

IRRADIAÇÃO DE POLÍMEROS COM LUZ SÍNCROTRON: DESSORÇÃO IÔNICA E FOTODEGRADAÇÃO DO POLI(3-METILTIOFENO)

G.V. Mota¹; D.E. Weibel^{1,2}; L.S. Roman³; L. Micaroni⁴; M.L.M. Rocco^{1*}

¹Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21949-900, Rio de Janeiro, RJ

²INMETRO, Av. Nossa Senhora das Graças, 50, Xerém, Duque de Caxias, 25250-020, Rio de Janeiro, RJ

³Departamento de Física - Universidade Federal do Paraná, 81531-990, Curitiba, PR

⁴Departamento de Química - Universidade Federal do Paraná, 81531-990, Curitiba, PR

Recebido: 30 de Abril, 2005; Revisado: 05 de Junho, 2005

Palavras-chave: poli(3-metiltiofeno), fotodegradação, espectrometria de massa, luz síncrotron, dispositivos fotovoltaicos

RESUMO

Estudos de desorção iônica induzida por fótons e de fotodegradação foram realizados para o poli(3-metiltiofeno) usando radiação síncrotron nas bordas 1s, 2s e 2p do enxofre bem como na borda 1s do carbono. Ambos os estudos foram conduzidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), nas linhas de luz SXS e TGM, respectivamente. Os estudos de desorção sugerem quebra seletiva da ligação C-S, através de medidas do rendimento dos íons S⁺ e S²⁺. Os estudos de fotodegradação indicam também quebra preferencial da ligação C-S e perda de enxofre do material.

ABSTRACT

Photon stimulated ion desorption (PSID) and photodegradation studies have been performed in poly(3-methylthiophene) (PMeT) using synchrotron radiation at the sulphur 1s-, 2s- and 2p-edges as well as at the carbon 1s-edge. Both studies were performed at the Brazilian Synchrotron Light Source (LNLS), using the SXS and TGM beam lines, respectively. The PSID studies point out to selective bond breaking through measurements of the relative ion yields of S⁺ and S²⁺. The photodegradation studies also show a preferential break of the C-S bond and loss of sulphur from the polymeric material.

1. INTRODUÇÃO

Os dispositivos fotovoltaicos geram corrente elétrica quando iluminados e podem ser divididos em duas classes, dependendo da aplicação tecnológica: detecção de luz (fotodiodos e fotocondutores) ou conversão de energia (células solares) [1]. Dependendo das características optoeletrônicas dos materiais fotosensíveis, pode-se optar pela fabricação de um ou outro dispositivo. Células solares, por exemplo, exigem um material que seja fotosensível, seguindo o espectro de emissão luminosa do sol (absorção de luz com comprimentos de onda em torno de 600 nm). Já fotodiodos podem possuir o máximo de absorção em qualquer faixa de frequência, pois sua utilidade dependerá da aplicação proposta. O uso de

polímeros em dispositivos para detecção de luz é atrativa, principalmente devido à possibilidade de se fabricar fotodiodos e células solares com extensa área ativa, já que eles apresentam uma certa estabilidade estrutural e resistência à cristalização. Nos últimos anos, diversos tipos de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos baseados em moléculas e polímeros conjugados foram demonstrados [2-9]. Alguns desses dispositivos já atingiram a viabilidade comercial, tornando a área de pesquisa relacionada à eletrônica e optoeletrônica orgânica atrativa e muito ativa nos últimos anos.

Um dispositivo polimérico fotocondutor apresenta basicamente três processos:

- (i) Absorção de luz e geração de estados excitados, éxcitons (par elétron-buraco, ligado por força de Coulomb);
- (ii) Dissociação dos éxcitons para formar cargas livres;
- (iii) Transporte dessas cargas até os respectivos eletrodos para a coleta.

Apesar dos polímeros terem um alto coeficiente de absorção ($>10^5 \text{ cm}^{-1}$), apenas uma pequena parte dessa luz absorvida contribuirá para a fotocorrente, precisamente a luz que for absorvida, onde éxcitons possam ser difundidos para o eletrodo. A extensão dessa região perto da interface polímero/metal é dada pelo comprimento de difusão do éxciton e é chamada de região ativa do dispositivo. O comprimento de difusão em polímeros geralmente é muito pequeno, em torno de 10nm, o que faz com que a camada polimérica seja muito fina, $<100\text{nm}$.

No contexto dos dispositivos acima descritos, é de extrema importância investigar como os materiais envolvidos na construção dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos degradam com a incidência de luz intensa. No caso de células solares, a luz solar incidente é muito intensa e com uma boa parte do espectro na região do ultra-violeta. Dessa forma, neste trabalho utilizou-se técnicas espectroscópicas e de espectrometria de massa com o objetivo de investigar a fragmentação e a fotodegradação de filmes finos poliméricos, a serem utilizados posteriormente em dispositivos detectores de luz e células solares, como o poli (3 metil-tiofeno), ao serem irradiados com luz

* luiza@iq.ufrj.br

síncrotron monocromática e em ordem zero (feixe não-monocromático).

2. PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho, foram realizados dois conjuntos de medidas para o poli(3 metiltiofeno), PMeT, utilizando radiação síncrotron do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS): a) estudos de dessorção iônica (PSID) na borda 1s do enxofre, utilizando um espectrômetro de massa do tipo tempo-de-vôo (TDV), montado na linha SXS [10]; b) estudos de fotodegradação através da espectroscopia de fotoabsorção (NEXAFS – “Near Edge X-ray Absorption Fine Structure”) e de fotoemissão (XPS – “X-ray Photoelectron Spectroscopy”) nas bordas 1s do carbono e 2s e 2p do enxofre.

O espectrômetro de tempo-de-vôo, montado em uma câmara de ultra-alto vácuo com pressão de $\sim 10^{-9}$ Torr, consiste basicamente de um sistema de extração de íons, um tubo de vôo (25 cm) e um detector de íons [11]. Íons provenientes da amostra são acelerados em direção à primeira grade do TDV, e em seguida atravessam uma segunda região de aceleração, antes de atingir o tubo de vôo. Utiliza-se ainda neste dispositivo uma lente eletrostática colimadora. O detector consiste de duas placas de microcanais (“microchannel plates”, MCP), montadas na forma de divisa (“chevron”). Através de um programa de simulação de trajetórias de íons (SIMION), determinaram-se os valores iniciais para as tensões a serem aplicadas nos diversos elementos do espectrômetro (grade, lente, tubo de vôo e detector), procurando-se melhorar a resolução em massa e a eficiência de detecção. O sinal de saída do detector é processado mediante um sistema padrão de contagem de pulsos, constituído de um pré-amplificador e de um discriminador, sendo este sinal usado como o sinal de parada (“stop”) da experiência. O sinal de inicialização (“start”) foi obtido utilizando a estrutura pulsada da radiação síncrotron, durante o primeiro modo de operação “single-bunch” do anel de armazenamento do LNLS, com intervalo de 311 ns e largura de pulso de 60 ps. Estes sinais foram enviados a um conversor tempo-digital (“time to digital converter”, Fast ComTec GmbH, Multistop TDC) para serem acumulados, que apresenta uma resolução temporal máxima de 1 ns/canal.

Os estudos de fotodegradação foram realizados na linha de luz TGM. Os espectros de fotoabsorção foram obtidos através da medida da corrente total de elétrons na amostra (TEY - “Total Electron Yield”) e os espectros de fotoemissão através de um analisador de elétrons hemisférico. A fotodegradação foi realizada, irradiando-se a amostra polimérica com radiação não-monocromática (ordem zero) por alguns minutos, e medindo os espectros de fotoabsorção e de fotoemissão antes e após irradiação. Através das técnicas espectroscópicas empregadas, acompanhou-se a degradação e as principais quebras ocorridas dentro destes materiais, devido à exposição à intensa radiação luminosa.

O filme de PMeT foi depositado eletroquimicamente através de síntese galvanostática (aplicação de densidade

de corrente constante igual $3,75 \text{ mA.cm}^{-2}$) sobre substrato de ITO (indium tin oxide). O eletrólito de síntese usado foi uma solução de $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ em acetonitrila contendo o monômero 3-metiltiofeno na concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Esta síntese forma filmes de PMeT contínuos e uniformes, com boa morfologia, conforme pode ser observado na figura 1, onde é apresentada uma foto obtida com o microscópio de força atômica Shimadzu SPM-9500 J3, operado no modo dinâmico. A rugosidade média desses filmes está em torno de 26 nm, acompanhando o substrato de ITO [12].

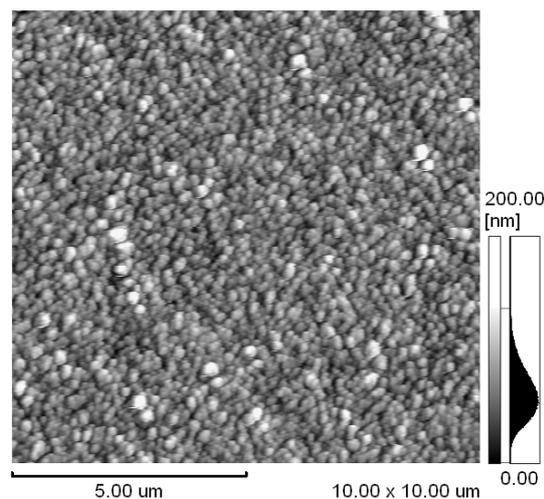


Figura 1 – Superfície do filme de PMeT visualizada com o microscópio de força atômica no modo dinâmico.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. DESSORÇÃO IÔNICA

A figura 2 mostra o espectro de fotoabsorção (NEXAFS) na borda 1s do enxofre para o PMeT. Este espectro apresenta um pico acentuado em 2463 eV (pico B) e duas bandas largas (C e D), que representam transições eletrônicas do elétron 1s do enxofre a orbitais moleculares não ocupados do PmeT [13]. Em comparação com dados do tiofeno em fase gasosa [14], pode-se atribuir o pico B às transições $S\ 1s \rightarrow \pi^*, \sigma^*$ (S-C) e as bandas C e D à excitações de mais altas energias, provavelmente contendo caráter Rydberg [14]. Espectros de dessorção iônica do PMeT foram medidos para diferentes energias do fóton, de acordo com o seu espectro de NEXAFS (Figura 2). O espectro de PSID obtido na energia de 2463 eV (pico B) está apresentado na figura 3. Como pode ser observado nesta figura, H^+ é a espécie iônica que mais contribui para o espectro de dessorção, seguida de S^+ e diversos fragmentos moleculares. É possível também observar a presença do íon S^{2+} . Uma discussão detalhada sobre a formação destes íons pode ser encontrada na referência 10, que mostra a importância do processo Auger na dessorção dos íons S^+ e S^{2+} , enquanto que para os demais íons o processo indireto devido a elétrons secundários de baixa energia parece predominar.

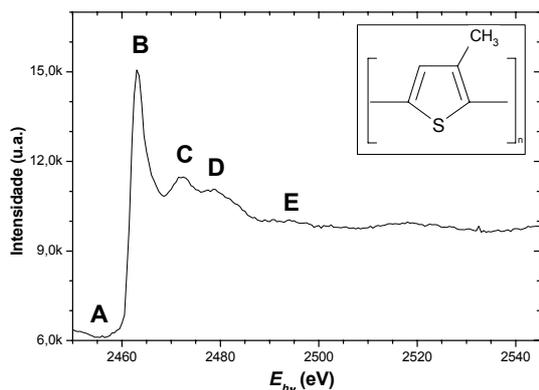


Figura 2 – Espectro de NEXAFS do PMeT, na borda 1s do enxofre.

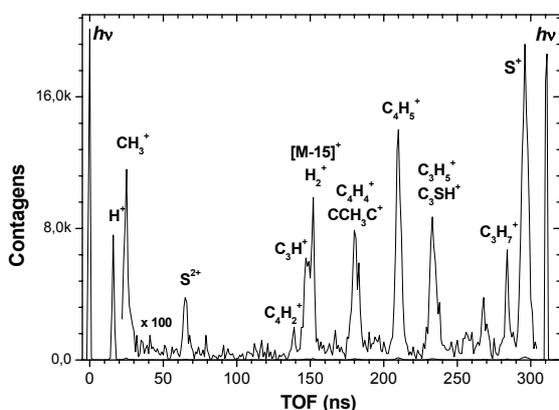


Figura 3 – Espectro de PSID do PMeT, obtido na borda 1s do enxofre ($E_{hv} = 2463$ eV).

A figura 4 mostra os resultados de PSID obtidos para as energias marcadas de A-E no espectro da figura 2. Pode-se observar que a maioria dos fragmentos está presente para todas as energias estudadas, enquanto que os íons S^+ e S^{2+} somente aparecem nas energias B-D, que correspondem a processos ressonantes, mostrando dessa forma seletividade na quebra da ligação C-S.

3.2. FOTODEGRADAÇÃO

O estudo da fotodegradação do PMeT foi realizado na linha de luz TGM, através de diferentes bordas de absorção (carbono e enxofre) e de duas técnicas espectroscópicas. Inicialmente, mediu-se os espectros de fotoabsorção e de fotoemissão para o PMeT. Os resultados de XPS na borda 2p do enxofre estão apresentados na figura 5, que mostra nitidamente um desdobramento de 1,2 eV, devido ao acoplamento spin-órbita esperado para o enxofre (borda 2p). Em seguida, o polímero foi irradiado com luz branca (radiação síncrotron, não-monocromática) durante 10 e depois 25 minutos (Figura 5). A Tabela 1

compila os dados de XPS nas bordas 2s e 2p do enxofre bem como 1s do carbono.

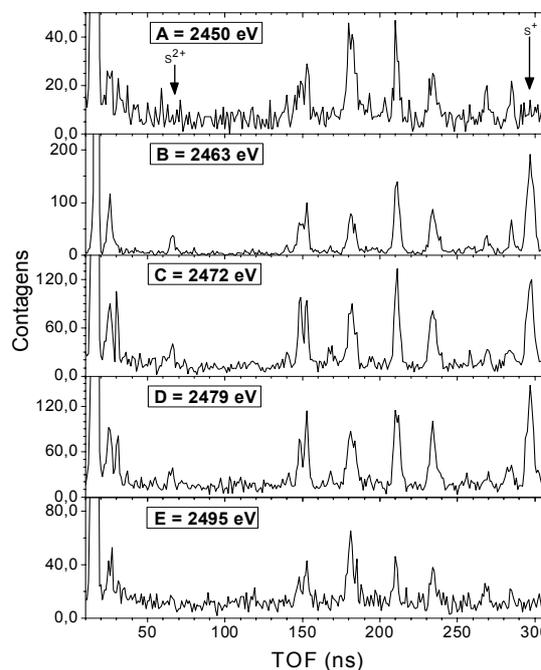


Figura 4 – Espectros de PSID do PMeT, obtidos em função da energia dos fótons.

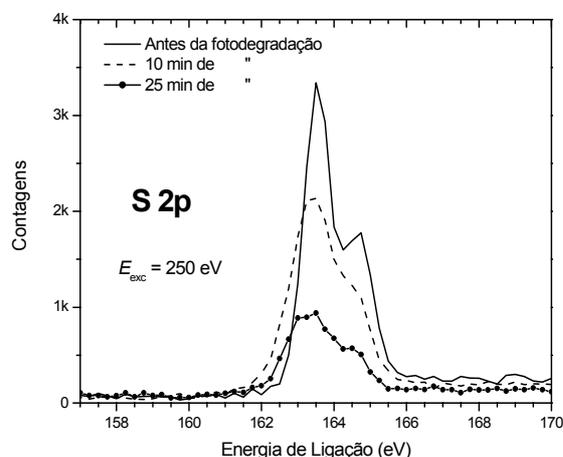


Figura 5 – Espectros de XPS do PMeT, obtidos na borda 2p do enxofre.

Estes resultados mostram através de diferentes bordas de excitação a degradação que o polímero sofreu ao ser irradiado, e sugere quebra preferencial da ligação C-S, com perda de enxofre do material. Enquanto o sinal relativo ao carbono segue a diminuição da intensidade do feixe de luz, monitorado através da queda da corrente do feixe de elétrons no anel, para o enxofre é acentuada a degradação, compatível com os resultados de NEXAFS obtidos para o PMeT.

Tabela 1 - Porcentagem de fotodegradação do PMeT medida por XPS. A energia de excitação foi de 400, 400 e 250 eV, respectivamente.

Tempo de irradiação (min)	Excitações			Diminuição da intensidade do feixe de luz (%)
	C 1s	S 2s	S 2p	
	% de degradação			
0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	6,4	48,1	14,1	6,5
25	23,3	54,9	58,2	20,0

4. CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que as técnicas espectroscópicas empregadas neste trabalho são apropriadas para investigar a estrutura eletrônica, bem como a fotodegradação do PMeT. Eles sugerem quebra preferencial da ligação C-S, com perda de enxofre do material, ou seja, sugere que a decomposição deste material acontece principalmente pela dissociação de S. Resultados obtidos por espectrometria de massa (PSID) através do monitoramento do rendimento dos íons S⁺ e S²⁺ indicam quebra seletiva da ligação C-S. Além disso, estes resultados demonstram a potencialidade desta técnica para fornecer um conhecimento mais detalhado dos mecanismos que ocorrem logo após a excitação primária.

5. AGRADECIMENTOS

CNPq, CAPES, LNLs e RENAMI

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SZE, S.M., *Physics of Semiconductor Devices*, Second Edition ed. John Wiley & Sons, New York, 1981.
2. GANG, Y.; JIAN, W.; McELVIAN, J.; HEEGER, A.J., *Adv. Materials* 10 (1998) 1431.
3. FRIEND, R.H.; GYMER, R.W.; HOLMES, A.B.; BURROUGHS, J.H.; MARKS, R.N.; TALIANI, C.; BRADLEY, D.D.C.; DOS SANTOS, D.A.; BRÉDAS, J.L.; LÖGDLUND, M.; SALANECK, W.R., *Nature* 397 (1999) 121.
4. DODABALAPUR, A.; BAO, Z.; MAKHIJA, A.; LAQUINDANUM, J.G.; RAJU, V.R.; FENG, Y.; KATZ, H.E.; AND ROGERS, J., *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 142.
5. ROMAN, L.S.; ANDERSSON, M.R.; YOHANNES, T.; INGANÁS, O.; *Adv. Materials* 9, (1997) 1164.
6. ROMAN, L.S.; BERGGREN, M.; INGANÁS, O.; *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 3557.
7. ROMAN, L.S.; INGANÁS, O.; GRANLUND, T.; NYBERG, T.; SVENSSON, M.; ANDERSSON, M.R.; HUMMELEN, J.C.; *Adv. Materials* 12 (2000) 189.
8. TESSLER, N.; HARRISON, N.T.; FRIEND, R.H.; *Adv. Materials* 10 (1998) 64.
9. HÜMMELGEN, I.A.; YADAVA, Y.P.; ROMAN, L.S.; ARIAS, A.C.; FERNANDES, M.R.; NART, F.C.; *Bull. Mater. Sci.* 19 (1996) 423.
10. ROCCO, M.L.M.; WEIBEL, D.E.; ROMAN, L.S.; MICARONI, L., *Surf. Sci.* 560 (2004) 45.
11. MACIEL J.B., MORIKAWA E., DE SOUZA G.G.B., *Proceedings of Synchrotron Radiation Instrumentation, National Conference, AIP Conf. Proc.*, 1997.
12. VALASKI, R.; ROMAN, L.S.; MICARONI, L.; HÜMMELGEN, I.A.; *Eur. Phys. J. E* 12 (2003) 507.
13. STÖHR, J., *NEXAFS Spectroscopy*; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg New York, 1992.
14. HITCHCOCK, A.P.; HORSLEY, J.A.; STÖHR, J.; *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 4835.