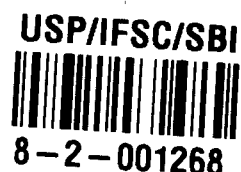


**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**ADSORÇÃO E FLUORESCÊNCIA EM FILMES
AUTOMONTADOS DE POLIANILINA (PAn) E
POLI(P-FENILENO VINILENO) (PPV).**

Ricardo Scudeler Pontes



**Dissertação apresentada ao Instituto
de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de Mestre em Ciências:
Física Aplicada.**

Orientador: Osvaldo Novais de Oliveira Júnior

**São Carlos
1999**

IFSC-USP CENTRO DE BIBLIOTECA E
INFORMAÇÃO



**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

Instituto de Física de São Carlos


E-mail: wladerez@if.sc.usp.br

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

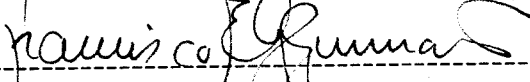
Fone (016) 273-9333
Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE
MESTRADO DE RICARDO SCUDELER PONTES APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE
SÃO PAULO, EM 23 DE ABRIL DE 1999.


COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Júnior/IFSC-USP



Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães/IFSC-USP



Prof. Dr. Ivo Alexandre Hummelgen/UFPr

22/04/9915:34

DEDICATÓRIA

*À minha companheira Valéria,
aos meus pais Job e Angela, e
a minha irmã Fernanda.*

AGRADECIMENTOS

Ao Chu, (Prof. Osvaldo N. O. Júnior) pelos diálogos que fizeram dele o meu orientador. E pela sua amizade, confiança, autonomia e presença que foram essenciais ao longo deste trabalho.

Ao Dhan, amigo e companheiro, pela sua simplicidade e pelas várias discussões e ensinamentos.

À Fátima pela colaboração no trabalho e ao Paulo, vulgo casal “ora pois”, amigos e exemplo de harmonia conjugal.

À Prof^ª. Marysilvia Ferreira pela participação pertinente em todo o trabalho e pelo auxílio na redação da dissertação.

À Técnica Débora Balogh pela amizade, paciência e bom humor.

Ao Prof. Francisco Guimarães, pela colaboração no trabalho e nas discussões.

À Prof^ª. Rosemary Sanches e ao doutorando Marcelo Nakaema, pela colaboração nas medidas de fluorescência e por me deixarem fazer medidas nas tardes de sexta.

À Cristina, pelo apoio nas medidas de cinética.

À Secretária Rosangela, pela ajuda com os serviços burocráticos.

Ao Ademir, pelo conserto da impressora, do ultra-som, da estufa, etc...

Ao Berto e Níbio pelos churrascos, animações e pentelhações.

À FAPESP, pelo auxílio financeiro.

E aos amigos e pessoas em geral que acompanharam estes dois anos de mestrado. Especialmente à Valéria, minha namorada, por ser o grande amor da minha vida.

Pontes, Ricardo Scudeler

Adsorção e Fluorescência em filmes automontados de polianilina (PAn) e poli(p-fenileno vinileno) (PPV). /Ricardo Scudeler Pontes.- São Carlos, 1999.

123 p.

Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, 1999.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Júnior

1. Polímeros. 2. Filmes Finos.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Esquema de cinética de adsorção verdadeira.	17
Figura 2.2 Esquema de cinética de adsorção intermitente.	21
Figura 2.3 Isotermas de adsorção para a POMA sobre substratos de vidro hidrofílicos.	23
Figura 2.4 Esquema da técnica SA.	26
Figura 3.1 Estrutura química dos polímeros citados.	39
Figura 3.2 Reação de conversão. PPV-precursor → PPV.	41
Figura 3.3 Cinética de adsorção em filmes automontados de PAn produzidos a partir de solução $6.6 \times 10^{-4} \text{M}$	42
Figura 3.4 Cinética de adsorção da PAn em DMA/acetonitrila, $7 \times 10^{-4} \text{M}$.	44
Figura 3.5 Cinética de adsorção da PAn em DMA/acetonitrila, $7 \times 10^{-5} \text{M}$.	46
Figura 3.6 Cinética de adsorção da PAn em DMA/água para dois minutos de tempo de imersão por interrupção, concentração $2,7 \times 10^{-4} \text{M}$ e pH 4.4 (Escala preta).	47
Figura 3.7 Cinética de adsorção do sixtímero em função do processo de secagem para pH 2.5 e $C=2,1 \times 10^{-4} \text{M}$.	48
Figura 3.8 Cinética de adsorção do sixtímero para pH 2.5 e tempo de imersão de 20 minutos.	49
Figura 3.9 Cinética de adsorção do sixtímero para pH 4 e tempo de imersão de 20 minutos.	49
Figura 3.10 Cinética de adsorção do sixtímero para pH 5 e tempo de imersão de 20 minutos.	50

Figura 3.11 Cinética de adsorção do sixtímero para pH 7 e tempo de imersão de 20 minutos.	50
Figura 3.12 Cinética de adsorção para PMAA (curva preta) e PPV (curva vermelha) sobre quartzo. Para concentração 10^{-4} M e pH 4.5	51
Figura 3.13 Estudo de cinética a partir de PPV-precursor em pH neutro e concentração 0.001M.	53
Figura 3.14 Estudo de cinética de PPV em pH neutro e 0.001M com duas amostras consecutivas.	54
Figura 3.15 Cinética verdadeira para o PPV-precursor em pH 4.5	56
Figura 3.16 Cinética intermitente para o PPV-precursor em pH 4.5 (escala preta e linhas preta, vermelha e verde) e o espectro do filme após sessenta minutos (escala e linha azuis).	58
Figura 3.17 Cinética verdadeira para o PPV-precursor em pH neutro (escala preta e linhas preta, vermelha e verde).	59
Figura 3.18 Cinética intermitente para o PPV-precursor em pH neutro (escala preta e linhas preta, vermelha e verde).	59
Figura 3.19 Cinética intermitente para PPV com tempo de imersão de 30 segundos. Solução filtrada e neutra.	61
Figura 3.20 Cinética em PPV-precursor. Depois do 10^9 ciclo, as lavagens foram realizadas a cada 4 ciclos.	62
Figura 3.21 Cinética de adsorção intermitente para PCIPV com tempo de imersão de 15 segundos (escala e pontos pretos).	63
Figura 3.22 Espectro de absorção para filmes de PPV/PVS com até 50 bicamadas produzidos sobre vidro.	75
Figura 3.23 Crescimento dos filmes de PPV/PVS, PPV/PSS e PPV/PMAA	

com até 50 bicamadas sobre vidro.	77
Figura 3.24 Dependência quase linear dos espectros de absorção do PPV-precursor com o número de bicamadas (a quantia de material adsorvida por bicamada é constante).	78
Figura 3.25 Perfil da curva de crescimento para filmes de PPV-precursor/PMAA em quartzo para duas concentrações.	79
Figura 4.1 Representação esquemática de um sóliton (elétron) em uma cadeia de PPV com região de caráter quinóide entre duas regiões benzenóides.	85
Figura 4.2 Representação esquemática das excitações carregadas dentro da estrutura de bandas.	86
Figura 4.3 Espectro de emissão fotoluminescente para o PPV. (A) 25K, (B) 76K; (C) 140K e (D) 290K.	88
Figura 5.1 Fluorescência estática sobre filmes de (PPV/PMAA) em quartzo com excitação pela lâmpada de xenônio à temperatura ambiente.	101
Figura 5.2 Espectros de absorção (linhas tracejadas) e fluorescência (linhas contínuas) para filmes de PPV produzidos através do procedimento de adsorção intermitente.	103
Figura 5.3 Espectros de (a) absorção e (b) fluorescência de um filme (PPV/PMAA) _{24BIC} , e (c) de fluorescência de um filme LB com 30 camadas de PPV para temperatura de 15K.	105
Figura 5.4 Espectros de fotoluminescência para os filmes não autolimitados de uma camada, e de LB a 15K: (a) 116, (b) 140 e (c) 160 interrupções, e (d) LB.	107
Figura 5.5 Espectros de fluorescência a 18K para filmes automontados.	109
Figura 5.6 Espectros de fluorescência em função da temperatura absoluta	

para o filme de crescimento não autolimitado (116 interrupções).	110
Figura 5.7(a) Variação da área espectral integrada e (b) do deslocamento espectral em função da temperatura absoluta para filmes de crescimento não autolimitado.	111
Figura 5.8 – Medida de fluorescência resolvida no tempo para amostra com 24bicamadas.	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Lista dos materiais empregados e de suas respectivas propriedades.	37
Tabela 3.2 Resumo das informações de cinética.	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM - Atomic Force Microscopy

DMA – Dimetilacetamida

DMF – Dimetilformamida

GPC – Gel Permeation Chromatography

HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital

ITO - Indium - Tin - Oxide

JMA - Johnson–Mehl-Avrami

LB – Langmuir-Blodgett

LEDs - Light Emitting Diodes

LUMO - Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MH-PPV - Metoxi-hetoxi-poli(p-fenileno vinileno)

PAn – polianilina

PCIPV – poli(cloro-p-fenileno vinileno)

PMAA – poliácido metacrílico

PPV – poli(p-fenileno vinileno)

POMA – poli(o-metoxi-anilina)

PSS – poliestireno sulfonado

PVS – poliácido vinil sulfônico

SA – Self-Assembly

SPAN – Polianilina Sulfonada

16-mero – sextímero

RESUMO

A técnica de automontagem [Self-Assembly (SA)] tem sido largamente empregada na fabricação de estruturas supramoleculares de polímeros condutores que requerem controle molecular. O paradigma implícito no método de automontagem é a adsorção espontânea de camadas carregadas com cargas opostas, conduzindo assim a um filme de multicamadas formado pela alternância de policações e poliânions. Nesta dissertação, são empregados dois tipos de polímeros conjugados e seus derivados que são identificados por suas famílias, que são a da polianilina (PAn) e a do poli(p-fenileno vinileno) (PPV). São enfatizados os processos de adsorção para as polianilinas e precursores do PPV, propondo-se um mecanismo de adsorção não autolimitada sustentado por condições de não equilíbrio. O processo não autolimitado comprova que a adsorção pode ser controlada por outras interações que não a eletrostática, como as pontes de hidrogênio que são comuns nas polianilinas, e/ou por interações típicas de dispersões coloidais, visto que os polímeros se agregam em solução. Este novo método pode ter grande impacto na fabricação de estruturas supramoleculares porque podem ser obtidos filmes espessos de uma única camada com controle em nível molecular. A desvantagem deste método está na obtenção de filmes não uniformes, propriedade que ainda não é adequadamente controlada. A investigação da formação de filmes de múltiplas camadas e dos processos de fluorescência para filmes de bicamadas e não autolimitados é apresentada e discutida em função dos trabalhos da literatura. Finalmente, são correlacionados os processos de adsorção e a fluorescência.

ABSTRACT

The self-assembly (SA) technique has been widely used for producing supramolecular structures from conducting polymers, in which molecular control may be achieved. The paradigm implicit in the SA method is the spontaneous adsorption of oppositely charged layers, thus leading to a multilayer film containing polycations alternated with polyanions. In this dissertation, two types of polymer are employed in the fabrication of SA films, namely polyanilines and poly(p-phenylene vinylenes) (PPVs). For the polyanilines, emphasis was placed in the adsorption processes, where it is proposed that a non-self-limiting process may be achieved if adsorption is carried out under non-equilibrium conditions. A non-self-limiting process is proof that adsorption is not entirely controlled by electrostatic interactions, but may also depend on H-bonding which is very efficient in polyanilines and on interactions typical of colloid dispersions as the polymers aggregate while in solution. This novel method may have a large impact in the fabrication of supramolecular structures because much thicker films may be obtained in a single layer. The disadvantage of this method, however, lies in the fabrication of non-uniform films which cannot be controlled adequately. The investigation of the fabrication of multilayers and of fluorescence processes in films built with bilayers and via non-self-limiting adsorption is presented and discussed in terms of work published in the literature. Finally, the processes of adsorption and fluorescence are correlated.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	V
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	VI
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 ADSORÇÃO EM FILMES AUTOMONTADOS	5
2.1 INTRODUÇÃO	6
2.2 TÉCNICA PARA CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	9
2.3 PARÂMETROS DE CONTROLE E SOLVENTES	10
2.4 ADSORÇÃO EM FILMES AUTOMONTADOS	14
2.4.1 Cinética de Adsorção em Filmes Automontados	16
2.5 ADSORÇÃO EM FILMES AUTOMONTADOS COM CRESCIMENTO NÃO AUTOLIMITADO	19
2.5.1 Cinética de Adsorção em Filmes SA de Crescimento Não Automontado	20
2.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	21
2.7 FORMAÇÃO DAS MULTICAMADAS	24
2.8 RESUMO DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.9 CONCLUSÃO	32

3 A ADSORÇÃO EM FILMES AUTOMONTADOS. EXPERIMENTOS E	
ANÁLISE DE RESULTADOS	34
3.1 INTRODUÇÃO	35
3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	36
3.3 RESULTADOS	41
3.3.1 Cinética de adsorção	41
3.3.1.1 Derivados das Polianilinas	42
Filmes de PAn não substituída	42
Filmes de Sixtímero	48
3.3.1.2 Derivados do PPV	51
Filmes de PPV-precursor	51
Filmes de PPV-precursor substituído com cloro	62
3.3.1.3 Análise dos Resultados de Cinética de Adsorção	64
Análise dos Resultados Obtidos para as Polianilinas	64
Análise dos Resultados Obtidos para os Derivados do PPV	70
3.3.2 Formação de Multicamadas	74
Filmes de PPV's / Poliânion	74
Fimes de MH-PPV	79
3.3.2.2 Análise dos Processos de Formação de Múltiplas Camadas	80
3.4 CONCLUSÃO SOBRE OS PROCESSOS DE ADSORÇÃO	81
4 FLUORESCÊNCIA EM FILMES AUTOMONTADOS DE PPV	83
4.1 INTRODUÇÃO	84
4.2 ESTADO FUNDAMENTAL	85
4.3 ESTADO EXCITADO	86
4.4 RECOMBINAÇÃO RADIATIVA E NÃO-RADIATIVA NO PPV	

FOTO-EXCITADO	86
4.4.1 Decaimento Radiativo	87
4.4.2 Decaimento não radiativo	88
4.5 FOTOLUMINESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO	89
4.6 LUMINESCÊNCIA EM FILMES AUTOMONTADOS DE PPV	91
4.7 CONCLUSÃO	95
5 FLUORESCÊNCIA EM FILMES AUTOMONTADOS DO PPV.	
EXPERIMENTO E ANÁLISE DE RESULTADOS	97
5.1 INTRODUÇÃO	98
5.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	99
5.3 RESULTADOS	100
5.3.1 Fluorescência Estática	100
5.3.2 Fotoluminescência Estática em Função da Temperatura	103
5.3.3 Estudo do Tempo de Vida dos Estados Excitados	111
5.4. CONCLUSÕES SOBRE OS PROCESSOS DE FLUORESCÊNCIA	113
6 CONCLUSÕES	115
TRABALHOS FUTUROS	118
7 BIBLIOGRAFIA	119

CAPÍTULO 1.

Introdução.

Materiais orgânicos têm despertado imenso interesse pela riqueza de propriedades elétricas e óticas que podem apresentar, levando à criação de um grande número de novas linhas de pesquisa interdisciplinar. A natureza multidisciplinar está presente na produção de novos materiais e em suas possíveis aplicações, áreas de caráter eminentemente tecnológico, e também no estudo das propriedades fundamentais dos novos materiais. Dentre os materiais orgânicos, os polímeros têm se destacado pela possibilidade de aliar processabilidade às propriedades interessantes para aplicação. Nesta dissertação, são tratados os estudos de filmes de polímeros conjugados, produzidos através da técnica de automontagem que pode permitir controle em nível molecular. O objetivo inicial do projeto era o de explorar propriedades luminescentes de filmes de PPV. Entretanto, percebeu-se logo no início da pesquisa que os mecanismos físicos de adsorção desses filmes estavam longe de serem compreendidos, o que acabou alterando o foco da pesquisa.

A pesquisa foi concentrada em dois polímeros conjugados. O poli(p-fenileno vinileno) (PPV) e alguns de seus derivados foram selecionados por apresentarem propriedades eletro-ópticas interessantes para a caracterização da luminescência. Já a polianilina (PAn) e seus derivados foram escolhidos porque podem ser empregados como eletrodos em futuros dispositivos luminescentes totalmente poliméricos, e por haver no Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross considerável experiência no seu estudo. O trabalho pode ser basicamente dividido em duas vertentes: i) estudo dos processos de adsorção de filmes automontados, em que se apresenta uma

contribuição original deste projeto, ou seja, a criação de um procedimento experimental que leva à adsorção não autolimitada; ii) a confecção de filmes de PPV com propriedades fotoluminescentes interessantes. Neste segundo tópico também foi avaliada a influência dos processos de fabricação do filme.

No Capítulo 2 é apresentada a técnica de automontagem, seguida de uma breve revisão bibliográfica de trabalhos que servem de motivação para a pesquisa realizada, sendo que alguns são úteis para a análise dos resultados apresentados no Capítulo 3. Dentre os tópicos enfatizados, destacam-se os que se referem aos parâmetros de controle e aos processos de adsorção dos filmes automontados através da cinética de adsorção.

Os resultados de adsorção de polímeros na forma de filmes SA são apresentados no Capítulo 3. Como primeiro passo foi investigada a cinética de adsorção da primeira camada de filmes de vários materiais sobre substratos de vidro e quartzo. Através do tratamento sistemático da influência dos diversos parâmetros experimentais, dentre os quais se destacam o modo de preparo das soluções, englobando aspectos como o solvente e a idade da solução, o tempo de imersão dos substratos e o número de interrupções para a fabricação de uma camada, descobriu-se o procedimento que leva à adsorção não autolimitada. As implicações desse tipo de adsorção são analisadas principalmente à luz do conhecimento dos processos de adsorção de polímeros realizados por Cheung et al. (1997), Ferreira et al. (1994), Ferreira; Rubner (1995), Raposo et al. (1997) e (1998), Raposo; Oliveira Jr. (1998a) e (1998b) e Stockton; Rubner (1997). A análise acaba sendo qualitativa em virtude de não haver um modelo teórico capaz de quantificar as grandezas medidas, fundamentando o estudo fenomenológico dos processos a partir da exploração de

vários parâmetros e condições que podem auxiliar no tratamento teórico do problema.

Em seguida, é descrito o processo de formação de múltiplas camadas de filmes de PPV alternados com diferentes poliânions. A variação das condições de preparo do filme implica na mudança das propriedades de luminescência que são descritas nos capítulos seguintes.

A luminescência de filmes automontados (SA) de PPV foi extensivamente investigada na literatura por Ferreira et al. (1996), Fou et al. (1996), Gao et al. (1997) e (1998), Hong J. et al (1997), Hong H. et al. (1997a) e (1997b), Onitsuka et al. (1996) e Onoda; Yoshino (1995a) e (1995b), de modo que em nosso projeto são realizados experimentos que correlacionam as medidas de fotoluminescência com os processos de adsorção. Os resultados aqui obtidos são apresentados no Capítulo 5, incluindo fotoluminescência estática e resolvida no tempo, e um estudo da dependência com a temperatura. Antes de apresentar os resultados, porém, no Capítulo 4 é realizada uma breve revisão teórica dos aspectos relevantes à luminescência para polímeros da família do PPV, os quais são embasados na teoria de bandas de materiais semicondutores inorgânicos. Atenção especial deve ser dada à descrição do estado excitado e aos processos de decaimento radiativo do PPV.

O Capítulo 6 encerra a dissertação com conclusões e sugestões de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2.

Adsorção em filmes automontados.

2.1 Introdução.

Os processos relatados neste trabalho se referem à adsorção de polieletrólitos conforme o procedimento típico da técnica de automontagem. Uma descrição abrangente dos processos de adsorção para diferentes tipos de moléculas pode ser encontrada na literatura [Adamson (1982), Parfitt; Rochester (1983), Ottewill et al. (1983), Zangwill (1988)].

As técnicas de Langmuir-Blodgett (LB) e de automontagem - Self-Assembly (SA) via adsorção química [Roberts (1990), Ulman (1991)] foram as primeiras a serem utilizadas na fabricação de filmes moleculares. A técnica de LB ficou popular por possibilitar a formação de filmes estáveis altamente organizados dependendo do material que se empregue e de estrutura rigidamente controlada pela deposição de múltiplas camadas com espessura da ordem de nanômetros. Entretanto, esta é uma técnica que requer ambientes com alto nível de limpeza (salas limpas) e equipamentos específicos para a produção dos filmes (cubas de Langmuir) tornando o processo relativamente complicado e caro.

A técnica de automontagem via adsorção química teve sua origem numa publicação de BIGELOW apud TREDGOLD¹ que relata a formação de uma monocamada quando uma superfície hidrofílica é exposta a um componente anfílico

¹ BIGELOW, W.C. et al. *J. Colloid Interface Sci.* v.1, p.513-518, 1946. apud TREDGOLD, R.H., "Order in thin organic films", (Cambridge University Press,

dissolvido em solvente não-polar. Posteriormente, o trabalho foi estendido por NETZER; SAGIV apud TREDGOLD² que produziram multicamadas a partir de moléculas especialmente sintetizadas para que uma das extremidades possua um grupo molecular hidrofílico e a outra, um grupo hidrofóbico que atua como bloqueador impedindo que mais material adsorva sobre a camada. Assim, após a deposição da camada sobre a superfície hidrofílica, o grupo bloqueador é removido a partir de uma reação química que deixa novamente o caráter hidrofílico prevalecer na superfície, possibilitando a formação da próxima camada. Entretanto, a produção de tais filmes exige a síntese de materiais com grupos moleculares específicos ligados às extremidades da cadeia o que restringe a aplicabilidade da técnica. Foi NICOLAU apud RAPOSO³ que em seguida propôs uma técnica para o crescimento de filmes de camada-por-camada de polipirrol e polianilina pela polimerização *in situ*.

Baseado nestes trabalhos de adsorção química e no paradigma de filmes LB, Decher et al (1992) e Lvov et al (1993a) finalmente propuseram a atual técnica de automontagem (física) para a formação de múltiplas camadas através da adsorção devido à interação eletrostática entre um polieletrólito em solução diluída e a superfície de um substrato apropriado, desde que tenham cargas opostas. Esta técnica também é conhecida por deposição camada-por-camada. É baseada na adsorção espontânea das cadeias poliméricas, não existindo, portanto limitação de forma e

1994).

² NETZER, L.; SAGIV, J. *J. Am. Chem. Soc.* v.105, p.674-676, 1983. apud TREDGOLD, R.H., "Order in thin organic films", (Cambridge University Press, 1994).

³ NICOLAU, Y.F. *Application of Surface Science.* v.(22-23), p.1061, 1985.

Nicolau, Y.F.; Menard, J.C. L. *Cristal Growth* v.92, p.128, 1988.

apud RAPOSO, M.; OLIVEIRA, Jr., O. N. *Brazilian Journal of Physics.* v.28, n.4, p.392-404, 1998.

tamanho para os substratos, fato que não ocorre para os filmes produzidos pela técnica de LB. Além disto, ficou demonstrado que a espessura cresce linearmente com o número de bicamadas, sendo que a espessura de cada camada pode ser facilmente controlada por parâmetros da solução, como concentração, força iônica e pH.

Há alguns anos, o uso de filmes automontados na fabricação de LEDs (Light Emitting Diodes) tem atraído grande atenção em virtude do seu potencial tecnológico, o que tem produzido trabalhos que se concentram na fabricação e caracterização dos LEDs [Ferreira et al. (1994) e (1996), Ferreira; Rubner (1995), Fou et al. (1995a) e (1996), Fou; Rubner (1995b), Gao et al. (1997) e (1998), Hong, J. et al. (1997), Hong, H. (1998), Onitsuka et al. (1996), Onoda; Yoshino (1995a) e (1995b)] sendo utilizados diferentes processos, materiais e arquiteturas para a construção das múltiplas camadas. Os fenômenos da interface filme/substrato também têm sua importância e, neste sentido, o conhecimento do processo de adsorção pode ser essencial para a otimização do desempenho do dispositivo. Nesta dissertação é apresentada a investigação dos processos de adsorção diretamente sobre o substrato e de sua influência nas propriedades ópticas do filme, sendo, portanto uma contribuição original. Neste capítulo são abordados vários aspectos da técnica SA, incluindo-se um resumo da literatura estudada, de onde grande parte da argumentação pode servir para estabelecer as bases dos resultados apresentados no Capítulo 3. Este resumo é apresentado ao final do capítulo para que o leitor possa, inicialmente, formar uma visão dos aspectos fundamentais ao estudo dos processos de adsorção em filmes automontados, para então partir para a revisão dos trabalhos mais importantes da literatura.

2.2 Técnicas para caracterização dos filmes.

As propriedades dos filmes SA têm sido investigadas através de um amplo conjunto de técnicas ópticas e elétricas, que proporcionam o estudo de propriedades específicas. Assim, a espectroscopia de luz ultravioleta/visível/infravermelho-próximo (abreviada em alguns casos, simplesmente por UV-Vis) tem sido largamente empregada no estudo dos processos de adsorção através do monitoramento do crescimento do filme pelas transições eletrônicas de cada material, possibilitando a estimativa da quantidade de material adsorvida e/ou da espessura da amostra. Medidas de refletividade de Raio-X de baixo ângulo e de refletividade de nêutrons são empregadas na análise do ordenamento em filmes SA e do seu crescimento com as bicamadas depositadas. Além disso, também têm sido empregadas na determinação da espessura e da interpenetração das camadas. Outras técnicas que medem a espessura são: a perfilometria, a elipsometria (que mede também o índice de refração dos filmes) e a microscopia de força atômica (Atomic Force Microscopy -AFM). A luminescência também tem sido bastante estudada através das técnicas de fotoluminescência estática e resolvida no tempo, de eletroluminescência e de fotocorrente. Microbalanças de cristal de quartzo têm sido usadas para determinar a quantidade de material adsorvido a partir de mudanças na frequência de ressonância do cristal quando se adicionam pequenas massas. Outras técnicas empregadas na caracterização de filmes SA medem a geração de segundo harmônico, a desorção termicamente estimulada, a condutividade planar e a anisotropia devido à incidência de luz polarizada.

Neste capítulo são enfatizados os processos de formação de camadas que possam ser caracterizados através de espectroscopia de UV-Vis.

2.3 Parâmetros de controle e solventes.

A qualidade dos filmes SA, que em alguns casos é comparável e até superior à obtida pela técnica de Langmuir-Blodgett, torna essencial o controle em nível molecular das propriedades físicas e químicas de tais materiais, pois estas influenciam fortemente o processo de adsorção que é conduzido por forças de Coulomb, de London, pela interação dos momentos de dipolo elétrico das moléculas e por pontes de hidrogênio. O uso de diferentes poliânions e policátions em diferentes condições de pH, força iônica, concentração, temperatura e solventes, bem como de diferentes substratos, possibilita a fabricação de filmes com diferentes conformações moleculares e as mais diferentes arquiteturas.

A estabilidade de soluções pode ser favorecida através do ajuste do pH, como ocorre com as polianilinas que precipitam quando o pH é aumentado até valores superiores a 7. Estes materiais favorecem a ocorrência de certos tipos de interação, pois em pH 3 seu estado eletroquímico é alterado e as interações eletrostáticas passam a exercer um papel predominante nos mecanismos de adsorção. O mesmo não ocorre com o poliácido metacrílico, [poly(methacrylic acid) (PMAA)], e poliestireno sulfonado, [poly (sodium 4-styrenesulfonate) (PSS)], que não são polímeros condutores, mas devido ao deslocamento de seu equilíbrio químico predominantemente para a forma salina, podem adsorver na superfície. A força iônica também deve ser considerada por causa do seu efeito de blindagem sobre a molécula que promove a adsorção em alguns casos. No caso das soluções poliméricas, a força iônica pode ser controlada pela adição de sal. Este atua na blindagem iônica das moléculas de polímero evitando que a cadeia, ou mesmo partes dela, interajam entre si formando agregados moleculares, diminuindo, portanto a sua solubilidade e,

conseqüentemente, a estabilidade da solução. Em soluções muito diluídas, com concentrações inferiores a $10^{-3}M$, a ocorrência de tal fenômeno pode ser desprezível, porém nos casos em que a cadeia polimérica é muito rígida, ou em moléculas menores este efeito passa a ser importante.

A concentração molar das soluções poliméricas é calculada com base na massa molecular da unidade repetitiva da cadeia do polímero, tendo recebido o nome de concentração molar monomérica, muito embora não se trate do monômero que é o elemento básico do processo de polimerização. A utilização de soluções com concentrações bem diluídas evita que os efeitos de aglomeração discutidos prejudiquem a sua qualidade e a reprodutibilidade nas condições de preparo dos filmes.

A temperatura é uma variável a ser controlada em situações cujo interesse de estudo são os parâmetros termodinâmicos que afetam o processo de formação de camadas, assim como o fez Raposo et al (1998) em seu estudo de isothermas de adsorção da poli-(o-metoxi-anilina) (POMA), que é tratado na Seção 2.6, e de adsorção de POMA governada por pontes de hidrogênio de Raposo; Oliveira Jr. (1998 a) que é discutido na Seção 2.4.

O solvente também é importante na estabilização da solução. O poli(p-fenileno vinileno) (PPV) em sua forma precursora, por exemplo, é fornecido para uso em uma solução aquosa concentrada que precisa ser diluída para que se obtenha a solução na concentração adequada à produção dos filmes. Neste caso, a água é o solvente do material. Para o Metoxi-hetoxi-poli(p-fenileno vinileno) (MH-PPV), o clorofórmio produz uma solução que é estável por um longo tempo. Entretanto para a polianilina (PAn) e a POMA, é necessário que antes da diluição em água, seja realizada a

solubilização de seus referidos pós com dimetil-acetamida (DMA) e acetonitrila, respectivamente. Quando as polianilinas são diluídas, pode ser formada uma solução ou uma dispersão coloidal. Numa solução, as moléculas de polímero permanecem em equilíbrio termodinâmico com a fase líquida, fato que não acontece na dispersão.

Após as soluções serem preparadas é possível que ocorra degradação do polímero com o passar do tempo, o que caracterizaria uma solução instável, visto que o sistema não alcançaria o equilíbrio termodinâmico. Segundo o Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen da Universidade Federal do Paraná existem estudos que destacam que o PPV deve ser usado em até 2 dias depois de sua diluição (comunicação pessoal). Conforme é tratado no Capítulo 3, as condições de preparo das soluções são fatores críticos para a caracterização dos filmes, principalmente o modo e o tempo de armazenagem.

Colóides são partículas muito pequenas com até 500nm de diâmetro, que ficam dispersas em um outro material. São agregados moleculares ou atômicos, que podem atravessar a maior parte dos filtros e serem detectados através de medidas de sedimentação, espalhamento de luz e osmose. Como sua estrutura é caracteristicamente superficial ao invés de volumétrica, suas propriedades são dominadas por efeitos superficiais. Em consequência, são termodinamicamente instáveis porque a variação na energia livre é proporcional à variação na área superficial segundo a relação; $dG = \gamma d\sigma$, onde γ representa a tensão superficial. Além disso, de forma diferente das pequenas moléculas que apresentam energia de interação de longo alcance que diminui com o inverso da distância entre si, elevada a sexta potência, isto é, R^{-6} , os colóides apresentam energia de atração que chega a variar com o inverso do quadrado da distância, R^{-2} , conforme o formato do colóide. Isso faz com

que os colóides se aproximem formando grandes aglomerados. Vários fatores podem diminuir essa interação de longo alcance, tal como o ajuste da quantidade de íons na solução. Em alguns casos, pode ser formado um filme molecular na superfície do colóide, estabilizando a interface e evitando que duas partículas se juntem.

O substrato influencia a adsorção das primeiras camadas do filme de modo peculiar, conforme o tratamento químico a ele aplicado. Cheung et al (1997), Ferreira et al (1995), Lobo et al. (1998) e Sluch et al. (1996) apresentam resultados da investigação sistemática realizada sobre diferentes substratos quando são adsorvidas camadas de POMA, poli-(3-tiofeno ácido acético) [poly(thiophene-3-acetic acid) (PTAA)], PAn e, PPV e poli-(p-fenileno) [poly(p-phenylene) (PPP)], respectivamente. Exceto Lobo et al. (1998), que identificou uma interação melhor para a POMA com substratos hidrofóbicos, os resultados obtidos para substratos de Índium-Tin-Oxide (ITO), quartzo e vidro, quer seja hidrofílicizado, hidrofobizado ou silanizado, não influenciam o processo de adsorção nos experimentos elaborados. Ferreira et al (1995) discute que para cadeias de polímero relativamente flexíveis, a espessura e a conformação da camada adsorvida dependem, basicamente, de sua afinidade com o substrato, que regula a repulsão intra-segmental efetiva dos íons distribuídos pela cadeia. Com isso, a camada pode ser menos rugosa e ter uma espessura menor quando a repulsão for baixa, ou, caso contrário, ser mais espessa e rugosa devido ao enovelamento das cadeias.

Além destes parâmetros, o tempo característico de adsorção (t_c) é fundamental para a fabricação das multicamadas, pois informa quanto tempo será necessário para que ocorra a saturação na adsorção do material a partir da solução, ou seja, quando ocorrerá o equilíbrio entre a adsorção e a dessorção sobre a superfície em cada

camada. Este tempo é obtido através do estudo de cinética de adsorção das camadas. Para isso, é necessário que a investigação seja realizada sobre processos autolimitados, ou seja, aqueles em que ocorre a estabilização da adsorção.

2.4 Adsorção em filmes automontados.

A adsorção é a base do crescimento dos filmes SA. Este processo é influenciado por vários parâmetros relacionados aos procedimentos e às técnicas fabricação do filme. Filmes obtidos por secagem de uma solução espalhada sobre a superfície de um substrato (*casting*), ou centrifugação (*spin-coating*), por exemplo, podem ser rapidamente produzidos em diferentes substratos, desde que suas superfícies sejam preparadas para adesão do filme. Em alguns casos, é possível inclusive obter filmes auto-sustentáveis que podem ser destacados dessas superfícies. Estas técnicas não exigem, portanto, interação atrativa entre o material a ser depositado e os sítios da superfície do substrato. Em filmes ultrafinos, como os SA e os LB, esta interação é essencial para garantir a formação de camadas uniformes e permitir a formação das múltiplas camadas, uma vez que a adsorção ocorre pela interação com os sítios da superfície.

Existem dois tipos básicos de adsorção, a física e a química. Na adsorção física ocorre competição das interações que atuam entre o substrato e a solução. São interações como as de van der Waals (por exemplo, a dispersão e a interação de dipólo), consideradas fracas, mas de longo alcance. A energia liberada nestes casos é da mesma grandeza da entalpia de condensação, geralmente da ordem de -20kJ/mol . Interações eletrostáticas e de pontes de hidrogênio são mais fortes, com menor alcance e típicas do sistema de automontagem.

A adsorção química acontece, geralmente, através de ligação covalente com a

superfície. A entalpia é de -200kJ/mol , muito embora existam processos em que este valor possa chegar a apenas -40kJ/mol . A entalpia de adsorção é dependente do recobrimento superficial, pois as partículas adsorvidas interagem com as presentes na solução, conduzindo, por exemplo, a processos menos exotérmicos quando a interação é repulsiva.

Nestes processos, a adsorção acontece desordenadamente com o empacotamento das moléculas que interagem entre si na interface (*nucleação*) levando a formação de ilhas que crescem lateralmente produzindo domínios (*clusters*). Esta organização em etapas indica uma certa ordem no processo.

A adsorção das camadas de filmes SA ocorre pela difusão do polímero presente na solução para a superfície do substrato. A fixação do polímero resulta da competição por sítios receptivos através de interações com o substrato e a solução. As moléculas se acomodam ao se aproximarem da superfície perdendo gradativamente sua energia através de vibrações da rede e de dissipação térmica. À medida que as moléculas começam a se fixar, ilhas e posteriormente domínios, recobrem toda a superfície. Este crescimento em duas etapas pode eventualmente ser observado nas medidas de cinética de adsorção da POMA realizadas por Raposo et al (1997). A descrição do processo de adsorção dos filmes SA é fenomenológica e empírica. Atualmente, ainda não existe nenhuma teoria estabelecida que forneça embasamento a descrição deste sistema.

Raposo et al. (1997) afirmam que ao inserir o substrato na solução de POMA, são adsorvidos em sua superfície, tanto moléculas de polímero quanto de água. Como apenas partes da cadeia polimérica interagem diretamente com o substrato, é possível observar a desdopagem parcial do polímero em virtude do rearranjo da molécula

durante a adsorção, que é amenizada pela presença de moléculas de água e de contra-íons que impedem a adsorção de mais material. Segundo Raposo et al. (1998) o fato de ser necessário fornecer energia ao sistema, ou seja, de a entalpia de adsorção ser positiva, corrobora com a idéia apresentada. Assim, durante o crescimento dos domínios, a adsorção deve ocorrer devido à quebra das pontes de hidrogênio entre as moléculas de água e o substrato, sendo governada pela desordem, visto que a entropia aumenta e a energia livre é negativa (processo espontâneo). Quando a adsorção em pHs neutros é investigada, em que a POMA se apresenta desdopada, é observado o aumento na quantidade de material adsorvido que foi atribuído ao aumento na extensão dos agregados.

A adsorção, ou o recobrimento superficial são normalmente expressos em termos do recobrimento fracional, ou seja;

$$\Gamma = \text{quantia adsorvida} / \text{quantia máxima adsorvida por camada}$$

A taxa de recobrimento superficial é expressa por $d\Gamma/dt$, e pode ser monitorada através de experimentos de cinética de adsorção que são apresentados nas Seções 2.4.1 e 2.5.1.

2.4.1 Cinética de adsorção em filmes automontados.

Um dos fatores de maior importância na produção dos filmes SA é o conhecimento dos processos de interface. Assim, medidas de espectroscopia de absorção UV-Vis são fundamentais para o estudo de cinética por possibilitarem acompanhar a adsorção do material sobre a superfície de substratos transparentes ao longo da produção do filme, desde que o polímero absorva luz na região espectral em questão. A intensidade de luz absorvida pelo polímero é proporcional à quantidade de

material adsorvido sobre a superfície, que é, também, proporcional à espessura dos filmes obtidos. Porém, a quantia de material do filme não pode ser diretamente medida com esta técnica e, portanto é considerado apenas que o sinal de absorção do filme é proporcional à quantia de material adsorvido.

A cinética de adsorção é realizada seguindo o procedimento esquematizado na Figura 2-1. Um substrato é colocado na solução polimérica durante um tempo pré-determinado, por exemplo, 20 segundos, lavado com solução aquosa de mesmo pH, e em seguida secado para a realização da medida de absorção. Outros substratos são utilizados da mesma maneira, porém com tempos diferentes de imersão, como por exemplo, 40, 60, 100 e 500 segundos.

Raposo et al. (1998b) constatou que este procedimento resulta em uma cinética de adsorção rotulada de *verdadeira*, visto que o emprego de apenas um substrato em toda a medida pode conduzir a um processo diferente de adsorção [Raposo et al. (1997), Pontes et al. (1998a) e (1998b)]. Com o mesmo substrato sendo imerso seguidas vezes na mesma solução, a adsorção deixa de alcançar o equilíbrio, conforme será discutido adiante.

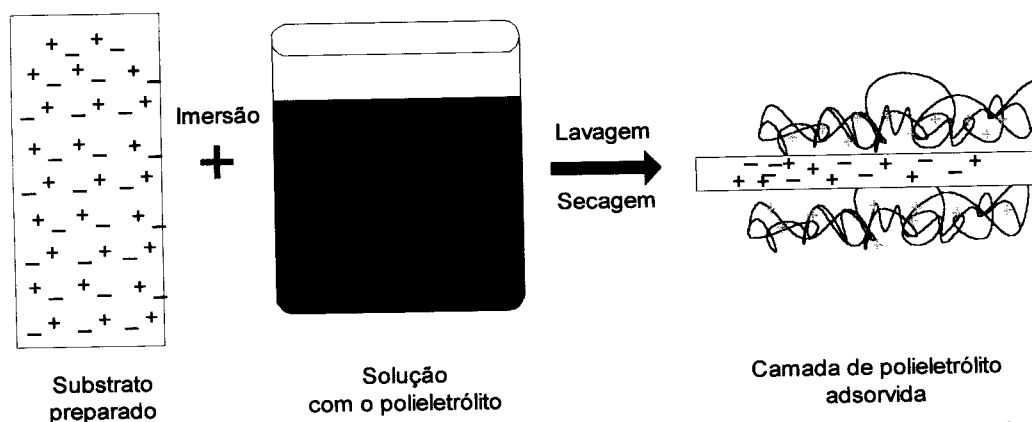


FIGURA 2-1 – Esquema da cinética de adsorção verdadeira. O substrato preparado é imerso na solução com o polieletrólito, por exemplo, positivo, durante um tempo definido previamente. Em seguida, a amostra é retirada da solução, lavada e secada. Este filme está concluído, enquanto outros são submetidos ao mesmo procedimento, porém com tempos de imersão diferentes. O tamanho da cadeia polimérica está exagerado pictoricamente.

Medindo o espectro de absorção para vários substratos pode-se traçar o gráfico de cinética, ou seja, da intensidade de absorção do pico vs. o tempo de deposição, e estimada a taxa de recobrimento superficial. Os tempos para saturação da adsorção (fenômeno este típico dos processos autolimitados), ou tempos característicos (τ_1 e τ_2), são determinados pelo ajuste dos pontos experimentais pela equação empírica dada pela expressão 2.1, a qual combina uma função exponencial com a função de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) estudada por Raposo et al. (1997) e (1998b). A função JMA é geralmente aplicada a processos controlados por difusão. O índice n é uma constante que pode identificar o crescimento acentuado dos domínios. Processos em que o crescimento dos domínios é controlado por difusão e a taxa de nucleação é nula, n é igual a 1.5. Para n entre 1.5 e 2.5, o processo é descrito em termos do crescimento de domínios controlado por difusão desde pequenas dimensões, e da diminuição da taxa de nucleação [Parfitt;Rochester (1983)].

$$\Gamma = k_1 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)\right) + k_2 \left(1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)^n\right)\right) \quad (2.1)$$

As constantes k_1 e k_2 são constantes que identificam a intensidade de absorção nas duas etapas do crescimento relativas a nucleação e ao crescimento dos domínios, respectivamente. Os tempos característicos, τ_1 e τ_2 , informam até que tempo de imersão a contribuição de cada uma das etapas é significativa.

Os tempos característicos de adsorção do polímero podem ser influenciados por diversos fatores, como por exemplo, se a camada está sendo depositada sobre o substrato, ou sobre camadas de polímero previamente depositadas. Tais tempos estão relacionados diretamente à quantia de material adsorvido na superfície. O tempo τ_1 geralmente é pequeno quando comparado ao tempo necessário à adsorção completa,

porque nos primeiros instantes a adsorção de material é muito rápida como consequência da grande quantia de sítios disponíveis à adsorção. Quando estes sítios são reduzidos drasticamente, passa a ocorrer um rearranjo molecular na interface do filme com a solução como forma de competição pelos sítios ainda disponíveis, processo este que ocorre durante o tempo τ_2 . Assim, para uma perfeita caracterização da cinética de adsorção é importante variar sistematicamente todos os parâmetros que afetam o crescimento do filme como solvente, concentração, massa molar, densidade, pH, força iônica, substrato, filtragem, tempo de imersão e N^o de interrupções. Estas informações, juntamente com aquelas referentes à estrutura molecular e conformacional, fornecem as bases para um tratamento teórico adequado do sistema de bicamadas.

2.5 Adsorção em filmes automontados com crescimento não autolimitado.

Um processo de adsorção diferente daquele aplicado na técnica SA convencional foi apresentado por Raposo et al (1997) e investigado mais detalhadamente com filmes de PAN e PPV-precursor por Pontes et al. (1998a) e (1998b), conforme é discutido ao longo desta dissertação. O procedimento utilizado surgiu durante a investigação da cinética de adsorção da POMA sobre vidro, quando foi constatado [Raposo et al. (1997)] que esta dependia do tempo de imersão, da secagem e da quantia de imersões do substrato na solução, sendo que este último parâmetro não havia sido considerado até então nos demais trabalhos envolvendo o crescimento de filmes poliméricos via camada-por-camada. Os filmes eram depositados pela imersão do substrato na solução de POMA por um tempo previamente definido, seguido da lavagem com solução aquosa de mesmo pH e

secagem. A medida de absorção UV-Vis era realizada e o mesmo substrato era então novamente imerso na solução polimérica para continuar a caracterização da cinética para tempos maiores. Foi observado, que ao invés de ocorrer saturação na adsorção após o tempo característico, esta continuava enquanto se repetisse o procedimento. Embora às vezes se formassem patamares, o crescimento era sempre contínuo, caracterizando o que passou a ser chamada de adsorção não autolimitada.

2.5.1 Cinética de adsorção em filmes SA de crescimento não autolimitado.

Observa-se na Figura 2.2 que o procedimento de fabricação da camada é semelhante ao tradicional (autolimitado) mostrado na Figura 2-1, diferindo apenas por ser repetido várias vezes para o mesmo substrato. O substrato previamente preparado é imerso na solução aquosa polimérica durante um tempo previamente definido (t_i). Passado este tempo, a amostra é lavada e, eventualmente secada, para então ser submetida novamente ao mesmo processo, ou ter seu espectro de absorção medido para monitorar o crescimento. Para este estudo é definido que um ciclo equivale a uma quantia (por exemplo, 10) de repetições deste procedimento. Geralmente, são realizados vários ciclos antes da medida, inclusive porque a taxa de crescimento é muito baixa.

Esta classe de filmes apresenta uma curva de cinética de adsorção com crescimento caracteristicamente diferente. Na primeira parte, o crescimento é rápido e seguido de uma aparente estabilização logo depois. Esta parte da adsorção deve estar associada aos processos convencionais de adsorção em que interações eletrostáticas atuam entre o polímero e a superfície. Na segunda parte, a adsorção é bem mais lenta e a taxa de crescimento é constante, geralmente, da ordem de grandeza da flutuação

das medidas. Este efeito é tratado em detalhes no Capítulo 3.

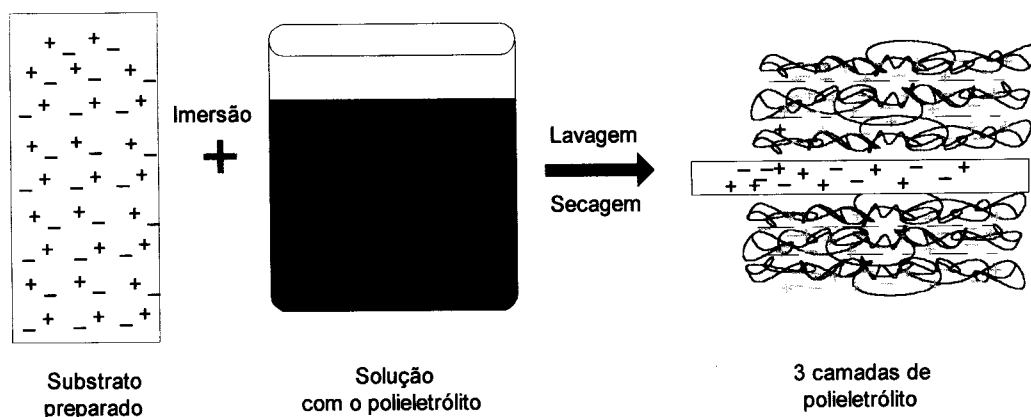


FIGURA 2.2 – Esquema da cinética de adsorção intermitente. O substrato preparado é imerso na solução com o polieletrólito durante um tempo de imersão, t_i , definido previamente. Em seguida, a amostra é retirada da solução, lavada e secada. Este procedimento é repetido tantas vezes quanto se queira utilizando o mesmo polieletrólito. A presença de cargas positivas e negativas mostra que a adsorção pode ocorrer através de segmentos moleculares predominantemente catiônico ou aniônico. *A repetição do processo é identificada através de camadas separadas por linhas tracejadas para possibilitar sua identificação na figura. O tamanho da cadeia polimérica está exagerado pictoricamente.*

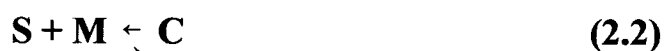
2.6 Isotermas de adsorção.

Através das isotermas de adsorção é possível caracterizar termodinamicamente o processo de formação das camadas em função da temperatura e da concentração das soluções quando se tratar de líquido. Com isso, podem ser identificados processos de agregação de polímero, por exemplo, e calculadas a entalpia, a energia de ativação e a entropia do sistema. Neste tópico, é tratada a formação das camadas, do ponto de vista dos resultados obtidos por Raposo et al. (1998) para o estudo de isotermas de adsorção para POMA.

As isotermas de adsorção são obtidas da investigação da intensidade de adsorção de cada camada depositada, em função da fração molar (ou volume, por exemplo) do material em solução (na atmosfera, se for gás) quando se mantém a temperatura constante. Conforme o perfil da isoterma, podem ser previstos diferentes processos, sendo que a isoterma de Langmuir é a mais comum. Além dela, existem

várias outras, sendo que para esta discussão é destacada ainda, a isoterma de Gu, a qual é empregada no trabalho de Raposo et al. (1998).

A isoterma de Langmuir é obtida quando é considerado que: 1) a adsorção não pode ocorrer além do recobrimento completo da monocamada, 2) todos os sítios disponíveis são equivalentes e a superfície é uniforme, e 3) a capacidade de adsorção não é prejudicada pela ocupação de sítios vizinhos. Isso, juntamente com a condição de que a superfície (S) e o material (M) estão em equilíbrio dinâmico com a camada formada (C), ou seja;



Rotula-se a constante de equilíbrio para adsorção e dessorção por k_a e k_d , respectivamente, e a constante de equilíbrio relativo por $k = k_a / k_d$. No equilíbrio, a constante de equilíbrio relativo se iguala a 1, tal que se obtém a expressão geral para a quantia adsorvida [$\Gamma(c)$] a uma dada concentração (c), conforme a equação (2.3).

$$\Gamma(c) = \frac{\Gamma_{m\acute{a}x} k.c}{1 + k.c} \quad (2.3)$$

De maneira similar pode ser obtida a expressão de Gu. Esta isoterma é utilizada nas situações em que a adsorção cresce com a fração molar. A expressão de Gu é mostrada à seguir:

$$\Gamma(c) = \Gamma_{m\acute{a}x} \frac{k_1 c / c_0 [n^{-1} + k_2 (c / c_0)^{n-1}]}{1 + k_1 c / c_0 [1 + k_2 (c / c_0)^{n-1}]} \quad (2.4)$$

O número médio de agregação é dado por n (número de moléculas presentes em cada agregado), enquanto k_1 e k_2 são constantes de equilíbrio reduzidas dos dois passos do mecanismo de adsorção de Gu. As constantes c e c_0 se referem à concentração das soluções.

Com base nos valores obtidos para as constantes de equilíbrio, o estado termodinâmico do sistema pode ser diretamente calculado. Em seu trabalho com isotermas, Raposo et al.(1998) apresentam duas curvas experimentais. Uma a 25°C ajustada pela isoterma de Gu, e outra a 40°C, ajustada pela isoterma de Langmuir, conforme mostra a Figura 2-3.

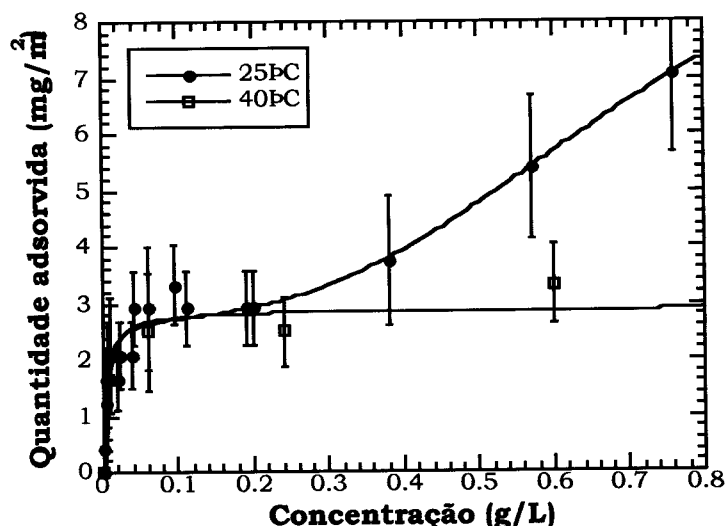


FIGURA 2.3 – Isotermas de adsorção para a POMA sobre substratos de vidro hidrofílicos. Sendo utilizada temperatura de 25°C e 40°C, e em pH 3. As linhas sólidas representam os ajustes realizados com as isotermas de Gu para 25°C e Langmuir para 40°C.

Em ambas é observada a presença de um patamar na adsorção em baixas concentrações que demonstra a afinidade entre o substrato e a POMA. Para 25°C, este patamar persiste até 0,2g/L, quando então, a quantidade de material adsorvido passa a aumentar até próximo de 0,8g/L devido à possibilidade de agregação das moléculas de POMA. Para a isoterma de 40°C, porém, a quantidade adsorvida permanece constante após 0,15g/L, não sendo observada a ocorrência de um novo patamar para concentrações maiores, fato atribuído à adsorção menos efetiva devido ao aumento da solubilidade da POMA em água. Nota-se aqui, que já é citada a solubilidade como um fator crítico à adsorção.

A entalpia de adsorção da POMA foi calculada em 20 ± 2 kJ/K.mol, indicando que o sistema absorve calor e, que portanto a variação da entropia deve ser maior para que se obtenha uma diminuição na energia livre do sistema, visto que se trata de um processo espontâneo. Este valor é consistente com aquele descrito na Seção 2.4 para interações de van der Waals. Os valores de entropia obtidos por Raposo et al. (1998) para as várias temperaturas investigadas se mantiveram em torno de 184 kJ/mol, mostrando que a desordem nos processos de adsorção é independente da temperatura nestas condições e, portanto a energia livre depende linearmente da temperatura.

2.7 Formação das multicamadas.

A construção de múltiplas camadas de PPV é importante quando se pretende produzir filmes mais espessos para atender a certas aplicações, como por exemplo, a fabricação de dispositivos, ou a caracterização de propriedades volumétricas. Contudo, filmes ultrafinos podem apresentar propriedades diferentes daquelas que se obteriam em filmes produzidos por *casting* ou *spin-coating*. Por exemplo, a condutividade em filmes de PAn [Cheung et al. (1997) e Riul JR. et al. (1995)], em virtude de se caracterizarem por uma conformação molecular superficial em que a espessura de uma camada é muito pequena em comparação à dos outros filmes de conformação molecular volumétrica. Portanto, nem sempre é possível obter um efeito volumétrico simplesmente pela construção de múltiplas camadas, mas talvez, o crescimento de filmes automontados pelo processo de adsorção não autolimitado possibilite a sua manipulação em uma condição intermediária entre a superficial e a volumétrica.

Na Figura 2-4 é apresentado o esquema de fabricação das múltiplas camadas

do filme, as quais são produzidas a partir de interação eletrostática atrativa. Na primeira camada, Figura 2-4(a), a interação se dá entre as cargas superficiais do substrato e as do polieletrólito a ser adsorvido da solução. Nas camadas seguintes, Figura 2-4(b) ocorre interação entre as cargas superficiais do filme já depositado com as do material em solução, geralmente o polímero parceiro, ou seja, de carga oposta.

A primeira camada do filme é depositada sobre um substrato que pode, eventualmente, ser modificado quimicamente pela adição de grupos superficiais através de processos como os de silanização e hidrofilição. Desse modo, o substrato devidamente iniciado com uma densidade superficial de carga, por exemplo, negativa, é imerso em uma solução de polieletrólito positivo, ou seja, catiônico, durante um tempo que é característico de cada solução [$t_c(\text{cátion})$] e é obtido dos estudos de cinética de adsorção. O sistema substrato + camada é então lavado com uma solução de lavagem típica para remover as moléculas não adsorvidas ou mais fracamente adsorvidas. O filme pode, então, ser seco em fluxo de ar ou nitrogênio antes de ser depositada a próxima camada. Em seguida, o substrato com uma camada de filme com densidade superficial de carga é colocado na solução com o polieletrólito de carga oposta, ou seja, o aniônico, durante o tempo característico [$t_c(\text{ânion})$]. É novamente lavado e secado ao término da bicamada conforme o interesse.

Este processo pode em princípio ser repetido indefinidamente, visto que filmes com centenas de bicamadas já foram produzidos por Pontes et al. (1995) obedecendo o padrão de crescimento linear. É importante apenas que dois destes materiais empregados possuam cargas opostas para que o processo de construção das heteroestruturas possa se repetir pela alternância de camadas com densidades de carga opostas. É possível, também, utilizar estruturas híbridas de materiais outros que não os

polímeros, como por exemplo, nanopartículas e cerâmicas Amire (1994), Lvov et al. (1997b), Schmitt et al. (1997).

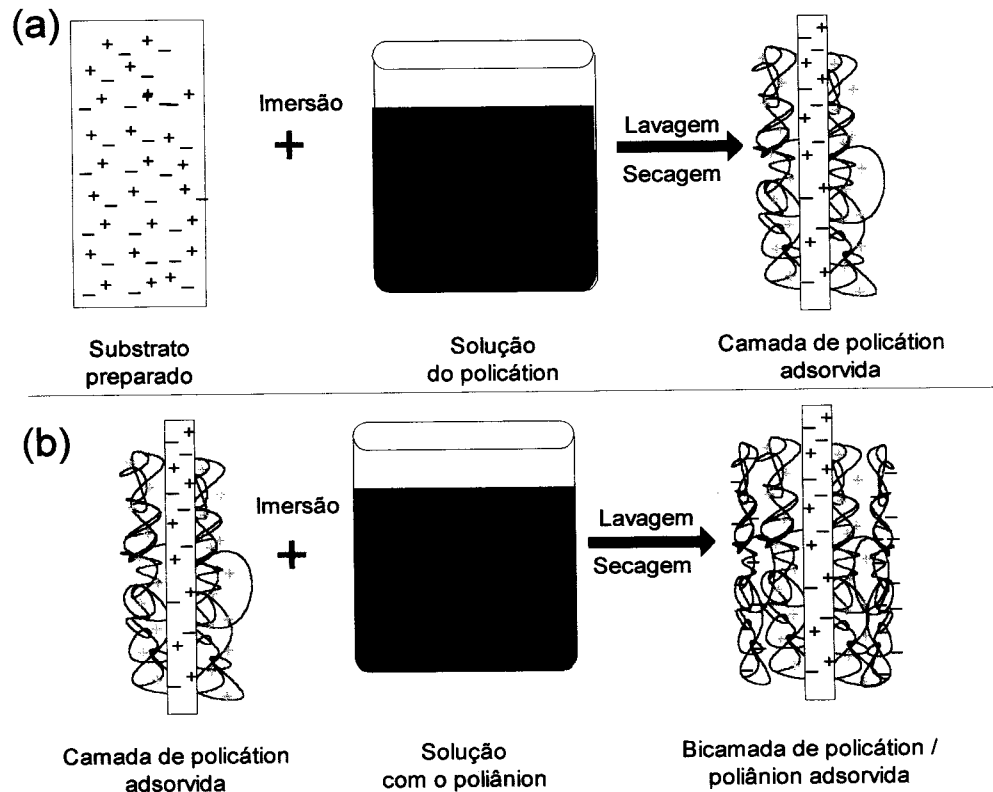


FIGURA 2.4 – Esquema da técnica SA. (a) O substrato preparado, ou já com algumas bicamadas depositadas é imerso na solução com o polieletrolito, por exemplo, positivo, durante o tempo de imersão característico, t_c [cátion]. Em seguida, a amostra é retirada da solução, lavada, secada, e (b) imersa na solução do polieletrolito de carga oposta, durante o respectivo t_c [ânion]. Este procedimento pode ser repetido indefinidamente.

2.8 Resumo da revisão bibliográfica.

Atualmente alguns grupos têm direcionado seus trabalhos para filmes SA com propriedades ópticas não-lineares [Lvov et al. (1997a)] e para estudos sobre confinamento quântico formado entre os materiais empregados na estrutura de multicamadas [Hong, H. et al. (1997a) e (1997b)]. Entretanto, a maior parte dos trabalhos da literatura aborda a produção de filmes com múltiplas camadas de polieletrolitos e os aspectos da fabricação de dispositivos eletroluminescentes de PPV. Essas linhas de trabalho identificam as principais vertentes que se utilizam da técnica

de camada-por-camada para caracterizar seus filmes. No entanto, o Grupo de Polímeros do IFSC (Instituto de Física de São Carlos) tem se destacado no estudo dos processos de adsorção das camadas em filmes de derivados de PAn e de PPV, com especial atenção aos experimentos de adsorção autolimitada em filmes de POMA/PVS, e de produção de filmes de adsorção não autolimitada.

Desde 1993, uma série de trabalhos publicados por Decher et al. (1992) e Lvov et al. (1993a) deu impulso ao emprego da técnica SA em materiais diversos. Eles mostraram resultados de crescimento de multicamadas de polieletrólitos em que a prioridade é a caracterização da formação de multicamadas a partir de experimentos de Raios-X.

Apesar da formação de múltiplas camadas ser empregada na fabricação de estruturas organizadas, isto só é obtido na direção de crescimento perpendicular ao substrato. Alguma organização no plano pode ser obtida dependendo do par de materiais empregados na construção das bicamadas conforme demonstrado por Lvov et al. (1997 a), que realizou medidas de geração de segundo harmônico e evidenciou a presença de orientação dos grupos de cromóforos da cadeia lateral do poliânion quando alternado com diferentes polications, muito embora o sinal de segundo harmônico só fosse observado até a quinta bicamada, além de depender do poli-íon precursor empregado na inicialização do substrato e ser susceptível ao aquecimento.

Filmes com camadas de nanocompósitos, formados a partir de partículas de metal inseridas entre as camadas dos polieletrólitos, foram descritos por Schmit et al. (1997). Estes filmes se destacam por oferecer a possibilidade de controle direcional dos processos intercamadas através da caracterização bem definida da estrutura de

suas camadas através do ajuste do espaçamento relativo entre as camadas de polieletrólito e das partículas de metal.

A fabricação de LEDs de derivados de PPV é provavelmente a aplicação de maior impacto nos últimos anos dentre as linhas de trabalho que utilizam a técnica SA. Vários grupos com linhas de pesquisa muito próximas têm se dedicado ao estudo destas estruturas. Os primeiros trabalhos sobre dispositivos eletroluminescente de PPV a partir de filmes automontados foram apresentados por Fou et al. (1995a) e Onoda; Yoshino (1995a) e (1995b). Onoda; Yoshino estudaram a eletroluminescência em filmes de múltiplas camadas de SPan/PPV que atribuíram à recombinação radiativa dos pólarons e éxcitons formados no PPV. Além disso, observaram um deslocamento de banda de emissão para altas energias em filmes com apenas uma monocamada em relação ao de múltiplas camadas, que estaria associado ao confinamento dos estados excitados do PPV.

O confinamento quântico só foi posteriormente investigado por Hong, H. et al. (1997a) e (1997b) que aplicaram a técnica a filmes de PPV com diferentes materiais e espessuras. Propuseram que tal efeito ocorreria devido à separação das camadas de PPV por blocos espaçadores e que, portanto, não deveria estar relacionado à sua conformação molecular.

Fou et al. (1995a) e (1995b), e Ferreira et al. (1996) demonstraram a importância da escolha do polímero parceiro e do controle adequado da arquitetura da heteroestrutura quando constataram o aumento da emissão de luz devido ao emprego do PMAA como barreira à passagem de buracos.

Gao et al. (1997a) e (1997b) produziram filmes de Q-CdSe/PPV com emissão eletroluminescente branca. O uso de nanopartículas carregadas negativamente permite

o crescimento das multicamadas de modo que o espectro de eletroluminescência obtido é característico da diminuição do comprimento de conjugação do PPV. O uso de materiais nanocoloidais pode ser o caminho para aplicações técnicas que exijam bons níveis de eletroluminescência e estabilidade.

Os estudos recentes dos fenômenos de adsorção e de interação, superfície-camada e camada-camada têm aberto um campo à parte na história dos filmes automontados. Desde sua concepção quando ainda eram produzidos através de adsorção química de moléculas anfifílicas, tais filmes eram empregados para explorar a interação com o substrato ou com a camada de material subjacente para alcançar um alto nível de controle molecular e compreender os processos biológicos típicos de membranas de bicamadas. Atualmente, entretanto, o conhecimento dos processos de adsorção ainda é muito limitado para uma descrição adequada do sistema SA, o que requer o envolvimento de conceitos moleculares e termodinâmicos para a formulação de uma teoria de adsorção.

Ferreira et al. (1994) realizaram estudos de cinética de adsorção em filmes SA de PTAA e PAH [polyallylamine] através de medidas de espectroscopia de UV-Vis, em que caracterizaram o processo em termos da concentração e do tipo de substrato utilizado. Constataram que o recobrimento da superfície positivamente carregada, pelo PTAA, alcança 85% da quantidade de material total adsorvido em menos de 5 minutos de imersão. Raposo et al. (1998b) em revisão destes resultados mostraram que em 1 minuto, 72, 78 e 80% do material já estavam adsorvidos, conforme se utilizasse concentração de 10^{-4} , 10^{-3} e 10^{-2} M, respectivamente. Além de constatarem a importância da concentração, Ferreira et al. (1994) interpretaram seus resultados em termos de um processo de adsorção controlado por difusão, muito embora os

coeficientes de difusão variassem bastante com a concentração. Concluíram assim, que a expressão de Langmuir-Schaefer não era aplicável ao PTAA no sistema estudado.

Raposo et al. (1998) e Raposo; Oliveira Jr. (1998a) e (1998b) aprofundaram-se neste tipo de trabalho obtendo informações importantes à compreensão do processo de adsorção no sistema que emprega POMA e PVS. Vários pontos de seus trabalhos merecem destaque:

1º) Nos primeiros instantes de deposição e nas primeiras camadas depositadas é observada a desdopagem da POMA pela superfície do substrato, como uma possível consequência da formação de pontes de hidrogênio entre a camada e o substrato, pois este pode afastar as moléculas de hidrogênio da cadeia polimérica, alterando, portanto o seu estado eletroquímico.

2º) Um outro efeito relacionado à interface substrato/POMA é observado na determinação do tempo característico, que é maior para as primeiras camadas. Raposo et al. (1998b) descrevem que este fenômeno é devido ao substrato possuir menor área superficial que o substrato com filme já depositado. Ou seja, como a superfície não é perfeitamente plana quando alguma camada de filme já foi depositada, sua área superficial aumenta permitindo a interpenetração das camadas de filme.

3º) A adsorção das camadas de filme ocorre em duas etapas distintas. Durante a nucleação, a POMA adsorve sobre a superfície da amostra (com ou sem filme já depositado) através de interação direta, sendo que este processo é muito rápido. Na segunda etapa, as cadeias se acomodam formando os domínios, pois à medida que as cadeias se aproximam da superfície, estas preferem adsorver sobre as regiões onde já

exista POMA. Nesta etapa acontece a difusão, com o crescimento mais lento pelas bordas dos domínios.

4º) Um ponto fundamental dos seus trabalhos foi a constatação da existência de dois processos de adsorção: o autolimitado e o não autolimitado. Foram, então distinguidos dois processos que antes se supunha serem governados pelo mesmo tipo de força, a eletrostática.

5º) Finalmente, em corroboração aos trabalhos de investigação da formação de pontes de hidrogênio na PAn realizados por Stockton et al. (1997), Raposo; Oliveira Jr. (1998b) estabeleceram a adsorção em filmes SA conduzida por pontes de hidrogênio, através dos cálculos de energia de ativação, de entalpia e de entropia de adsorção.

Stockton; Rubner (1997) realizaram medidas de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para investigar filmes de PAn desdopada e constataram que esta pode formar pontes de hidrogênio junto a outros polímeros e ser empregada na fabricação de multicamadas. Também constataram que polímeros não-iônicos misturados com PAn em solução podem formar multicamadas. Ele observou, ainda, que ao contrário dos filmes produzidos através de interação eletrostática, os filmes formados com interações de pontes de hidrogênio apresentavam maior grau de enovelamento das cadeias e interpenetração de camadas, com conseqüente aumento da rugosidade da superfície.

Shimazaki et al. (1997) e (1998) empregaram a técnica SA na fabricação de estruturas de um par de materiais característicos de aceitação e doação de elétrons e que eram solúveis em solvente orgânico. A formação de complexos de transferência de carga que seriam responsáveis pela interação superfície/camada e camada/camada

foi evidenciada nos espectros de absorção. Constataram também que após 10 bicamadas, a taxa de adsorção se torna constante e superior àquela observada para as primeiras bicamadas. Este efeito de crescimento é devido às camadas que interagem com a superfície do substrato necessitarem de um tempo maior para preencher os sítios disponíveis e conseqüentemente estabilizar a adsorção, o que revela que o substrato, novamente, exerce um papel fundamental na adsorção das primeiras camadas do filme.

Os materiais empregados na fabricação dos filmes são geralmente solubilizados em água. Alguns trabalhos, porém, têm mostrado a possibilidade de fabricação de filmes a partir de materiais solúveis em solventes orgânicos Amire (1994), Shimazaki et al. (1997) e (1998). De fato, qualquer que seja o solvente, é extremamente importante a obtenção de soluções estáveis minimizando a presença de contaminantes, impurezas e quaisquer partículas.

2.9 – Conclusão.

Neste capítulo foram abordados os vários aspectos da produção dos filmes automontados. Inicialmente foi apresentada uma breve revisão histórica dos trabalhos da literatura que tratam do desenvolvimento da técnica SA. Em seguida foram ilustradas as técnicas empregadas na caracterização de filmes e os principais parâmetros envolvidos. Ênfase foi dada neste capítulo à adsorção através dos processos de cinética verdadeira e intermitente, em que se discorreu sobre os padrões de crescimento autolimitados e não autolimitados, que são essenciais à análise dos resultados e conclusões dos próximos capítulos. Também foi abordado o processo de formação das multicamadas, a investigação das isotermas de adsorção na

determinação de grandezas termodinâmicas do sistema de adsorção e um resumo bibliográfico dos principais trabalhos sobre filmes SA.

CAPÍTULO 3.

A adsorção em filmes automontados. Experimentos e Análise de Resultados.

3.1 Introdução.

No Capítulo 2 foi mencionada a escassez de estudos sobre mecanismos de adsorção durante a fabricação de filmes automontados, o que dificulta o estabelecimento de um modelo que seja capaz de englobar os diversos aspectos e fenômenos observados nos processos descritos na literatura. Também foi ressaltado o interesse tecnológico na produção de filmes automontados, o que faz com que estudos fundamentais sobre a formação dos filmes sejam relegados a um segundo plano. Entretanto, o Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross tem investigado filmes SA com o intuito de explorar as propriedades elétricas e ópticas de polímeros como derivados de PAn para, então, caracterizar a formação dos filmes.

Recentemente, os estudos do Grupo foram estendidos a sistemas que empregam o PPV e seus derivados, visando principalmente à caracterização de suas propriedades luminescentes. A dificuldade em otimizar os procedimentos experimentais, para obter filmes SA de maneira reprodutível e com qualidade, sendo que esta última nem sempre é obtida conforme será discutido adiante, despertou a atenção para a dependência dos processos de adsorção com vários parâmetros

experimentais. Isso acabou motivando estudos sistemáticos sobre adsorção como o que é apresentado neste capítulo.

Uma série de resultados de cinética de adsorção para polímeros como a PAn, o PPV-precursor e seus derivados é relatado no tópico 3.3.1. Para o PPV, também investigamos o processo de formação de filmes com várias camadas, o que é discutido no tópico 3.3.2. Uma contribuição importante do presente trabalho foi a descoberta de um procedimento experimental que leva à adsorção não autolimitada de polímeros. Tais resultados são discutidos ao longo do capítulo juntamente de suas implicações para a natureza dos mecanismos de adsorção. As conclusões são apresentadas na Seção 3-4.

3.2 Procedimentos Experimentais.

Nesta seção são apresentados os materiais utilizados na produção dos filmes, os procedimentos para o estudo da cinética de adsorção verdadeira e intermitente, para a fabricação de múltiplas camadas, e a especificação dos equipamentos utilizados para a caracterização dos processos de adsorção. Também são descritas a conversão do precursor para a forma conjugada do PPV e as técnicas de caracterização dos filmes.

Os polímeros das famílias da PAn e do PPV foram submetidos a investigação dos fenômenos de adsorção, e portanto receberam maior enfoque ao longo do trabalho. Ao passo que os outros materiais, ou seja, o PMAA, o PSS, e o poliácido vinil sulfônico, [poly (vinylsulfonic acid, sodium salt)], (PVS) foram apenas empregados como parceiros no processo de formação de múltiplas camadas e, assim não foram caracterizados. A relação de todos os materiais empregados e usados como comparação é mostrada na Tabela 3.1, juntamente com os respectivos

solventes, solutos, pH (quando for o caso) e concentração molar das unidades repetitivas. As estruturas moleculares dos principais materiais são exibidas na Figura 3-1.

TABELA 3.1 – Lista dos materiais empregados e de suas respectivas propriedades.

Material	Solventes / Solutos	pH	Concentração Molar (mM) (aproximada)
PAn	DMA/ acetonitrila e água	2.5 a 7.0	0.06 a 0.2
POMA*	Acetonitrila/ água	3.0	1 a 10
16-mero	DMA/ acetonitrila	2.5 a 7.0	0.01 a 0.21
PSS	Água	3.0	1 a 10
PVS	Água	3.0	1 a 10
PMAA	Água	3.0 a 4.5	1 a 10
PPV-precursor	Água	3.0 a 8.0	0.1 a 10
PCIPV	Água	3.1	1
MH-PPV	Clorofórmio	---	0.14 a 1.4

* A POMA é citada para comparação com os trabalhos de Raposo.

A PAn, o MH-PPV, e o PMAA foram sintetizados na forma de pó, filme e grão, respectivamente, e pré-caracterizados pela Dra. Débora Balogh do Grupo de Polímeros. A PAn foi produzida em seu estado eletroquímico de base esmeraldina, em que o pó possui cor azul-marinho que é característica do estado desdopado. O estado pode ser variado reversivelmente de dopado (estado de sal de esmeraldina) a desdopado (estado de base esmeraldina) pelo ajuste do pH das soluções de PAn entre 2 e 7 aproximadamente, conforme realizado neste trabalho, ou pela exposição do filme pronto ao vapor de HCl ou de NH₃OH. Deve ser considerado que antes do ajuste do pH, a solução PAn/DMA/água já apresentava acidez próxima de 4.5. Balogh empregou a técnica de Cromatografia por Permeação em Gel, (GPC), (Gel Permeation Chromatography), para determinar a massa molar média em massa, e em número da PAn. Com o padrão de poliestireno foi obtida a massa molar média em

massa de 40500g/mol, enquanto com o padrão de Pullulan (polímero da família da celulose) o valor obtido foi de 9700g/mol. Esta variação está relacionada à polaridade dos padrões empregados, visto que a PAN apresenta uma polaridade intermediária e não pode ser medida em apenas um dos padrões. Dessa forma, pode ser afirmado que o valor se restringe ao intervalo entre 9700 e 40500g/mol. Os precursores do PPV e do poli-(cloro fenileno vinileno), (PCIPV), foram sintetizados e pré-caracterizados pela equipe do Prof. Francisco Nart do Grupo de Eletroquímica do IQSC. Para evitar a degradação, estes materiais eram mantidos em frascos tampados e embalados com papel alumínio, e guardados em geladeira. O sixtímero foi fornecido pelo Prof. Dr. Alan McDiarmid da Universidade da Pennsylvania. O PSS e PVS foram comprados da Aldrich Chemical Company, Inc. Todos os polímeros foram empregados sem tratamento ou purificação prévia.

Um teste de solubilidade da PAN nos solventes clorofórmio, benzeno, tolueno, metanol, hexano, acetonitrila, DMA e DMF, mostrou que apenas os dois últimos podiam ser empregados com sucesso. O DMA foi escolhido e empregado no preparo das soluções em todo o trabalho. Para o cálculo das concentrações foi empregada um valor de massa molar de 362g referentes à unidade repetitiva da cadeia. O mesmo valor foi utilizado para o sixtímero. De maneira geral, a solução foi preparada pela dissolução da quantidade apropriada de polímero no solvente deixado em agitação mecânica por algumas horas, filtragem do material não dissolvido em filtro de papel, seguido da filtragem em filtro de TEFLON de porosidade 0.45 μ m, diluição em água ou acetonitrila, agitação mecânica e ultra-sônica, e finalmente, uma filtragem com filtro de PVDF de porosidade 0.45 μ m. Posteriormente, a solução podia então ter seu pH ajustado. Os tempos para agitação e estabilização não puderam ser investigados, embora tenha sido constatado que as soluções apresentam

graves problemas de estabilização discutidos na sessão 3.3.1.3. Não foram investigados os efeitos da agitação ultra-sônica sobre as cadeias poliméricas, como por exemplo, sua ruptura ou modificação conformacional.

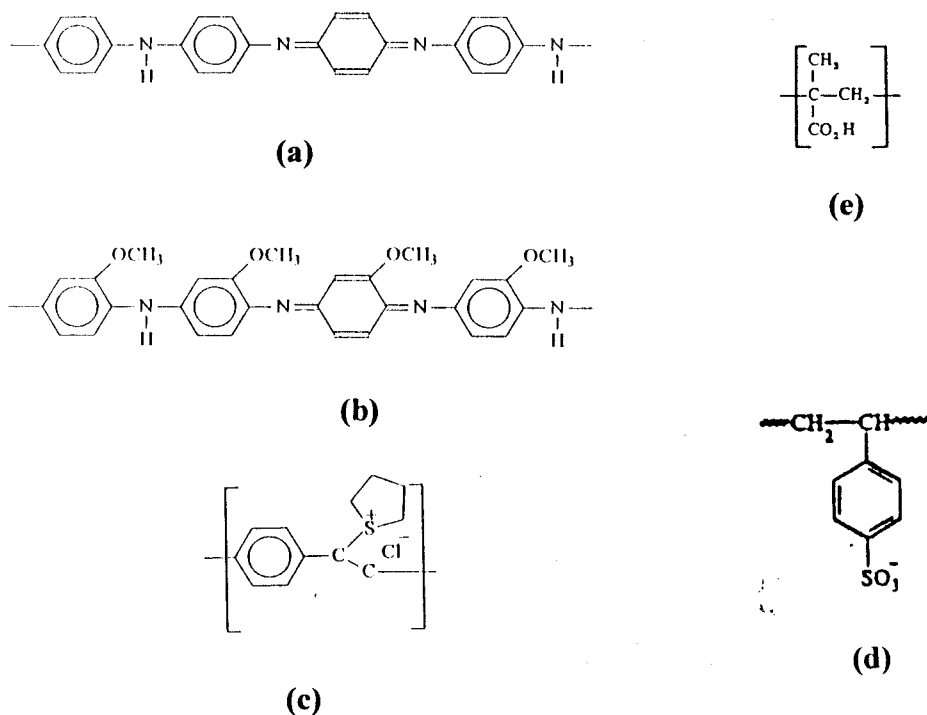


FIGURA 3-1 – Estrutura química dos principais polímeros citados. (a) PAN desdopada, ou seja, base de esmeraldina, (b) base de esmeraldina para POMA, (c) PPV-precursor, (d) PSS e (e) PMAA.

Substratos de vidro, ITO (Indium Tin-Oxide) e quartzo foram empregados. Caso já houvessem sido utilizados, os substratos de vidro e quartzo podiam ser deixados em solução sulfonítrica a 60°C por algumas horas para a remoção de resíduos de sua superfície. Os substratos eram lavados com detergente e água em abundância, e em seguida podiam ou não ser hidrofílicos através de banho em H₂O₂/H₂SO₄ (3:7 em volume) e novamente lavados com água Milli-ro. Substratos de ITO são sensíveis a tratamentos superficiais e, portanto foram usadas apenas lâminas virgens após lavagem com detergente e água em abundância, sendo que na última utilizou-se sempre água Milli-ro. Como solução para a lavagem dos filmes produzidos a partir de solução polimérica aquosa foi empregada água Milli-ro no

mesmo pH da solução polimérica, ajustado com HCl para valores entre 2,5 e 4,5 ou NH₃OH para valores entre 6,5 e 8. Nos casos em que se empregou clorofórmio ou acetonitrila no preparo das soluções poliméricas, ao invés da água, estes mesmos solventes foram utilizados como solução de lavagem.

A produção e o manuseio dos filmes foram feitos à temperatura ambiente, seguindo os procedimentos descritos no Capítulo 2. Para o crescimento dos filmes onde a etapa de secagem entre camadas era desnecessária foi empregado um equipamento automático de produção de filmes, [HMS™ Series Programmable Slide Stainer], da Carl Zeiss, Inc. Para a etapa de lavagem, geralmente, eram utilizadas 2 ou 3 imersões de alguns segundos. Filmes obtidos com a etapa de secagem entre camadas foram fabricados manualmente e a secagem feita em fluxo de nitrogênio gasoso tangente à superfície. O crescimento dos filmes foi monitorado por espectroscopia de luz UV-Vis utilizando-se um espectrofotômetro U-2001, Hitachi. A varredura ocorreu na faixa de 190 a 1100nm tomando-se o ar como referência e subtraindo-se a parcela espectral referente aos substratos.

O PPV foi processado na sua forma precursora, solúvel em meio aquoso. A forma conjugada é obtida por tratamento térmico com liberação do grupo de saída e formação da ligação vinílica, de acordo com a Figura 3-2. Estudos referentes ao processo de conversão são discutidos na seção 3.3.1.3. Neste trabalho a reação de conversão dos filmes foi realizada à temperatura aproximada de 210°C em estufa, com vácuo de 0.1 a 0.01atm, ou com nitrogênio durante um período de cerca de 11 horas.



FIGURA 3-2 – Reação de conversão. PPV-precursor → PPV. As amostras são deixadas durante 11 horas sob vácuo e a temperatura de 210°C. Durante a reação, ocorre liberação do grupo de saída com formação da ligação vinílica e conseqüente estabelecimento da conjugação na cadeia polimérica.

3.3. Resultados.

Nesta seção é investigada a formação de filmes de polianilina, PPV e seus derivados. A Seção 3.3.1 trata a cinética de adsorção realizada nos diversos materiais apresentados. Inicialmente, é descrita a motivação surgida da investigação dos filmes de POMA, para então dar seqüência ao trabalho aplicado à família de polianilinas e de PPV. É apresentado ao final das seções de cinética das respectivas famílias, uma discussão detalhada dos principais resultados obtidos. Por fim, são apresentados e discutidos os resultados referentes aos processos de formação de múltiplas camadas nos sistemas com PPV na Seção 3.3.2.

3.3.1 Cinética de adsorção.

Em 1997, Raposo et al. publicaram seu primeiro trabalho sobre os estudos de cinética de adsorção em filmes SA de POMA em que apresentavam a possibilidade de crescimento de filmes até espessuras jamais alcançadas, e constatavam a ocorrência de interação na interface substrato/filme pelo deslocamento do pico de absorção à medida que o filme era crescido. Este trabalho, juntamente com os outros que o sucederam, foram apresentados no capítulo 2 e são a base dos estudos desenvolvidos neste tópico. A principal pergunta a ser respondida remonta ao trabalho de Raposo em que já se objetivava entender quais condições devem ser respeitadas para que a adsorção seja autolimitada ou não. Para tal, são abordados os

mecanismos utilizados na descrição dos processos de formação das camadas POMA, bem como de outros resultados da literatura.

3.3.1.1 Derivados das polianilinas.

Filmes de PAn – Polianilina não substituída.

Embora geralmente se fabriquem filmes automontados a partir de soluções aquosas, foi investigada a possibilidade de formação dos filmes quando é empregada uma combinação de solventes orgânicos. Para este estudo foi preparada uma solução a partir de 10mg de PAn, 2mL de DMA e 40mL de acetonitrila. A concentração molar foi calculada em $6.6 \times 10^{-4} \text{M}$. A lavagem foi realizada ao término de cada imersão.

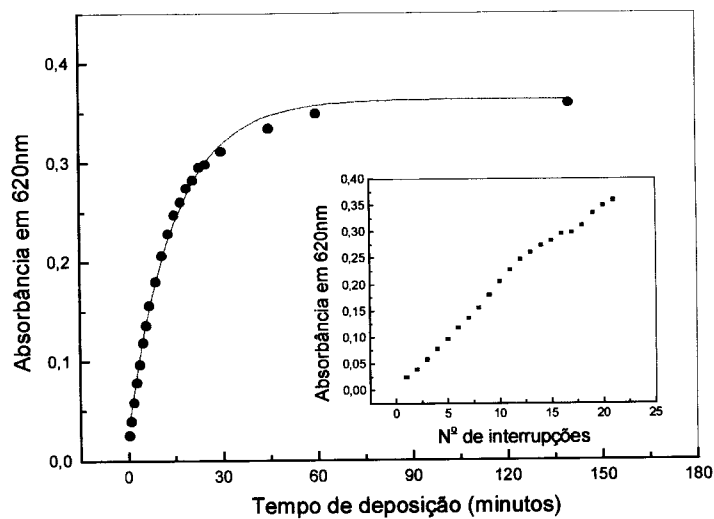


FIGURA 3-3 - Cinética de adsorção em filmes automontados de PAn produzidos a partir de solução $6.6 \times 10^{-4} \text{M}$. O gráfico interior mostra que a taxa de adsorção é constante para qualquer quantia de interrupções. Cada interrupção equivale a uma imersão da amostra na solução de PAn, seguida de lavagem e secagem.

O pico do espectro de absorção situado em 620nm foi utilizado para acompanhar o crescimento do filme. A solução empregada na fabricação é azulada, típica da PAn desdopada, e não apresenta dispersões macroscópicas de partículas.

Foi utilizado apenas um substrato para toda a cinética. A Figura 3-3 mostra que é possível produzir filmes espessos de PAn sobre vidro hidrofílico quando se utiliza de DMA para dissolvê-la e um outro solvente como a acetonitrila, para diluir a solução. A cinética exibe um comportamento que pode ser descrito por uma exponencial, de modo semelhante ao ocorrido nos filmes de POMA de Raposo et al. (1997), porém, com intensidades bem diferentes. Para o filme de PAn foi observado um rápido recobrimento azulado da superfície do substrato, ao contrário dos filmes de POMA que necessitam de várias camadas para a visualização do filme a olho nu. A cada ponto da curva acima está associada uma interrupção do processo de deposição e, portanto, os primeiros minutos de deposição apresentam um número muito maior delas em relação aos últimos. Na ocasião da realização desta medida, ainda não haviam sido observadas as possibilidades de crescimento não autolimitado devido às interrupções. No entanto, esta é a primeira evidência do crescimento não autolimitado desde que os resultados em POMA foram obtidos. Assim, a saturação observada é falsa e devida ao maior intervalo utilizado na imersão entre os últimos pontos, o que fornece a impressão de estabilização. Observa-se que a taxa de crescimento entre um ponto experimental e o seguinte é aproximadamente constante e, portanto o crescimento é linear com o N^o de interrupções, conforme o gráfico interno da Figura 3-3.

Com o intuito de se explorar o processo de adsorção quando se modificam parâmetros como a lavagem e o tempo de imersão, repetiu-se a experiência anterior. Foi preparada uma solução com 5mg de PAn, 2mL de DMA e 18mL de acetonitrila, portanto na concentração $7 \times 10^{-4} \text{M}$. O estudo de cinética foi realizado em 3 diferentes substratos como indicado na Figura 3-4. Acetonitrila foi utilizada como solução de lavagem para (a) e (b). Embora a etapa de lavagem elimine o excesso de material não

adsorvido e ajude a secar o filme mais rapidamente, geralmente em suas bordas surgem regiões de acúmulo de PAn devido à evaporação heterogênea do solvente. Substratos maiores podem reduzir este problema.

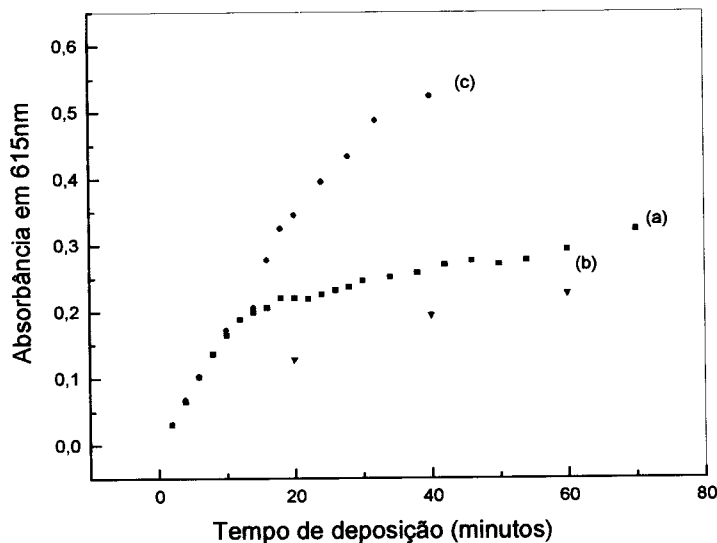


FIGURA 3-4 - Cinética de adsorção da PAn em DMA/acetonitrila, $7 \cdot 10^{-4} M$. (a) imersões a cada dois minutos seguidas de lavagem, (b) imersões a cada 20 minutos seguidas de lavagem, e (c) imersões a cada dois minutos seguidas de secagem direta, ou seja, sem lavagem.

Na curva (a), a cinética intermitente foi realizada com imersões de 2 minutos e lavagem do substrato com acetonitrila. Uma tendência à saturação da adsorção pode ser observada depois de 20 minutos. Entretanto, esta tendência está associada ao crescimento não autolimitado, pois a taxa de crescimento após 15 minutos é aproximadamente constante. Na curva (b), o filme foi produzido a partir de imersões de 20 minutos seguidos de lavagem e secagem. Foram registrados apenas 3 pontos (20, 40 e 60 minutos). Novamente, parece haver tendência à estabilização, que só pode ser confirmada, entretanto, pela aquisição de um maior número de pontos. A intensidade da absorção aos 60 minutos é cerca de 35% menor do que a do filme em (a), indicando que o crescimento será tão maior quanto maior for o número de imersões, e talvez a duração destas. A etapa de lavagem foi suprimida no estudo

apresentado na curva (c). Neste caso o filme foi depositado por imersões de 2 minutos esperando-se que o solvente evaporasse do filme antes de cada imersão. Foi verificado que até 25 minutos o processo é aproximadamente linear e que a absorvância é muito maior do que a encontrada para as outras duas amostras.

Porém, é visível a não uniformidade do filme, que deve ser decorrente do fato que parte do material fica apenas depositado sobre a superfície, sem sofrer uma adesão verdadeira. A camada seguinte pode tanto deslocar estas cadeias, como mantê-las e se depositar sobre elas, gerando várias regiões de aglomerados. O último ponto medido na curva (c) (40 minutos) é o resultado de uma pequena alteração de procedimento em que a intenção era verificar a importância da secagem. Foram feitas 3 imersões em solução por 2 minutos sem secagem entre elas, mas sim posterior à terceira imersão que era seguida de medição. O crescimento foi equivalente ao que vinha sendo observado quando a secagem era realizada a cada 2 minutos, o que mostra que a secagem é essencial para a continuação da adsorção. Finalmente, deve ser observado que a taxa de adsorção por interrupção é maior para a curva (b) quando se analisa o N^o de interrupções, pois em apenas 3 imersões foi possível adsorver o equivalente a 7 e 12 imersões nas curvas (a) e (c), respectivamente, o que mostra que o tempo de imersão também é importante. Como a taxa de adsorção inicial em função da quantidade de interrupções é muito próxima para as três curvas, não se pode afirmar sem um tratamento estatístico aprofundado se tal diferença é característica de diferentes processos de adsorção. Assim, observa-se a importância do tempo de imersão, do N^o de interrupções, da lavagem e da secagem na cinética de adsorção.

Para estudar o efeito da concentração no processo de adsorção, foi preparada uma solução de PAn $7 \times 10^{-5} \text{M}$ em DMA/acetonitrila(1/10). Inicialmente foi feito um teste utilizando uma solução de lavagem composta de acetonitrila e de DMA na

razão 1/10. Entretanto, este procedimento provavelmente dissolve o filme que havia sido depositado sobre o substrato. Optou-se então por realizar a lavagem apenas com acetonitrila. Foram preparados dois filmes cuja absorção a 610 nm em função do tempo de deposição está mostrada na Figura 3-5. O filme na curva (a) foi obtido pela repetição do procedimento de imersão para solução de PAN durante dois minutos, seguido de secagem por exposição ao ar e obtenção do espectro de absorção a cada 10 minutos, enquanto o filme (b) foi submetido a repetidas imersões de 20 minutos, seguidas de secagem e medidas a cada interrupção.

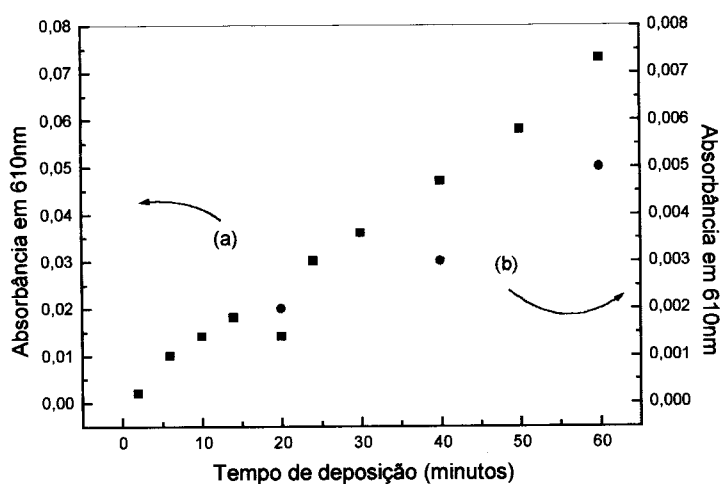


FIGURA 3-5 – Cinética de adsorção da PAN em DMA/acetonitrila, $7 \times 10^{-5}M$. (a) tempo de imersão de 2 minutos e (b) tempo de imersão de 20 minutos. Em ambas as condições, não foram executadas a lavagem, mas sim, a secagem das amostras.

A curva (a) apresenta uma taxa de crescimento aproximadamente constante cerca de 11 vezes menor que aquela obtida para a curva (c) da Figura 3-4 para 40 minutos. Ao invés de exponencial, o crescimento é basicamente linear. Isto pode ser indício de que a difusão nestes filmes não é tão importante quanto a secagem, o que produziria um perfil de crescimento típico de uma exponencial nos primeiros instantes. A curva (b) também apresenta um comportamento linear para os três pontos obtidos (20, 40, 60 min.), entretanto, neste caso, a taxa de crescimento é cerca

de 100 vezes menor que àquela da Figura 3-4 (c). É verificado novamente que quanto menor o número de imersões do filme, menor a quantidade de material adsorvido.

Também foi investigado o uso de polianilina e derivados solubilizados em água. A solução PAN foi preparada na concentração $2,7 \times 10^{-4} \text{M}$, mantendo-se a razão de DMA/água. Foi mantido o pH em 4.4, uma vez que sempre foi o valor obtido diretamente da mistura dos solventes com a PAN. A solução de lavagem aquosa foi ajustada para o mesmo pH. Foram empregados 2 minutos de tempo de imersão e os espectros obtidos a cada 20 minutos, ou o equivalente a 10 interrupções.

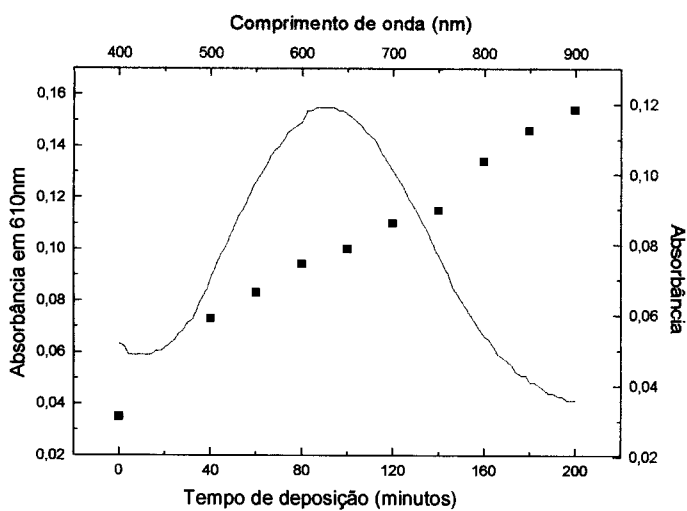


FIGURA 3-6 – Cinética de adsorção da PAN em DMA/água para dois minutos de tempo de imersão por interrupção, concentração $2,7 \times 10^{-4} \text{M}$ e pH 4.4 (Escala preta). O espectro do filme (Escala azul) mostra o pico monitorado.

Nesta condição pode ser constatado novamente o comportamento não autolimitado na Figura 3-6, com taxa de adsorção aproximadamente constante e pequena dispersão entre os pontos experimentais. O solvente parece não influenciar o perfil da cinética. A intensidade do sinal é próxima àquela observada para filmes de PAN em acetonitrila para concentração $7 \times 10^{-5} \text{M}$, de forma que a acetonitrila deve favorecer a formação de agregados, ou então a presença da água impede a formação

de pontes de hidrogênio entre as moléculas de PAN. Embora o filme ainda não seja uniforme, os sinais da não uniformidade diminuíram.

Filmes de sixtímero.

Foram produzidos dois filmes de sixtímero para a investigação da influência da etapa de secagem. Foi utilizada uma solução aquosa do oligômero na concentração $2,1 \cdot 10^{-4} \text{M}$ e pH 2.5. Toda vez que a imersão era interrompida a cada 20 minutos, os filmes eram secados com nitrogênio à alta pressão em fluxo quase tangente ou por exposição ao ar. A Figura 3-7 mostra a absorbância a 840nm em função do tempo de deposição para os dois procedimentos de secagem, indicando não haver qualquer influência do mesmo. Optou-se então pela utilização de nitrogênio, pois este diminui o tempo de espera nesta etapa. A pressão do nitrogênio parece não influenciar a adsorção. A cinética informa que a adsorção deve saturar após 6 imersões, entretanto é visível um efeito de flutuação nas medidas que sugere um lento crescimento não autolimitado.

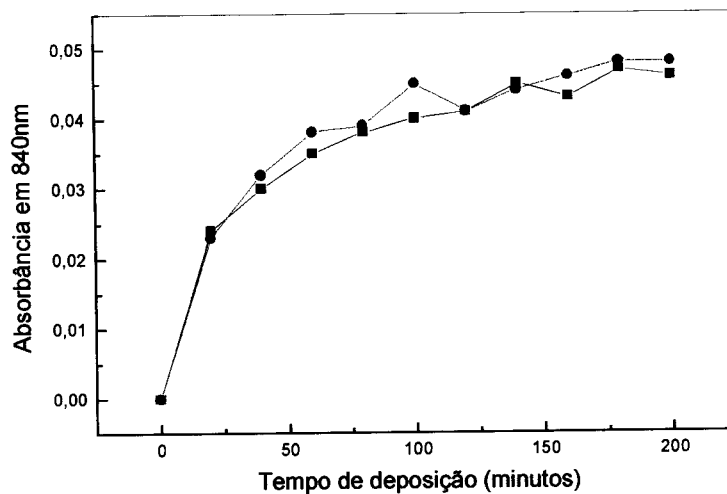


FIGURA 3-7 – Cinética de adsorção do sixtímero em função do processo de secagem para pH2.5 e $C=2,1 \cdot 10^{-4} \text{M}$. (a) amostra secada com nitrogênio e (b) amostra secada por exposição ao ar.

Outro estudo de cinética foi então realizado com o ajuste do pH das soluções entre 2.5 e 7, em que é constatada a influência deste no sinal da absorção. As amostras foram produzidas sobre substratos de vidro e secadas com fluxo de nitrogênio. Algumas soluções necessitaram de reagitação e reajuste do pH devido a sua instabilidade, pois era fácil ocorrer aglomeração quando se expunha a solução ao fluxo de ar. Foi depositada uma camada de PSS diretamente sobre o substrato, a partir de solução em pH 2.5 para melhorar a deposição, porém a adsorção não ocorre diretamente sobre o substrato. Os filmes foram depositados em intervalos de 20 minutos, seguidos de lavagem e secagem.

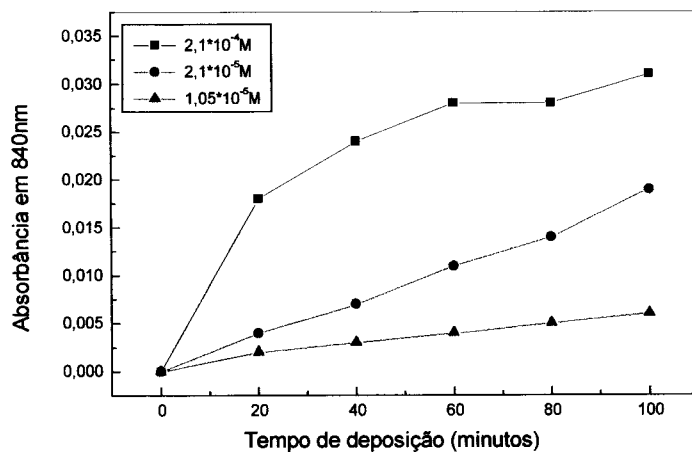


FIGURA 3-8 – Cinética de adsorção do sixtímero para pH 2.5 e tempo de imersão de 20 minutos.

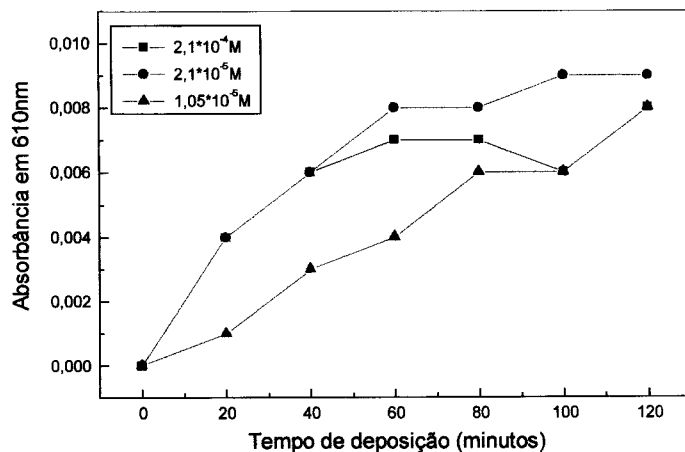


FIGURA 3-9 – Cinética de adsorção do sixtímero para pH 4 e tempo de imersão de 20 minutos.

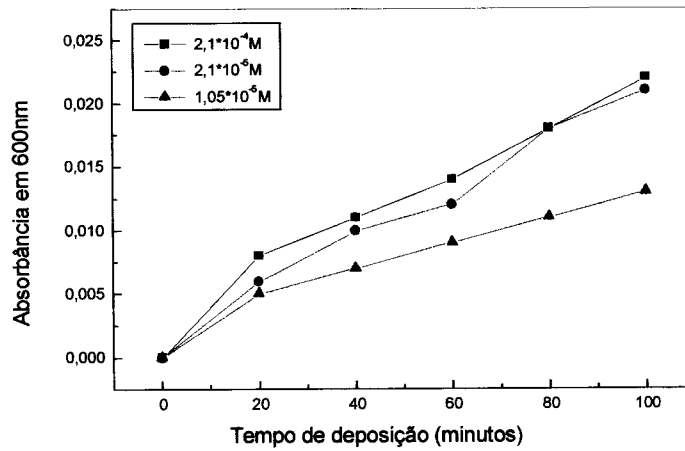


FIGURA 3-10 – Cinética de adsorção do sixtímero para pH 5 e tempo de imersão de 20 minutos.

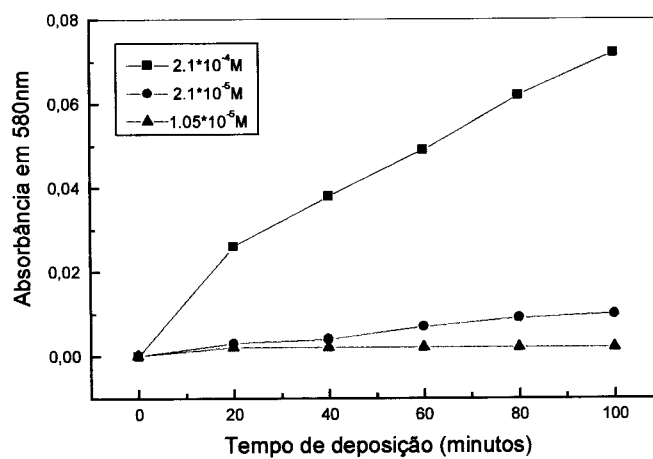


FIGURA 3-11 – Cinética de adsorção do sixtímero para pH 7 e tempo de imersão de 20 minutos.

As Figuras 3-(8, 9, 10 e 11) apresentam o perfil obtido para a cinética em três diferentes concentrações de sixtímero e pHs. Em geral, é observado um crescimento mais rápido nos primeiros 20 minutos. Em todas as figuras é visível a tendência ao crescimento linear para tempos superiores a 40 minutos em quase todas as amostras. Portanto, caso o processo seja autolimitado, deverá saturar após um tempo muito maior que o investigado. Isto seria semelhante ao observado nas duas curvas de cinética da Figura 3-7, em que o tempo de caracterização foi de 200 minutos e onde ocorreu um crescimento rápido até cerca de 120 minutos, seguido de uma aparente

saturação. Pode ser observado, ainda, que o aumento na intensidade do espectro de absorção é proporcional à concentração e dependente do pH, para o qual passa por um mínimo para o pH 4. É essencial um controle maior das condições de deposição, tais como o pH, a força iônica e a determinação precisa das concentrações para que se possam então, reduzir as dispersões e flutuações observadas.

3.3.1.2 Derivados do PPV.

Filmes de PPV-precursor.

Inicialmente é investigada a cinética para o PPV-precursor. Juntamente é apresentado um resultado que foi obtido para constatar se o PMAA também poderia crescer indeterminadamente. Nestes casos, o substrato empregado foi sempre o quartzo. A Figura 3-12 mostra a absorbância a 200nm em função do tempo de imersão para filmes de PMAA e para o PPV-precursor, $10^{-4}M$, pH4.5. Foram empregados dois minutos de tempo de imersão, seguidos de lavagem com a solução aquosa.

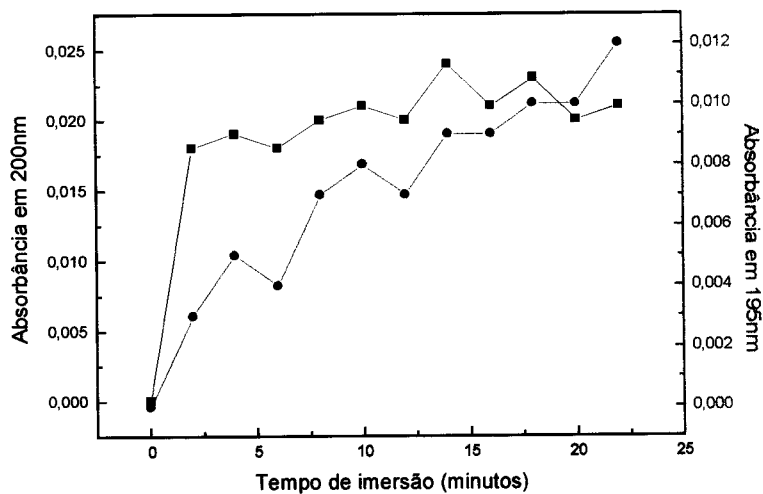


FIGURA 3-12 – Cinética de adsorção para PMAA (curva preta) e PPV (curva vermelha) sobre quartzo. Para concentração $10^{-4}M$ e pH 4.5

Os resultados indicam que a saturação ocorre antes dos 5 minutos para a deposição do PMAA. Este material não apresenta nenhum pico de absorção na região espectral investigada, porém uma cauda da banda de absorção é observada em baixos comprimentos de onda (cerca de 200nm), de onde se obteve os valores de absorção. Este procedimento pode ter prejudicado a caracterização da cinética. Para o PPV, a taxa de adsorção foi maior nos primeiros minutos e aproximadamente constante nos instantes seguintes, e não houve saturação na condição investigada.

A Figura 3-13 mostra a cinética de adsorção para filmes com tempo de imersão de dois minutos. A adsorção não satura nos primeiros minutos e cresce rapidamente na escala de horas caracterizando um processo que não parece ser autolimitado. O espectro não sofreu qualquer deslocamento durante as consecutivas medidas. Foi observada a formação de uma região não uniforme na parte central do filme à medida que era produzido. Testes posteriores confirmaram que este efeito não é devido à incidência de luz da lâmpada do espectrofotômetro porque não ocorreu variação do espectro do filme quando este era repetidas vezes submetido à mesma medida. Note-se que a não uniformidade também havia sido observada para filmes de PAN. Nesse caso, ela ocorria na lavagem e secagem do filme entre as imersões, o que pode ser também o caso para estes filmes de PPV-precursor em que o mesmo efeito não pode ser observado dada a sua transparência a luz ultravioleta e visível.

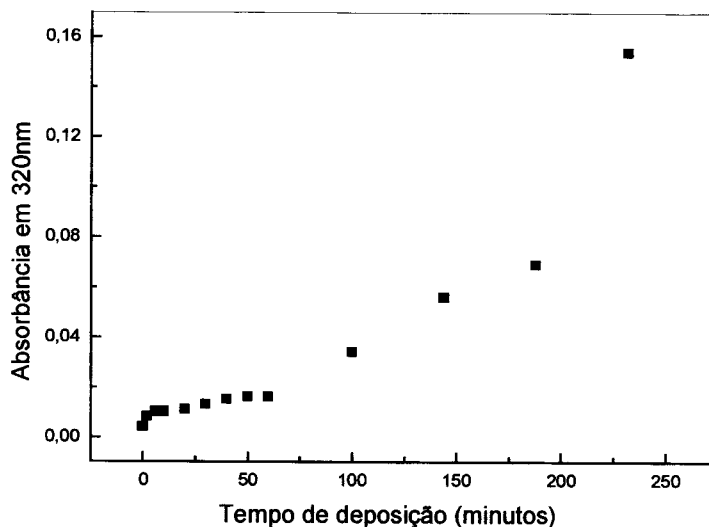


FIGURA 3-13 – Estudo de cinética a partir de PPV-precursor em pH neutro e concentração 0.001M. Tempo de imersão de dois minutos, lavagem a cada interrupção e secagem somente para medir.

O experimento anterior foi repetido para a investigação do crescimento abrupto nos últimos instantes, porém com a utilização de duas amostras preparadas igualmente. Sempre tomando o pico situado em 320nm foi utilizada uma amostra para medir o espectro nos primeiros 200 minutos (100 interrupções) de deposição e daí até 320 minutos (160 interrupções) foi utilizada a outra conforme pode ser visto na Figura 3-14. A adsorção ocorre com taxa aproximadamente constante, embora novamente a amostra não seja homogênea. O processo é notavelmente controlável.

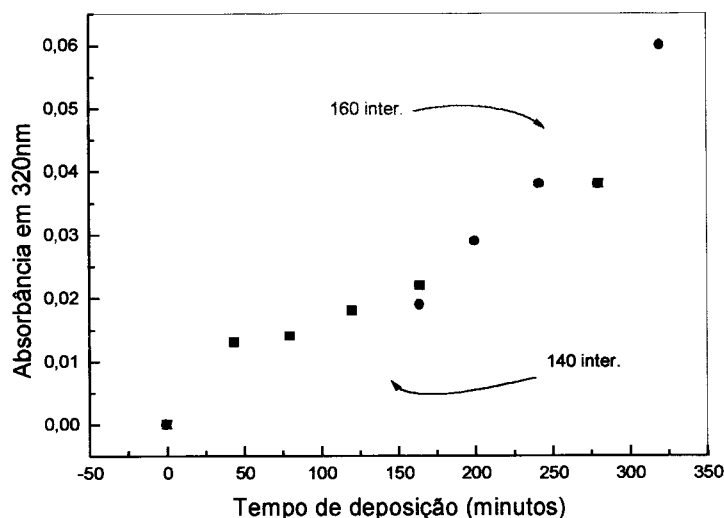


FIGURA 3-14 – Estudo de cinética de PPV em pH neutro e 0.001M com duas amostras consecutivas. A primeira amostra (quadrados pretos) foi empregada até 150 minutos, enquanto a segunda (círculos vermelhos) só foi medida a partir deste tempo. Tempo de imersão de 2 minutos, lavagem a cada interrupção e secagem somente para medir.

Um outro estudo foi realizado com uma solução de PPV recém preparada e filtrada em filtro com $0.45\mu\text{m}$ de porosidade da Millipore, pois se acreditou que o perfil de crescimento pudesse estar relacionado ao fato das soluções terem sido preparadas uma ou duas semanas antes do uso. O pH foi ajustado em 7 e o mesmo procedimento para fabricação dos filmes foi utilizado. Não foi observado nenhum sinal de absorção até cerca de 160 minutos de deposição nestas condições. Para verificar um possível efeito da preparação dos substratos, estes foram submetidos novamente à solução mais velha, a qual havia sido preparada algumas semanas antes. Esta solução havia sido filtrada em $0.45\mu\text{m}$. A adsorção ocorreu, porém, com taxa inferior àquela obtida para o filme produzido a partir da mesma solução sem filtragem, o que indica que a não adsorção observada está relacionada à qualidade da solução.

A Tabela 3-2 exhibe de maneira resumida os resultados obtidos com a cinética para diferentes condições de preparo. A concentração, o pH e a qualidade da água

utilizada não parecem influenciar significativamente o mecanismo de adsorção do PPV. Apenas os testes produzidos a partir da solução III implicaram na não adsorção. Os detalhes envolvendo o mecanismo de adsorção ainda não são totalmente compreendidos. O filme da Figura 3-13, por exemplo, apresenta maior absorção embora tenha levado menos tempo para ser preparado, o que pode ser devido à lavagem inadequada da amostra.

Assim, parece que o tempo que a solução ficou guardada, a filtração, a lavagem e a secagem das amostras influenciam fortemente a adsorção. A lenta conversão, que é também observada pela evaporação do enxofre da solução, é provavelmente o fator decisivo para a adsorção não autolimitada do PPV. O fato de a adsorção ser autolimitada quando a solução é recém-preparada e filtrada se deve, portanto, à sua conversão residual e à baixa aglomeração.

TABELA 3-2 – Resumo das informações de cinética.

Solução de PPV	Concent. Molar	pH	Solução de Lavagem	Filtração em 0.45µm	Adsorção
I*	10 ⁻⁴	4.5	Milli-ro + HCl	Não	Não autolimitante
II	10 ⁻³	7	Á. Destilada	Não	Não autolimitante
III*	10 ⁻³	7	Á. Milli-ro	Sim	Autolimitante
IV	10 ⁻³	7	Á. Milli-ro	Sim	Não autolimitante

(*) Soluções utilizadas logo após o preparo.

Foram novamente estudados os dois possíveis processos de adsorção do PPV-precursor; a adsorção autolimitada, no caso da cinética verdadeira, e a não autolimitada, que ocorre nos casos de cinética intermitente. As soluções foram preparadas tomando-se o cuidado de parametrizar a concentração, 0.01M, em função do sinal de absorção, ou seja, ambas possuíam o mesmo espectro e, portanto, a mesma concentração. Uma das soluções foi mantida em pH 7 e a outra foi ajustada para 4.5. As soluções de PPV foram deixadas em agitação mecânica durante a noite

(cerca de 12 horas). Foram empregados dois minutos de tempo de imersão na cinética intermitente. Outra vez, porém, houve formação de pequenos agregados na superfície do substrato.

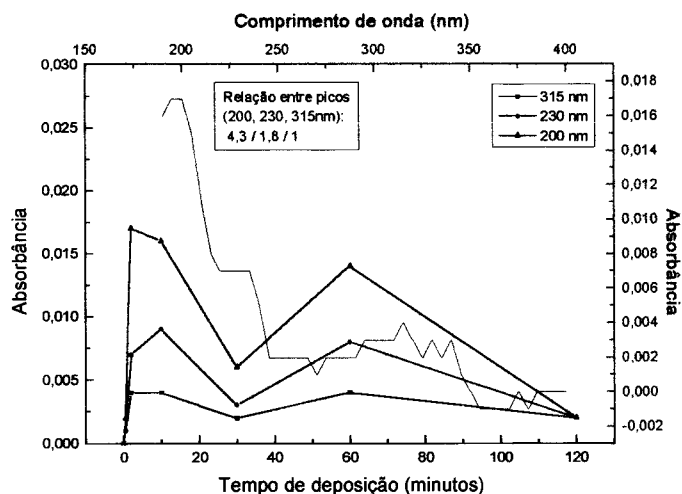


FIGURA 3-15 – Cinética verdadeira para o PPV-precursor em pH 4.5 (escala preta e curvas preta, vermelha e verde). O espectro do filme após dois minutos (escala e linha azuis) ainda apresenta muito ruído.

A partir deste estudo passou-se a analisar a relação entre a intensidade relativa dos picos do espectro. Assim, a relação mostra quantas vezes o pico de 200 e 230nm é maior que aquele de 320nm, o que informa que podem ser adsorvidas cadeias poliméricas distintas, ou seja, com conformações diferentes, ou com graus distintos de conjugação anterior a conversão. Esta relação deve ser considerada em comparação a outras amostras e às medidas de luminescência.

A primeira cinética verdadeira foi realizada com o uso de um substrato de quartzo para cada tempo de imersão, ou seja, o primeiro ficou durante 30 segundos direto na solução, o segundo ficou 2 minutos, o terceiro 10, e assim por diante para 30, 60 e 120 minutos. Assim, os substratos foram mantidos na solução pelo período determinado e em seguida lavados e secados para a medição.

Na Figura 3-15, com o monitoramento dos três picos de absorção característicos do PPV-precursor (200, 230 e 315nm), é constatado que a intensidade de absorção se mantém dentro dos patamares estabelecidos nos primeiros minutos. É observado para todas amostras (ou tempos) que a intensidade dos respectivos picos acompanhou basicamente a mesma proporção entre as amostras. Exceto para aquela de 120 minutos em que o pico de 200nm apresenta um valor incoerente devido à má calibração sobre esta amostra. As flutuações também são atribuídas à má calibração e a diferença entre as amostras. Além disso, não foi realizada a média para cada ponto, dada a indisponibilidade de quartzo em quantia suficiente para tal. Todavia, é constatado o comportamento autolimitante da adsorção quando o tempo de deposição é superior a 10 minutos, pois conforme se observa para o pico de 315nm, a intensidade de absorção se manteve em torno de 0.004.

O espectro do filme de dois minutos mostra que o pico de 315nm cresce com taxa muito menor que os picos de 200 e 230nm, muito embora o espectro da solução de PPV-precursor apresente picos com intensidades muito próximas nestes mesmos comprimentos de onda. A relação entre picos observada no quadro dentro da Figura 3-15 mostra quantas vezes os picos situados em 200 e 230nm são maiores que aquele de 315nm.

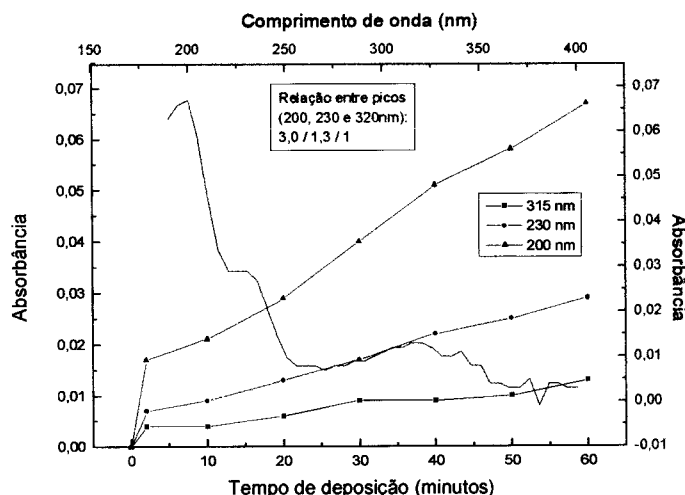


FIGURA 3-16 – Cinética intermitente para o PPV-precursor em pH 4.5 (escala preta e linhas preta, vermelha e verde) e o espectro do filme após sessenta minutos (escala e linha azuis).

Também foi realizado o estudo de cinética intermitente com tempo de imersão de dois minutos, para solução em pH ácido, igual a 4.5. O resultado da cinética é apresentado na Figura 3-16 para os 3 picos do PPV-precursor. O pico em 200nm é sempre o mais intenso, e por isso, o que melhor se observa o comportamento não limitante. Os outros dois picos também continuam crescendo, embora com taxas menores. A intenção deste experimento foi verificar o comportamento não autolimitado em soluções estáveis, não se preocupando em obter o tempo ótimo para a imersão na adsorção intermitente.

As mesmas duas cinéticas foram realizadas para a solução em pH neutro. As Figuras 3-17 e 3-18 apresentam os resultados destas medidas. O pH da solução recém preparada, cerca de 10 horas antes do experimento, estava em 7.3. Ao término do experimento seu valor se encontrava em 6.4.

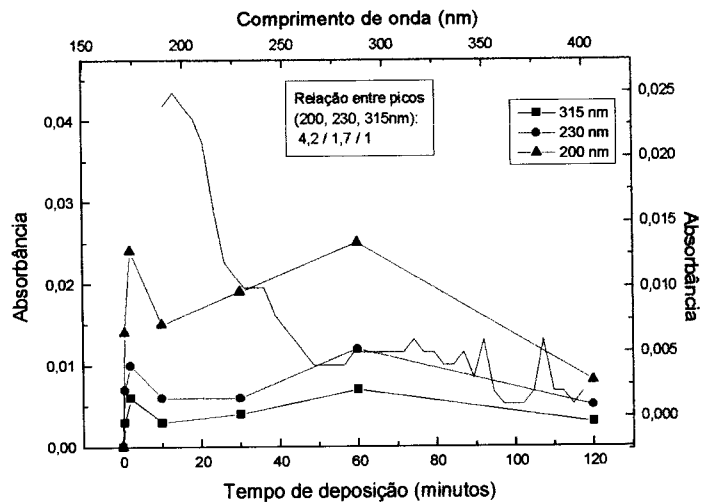


FIGURA 3-17 – Cinética verdadeira para o PPV-precursor em pH neutro (escala preta e linhas preta, vermelha e verde). O espectro do filme após dois minutos (escala e linha azuis) ainda apresenta muito ruído.

De modo semelhante ao ocorrido para o pH 4.5, é observado o crescimento autolimitado do filme com o máximo da adsorção alcançando 0.025 para o pico de 200nm e 0.007 para o de 315nm, após dois minutos, para a cinética verdadeira mostrada na Figura 3-17. Novamente são encontradas variações na intensidade de absorção entre diferentes amostras, sendo que para 2 horas, novamente ocorreu uma queda abrupta na adsorção.

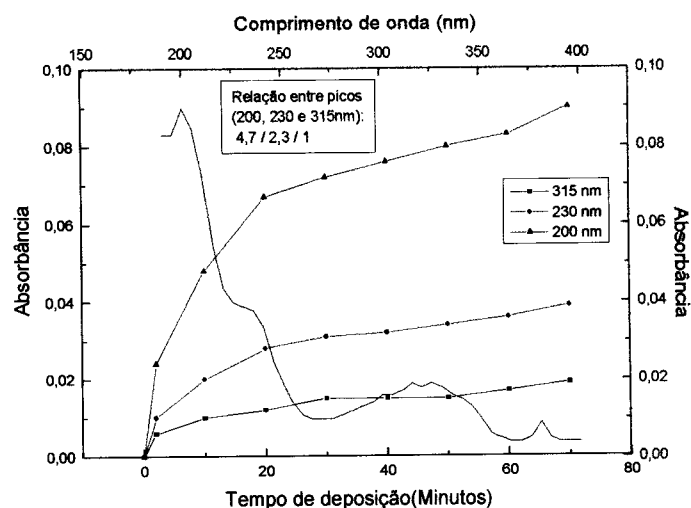


FIGURA 3-18 – Cinética intermitente para o PPV-precursor em pH neutro (escala preta e linhas preta, vermelha e verde). Espectro do filme após setenta minutos (escala azul e linha azul tracejada).

Para a cinética intermitente é verificado o comportamento não limitante dentro do intervalo estudado. Observe-se que a intensidade para os picos de 200 e 315nm chegam a 0,08 e 0,02 que é cerca de 3 vezes o adsorvido na cinética verdadeira. O monitoramento do pico de 200nm permitiu verificar que a taxa de adsorção é constante, embora baixa, o que não era tão facilmente observado para o pico de 315nm onde se supunha a ocorrência de patamares. Ou seja, a taxa de crescimento é essencialmente constante para os 3 picos após 20 minutos de adsorção e mais bem monitorada em 200nm. Como o tempo de imersão foi estabelecido ao acaso, é provável que exista um outro valor que otimize o processo. Observa-se que a intensidade de absorção final para a cinética intermitente é cerca de 15% maior para o pH neutro, do que para pH 4,5. Finalmente, pôde ser verificado que todos os espectros apresentam a mesma proporção entre a intensidade dos picos, com exceção para a cinética intermitente em pH 4,5 em que a proporção foi menor.

Deve ser notado que as soluções empregadas nos quatro experimentos de cinética recém apresentados foram preparadas com PPV sintetizado há mais de um ano antes destes testes, o que pode ser um indicativo de que a adsorção não autolimitada ocorra devido à modificação das propriedades do PPV em função do tempo de armazenagem. Durante este período, o polímero fica sujeito à oxidação e ao processo de conversão.

Foram preparados filmes de PPV-precursor recém sintetizado para tempo de imersão de 30 segundos. A solução de PPV foi filtrada antes do início das medidas em filtros de 0,45 μ m, o pH não foi ajustado e o espectro foi utilizado para calibração da concentração molar da solução. Ocorreu uma queda de 90% da absorbância inicial após a filtragem da solução. Devido à forte redução no sinal de absorção, o tempo de imersão foi baixado para os 30 segundos citados acima.

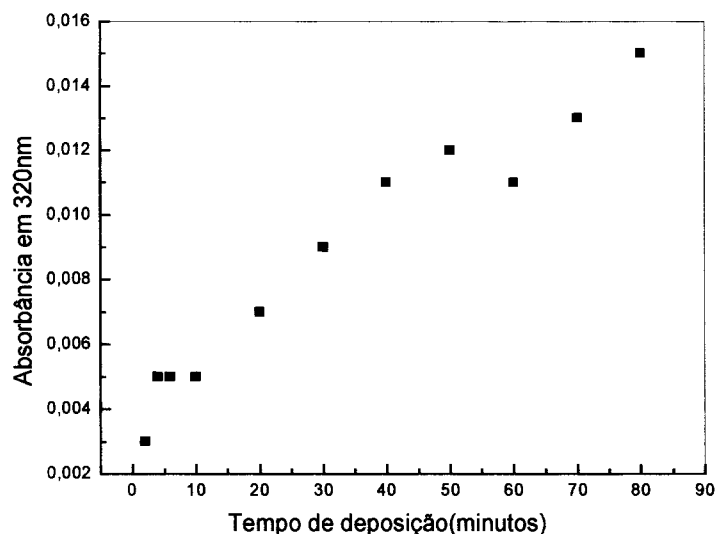


FIGURA 3-19 – Cinética intermitente para PPV com tempo de imersão de 30 segundos. Solução filtrada e neutra.

As medidas de absorção foram feitas a cada 10 minutos em geral. A Figura 3-19 mostra a cinética deste filme que parece responder de forma não autolimitante dentro do intervalo estudado (até 80 minutos), embora a intensidade ainda seja muito fraca. Deve ser notado, que após as últimas medidas, foram observados pequenos pontos uniformemente distribuídos sobre a superfície que podem ser oriundos da adsorção não homogênea de material. O que pode contribuir para este aparecimento é a ausência de secagem dos filmes, com exceção da ocasião da medida em que tal procedimento é necessário. Durante a lavagem, entre uma imersão e outra, a superfície retém líquidos e resíduos de maneira não uniforme de forma semelhante àquela descrita para a PAn.

O estudo da cinética intermitente foi continuado através de uma série de experiências em que se variou o tempo de imersão (5, 15, 30 e 120 segundos) e o pH (4 a 8) das soluções recém preparadas com o PPV-precursor recém sintetizado.

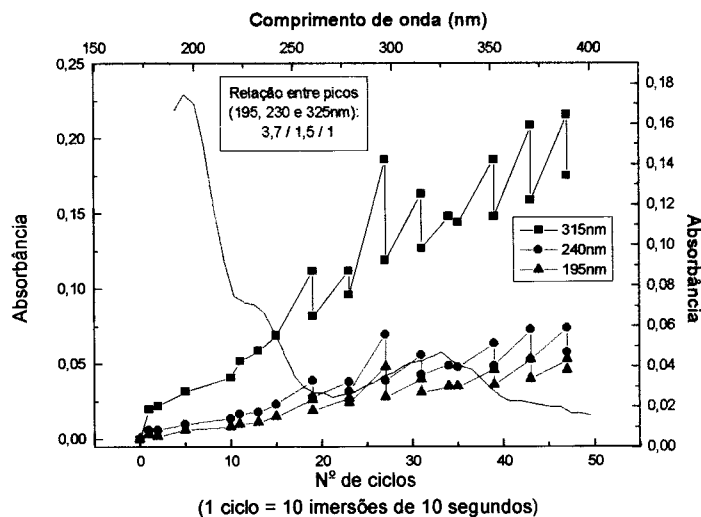


FIGURA 3-20 – Cinética em PPV-precursor. Depois do 10^o ciclo, as lavagens foram realizadas a cada 4 ciclos. Pode ser constatada, a forte influência da lavagem. Na escala azul é observado o espectro do filme.

Após os vários testes constatarem a estabilização do crescimento dos filmes, foi então realizada uma outra cinética com o PPV-precursor em que a lavagem da amostra era realizada a cada interrupção. Depois do décimo ciclo (1 ciclo = 10 interrupções de 10 segundos cada), conforme a Figura 3-20, as lavagens passaram a ser realizadas a cada 4 ciclos, permitindo assim aumentar a taxa de adsorção dos filmes. As medidas foram feitas antes e depois da lavagem para que se pudesse observar qualquer possível desorção do PPV devido à lavagem, responsável pelo perfil de crescimento progressivo e alternado. Quando é empregado o jato de água no processo de lavagem, as regiões não uniformes desaparecem devido à desorção do PPV que, provavelmente, não estava ligado ao substrato. Neste caso se observa que o pico em 315nm é mais intenso.

Filmes de PPV-precursor substituído com cloro.

O estudo da cinética de adsorção foi também realizado com o PPV-precursor substituído com cloro, o PCIPV-precursor, o qual também se caracteriza por ser

solúvel em água, mas tendo o espectro de emissão deslocado para o vermelho. Tal material havia sido sintetizado 10 meses antes do início dos experimentos. Assim como ocorre com o PPV, é possível que este derivado também esteja sujeito à degradação, com agravante que o cloro deve aumentar a reatividade da molécula tornando a solução ainda mais instável. A instabilidade deste derivado foi destacada como sendo significativa pelo Prof. Dr. Ivo Hümmelgen.

Para tempo de imersão de 15 segundos e pH 3, o crescimento intermitente pôde ser monitorado através da banda em 205nm conforme a Figura 3-21. A banda de absorção da solução que se situa em 320nm quase não aparece nos filmes.

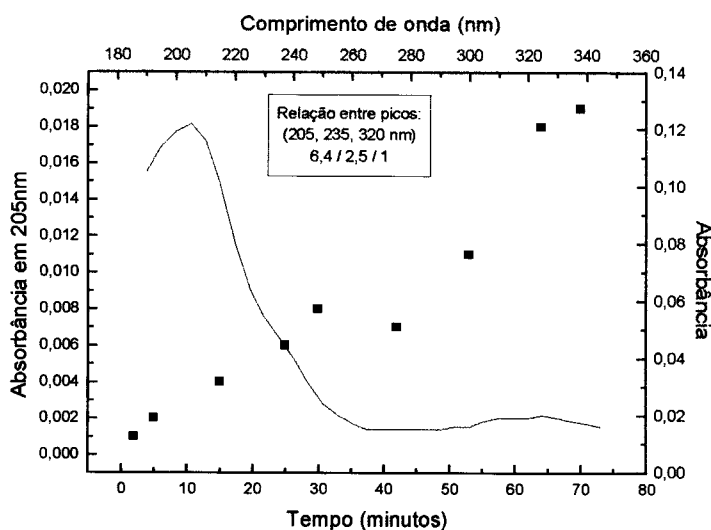


FIGURA 3-21 – Cinética de adsorção intermitente para PCIPV com tempo de imersão de 15 segundos (escala e pontos pretos). Espectro do filme (escala e linha azuis).

Na Figura 3-21 está apresentado o espectro e a cinética de crescimento do filme de PCIPV. Embora o perfil da curva seja aproximadamente linear, ele apresenta uma pequena dispersão que deve estar relacionada à lavagem da amostra. Através dos espectros de solução mostrada na Figura 3-1 e do filme (Figura 3-21) pode ser notada a fraca presença do pico de 320nm para o último, de modo similar ao ocorrido em alguns casos para o PPV-precursor. Estes picos, que em solução chegam

a apresentar intensidades muito próximas, no filme via cinética intermitente apresentam intensidades que variam em até 6,4 vezes de um para outro. Nos filmes de PPV-precursor, a diferença entre os picos é de até 4,7 vezes. Também para o PCIPV ocorreu a formação de pequenos pontos espalhados pela superfície.

3.3.1.3 Análise dos resultados de cinética de adsorção.

Uma série de experimentos de cinética de adsorção foi apresentada na Seção 3.3.1 visando estabelecer uma visão mais ampla do processo de fabricação de filmes automontados. Grande parte dos resultados destaca o emprego da cinética intermitente, enquanto que uma outra fração discute a cinética verdadeira, tornando possível a elucidação das diferenças entre os dois processos. Em tais investigações foram tratadas as influências dos seguintes parâmetros: o polímero (derivados da PAn e do PPV, e o PMAA), o modo de preparo, a concentração molar e o pH das soluções, o solvente (água/acetoneitrila/clorofórmio), o substrato, os procedimentos de lavagem e secagem a cada interrupção e a cada ciclo, o tempo de imersão, o N^o de interrupções e o período de investigação.

Análise dos resultados obtidos para as polianilinas.

A PAn, o sixtímero e a POMA apresentam estruturas químicas muito semelhantes, conforme se observou na Figura 3-1. Nas unidades repetitivas que compõem os diferentes polímeros (a PAn e o sixtímero possuem a mesma unidade repetitiva), podem ser observadas a alternância entre anéis aromáticos e grupos amina na cadeia principal. O sixtímero se caracteriza pela massa molar bem definida, pois toda a sua cadeia é formada por exatamente 16 unidades repetitivas, fato este que não acontece com os outros derivados de PAn que possuem cadeias com

centenas de unidades. A POMA possui um grupo metoxi e etoxi, respectivamente, na posição orto do anel aromático que a torna solúvel em meio aquoso, ao contrário da PAN e do sixtímero que necessitam que algum solvente orgânico, como o DMA, seja empregado para dissolvê-los. No entanto, deve-se observar que para auxiliar a dissolução de POMA é necessário utilizar acetonitrila numa razão aproximada de 1/20 em volume de água, o que é cerca de cinco vezes menos do que se utiliza de DMA para dissolver a PAN.

Todos estes materiais possuem espectro de absorção dependente de sua dopagem, sendo que a banda excitônica situa-se em torno de 650nm quando o polímero está desdopado e pode se deslocar para além de 800nm quando dopado. Outras transições eletrônicas podem ser observadas abaixo de 450nm e são de menor interesse para este trabalho. Os resultados de cinética de adsorção descritos na seção 3.3.1.1 foram obtidos a partir do monitoramento do crescimento do sinal de absorção da banda excitônica, que mostra que é possível empregar a PAN e o sixtímero na produção de filmes automontados quando se utiliza o procedimento de adsorção intermitente. Isso já era esperado, visto que estes materiais possuem a mesma estrutura molecular básica e devem estar sujeitos a mecanismos de adsorção similares aos da POMA [Pontes et al. (1998a), Raposo et al. (1997), Raposo; Oliveira Jr (1998b)] salvo quaisquer variações conformacionais das cadeias poliméricas em virtude das condições de preparo das soluções.

Foi constatada a possibilidade de fabricação de filmes automontados de PAN a partir do procedimento de adsorção intermitente, para soluções com acetonitrila/água em pH neutro, sem que maiores variações fossem observadas, salvo a intensidade de absorção. Esta é dez vezes menor quando se emprega a solução polimérica aquosa, pois conforme se constata nas Figuras 3-5 e 3-6, as

intensidades são as mesmas para o mesmo tempo de deposição, mas a concentração da solução polimérica aquosa é uma ordem de grandeza superior. Porém, deve ser observado que a intensidade está relacionada ao pH, tal que para valores neutros e fortemente ácidos, ela é maior conforme constatado com o sixtímero, uma vez que o pH altera o grau de dopagem, e conseqüentemente a conformação da cadeia. Com isso, a diferença na intensidade de absorção para os dois tipos de solução pode ser atribuída ao pH, e em parte, à influência do solvente na interação da PAn com a superfície.

Através da investigação da cinética de adsorção do sixtímero para diversos pHs foi constatado que é possível produzir filmes automontados pelo procedimento de adsorção intermitente, quando se mantém o pH entre 2.5 e 7. É provável que a menor intensidade de adsorção observada para o pH 4 esteja associada à competição entre duas das interações presentes na cadeia polimérica: a eletrostática, cuja ocorrência se dá em pHs próximos de 2, e por ponte de hidrogênio, que embora ocorra para todos os valores de pH é mais pronunciada quando a solução é neutra e o sixtímero se torna desdopado. Este efeito é equivalente ao observado por Raposo; Oliveira Jr. (1998b) para a POMA.

À medida que o sixtímero é dopado pela adição de ácido, e em conseqüência o pH é baixado para valores próximos de dois, os prótons vão se prendendo à cadeia produzindo um rearranjo conformacional mais estendido em função da repulsão eletrostática. A interação eletrostática entre os prótons da cadeia com a superfície promove a adsorção do polímero. O oposto acontece quando se adiciona a base à solução e, portanto se aumenta o pH para 7. As cargas são neutralizadas e o sixtímero se aglomera diminuindo a área superficial, a energia conformacional e a solubilidade da solução que força a separação de fases. Nesse caso, a interação com a superfície

passa a ser governada por outros processos, que ainda não são bem compreendidos, mas que provavelmente são sustentados por pontes de hidrogênio conforme os trabalhos de Raposo; Oliveira Jr (1998a) e de Stockton; Rubner (1997).

A concentração molar das soluções de PAn e sixtímero, tanto em acetonitrila quanto em água, foi variada dentro de uma faixa relativamente estreita de valores, ou seja, 10^{-4} e 10^{-5} M. Em todos os filmes produzidos com estas soluções, foi constatada a dependência crescente da intensidade de absorção com a concentração molar. No entanto, não é possível determinar a partir dos resultados apresentados qual o perfil da isoterma de adsorção, conforme o fez Raposo et al. (1998), pois é necessário um tratamento estatístico com várias amostras nas mesmas condições, além de um controle da concentração através do sinal de absorção da solução. Deve-se observar que para a confecção da isoterma, os pontos experimentais geralmente são obtidos para uma situação de equilíbrio de adsorção. Neste caso, porém, é necessário fixar os parâmetros de produção do filme, como por exemplo, o tempo de imersão, e obter os pontos experimentais que se refiram ao mesmo tempo de imersão e N^o de interrupções em todas as amostras. Inclusive, pode ser interessante investigar a evolução dos parâmetros termodinâmicos em filmes não autolimitados de polianilinas, através da caracterização das isotermas de adsorção em função do N^o de interrupções, desde que não ocorram mecanismos distintos de adsorção atuando nos filmes produzidos em concentrações muito diferentes. Também interessante seria a realização do mesmo estudo em função do tempo de imersão.

A concentração molar também influencia o perfil da curva de cinética de adsorção, fato que pode estar relacionado aos diferentes processos de adsorção observados por Raposo et al. (1998) conforme a faixa de valores que se trabalhe. Para os filmes de PAn em concentração aproximada de 10^{-4} M, o perfil é

aproximadamente linear ao se empregar 20 minutos de tempo de imersão e tende à saturação (ou seja, cresce muito mais lentamente) após 15 minutos de deposição quando se utiliza 2 minutos de tempo de imersão. Para a concentração mais diluída, $10^{-5}M$, o perfil deixa de ser dependente do tempo de imersão e se mantém essencialmente linear. É possível que diferentes tipos de adsorção estejam relacionados às fases de crescimento linear e de saturação, e que o perfil de crescimento dependa do número de interrupções e da concentração.

Para o sixtímero pode ser constatado um fenômeno similar, o qual parece ser dependente também do pH das soluções. Para pH 2.5 é visível a mudança no perfil da cinética de adsorção à medida que a concentração aumenta. Nos outros pHs, porém, a curva de cinética de adsorção tende a se manter linear, embora seja observado em alguns casos uma pequena mudança na inflexão da curva próximo aos 20 minutos de tempo de deposição, instante em que deve ocorrer alguma mudança nos mecanismos de adsorção. Alguma influência da qualidade das soluções deve ser considerada neste caso, visto que em pH 7 a solução não se manteve estável por muito tempo, pois houve formação de agregados que só eram eliminados através de agitação, fato que influenciou diretamente as medidas realizadas em concentrações inferiores, pois a PAN é altamente insolúvel em ambiente predominantemente aquoso.

Dessa forma, o preparo das soluções é um fator essencial à obtenção de filmes de boa qualidade. Vários testes, que não foram relatados neste trabalho, foram realizados na tentativa de obter uma condição de preparo em que a solução se mantivesse estável. Em algumas situações, as soluções chegavam a precipitar rapidamente pela exposição ao ar, enquanto que em outras era observada a formação de agregados moleculares, através da separação da solução numa fase polimérica e

noutra aquosa. Também ocorriam mudanças na coloração e no pH das soluções de um dia para o outro, o que reforçava o seu caráter instável. A condição de preparo relatada na Seção 3.2 é a mais próxima do ideal obtida para soluções de PAn. É possível, entretanto, otimizar as condições de deposição realizando-se um estudo sistemático da adsorção em função da razão entre o DMA e a água ou a acetonitrila. Deve-se, porém considerar que o DMA não é o material mais adequado à solubilização da PAn, já que suas propriedades são fortemente dependentes da temperatura na escala investigada.

A lavagem das amostras é um outro parâmetro que foi testado durante os experimentos de cinética de adsorção. Para filmes não autolimitados, a lavagem auxilia na eliminação das moléculas fracamente adsorvidas sobre a superfície, mas não garante a obtenção de filmes uniformes, qualidade que só é obtida para filmes de bicamadas e que está em acordo com a literatura [Raposo; Oliveira Jr. (1998a) e Stockton; Rubner (1997)], visto que filmes de PAn crescidos através de pontes de hidrogênio tendem a ser mais rugosos e a apresentarem um maior número de cadeias enoveladas fora do plano da camada.

Filmes produzidos sem a realização da etapa de lavagem também podem ser crescidos quase linearmente, apesar de não possibilitarem a obtenção de superfícies uniformes. Todavia, é interessante observar que o crescimento deste filme, embora seja inadequado, indica que o mecanismo de adsorção não é governado meramente através de interação por ponte de hidrogênio ou eletrostática, e que está fortemente vinculado ao solvente e à solubilidade da PAn, uma vez que soluções preparadas apenas com DMA não produzem qualquer adsorção.

Das observações acima, constata-se que os vários parâmetros físico-químicos influenciam diretamente o processo de adsorção, e que este não deve ser pensado

apenas como sendo conduzido por forças de Coulomb ou pontes de hidrogênio. Trata-se, provavelmente, de uma dispersão de colóides de PAn, que devido às suas dimensões interagem facilmente entre si, tendendo a formar agregados continuamente.

Finalmente, deve-se considerar a influência do tempo de imersão no preparo das amostras. Foi constatada a dependência da adsorção tanto com o tempo de imersão, quanto com o número de interrupções, indicando que, em ambos casos, é provável que se encontrem as propriedades coloidais como base dos processos de adsorção.

Análise dos resultados obtidos para os derivados do PPV.

Assim como ocorre com a família das polianilinas, os precursores do PPV e do PCIPV, e o MH-PPV também se caracterizam por possuírem estruturas eletrônicas semelhantes, conforme se observou na Figura 3-1, sendo que destes três materiais, apenas o MH-PPV apresenta conjugação. Os precursores, conforme já citado anteriormente, precisam sofrer a reação de conversão [Ferreira et al. (1994)] para se tornarem conjugados. Na forma conjugada, a estrutura da unidade repetitiva dos três polímeros possui um anel aromático seguido de uma ligação vinílica. A diferença entre eles se faz pelos grupos substituintes ligados ao anel aromático, que objetivam deslocalizar a conjugação dos PPVs e, conseqüentemente reduzir seu *gap* de energia. A banda polarônica-excitônica, ou simplesmente, excitônica é a de principal interesse no estudo das propriedades fluorescentes, conforme é discutido no Capítulo 5. Esta banda é observada no estado conjugado, o que torna necessária a investigação da cinética de adsorção através de bandas de energia maior, que são características da estrutura do PPV.

Em 190nm e 240nm ocorrem as transições $\pi \leftarrow \pi^*$, enquanto em 320nm a transição é excitônica [Greenham;Friend (1995)]. Os resultados de cinética de adsorção descritos na Seção 3.3.1.2 foram obtidos a partir do monitoramento do crescimento do sinal de absorção da banda de 200nm, onde foi verificado que também é possível produzir filmes automontados dos precursores do PPV através do procedimento de adsorção intermitente. Ao contrário do que aconteceu com as polianilinas, não era esperado que estes materiais pudessem ser empregados em processos de adsorção não autolimitada, pois os mesmos não podem formar pontes de hidrogênio e apresentam repulsão eletrostática dada a sua natureza de polycations.

Investigações preliminares realizadas em filmes de MH-PPV, as quais não foram apresentadas, mostram que não é possível produzir filmes de adsorção não autolimitada através do procedimento intermitente diretamente sobre substratos de vidro com o MH-PPV dissolvido em solvente orgânico, pois ocorre dissolução da camada depositada quando se tenta depositar a camada seguinte. Deve ser lembrado que o MH-PPV foi apenas dissolvido em clorofórmio, de onde se tentou produzir o filme. O emprego de um outro solvente orgânico misturado ao clorofórmio, por exemplo, pode produzir um sistema similar àquele descrito para as polianilinas dissolvidas em DMA e solubilizadas em água ou acetonitrila.

No estudo da cinética de adsorção verdadeira foi constatado que a discrepância dos resultados é muito grande, provavelmente devido à fraca interação com o substrato, e, que para uma investigação quantitativa do processo, é necessário repetir várias vezes o mesmo experimento. Ao colecionar vários dados experimentais pode-se ajustar a curva de cinética pela função 2.1, fato este que não chegou a ser enfatizado neste trabalho, pois a intenção foi constatar o comportamento autolimitado em filmes de precursor, pela obtenção de um patamar de equilíbrio da

absorção. Portanto, também para os precursores do PPV são identificados dois processos de adsorção.

Os problemas da produção de filmes não autolimitados se referem à reprodutibilidade dos resultados, pois a adsorção é fortemente dependente do estado das soluções e da determinação das condições de fabricação adequadas. Foi constatado que a adsorção é fortemente dependente da idade da solução (quanto tempo se passou desde o seu preparo), pois soluções mais velhas apresentam maior grau de conversão do PPV que se torna conjugado e cada vez mais insolúvel segundo Mauro R. Fernandes do IQSC/USP, sintetizador do PPV. Não foi possível determinar quanto tempo é necessário para envelhecer a solução a uma condição adequada à adsorção não autolimitada, uma vez que isso também depende da concentração. Porém, de modo geral, as soluções haviam sido preparadas há mais de duas semanas.

A filtragem retira grande parte de polímero das soluções. Com isto, pode ocorrer de a concentração residual ser muito baixa e, conseqüentemente diminuir a taxa de adsorção. O fato de várias moléculas serem retidas pelo filtro indica que a solução é formada também por agregados moleculares.

Durante a investigação da influência da concentração foi observado que soluções mais concentradas permitem crescer filmes mais rapidamente, enquanto que soluções muito diluídas podem produzir um crescimento muito lento ou nulo. A faixa de valores de concentração para os quais é observada a adsorção não autolimitada não foi determinada, pois outros fatores, como a filtragem e o tempo de preparo das soluções, devem ser considerados.

A influência do pH foi investigada para ambos os processos de adsorção. Tanto para pH 4 quanto para 7, a intensidade de absorção para o procedimento da cinética verdadeira é equivalente, assim como para o procedimento intermitente. Não

ocorre variação na quantidade de material adsorvido, visto que o PPV não é protonado pela adição de hidrogênio à solução, como ocorre com as polianilinas. Um fator que deve ser considerado quando se altera o pH da solução é a possibilidade da continuação da polimerização, entretanto este processo no PPV é típico de soluções em pHs básicos [Massardier et al. (1994)], tal como ocorre durante sua síntese, o que não é o caso neste trabalho.

Outros parâmetros que podem ser ajustados para favorecer o crescimento dos filmes são a lavagem e a secagem das amostras. Através da lavagem, a uniformidade é melhorada pela eliminação das regiões com acúmulo de material. Porém, nem toda interrupção recebe a lavagem, que é geralmente aplicada no intervalo entre os ciclos, evitando o crescimento não uniforme do filme. Com a secagem, a superfície é preparada para que a adsorção possa continuar a ocorrer, pois superfícies molhadas dificultam a deposição de polímero. Com isso, o emprego combinado da lavagem e secagem em ciclos pré-definidos favorece a formação dos filmes.

É importante salientar que apesar de todos estes esforços, a adsorção na superfície é baixa, embora seja bem maior que aquela obtida para cada camada do filme de múltiplas camadas. Finalmente, a adsorção para os precursores parece não depender do tempo de imersão, mas do número de interrupções. Além disso, o processo é conduzido pela lavagem e secagem da amostra e pelo estado da solução.

Novamente, os mecanismos de adsorção das moléculas podem estar sujeitos à compreensão do processo de interação coloidal, pois a adsorção não autolimitada deve ser um fenômeno típico de soluções instáveis. Corrobora esta idéia a diminuição da solubilidade do PPV com o grau de sua conversão, o que era observada pela evaporação do enxofre das soluções aquosas e pela mudança de cor destas.

3.3.2 Formação de multicamadas.

A técnica de automontagem foi concebida para permitir a formação de multicamadas de diversos materiais, a princípio através da interação eletrostática de camadas adjacentes. Uma variedade de materiais já tem sido empregada, como ilustrado no Capítulo 2, incluindo derivados de PPV semelhantes aos que foram utilizados neste trabalho. Entretanto, sabe-se que ao lidar com materiais poliméricos, é essencial verificar se as condições de formação das camadas se reproduzem, uma vez que os resultados podem depender fortemente da síntese e processamento dos polímeros. Não é incomum haver discrepâncias consideráveis entre as características de um mesmo material de lotes diferentes, uma vez que foi observado no tópico anterior que as propriedades podem variar conforme a idade do PPV. No caso de filmes automontados, há que se considerar, também, a possível influência do polímero parceiro, que pode atuar de modo a modificar a conformação do par de materiais em questão.

Filmes de PPV's / poliânion.

Medidas de absorção dos substratos de vidro ou recobertos com ITO, e da solução do precursor, mostraram que o crescimento das camadas do filme não pode ser monitorado adequadamente no ultravioleta devido à absorção pelo substrato nesta região ser um fator crítico. O adequado era empregar substratos de quartzo para a investigação da cinética de adsorção e do tempo crítico de saturação, uma vez que não absorvem na região de absorção do PPV-precursor. Em vista deste problema, os primeiros filmes com múltiplas camadas foram produzidos sobre vidro, adotando um valor arbitrário de 10 minutos para a saturação na adsorção. Para verificar o

crescimento do filme com o número de bicamadas adsorvidas foi necessário realizar a conversão dos filmes, pois após a conversão o espectro de absorção se altera devido ao surgimento de uma nova transição eletrônica em torno de 370nm que está associada à banda excitônica do PPV [Greenham; Friend (1995)]. As soluções utilizadas foram ajustadas para a concentração $10^{-3}M$ e para pH4,5.

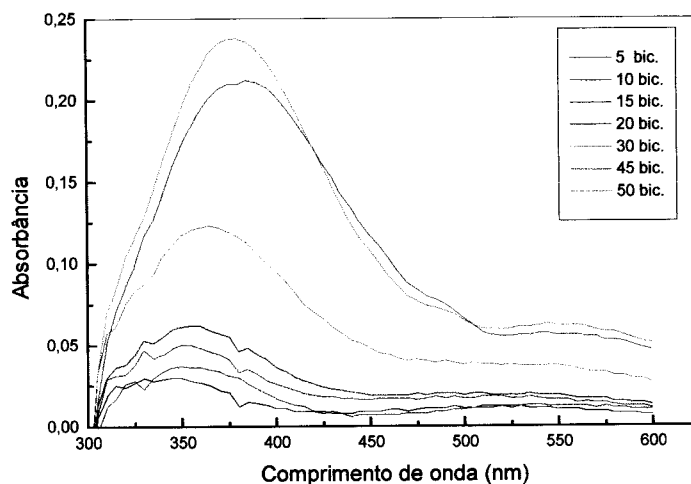


FIGURA 3-22 – Espectro de absorção para filmes de PPV/PVS com até 50 bicamadas produzidos sobre vidro.

A Figura 3-22 mostra os espectros de absorção dos filmes de PPV/PVS, obtidos pela subtração da absorção do substrato em relação à do substrato+filme convertido. Perto de 300nm, todas as curvas passam a convergir rapidamente para valores negativos devido à absorção dos substratos. Embora os espectros tenham a contribuição do substrato descontada na medida da linha de base, alguma influência devido à sua dilatação durante a conversão pode ser esperada, pois pequenas flutuações da espessura na escala nanométrica seriam facilmente observadas a partir das medidas de absorção. O mesmo padrão foi observado para os filmes de PPV/PSS e PPV/PMAA.

Filmes feitos sobre substratos recobertos com ITO apresentam problemas ainda maiores ao monitoramento da absorção. A camada de ITO, que não é

uniforme, é prejudicada pelo processo de aquecimento das amostras, de forma que a subtração do espectro do substrato daquele com o filme não produz um sinal de absorção consistente. Este resultado é consistente com os trabalhos de Karg et al. (1997) que observaram que as curvas I-V de seus dispositivos de PPV eram fortemente influenciadas pelo aquecimento durante a etapa de conversão devido a modificação química do eletrodo injetor de buraco que era composto de uma camada de ITO. Observaram que durante o aquecimento, uma fina camada dopada quimicamente com portadores do tipo p é formada, caracterizando uma estrutura muito similar a de um dispositivo do tipo MIS (Metal-Insulator-Semiconductor). Os átomos de In atacam o PPV formando moléculas de InCl_3 que degradam o PPV e, conseqüentemente reduz seus sinais de fotoluminescência e eletroluminescência [Prof. Dr. Ivo A. Hummelgen (comunicação pessoal)].

Na Figura 3-23 é apresentado o crescimento do pico de absorção do éxciton, situado em torno de 360nm, em função do número de bicamadas, após a conversão das diferentes amostras produzidas de soluções com a mesma concentração molar. Para o par PPV/PMAA, o crescimento do filme é linear, enquanto para os outros pares, pode ser mais bem descrito por uma parábola. Este efeito é, provavelmente, uma conseqüência da interação solução/superfície, que é dependente da interação do poliânion em solução com a superfície. O uso de diferentes amostras para o estudo do crescimento do filme fornece uma idéia da dispersão dos resultados, que é verificada ser pequena para os pares de polímeros em questão. Os filmes podem, portanto, ser fabricados com boa regularidade na adsorção.

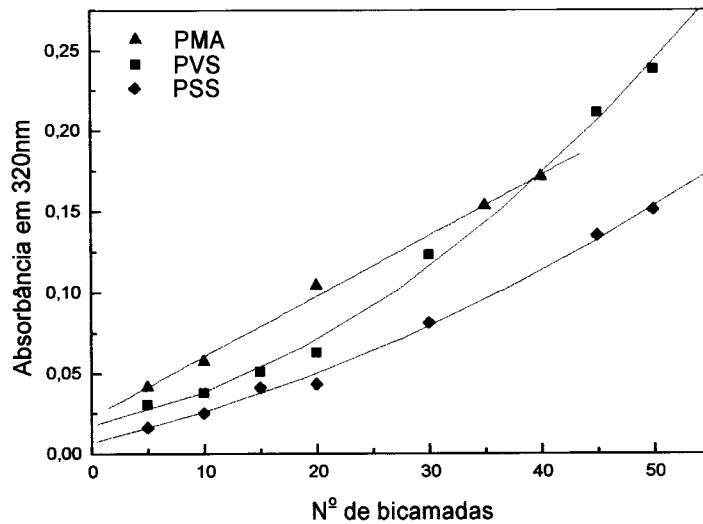


FIGURA 3-23 - Crescimento dos filmes de PPV/PVS, PPV/PSS e PPV/PMAA com até 50 bicamadas sobre vidro. Soluções de concentração $10^{-4}M$ e pH 4.5.

Na Figura 3-24 são mostrados os espectros de absorção para filmes de bicamadas de PPV-precursor/PMAA fabricados sobre substratos de quartzo produzidos de soluções de concentração $10^{-4}M$, em pH 4.5, ajustadas com HCl 1M. Tais substratos foram utilizados para que se pudesse monitorar o crescimento dos filmes antes da conversão, pois o quartzo não absorve na região UV de interesse. O tempo característico para a adsorção do PMAA e do PPV-precursor foi previamente estimado, a partir do estudo de cinética, em 5 e 20 minutos, respectivamente. No gráfico inserido na Figura 3-24 observa-se o crescimento quase linear da intensidade de absorção com o Nº de bicamadas para filmes de PPV-precursor/PMAA com 8, 16, 24, 32 e 40 bicamadas sempre que se toma o pico de absorção de 320nm. Pode ser notado que a adsorção é menor para as primeiras camadas e para as últimas, embora na experiência anterior tenha sido observada uma taxa estritamente constante de adsorção.

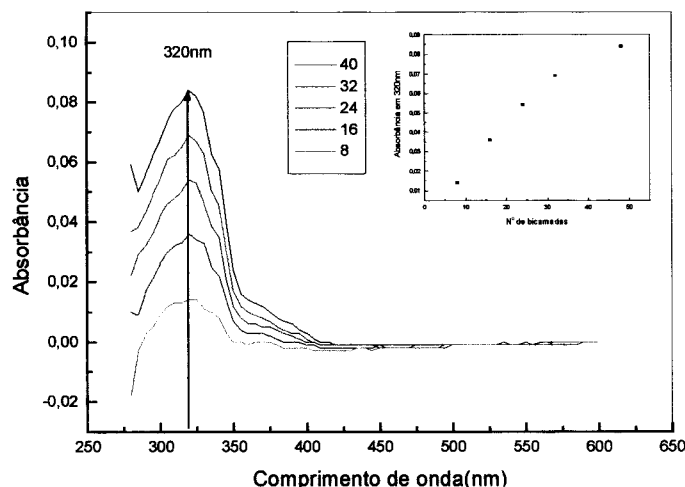


FIGURA 3-24 – Dependência quase linear dos espectros de absorção do PPV-precursor com o número de bicamadas (a quantia de material adsorvida por bicamada é constante).

Finalmente, é apresentado na Figura 3-25 o espectro dos filmes de PPV-precursor/PMAA e as respectivas curvas de crescimento das múltiplas camadas, quando se empregam duas diferentes concentrações de PPV-precursor. Na Figura não é observada nenhuma diferença significativa entre a relação dos picos nos espectros dos filmes, nem mesmo de suas posições. Apenas se observa que nesta ocasião o crescimento das múltiplas camadas é sublinear, sendo maior nas primeiras camadas e se mantendo estável depois. Nesta situação, porém, o mesmo substrato foi empregado nas medidas de crescimento. Portanto, embora seja esperado um comportamento linear no crescimento, é necessário que o experimento seja repetido várias vezes para se inferir algo sobre uma possível diminuição na taxa de adsorção por bicamada.

Também é observado que o espectro (a) é, em média, quase duas vezes maior que o espectro (b), sendo que o crescimento é maior para a banda de 315nm, o que indica uma presença relativamente maior destes estados eletrônicos no filme fabricado a partir da solução mais concentrada.

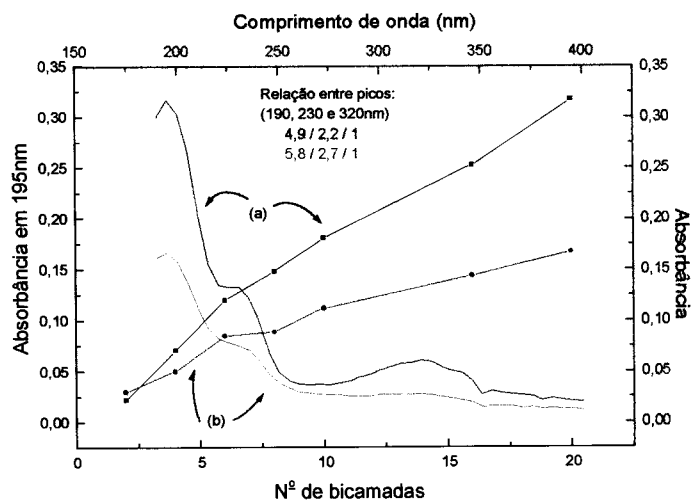


FIGURA 3-25 – Perfil da curva de crescimento para filmes de PPV-precursor/PMAA em quartzo para duas concentrações. O espectro dos filmes também é mostrado. (a) PPV-precursor 0.01M/ PMAA 0.001M e (b) PPV-precursor 0.001M/ PMAA 0.001M.

Filmes de MH-PPV.

O MH-PPV já possui o elétron deslocalizado na cadeia e por isso não precisa ser submetido à reação de conversão. Além disso, este material se solubiliza facilmente em clorofórmio permitindo que a técnica SA seja facilmente implementada a partir de solvente orgânico. Para este estudo foram preparadas soluções $1,4 \times 10^{-3} \text{M}$ e $1,4 \times 10^{-4} \text{M}$ pela dissolução do MH-PPV no clorofórmio. Estas soluções permaneceram estáveis.

Foi constatado que é possível produzir filmes SA deste material alternado com PMAA. O emprego do clorofórmio como solvente produz a secagem rápida da superfície, e de maneira não uniforme. Os dados deste teste não são apresentados, pois não chegaram a ser registrados pela não uniformidade, embora na ocasião tenha sido constatado o crescimento das bicamadas.

3.3.2.2 Análise dos processos de formação de múltiplas camadas.

Na Seção 3.3.2.1 foi tratado o estudo da formação de múltiplas camadas de filmes automontados quando se emprega o procedimento convencional de fabricação das camadas. Os resultados abordam alguns aspectos da fabricação dos filmes e o emprego de diferentes polímeros. Foram explorados, o substrato, o polímero parceiro e a concentração das soluções precursoras.

Os substratos de quartzo se destacaram como os mais adequados ao monitoramento do crescimento das multicamadas dos filmes, por permitir acompanhar o crescimento do filme anterior a sua conversão. Filmes produzidos sobre vidro e ITO são mais adequados quando se interessa por investigar propriedades volumétricas, como a condutividade ou a espessura, e eletroluminescentes.

O emprego de materiais com propriedades químicas bem diferentes não impediu que filmes de bicamadas fossem crescidos uniformemente com pouca variação entre as taxas de adsorção por bicamada de cada um. O PMAA se caracteriza por ser um poliânion com um grupo carboxílico, ácido fraco, que forma uma barreira à mobilidade de portadores de carga negativos. Por outro lado, o PVS e o PSS apresentam grupos sulfônicos, ácidos fortes, e se apresentam como polímeros nucleofílicos, ou seja, característico da doação de elétrons ou da aceitação de buracos. Filmes destes polímeros apenas são produzidos em pHs ácidos, quando o equilíbrio químico é deslocado, adquirindo uma conformação mais estendida.

Filmes de MH-PPV/PMAA foram fabricados, pelo emprego da solução de clorofórmio para a fabricação da camada de MH-PPV. Entretanto, os filmes não são uniformes por causa da evaporação do solvente produzir uma movimentação do

material depositado sobre a superfície. A possibilidade de emprego de soluções orgânicas ainda é recente e pouco investigada na literatura.

A variação da concentração molar das soluções de PPV-precursor produziu filmes com taxas de adsorção por bicamada bem distintas. Para o filme fabricado da solução 10 vezes mais concentrada (0.01M), a taxa de adsorção foi aproximadamente duas vezes maior. A diferença na relação entre a intensidade dos picos para as últimas amostras mostra que o processo de deposição das camadas dependendo da concentração utilizada. Isso é uma consequência de que na solução mais concentrada, os aglomerados se tornam maiores mais rapidamente fazendo com que a banda de 320nm fique maior devido ao aumento da conjugação do PPV.

3.4 Conclusão sobre os processos de adsorção.

Neste Capítulo foram investigados os processos de adsorção em filmes automontados de polianilinas e de derivados do PPV. Os fenômenos estudados abrangem uma categoria maior de materiais, visto que a adsorção não autolimitada foi observada para a família das polianilinas, que são polímeros conjugados, e para os precursores do PPV, que não o são.

Este novo fenômeno de adsorção vem abrir horizontes à fabricação de filmes automontados através do controle da interação do polímero com os solventes e as interfaces, permitindo que camadas de filme adsorvam espontaneamente por meio de outros processos, que não o de interação eletrostática proposto por Decher et al. (1992) e Lvov et al. (1993b). Contudo, é possível que interações eletrostáticas e pontes de hidrogênio ainda governem o mecanismo de adsorção, ou que pelo menos, atuem dentro da estrutura macromolecular. Diante dos resultados apresentados parece evidente que este é um novo fenômeno, o qual se assemelha ao processo de

aglomeração e formação de colóides, ou talvez, ainda de gelificação. Esta idéia vem sendo reforçada pelo fato de não ser possível produzir filmes automontados a partir de soluções do solvente, como acontece com o DMA para a PAn e o clorofórmio para o MH-PPV, pois estes removem facilmente o polímero da superfície dos substratos. Além disso, foram produzidos filmes não autolimitados de PPV-precursor a partir de solução ácida e neutra, sendo que este material não forma pontes de hidrogênio como as polianilinas.

A saturação da quantidade de material adsorvido após um certo intervalo de tempo deveria ocorrer se apenas a interação eletrostática fosse responsável pela adsorção. O processo não autolimitado pressupõe adsorção de camadas espessas, com o polímero adsorvendo sobre si próprio.

O novo procedimento de adsorção intermitente pode ter grande impacto em possíveis aplicações da técnica de automontagem, como por exemplo, displays, uma vez que permite um controle muito mais sistemático da espessura de cada camada. No entanto, deve ser considerado que os principais problemas deste método, são a obtenção das condições de reprodução do experimento e de filmes uniformes de boa qualidade.

CAPÍTULO 4.

Fluorescência em filmes automontados de PPV.

4.1 Introdução.

A emissão de luz pode ser classificada como luminescente, ou incandescente, conforme a sua origem. A última é característica da emissão de corpo negro e ocorre a partir de materiais aquecidos a altas temperaturas, enquanto que a primeira é característica da estrutura eletrônica de materiais semicondutores que têm suas propriedades de luminescência destacadas quando a temperatura é baixada próximo ao zero absoluto, devido à diminuição dos processos não-radiativos.

Um outro processo importante que não chegou a ser investigado neste trabalho é a eletroluminescência, ou seja, a emissão de luz devido à aplicação de um campo elétrico, a qual pode auxiliar a compreensão dos fenômenos eletro-ópticos que ocorrem durante o funcionamento dos diodos emissores de luz LEDs. Ênfase é dada neste capítulo à luminescência, e em particular, à fotoluminescência que permite a investigação dos processos de emissão devido à excitação luminosa das amostras. Mais especificamente, é destacada a fluorescência, a qual é responsável pelas transições entre níveis singleto.

Para uma compreensão adequada dos princípios que governam o processo de fotoluminescência em polímeros conjugados é necessário analisar, brevemente, os

estados moleculares e os mecanismos de decaimento radiativo em filmes de PPV, assim como é feito nas próximas seções.

4.2 Estado Fundamental.

O PPV no estado fundamental é não-degenerado e pode ser encontrado na forma benzenóide e quinóide, conforme visto na Figura 4-1. A última tem energia maior por causa da presença do sóliton e, portanto, não é estável por mais que alguns anéis da cadeia.

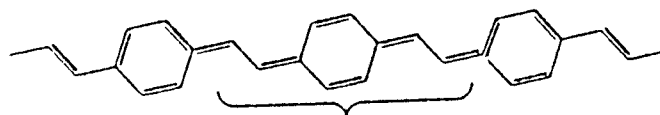


FIGURA 4.1 – Representação esquemática de um sóliton (elétron) em uma cadeia de PPV com região de caráter quinóide entre duas regiões benzenóides.

O sóliton é um elétron deslocalizado produzido em regiões onde existem defeitos e que se estende ao longo de algumas unidades da cadeia polimérica, caracterizando-se por gerar um nível de energia no meio do *gap* do polímero quando este é degenerado, como o poliacetileno. Para o PPV este nível se situa próximo das bordas das bandas. Outros tipos de excitações, que também podem ser encontradas nas cadeias poliméricas, são as polarônicas e bipolarônicas. Estes são excitações localizadas carregadas que promovem um rearranjo local das ligações duplas e simples, de modo semelhante ao que acontece com o sóliton, formando níveis ligantes e antiligantes simétricos dentro da banda. Diferem conforme os níveis são preenchidos de 0 a 4 elétrons, e são assim chamados: bipolaron positivo (bp^{2+}), polaron positivo (p^+), polaron éxciton (*neutro*), polaron negativo (p^-) e bipolaron

negativo (bp^{2-}), respectivamente. A presença destes entes abre novos níveis de absorção óptica dentro do *gap* do polímero, conforme é mostrado na Figura 4-2.

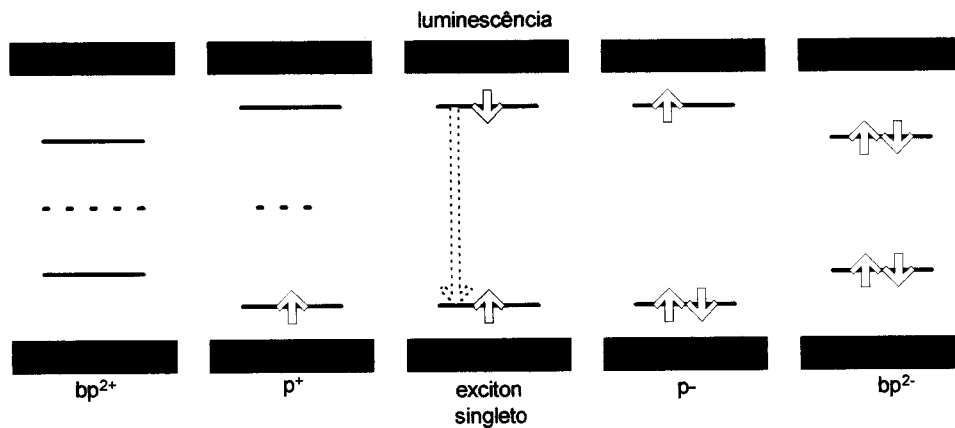


FIGURA 4.2 – Representação esquemática das excitações carregadas dentro da estrutura de bandas. Polarons, bipolarons e excitons do estado fundamental de polímeros conjugados não-degenerados. As setas brancas representam a quantia de elétrons de cada excitação, enquanto que a amarela representa o processo de decaimento radiativo.

4.3 Estado Excitado.

Um éxciton é formado por um par elétron-buraco ligado e é classificado como éxciton Frenkel, de transferência de carga, ou Mott-Wannier conforme se estenda por uma, algumas, ou várias unidades moleculares consecutivas, respectivamente. O tratamento que tem se adequado melhor ao PPV é o da teoria de Mott-Wannier, em que o éxciton é descrito por estados ligados do átomo de hidrogênio, que são aplicados ao elétron e ao buraco, determinando uma série de níveis de energia [Greenham; Friend (1995)].

4.4 Recombinação radiativa e não-radiativa no PPV foto-excitado.

A fluorescência em polímeros ocorre quando um par elétron-buraco foto-excitado é confinado dentro de um sentido preferencial de alternância das ligações para então formar o éxciton. Com a formação do éxciton na cadeia criam-se níveis de

energia próximos das bandas e dentro do *gap*. A transição eletrônica entre estes níveis conserva o momento de dipolo e a luminescência apresenta um deslocamento de Stokes devido à relaxação da cadeia polimérica. Vários processos não-radiativos ocorrem muito mais rapidamente que o radiativo, diminuindo drasticamente a eficiência deste último. Por exemplo, a formação de polarons e bipolarons devido à separação de cargas, a emissão de múltiplos fônons, o movimento e o decaimento nos centros de recombinação, e a transição do estado excitado do singlete para o fundamental do tripleto [Friend et al. (1987)].

4.4.1 Decaimento radiativo.

Na Figura 4-3 é mostrado o espectro característico de luminescência para uma amostra não-orientada de PPV totalmente convertida, obtido do artigo publicado por Friend et al. (1987). O espectro apresenta um conjunto de linhas de fônons resolvidas, que é consistente com a vibração de estiramento da cadeia principal, e que estão situadas um pouco abaixo das bordas da banda. Devido à resolução das linhas, Friend et al. (1987) concluem que os centros de emissão estão em equilíbrio térmico com a rede e que a recombinação radiativa ocorre em seqüências bem ordenadas da cadeia polimérica, as quais apresentam aproximadamente o mesmo *gap*. É provável que ocorra também um mecanismo de migração das excitações para segmentos de maiores comprimentos de conjugação, visto que estes apresentam menor energia.

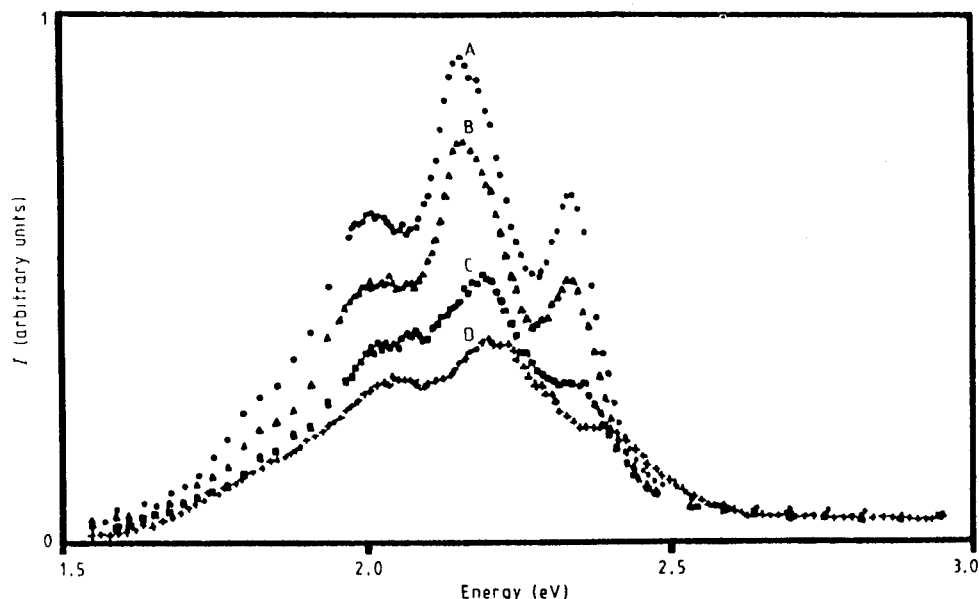


Figura 4-3 – Espectro de emissão fotoluminescente para o PPV. (A) 25K, (B) 76K; (C) 140K e (D) 290K. Excitação em 355nm. Extraído do trabalho de Friend et al (1987).

4.4.2 Decaimento não-radiativo.

A identificação dos processos de decaimento não-radiativo é realizada, em geral, através de experimentos de fotoluminescência resolvida no tempo em que se investiga os tempos de decaimento que são da ordem de picossegundos e nanossegundos. O decaimento em amostras de PPV completamente convertidas é normalmente ajustado por uma combinação de exponenciais que são típicas de processos monomoleculares e bimoleculares [Friend et al. (1987) e Bradley et al. (1987)], sendo que nos primeiros instantes o ajuste é dominado pela componente bimolecular. A outra componente só é significativa após cerca de 50ps. A intensidade de emissão é função da raiz quadrada da intensidade de luz incidente quando se emprega alta intensidade de luz, de modo que nesta condição o processo deve ser devido à recombinação bimolecular, ao passo que para baixa intensidade o mecanismo é predominantemente monomolecular e linear. Friend et al. (1987) propõem que a colisão entre pares de excitações polarônicas conduza à emissão de

múltiplos fônons e à extinção de um dos pares de excitação presentes na colisão. Para que haja a emissão por múltiplos fônons é necessário que as excitações percam a informação de simetria do seu surgimento quando da fotoexcitação para que possam, então, decair ao estado fundamental.

4.5 Fotoluminescência resolvida no tempo.

O experimento de fotoluminescência resolvida no tempo tem sido empregado no estudo das excitações ópticas e de sua dinâmica para auxiliar a fundamentar os processos de decaimento radiativo e não-radiativo em filmes de PPV.

Samuel et al. (1993) aplicaram a técnica a filmes não orientados de PPV na forma precursora, parcial e completamente convertida produzidos pela técnica de spin-coating. Para experimentos realizados em temperatura ambiente, foi observado um único decaimento exponencial com constante de tempo de (930 ± 90) ps na amostra precursora. Para os filmes parcial e completamente convertidos são observados dois decaimentos exponenciais, sendo que para o primeiro as constantes de tempo são (310 ± 30) e (940 ± 90) ps, enquanto para o segundo são 249 e 763ps (A referência não traz a margem de erro da amostra convertida completamente).

O decaimento da luminescência é rápido quando há competição entre os canais de decaimento radiativo e não-radiativo. Possíveis processos não-radiativos incluem a migração do éxciton para sítios supressores, cruzamento intersistema para um estado tripleto, conversão interna para o estado fundamental e extinção dos éxcitons por colisões. Os autores acreditam que a rapidez no decaimento da luminescência nos filmes completamente convertidos esteja relacionada à migração dos éxcitons para sítios onde ela é suprimida. Por outro lado, o fato de as amostras parcialmente conjugadas apresentarem um menor decaimento da luminescência

indica que a eficiência quântica é cerca de 1.8 vezes maior que para o totalmente convertido.

Samuel et al. (1993) também investigaram a dependência dos processos para temperaturas de 77 e 150K, quando a excitação era realizada em 295nm e observou que o decaimento é mais lento para 150K, ocorrendo pequena mudança no espectro. Para 77K, o espectro se desloca para o vermelho e o decaimento é mais lento. Este efeito estaria relacionado ao fato que apenas uma parte das cadeias poliméricas é foto-excitada inicialmente e que o deslocamento espectral para o vermelho é devido à migração das excitações para regiões mais conjugadas.

A dinâmica do processo de foto-excitação do PPV foi tratada por Mahrt et al (1994) a partir de filmes obtidos por *casting*, em que concluíram que o decaimento de luminescência é fortemente dependente da energia do estado eletrônico. Foi observado que logo após a excitação com pulsos de laser de 3.12eV e duração de 150fs, a luminescência surge quase instantaneamente em toda a banda de emissão mostrando que ocorre uma relaxação vibracional ultra-rápida dos níveis vibracionais mais altos excitados do PPV, que é característica da alta densidade de modos vibracionais das grandes moléculas orgânicas. Além disso, observou que os estados energeticamente mais altos decaem rapidamente em 300fs, mas que este valor pode aumentar até duas ordens de grandeza quando a energia de excitação é baixada para 2.4eV.

Os autores explicam seus resultados em termos do modelo de hopping (saltos) entre estados. Como a despopulação em altas energias é controlada pelo número de estados mais baixos disponíveis para os saltos, um decaimento fortemente dependente da energia é constatado.

Mahrt et al. (1994) observaram decaimentos não-exponenciais com tempo característico de 140 e 70ps para temperaturas baixa e ambiente, respectivamente. O decaimento mais rápido para temperatura ambiente vem acompanhado de uma diminuição da eficiência quântica, o que indica que processos de supressão de luminescência se tornam mais evidentes.

4.6 Luminescência em filmes automontados de PPV.

Nesta seção são apresentados os principais resultados da literatura em que filmes automontados são submetidos à investigação dos processos de luminescência. Nestes, são tratados os processos de eletroluminescência [Ferreira et al. (1996) e Fou et al. (1995a)], de confinamento quântico [Hong, H. et al. (1997a) e (1997 b), e Onitsuka; Yoshino (1996)] e de emprego de diferentes materiais em parceria com o PPV para melhorar as propriedades de luminescência das heteroestruturas [Ferreira et al. (1996), Fou et al. (1996), Gao et al. (1997) e Onitsuka et al. (1996)].

Onoda et al. (1995) investigaram os estados eletrônicos em filmes automontados de PPV/SPAN, (polianilina sulfonada) (SPAN) através de experimentos de eletroluminescência e fotoluminescência estática, em que identificaram a formação de polarons e bipolarons deslocalizados. As bandas observadas em 2.8 e 2eV correspondem à transição interbanda do PPV e aos polarons remanescentes da SPAN parcialmente dopada, respectivamente. O espectro de fotoluminescência é característico de filmes de uma camada de PPV, porém o sinal é fortemente suprimido pela absorção da SPAN. Os espectros de foto e eletroluminescência identificam basicamente as mesmas transições, as quais são alargadas pela absorção e emissão de fônons. A emissão fotoluminescente se origina da recombinação radiativa dos excitons singleto formados pela excitação intracadeia, o que já era

esperado. Ela é, no entanto, devida aos mesmos estados, mas que são formados pela recombinação de elétrons e buracos injetados no filme pelos dois eletrodos da estrutura do dispositivo.

Posteriormente, Onoda;Yoshino (1995b) investigaram também a possibilidade de ocorrência de confinamento dos portadores em seus filmes, pois notou que filmes de multicamadas produzidos com bicamadas finas (20Å) possuem espectro de emissão deslocado para energias maiores (azul-verde) cerca de 40meV quando comparado com o de filmes de monocamadas de spin-coating. Porém, não chegou a concluir se o fenômeno observado no filme de multicamadas é o mesmo efeito observado para semicondutores inorgânicos, apesar de o deslocamento de energia poder ser avaliado pelo modelo de Kronig-Penny de elétrons localizados. Apenas observou que a geração de excitons ocorre próximo à interface das bicamadas.

Os trabalhos de Onoda;Yoshino (1995a) e (1995b), assim como do grupo de Rubner [Ferreira et al. (1996), Onitsuka et al. (1996), Fou et al (1995a) e (1995b)] foram os primeiros a investigar as propriedades de heteroestruturas de multicamadas com PPV. Ferreira et al. (1996) produziram filmes de bicamadas de PPV/PMAA (16Å/bicamada) e PPV/PSS (8Å/bicamada) em que constataram um deslocamento espectral de 40nm para o filme com PMAA, mas que não chegou a ser atribuído a nenhum efeito de confinamento. Foi constatado que para filmes com PMAA, o pico de emissão é observado em 480nm, e que para filmes com PSS, o pico se situa em 540nm. Na realidade, os picos são em 480 e 510nm para o PMAA e em 500 e 520nm, aproximadamente, para o PSS, pois embora os espectros não tenham seus picos bem definidos, podem ser identificadas duas transições eletrônicas diferentes. O mesmo acontece nos trabalhos de Fou et al. (1996) e Onitsuka et al. (1996).

Ferreira et al. (1996) observaram um aumento na mobilidade e na densidade de buracos em função da dopagem positiva do PPV pelas camadas de PSS, uma vez que este, ao contrário do PMAA, possui um grupo ácido sulfônico forte. Por outro lado, tal grupo reforça a presença de polarons e bipolarons, produzindo uma diminuição da eficiência da heteroestrutura devido à supressão da luminescência. Ferreira combina as camadas de PPV com PMAA e PSS para produzir heteroestruturas de melhor desempenho.

Fou et al. (1996) e Onitsuka et al. (1996) constataram que embora os filmes com PSS apresentem uma maior fração de PPV que os filmes de PMAA, a intensidade de luminescência é maior para este último, principalmente quando empregado na interface do eletrodo de alumínio aumentando a eficiência do dispositivo em 4 vezes. Fou et al. (1996) acredita que o maior *gap* do PMAA é principalmente devido ao menor grau de planaridade dos grupos da cadeia, o que produz a localização dos estados eletrônicos. Segundo Fou et al. (1996), dispositivos de PPV/PMAA apresentam o comportamento clássico de retificação porque operam como diodos túnel de efeito campo, em que o campo para ativação do dispositivo é dependente de sua espessura, enquanto dispositivos de PPV/PSS, que apresentam curvas I-V quase simétricas, são ativados com o mesmo campo para qualquer espessura.

Hong, J. et al. (1997) investigaram a fotoluminescência em filmes automontados de PPV/PSS e as compararam com a fotoluminescência de filmes de PPV de spin-coating e casting, onde observaram um deslocamento espectral para o azul de 20nm e 50nm, respectivamente, em relação aos filmes automontados. Porém, estes valores são questionáveis, visto que a intensidade relativa entre os picos se altera conforme a técnica de fabricação, e que o espectro para filmes SA apresenta

picos bem mais largos, o que reduz a sua definição. Este problema já havia sido identificado nos trabalhos do grupo de Rubner com seus colaboradores Ferreira et al. (1996) e Onitsuka et al. (1996).

Filmes produzidos de soluções puras (sem adição de sal) apresentam taxa de absorção por bicamada constante, porém quando se adiciona NaCl às soluções de PSS nas concentrações 0.5 e 2.0M, a taxa deixa de ser constante no começo do processo, saturando após 6 ou 7 bicamadas em um patamar de intensidade bem maior. Um pequeno deslocamento espectral para o azul é novamente observado quando a quantidade de sal aumenta.

Hong, H. et al (1997a) e (1997b) demonstram em seus resultados que é possível ajustar o espectro de emissão fotoluminescente de filmes automontados, entre o vermelho e o azul, pelo emprego de diferentes tipos de polímeros. É constatado que ao se empregar polímeros não-conjugados com diferentes espessuras, o espectro de emissão é deslocado para o azul. Para os filmes de PPV/PSS, em que a camada espaçadora é de 10 Å de espessura, o pico se posiciona em 530nm, ao passo que filmes com camadas espaçadoras de PAA, [poli-(ácido acrílico)], com cerca de 40Å de espessura, possuem pico de emissão em torno de 485nm. Este apresenta uma definição maior de seus picos, a qual quase não é observada quando se emprega o PAA. Ao adicionar sal às soluções de PSS, a espessura da camada espaçadora sobe para 40Å e o espectro é deslocado para 480nm, também. Os autores atribuem o deslocamento espectral ao confinamento excitônico nas camadas luminescentes. Os efeitos da conformação do PSS, dos estados superficiais induzidos, ou da dopagem, não produzem mudanças relevantes nas propriedades investigadas.

Observaram [Hong et al. (1997a) e (1997b)], também, que os espectros de absorção e fotoluminescência para filmes de PSS com um copolímero de PPV são

deslocados para perto de 480nm nas primeiras bicamadas, e que são dependentes da espessura da bicamada quando esta é inferior a 10Å. Deve ser observado que os filmes foram fabricados sobre vidro e que, no entanto, os efeitos da não-planaridade da superfície não foram discutidos. Assim, foi desprezado qualquer efeito da rugosidade da superfície, que deve ser da ordem de alguns angstroms. Para filmes de PPV/PSS, o deslocamento espectral é observado quando a espessura por bicamada é inferior a 15Å, o qual foi atribuído a uma possível dopagem do filme de PPV durante a conversão. Filmes de PPV produzidos a partir de soluções em que se adicionou sal, possuem maior espessura, porém não é observado o deslocamento espectral.

Os autores acreditam que o deslocamento na emissão seja devido ao confinamento do par elétron-buraco em poços quânticos orgânicos e desprezam a possibilidade de diminuição do comprimento de conjugação em função da modificação conformacional da cadeia durante o processo de adsorção. Faltou observar que tal efeito nas primeiras camadas pode estar vinculado à localização dos estados por causa da interação com o substrato.

Gao et al. (1997) investigaram o efeito da produção de filmes automontados de PPV com materiais nanocoloidais, uma vez que estes podem ter seus espectros luminescentes facilmente ajustados através do confinamento de seus estados eletrônicos. Vários polímeros podem ser empregados para melhorar as propriedades de transporte de elétrons e buracos no filme, e se pode alcançar a estabilidade fotoquímica e a eficiência fotoluminescente dos melhores lasers de corante.

4.7 Conclusão.

Foram abordados os processos de luminescência no PPV. Até a Seção 4-4 foram apresentadas várias informações, desde a descrição dos estado fundamental e

excitado de tal sistema até a identificação dos processos radiativos e não-radiativos. Estas seções destacaram os principais aspectos do estudo da fluorescência e da necessidade de aplicação dos conhecimentos da teoria de estado sólido a sistemas poliméricos.

A revisão bibliográfica apresentada nas Seções 4-5 e 4-6 descreve informações essenciais à discussão dos resultados obtidos com os filmes automontados de PPV quando se emprega, tanto o procedimento tradicional de fabricação dos filmes, quanto o intermitente. Juntas, as duas partes fornecem o embasamento necessário à compreensão dos fenômenos estudados.

CAPÍTULO 5.

**Fluorescência em filmes automontados de
PPV.**

Experimentos e Análise de Resultados.

5.1 Introdução.

No Capítulo 4 foram descritos vários aspectos concernentes à fluorescência (FL) em filmes de PPV. Inicialmente foram descritos os estados fundamental e excitado em polímeros não degenerados para fornecer uma visão esquemática dos mecanismos responsáveis pela fluorescência. Posteriormente, foi descrito o decaimento radiativo, que é o responsável pelo sinal de fluorescência observado nas amostras com PPV, principal objeto deste estudo. A fluorescência em filmes automontados recebeu grande atenção na revisão bibliográfica com artigos que fornecem informações importantes para a análise dos resultados que são apresentados neste capítulo.

Neste capítulo são investigados os processos de fotoluminescência estática à temperatura ambiente e em baixas temperaturas, para filmes automontados de múltiplas camadas e para filmes de uma camada com crescimento não autolimitado. Também é apresentado um estudo de fotoluminescência resolvida no tempo em que são determinados os tempos de decaimento radiativo para as amostras de bicamadas.

5.2 Procedimento experimental.

As medidas de absorção em baixa temperatura e de fotoluminescência estática em função da temperatura foram desenvolvidas junto ao Grupo de Semicondutores, com a colaboração do Prof. Dr. Francisco Guimarães que conduziu todos os experimentos variando a temperatura de 15 a 300K com um criostato com hélio. A excitação foi realizada com laser de argônio em 458nm. As medidas de absorção para baixas temperaturas foram realizadas dentro do criostato, porém com o uso de uma lâmpada de xenônio para se obter o espectro. Também foi utilizado um monocromador SPEX com abertura de fenda de 100 μ m. Os filmes foram produzidos sobre substrato de quartzo e vidro.

No Grupo de Biofísica, o então aluno de doutorado, Marcelo Nakaema, conduziu os experimentos de fotoluminescência estática e dinâmica em temperatura ambiente. Foram realizados experimentos com as mesmas amostras utilizadas pelo Prof. Francisco que objetivavam medir a intensidade de fluorescência em função do N^o de bicamadas, pois isto não era facilmente obtido com a montagem do Professor. Os tempos de decaimento radiativo dos estados eletrônicos do filme com 24 bicamadas também foram medidos. As medidas de fluorescência foram realizadas num fluorímetro de fase multifrequência modelo K2-digital da ISS. A excitação das amostras se deu em 400 e 425 nm para que se pudesse observar a emissão entre 450 e 600nm. Para cada ponto experimental foram realizadas médias durante 5 segundos, a corrente na lâmpada de xenônio era de 20A, a tensão de entrada na fotomultiplicadora era de 850V e o ângulo de incidência de luz sobre a amostra era de 60°. Para as medidas resolvidas no tempo foi utilizada como espalhador uma solução com esferas de látex. A frequência foi variada entre 20 e 200MHz.

5.3 Resultados.

Esta Seção foi dividida em três partes, cujos tópicos investigados são relacionados a fluorescência. O tópico 5.3.1 apresenta as medidas de fotoluminescência estática em que as amostras são excitadas pela lâmpada de ozônio. Para a excitação com laser foi dedicado o tópico 5.3.2, que engloba os estudos do efeito do resfriamento das amostras. Nestes dois tópicos são estudados os filmes de uma camada (não autolimitado) e de bicamadas de PPV/PMAA. Finalmente, é apresentado no tópico 5.3.3 um breve estudo para explorar os tempos de decaimento radiativo em filmes de bicamadas.

5.3.1 Fluorescência estática.

A Figura 5-1 mostra o espectro de fluorescência obtido para filmes de PPV/PMAA com 40 e 24 bicamadas produzidos sobre vidro [espectro (a)] e quartzo [espectro (b)], respectivamente, à temperatura ambiente e com excitação pela lâmpada de xenônio. Os gráficos junto de cada espectro mostram a intensidade de emissão do pico que fica em 490 e 494nm para o vidro e o quartzo segundo esta seqüência.

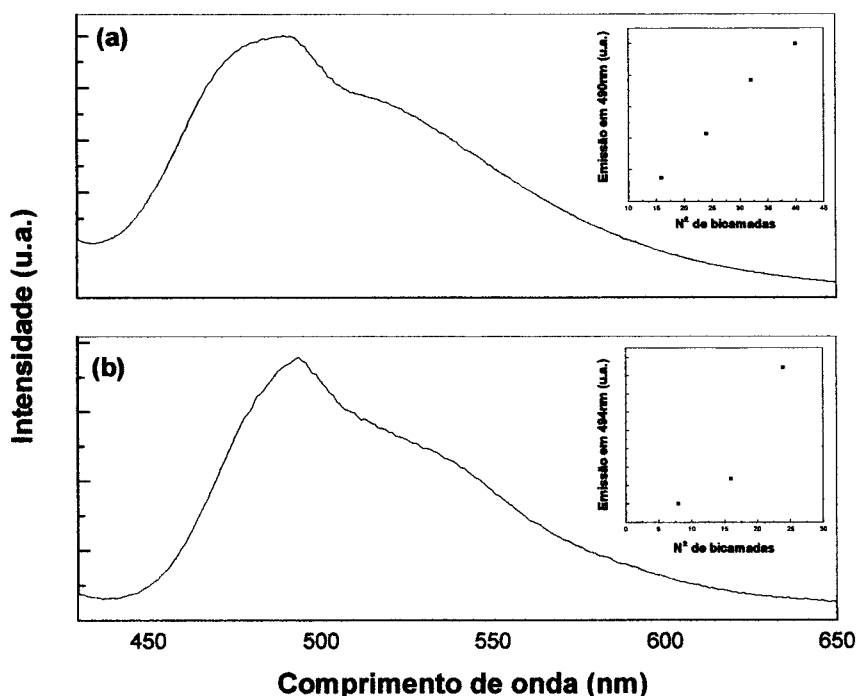


FIGURA 5-1 – Fluorescência estática sobre filmes de (PPV/PMAA) com excitação pela lâmpada de xenônio à temperatura ambiente. (a) filme em substrato de vidro e (b) em substrato de quartzo. O gráfico interno às figuras (a) e (b) apresentam o crescimento do pico de emissão em função do número de bicamadas conforme o substrato empregado.

Embora apenas duas bandas de emissão sejam visíveis em 490 e 530nm, o espectro é ajustado adequadamente por três gaussianas com pico em torno de 485, 530 e 570nm. Os parâmetros deste ajuste não são apresentados por não adicionarem qualquer informação à análise do espectro.

Para ambos os filmes, as bandas são largas e conferem com as obtidas para os filmes automontados da literatura [Ferreira (1994), Ferreira et al. (1996), Fou et al. (1995a) e (1996), e Hong, J. et al. (1997)] apesar de Ferreira; Oliveira Jr. (1994) citarem que existam apenas dois picos de emissão. O alargamento das bandas é atribuído à inhomogeneidade produzida por defeitos estruturais e de conformação na interface com as camadas de PMAA. Alargamento semelhante foi encontrado nas medidas de eletroluminescência de filmes automontados de PPV realizadas pelo

Prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen [*Comunicação pessoal*], que também relacionou o alargamento espectral aos processos interfaciais.

O perfil dos espectros observados é semelhante ao de filmes parcialmente convertidos obtidos por Samuel et al. (1993) apesar de serem deslocados cerca de 10nm (12meV) para maiores energias.

O substrato não influencia o perfil espectral, porém é observado que o crescimento do pico de emissão em função do número de bicamadas não é linear para o filme fabricado sobre quartzo, ao contrário do fabricado sobre vidro que é linear. Esta diferença pode estar associada à discrepância característica das amostras.

Para finalizar este tópico, são apresentadas na Figura 5-2 as medidas de absorção e fluorescência dos filmes de PPV, realizadas em temperatura ambiente para três das amostras produzidas a partir do procedimento intermitente. A medida de absorção foi realizada em ambiente exposto ao ar. Para a fluorescência, a excitação foi com laser e sob ambiente saturado com hélio.

Embora nos espectros de fluorescência da Figura 5-2 sejam observados três picos de emissão, é possível ajustar as curvas por até 5 gaussianas. Isto porque são introduzidas duas gaussianas a mais no ajuste, para suprimir o sinal residual da lâmpada e a contribuição da cauda de emissão. É possível que existam outros níveis, os quais apresentem contribuição desprezível à FL e que justificam a cauda observada para maiores comprimentos de onda. Do ajuste, é obtido que a posição dos picos é em 505, 544 e 584nm.

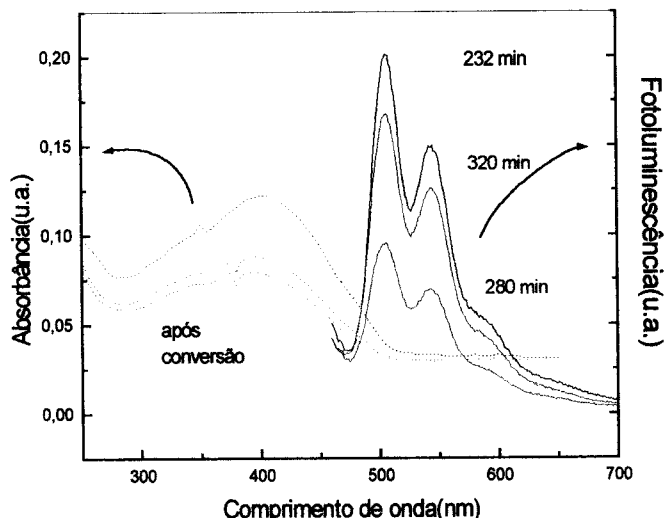


FIGURA 5-2 – Espectros de absorção após a conversão (linhas tracejadas) e fluorescência (linhas contínuas) para filmes de PPV produzidos através do procedimento de adsorção intermitente com tempos de deposição de 280 minutos (curvas vermelhas), 320 minutos (curvas verdes) e 232 minutos (curvas pretas). Medidas realizadas a temperatura ambiente.

Os espectros não são deslocados para o azul como no filme com bicamadas e as bandas são muito menos largas. São espectros típicos do PPV na sua forma parcialmente convertida quando comparados com os espectros de Samuel et al. (1993). Inclusive, a intensidade relativa entre os picos e suas posições também são muito semelhantes. A relação quase direta entre os sinais de absorção e emissão é observada, indicando que a emissão é proporcional à quantidade de material adsorvida no filme. O fato de se observar que o filme de 320 minutos possui sinal inferior à amostra de 232 minutos é atribuído ao crescimento abrupto desta última nos instantes finais da adsorção conforme se pode verificar na Figura 3-13.

5.3.2 Fotoluminescência estática em função da temperatura.

Passando ao estudo da influência da temperatura, é investigada a fluorescência a 15K, condição em que os processos não radiativos devem diminuir quase a zero. Na Figura 5-3 são mostrados três espectros.

O espectro (a) é referente à medida de absorção de um filme com 24 bicamadas de PPV/PMAA em temperatura de 15K, com excitação pela lâmpada de xenônio. Na parcela espectral observada pode ser constatado o surgimento da estrutura excitônica no pico localizado em torno de 510nm. Para comprimentos de onda menores predomina a absorção de luz pelos estados do fundo da banda de condução. Conforme o esquema da Figura 4-2, os éxcitons possuem os níveis de energia ligante e antiligante dentro do *gap*, e conseqüentemente a energia necessária para promovê-los ao nível antiligante é alguns meV menor que aquela necessária para excitá-lo ao fundo da banda de condução. Quando se reduzem os processos não-radiativos pela diminuição da temperatura próximo ao zero absoluto, o acoplamento vibracional aos níveis eletrônicos é suprimido produzindo a definição das fronteiras das bandas, o que faz com que o pico de absorção excitônico em 500nm seja observado.

Os outros dois espectros se referem às medidas de fotoluminescência que foram realizadas no filme de 24 bicamadas de PPV/PMAA [curva (b)], o mesmo que foi submetido à medida de absorção da curva (a), e num filme de 30 camadas de PPV produzido a partir da técnica de Langmuir-Blodgett (LB) pela Professora Débora Gonçalves, o qual foi incluído para comparação [curva (c)]. Ambas as medidas foram realizadas à temperatura de 15K. O espectro do filme de LB apresenta definição dos picos de emissão notavelmente melhor que o filme de bicamadas.

Nos dois casos são observados três picos de emissão e a possível presença de um quarto pico na região acima de 650nm. Estes picos são atribuídos às réplicas de fônons, ou seja, o primeiro pico à esquerda está relacionado ao decaimento radiativo direto dos estados do fundo da banda para o estado fundamental do éxciton próximo à banda de valência. O segundo pico está relacionado ao primeiro nível vibracional

acima do fundo da banda e, portanto à formação do fônon de ordem 1, em que um fônon é emitido juntamente com o fóton. Os outros picos estão progressivamente relacionados aos próximos níveis vibracionais da banda, que estão separados energeticamente por 40nm, ou seja, cerca de 30meV, que é a energia necessária a produção de cada fônon.

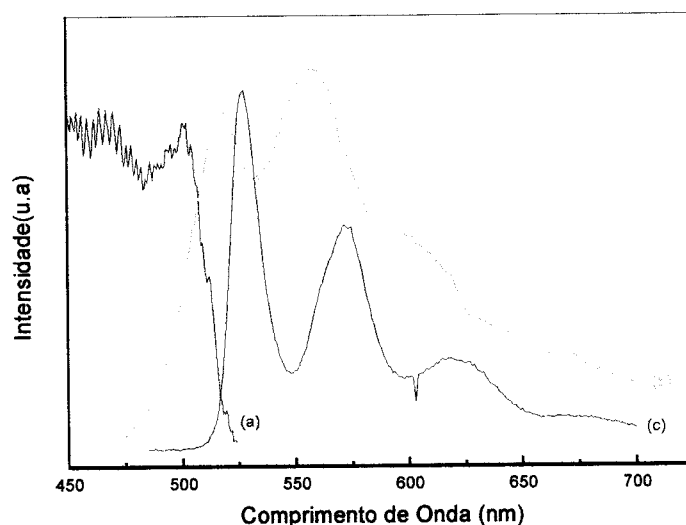


FIGURA 5-3 – Espectros de (a) absorção e (b) fluorescência de um filme (PPV/PMAA)_{24BIC}, e (c) de fluorescência de um filme LB com 30 camadas de PPV. Excitação com laser e temperatura de 15K.

Um fato que é mais facilmente observado nos filmes de LB é o alargamento da segunda e terceira bandas de emissão em relação à primeira, que está, provavelmente relacionado ao acoplamento vibracional. Com relação ao filme automontado, é possível que a definição dos picos seja menor devida à interação com o PMAA. Ao contrário do filme LB que apresenta uma diminuição progressiva da intensidade com o comprimento de onda dos picos de emissão, o filme SA possui espectros em que a componente do fônon de ordem 1 (cerca de 560nm) é mais intensa que a transição direta do fundo da banda.

Também é observado um deslocamento de mais de 10nm (12meV) para energias menores no espectro de emissão do filme LB em relação ao SA, que pode

estar relacionado a algum fator de ordem estrutural no filme LB ou a um possível confinamento da camada conforme discutido nos trabalhos de Onoda;Yoshino (1995b) na Seção 4-6. Observa-se ainda na Figura 5-3 que os espectros de absorção e emissão do filme de bicamadas, a 15K, se sobrepõem parcialmente implicando na possibilidade de aniquilação via mecanismos de transferência de energia do tipo Förster [Sybesma (1977)].

Na Figura 5-4 são mostrados os espectros de fotoluminescência de três filmes não autolimitados com um número diferente de imersões para cada amostra e a temperatura de 15K. A título de comparação, novamente foi incluído o espectro do filme LB de 30 bicamadas.

Nenhuma diferença significativa é observada entre as curvas, e aparentemente o uso da técnica de LB parece não contribuir para a obtenção de filmes com melhor qualidade de emissão. Em princípio, acredita-se que a produção de filmes SA não autolimitados com espectro de fluorescência comparável ao filme LB esteja diretamente relacionado a efeitos volumétricos da camada de PPV. Isto significa que a razão entre a quantia de PPV na interface e na camada toda é menor que aquela dos filmes de bicamadas, que devem apresentar grande parte da camada interagindo na interface, ou seja, interpenetrado ao polímero parceiro. É esperado que filmes de bicamadas fabricados com soluções mais concentradas sejam mais espessos e, portanto possuam fluorescência cuja principal contribuição seja de camadas em que a estrutura é mais volumétrica que superficial.

Estes resultados tornam a fabricação dos filmes de LB questionável, pois estes deveriam apresentar vantagens em relação aos filmes produzidos por outras técnicas devido à possibilidade de deposição organizada das moléculas. No entanto, é possível que ambos os filmes sejam produzidos a partir de soluções de aglomerados

moleculares de PPV, de modo que ao condensá-los na formação da camada, a estrutura macromolecular se assemelha. Uma diferença fundamental entre a técnica LB e a SA é que as camadas do filme LB são compactadas para a fase sólida antes de serem transferidos para o substrato, enquanto na técnica de automontagem a adsorção é espontânea, o que pode produzir filmes menos compactados e, em consequência, com uma contribuição volumétrica inferior àquela do LB.

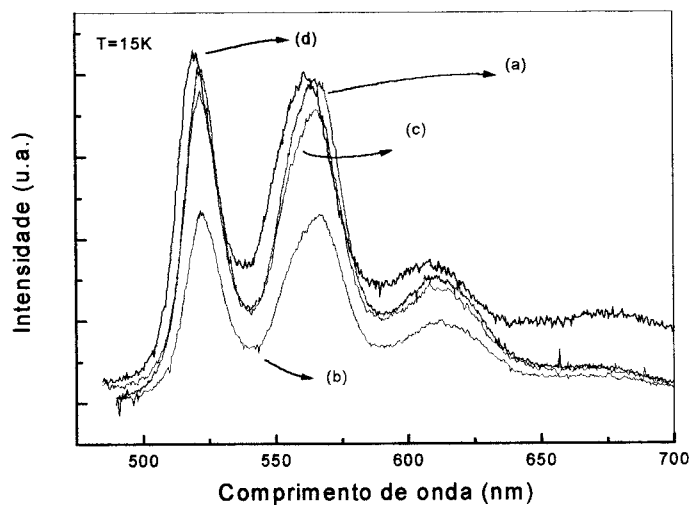


FIGURA 5-4 – Espectros de fluorescência para os filmes não autolimitados de uma camada, e os LB, a 15K e excitação com laser: (a) 116 (232 minutos), (b) 140 (280 minutos) e (c) 160 interrupções (320 minutos), e (d) LB.

Ao contrário do filme de bicamadas da Figura 5-3, os filmes não autolimitados mostram espectros com transições bem definidas, assim como o filme LB. É observado, também, um deslocamento dos espectros (a), (b) e (c) de alguns nanômetros para comprimentos maiores, que pode significar uma melhor conversão que para o filme LB. Como as condições de conversão não foram alteradas e para a fabricação deste tipo de filme não é necessário o emprego do PMAA, constata-se que o deslocamento espectral observado em relação ao filme de bicamadas da Figura 5-3 não está relacionado à conversão, mas à interpenetração ao polímero parceiro.

Novamente, o espectro mostra o alargamento das bandas para os dois primeiros níveis acoplados vibracionalmente. Porém, neste caso as intensidades dos dois picos são semelhantes, numa condição que é típica da emissão à temperatura ambiente para filmes completamente convertidos [Samuel et al (1993)].

Na seqüência do estudo são apresentados na Figura 5-5 os espectros de fluorescência obtidos para temperatura entre 15 e 18K, para filmes de bicamadas (b), (c) e (d), e de uma camada (a), ou seja, de crescimento não autolimitado.

Os espectros (a), (c) e (d) apresentam três picos de emissão bem definidos próximos de 520, 563 e 608nm, enquanto que o espectro (b) tem seus picos deslocados cerca de 10nm para o vermelho e a largura de banda maior. Os motivos para tais efeitos já foram discutidos para a Figura 5-3 em que o mesmo espectro foi analisado, tendo suas alterações atribuídas à interação com o PMAA e à conversão. Esta última hipótese foi posteriormente excluída.

Os espectros (c) e (d) mostram que é possível obter filmes automontados de boa qualidade de emissão quando se emprega o procedimento de bicamadas a partir de soluções mais concentradas. O motivo pelo qual se obtém resolução espectral em algumas amostras de bicamadas [(c) e (d)], mas não se obtém em outra [(b)], pode estar relacionado a efeitos volumétricos, ou então às condições das soluções empregadas para a fabricação dos filmes, uma vez que os filmes (c) e (d) foram produzidos a partir do PPV sintetizado há um ou dois meses. A qualidade das soluções já havia sido identificada no Capítulo 3 como um fator crítico à produção dos filmes.

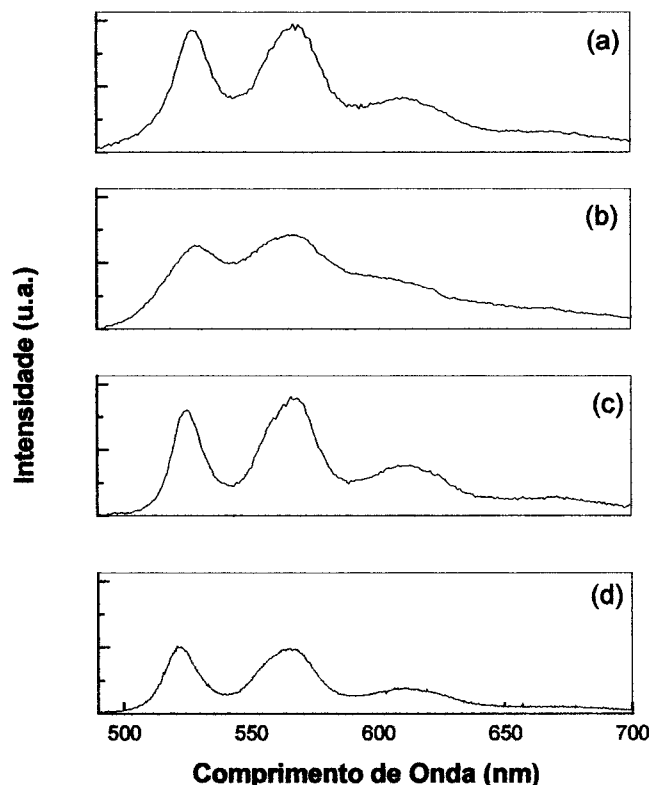


FIGURA 5-5 – Espectros de fluorescência a temperaturas próximas de 18K para filmes automontados: (a) crescimento não autolimitado, (b) $PPV_{(0,001M)}/PMAA_{(0,001M)}$, (c) $PPV_{(0,01M)}/PMAA_{(0,01M)}$ e (d) $PPV_{(0,001M)}/PMAA_{(0,01M)}$.

Na Figura 5-6 é analisada a evolução dos espectros de fluorescência para o filme de uma camada de 232 minutos (116 interrupções) com a variação da temperatura absoluta desde 15 até 300K. O aquecimento produz a diminuição na intensidade dos espectros e o alargamento dos picos em virtude do aumento da vibração da rede, consequência do deslocamento dos níveis vibracionais que se acoplam aos éxcitons. Portanto, está claro o surgimento dos processos não-radiativos quando o filme é aquecido.

Alguns processos que ainda não são compreendidos podem estar ocorrendo, visto que tem sido constatada em várias amostras a mudança na posição do espectro e de sua intensidade integrada quando a temperatura é modificada. Estes são apresentados em seguida.

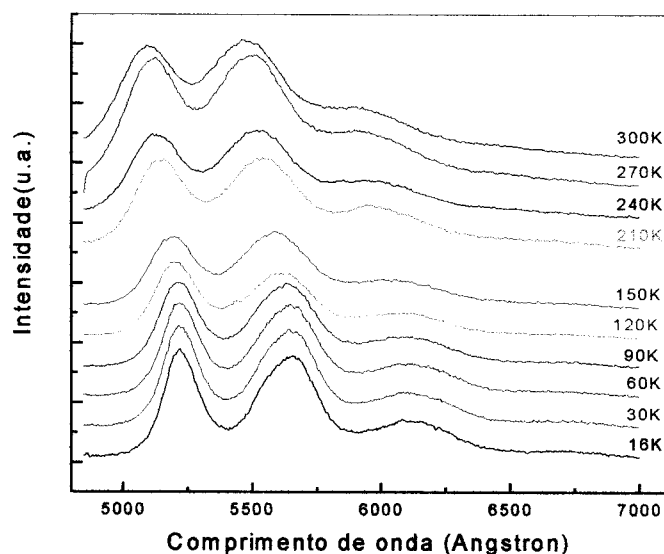


FIGURA 5-6 – Espectros de fluorescência em função da temperatura absoluta para o filme de crescimento não autolimitado (116 interrupções). As curvas estão deslocadas para maior clareza na visualização.

O mesmo experimento com variação da temperatura foi repetido para outros filmes, inclusive para aquele com 24 bicamadas, mas seus espectros não são exibidos aqui porque a discussão mais importante gira em torno das variações da área integrada e da posição do espectro.

As curvas azuis e pretas da Figura 5-7 (a) apresentam uma região em que a intensidade da área espectral passa por um mínimo em torno de 210nm, fato que não ocorre para as curvas vermelha e verde em que a área decresce continuamente com o aquecimento. Não é compreendida a diferença obtida para os dois grupos de amostras.

Esta variação na área pode estar associada a alguma mudança conformacional da cadeia polimérica e/ou à influência dos processos não-radiativos. À medida que a temperatura é elevada até 300K, os processos de decaimento passam a concorrer mais intensamente tornando os picos menores e mais largos. Este fenômeno deve estar relacionado ao deslocamento das bandas para o azul, observado na Figura 5-7

(b) quando a temperatura aumenta, localizando o éxciton. De modo geral, é observado um deslocamento de cerca de 10nm (12meV) na posição do segundo pico do espectro.

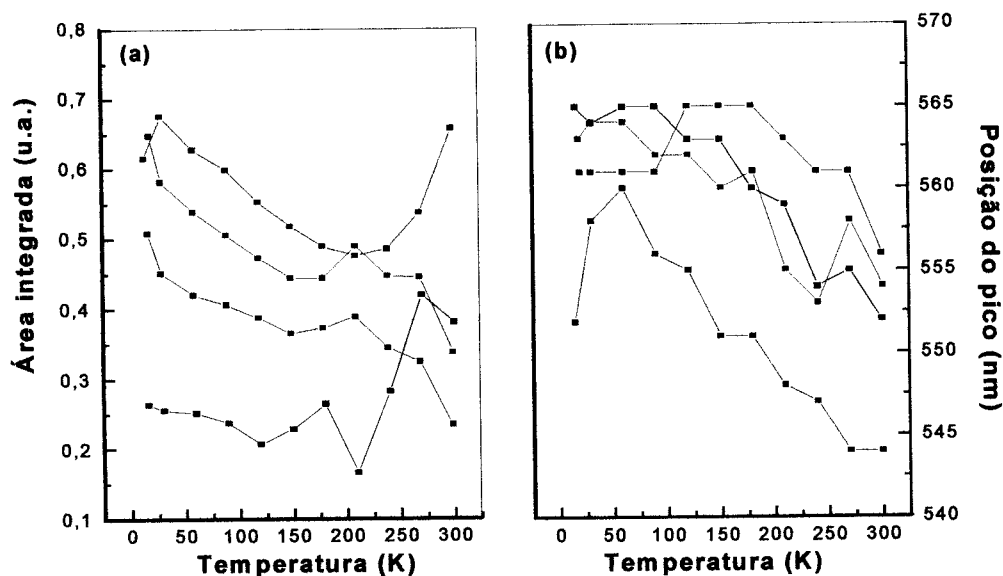


FIGURA 5-7 – (a) Variação da área espectral integrada e (b) deslocamento espectral em função da temperatura absoluta para filmes de crescimento não autolimitado (curva preta) e de bicamadas PPV/PMAA (curvas azul, vermelha e verde).

É provável que a variação na área integrada dependa da síntese do PPV, uma vez que foram empregados materiais de lotes distintos.

5.3.3 Estudo do tempo de vida dos estados excitados.

A determinação dos tempos de decaimento dos estados excitados do PPV foi realizada para o filme com 24 bicamadas que teve seu espectro de emissão mostrado na Figura 5-1 (b), com base nas medidas apresentadas na Figura 5-8. O módulo fornece uma medida da intensidade do sinal medido, enquanto a fase fornece o atraso entre a excitação e a emissão da amostra. Ambos aparecem em porcentagem. O erro

no ajuste é observado no gráfico de Rphase e Rmod, que se referem à função erro da fase e do módulo, respectivamente. Os tempos de decaimento são obtidos fazendo-se a transformada de Fourier do sinal medido e supondo-se que o decaimento seja formado por uma combinação de exponenciais que ajustam os dados experimentais.

Estas medidas foram realizadas apenas para o filme de bicamadas. Porém, o procedimento pode ser aplicado na caracterização de amostras de uma camada para uma investigação comparativa da influência do PMAA no processo de decaimento radiativo, numa oportunidade futura. Mesmo assim, em virtude de o equipamento não ser adequado a obtenção de decaimentos ultra-rápidos, percebe-se que para frequências próximas a 2MHz o erro no ajuste da fase e do módulo aumenta, fazendo com que tempos muito pequenos apresentem erro experimental maior.

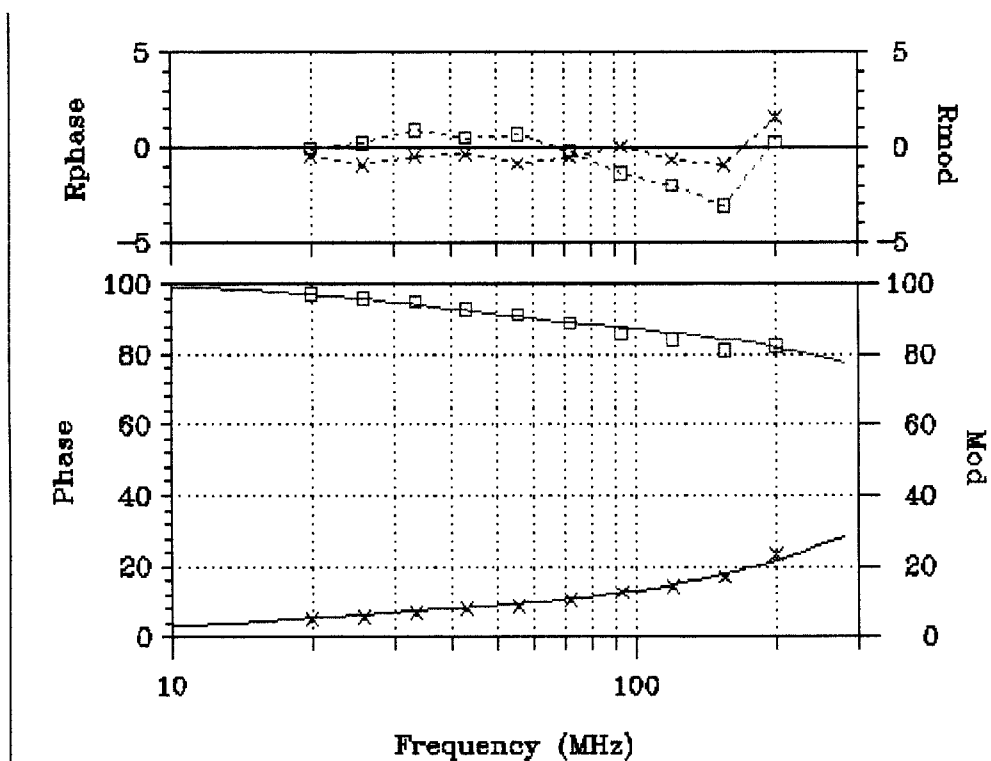


FIGURA 5-8 – Medida de fluorescência resolvida no tempo para amostra com 24bicamadas. O ajuste é dado pelas curvas contínuas, enquanto que os quadrados e as cruzeiros mostram os pontos experimentais. As curvas verdes identificam a fase e as vermelhas o módulo, enquanto Rphase e Rmod indicam os respectivos erros no ajuste. A fase é dada em graus e o módulo em porcentagem (luz incidente /emitida).

Pelo ajuste dos dados experimentais determinaram-se os tempos de decaimento em $(4.4 \pm 0.9)\text{ns}$ e $(290 \pm 20)\text{ps}$, sendo que o primeiro é responsável por 14% do sinal de fluorescência, enquanto que o segundo responde pelos 86% restantes, ou seja, uma grande parcela dos estados excitados decai em 290ps. Estes valores são relativamente altos quando comparados com os obtidos por Samuel et al. (1993) e por Mahrt et al. (1994), visto que conforme é citado na Seção 4.7, ambos extraíram dois tempos de decaimento na escala de centenas de picossegundos. Isso indica que apesar de ser esperado que filmes parcialmente convertidos apresentem maiores tempos de decaimento, em função da presença de segmentos da cadeia polimérica que não chegaram a ser convertidos, a presença do PMAA influencia o processo aumentando ainda mais estes tempos.

5.4 Conclusões sobre os processos de fluorescência.

A fluorescência foi investigada através das técnicas de fotoluminescência estática e resolvida no tempo para filmes automontados de PPV com uma camada (não limitado) e de bicamadas de PPV/PMAA. Os espectros obtidos para filmes de uma camada e de bicamadas em temperatura ambiente, fotoexcitados com lâmpada de xenônio, são típicos de filmes parcialmente convertidos. No filme de bicamadas, o alargamento das bandas é atribuído à interpenetração com o PMAA, que deve produzir uma interface inhomogênea constando de defeitos estruturais e de conformação. Em filmes de uma camada obtidos por adsorção intermitente, o espectro é mais bem resolvido, fato atribuído à inexistência de interface com outros polímeros e ao possível efeito de volume ou de compactação da camada.

O pico de emissão cresce em função do número de bicamadas apesar de não ser linear quando se utilizou o quartzo como substrato. A quantia de pontos

experimentais é pequena, justificando a grande discrepância obtida nesta ocasião. Além disso, a emissão é, aproximadamente proporcional à quantidade de material adsorvida nos filmes conforme constatado.

Nos estudos em função da temperatura, foi constatada a presença da estrutura excitônica quando se resfria o filme próximo ao zero absoluto e a ocorrência de processos de transferência de energia do tipo Foster [Sybesma (1977)]. O alargamento espectral da emissão em filmes de bicamadas é constatado ser devido à interpenetração ao PMAA. A definição espectral nas amostras de bicamadas é dependente das condições de preparo dos filmes e da síntese do PPV.

As variações observadas para a área espectral e para a posição do pico de emissão foram associadas à mudança conformacional da cadeia polimérica e à possível ocorrência de processos não radiativos oriundos do PPV.

No experimento de fotoluminescência resolvida no tempo foram obtidos valores relativamente altos para os tempos de decaimento dos estados excitados para a amostra com 24 bicamadas de PPV/PMAA, fato que foi atribuído à conversão parcial do filme e à interpenetração com o PMAA.

CAPÍTULO 6.

Conclusões.

A processabilidade dos polímeros na forma de soluções aquosas e orgânicas possibilitou que filmes automontados de PAn, PPV e derivados fossem fabricados através da técnica de automontagem com controle de suas camadas. Com a obtenção do procedimento não autolimitado, que constitui uma alternativa para a fabricação dos filmes, foi realizada a caracterização da fluorescência em função dos modos de adsorção, implicando em amostras com melhor qualidade fotoluminescente em condições específicas. A dinâmica espectral em função da temperatura e a fluorescência resolvida no tempo não foram tão intensivamente investigadas, de modo que seus estudos trouxeram informações mais gerais ao trabalho, constituindo-se num ponto de retomada para trabalhos futuros.

Embora o objetivo inicial do nosso projeto fosse explorar as propriedades de foto e eletroluminescência em filmes automontados, o pouco conhecimento do processo de adsorção em filmes automontados exigiu que os objetivos fossem redirecionados e que considerassem a obtenção das condições ideais à fabricação dos filmes. A obtenção da adsorção não autolimitada foi surpreendente e inspiradora de estudos sobre os processos de adsorção, fazendo com que boa parte do trabalho se concentrasse em torno desse tema. Entretanto, este interessante assunto é denso e necessita que trabalhos específicos sejam desenvolvidos em vista das questões que permanecem em aberto, conforme se constata nas seguintes conclusões gerais.

A descoberta de um procedimento alternativo para a formação da camada com adsorção não autolimitada criou novas possibilidades de fabricação de filmes ultrafinos, uma vez que deixa de ser necessária a utilização alternada de polications e poliânions, e que promove a construção de camadas espessas de um mesmo material sem que para isso seja necessário o emprego da técnica LB. Ocorre, porém, que a fabricação dos filmes é extremamente dependente da condição da solução e que a adsorção é não autolimitada para os precursores, quando forem empregadas soluções relativamente concentradas ($10^{-2}M$) preparadas com algumas semanas de antecedência, salvo os casos em que a síntese do PPV tiver sido recente, que podem fazer com que este tempo aumente.

Uma implicação do procedimento não autolimitado foi que se obteve filmes com emissão fluorescente bem resolvidas, e melhor que as comumente encontradas na literatura. Este fato foi atribuído à inexistência da interação intracamada com polímeros parceiros, pois esta é típica dos filmes de bicamadas, e a obtenção de camadas mais compactadas de PPV.

A fluorescência também foi investigada para filmes de bicamadas fabricados através de procedimento tradicional de adsorção autolimitada. Alguns resultados mostraram que a definição no espectro também pode ser obtida neste caso como consequência de um aumento na espessura da camada ou da mudança na qualidade do PPV obtido em cada síntese. Defeitos estruturais e conformacionais da cadeia polimérica, consequentes do modo de preparo da solução e do filme, influenciam o espectro de emissão do PPV produzindo o seu alargamento.

A investigação dos efeitos da temperatura mostrou a possível ocorrência de modificação conformacional da cadeia polimérica quando o sistema é aquecido.

Os tempos de decaimento das amostras de bicamadas também mostraram que o processo é bem mais lento que os relatados na literatura, fato que é suportado pela estrutura em bicamadas.

Propostas para Trabalhos Futuros.

Várias questões interessantes permanecem em aberto ao término deste trabalho e merecem um estudo mais aprofundado numa próxima oportunidade. De modo geral, é proposta a continuação na investigação dos fenômenos de adsorção e da influência nas propriedades dos filmes produzidos. Porém, alguns tópicos podem ser enfocados para ambos os tipos de adsorção conforme segue em destaque:

- Investigação e identificação das propriedades coloidais da solução (ou dispersão) responsáveis pela adsorção em geral
- Quantificação dos parâmetros termodinâmicos de adsorção
- Estudo dos processos radiativos e não-radiativos em função da temperatura
- Caracterização morfológica por microscopia e perfilometria
- Extensão do estudo a outros polímeros e materiais
- Classificação dos materiais adequados a cada processo de adsorção

CAPÍTULO 7.

Bibliografía.

- ADAMSON, A.W. "*Physical Chemistry of surfaces*", John Wiley Sons, Inc., 1982.
- AMIRE, O A; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* v.67, p.7-12, 1994.
- BRADLEY, D.D.C. et al. *Springer Series in Solid State Sciences* (Berlin Springer) p.107-112,1987.
- CHEUNG, J.H. et al. *Macromolecules.* v.30, p.2712-2716, 1997.
- DECHER, G. et al. *Thin Solid Films.* v.(210-211), p.831-835, 1992.
- FERREIRA, M. – *Tese de doutoramento apresentada ao IFQSC/USP*, (1994).
- FERREIRA, M et al. *Thin Solid Films.* v.244, n.(1-2), p.806-809, 1994.
- FERREIRA, M; RUBNER, M.F. *Macromolecules*, v.28, p.7107-7114, 1995.
- FERREIRA, M. et al. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 413, p.49, 1996.
- FOU, A.C. et al. *Abstracts Pap. Am. Chem. Soc.* v.209, p.97, Part 2, 1995a.
- FOU, A.C.; RUBNER, M. F. *Macromolecules.* v.28, p. 7115, 1995b.
- FOU, A.C. et al. *J. Appl. Phys.* v.79, n.10, p.7501-7509,1996.
- FRIEND, R. H. et al. *J. Physics D: Applied Physics.* v.20, n.11, p.1367-1384, 1987.
- GREENHAM, N.C.; FRIEND R.H. *Solid State Physics*, v. 49, 1995.

- GAO, B. et al. *Adv. Mater.* n.10, p.802-801, 1997.
- GAO, B. et al. *J. Phys. Chem. B.* v.102, n.21, p.4096-4103, 1998.
- HONG, J. et al. *Synth. Met.* v.84, p.815-816, 1997.
- HONG, H. et al. *Supramolecular Science.* v.4, n.(1-2), p.67-73, 1997a.
- HONG, H. et al. *Synth. Met.* v.85, p.1265-1266, 1997b.
- KARG, S. et al. *Journal of Applied Physics.* v.82, n.4, p.1951-1960, 1997.
- LOBO, R.F.M. et al. 1998. Submetido.
- LVOV, Y. et al. *Langmuir.* v.9, p.481-486, 1993a.
- LVOV, Y. et al. *J. Phys. Chem.* v.97, p.12835, 1993b.
- LVOV, Y. et al. *Thin Solid Films.* v.300, p.107-112, 1997a.
- LVOV, Y. et al. *Langmuir.* v.13, p.6195-6203, 1997b.
- MACHLIN, E.S. "In An Introduction to Aspects of Thermodynamics and Kinetics relevant to Material Science". Giro Press. Croton-on-Hudson, NY, p.192, 1991.
- MASSARDIER, V. et al. *Polymer*, v.35, n.7, p.1561-1563, 1994.
- MARTH, R. F. et al. *Journal of Luminescence.* v.(60-61), p.479-481, 1994.
- ONITSUKA, O. et al. *J. Appl. Phys.* v.80, n.7, p.4067-4071, 1996.
- ONODA, M.; YOSHINO, K. *J. App. Phys.* v.34, n.2B, p.L260-L263, Pte.2, 1995.
- ONODA, M.; YOSHINO, K. *J. App. Phys.*, v.78, n.7, p.4456-4462, 1995.
- OTTEWILL, R.H. et at. "Adsorption from solution", 1983.

- PARFITT, G.D., ROCHESTER, C.H. “*Adsorption from solution at the solid/liquid interface*”, Academic Press, 1983.
- PONTES, R. S. *Anais do XIV Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia – USP*, 1995.
- PONTES, R. S. et al. *Physica Status Solid (A)*, 1998a (no prelo).
- PONTES, R. S. *Synth. Met.* 1998b (no prelo).
- RAPOSO, M. et al. *Macromolecules*. v.30, p.6095-6101, 1997
- RAPOSO, M. et al. *Thin Solid Films*. v.329, p.729-742, 1998.
- RAPOSO, M.; OLIVEIRA Jr., O. N. submetido, 1998a.
- RAPOSO, M.; OLIVEIRA Jr., O. N. *Brazilian Journal of Physics*. v.28, n.4, p.392-404, 1998b.
- RIUL JR, A. et al. *Synthetic Metals*, v.71, p.2067-, 1995.
- ROBERTS, G.G. “*Langmuir-Blodgett films*”, Plenum-Press, 1990.
- SAMUEL, I. D. W. et al. *Synth Metals*. v.54, p.285-288, 1993.
- SCHIMITT, J.; DECHER, G. *Advanced Materials*. v.9, n.1, p.61-65, 1997.
- SHIMAZAKI, Y. et al. *Langmuir*. v.13, p.1385-1387, 1997.
- SHIMAZAKI, Y. et al. *Langmuir*. v.14, p.2768-2773, 1998.
- SLUCH, M.I. et al. *Physica Scripta*. v.53, p.635-637, 1996.
- STOCKTON, W. B.; RUBNER, M. F. *Macromolecules*. v.30, p. 2717-2725, 1997.
- SYBESMA, C. “*An introduction to biophysics*”, Academic Press, 1977.
- ULMAN, A. “*An introduction to ultrathin organic films: from Langmuir-Blodgett to self-assembly films*”, Academic Press, 1991.
- YAN, M. et al. *Phys. Rev. Letters*. v.73, n.5, p.744-747, 1994.
- ZANGWILL, A. “*Physics at surfaces*”, Cambridge Univ. Press, 1988.