.

Energia (eV)	I do feixe pulsado (nA)	TOF, S ⁺ (ns)	A	B
400	4,85	4599,65	824,828063	-66,2854826
450	5,55	4587,30	822,3902676	-64,8431826
500	6,28	4595,53	824,2324678	-67,0372746
550	6,30	4598,95	824,9139332	-67,4654435
600	6,80	4598,14	824,4042082	-65,3971964
650	7,10	4598,31	824,5454931	-66,0266251
700	7,40	4589,76	823,2684326	-67,3502481

PSI-S20 / Dados de área de S⁺ (m/z=32) – potencial de extração: +1000 V

Energia (eV)	I do feixe pulsado (nA)	Área(S)	m/z _(central)	Y _i (rendimento iônico)
400	4,85	6,5E-9	31,9	2,5E-12
500	6,28	7,6E-9	31,9	3,8E-12
550	6,30	7,3E-9	31,9	3,7E-12
600	6,80	9,0E-9	31,9	4,9E-12
650	7,10	1,0E-8	31,9	6,0E-12
700	7,40	1,6E-8	31,9	9,7E-12

1.2 Amostra PSI-S100 – Potencial de extração +1000V sob diferentes energias.

Energia (eV)	I do feixe pulsado (nA)	TOF, S ⁺ (ns)	A	B
350	4,50	4582,23	821,3403622	-63,9761953
450	5,55	4581,70	821,5675173	-65,7855849
500	6,28	4582,70	821,5675173	-64,7855849

550	6,30	4578,89	821,0577923	-65,7173378
600	6,80	4584,48	821,8805426	-64,7749355
650	7,10	4584,65	822,0218275	-65,4043642
700	7,40	4588,25	822,8445778	-66,4619619
750	7,35	4590,07	823,3543028	-67,530209

PSI-S100 / Dados de área de S⁺ (m/z=32) – potencial de extração: +1000V

Energia (eV)	I do feixe pulsado (nA)	Área(S)	m/z_(central)	Yi (rendimento iônico)
350	4,50	3,0E-9	31,9	1,1E-12
450	5,55	7,3E-9	31,9	3,3E-12
500	6,28	7,2E-9	32,0	3,6E-12
550	6,30	9,9E-9	32,0	5,0E-12
600	6,80	1,6E-8	31,9	9,0E-12
650	7,10	1,4E-8	32,0	8,3E-12
700	7,40	1,32E-8	32,0	7,9E-12
750	7,35	1,2E-8	31,9	7,1E-12

Tabela 2: Dados do rendimento com potencial de extração de + 1200V:

2.1 Amostra PSI-S20 – Potencial de extração +1200V sob diferentes energias.

Energia (eV)	TOF, S⁺ (ns)	A	B
400	4172,55	749,1705343	-65,3942224
600	4173,20	749,5389744	-66,8330408
700	4174,85	749,9074144	-67,2718592
800	4168,26	748,4336542	-65,5165857
900	4171,38	749,0292494	-65,7647937
1000	4167,26	748,4336542	-66,5165857

PSI-S20 / Dados de área de S⁺ (m/z=32) – potencial de extração: +1200 V

Energia (eV)	Área(S)	m/z _(central)	Yi (rendimento iônico)
400	1,0E-9	32,0	8,4E-5
600	7,2E-9	32,0	5,8E-4
700	2,8E-9	32,0	2,3E-4
800	3,1E-8	32,0	2,5E-3
900	3,5E-8	32,0	2,8E-3
1000	5,0E-8	32,0	4,0E-3

2.2 Amostra PSI-S100 – Potencial de extração de +1200V sob diferentes energias.

Energia (eV)	TOF, S ⁺ (ns)	A	B
400	4182,44	750,7301647	-64,3294569
500	4177,01	750,0486993	-65,9012879
600	4176,01	750,0486993	-66,9012879
800	4171,38	749,0292494	-65,7647937
900	4174,85	749,9074144	-67,2718592
1000	4172,38	749,0292494	-64,7647937

PSI-S100 / Dados de área de S⁺ (m/z=32) – potencial de extração: +1200 V

Energia (eV)	Área(S)	m/z _(central)	Y (rendimento iônico)
400	6,6E-9	32,0	5,3E-4
500	4,4E-9	32,0	3,6E-4
600	1,0E-8	32,0	8,1E-4
800	2,2E-8	32,0	1,8E-3
900	2,8E-8	32,0	2,2E-3
1000	5,3E-8	32,0	4,2E-3

Tabela 3: Valores de Z e Y em milímetros:

3.1PSI-S20 em diferentes posições.

3.1.1 Dados de área de S⁺ em cada ponto da amostra.

Z (mm)	Y (mm)	Área(S) (mm²)	m/z_(central)
96	6,5	4,9E-8	31,9
96	7,0	7,9E-8	32,0
96	7,5	1,8E-7	31,9
99	6,0	3,4E-8	31,9
100	6,5	6,1E-8	32,0
100	7,0	4,9E-8	31,9
100	7,5	1,0E-7	31,9
101	6,5	7,6E-8	31,8
101	7,0	1,2E-7	31,9
101	7,5	1,7E-7	31,9
97	6,0	8,7E-8	31,9
97	7,0	7,5E-8	31,9
97	7,5	5,4E-8	31,9
98	7,0	1,2E-7	31,9
98	7,5	7,9E-8	32,0
99	7,0	1,3E-7	32,0
99	7,5	7,8E-8	31,8
101	6,0	1,0E-7	32,0
101	7,0	1,3E-7	31,9
101	7,5	1,1E-7	31,9
103	6,0	8,1E-8	32,0

3.1.2 Dados de área de S⁺ (m/z=28) em cada ponto da amostra.

Z (mm)	Y (mm)	Área(S) (mm²)	m/z_(central)
96	6,0	5,8E-8	28,0
96	6,5	5,4E-8	28,0
96	7,0	6,6E-8	28,0
96	7,5	1,8E-7	28,0
97	6,0	6,4E-8	28,0
98	6,0	5,9E-8	28,0
99	6,0	5,9E-8	28,0
100	6,0	1,1E-8	28,0
100	6,5	1,4E-7	28,0
100	7,0	1,7E-7	28,0
100	7,5	1,4E-7	28,0
101	6,5	9,0E-8	28,0
101	7,0	1,3E-7	28,1
102	6,0	3,3E-8	28,0
97	7,0	8,0E-8	28,0

97	7,5	5,2E-8	28,0
98	7,0	1,2E-7	28,0
98	7,5	3,5E-8	28,0
99	7,0	8,4E-8	28,0
99	7,5	1,0E-7	28,0
101	6,0	1,5E-7	28,1
101	7,5	1,4E-7	28,1
103	6,0	3,8E-7	28,0
103	7,0	4,9E-7	28,0
103	7,5	3,8E-7	28,1

3.1.3 Dados de área de CH_4^+ ($m/z=16$) em cada ponto da amostra.

Z (mm)	Y (mm)	Área(S) (mm ²)	m/z _(central)
96	6,0	1,5E-7	15,9
96	6,5	3,3E-7	15,9
96	7,0	3,0E-7	15,9
96	7,5	3,5E-7	16,0
97	6,0	1,3E-7	15,9
98	6,0	1,6E-7	15,9
99	6,0	1,7E-7	15,9
100	6,0	1,5E-7	15,9
100	6,5	2,6E-7	15,9
100	7,0	4,1E-7	15,9
100	7,5	3,6E-7	15,9
101	6,0	1,2E-7	15,9
101	6,5	2,4E-7	15,9
101	7,0	3,8E-7	16,0
101	7,5	3,5E-7	16,0
102	6,0	1,1E-7	15,9
97	7,0	1,4E-7	15,9
97	7,5	1,4E-7	16,0
98	7,0	2,0E-7	16,0
98	7,5	1,7E-7	15,9
99	7,0	4,0E-7	15,9
99	7,5	1,6E-7	16,0
103	6,0	8,8E-8	16,0
103	7,0	1,3E-7	16,0

3.2 PSi-S100 em diferentes posições.

3.2.1PSi-S100/ Dados de área de S^+ ($m/z= 32$) em cada ponto da amostra.

Z (mm)	Y(mm)	Área(S) (mm ²)	m/z _(central)
107	6,0	4,5E-8	32,0
107	6,5	9,3E-8	31,9
107	7,5	1,2E-7	32,0
108	6,0	4,9E-8	32,0
108	6,5	1,8E-7	32,0
108	7,5	1,3E-7	31,9
109	6,5	1,7E-7	31,9
109	7,5	1,9E-7	31,9
110	6,5	1,4E-7	32,0
110	7,5	2,7E-7	32,0
111	6,0	1,6E-7	31,9
111	6,5	1,3E-7	31,9
112	6,5	1,4E-7	31,9
112	7,5	2,5E-7	32,0
113	6,0	5,8E-8	32,0
113	6,0 R1	1,2E-7	31,9
113	7,5	2,4E-7	31,9
114	6,0	8,5E-8	31,9

3.2.2PSi-S100/Dados de área de Si^+ ($m/z = 28$) em cada ponto da amostra.

Z (mm)	Y(mm)	Área(S)(mm ²)	m/z _(central)
107	6,0	2,5E-8	28,0
107	6,5	1,0E-7	28,0
107	7,5	9,0E-8	28,0
108	6,0	4,4E-8	28,0
108	6,5	9,3E-8	28,0
108	7,5	8,2E-8	28,0
109	6,0	1,6E-8	28,0
109	6,5	1,2E-7	28,0
109	7,5	1,3E-7	28,0
110	6,0	2,3E-8	28,0
110	6,5	7,5E-8	28,0
110	7,5	7,3E-8	28,0
111	6,0	1,5E-7	28,0
111	6,5	5,4E-8	28,0
111	7,5	1,5E-7	28,0
112	6,5	7,6E-8	28,0
112	6,0	1,5E-8	28,0
112	7,5	7,2E-8	28,0
113	6,0	6,4E-8	28,0
113	6,5	1,4E-7	28,0
113	7,5	2,3E-7	28,0

114	6,0	1,7E-7	28,0
114	6,5	1,6E-7	28,0
114	7,5	2,0E-7	28,0

3.2.3PSi-S100/Dados de área de CH_4^+ ($m/z = 16$) em cada ponto da amostra.

Z (mm)	Y (mm)	Área(S) (mm ²)	m/z _(central)
107	6,0	8,5E-8	16,0
107	6,5	2,3E-7	16,0
107	7,5	1,8E-7	16,0
108	6,0	9,4E-8	16,0
108	6,5	3,01E-7	16,0
108	7,5	1,9E-7	16,0
109	6,0	6,7E-8	16,0
109	6,5	2,4E-7	16,0
109	7,5	2,2E-7	16,0
110	6,0	6,0E-8	16,0
110	6,5	2,4E-7	16,0
110	7,5	2,8E-7	16,0
111	6,0	2,1E-7	16,0
111	6,5	2,3E-7	16,0
111	7,5	3,2E-7	16,0
112	6,0	5,4E-8	16,0
112	6,5	2,3E-7	16,0
112	7,5	3,0E-7	16,0
113	6,0	8,1E-8	16,0
113	6,5	2,0E-7	16,0
113	7,5	2,6E-7	16,0