UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

**“PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLIANILINA
PELO MÉTODO DE DEPOSIÇÃO “IN SITU””**

SILMAR ANTONIO TRAVAIN

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade
de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências “Física
Aplicada”

Orientador:

Prof. Dr. José Alberto Giacometti

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. José Alberto Giacometti (IFSC-USP)

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro (IFSC-USP)

Prof. Dr. Aldo Eloizo Job (UNESP)

São Carlos – São Paulo
2001

Travain, Silmar Antonio

"Preparação e caracterização de filmes de polianilina pelo método de deposição "in situ"/
Silmar Antonio Travain – São Carlos, 2001

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2001
– páginas: 77

Área: Física Aplicada

Prof. Dr. José Alberto Giacometti

1. PANi, 2. eletrodo, 3. camadas

I. Título

**UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física de São Carlos

Caixa Postal 369
13560-970 São Carlos, SP
Av. Trabalhador São-carlense, 400,
13566-590 São Carlos, SP

Fone/Fax 16 273 9777
www.if.sc.usp.br
wiaderez@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
SILMAR ANTONIO TRAVAIN APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE
SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 11 DE ABRIL DE
2001

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Alberto Giacometti/IFSC-FCM-USP

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro/IFSC-FCM-USP

Prof. Dr. Aldo Eldizo Job/UNESP

Dedico

aos meus pais,

Antonio e Josell, meus irmãos

***Duda e Silvia e aos
verdadeiros amigos.***

Agradecimentos

Manifesto minha gratidão a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a concretização deste trabalho. Cabem nesse momento os devidos agradecimentos como reconhecimento de suas valiosas colaborações. Em especial, agradeço:

A DEUS;

Ao Sr Nico e Dona Joseli, a minha irmã Sil, ao meu grande irmão Duda, ao meu cunhado Marcelo e meus sobrinhos Tulião e Giovana. A toda minha família, em especial ao Tio Nelson, e a Tia Neusa. A amiga Cilene pela compreensão e apoio;

Ao professor Giacometti, meu orientador e amigo, que contribui muito para meu aprendizado nestes dois últimos anos; pela dedicação, paciência e presteza em indicar os caminhos para atingir as metas necessárias à conclusão do presente trabalho;

A Dra. Débora Balogh, pela grande contribuição nos experimentos químicos e pelas discussões que dirimiram minhas dúvidas;

Aos professores e conselheiros do Grupo de Polímeros à amiga Mariângela, a Profª. Débora G. ao Prof. Faria pelos trabalhos desenvolvidos em parceria;

Ao amigo Casé "o meu pai" que sempre esteve presente nas horas mais difíceis. Aos amigos David, Raul e Zéca que sempre me incentivaram. Aos amigos Célio, Rodrigo, e Walterley pelas discussões que ajudaram a elucidar os problemas encontrados;

Ao amigo Marletinha que contribui de forma valiosíssima neste trabalho. Ao amigo Aldo, Dom Marcelone e Totó que sempre estiveram prestativos com suas dicas. Ao Grupo de Polímeros que me deu a oportunidade de conviver com pessoas especiais: Luquinha, Xuxete, Tiaguinho, Fernandão, Carlinha, Renatão, Flavinha, Cris, Romildo, Luzi, Antoninho, Ubaldo, Patlaine, Mirna, Claris, Maristella, Karen, Sarita, Dante, Dani, Josmary e Nara;

Aos técnicos do "Grupo de Polímeros Bernhard Gross" do IFSC-USP que incontestavelmente prestaram seus serviços com competência e dedicação; Ademir, pelo seu excelente suporte em eletrônica e, Níbio e Bertho por resolverem os diversos problemas com relação à parte mecânica do sistema experimental, e Rosângela, nossa eficientíssima secretária e amiga;

A todos os colegas e professores do "Grupo de Polímeros" que proporcionaram agradável convivência nestes últimos dois anos;

Ao apoio prestado pelas Oficinas Mecânica e Eletrônica do IFSC - São Carlos;

Finalmente agradeço ao apoio financeiro FAPESP, FINEP, CNPq e CAPES.

Sumário

Lista de Figuras.....	vii
Lista de Tabelas	xii
Resumo	xiii
Abstract.....	xiv
 CAPÍTULO 1	 1
Introdução.....	1
1.1. Polímeros condutores.....	2
1.2. PANi	7
1.2.1. Estados de oxidação da PANi	8
1.2.2. Síntese da PANi	9
1.2.3. Processos de dopagem da PANi.....	10
1.2.4. Absorção óptica da PANi.....	12
1.2.5. Aplicações da PANi em dispositivos.....	14
1.3. Referências bibliográficas	17
 CAPÍTULO 2	 19
Procedimento Experimental.....	19
2.1. Materiais e procedimentos para limpeza de substratos	20
2.1.1. Materiais.....	20
2.1.2. Procedimento para limpeza do substrato.....	20
2.2. Síntese da PANi.....	21
2.3. Processo de deposição da camada	23
2.4. Metodologias experimentais de caracterização	25

2.4.1. Medida de condutividade elétrica de superfície - método de quatro pontas.....	25
2.4.2. Medida de condutividade elétrica volumétrica - método de duas pontas.....	26
2.4.3. Espectroscopia no UV-Visível.....	27
2.4.4. Microscopia de força atômica	28
2.4.5. Perfilometria	29
2.4.6. Fotoluminescência	29
2.4.7. Eletroluminescência	30
2.5. Referências bibliográficas	31
CAPÍTULO 3	32
Estudo das Camadas de PANi.....	32
3.1. Efeito da temperatura	33
3.2. Tratamento do substrato	34
3.2.1. Método convencional (limpeza com detergente)	34
3.2.2. Método RCA (limpeza com soluções básicas e ácidas).....	35
3.2.3. Método RCA-Parcial (limpeza com solução básica).....	36
3.2.4. Secagem do substrato	36
3.3. Estudo do crescimento da camada da PANi	37
3.3.1. Estudo da deposição da PANi em diferentes concentrações	38

3.4. Estudo da cinética de adsorção da camada	40
3.5. Medida da espessura da PAni.....	44
3.5.1. Perfilometria	44
3.5.2. Microscopia de força atômica (AFM de superfície).....	45
3.6. Perspectiva de aplicação.....	48
3.7. Referências bibliográficas	48
CAPÍTULO 4	49
Morfologia do Filme	49
4.1. Morfologia para a concentração - 0,112 M.....	49
4.2. Morfologia para a concentração - 0,045 M.....	52
4.3. Morfologia para a concentração - 0,022 M.....	55
4.4. Estudo da rugosidade, potencial espectral e dimensão fractal dos filmes	59
4.5. Conclusões.....	63
4.6. Referências bibliográficas	63
CAPÍTULO 5	64
Exemplo de Uso da PAni como Eletrodo Transparente em dispositivos eletroluminescentes.....	64
5.1. Introdução.....	64
5.2. Preparação do dispositivo	70
5.3. Conclusões.....	74
5.4. Referências bibliográficas	75
Publicações	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Classificação de materiais segundo sua condutividade elétrica	3
Figura 1.2 - Diagrama de bandas de energia.....	5
Figura 1.3 - Fórmula geral da PAni.	8
Figura 1.4 - Esquema do processo de protonação na PAni.	11
Figura 1.5 - Espectro de Absorção da amostra de PAni dopada e não dopada.....	13
Figura 1.6 - Síntese do poli(<i>p</i> -fenileno vinileno) (PPV).....	15
Figura 1.7 - Junção metal-semicondutor tipo <i>n</i> : a) estruturas de bandas quando separados, e b) estrutura de bandas da junção.	17
Figura 2.1 - Procedimento para obtenção da PAni.....	22
Figura 2.2 - Deposição da PAni utilizando lâmina BK7 como substrato.....	24
Figura 2.3 - Método de quatro pontas - medida de condutividade elétrica de superfície.	26
Figura 2.4 - Esquema para medida de condutividade elétrica de volume.....	27
Figura 2.5 - Esquema do aparato experimental para medida de fotoluminescência e eletroluminescência.	30
Figura 3.1 - Absorbância em função do comprimento de onda.....	33

Figura 3.2 - Absorbância em 825 nm em função do tempo de imersão a temperatura de 25 °C.	34
Figura 3.3 - Absorbância em 825 nm em função do tempo de imersão a temperatura de 0 °C.	34
Figura 3.4 - Absorbância em 825 nm em função do tempo de imersão para diferentes métodos de lavagem dos substratos.	35
Figura 3.5 - Espectros de absorbância em função do comprimento de onda para a síntese química com concentração 0,112 M.	37
Figura 3.6 - Absorbância em 825 nm em função do tempo de imersão para concentrações de 0,112 M, 0,045 M e 0,022 M.	39
Figura 3.7 - Ajuste da curva experimental de crescimento da espessura da camada usando equação de Avrami. Os dados experimentais são os da Figura 3.6.	40
Figura 3.8 - Parâmetros (A , K e n) da equação de Avrami que representam a cinética de adsorção da camada de PANi em função da concentração da solução.	41
Figura 3.9 - Microscopia de Força Atômica de um filme de PANi imerso durante 21 minutos. A espessura da amostra é de 65 nm.	45
Figura 3.10 - Microscopia de Força Atômica de um filme de PANi imerso durante 45 minutos. A espessura da amostra é de 188 nm.	46
Figura 3.11 - Microscopia de Força Atômica de um filme de PANi imerso durante 90 minutos. A espessura da amostra é de 186 nm.	47
Figura 4.1 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de 17 minutos.	50

Figura 4.2 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de	
19 minutos.....	50
Figura 4.3 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de	
21 minutos.....	51
Figura 4.4 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de	
23 minutos.....	51
Figura 4.5 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de	
25 minutos.....	51
Figura 4.6 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de	
27 minutos.....	52
Figura 4.7 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de	
23 minutos.....	53
Figura 4.8 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de	
25 minutos.....	53
Figura 4.9 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de	
27 minutos.....	54
Figura 4.10 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo	
de 30 minutos.....	54
Figura 4.11 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo	
de 35 minutos.....	55
Figura 4.12 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo	
de 40 minutos.....	55
Figura 4.13 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo	
de 30 minutos.....	56

Figura 4.14 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de 35 minutos.....	56
Figura 4.15 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de 45 minutos.....	57
Figura 4.16 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de 80 minutos.....	57
Figura 4.17 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de 90 minutos.....	58
Figura 4.18 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de 95 minutos.....	58
Figura 4.19 - Rugosidade em função do tempo de imersão para concentrações 0,112 M e 0,044 M.....	59
Figura 4.20 - Densidade Espectral de Potência (PSD) em função do comprimento de onda de filmes de PANi depositados com tempos de imersão de 17, 21 e 27 minutos.....	60
Figura 4.21 - Densidade Espectral de Potência (PSD) em função do comprimento de onda de filmes de PANi depositados com tempos de imersão de 23, 30 e 85 minutos.....	61
Figura 4.22 - Dimensão fractal em função do tempo de imersão para filmes de PANi com concentrações de 0,112 M e 0,044 M.....	62
Figura 5.1 - Espectro de absorção da PANi e do PPV/DBS em função do comprimento de onda (esquerda). Espectro de emissão da Fotoluminescência do PPV/DBS (direita).....	66

Figura 5.2 - Absorbância em função do comprimento de onda para diferentes temperaturas.	67
Figura 5.3 - Dependência da condutividade elétrica de superfície da PANi em função da temperatura de tratamento durante 2 horas.....	68
Figura 5.4 - Fotoluminescência em função do comprimento de onda, para luz de excitação incidindo (a) no lado do vidro-ITO/PAni e (b) no lado do PPV-DBS/PAni.	69
Figura 5.5 - <i>Layout</i> do dispositivo eletroluminescente (LEDs) a base de PPV/PAni.	70
Figura 5.6 - Representação das estruturas dos dispositivos eletroluminescentes (LEDs) a base de PPV, (a) estrutura ITO/PPV/AL e (b) estrutura ITO/PAni/PPV-DBS/AL. V é a tensão aplicada ao dispositivo e as setas amarelas indicam a direção de emissão da luz.	72
Figura 5.7 - Curvas $I \times V$ para os LEDs com estrutura ITO/PPV/AL (curva preta) e ITO/PAni/PPV/AL (curva vermelha). A camada de PPV foi convertida a 150 °C sob vácuo durante 2 h.....	73
Figura 5.8 - (a) Espectro de foto e eletroluminescência para a estrutura ITO/PAni/PPV/AL e (b) a corrente elétrica em função da voltagem medida no volume da amostra.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Concentrações das soluções e quantidades dos produtos usados em cada tipo de síntese.....	23
Tabelas 3.1 - Valores de n na lei de cinética de Avrami.....	42

RESUMO

Neste trabalho otimizou-se uma metodologia para a deposição de filmes de polianilina, PANi, na qual o substrato de vidro é inserido na solução em que se realiza a polimerização. Este método de deposição "in situ", feito a temperatura de 0 °C, permite obter filmes com boa uniformidade e com controle de espessura. A espessura dos filmes, da ordem de centenas de nanômetros, pode ser controlada através da concentração da solução do meio reacional. A morfologia da superfície do filme foi estudada usando a técnica de microscopia de força atômica. Os resultados mostraram que a rugosidade aumenta com a diminuição da concentração e com o tempo de deposição da camada de PANi. Para demonstrar a aplicação dos filmes de PANi foi construído um dispositivo eletroluminescente tendo o poli(*p*-fenileno vinileno) - dodecilbenzeno sulfonato de sódio, PPV-DBS, como polímero ativo e usando uma camada de PANi como eletrodo injetor de buracos e janela transparente para a saída da luz. Mostrou-se que o dispositivo opera com uma tensão aproximadamente 3 vezes menor em comparação com um dispositivo sem a camada de PANi.

ABSTRACT

A method for deposition of polyaniline, PANi, onto glass substrates was studied. Substrates were inserted in the solution in which the polymerization reaction occurs. This method performed "in situ", at the temperature of 0 °C, gives very uniform films and allows the control of the thickness. Thickness, of the order of hundred nm, can be controlled varying the concentration of the solution in which the polymerization occurs. The morphology of the PANi layer was studied using a force atomic microscope, AFM. The roughness increased on the time of deposition of the layer and with the decrease of the concentration of the solution. In order to demonstrate the use of the PANi layer an electro luminescent device was built using as active polymer poly(*p*-phenylene vinylene) – dodecylbenzene sulphonate of sodium, PPV-DVS, and the PANi layer as injector of holes and was transparent window for the emitted light. The device showed that it could be operated with a voltage that is three times smaller than a corresponding device without the PANi layer.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Atualmente, diversos setores da área industrial e acadêmica procuram substâncias que apresentem, além de novas propriedades físico-químicas, menor custo de produção, facilidade no processamento e menor impacto ambiental. Os materiais orgânicos têm despertado interesse pela riqueza de propriedades elétricas e óticas, levando à criação de novas linhas de pesquisa interdisciplinares, visando o estudo das propriedades fundamentais e suas possíveis aplicações tecnológicas [1,2]. Dentre as substâncias sintetizadas, os polímeros orgânicos sintéticos ou plásticos são os materiais de maior interesse.

O desenvolvimento de métodos para a síntese de polímeros de alto peso molecular permitiu a obtenção da polianilina (PAni), que é um polímero condutor solúvel em solventes orgânicos. Esta descoberta foi a contribuição dada por MacDiarmid e colaboradores [3], Prêmio Nobel em Química no ano 2000. A solubilidade da PAni tornou possível processar esse polímero condutor, o que é uma enorme vantagem em termos tecnológicos. A

solubilidade também possibilita o processamento da PANi diretamente no seu estado condutor e ela tem se destacado como um polímero muito útil na construção de dispositivos eletrônicos, tendo como exemplos: baterias recarregáveis [1], transistores de efeito de campo (FET) [4], diodos eletroluminescentes [5] e dispositivos fotocondutores.

Os eletrodos de PANi nestes dispositivos podem ser obtidos utilizando-se vários métodos de deposição como *spin coating*, *casting*, automontagem, deposição *in situ*, entre outros, os quais apresentam dificuldades inerentes a cada método.

O objetivo deste trabalho é de aprimorar o método de deposição “*in situ*” da PANi, visando obter um controle na espessura do filme e com boa uniformidade. Este estudo porém, leva ao desenvolvimento de um sistema polimérico para atuar como um eletrodo, tendendo no futuro uma possível substituição dos contatos elétricos (de alumínio, de ouro e de ITO), por polímeros condutores.

1.1. Polímeros condutores

A condutividade elétrica existente nos materiais naturais ou sintetizados pelo homem pode apresentar uma variação de cerca de 20 ordens de grandeza. Os materiais podem ser classificados em isolantes, semicondutores e metais segundo o intervalo de sua condutividade [6]. A Figura 1.1 ilustra as faixas de condutividade elétrica dos materiais mais conhecidos; os isolantes possuem condutividade menor de 10^{-8} S/cm, os semicondutores entre 10^{-8} e 10^{-2} S/cm e os condutores acima de 10^{-2} S/cm.

Figura 1.1 - Classificação de materiais segundo sua condutividade elétrica [6].

Os polímeros, por sua vez, foram sempre tidos como materiais isolantes, não conduzem eletricidade pois seus átomos estão ligados entre si por meio de ligações covalentes e seus elétrons não possuem liberdade para movimentação [7]. Durante algum tempo prevaleceu a idéia de que um plástico não poderia ser tão condutor quanto um metal. Hoje porém, os polímeros condutores têm aplicações tecnológicas de grande interesse e são comercializados por indústrias em todo o mundo.

Os polímeros orgânicos condutores de eletricidade ganharam evidência na pesquisa mundial a partir da década de 70 quando Shirakawa

sintetizou o poliacetileno a partir do acetileno comum, obtendo um filme brilhante, flexível e auto-sustentado. Em 1977, Shirakawa, Alan G. MacDiarmid e Alan J. Heeger [3,8] demonstraram pela primeira vez a possibilidade da condução elétrica em plásticos, ao dopar um filme de poliacetileno com iodo. O filme apresentou um apreciável aumento da condutividade (seis ordens de grandeza), porém a instabilidade térmica e a não processabilidade do poliacetileno motivou a busca e pesquisa de outros polímeros [9], tal como a PANi. Desde então, a PANi passou a ser o centro das pesquisas científicas na área de polímeros intrinsecamente condutores.

Os estudos visam obter um material de boas características mecânicas e de fácil processamento. Foi descoberto que determinados polímeros adquiriam um comportamento metálico, apresentando uma condutividade elétrica própria da cadeia polimérica, sendo denominada de intrínseca [6]. Alguns polímeros quando expostos a determinados agentes químicos oxidantes ou redutores têm sua condutividade elétrica alterada. A capacidade de interação química entre a variação do volume livre do polímero com o tamanho molecular do dopante, pode alterar a difusão do dopante entre as cadeias poliméricas, variando a sua condutividade [18].

A condução elétrica é uma propriedade intrínseca dos polímeros conjugados, que possuem ligações simples e duplas alternadas entre os carbonos que constituem a cadeia principal. Tais polímeros possuem elétrons π altamente deslocalizados ao longo da cadeia, o que possibilita a condução elétrica [2,18]. Essa deslocalização, entretanto, é energeticamente desfavorável devido a enorme banda existente entre o mais alto nível eletrônico totalmente preenchido e o mais baixo disponível. Para viabilizar

esta transição utilizam-se dopantes, que através da oxidação ou redução adicionam cargas na cadeia principal do polímero, criando níveis energéticos parcialmente preenchidos que se localizam na banda proibida. Os elétrons deslocalizados podem ocupar estes níveis tornando os materiais condutores. O processo no qual os polímeros condutores passam do estado isolante para o estado condutor é denominado “dopagem”. Nesse processo ocorrem reações redox por via química ou eletroquímica [2,6,19] que podem ser associadas ao modelo de bandas. Normalmente, o modelo de bandas se aplica em materiais semicondutores e isolantes, com a presença de duas bandas de energia distintas separadas por uma banda proibida [10]. Essas bandas são: banda de valência (BV), formada pelos orbitais mais externos já ocupados, e banda de condução (BC), formada pelos orbitais incompletos.

Figura 1.2 - Diagrama de bandas de energia.

Nos polímeros tradicionais, a baixa condutividade se deve ao elevado valor de energia que separa as duas bandas [10], sendo que a não existência de estados eletrônicos intermediários torna difícil promover um elétron da BV para a BC. Uma maneira de aumentar essa condutividade é adicionar pequenas quantidades de impurezas que criam estados

eletrônicos intermediários entre as bandas de condução e valência, na região de energia proibida.

A modificação da estrutura das bandas nos polímeros condutores devido à dopagem dá-se em algumas regiões do material pelo fato da dopagem ser um efeito heterogêneo; em apenas algumas regiões do material há uma distribuição da densidade de estados. Isso significa que mesmo que a condutividade tenha atingido seu valor macroscópico máximo, não significa que em nível microscópico a estrutura do material seja homogênea quanto à condutividade.

A reversibilidade entre os estados condutor e isolante elétrico, com mudanças nas propriedades físico-químicas, é a chave do interesse pelos polímeros condutores. O critério básico para um polímero ser caracterizado como intrinsecamente condutor é a presença de ligações π conjugadas em sua estrutura. Desta forma, essas substâncias apresentam propriedades não usuais como baixa energia de transição eletrônica, baixa energia de ionização e alta afinidade eletrônica [10,11,14], resultando em compostos excepcionais que suportam defeitos eletrônicos sem que ocorra o colapso das ligações responsáveis pela manutenção da macromolécula.

Os polímeros condutores mais utilizados são o polipirrol e a polianilina por representarem uma classe de materiais com excelentes propriedades mecânicas e facilidade de processamento. As principais aplicações desses polímeros são em diodos emissores de luz e em transistores de efeito de campo (FET). Também são utilizados na forma de filmes para capacitores, como proteção contra corrosão de metais, em células fotovoltaicas e

blindagem eletromagnética. Os sensores químicos apresentam excelentes propriedades para a detecção de vários gases (clorofórmio, hexano, acetona, benzeno), funcionando como um “nariz eletrônico” [12]. Eles também podem ser utilizados como sensores de umidade e de pH e sensores térmicos e biológicos [13].

1.2. PAni

A anilina foi sintetizada por Runge em 1834 [8]. Os primeiros estudos realizados com anilina foram na tintura de algodão (índigo). As pesquisas desenvolvidas em uma fase mais recente, por MacDiarmid e colaboradores, possibilitaram um maior interesse do polímero obtido a partir da anilina, a PAni, esclarecendo muitas dúvidas existentes nas propriedades condutoras da PAni e possibilitando a grande explosão no estudo destes materiais orgânicos.

Inicialmente conhecida como “anilina negra”, termo usado para designar o produto obtido pela oxidação da anilina em condições ácidas [2,6], a PAni é o centro das investigações na área de polímeros intrinsecamente condutores [14]. Dentre os polímeros condutores de eletricidade, a PAni apresenta uma série de vantagens: boa estabilidade química, processamento simples de ser realizado, baixo custo do monômero (anilina) e com ampla aplicação tecnológica. A.J. Epstein [14] estimou que os níveis de condutividade da PAni poderiam atingir cerca de 10^5 S/cm (próximo ao do cobre).

1.2.1. Estados de oxidação da PAni

A polianilina pode ser obtida pela oxidação direta de seus monômeros (síntese química), ou pela oxidação eletroquímica dos monômeros sobre um eletrodo (síntese eletroquímica) [6,8]. Este polímero pode ser descrito como composto de unidades constituídas de um grupo -NH- quimicamente flexível, franqueado em ambos os lados por um agrupamento fenil, cuja composição química é dada pela fórmula geral:

Figura 1.3 - Fórmula geral da PAni.

Em uma cadeia polimérica, os monômeros constituintes são freqüentemente idênticos uns aos outros, embora isso necessariamente não ocorra com a PAni. A fórmula geral das polianilinas [15], conforme ilustra a Figura 1.3, é composta por y unidades repetitivas de espécies reduzidas e $(1-y)$ unidades repetitivas de espécies oxidadas, com $0 \leq (1-y) \leq 1$. Esse estado de oxidação médio $(1-y)$ pode variar continuamente de 0 a 1. Quando $(1-y) = 0$ o polímero se encontra completamente reduzido, possuindo apenas nitrogênios amina, sendo conhecido como leucoesmeraldina. A forma totalmente oxidada, com $(1-y) = 1$, é referida como pernigranilina. O estado de oxidação mais importante ocorre quando o polímero se encontra parcialmente oxidado, onde o número de unidades reduzidas e oxidadas é igual, ou seja, $(1-y) = 0,5$, a PAni nessa forma é denominada de esmeraldina [16,17]. Esses estados de oxidação podem existir tanto na sua forma de

base (não condutora), como na forma de sal (condutora), proveniente da protonação da base com um ácido Brønsted [2].

Os estados de oxidação da PAni designados por protoesmeraldina ($y = 0,75$) e nigranilina ($y = 0,25$) não foram sintetizados até o momento. Com base nestes resultados suspeita-se que os estados protoesmeraldina e nigranilina sejam uma composição dos outros estados de oxidação [2] do polímero.

1.2.2. Síntese da PAni

Como já mencionado, a PAni pode ser obtida por síntese química ou por síntese eletroquímica. Na síntese química ocorre a oxidação direta do monômero (anilina) utilizando um dopante químico apropriado. Uma grande variedade de agentes químicos oxidantes pode ser utilizada, tais como, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, MnO_2 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e KClO_3 e diferentes meios ácidos HCl , H_2SO_4 , HClO_4 e HPF_6 .

O agente oxidante mais comumente empregado é o peroxidissulfato de amônio $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ em solução aquosa de HCl com valores de pH de 0 a 2. A quantidade de agente oxidante afeta a condutividade da PAni, quanto maior for a quantidade de agente oxidante, maior será a degradação do polímero [6]. Devido a esta observação, MacDiarmid e colaboradores utilizaram na síntese da PAni uma razão molar de agente oxidante por monômero na proporção de 1:4 (anilina em excesso na síntese química), obtendo a PAni de alto peso molecular. Essa síntese produz um precipitado na forma de um pó verde escuro chamado de sal de esmeraldina (estado condutor), no qual 42% de todos os átomos de nitrogênio do polímero se

encontram protonados. O polímero obtido pode ser desprotonado, utilizando uma solução aquosa de hidróxido de amônio entre 0,1 e 0,5 M, resultando em um pó azul escuro chamado de base de esmeraldina (estado não condutor).

1.2.3. Processos de dopagem da PANi

Como em muitos outros polímeros condutores, a condutividade elétrica é função do estado de oxidação, isto é, o número de elétrons adicionados ou removidos do sistema π da estrutura polimérica. A polianilina foi o primeiro e único caso onde a condutividade foi encontrada ser dependente de duas variáveis: o estado de oxidação do polímero e o grau de protonação dos átomos de nitrogênio na estrutura [2,11]. O tratamento de um polímero com pequenas quantidades não estequiométricas de determinadas espécies químicas, tanto na sua forma líquida como vapor ou solução, resulta em variações drásticas nas propriedades eletrônicas, magnéticas, físicas e químicas, acompanhadas de um grande aumento na condutividade do material polimérico em estudo [2,18].

Os métodos clássicos de dopagem envolvem a oxidação parcial química ou eletroquímica (dopagem tipo p, análogo aos semicondutores), ou a redução parcial química ou eletroquímica (dopagem tipo n) da cadeia principal do polímero [2]. Recentemente, foi descoberto um tipo de dopagem não redox, em que o número de elétrons da cadeia polimérica permanece inalterado durante o processo [19]. É a chamada protonação, na qual a dopagem pode ser reversível, desde que não haja nenhum tipo de degradação, o polímero pode ser obtido em sua forma original. Estes tipos

de dopagem são chamados de primária e a cadeia principal do polímero condutor consiste em um sistema π deslocalizado [2,18].

A passagem da PANi na forma de base de esmeraldina para a forma de sal de esmeraldina, conforme ilustra a Figura 1.4, foi o primeiro exemplo bem estabelecido da dopagem de um polímero orgânico, em um regime altamente condutor, através do mecanismo de protonação.

Figura 1.4 - Esquema do processo de protonação na PANi.

Na forma de esmeraldina, a PANi apresenta os átomos de nitrogênio distribuídos em 50% de unidades imina e 50% de unidades amina. A protonação ocorre preferencialmente nas unidades imina devido a seu caráter mais eletronegativo (hibridação sp^2 do átomo de nitrogênio) dependendo do pH [2,11,18], mas alguns grupos amina também podem ser protonados. Quando há ocorrência dessa protonação, o polímero passa por

uma transição do estado não condutor para um estado metálico [14]. Foram desenvolvidos estudos por diversos pesquisadores, que é considerado a possibilidade de existir domínios completamente protonados, também chamados de ilhas condutoras (regiões protonadas), dispersas em regiões não protonadas (isolantes) [19]. Essas ilhas são na verdade cadeias poliméricas condutoras e o aumento delas resulta no aumento do nível de protonação.

1.2.4. Absorção óptica da PANi

A análise da estrutura eletrônica do material é feita observando a passagem de elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de um estado energético excitado. Isto pode ser verificado através do espectro de absorção no UV-Vis, que é geralmente um gráfico da intensidade de absorção em função do comprimento de onda. A absorção de energia da luz ultravioleta modifica a estrutura eletrônica da molécula e, como consequência, das transições que ocorrem devido à excitação de um elétron de um orbital molecular completamente ocupado (geralmente um orbital π ligante) a um orbital de energia maior, comumente os primeiros orbitais antiligantes σ^* ou π^* . A energia absorvida numa transição eletrônica relaciona-se com a frequência que a produz através da equação $\Delta E = h(\nu_2 - \nu_1)$, onde h é a constante de Planck, ν é a frequência e ΔE a energia absorvida durante a transição, representando a diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado.

No espectro de UV-Vis a banda de absorção é caracterizada pela sua posição, sua intensidade e sua largura. A posição está relacionada ao comprimento de onda da radiação incidente cuja energia é igual a necessária para ocorrer a transição eletrônica. A intensidade depende da interação entre a energia incidente e a estrutura eletrônica do material que a recebe, de modo a permitir a passagem do elétron do estado fundamental para um estado excitado.

Figura 1.5 - Espectro de Absorção da amostra de PANi dopada e não dopada.

A Figura 1.5 ilustra o espectro de UV-Vis da PANi com dois picos de absorção diferentes; o pico de absorção em 600 nm indica um filme em base de esmeraldina, ou seja não dopado; enquanto que o espectro observado em 825 nm indica um filme em sal de esmeraldina, ou seja dopado. No capítulo 3 as amplitudes dos picos de absorções serão utilizadas a fim de acompanhar o crescimento da camada de PANi.

1.2.5. Aplicações da PANi em dispositivos

A área de materiais orgânicos poliméricos semicondutores tem atraído a atenção de muitos pesquisadores no campo da ciência dos materiais pela grande possibilidade de aplicações. Além do fato dessas substâncias poderem conduzir eletricidade e emitir luz, elas são de custos relativamente baixos, duráveis, de fácil produção e manuseio. Com o desenvolvimento de técnicas na preparação destes materiais, produzem-se filmes poliméricos finos de alta homogeneidade e reprodutibilidade, possibilitando o desenvolvimento de novos dispositivos à base de plásticos, tais como “displays”, transistores e diodos emissores de luz.

No caso de dispositivos fotônicos também empregam-se polímeros conjugados baseados no poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV) e seus derivados. Nos últimos anos, esses polímeros têm sido exaustivamente investigados do ponto de vista tecnológico pela sua utilização como camada ativa em dispositivos eletroluminescentes, tais como diodos emissores de luz (LEDs).

Veremos neste trabalho que a PANi poderá ser usada como janela transparente para a luz num dispositivo eletroluminescente baseado no polímero PPV. Este trabalho foi realizado em colaboração com o Dr. Alexandre Marletta e o Prof. Dr. Francisco E. G. Guimarães.

A síntese do poli(*p*-fenileno vinileno), conforme mostrado na Figura 1.6, envolve a rota do precursor solúvel, polieletrólito, que após tratamento térmico para eliminação de substituinte, leva ao polímero conjugado PPV.

Figura 1.6 - Síntese do poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV).

As propriedades de condução eletrônica de um material são fortemente dependentes de sua estrutura química e de sua morfologia. Entretanto, para estudar os mecanismos de condução, é necessário que contatos elétricos sejam estabelecidos com o material em estudo de junções com outros materiais. Surgem então outros fenômenos, denominados de efeitos de interface, mais especificamente, no caso de processos eletrônicos, os fenômenos de junção. As propriedades de junção se tornam ainda mais importantes quando os sistemas são constituídos de filmes finos. As propriedades dessas junções formam a base para os dispositivos semicondutores, incluindo os optoeletrônicos. Os princípios de funcionamento de diodos, de fotodiodos, de transistores, de dispositivos eletroluminescentes, e de lasers estão diretamente relacionados às propriedades de junção.

A característica fundamental de um dispositivo diodo é dada pela expressão que correlaciona a densidade de corrente J que atravessa o material polimérico com a tensão V aplicada entre os eletrodos:

$$J = J_s \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (1)$$

sendo e é a carga eletrônica, k a constante de Boltzmann e T a temperatura medida na unidade absoluta. O fator multiplicativo J_s é determinado pelo tipo de junção estabelecida nas interfaces. Para um contato tipo Schottky, a corrente J_s vale:

$$J_s = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\Delta E_{MS}}{kT}\right) \quad (2)$$

sendo A^* a constante de Richardson e ΔE_{MS} a barreira de energia na interface metal-semicondutor [20].

Neste trabalho utilizaremos estruturas de diodos com camadas ativas de PPV e de seus derivados. Dependendo das funções trabalho do polímero e do metal, respectivamente, ϕ_P e ϕ_M , pode ocorrer, sob ação de potencial externo, injeção de elétrons ou de lacunas do metal para o interior do polímero. A Figura 1.7 mostra o diagrama de bandas de uma interface entre um metal e um semicondutor tipo n com característica de barreira Schottky. Estruturas desse tipo são úteis para o estudo detalhado de injeção de portadores do metal ao volume do polímero, por exemplo, na distinção entre injeção por efeito Schottky ou por tunelamento (Fowler-Nordheim) [20].

Figura 1.7 - Junção metal-semicondutor tipo n : a) estruturas de bandas quando separados, e b) estrutura de bandas da junção.

1.3. Referências bibliográficas

-
- [1] ROTH, S.; GRAUPNER, W.; Conducting polymers: Evaluation of industrial applications, *Synthetic Metals*, 55-57, 3623, (1993).
 - [2] MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J.; Conducting polymers science and tecnology, Brazilian Conference on Polymers, Brazil / São Paulo, (1993).
 - [3] SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E.J.; MACDIARMID, A.G.; CHIANG, C.K.; HEEGER, A.J. *J. Chem. Comm.*, p.578-580, (1977).
 - [4] PUNKKA, E.; RUBNER, M.F. *Synth. Met.*, 41-43, p.1509, (1991).
 - [5] GUSTAFSSON, G.; TREACY, G.M.; CAO Y.; KLAVETTER, F.; HEEGER, A.J.; The Plastic LED: a flexible light emitting device using a polyaniline transport electrode, *Synthetic Metals*, 55-57, 4123 (1993).
 - [6] MATTOSO, L.H.C. *Síntese, Caracterização e Processamento de Polianilina e seus Derivados*. São Carlos, 1993.195 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos.
 - [7] MATTOSO, L.H.C. *Plásticos que Conduzem Eletricidade: Ficção ou Realidade? Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p.6-10, Jul/Set-96.

-
- [8] GENIÈS, E.M.; BOILE, A.; LAPKOWSKI, C.; TSINTAVIS, C. Polyaniline a historical survey. *Synthetic Metals*, 36,139, (1990).
- [9] NIGREY, P.J.; MACDIARMID, A.G.; HEEGER, A.J., *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.* , 594, (1979).
- [10] BRÉDAS, J.L.; STREET, G.B.; Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers, *Acc. Chem. Res.*, 18, 309 (1985).
- [11] CHEUNG, J.H-W.; Design and fabrication of molecular assemblies of conductive polymers. PhD Thesis, B.S. Materials Science, M.I.T., U.S.A. (1993).
- [12] Computador é capaz de reconhecer cheiro, *Folha de São Paulo*, São Paulo, 6 Jul., p. 6-25 (1994).
- [13] BARKER, P.S.; MONKMAN, A.P.; PETTY, M.C.; PRIDE, R. A polyaniline/silicon hybrid field effect transistor humidity sensor, *Synthetic Metals*, v.85, p. 1365-1366 (1997).
- [14] MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. *Faraday discussions of the chemical Soc.*, v. 88, p. 317, (1989).
- [15] MATTOSO, L. H. *Química Nova*, v.19 (4), p.388, (1996).
- [16] MASTERS, J.G.; SUN, Y.; MACDIARMID, A.G.; Polyaniline allowed oxidation states, *Synthetic Metals*, 41-43, 715 (1991).
- [17] MANOHAR, S.K.; MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J.; Polyaniline pernigraniline, An insoluble intermediate state in the conventional chemical synthesis of emeraldine, *Synthetic Metals*, 41-43, 71 (1993).
- [18] MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J.; The concept of secondary doping as applied to polyaniline, *Synthetic Metals*, 65, 103 (1994).
- [19] NECHTSCHIEIN, M.; GENOUD, F.; MENARDO, C.; MIZOQUCHI, K.; TRAVERS, J.P.; VILLERET, B.; On the nature of the conducting state of polyaniline, *Synthetic Metals*, 29, E211 (1989).
- [20] ASHCROFT, N.W.; MERMIN, N.D.; *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia (1976).

CAPÍTULO 2

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Descreve-se neste capítulo a metodologia para se obter o sistema polimérico e as técnicas utilizadas para a sua caracterização. O sistema consiste de uma fina camada de PANi depositada na superfície de um substrato. O polímero PANi foi obtido através da síntese química desenvolvida por Alan. G. MacDiarmid [1].

Na seção 2.1. descreve-se os materiais empregados (reagentes e substrato) e o procedimento de limpeza dos substratos. Na seção 2.2. é apresentada a síntese química da PANi, na seção 2.3. o processo de deposição “in situ” da camada de PANi e na seção 2.4. são apresentadas as descrições resumidas das técnicas empregadas para a caracterização do sistema polimérico.

2.1. Materiais e procedimentos para limpeza de substratos

2.1.1. Materiais

Para a realização da síntese da PAni os reagentes utilizados foram o ácido clorídrico e o persulfato de amônio adquiridos da empresa Merck e a anilina da empresa Aldrich. Todos os produtos possuem grau de pureza para análise (P.A.). A água utilizada foi ultrapura (água Milli-Q).

Para a preparação do sistema polimérico foram utilizadas lâminas de vidro BK7 (de dimensões 36x14x1 mm), sendo previamente limpas [2]. Também foram utilizadas lâminas de vidro previamente metalizadas com cromo ou ouro e também lâminas de vidro com camadas de ITO (óxido de índio e estanho), DBS (dodecilbenzeno sulfonato de sódio) e PPV poli(*p*-fenileno vinileno).

2.1.2. Procedimento para limpeza do substrato

Para efetuar a limpeza do substrato de vidro utilizou-se o método RCA [2], embora uma variação deste método também tenha sido empregada. As lâminas de vidro BK7 foram previamente lavadas com etanol. Na primeira fase do processo a solução de limpeza continha cinco partes em volume de água, uma parte em volume de hidróxido de amônio 29% e uma parte em volume de peróxido de hidrogênio 30%. As lâminas foram colocadas na solução e aquecida a 80 °C por dez minutos; foram então retiradas, enxaguadas com água durante um minuto e deixadas por mais dez minutos mergulhadas em água. Na segunda fase do processo utilizou-se uma solução contendo seis partes em volume de água, uma parte

em volume de ácido clorídrico 37% e uma parte em volume de água oxigenada 30%. As lâminas foram colocadas na solução e após aquecimento a 80 °C por quinze minutos, foram novamente lavadas com água por um minuto e finalmente mergulhadas em água por mais quinze minutos. Após este tratamento as lâminas foram guardadas imersas em água em um recipiente fechado.

2.2. Síntese da PAni

Neste trabalho utilizou-se como procedimento para a deposição da PAni sobre o substrato o método de polimerização “in situ”, isto é, os substratos são inseridos diretamente no meio reacional. Denominaremos de “sistema polimérico” o substrato contendo a camada de PAni sobre sua superfície.

O procedimento para obtenção da PAni é efetuado em três etapas e esquematizado na Figura 2.1. A primeira etapa consiste em purificar a anilina (Aldrich 99,5%) por destilação. Durante a destilação, realizada a vácuo, evita-se a exposição da anilina à luz para evitar sua degradação. Depois de efetuada a destilação a anilina pura (incolor) é mantida sob a temperatura de aproximadamente 5 °C e protegida da luz. A segunda etapa consiste na preparação das soluções A e B que permitirão o processo de polimerização. Este processo é feito a partir da Síntese Química Convencional [1,3] diluída em 4 vezes. A solução A é preparada adicionando 5 ml de anilina (monômero) a 300 ml de HCl (1 M). A solução B é preparada adicionando 2,88 g de peroxidissulfato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ a 200 ml de HCl (1 M). Ambas as soluções são preparadas a 25 °C. Na terceira etapa,

em que ocorre a deposição, os substratos foram fixados no interior de um béquer e então foi adicionando-se lentamente a solução B na solução A, sob agitação constante.

Síntese da PANI

Figura 2.1 - Procedimento para obtenção da PANi.

No presente trabalho as polimerizações foram realizadas tanto a 0 °C como a 25 °C. Também foram feitas polimerizações com proporções diferentes de anilina/solução de HCl 1 M, mantendo-se fixa a proporção anilina/agente oxidante acima descrita. A Tabela 2.1 mostra as quantidades de materiais utilizados e os correspondentes valores das concentrações.

Tabela 2.1 - Concentrações das soluções e quantidades dos produtos usados em cada tipo de síntese.

Concentração (moles anilina/litro solução HCl 1 M)	Volume de anilina (ml)	Volume HCl 1 M (ml)	Massa do agente oxidante (g)
0,112	5	500	2,880
0,045	2	500	1,152
0,022	1	500	0,576

2.3. Processo de deposição da camada

Para a obtenção das camadas de PAni sobre o substrato, foi utilizada a metodologia de preparação da síntese química descrita na seção 2.2. A deposição da PAni sobre o substrato foi realizada imergindo-o na solução como ilustra a Figura 2.2. Esta operação é efetuada observando-se que, para obter lâminas com uma deposição uniforme, deve-se prendê-las em um suporte de forma circular para afastá-las do vórtice da solução (centro de agitação). A posição das superfícies das lâminas é sempre paralela à direção do movimento da solução. Durante a deposição da PAni nos substratos foi impedida a presença de luz para evitar a degradação da anilina do meio reacional [4].

A deposição da camada a 25 °C começa a partir de seis minutos após a mistura das soluções. Observa-se um aumento das camadas depositadas até aproximadamente 40 minutos. Também se depositaram camadas de PAni efetuando-se a síntese a temperatura de zero grau Celsius. Neste caso a deposição ocorre até o tempo de aproximadamente 70 minutos, ou seja, o

processo de crescimento das camadas é mais prolongado, quando comparado com o obtido a 25 °C. Nos próximos capítulos serão estudadas as cinéticas de deposição.

Figura 2.2 - Deposição da PANi utilizando lâmina BK7 como substrato.

Decorrido o intervalo de tempo necessário para formar o sistema (lâmina/filme de PANi) deve-se retirá-lo da solução e lavá-lo com HCl (1 M) para retirar o excesso de pó de PANi não adsorvido ao substrato. O sistema obtido é então seco ao ar durante uma hora e então colocado em um dessecador com sílica gel por 72 horas para retirar a umidade. O filme de PANi depositado sobre o substrato está dopado, isto é, na forma de sal de esmeraldina. Pode-se efetuar a desdopagem da PANi (base de esmeraldina), inserindo-se o sistema numa solução de NH_4OH 0,1 M por 2 horas e posterior secagem ao ar a 25 °C.

2.4. Metodologias experimentais de caracterização

2.4.1. Medida de condutividade elétrica de superfície - método de quatro pontas

O sistema estudado é um substrato de vidro sobre o qual tem-se depositado a camada condutora de PANi. Devido a esta geometria é conveniente a medida da condutividade elétrica superficial da camada condutora (a medida da condutividade de volume requer um contato elétrico sob a camada de PANi). As medidas foram realizadas utilizando o método de quatro pontas, conforme ilustrado na Figura 2.3. Este método consiste em utilizar quatro contatos elétricos equidistantes pressionados sobre a superfície da amostra. Uma corrente elétrica de valor constante (10 nA a 1 mA) é aplicada nos contatos metálicos das extremidades e a diferença de potencial gerada é medida entre os contatos elétricos internos. A condutividade elétrica, σ , é calculada pela equação $\sigma = iC/Vw$, onde i é a corrente elétrica aplicada, V é a diferença de potencial medida, w é a espessura da amostra e $C = l\pi/2$ é uma constante dependente da geometria da amostra (largura, comprimento e espessura) e da distância entre os contatos elétricos [5,6]. Na montagem experimental foram usados uma fonte de corrente programável Keithley modelo 224 e um eletrômetro programável Keithley modelo 617.

Figura 2.3 - Método de quatro pontas - medida de condutividade elétrica de superfície.

2.4.2. Medida de condutividade elétrica volumétrica - método de duas pontas

Para efetuar a medida da condutividade elétrica volumétrica foram utilizados uma fonte de corrente e um voltímetro em paralelo com a amostra para medir a diferença de potencial, como ilustra a Figura 2.4. As medidas são feitas sobre substratos de vidro recobertos com ITO e com uma camada de PANi. Para efetuar os contatos elétricos deposita-se sobre a PANi eletrodos metálicos de acordo com a Figura 5.5. Deve-se observar que a condutividade elétrica depende da distância entre os eletrodos de contato.

São utilizados uma fonte de corrente Keithley modelo 224 e um eletrômetro Keithley modelo 617. Utilizando a lei de Ohm e considerando as dimensões da amostra, calcula-se a condutividade elétrica através da equação $\sigma = ie/VA$; onde i é a corrente elétrica aplicada, V é a diferença de

potencial medida, e é a espessura da amostra e A é a área do eletrodo em contato com a amostra.

Figura 2.4 - Esquema para medida de condutividade elétrica de volume.

2.4.3. Espectroscopia no UV-Visível

Os espectros de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) são importantes para caracterizar os polímeros condutores. Espectroscopias nas regiões do ultravioleta-visível são utilizadas para identificação e determinação de uma variedade de materiais orgânicos e inorgânicos. A absorção molecular na região do ultravioleta-visível depende da estrutura eletrônica da molécula. A seletividade da absorção no ultravioleta é uma vantagem, uma vez que se pode reconhecer grupos característicos em moléculas de complexidade bastante variável. Um espectro de ultravioleta-visível é um gráfico de frequência ou comprimento de onda de absorção versus intensidade de absorção (absorbância). Os espectros no ultravioleta-visível foram obtidos usando um espectrofotômetro marca Hitachi modelo U-2001 acoplado a um microcomputador. Para as medidas utilizou-se o substrato BK7 subtraindo-se o espectro de absorção do vidro.

2.4.4. Microscopia de força atômica

As técnicas de microscopia de varredura por força atômica (AFM) têm promovido um grande avanço nas ciências dos materiais devido à possibilidade de obtenção de imagens em escala que pode chegar no nível atômico. O microscópio de força atômica abrange aplicações que possibilitam o estudo da superfície dos polímeros, como o exame das características morfológicas, estruturais e moleculares de materiais em escala nanométrica. As principais vantagens do AFM, quando comparado com os microscópios eletrônicos de varredura (SEM), para a análise morfológica e estrutural de materiais são: maior resolução, imagem em três dimensões, não existe necessidade de recobrimento condutivo, não requer métodos específicos de preparação da amostra, permite a quantificação direta da rugosidade da amostra, permite a medida da espessura de filmes ultrafinos, análise por fractal e menor custo do que os microscópios eletrônicos.

As imagens da superfície dos filmes de PANi foram feitas em colaboração com o Dr. Marcelo A. P. da Silva e o Prof. Dr. Roberto. M. Faria utilizando um Microscópio de Força Atômica (AFM) da Digital Instruments, modelo Nanoscope III-a Multimode. Neste tipo de microscópio as imagens são geradas através da medida das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma sonda ou agulha bem fina que varre a amostra. As agulhas possuem pontas de Si com constante de mola 45 N/m e com a frequência de varredura no intervalo de 0,5 Hz a 2 Hz para o modo contato intermitente. Esta técnica vem sendo aplicada com bons resultados em

alguns tipos de amostras consideradas macias, como os polímeros, pois o modo contato intermitente elimina basicamente a influência da força lateral que pode deformar ou até danificar a amostra. Neste trabalho o microscópio também foi utilizado para medir a espessura dos filmes de PAni depositados na superfície dos substratos [7].

2.4.5. Perfilometria

Para se determinar a espessura dos filmes de PAni foram feitas medidas de perfilometria das camadas depositadas sobre o substrato. Foi utilizado um equipamento denominado Talystep Taylor-Hobson [8], com resolução de 12 μm a 0,1 nm, conhecido por perfilômetro. A técnica de perfilometria é efetuada por arrasto, utilizando uma agulha para medir a diferença de nível entre a superfície do filme e um rasgo feito no filme com um bisturi. Esse instrumento é projetado especificamente para atender a exigência da indústria microeletrônica por meio de uma precisa medida da espessura do filme depositado.

2.4.6. Fotoluminescência

As propriedades de emissão de luz nos dispositivos eletrocromicos constituídos de lâminas BK7/PAni, BK7/PAni/PPV e BK7/PAni/PPV/alumínio podem ser estudadas através dos espectros de luminescência. As medidas de luminescência são realizadas através da montagem experimental apresentada na Figura 2.5, com os seguintes componentes: laser de Ar^+ excitando a amostra em 458 nm, a emissão analisada por um

monocromador Spex de 0,5 metros e detectada por uma fotomultiplicadora tipo S1 acoplada a um amplificador Lock-in.

Figura 2.5 - Esquema do aparato experimental para medida de fotoluminescência e eletroluminescência.

2.4.7. Eletroluminescência

A eletroluminescência é a emissão da luz através da aplicação de uma diferença de potencial nas amostras: lâminas BK7/PAni, BK7/PAni/PPV e BK7/PAni/PPV/alumínio. As medidas são feitas em duas etapas. Na primeira etapa obtém-se uma curva $I \times V$ (Figura 2.5), para determinar a tensão ideal de operação do dispositivo, onde a corrente I está relacionada à injeção de portadores e conseqüentemente à eficiência do dispositivo. Essa medida é feita utilizando um aparelho denominado traçador $I \times V$, (Sony Tektronix, modelo 370A) acoplado a um microcomputador. Na segunda etapa, já conhecida a tensão de operação do dispositivo, mede-se a

intensidade do espectro de luminescência emitida pelo dispositivo em função do comprimento de onda, utilizando-se o mesmo equipamento descrito no item anterior (Figura 2.5).

2.5. Referências bibliográficas

-
- [1] SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E.J.; MACDIARMID, A.G.; CHIANG, C.K.; HEEGER, A.J.; J. Chem. Comm., p.578-580, (1977).
 - [2] KERN, W., Semicondutor International, Abril, 94-98 (1984).
 - [3] JOB, A. E.; Estudos em filmes de poli(tereftalato de etileno) recoberto com Pani condutora, 126 p, (1998), (tese).
 - [4] MATTOSO, L.H.C.; Síntese Caracterização e Processamento de Polianilina e seus derivados. São Carlos, 195 p, (1993). Tese (Doutoramento em Ciências e Engenharia dos Materiais); Universidade Federal de São Carlos.
 - [5] SMITS, F.M.; The Bell System Tech. J., v.20, p.711-718, (1958).
 - [6] SKOTHEIM, TERJE A.; Handbook of conducting polymers. New York: Marcel Dekker, p.223-225, (1986).
 - [7] LOBO, R.F.M.; PEREIRA-DA-SILVA, M.A.; RAPOSO, M.; FARIA, R.M.; OLIVEIRA, O.N.J. Nanotechnology. 10, 389-393, (1999).
 - [8] TALYSTEP. Rank Taylor Hobson Limited. Leicester LE47JQ. England.

CAPÍTULO 3

ESTUDO DAS CAMADAS DE PANI

O estudo da deposição das camadas de PANi sobre um determinado substrato, durante a síntese química (polimerização “in situ”), tem como objetivo principal encontrar uma metodologia para obter camadas poliméricas uniformes, com espessura desejada e com boa aderência ao substrato. No processo de deposição da PANi “in situ” vários fatores como a temperatura, o tratamento de limpeza e a secagem do substrato têm grande influência na qualidade de deposição e por isso serão discutidos em detalhes nas próximas seções.

Como a PANi apresenta forte absorção na região do visível, o acompanhamento da deposição do polímero, em função do tempo de imersão do substrato no meio reacional, foi efetuado através do monitoramento do espectro de absorção. A Figura 3.1 ilustra um espectro típico de um filme de PANi (na forma dopada) mostrando o pico de absorbância em aproximadamente 825 nm; o qual é característico da PANi no estado condutor, ou seja sal de esmeraldina. O valor máximo da

absorção (a 825 nm) será utilizado ao longo do trabalho como uma medida relativa da espessura da camada de PANi. Isto é possível pois os filmes obtidos estão no estado de sal de esmeraldina e medidas anteriores mostraram que a absorbância em 825 nm é diretamente proporcional a espessura dos filmes de PANi [1].

Figura 3.1 - Absorbância em função do comprimento de onda.

3.1. Efeito da temperatura

Foram efetuadas sínteses às temperaturas de 0 °C e a 25 °C para determinar em qual das temperaturas poderia obter melhor deposição da PANi.

A Figura 3.2 e a Figura 3.3 ilustram o valor da absorbância em 825 nm em função do tempo de imersão para as temperaturas de 25 °C e 0 °C. Nota-se que a espessura do filme sobre o substrato cresce mais lentamente a temperatura de 0 °C do que a de 25 °C. A deposição da camada a

temperatura de 25 °C ocorre nos primeiros 5 minutos enquanto que a temperatura de 0 °C a deposição ocorre nos primeiros 20 minutos. A partir desses resultados passamos a trabalhar com a temperatura a zero grau, devido à mesma proporcionar um maior controle de deposição da PANi sobre o substrato. Além disso, a temperatura de 0 °C tem sido freqüentemente utilizada na síntese da PANi.

Figura 3.2 - Absorbância em 825 nm em função do tempo de imersão a temperatura de 25 °C.

Figura 3.3 - Absorbância em 825 nm em função do tempo de imersão a temperatura de 0 °C.

3.2. Tratamento do substrato

3.2.1. Método convencional (limpeza com detergente)

O primeiro método de limpeza do substrato de vidro Bk7 é a lavagem das lâminas com detergente comum e secagem com nitrogênio. Os filmes obtidos possuíam muitas manchas em sua superfície e pouca aderência ao substrato. Devido esse problema foi utilizado outro método de limpeza do substrato.

3.2.2. Método RCA (limpeza com soluções básicas e ácidas)

Foram efetuadas várias sínteses químicas a temperatura de 0 °C, e observou-se que o método RCA (nome da companhia RCA) proporciona uma melhor aderência da camada de PANi ao substrato. Esse método consiste em efetuar o aquecimento dos substratos em solução básica de NH_4OH , posteriormente aquecê-los em solução ácida HCl 1 M e finalmente secá-los com nitrogênio (ver seção 2.1.2.).

Figura 3.4 - Absorbância em 825 nm em função do tempo de imersão para diferentes métodos de lavagem dos substratos.

As medidas de absorbância mostradas na Figura 3.4 mostram que nos substratos limpos com o método RCA a camada cresce mais lentamente que o substrato limpo apenas com detergente. Nota-se que nos primeiros 20 minutos ocorre pouca deposição e então se observa um crescimento significativo da camada. Conclui-se que a deposição da PANi depende do estado superficial do substrato e ocorre de forma mais eficiente quando se usa o método de limpeza RCA.

3.2.3. Método RCA-Parcial (limpeza com solução básica)

Testou-se também um procedimento alternativo de limpeza dos substratos no qual se usa apenas uma etapa do processo RCA. Ele consiste em efetuar apenas a primeira fase, isto é, o aquecimento do substrato em meio básico. Esse procedimento em meio básico mostra não haver alterações significativas no processo de deposição quando comparado com o método RCA. Entretanto, observou-se que os filmes obtidos com o método parcial apresentam um aspecto visual muito melhor (sem manchas) que os obtidos com o método RCA. Por esta razão elegeu-se o método de limpeza RCA-parcial como o procedimento padrão para a deposição dos filmes sobre o substrato de vidro Bk7.

3.2.4. Secagem do substrato

Também procuramos avaliar o efeito da secagem do substrato de vidro Bk7 antes de introduzi-lo dentro do meio reacional (síntese química).

Dois processos de secagem foram testados. No primeiro os substratos são retirados da água e secos com nitrogênio enquanto que no segundo a lâmina é colocada na acetona fervente e depois em álcool isopropílico fervente (que evaporam rapidamente quando o substrato é retirado da solução). A comparação dos filmes obtidos mostra que o segundo processo produz filmes com maior qualidade, isto é, com melhor aspecto visual. Acredita-se que no segundo processo, a água é totalmente removida da superfície do substrato Bk7, facilitando a aderência da PAni.

Nota-se nos filmes secos pelo primeiro método, um número elevado de manchas sobre a superfície e com pouca uniformidade visual.

Assim, decidiu-se utilizar o método de secagem do substrato com acetona e álcool isopropílico ferventes.

3.3. Estudo do crescimento da camada da PAni

Como mencionamos nos itens anteriores, os substratos foram tratados seguindo o procedimento RCA parcial e a secagem com acetona e álcool isopropílico ferventes. Nesta seção serão descritos os resultados do crescimento dos filmes de PAni depositados sobre lâminas Bk7 com polimerização “in situ” a temperatura de 0 °C. Mostra-se também o efeito da concentração das soluções no meio reacional (veja Tabela 2.1). A avaliação da espessura dos filmes será dada pela amplitude da absorbância em 825 nm.

Figura 3.5 - Espectros de absorbância em função do comprimento de onda para a síntese química com concentração 0,112 M.

A Figura 3.5 mostra a absorbância em função do comprimento de onda para diferentes tempos de imersão, de 17 a 27 minutos, para o substrato de Bk7 inserido na solução com a concentração de 0,112 M. Dos espectros de absorção da Figura 3.5 conclui-se que os filmes apresentam sempre o máximo de absorbância em torno de 825 nm (sal de esmeraldina) e razão pela qual podemos usar essa amplitude para avaliar a espessura do filme depositado sobre o substrato (muitas vezes referiremos à amplitude como sendo a espessura da camada).

A seguir mostraremos as curvas de crescimento das camadas de PAni medidas através da absorbância em 825 nm. Veremos também que o principal parâmetro para controle da espessura será a concentração da solução do meio reacional.

3.3.1. Estudo da deposição da PAni em diferentes concentrações

A deposição da camada de PAni foi realizada para diferentes concentrações do meio reacional a temperatura de 0 °C. Foram variadas as quantidades do agente oxidante e do monômero, mantendo constante a quantidade de HCl 1 M. Essa mudança de concentração representará também uma mudança na massa M dessa solução (veja Tabela 2.1). O estudo foi feito com concentrações de 0,112 M, 0,045 M e 0,022 M.

A Figura 3.6 ilustra o comportamento do crescimento da camada de PAni para as diferentes concentrações. Observa-se que em concentrações mais elevadas a espessura da camada de PAni depositada é maior. Pode-se também observar que quanto maior for a concentração, menor será o tempo necessário para a deposição da camada. Outro resultado interessante é que

a espessura da camada tende para um valor máximo, que determinará a espessura final da camada.

Figura 3.6 - Absorbância em 825 nm em função do tempo de imersão para concentrações de 0,112 M, 0,045 M e 0,022 M.

Observando os pontos experimentais correspondente a concentração de 0,112 M, ilustrada na Figura 3.6, pode-se notar que não há crescimento do filme na superfície do substrato nos primeiros 10 minutos. O crescimento intenso ocorre entre 10 a 20 minutos para então atingir a saturação em aproximadamente 30 minutos. A partir de 30 minutos o sinal apresenta um comportamento oscilatório que poderia ser explicado pela troca constante de massa polimérica entre a superfície do substrato e a solução do reagente (síntese). Entretanto, este fenômeno precisa ser mais bem investigado. A Figura 3.6 mostra também um crescimento para as concentrações de 0,045 M e 0,022 M. No caso da concentração de 0,045 M o tempo para o início da formação do filme é de aproximadamente 20 minutos e sua saturação ocorreu em aproximadamente 60 minutos. Quando observada a

concentração de 0,022 M, o tempo de início de formação do filme é maior ainda, aproximadamente em 30 minutos e seu término, ou seja sua saturação ocorre em aproximadamente 100 minutos.

Como conclusão geral podemos afirmar que a espessura final do filme depositado sobre o substrato Bk7 é proporcional a concentração da solução do meio reacional.

3.4. Estudo da cinética de adsorção da camada

A cinética de adsorção da camada de PANi é estudada para determinar o modelo que descreve o crescimento da camada em função do tempo de imersão.

Figura 3.7 - Ajuste da curva experimental de crescimento da espessura da camada usando equação de Avrami. Os dados experimentais são os da Figura 3.6.

Para explicar o processo de nucleação e crescimento foi utilizada a função exponencial proposta por Avrami [2], conforme Equação 3.1:

$$Abs(t) = A \left(1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{k} \right)^n \right] \right) \quad \text{Equação 3.1}$$

onde A é absorvância (ou quantidade absorvida por unidade de área), k é uma constante da reação e n é o coeficiente de Avrami.

A Figura 3.7 mostra as curvas de Avrami ajustadas para as diferentes concentrações.

Figura 3.8 - Parâmetros (A , K e n) da equação de Avrami que representam a cinética de adsorção da camada de PANi em função da concentração da solução.

A Figura 3.8 mostra os parâmetros da equação de Avrami (A , k e n) em função da concentração de 0,112 M, 0,045 M e 0,022 M para os ajustes apresentados na Figura 3.7. O parâmetro mais importante a ser analisado é o valor de n que no nosso caso cresce com a concentração da solução.

Os valores de n variam de acordo com a situação experimental. São importantes as regiões onde ocorre a nucleação, podendo ser em uma superfície plana, entre dois grãos, em arestas ou em vértices (onde três ou

mais grãos se encontram), ou também como fatores que controlam o crescimento dos núcleos (interface ou difusão), podendo se obter diferentes valores para n .

As Tabelas 3.1(A) e 3.1(B) mostram de acordo com a lei de cinética de Avrami como ocorre o crescimento desses núcleos, de acordo com o parâmetro n , podendo ocorrer o crescimento por interface (forma de “folhas” depositadas de camadas em camadas) ou por difusão (crescimento nas direções x , y e z distribuídas aleatoriamente).

Tabelas 3.1 - Valores de n na lei de cinética de Avrami.

3.1-A - Crescimento controlado pela interface

Condições	n
Velocidade de nucleação aumentando	>4
Velocidade de nucleação constante	4
Velocidade de nucleação diminuindo	3-4
Velocidade de nucleação zero (saturação)	3
Nucleação na aresta após saturação	2
Nucleação no contorno de grãos após saturação	1

3.1-B - Crescimento controlado por difusão

Condições	n
Velocidade de nucleação aumentando	$>2,5$
Velocidade de nucleação constante	2,5
Velocidade de nucleação diminuindo	1,5-2,5
Velocidade de nucleação zero (saturação)	1,5
Crescimento de partículas de volume inicial apreciável	1,5

Na Figura 3.8 pode-se observar os dados obtidos dos parâmetros A , k e n . O parâmetro n analisado na Tabela 3.1 (A) e (B), indica que os núcleos dos filmes de PAni crescem obedecendo a Tabela 3.1 (B) de forma desordenada em todas as direções ao mesmo tempo e não preenchendo “folhas” na superfície do substrato (camadas em cima de camadas). Esse crescimento de núcleo é chamado de crescimento por difusão, quando acaba de preencher uma camada, já existe outra iniciada e conseqüentemente outra, ou seja, cresce tipo avalanche.

Utilizando a Tabela 3.1 (B), que foi definida acima, de acordo com o parâmetro n (valor acima de 2,5), pode-se concluir que esse crescimento por difusão tem uma velocidade de nucleação que aumenta. Esse fato pode ser observado para as três concentrações.

Os mecanismos de adsorção de um determinado sistema podem ser entendidos a partir da análise da cinética de adsorção, que consistem no estudo do crescimento da camada no tempo e na quantidade adsorvida em diferentes concentrações [3]. Pode-se observar de acordo com a Figura 3.8 que o crescimento do filme obedece a lei de Avrami (parâmetro n), aumenta o processo de nucleação com o aumento da concentração da solução. O parâmetro A , que se refere à absorbância, também cresce acentuadamente com o aumento da concentração, quanto maior a concentração maior a adsorção da camada da PAni. O parâmetro k refere-se a uma taxa de crescimento para cada concentração.

As menores concentrações têm um atraso na formação de aglomerados, contudo ocorre um crescimento destes núcleos em um maior tempo. Pode-se observar uma mudança na curva, ou seja, para uma menor

concentração a inclinação diminui, conforme Figura 3.7, demorando um tempo maior para ocorrer a deposição da PANi sobre o substrato, gerando uma curva menos acentuada.

Observando as três concentrações na Figura 3.7, estas apresentam crescimentos diferentes, porém ocorre em todas a formação de aglomerados (nucleação). Pode-se concluir que a temperatura a zero grau, o tempo em que ocorre a deposição do filme no início é maior, retardando a criação de pequenos núcleos. Os núcleos são dependentes da concentração, ou seja, quanto maior a concentração, mais rapidamente começa a formar a nucleação. Para as três concentrações ocorre uma saturação da camada. Esses núcleos indicam que a energia livre associada à adsorção é maior do que a energia livre das cadeias poliméricas no líquido.

3.5. Medida da espessura da PANi

3.5.1. Perfilometria

Para determinarmos a espessura dos filmes de PANi tentou-se utilizar a técnica de perfilometria. Esta técnica consiste em criar um sulco no filme para expor o substrato usando um bisturi. A medida é feita na diferença de níveis entre o filme e o substrato usando uma agulha que desliza na superfície da amostra. A técnica não permitiu realizar medidas reprodutíveis, pois ao movimentar a agulha sobre a superfície, na maioria das vezes, ela arrastava o material polimérico não permitindo a medida do desnível. Por esta razão esta técnica de medida foi abandonada.

3.5.2. Microscopia de força atômica (AFM de superfície)

Para realizar a medida na superfície do substrato foi utilizado o Microscópio de Força Atômica. Mediu-se o relevo superficial e a espessura foi determinada a partir do desnível em um sulco no filme (similar ao método de perfilometria). Foram analisadas apenas as amostras de concentração 0,112 M.

Figura 3.9 - Microscopia de Força Atômica de um filme de PANi imerso durante 21 minutos. A espessura da amostra é de 65 nm.

A Figura 3.9 ilustra o relevo da camada de PANi depositada durante 21 minutos de imersão da lâmina na solução de concentração de 0,112 M. Observa-se no início da deposição do filme uma camada muito fina da PANi.

Lembrando que para esta concentração, a deposição da PANi começa a ocorrer a partir dos 15 minutos.

Figura 3.10 - Microscopia de Força Atômica de um filme de PANi imerso durante 45 minutos. A espessura da amostra é de 188 nm.

A Figura 3.10 ilustra o relevo da camada de PANi depositada durante 45 minutos de imersão da lâmina na solução de concentração de 0,112 M. Para este tempo a camada já está definida, de acordo com as medidas de absorção na Figura 3.6 (em 30 minutos a camada de PANi já estaria formada).

A Figura 3.11 ilustra o relevo da camada de PANi depositada durante 90 minutos de imersão da lâmina na solução de concentração de 0,112 M. Pode-se observar que ocorreu uma saturação e que não ocorre mais crescimento da camada de PANi sobre a superfície do substrato.

Figura 3.11 - Microscopia de Força Atômica de um filme de PANi imerso durante 90 minutos. A espessura da amostra é de 186 nm.

As medidas de AFM para a concentração de 0,112 M ratificam que o tempo necessário para a formação da camada de PANi seria um mínimo de 30 minutos, de acordo com os resultados de absorção (Figura 3.6).

É importante também ressaltar que as camadas formadas não apresentam buracos, ou defeitos em sua superfície (ver Figura 3.10 e Figura 3.11). Esses filmes de PANi poderiam ser utilizados como eletrodo de contato, uma vez que, uma camada em torno de 200 nm não causa curto circuito no contato elétrico.

3.6. Perspectiva de aplicação

Este método de deposição “in situ” foi pouco explorado. Os estudos de deposição da PANi, em sua maioria, foram feitos utilizando métodos diferentes. Os métodos mais utilizados são *self-assembly* (filmes finos automontados), *spin-coating* e *casting*. Esses métodos já utilizados, quando comparados com o nosso, apresentam um maior tempo para obtenção das camadas, dificuldade na repetição dos resultados, falta de aderência na superfície do substrato e manchas.

Nosso método surge como uma inovação, apesar de já ser conhecido. Podemos estabelecer um controle de espessura, analisando a concentração utilizada. Além disso, conseguimos também obter filmes muito uniformes, sem manchas em sua superfície, com ótima qualidade visual (análise macroscópica) e fácil processamento.

3.7. Referências bibliográficas

-
- [1] Stejskal, J.; Sapurina, I.; Prokes, J.; Zemek, J.; *Synthetic Metals*, v.105, p.195-202, (1999).
 - [2] Souza, N.C. Análise dos sistemas vítreos ternários Bi-Ge-B, Bi-Ge-Ga e um estudo de cristalização da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, Dissertação de Mestrado, USP, DFCM, São Carlos, (1988).
 - [3] Raposo, M.; Souza, N.C.; Oliveira Jr, O.N., 5º Congresso Brasileiro de Polímeros (ABPOL), submetido à revista de Polímeros, ciência e tecnologia.

CAPÍTULO 4

MORFOLOGIA DO FILME

O estudo da morfologia do filme de PAni sobre o substrato foi efetuado em função do tempo de imersão do substrato Bk7 dentro da solução do meio reacional. As medidas foram efetuadas para os filmes obtidos para as três concentrações 0,112 M; 0,0448 M e 0,0224 M (filmes depositados a 0 °C).

Este trabalho foi realizado utilizando o Microscópio de Força Atômica (AFM) da Digital Instruments, modelo Nanoscope III-a pelo método de contato intermitente [1].

4.1. Morfologia para a concentração - 0,112 M

As imagens das Figuras 4.1 a 4.6 mostram a morfologia da superfície durante o crescimento do filme de PAni no intervalo de tempo de 17 a 27 minutos, medidas com um intervalo de 2 minutos de tempo de imersão. Neste intervalo de tempo ocorre a maior parte da deposição para a formação do filme. As imagens mostram que, no início da formação do filme, aparecem pequenos núcleos dispersos na superfície do substrato que

posteriormente crescem radialmente sobre a superfície. Após este crescimento radial, pode-se observar que o filme cresce na vertical até atingir a espessura final. Deve-se notar também que a superfície final do filme é bastante rugosa (análise microscópica).

Figura 4.1 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de 17 minutos.

Figura 4.2 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de 19 minutos.

Figura 4.3 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de 21 minutos.

Figura 4.4 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de 23 minutos.

Figura 4.5 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de 25 minutos.

Figura 4.6 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de 27 minutos.

4.2. Morfologia para a concentração - 0,045 M

As Figuras 4.7 a 4.12 ilustram também que o crescimento da camada de PANi sobre o substrato ocorre a partir da formação de núcleos. Observa-se que para esta concentração há um retardamento de deposição da camada, ocorrendo após 23 minutos do substrato ser inserido na solução. Este retardamento na deposição da camada nos indica que a saturação ocorrerá em um tempo maior quando comparado com a concentração anterior (0,112 M). O tempo para saturar o crescimento da camada de PANi é de aproximadamente 40 minutos.

Figura 4.7 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de 23 minutos.

Figura 4.8 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de 25 minutos.

Figura 4.9 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de 27 minutos.

Figura 4.10 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de 30 minutos.

Figura 4.11 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de 35 minutos.

Figura 4.12 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de 40 minutos.

4.3. Morfologia para a concentração - 0,022 M

As Figuras 4.13 a 4.18 mostram como para as outras concentrações, que o crescimento ocorre também a partir da formação de núcleos. Observa-se que nesta concentração a deposição da camada é ainda mais lenta, vindo a ocorrer após 30 minutos do substrato ter sido inserido na solução.

Figura 4.13 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de 30 minutos.

Figura 4.14 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de 35 minutos.

Figura 4.15 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de 45 minutos.

Figura 4.16 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de 80 minutos.

Figura 4.17 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de 90 minutos.

Figura 4.18 - Imagem de AFM do filme de PANi depositado no tempo de 95 minutos.

As imagens de AFM mostram que para as três concentrações a formação do filme inicia via nucleação, confirmando os resultados obtidos através da análise da equação de Avrami. Tais núcleos têm, em média, $0,01 \mu\text{m}^2$ de área após 17 minutos de imersão (concentração 0,112 M). Depois de 27 minutos de imersão o filme apresenta uma morfologia granulada cobrindo toda a superfície do substrato. Foi também observado que durante o crescimento horizontal dos núcleos, eles exibem

simultaneamente um crescimento na direção vertical. A Figura 4.2, que corresponde a imagem obtida para 19 minutos de imersão, mostra claramente que este processo de crescimento vertical continua aumentando até 27 minutos de imersão, quando ocorre a saturação.

4.4. Estudo da rugosidade, potencial espectral e dimensão fractal dos filmes

As imagens de AFM apresentadas são úteis para visualizar de forma qualitativa o crescimento dos filmes de PANi. Nesta seção serão empregados os recursos do microscópio de AFM para análise quantitativa das propriedades das superfícies dos filmes.

Figura 4.19 - Rugosidade em função do tempo de imersão para concentrações 0,112 M e 0,044 M.

A Figura 4.19 mostra os resultados da rugosidade da superfície em função do tempo de imersão, obtidos das imagens de AFM de filmes preparados em soluções de concentração 0,112 M e 0,044 M. Inicialmente a

rugosidade da superfície das amostras aumentam linearmente no gráfico $\log(R) \times \log(T)$ tendendo a um valor constante. Do ponto de vista de escala de medida, o estudo foi realizado determinando o espectro da rugosidade em espaço, denominada de densidade espectral de potência (Power Spectrum Density, PSD), tendo como parâmetro o tempo de imersão para diferentes concentrações. A PSD é uma função que representa o espectro em frequência da rugosidade medida em função do inverso da unidade de distância.

Figura 4.20 - Densidade Espectral de Potência (PSD) em função do comprimento de onda de filmes de PANi depositados com tempos de imersão de 17, 21 e 27 minutos.

Figura 4.21 - Densidade Espectral de Potência (PSD) em função do comprimento de onda de filmes de PANi depositados com tempos de imersão de 23, 30 e 85 minutos.

A Figura 4.20 mostra as curvas da densidade espectral obtidas para três tempos diferentes de imersão (17, 21 e 27 minutos) para concentração de 0,112 M. A Figura 4.21 ilustra as curvas obtidas também para três tempos de imersão (23, 30 e 85 minutos) para concentração de 0,044 M. Todas as curvas de PSD mostram uma longa região linear nas curvas, onde λ é o comprimento de onda espacial. A coordenada de medida é a direção definida ao longo da superfície.

Berry e Hannay mostraram que do ponto de vista estatístico, as superfícies isotrópicas não têm escala e mostraram que tem um espectro de dimensão fractal dado por: $G(f) = \frac{k}{f^\alpha} = kf^{-(2H+1)}$, onde k é a constante 'topothesis', H é a co-dimensão fractal e $f = 1/\lambda$. A dimensão (D) da superfície fractal é obtida por $D = 3-H$.

Figura 4.22 - Dimensão fractal em função do tempo de imersão para filmes de PANi com concentrações de 0,112 M e 0,044 M.

A Figura 4.22 mostra a evolução da dimensão fractal calculada pela equação $D = 3 - H$ de filmes crescidos em soluções de 0,112 e 0,044 M. Os dados para o cálculo foram extraídos da parte linear da curva mostrada na Figura 4.20 e na Figura 4.21. Para tempos de imersão menores que 60 minutos a dimensão fractal aumenta lentamente, sendo aproximadamente 2,25 para $t = 20$ minutos, tendendo ao valor constante de aproximadamente 2,65 para tempo maiores que 65 minutos. Os valores de PSD aqui obtidos são similares aos encontrados em filmes de PANi depositados eletroquimicamente [1]. O resultado que merece ser destacado, e de certa forma surpreendente, é que a dimensão fractal e a rugosidade variam com o tempo de deposição da camada. Entretanto, uma discussão mais detalhada deverá ser feita no futuro.

4.5. Conclusões

Este estudo demonstra que a técnica de AFM é apropriada para análise da deposição de filmes com polimerização “in situ”. Foi observado que para um determinado tempo de deposição, a rugosidade é inversamente proporcional a concentração da solução e que ela cresce com o tempo de deposição. Como já mencionamos um estudo mais detalhado das características da dimensão fractal deverá ser objeto de estudos futuros.

4.6. Referências bibliográficas

-
- [1] Silva, M. A. P. Análise de Superfície de Filmes Finos de Polianilina depositados em diferentes substratos por microscopia de força atômica. IFSC - USP, São Carlos, 2001 (Tese).

CAPÍTULO 5

EXEMPLO DE USO DA PANI COMO ELETRODO TRANSPARENTE EM DISPOSITIVOS ELETROLUMINESCENTES

5.1. Introdução

Neste capítulo daremos um exemplo do uso de um filme de PANi depositada “in situ” como contato injetor de buracos e janela transparente a luz emitida num dispositivo eletroluminescente (LEDs). A seguir descrevemos a problemática associada à construção destes dispositivos.

A importância da formação de heteroestruturas com PANi e derivados de PPV é relatada por Y. Yang e A.J. Heeger [1] em seu estudo sobre a combinação de óxido de estanho/índio (ITO) e polianilina (PANi) como ânodo transparente. Este promove o aumento da performance dos LEDs de MEH-PPV de 30%-40% e uma diminuição na voltagem de operação de 30%-50%, melhorando a eficiência do dispositivo.

Polímeros conjugados baseados no PPV e seus derivados, têm sido exhaustivamente investigados do ponto de vista tecnológico por possibilitarem

sua utilização como camada ativa em dispositivos eletroluminescentes como os LEDs. Em particular, a preparação de filmes de PPV a partir de seu polímero precursor só foi possível devido a significantes progressos na síntese e processabilidade deste material. Entretanto, filmes obtidos a partir da solução do polímero precursor são convertidos na forma conjugada (PPV). O tratamento térmico é efetuado para eliminação dos grupos laterais sulfonados a temperaturas superiores a 200 °C durante aproximadamente 6 horas sobre vácuo. Este procedimento não é compatível com as etapas de processamento dos dispositivos a base de PPV que envolve múltiplas camadas poliméricas e altas temperaturas de conversão, com propriedades de baixo ponto de fusão e condutividade elétrica instável [2]. Uma rota alternativa de processamento dos dispositivos a base de filmes de PPV é o processo de conversão à baixa temperatura desenvolvida pela primeira vez por Marletta e colaboradores [3], o qual consiste em substituir o contraíon Cl⁻ do polímero precursor pelo sal do ácido dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBS).

Neste procedimento, a conversão térmica do PPV é realizada em apenas alguns minutos sob condições atmosféricas ambiente e a temperatura de 115 °C. Filmes de PPV/DBS preparados por centrifugação mostraram que este processo não compromete suas propriedades ópticas [1]. Este novo procedimento abre a possibilidade de se usar o PPV como camada ativa com uma maior eficiência devido a menor geração de defeitos estruturais (incorporação do grupo carbonila).

Figura 5.1 - Espectro de absorção da PANi e do PPV/DBS em função do comprimento de onda (esquerda). Espectro de emissão da Fotoluminescência do PPV/DBS (direita).

Na Figura 5.1 são apresentados o espectro de fotoluminescência do PPV/DBS a 25 °C, e os espectros de absorção no UV-Vis de um filme de PANi e de um filme de PPV/DBS (convertido a 100 °C). O filme de PANi foi fabricado pelo método “in situ” e se encontra no estado dopado. Observa-se que no intervalo de comprimentos de onda entre 500 nm e 650 nm a PANi tem pequena absorbância e exatamente na mesma região em que o PPV luminesce. Embora tenha absorbâncias diferentes a PANi e o PPV possuem uma sobreposição de bandas apenas na região abaixo de 450 nm, onde o PPV possui sua maior absorbância. Estas características motivaram a construção de dispositivos usando a estrutura PPV/PAni em dispositivos eletroluminescentes.

Figura 5.2 - Absorvância em função do comprimento de onda para diferentes temperaturas.

Na Figura 5.2 são apresentados os espectros de absorção da PANi tratada termicamente as temperaturas entre 25 °C a 230 °C. Os resultados mostram que a absorção da PANi em 825 nm, no estado dopado, é deslocada para 600 nm, no estado não dopado, isto é, a temperatura mais elevada ocorre a desdopagem do material provavelmente devido à evaporação do HCl. Portanto, tratamentos térmicos feitos acima de 100 °C levam a banda de absorção da PANi a coincidir com a região de emissão do PPV (Figura 5.1), inviabilizando assim a produção de dispositivos de PANi/PPV.

Figura 5.3 - Dependência da condutividade elétrica de superfície da PANi em função da temperatura de tratamento durante 2 horas.

O tratamento térmico da PANi também pode afetar o desempenho da PANi como eletrodo de injeção de buracos em LEDs pois há uma diminuição apreciável da condutividade elétrica. Este fato leva a formação de uma camada isolante que passa ter a propriedade de não ser mais injetora de buracos. Na Figura 5.3 é mostrada a condutividade elétrica de superfície da PANi tratada termicamente por 2 horas sob vácuo, em que se observa uma redução da condutividade em pelo menos duas ordens de grandeza.

Figura 5.4 - Fotoluminescência em função do comprimento de onda, para luz de excitação incidindo (a) no lado do vidro-ITO/PAni e (b) no lado do PPV-DBS/PAni.

A Figura 5.4 mostra esquematicamente a situação na qual a luz de laser de excitação incide no dispositivo através de suas faces. Na Figura 5.4(a) a incidência ocorre no lado vidro-ITO/PAni/PPV-DBS, enquanto que para a Figura 5.4(b) a incidência do laser ocorre PPV-DBS/PAni/vidro-ITO. A incidência da luz de excitação em diferentes lados do dispositivo mostra que o espectro de emissão permanece inalterado. De acordo com a Figura 5.2 observa-se que a PAni quando aquecida têm seu pico de absorção deslocado para o azul. No caso da temperatura a 230 °C observa-se que mesmo que a PAni tenha seu pico de absorção deslocado de posição, vindo a se posicionar na região na qual o PPV/DBS tem sua absorbância (Figura 5.1), não há interferência na luminescência do PPV/DBS.

5.2. Preparação do dispositivo

A preparação do filme de PAni foi feita utilizando a síntese química de polimerização “in situ” [4]. Como descremos nos capítulos anteriores a utilização deste método leva a formação de camadas uniformes, com a espessura desejada e também com condutividade elétrica elevada.

O estudo da viabilidade da produção de LEDs, a base de PPV e heteroestruturas utilizando a PAni dopada, iniciou-se com o desenvolvimento do *layout* e preparação dos dispositivos. A etapa seguinte foi o estudo das características dos LEDs a base do polímero PPV/DBS o qual foi convertido a temperatura de 150 °C.

Na Figura 5.5 é apresentado o *layout* utilizado. Ele é construído sobre um substrato de vidro recoberto com ITO (resistência elétrica de aproximadamente 25 Ω/cm). Os contatos de alumínio foram evaporados a vácuo utilizando uma máscara de cobre de 1 mm de espessura, produzida por litografia. A espessura da camada de alumínio que forma os contatos elétricos é da ordem de 100 nm.

Figura 5.5 - *Layout* do dispositivo eletroluminescente (LEDs) a base de PPV/PAni.

A produção dos LEDs é feita da seguinte maneira:

1. Inicialmente protege-se a região do substrato que não se deseja corroer o ITO. O substrato é submerso por aproximadamente 5 minutos em solução de HCl 0,1 M. A forma final do filme de ITO é mostrada na em cor cinza e na região amarela mais escura. O substrato é finalmente limpo em água ultrapura (Milli-Q) e fervido em acetona para remoção dos resíduos e sujeiras oriundas do processo de corrosão.
2. No caso da estrutura ITO/PPV a deposição do polímero precursor é feita por espalhamento do precursor do polímero PPV/DBS e depois submetido ao tratamento térmico por duas horas em vácuo a 150 °C para promover a conversão do PPV.
3. No caso da estrutura ITO/PAni/PPV a deposição da PAni na forma de sal de esmeraldina é feita sobre o ITO pelo método in situ a 0 °C. A camada de PPV é preparada pelo mesmo procedimento anterior.
4. Finalmente os filmes são colocados na evaporadora de metais com as máscaras de cobre para evaporação dos contatos de alumínio. As estruturas obtidas são representadas esquematicamente na Figura 5.6(a) e Figura 5.6(b).

Figura 5.6 - Representação das estruturas dos dispositivos eletroluminescentes (LEDs) a base de PPV, (a) estrutura ITO/PPV/AL e (b) estrutura ITO/PAni/PPV-DBS/AL. V é a tensão aplicada ao dispositivo e as setas amarelas indicam a direção de emissão da luz.

Na Figura 5.7 são mostradas as curvas de corrente versus tensão das estruturas mostradas na Figura 5.6. As curvas características dos dispositivos são do tipo diodo e a tensão de operação da estrutura contendo a camada de PAni é 3 vezes menor. Esta diminuição da tensão de operação é crucial para o uso prático dos LEDs.

As propriedades ópticas do dispositivo relacionadas à utilização da PAni como eletrodo transparente são mostradas através dos espectros de absorbância na região do UV-Vis e de foto e eletroluminescência. Na Figura 5.8 observa-se que no intervalo de comprimentos de onda entre 500 nm e 600 nm a PAni não apresenta absorção óptica formando uma “janela” de saída da luz exatamente na região de emissão do PPV. Também se observa que os espectros de foto e eletroluminescência são superpostos. Estes resultados demonstram que a PAni não afeta o espectro da

eletroluminescência (como observado anteriormente na Figura 5.1 pelos espectros de PL).

Figura 5.7 - Curvas IxV para os LEDs com estrutura ITO/PPV/AL (curva preta) e ITO/PAni/PPV/AL (curva vermelha). A camada de PPV foi convertida a 150°C sob vácuo durante 2 h.

Figura 5.8 - (a) Espectro de foto e eletroluminescência para a estrutura ITO/PAni/PPV/AL e (b) a corrente elétrica em função da voltagem medida no volume da amostra.

5.3. Conclusões

Os resultados apresentados demonstraram a possibilidade de construção de dispositivos eletroluminescentes de grande importância tecnológica atual. A possibilidade de produção de dispositivos de múltiplas camadas utilizando a PAni e o PPV convertido a baixas temperaturas traz resultados bastante promissores. Apesar de não termos mencionado no texto, é interessante salientar que a camada de PAni depositada pelo método “in situ” permitiu a construção de dispositivos que apresentaram maior reprodutibilidade e estabilidade quando comparados com os resultados de dispositivos construídos com camadas de PAni depositadas por outros métodos. O estudo sistemático dos dispositivos usando as camadas depositadas “in situ” continua a ser realizado no Grupo de Polímeros do Instituto de Física de São Carlos.

5.4. Referências bibliográficas

- [1] Y. Yang and A.J.Heeger, Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 1245.
- [2] P. K. H. Ho et. al., Science 285 (1999) 233.
- [3] A. Marletta et. al., Adv. Mater. 12 (2000), 69-74.
- [4] S. Travain et al., Symp. Polym. Mat. and Comp. Electr. and Phot., Recife, March 2001, (in press).

PUBLICAÇÕES

- ❖ Travain, S.A.; Marletta, A.; Libardi, L.H.; Faria, R.M.; Giacometti, J.A. and Guimarães, F.E.G.; Polyaniline as transparent carrier injection compatible with low temperature poly(p-phenylene vinylene) conversion process. *Liquids Cryst. Molecules*, (2001), (submetido).
- ❖ Pereira-da-Silva, M.A.; Travain, S.A.; Faria, R.M. and Giacometti, J.A.; Study of "in situ" polymerized polyaniline films by atomic force microscope. *Acta Microscopica*, v. 10(1), p. 28-30, (2001).
- ❖ Travain, S.A.; Balogh, D.T.; Bianchi, R.F.; Wisniewski, C. and Giacometti, J.A.; Optimization of "in situ" deposition of polyaniline. *Symp. Polym. Mat. and Comp. Electr. and Phot.*, Recife, March, (2001).
- ❖ Travain, S.A.; Marletta, A.; Libardi, L.H.; Faria, R.M.; Giacometti, J.A. and Guimarães, F.E.G.; Polyaniline as transparent carrier injection compatible with low temperature poly(p-phenylene vinylene) conversion process. *Symp. Polym. Mat. and Comp. Electr. and Phot.*, Recife, March, (2001).
- ❖ Libardi, L.H.; Travain, S.A.; Marletta, A.; Faria, R.M.; Giacometti, J.A. and Guimarães, F.E.G.; Characterization ITO/PAni/PPV/Al light emission diodes prepared at low temperatures. XXIV ENFMC - São Lourenço/MG, May, (2001).
- ❖ Travain, S.A.; Giacometti, J.A.; Job, A.E. and Mattoso, L.H.C.; Estudo da estabilidade da condutividade elétrica do polímero condutor polianilina dopado por descarga corona e em solução Aquosa de HCl. XXIII ENFMC - São Lourenço/MG, Maio, (2000).

- ❖ Vaz, D.O.; Mattoso, L.H.C.; Travain, S.A. e Giacometti, J.A.; Estabilidade da dopagem de compósitos de poli(tereftalato de etileno) e polianilina. XIV CBCimat - São Pedro/SP, p. 180, (2000).