

# Orientação Molecular e Dinâmica de Transferência de Carga de Filmes Terpoliméricos para Aplicação em Dispositivos Optoeletrônicos

Roger S. Correa<sup>1</sup> (PG), Bianca P. S. Santos<sup>2</sup> (PG), Arthur C. Ribeiro<sup>3</sup> (PQ), Luiz Alberto F. da Silva<sup>3</sup> (PQ), Maria de Fátima V. Marques<sup>2</sup> (PQ), Maria Luiza M. Rocco<sup>1,\*</sup> (PQ)

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

<sup>2</sup> Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro

<sup>3</sup> Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, CEPEL

\* luiza@iq.ufrj.br

Palavras Chave: copolímeros doadores-aceptores, fotovoltaicos, absorção de raios-X, método Core-Hole Clock

## Introdução

A estratégia de integração de unidades doadoras (D) eceptoras (A) de elétrons num único copolímero tem sido largamente adotada na produção de novos materiais poliméricos para camada ativa de dispositivos optoeletrônicos. Para células fotovoltaicas, esta associação estreita o *band gap* do material, melhorando sua capacidade de absorção do espectro solar.<sup>1</sup> Uma vez que a morfologia dos filmes poliméricos influencia diretamente a eficiência do transporte de cargas dos dispositivos optoeletrônicos, é fundamental avaliar esta característica do filme. A dependência angular do espectro de absorção de raios-X permite obter informações sobre a orientação molecular das cadeias poliméricas com relação ao substrato. Ao passo que o uso do método Core-Hole Clock<sup>2</sup> a partir de dados da espectroscopia Auger possibilita sondar a dinâmica de transferência de carga nos filmes. Portanto, neste trabalho avaliou-se a orientação molecular preferencial e a dinâmica de transferência de carga de duas séries de filmes terpoliméricos compostos por unidades D derivadas de 9,9-dioctilfluoreno (M1) e 9-(9-heptadecanil)-9H-carbazol (M3) associadas ao 2,1,3-benzotiadiazol (M2) ou 4,7-ditien-2-il-2,1,3-benzotiadiazol (M4) – unidades A – em diferentes proporções e vias de polimerização.

## Resultados e Discussão

Dos terpolímeros derivados do monômero M2, três são estatísticos e apresentam as seguintes proporções entre os monômeros (M1:M2:M3): 0,1:1:0,9 (**T0a**), 0,9:1:0,1 (**T0b**) e 0,5:1:0,5 (**T1**). O último deles é em bloco com proporção 0,5:0,5:0,5 (M1:M2-M3:M2), **T2**. Para os derivados de M4, apenas um polímero de cada tipo (estatístico, **T3**, e em bloco, **T4**) foi avaliado seguindo as mesmas proporções usadas em T1 e T2. Os experimentos de absorção (NEXAFS) e emissão (RAS) foram conduzidos na linha SXS do Laboratório Nacional da Luz Síncrotron (LNLS) na faixa de energia relativa à borda de absorção K do enxofre. As tendências de dicroísmo observadas

para as diferentes transições do espectro de NEXAFS indicam que todos os filmes derivados de M2 apresentam orientação preferencial com o plano molecular da unidade A paralela ao plano do substrato. No caso dos polímeros derivados de M4, com base em estudos teóricos sobre a o ângulo de torsão entre os anéis tiofênicos e o benzotiadiazol<sup>3</sup>, é plausível inferir que ambas as espécies tendem a ter o plano molecular paralelo ao plano do substrato. Na **tabela 1** estão dispostas as estimativas de tempo de transferência de carga ( $t_{TC}$ ) para os seis polímeros e para o poli 3-hexiltiofeno (P3HT), polímero de referência para comparações.

**Tabela 1.** Estimativa dos tempos de transferência de carga dos terpolímeros e P3HT em seus máximos de absorção do espectro de NEXAFS.

Polímero	T0a	T0b	T1	T2	T3	T4	P3HT
$t_{TC}$ (fs)	21,1	41,2	49,2	39,9	9,8	8,5	9,2

## Conclusões

Os resultados apontam que os terpolímeros derivados de M4 apresentam baixo  $t_{TC}$ , comparados ao P3HT, e provável orientação molecular paralela ao plano do substrato. Esta orientação foi atestada para os terpolímeros derivados de M2, porém, com relação a  $t_{TC}$ , seus valores foram muito acima do limite do método (12,7 fs), o que corrobora com sua característica mais acceptora, e indicam uma menor perspectiva para a aplicação pretendida.

## Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERJ, LNLS e CNPEM.

<sup>1</sup> Zhang, Z. G.; Wang, J. J. *Mater. Chem.* **2012**, 22 (10), 4178–4187.

<sup>2</sup> Menzel, D. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37 (10), 2212–2223.

<sup>3</sup> Pandey, L.; Risko, C.; Norton, J. E.; Brédas, J. L. *Macromolecules* **2012**, 45 (16), 6405–6414.