UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

SILMAR ANTONIO TRAVAIN

Caracterização elétrica, óptica e morfológica de filmes de polianilina para aplicações em dispositivos

v.1

São Carlos

2006

IFSC-USP SERVIÇO DE INFORMAÇÃO

SILMAR ANTONIO TRAVAIN

Caracterização elétrica, óptica e morfológica de filmes de polianilina para aplicações em dispositivos

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências: Física Aplicada.

Área de Concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof. Dr. José Alberto Giacometti

v.1

São Carlos

2006

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

IFSC - SBI
CLASS.....
CUTTER.....
TOMBO. Te 1827

Travain,Silmar Antonio
Caracterização elétrica, óptica e morfológica de filmes de polianilina para aplicações em dispositivos / Silmar Antonio Travain; orientador José Alberto Giacometti – São Carlos, 2006.
134 f.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física.
Área de concentração: Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Polianilina; 2. Condutividade; 3. Polímeros. I. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

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

Fone Fax 16 3373 9777

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE SILMAR ANTONIO TRAVAIN APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 19/06/2006.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Alberto Giacometti (Orientador e Presidente) – UNESP

Prof. Dr. Guilherme Fontes Leal Ferreira – IFSC / USP

Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi – UFOP

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

Dr. Gerson Luiz Mantovani – UFABC

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Dedico esta tese à minha companheira *Cinthia* e aos meus pais *Celi* e *Nico* pelo apoio e compreensão em todos os momentos deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao final desta tese, depois do esforço e dedicação de muitos anos, manifesto minha gratidão a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para concretização deste trabalho. Gostaria de agradecer:

Primeiramente ao Prof. José A. Giacometti pela orientação, paciência e presteza em indicar os melhores caminhos para atingir as metas necessárias do presente trabalho.

Aos Profs. do Grupo de Polímeros: Osvaldo (Chú), Paulo, Mariângela, Débora Gonçalves, Faria, e em especial ao Prof. Guilherme Ferreira pelas valiosas colaborações dadas a esse trabalho, seja nos corredores do IFSC, ou mesmo nas discussões para o desenvolvimento dos modelos teóricos aqui apresentados.

Aos amigos e professores, Carlos J. A. Constantino, Alexandre Marletta, Antonio Carvalho (Toni) e Débora T. Balogh pelo apoio e discussão nos últimos anos, que de uma forma ou de outra contribuíram muito para meu aprendizado e à minha formação profissional. Em especial ao companheiro de inúmeras discussões (inclusive aos finais de semana) meu amigo e colaborador professor Rodrigo F. Bianchi.

Aos amigos do grupo de polímeros: Carla, Célio, Clarissa, Cristina, Dante, David, Ubaldo, Fernando, Josmary, Karen, Letícia, Luis, Marcelo, Marystela, Lucas, Valtencir (Xuxa), Thiago, Bruna, Miguel, Heurisson, Felipe, Adriana, Vicente, Néia, Sarita, Luciana, Kelly, Ângelo, Edvaldo, Françoise, Thaís, Rafaela, Junior, Rafael, Luciano, Alessandra, Vanessa, Walterlei e Maurício pela amizade e bons momentos. Em especial meus agradecimentos a Nara, ao Totó, ao Frank, ao Célio W. e à Enia Mara pelas valiosas discussões que fortaleceram minha formação.

Aos amigos Bertho, Níbio, Ademir e Rosângela pelo apoio técnico e pelo ótimo convívio no grupo.

Aos meus pais, Nico e Celi, meus irmãos Silvia e Duda, meus sobrinhos, Túlio, Giovana e Giulia, pela compreensão, carinho e amor oferecidos. Aos meus tios Nelson e Neusa que sempre me incentivaram.

A minha companheira Cinthia e seus pais Avaré e Lourdes, por toda atenção, dedicação e carinho que teêm me acolhido.

Ao CNPq pelo apoio financeiro e ao Instituto de Física de São Carlos, por ter me dado às condições e a infra-estrutura adequada para o desenvolvimento desse trabalho.

RESUMO

Este trabalho descreve o estudo de preparação dos filmes de polianilina, PAni, depositados pelo método de polimerização *in-situ* para serem utilizados em dispositivos poliméricos emissores de luz (PLEDs) e em sensores químicos e de flexão mecânica. É descrita a síntese química da PAni, a produção de filmes pelo método de polimerização *in-situ,* o estudo do seu crescimento usando a espectroscopia de UV-Vis e as características morfológicas da superfície pela técnica de varredura de AFM. Filmes de PAni depositados pelo técnica *in-situ* sobre eletrodos interdigitados foram caracterizados através de medidas de condutividade elétrica contínua e alternada em função da temperatura e da dopagem do material. Os resultados elétricos obtidos, típicos de sistemas sólidos desordenados, foram interpretados usando o modelo de condução de Dyre. Investigou-se o uso de filmes finos de PAni como camada injetora de portadores de carga em PLEDs para diferentes métodos de conversão do precursor poli(xilideno tetrahidrotiofeno), PTHT, em poli(*p*-fenileno vinileno), PPV. Mostrou-se que a camada de PAni pode ser usada como janela transparente da emissão luminosa do PPV, o que diminui a tensão de operação do PLED e protege o eletrodo de ITO contra a corrosão durante o processo de conversão. São mostrados estudos exploratórios de sensores de PAni depositados sobre o substrato de poli(tereftalato de etileno) (PET) para aplicação em dispositivos para medidas de pH de solução e de flexão mecânica.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

ABSTRACT

This work shows the study of PAni film prepared by the *in-situ* deposition technique aiming its use in polymeric light emission diodes (PLEDs) and in chemical sensors and of flection mechanics. The synthesis of the PAni, the production of films by the *in-situ* method, the film growth probed by UV-Vis spectroscopy and its surface morphology characteristics probed by the scanning AFM microscope are presented. Such *in-situ* films were deposited on the top of interdigitated electrodes and characterized using *ac* and *dc* conductivity measurements as function of temperature and of the material doping level. The electric results were typical of non ordered materials and interpreted using the Dyre´s conduction model. It was investigated the use of the PAni films as carrier layer injection in PLEDs employing different of conversion of poly(xylylidene tetrahydrothiophenium), PTHT, in to poly(*p*-phenylene vinylene), PPV. It was showed that the PAni film act as a transparent window for the PPV light emission, the onset voltage of the PLED decreased and the PAni layer protects the ITO electrode against the corrosion during the conversion of the PTHT in to PPV. Exploratory studies were also performed using the PAni layer deposited on the top of a poly(ethylene terephtalate) substrate aiming its application for measuring the pH of a solution and as mechanical bending sensor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Formação da ligação π em um plano perpendicular ao plano da cadeia principal, constituída pela ligação σ..... 9

Figura 2.2. Deslocalização do sistema π-conjugado na cadeia polimérica do PPV (nuvens eletrônicas)..... 9

Figura 2.3. Cadeia do polímero poliacetileno, na sua forma *trans*-poliacetileno..... 10

Figura 2.4. Estrutura de bandas do *trans*-poliacetileno, onde k é o vetor de onda e E_k é a energia. (a) Respeitando a instabilidade de *Peierls* e (b) caso o sistema não respeitasse essa instabilidade. À distância entre dois átomos de carbono adjacentes é "*a*"..... 10

Figura 2.5. Possível cadeia do *trans*-poliacetileno..... 11

Figura 2.6. Diagramas de bandas e representações de um *sóliton* dentro da estrutura do *trans*-poliacetileno. *Sóliton* a) carregado positivamente (S = 0), b) eletricamente neutro (S = ½) e c) carregado negativamente (S = 0)..... 12

Figura 2.7. Diagrama de bandas e níveis de energia criados pelos defeitos em um estado polimérico não degenerado: a) *pólaron* negativo; b) *bipólaron* negativo; c) *pólaron* positivo; d) *bipólaron* positivo; e) *éxciton* singleto..... 14

Figura 2.8. Estrutura esquemática do poli(*p*-fenileno) a) e b) não degeneradas c) *pólaron* carregado positivamente..... 14

Figura 2.9. Espectros de absorção e de emissão provenientes das transições entre os três primeiros níveis vibracionais do estado fundamental e do primeiro estado eletrônico excitado de uma molécula [10]..... 17

Figura 2.10. Estrutura de um dispositivo eletroluminescente polimérico..... 19

Figura 2.11. Esquema representando processo de eletroluminescência: (1) injeção de portadores (*pólarons*), (2) transporte dos portadores, (3) formação de éxciton e (4) decaimento radiativo..... 21

Figura 2.12. Esquema de bandas de energia entre o ITO, o PPV e alguns ânodos metálicos [16,17]..... 22

Figura 3.1. Fórmula geral da PAni..... 28

Figura 3.2. Representação esquemática do processo de protonação da PAni em meio ácido..... 30

Figura 3.3. Procedimento para obtenção dos filmes de PAni à temperatura de 0° C..... 32

Figura 3.4. Síntese química do PPV. a) Preparação do monômero; b) Preparação do polieletrólito precursor PTHT e c) Tratamento térmico para obtenção do PPV..... 34

Figura 3.5. Síntese química do PTHT com incorporação do DBS..... 36

Figura 3.6. Desenho dos eletrodos de ouro usados para medir a condutividade da PAni [21]..... 38

Figura 3.7. Procedimento para obtenção dos eletrodos sobre a lâmina. a) Deposição do fotoresiste; b) Escolha da máscara e exposição à radiação UV; c) Formação da região fotossensibilizada; d) Obtenção da máscara desejada; e) Metalização e f) Limpeza e obtenção do eletrodo metálico [21]..... 39

Figura 3.8. Processo de decapagem do ITO para confecção dos LEDs poliméricos [21]..... 41

Figura 3.9. Esquema para deposição do filme de PAni sobre substratos de vidro BK7 pelo método *in-situ*..... 42

Figura 3.10. Microeletrodos confeccionados através do processo de litografia (seção 3.2.2.1)..... 45

Figura 3.11. Esquema do aparato experimental para medida de fotoluminescência e eletroluminescência..... 47

Figura 4.1. Espectro de absorbância do filme de PAni para concentração de anilina de 0,112 moles/L..... 57

Figura 4.2. Espectro de absorbância dos filmes de PAni para diferentes tempos de reação. A concentração de anilina é de 0,112 moles/L.....58

Figura 4.3. Absorbância em 825 nm em função do tempo de imersão para concentrações de anilina de 0,112, 0,045 e 0,022 moles/L. A linha contínua representa o ajuste usando a equação de JMA [11,16]..... 59

Figura 4.4. a) e b) Imagens de AFM de filmes de PAni adsorvido para o tempo de 90 min, c) e d) Perfil da altura dos filmes e do diâmetro médio em função da altura média dos agregados para os filmes de PAni (soluções com concentrações de anilina de 0,022 e 0,045 moles/L)..... 64

Figura 4.5. Imagens de AFM de filmes de PAni para a concentração de anilina na solução de 0,112 moles/L. Os tempos de adsorção para as camadas foram: a) 17 min; b) 19 min; c) 21 min; d) 23 min; e) 25 min; f) 27 min; g) 50 min e h) 90 min. A varredura foi feita no comprimento L = 2 μm..... 65

Figura 4.6. Rugosidade (W) dos filmes de PAni em função do tempo de imersão para concentrações de anilina de 0,112, 0,045 e 0,022 moles/L. Em detalhe: absorbância em 825 nm em função do tempo de imersão para concentrações de 0,112, 0,045 e 0,022 moles/L..... 67

Figura 4.7. Dimensão Fractal dos filmes de PAni em função da concentração de anilina, para os tempos de 17, 27 e 50 min..... 68

Figura 5.1. Corrente elétrica *dc vs.* tensão nas amostras de PAni: (a) FD-10^{-4}, (b) MD-10^{-3}, (c) ID-10^{-2} e (d) ED-1. A temperatura é de 300 K..... 81

Figura 5.2. Componente real, $\sigma'(f)$, *vs.* freqüência para filmes de PAni: a) 1 x 10^{-4} M (FD-10^{-4}), b) 5 x 10^{-4} M, c) 1 x 10^{-3} M (MD-10^{-3}), d) 5 x 10^{-3} M, e) 1 x 10^{-2} M (ID-10^{-2}), f) 1 x 10^{-1} M e g) 1 M (ED-1). A temperatura é de 300 K..... 82

Figura 5.3. Componente Real, $\sigma'(f)$, *vs.* freqüência a temperaturas de 100 K a 430 K. (a) para as amostras FD–10^{-4}, (b) MD–10^{-3} e (c) ID–10^{-2}..... 83

Figura 5.4. Componentes real e imaginária da condutividade complexa para filmes de PAni de fraca dopagem - FD–10^{-4} nas temperaturas: (a) 300 K e (b) 315 K. As linhas cheias apresentam os ajustes das componentes real e imaginária da condutividade..... 84

Figura 5.5. Componentes real e imaginária da condutividade complexa para filmes de PAni de fraca dopagem - FD–10^{-4} nas temperaturas: (a) 326 K, (b) 337 K, (c) 345 K e (d) 359 K. As linhas cheias apresentam os ajustes das componentes real e imaginária da condutividade..... 85

Figura 5.6. Componentes real e imaginária da condutividade complexa para filmes de PAni de fraca dopagem - FD–10^{-4} nas temperaturas: (a) 371 K, (b) 383 K, (c)

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

393 K e (d) 403 K. As linhas cheias apresentam os ajustes das componentes real e imaginária da condutividade..... 86

Figura 5.7. Componentes real e imaginária da condutividade complexa para filmes de PAni de moderada dopagem - MD–10^{-3} nas temperaturas: (a) 100 K e (b) 125 K. As linhas cheias apresentam os ajustes das componentes real e imaginária da condutividade..... 87

Figura 5.8. Componentes real e imaginária da condutividade complexa para filmes de PAni de moderada dopagem - MD–10^{-3} nas temperaturas: (a) 150 K, (b) 175 K, (c) 200 K e (d) 225 K. As linhas cheias apresentam os ajustes das componentes real e imaginária da condutividade..... 88

Figura 5.9. Componentes real e imaginária da condutividade complexa para filmes de PAni de moderada dopagem - MD–10^{-3} nas temperaturas: (a) 250 K, (b) 275 K e (c) 300 K. As linhas cheias apresentam os ajustes das componentes real e imaginária da condutividade..... 89

Figura 5.10. Componentes real e imaginária da condutividade complexa para filmes de PAni de intermediária dopagem - ID–10^{-2} nas temperaturas: (a) 150 K e (b) 175 K. As linhas cheias apresentam os ajustes das componentes real e imaginária da condutividade..... 90

Figura 5.11. Componentes real e imaginária da condutividade complexa para filmes de PAni de intermediária dopagem - ID–10^{-2} nas temperaturas: (a) 200 K, (b) 225 K, (c) 250 K e (d) 275 K. As linhas cheias apresentam os ajustes das componentes real e imaginária da condutividade..... 91

Figura 5.12. Componentes real e imaginária da condutividade complexa para filmes de PAni de intermediária dopagem - ID–10^{-2} nas temperaturas: (a) 300 K e (b) 330 K. As linhas cheias apresentam os ajustes das componentes real e imaginária da condutividade..... 92

Figura 5.13. Curva mestre obtida dos resultados da Figura 5.2 (*a, c* e *e*) e de todas as curvas da Figura 5.3b. Os resultados foram normalizados: $\sigma'(f)/\sigma_{dc}$ e f/γ_{hop}..... 95

Figura 5.14. *log* σ_{dc} *vs.* $c_S^{-1/3}$, c_S é a concentração da solução aquosa de HCl empregada na dopagem da PAni. A temperatura é de 300 K..... 98

Figura 5.15. Gráfico de Arrhenius *ln* γ_{hop} *vs.* $1/T$ para o filme de PAni MD–10^{-3}, resultando em duas energias de ativação..... 99

Figura 5.16. *ln* γ_{hop} *vs.* $1/T^{1/4}$. Tentativa de ajuste com o modelo de Mott - *Variable Range Hopping* para medidas na amostra MD–10^{-3}..... 100

Figura 6.1. Esquema das heteroestruturas dos PLEDs: (a) ITO/PPV/Al, (b) ITO/PPV+DBS/Al, (c) ITO/PAni/PPV/Al e (d) ITO/PAni/PPV+DBS/Al..... 108

Figura 6.2. Desenho dos eletrodos de ouro usados para medir a condutividade da PAni em função da temperatura..... 109

Figura 6.3. (a) Condutividade elétrica da camada de PAni dopada nos dispositivos Au/PAni em função da temperatura. (b) Espectro UV-Vis, antes (25 °C) e depois (150 °C) da conversão térmica..... 110

Figura 6.4. (a) Condutividade elétrica da camada de PAni dopada em PLEDs de Au/PAni/PTHT e Au/PAni/PTHT+DBS em função da temperatura. (b) Espectro UV-Vis antes (25 °C) e depois (150 °C) do tratamento térmico do dispositivo Au/PAni/PTHT. (c) Espectro UV-Vis antes (25 °C) e depois (150 °C) do tratamento térmico do dispositivo Au/PAni/PTHT+DBS..... 112

Figure 6.5. (a) Condutividade elétrica da camada de PAni desdopada em PLEDs de Au/PAni/PTHT e Au/PAni/PTHT+DBS em função da temperatura. (b) Espectro UV-Vis antes (25 °C) e depois (150 °C) do tratamento térmico do dispositivo Au/PAni/PTHT. (c) Espectro UV-Vis antes (25 °C) e depois (150 °C) do tratamento térmico do dispositivo Au/PAni/PTHT+DBS..... 114

Figura 6.6. Curva característica *I vs. V* dos PLEDs: a) ITO/PPV/Al e ITO/PAni/PPV/Al (T_{conv} = 200 °C), b) ITO/PPV+DBS/Al (T_{conv} = 120, 150 e 200 °C) e c) ITO/PAni/PPV+DBS/Al (T_{conv} = 120, 150 e 200 °C). As estruturas mostradas na legenda foram apresentadas na Tabela 6.I..... 116

Figura 6.7. Espectros UV-Vis (eixo esquerdo) e foto- e eletro-luminescência (direito) da camada de PAni no dispositivo HPLED150..... 118

Figura 6.8. Esquema do circuito elétrico usado nas medidas elétricas..... 121

Figura 6.9. Corrente elétrica (I_{est}) *vs.* tempo de imersão em sensores de PET/PAni.... 122

Figura 6.10. Tempo de estabilização da corrente *vs.* valor de pH das soluções..... 122

Figura 6.11. Corrente (I_{est}) em função do pH das soluções..... 123

Figura 6.12. Aparato experimental com duas barras laterais que atuam como suporte para o sensor. O ângulo de flexão é obtido com o auxílio de um transferidor (não mostrado na Figura)..... 124

Figura 6.13. Resistência elétrica *vs.* ângulo de flexão: a) PAni dopada (pH = 0), b) moderadamente dopada (pH = 6) e c) desdopada (pH = 12)..... 125

Figura 6.14. Resistência *vs.* ângulo de flexão para análise de reversibilidade, onde R_{subida} é a resistência variando de 0 a 50° e $R_{descida}$ é a resistência de 50 a 0°..... 126

Figura 6.15. Imagem da superfície do filme de PAni depositado sobre substrato de PET após a flexão..... 127

LISTA DE ABREVIATURAS

PPV	poly(*p*-phenylene vinylene)
PTHT	poly(xylylidene tetrahydrothiophenium cloridhe)
MEH-PPV	poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene]
PLED	Polymer Light-Emitting Diode (diodo polimérico emissor de luz)
PAni	polianyline
t-PA	*trans*-poliacetileno
PPP	poly(*p*-phenylene)
ITO	Indium-Tin Oxide (óxido de estanho e índio)
UV-Vis	Ultraviolet-visible spectroscopy
DBS	dodecylbenzenesulfonate íon
PL	Fotoluminescência
EL	Eletroluminescência
AFM	Atomic Force Microscopy
PVP	poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone)
POMA	poly(*o*-methoxyaniline)
PVS	polyvinylsolfonate
PET	poly(ethylene terephthalate)
FD-10^{-4}	Fraca dopagem - PAni dopada em solução aquosa de 10^{-4} M HCl.
MD-10^{-3}	Moderada dopagem - PAni dopada em solução aquosa de 10^{-3} M HCl
ID-10^{-2}	Intermediária dopagem - PAni dopada em solução aquosa de10^{-2} M HCl
ED-1	Elevada dopagem - PAni dopada em solução aquosa de 1 M HCl
VRH	Variable Range Hopping
RFEB	Randon Free Energy Barrier model (modelo de energias livres aleatórias)

LISTA DE SÍMBOLOS

σ_{dc}	Condutividade *dc*
R	Resistência elétrica
I	Corrente elétrica
J	Densidade de corrente
V	Voltagem
k_B	Constante de Boltzmann
F	Campo elétrico
σ^*	Condutividade complexa
σ'	Componente real da condutividade complexa
σ_0	Componente real da condutividade complexa em baixas freqüências (condutividade *dc*)
σ''	Componente imaginário da condutividade complexa
γ_{hop}	Frequência de saltos
α	parâmetro de sobreposição das funções de ondas entre locais de saltos
k	Constante dielétrica
ε^*	Constante dielétrica complexa
ε_0	Permissividade elétrica do vácuo
Z^*	Impedância complexa
Z'	Componente real da impedância complexa
Z''	Componente imaginária da impedância complexa
λ	Comprimento de onda
μ	Mobilidade dos portadores de carga
ω	Freqüência angular de um campo elétrico oscilante com o tempo
f	Freqüência de um campo elétrico oscilante com o tempo
W	Energia de salto dos portadores de carga
T	Temperatura
n	Parâmetro de crescimento de núcleos (modelo Avrami)
τ	Tempo característico de adsorção (modelo Avrami)

SUMÁRIO

SUMÁRIO iv

LISTA DE FIGURAS ix

LISTA DE TABELAS xv

LISTA DE ABREVIATURAS xvi

LISTA DE SÍMBOLOS xvii

RESUMO xviii

ABSTRACT xix

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO 1

1.1. Objetivos 4

1.2. Organização da Tese 4

1.3. Referências bibliográficas 4

CAPÍTULO 2 - POLÍMEROS CONJUGADOS E APLICAÇÕES 6

2.1. Introdução aos Polímeros Condutores 6

2.2. Origem das propriedades eletrônicas nos polímeros conjugados 7

2.2.1. Hibridização dos átomos de carbono 8

2.2.2. Dimerização da cadeia polimérica 9

2.2.3. Defeitos estruturais 10

Sólitons no t-*PA* 11

Pólarons e bipólarons 13

Éxcitons 15

2.2.4. Dopagem nos polímeros conjugados 15

2.3. Espectros de absorção e emissão de luz 16

2.4. Diodos poliméricos emissores de luz (PLEDs) 18

2.5. Referências bibliográficas 24

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E SÍNTESE DOS POLÍMEROS, PREPARAÇÃO DE FILMES E SUBSTRATOS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO 26

3.1. Síntese química dos polímeros 27

3.1.1. Polianilina (PAni) 27

3.1.1.1. Estados de oxidação da PAni 28

3.1.1.2. Dopagem por protonação da PAni 29

3.1.1.3. Propriedades eletrônicas da PAni 30

3.1.1.4. Síntese da PAni 31

3.1.2. Poli(*p*-fenilenovinileno) (PPV) 33

3.1.2.1. Preparação do Poli(*p*-fenilenovinileno) (PPV) 33

3.1.2.2. Preparação do PPV+DBS 35

3.2. Processamento dos filmes 36

3.2.1. Procedimento para limpeza e secagem do substrato 36

3.2.2. Preparação da lâmina de vidro BK7 e vidro com ITO 38

3.2.2.1. Método para confecção das máscaras sobre a lâmina de vidro BK7 38

3.2.2.2. Método para confecção das máscaras sobre substrato de ITO 40

3.2.3. Deposição do filme de PAni 41

3.2.4. Deposição dos filmes de PPV e PPV+DBS 43

3.2.4.1. Filmes *casting* 43

3.2.4.2. Filmes *spin-coating* 43

3.3. Metodologias experimentais de caracterização 44

3.3.1. Medidas elétricas 44

3.3.1.1. Método de corrente constante (dc) 44

3.3.1.2. Espectroscopia de impedância..... 46

3.3.2. Medidas ópticas..... 46

3.3.2.1. Medidas de absorção no UV-Visível..... 46

3.3.2.2. Medidas de fotoluminescência (PL)..... 47

3.3.2.3. Medidas de eletroluminescência (EL)..... 48

3.3.3. Medidas de microscopia de força atômica (AFM)..... 48

3.4. Referências bibliográficas..... 49

CAPÍTULO 4 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE FILMES DE PANI..... 52

4.1. Introdução..... 52

4.2. Fenômenos de adsorção..... 53

4.2.1. Adsorção dos filmes de PAni pelo método *in-situ*..... 55

4.2.1.1. Condições para adsorção e formação de filmes de boa qualidade..... 56

4.2.1.2. Estudo do crescimento da PAni *in-situ*..... 56

4.2.1.3. Estudo do crescimento da PAni *in-situ* em diferentes concentrações de anilina no meio reacional..... 58

4.2.2. Medida de espessura dos filmes de PAni..... 60

4.3. Modelo de Avrami para crescimento de filmes de PAni *in-situ*..... 60

4.4. Medidas de morfologia de superfície – AFM..... 62

4.4.1. Rugosidade nos filmes de PAni..... 66

4.4.2. Dimensão fractal nos filmes de PAni..... 68

4.5. Conclusão..... 69

4.6. Referências bibliográficas..... 70

CAPÍTULO 5 - MECANISMOS DE CONDUÇÃO DA POLIANILINA – CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS..... 73

5.1. Introdução..... 73

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

5.2. Processos de condução da PAni..... 75

5.3. Preparação das amostras..... 78

5.4. Medidas de corrente *dc vs.* Voltagem..... 79

5.5. Medidas de condutividade alternada..... 81

5.6. Modelo de condutividade de Dyre..... 93

5.7. Análise do ajuste do modelo de Dyre..... 94

5.8. Conclusão..... 100

5.9 Referências bibliográficas..... 102

CAPÍTULO 6 - APLICAÇÕES DA PANI EM DISPOSITIVOS..... 104

6.1. Uso da PAni em dispositivos luminescentes (PLEDs)..... 105

6.1.1. Introdução..... 106

6.1.2. Preparação das heteroestruturas..... 107

6.1.3. Caracterizações das estruturas poliméricas (PLEDs)..... 110

6.1.4. Discussão sobre a influência da camada de PAni em PLEDs..... 118

6.2. Uso da PAni como sensor de pH..... 119

6.2.1. Uso da PAni como sensor indicador de pH..... 120

6.2.2. Monitoramento do pH de soluções..... 120

6.2.3. Caracterização elétrica do sensor..... 121

6.3. Uso da PAni como sensor de flexão mecânica..... 123

6.3.1. Caracterização eletromecânica do sensor..... 124

6.3.2. Caracterização da superfície do sensor..... 126

6.4. Referências bibliográficas..... 127

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÃO..... 130

7.1. Publicações originadas no período de doutoramento..... 133

7.1.1. Publicações em revistas indexadas..... 133

7.1.2. Trabalhos Apresentados em Conferências Internacionais..... 134

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

No passado os materiais poliméricos eram principalmente conhecidos por serem bons isolantes elétricos e por terem propriedades mecânicas adequadas para aplicações em engenharia. Entretanto, este cenário começou a mudar a partir de 1977 com a descoberta "acidental" da condução metálica do poliacetileno [1]. A descoberta feita por MacDiarmid e colaboradores despertou o interesse por materiais poliméricos que podem ter a sua condutividade elétrica variada por dopagem química. Atualmente já se conhecem materiais poliméricos que possuem condutividade elétrica próxima dos metais (cerca de 10^5 S/cm) [2,3,4]. Apesar da alta condutividade do poliacetileno, obtida através da dopagem com vapores de iodo, ele é de difícil processabilidade e possui grande instabilidade térmica e ambiental. Outros polímeros condutores foram posteriormente sintetizados e os mais estudados são o polipirrol, o politiofeno, o poli(*p*-fenileno) e a polianilina. A boa reversibilidade da dopagem destes materiais que apresentam tanto baixa condutividade elétrica (isolantes) como também condutividade elevada (metais), estimulou a indústria na busca de materiais de baixo custo e

facilmente processáveis como uma alternativa para a substituição dos semicondutores inorgânicos [5].

A possibilidade de combinar as propriedades mecânicas, ópticas e elétricas com o fácil processamento originou um grande aumento de pesquisas sobre os materiais poliméricos. A partir da década de 1980, com a identificação das barreiras Schottky formada na interface do polímero/metal, surgiram os diodos Schottky e o transistor de efeito de campo à base de semicondutor, isolante e metal, chamado de MIS-FETS (*Metal-Insulator-Semiconductor Field-Effect Transistor*) poliméricos [5,6]. Em 1990, com a descoberta das propriedades luminescentes do poli(*p*-fenilenovinileno), PPV, Richard Friend [7] deu início à uma nova linha de pesquisa com os diodos poliméricos emissores de luz, os chamados PLEDs (*Polymer Light-Emitting Diodes*).

A grande vantagem dos polímeros é que podem ser produzidos na forma de filmes finos de alta homogeneidade, possibilitando o desenvolvimento de novos dispositivos. A aplicação comercial dos polímeros em PLEDs depende de investigações mais específicas tais como a diminuição da tensão de operação, o prolongamento do tempo de vida e a melhoria da eficiência do dispositivo. Pesquisas relatadas por Y. Yang e A. J. Heeger [8] mostraram que a utilização de heteroestruturas com camadas de MEH-PPV e polianilina, PAni, promovem um aumento no desempenho dos PLEDs em torno de 30% e uma diminuição na voltagem de operação em torno de 40%. Portanto, para assegurar um melhor desempenho nestas estruturas, há a necessidade dos filmes de PAni serem ultrafinos, com espessura controlada, muitas vezes com estruturas organizadas e terem baixa rugosidade [9].

A deposição de uma fina camada de PAni sobre um substrato pode ser realizada usando diferentes técnicas: *casting* ou *spin-coating* da solução, automontagem (camada por camada, LBL), Langmuir-Blodgett (LB), deposição eletroquímica e polimerização

in-situ. As técnicas, *casting* ou *spin-coating* permitem a fácil preparação de filmes, mas a sua espessura, rugosidade e organização não podem ser bem controladas. A técnica de automontagem é muito simples e os filmes são obtidos a partir de soluções de polieletrólitos que permite a transferência de camadas alternadas de diferentes materiais sobre um substrato. Quando os filmes são obtidos a partir de polieletrólitos fortes pode-se controlar a espessura em escala nanométrica, mas o processo de obtenção dos filmes é demorado. A técnica LB permite obter filmes com organização molecular e com controle de espessura na escala nanométrica. A principal limitação da técnica LB para se obter os filmes de PAni é a necessidade do uso do ácido esteárico para o ancoramento do polímero na transferência das camadas monomoleculares formadas na interface/água da cuba de Langmuir para o substrato. Há também a dificuldade da produção de filmes em grande escala pelo fato do processo ser demorado. Inicialmente desenvolvida por MacDiarmid e colaboradores [10], a polimerização *in-situ* se destaca por proporcionar um bom controle de espessura (na ordem de dezenas de nanômetros), filmes com boa uniformidade e rápido processamento.

1.1. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é a analise das propriedades elétricas, ópticas e morfológicas dos filmes de PAni, depositados em camadas ultrafinas pela técnica de polimerização *in-situ* para atuar como eletrodo no transporte de carga em dispositivos PLEDs e em sensores químicos e de flexão.

1.2. Organização da Tese

No Capítulo 2, apresenta-se uma introdução aos conceitos básicos da estrutura eletrônica dos polímeros conjugados PAni e PPV, a origem de dispositivos e as suas propriedades ópticas e elétricas. No Capítulo 3 é mostrada a preparação de filmes de

PAni pelo método *in-situ*, a preparação de filmes de derivados de PPV, a preparação dos substratos para a deposição dos filmes e a descrição das técnicas e dos métodos de caracterização. No Capítulo 4 são mostradas as propriedades morfológicas dos filmes, a análise do processo de nucleação e crescimento dos filmes de PAni e o seu modelamento. No Capítulo 5 são mostradas as propriedades elétricas da camada de PAni depositada sobre eletrodos interdigitados e o modelo teórico de condução elétrica que descrevem os resultados. No Capítulo 6 são apresentados os estudos dos dispositivos PLEDs formados por heteroestruturas de PAni/PPV e a aplicação da PAni em sensores de pH de soluções e de deflexão mecânica. No capítulo 7, apresentamos as conclusões desta Tese e as perspectivas de trabalhos futuros.

1.3. Referências bibliográficas

[1] CHIANG, C.K.; FINCHER, C.R.; PARK, Y.W.; HEEGER, A.J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E.J.; GAU, S.C.; MacDIARMID, A.G., Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Let.*, Vol.39, p.1098, 1977.

[2] SKOTHEIN, T.A., *Handbook of conducting polymers*, Vol.1, 1ª Ed., Marcel Dekker Inc., 1986.

[3] NALWA, H.S., *Organic Conductive molecules and polymers*, 1ª Ed., John Wiley & Sons, 1997.

[4] SEO, S.M.; KIM, J.H.; PARK, J.Y.; LEE, H.H., Coordination-complex polymer as an organic conductor for organic light-emitting diodes, *Applied Physics Letters*, Vol.87, p.183503, 2005.

[5] BURROUGHES, J.H.; JONES, C.A.; FRIEND, R.H., New Semiconductor Device Physics in Polymer Diodes and Transistors, *Nature*, Vol.335, n.8, p.137, 1988.

[6] POPE, M; SWENBERG, C.E.; *Electronic Process in Organic Crystals and Polymers*, Clarenton press, 2ª Ed., Oxford Press, 1999.

[7] BURROUGHES, J.H.; BRADLEY, D.D.C.; BROWN, A.R.; MARKS, R.N.; MACKAY, K.; FRIEND, R.H.; BURNS, P.L.; HOLMES, A.B. Light-Emitting-Diodes Based on Conjugated Polymers, *Nature*, Vol.347, n.6293, p.539-541, 1990.

[8] YANG, Y.; HEEGER, A.J.; *Appl. Phys. Lett.*, Vol.64, p.1245, 1994.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

[9] BIANCHI, R.F.; ONMORI, R.K.; GONÇALVES, D.; ANDRADE, A.M.; FARIA, R.M.; IRENE, E.A.; An electrical study of a thin film poly(*o*-methoxyaniline) field-effect transistor, *Synt. Met.*, Vol.121, p.1687, 2001.

[10] MAcDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J.; *Conducting polymers science and technology*, Brazilian Conference on Polymers, Brazil, São Paulo, 1993.

CAPÍTULO 2

POLÍMEROS CONJUGADOS E APLICAÇÕES

2.1. Introdução aos polímeros condutores

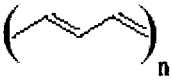
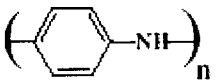
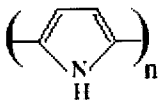
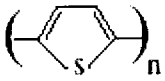
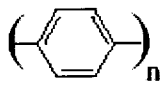
Até meados dos anos 70 os polímeros se destacavam em aplicações eletro-eletrônicas devido principalmente as suas excelentes propriedades mecânicas e de isolamento elétrico. Contudo, a partir de 1977, com a descoberta da alta condutividade elétrica do *trans*-poliacetileno (*t-PA*) pelos pesquisadores H. Shirakawa, A. J. Heeger e A. G. MacDiarmid, este quadro começou a mudar [1]. Descobriu-se que alguns polímeros poderiam alcançar valores de condutividade elétrica típicos de sistemas semicondutores ou mesmo metálicos e ainda podiam ter propriedades de emissão de luz, dando origem a novas pesquisas e teorias não apenas focadas nas investigações sobre as características físico-químicas desses materiais, mas também sobre os mecanismos de transporte de carga e de geração de luz (foto e eletroluminescência). Devido a estas importantes descobertas, os três pesquisadores acima mencionados foram contemplados com o Prêmio Nobel de Química no ano de 2000.

Neste capítulo são abordados aspectos relativos às características físicas e químicas dos polímeros denominados como eletrônicos. São apresentadas as origens das suas propriedades ópticas e elétricas, suas aplicações em dispositivos opto-eletrônicos e uma breve descrição dos defeitos estruturais e dos mecanismos de transportes de cargas envolvidos.

2.2. Origem das propriedades eletrônicas nos polímeros conjugados

Os materiais poliméricos que apresentam condução elétrica elevada são aqueles que têm estruturas conjugadas, *i.e.*, alternância de ligações simples e duplas dos átomos de carbono das suas cadeias principais, tais como apresentado na Tabela 2.I. A Tabela apresenta algumas estruturas de alguns polímeros conjugados encontrados na literatura [2], suas fórmulas estruturais, como também a diferença de energia da banda proibida (*gap*), como será discutida na seção 2.2.1. A origem das propriedades eletrônicas nos polímeros conjugados pode ser descrita a partir da hibridização, dimerização, criação de defeitos estruturais e dopagem dos átomos de carbono nas suas cadeias poliméricas [2]. A seguir são descritos estes processos.

Tabela 2.I. Polímeros condutivos: nome, fórmulas químicas estruturais e diferença de energia da banda proibida [2].

Nome	Fórmulas químicas estruturais	*gap*
trans-poliacetileno		1.5 eV
Polianilina		3.2 eV
Polipirrol		3.1 eV
Politiofeno		2.0 eV
Poli(*p*-fenileno)		3.0 eV

2.2.1. Hibridização dos átomos de carbono

A estrutura eletrônica dos polímeros conjugados pode ser descrita em termos da sobreposição de orbitais p_z provenientes da hibridação sp^2+p_z dos átomos de carbono. Dos quatro elétrons de valência três ocupam orbitais moleculares ligantes σ que o átomo forma com seus vizinhos e o quarto elétron ocupa um orbital p_z deslocalizado. Neste caso, ligações σ (formadas pela sobreposição dos orbitais híbridos sp^2) unem os átomos de carbono na cadeia polimérica principal, enquanto que as ligações π (formadas pela sobreposição dos orbitais p_z), também conhecidos como orbitais π puros, são responsáveis pela estrutura eletrônica dos polímeros conjugados devido suas interações serem mais fracas do que as observadas nos orbitais sp^2 da ligação σ [2].

A Fig. 2.1 mostra a formação das ligações π em um plano perpendicular ao plano da cadeia principal, dando origem aos orbitais moleculares π-ligantes que se encontram ocupados e orbitais π-antiligantes que se encontram vazios, obedecendo à instabilidade de *Peierls* [2,3] ou dimerização (ligações C - C são mais longas que ligações C = C). Os orbitais π-ligantes são análogos à banda de valência, enquanto os

orbitais π-antiligantes são análogos à banda de condução encontrada nos semicondutores inorgânicos. A diferença de energia entre esses orbitais (*gap* π-π^*), também denominado de HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e de LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), situa-se entre 1,5 e 4,0 eV [4,5], valores estes apresentados na Tabela 2.I. A polianilina (PAni) é o polímero que possui maior *gap* (3,2 eV), enquanto o *t-PA* é o que possui o menor *gap* (1,5 eV). Na Fig. 2.2 é mostrada uma representação simples de uma cadeia polimérica onde as nuvens eletrônicas estão representadas abaixo e acima da mesma.

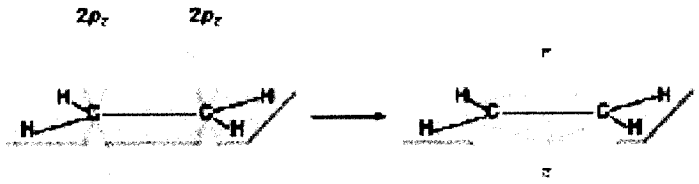


Figura 2.1. Formação da ligação π em um plano perpendicular ao plano da cadeia principal, constituída pela ligação σ.

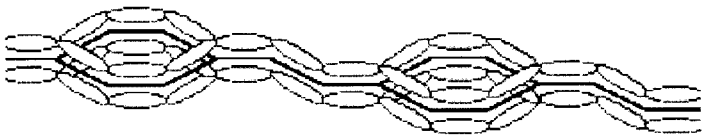


Figura 2.2. Deslocalização do sistema π-conjugado na cadeia polimérica do PPV (nuvens eletrônicas).

2.2.2. Dimerização da cadeia polimérica

A estrutura química do *t-PA*, Fig. 2.3, é a mais simples dos polímeros conjugados e compostos apenas por átomos de carbono e hidrogênio. Ela é usualmente utilizada como modelo para investigação e análise das propriedades eletrônicas destes materiais.

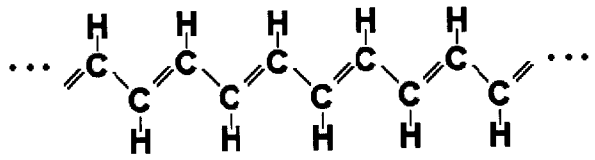


Figura 2.3. Cadeia do polímero poliacetileno, na sua forma *trans*-poliacetileno.

A Fig. 2.4 (a) mostra a configuração dos átomos de carbono e a estrutura de bandas do *t-PA* dimerizado, ou seja, respeitando a instabilidade de *Peierls* [3]. Nesse caso, uma diferença de 0,1 Å [5] entre os comprimentos das suas ligações C-C e C=C dá origem a um *gap* de 1,5 eV. Os níveis entre $-\pi/2a$ e $\pi/2a$ estão todos ocupados, e fora deles, todos vazios. A título de ilustração, a Fig. 2.4 (b) mostra a possível estrutura de bandas *t-PA* caso seus átomos de carbono não respeitassem a instabilidade de *Peierls*. Nesse caso o polímero apresentaria um arranjo de rede quase-unidimensional que caracterizaria como um metal [5], pois a banda entre $-\pi/2a$ e $\pi/2a$ estaria semi-preenchida.

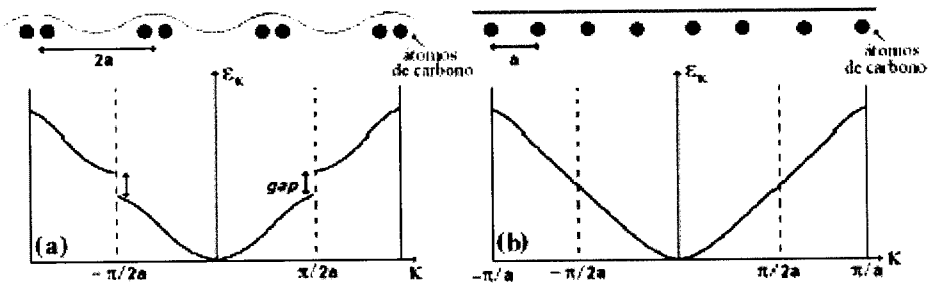


Figura 2.4. Estrutura de bandas do *trans*-poliacetileno, onde k é o vetor de onda e E_k é a energia. (a) Respeitando a instabilidade de *Peierls* e (b) caso o sistema não respeitasse essa instabilidade. A distância entre dois átomos de carbono adjacentes é "*a*".

2.2.3. Defeitos estruturais

Uma característica fundamental encontrada nos polímeros conjugados é a forma como ocorrem os processos de formação e de transporte de portadores de um sítio específico para outro, que origina o transporte de cargas dentro da cadeia polimérica. A seguir são apresentados os aspectos mais importantes envolvidos nos processos de

transporte de cargas. Para tanto, será novamente utilizado o modelo do *t-PA*, por ser o polímero cuja estrutura é a mais simples encontrada na literatura.

Sólitons no t-PA

A estrutura polimérica do *t-PA* no estado fundamental pode apresentar duas seqüências de ligações C - C e C = C com a mesma energia, ou seja, uma seqüência de ligações simples/dupla e uma outra de ligações dupla/simples, como mostrado na Fig. 2.5. Devido à degenerescência do sistema polimérico e através da introdução de defeitos estruturais, a cadeia pode adotar configurações que se alternam entre essas duas seqüências mantendo a sua energia. Estes defeitos topológicos são denominados de *sólitons* [6], pela sua localização e translação sem perda energética e sua presença está ligada à introdução de um nível de energia localizado no meio do *gap* do polímero [5,7]. Esta característica é responsável pelas propriedades eletrônicas dos polímeros conjugados, que sob ação de agentes oxidantes ou redutores como o iodo ou sódio [1,8] pode apresentar altos valores de condutividade. Os agentes podem adicionar elétrons na banda π^* (π-antiligante) ou retirar elétrons da banda π (π-ligante), fazendo com que a cadeia passe a ter uma carga eletrônica líquida, compensada pelo contra-íon formado pela espécie doadora/receptora ionizada. A Fig. 2.5 mostra uma possível cadeia do *t-PA* formada pelas duas seqüências degeneradas (A e B) e um defeito *sóliton* [6].

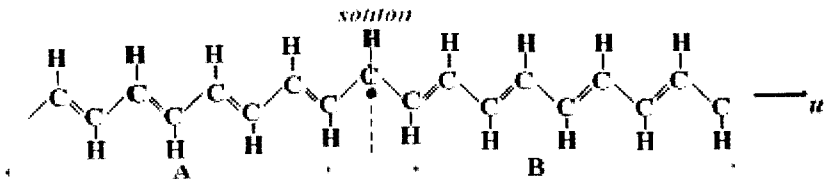


Figura 2.5. Possível cadeia do *trans*-poliacetileno.

O resultado do defeito estrutural representado no esquema da Fig. 2.5 mostra a formação de espécies carregadas devido ao relaxamento estrutural do sistema, o que

leva a certa localização da densidade de carga eletrônica entre as duas fases energicamente idênticas degeneradas (A e B). Apesar da cadeia polimérica permanecer eletricamente neutra (S^0), um elétron π do carbono assinalado se encontra desemparelhado com *spin* eletrônico ½. A inclusão de cargas eletrônicas pode ocorrer através de reações de oxi-redução caso as espécies doadoras ou receptoras sejam adicionadas à cadeia do *t-PA* dando origem aos *sólitons* eletricamente carregados (S^+ ou S^-) e com momentos angulares totais de *spin* nulos. Em ambos os casos, o *sóliton* não apresenta *spin* eletrônico, mas torna-se um portador de carga positivo (S^+), quando um elétron é removido e negativo (S^-) quando um elétron é adicionado. A Fig. 2.6 mostra a representação simplificada dos diagramas de bandas associados aos defeitos.

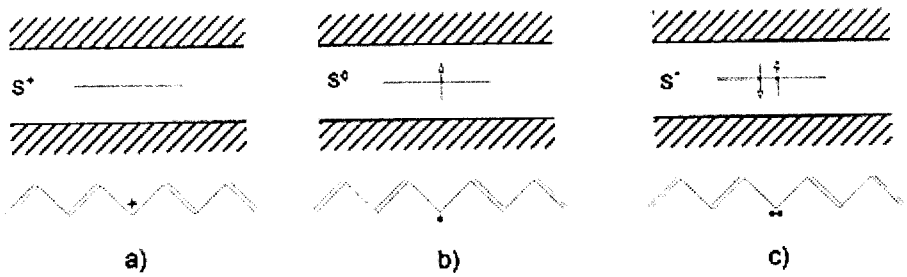


Figura 2.6. Diagramas de bandas e representações de um *sóliton* dentro da estrutura do *trans*-poliacetileno. *Sóliton* **a)** carregado positivamente (S = 0), **b)** eletricamente neutro (S = ½) e **c)** carregado negativamente (S = 0).

O *t-PA* é o único polímero que apresenta a degenerescência de estados. Em todos os outros polímeros conjugados, inclusive o *cis*-poliacetileno, as duas regiões que são separadas por um defeito estrutural possuem energias diferentes [2,4]. Para estabelecer uma condição de equilíbrio, ou uma minimização de energia, os defeitos nestes materiais sempre ocorrem juntamente com a presença de um anti-defeito (ou *anti-sóliton*) [6], de tal forma que a seqüência de energia mais alta esteja disposta entre eles [5,7]. Este par de *sólitons* pode decair rapidamente se ambos os defeitos forem neutros, mas podem se estabelecer se forem carregados positiva ou negativamente. Estes defeitos são denominados de *pólarons* [5,7] e a sua criação está diretamente ligada

à formação de estados ligantes e antiligantes dentro do *gap*. A quebra de degenerescência do estado fundamental é responsável por formar estes níveis no meio do *gap*.

Pólarons e bipólarons

A partir de um estado ligado formado por um *sóliton* carregado e um *sóliton* neutro cujos estados de energia se hibridizaram podemos obter a formação de um *pólaron*. Como visto na Fig. 2.6b, um *sóliton* neutro tem *spin* eletrônico (S = ½) e carga nula (q = 0), já um *sóliton* carregado (Fig. 2.6a ou 2.6c) não tem momento de spin (S = 0), mas possui carga eletrônica (q = ±e). Essa combinação de *sólitons* representa à criação de uma quase-partícula, dotada de carga eletrônica (q = ±e) e momento de *spin* (S = ½) que carrega consigo uma relaxação geométrica local do comprimento da ligação C – C. Pode-se dizer então que um *pólaron* atua como um portador de carga e de *spin* eletrônicos, acompanhado por uma distorção estrutural da cadeia polimérica. Quando carregados positivamente, eles são denominados de *pólarons positivos* (p^+), quando carregados negativamente, de *pólarons negativos* (p^-). Estes pares possuem *spin* eletrônico ½ e quando um *pólaron* positivo encontra um negativo eles podem se ligar e se recombinar emitindo luz. A este defeito dá-se o nome de *éxciton singleto* [2]. Por fim, quando dois pares *sóliton*-(*anti-sóliton*) se encontram eles dão origem a outro tipo de defeito, que possui *spin* eletrônico nulo, e é denominado de *bipólaron* [5,7]. Quando seus estados são ocupados por quatro elétrons eles são denominados de *bipólarons negativos* (bp^{2-}) e quando não são ocupados por elétrons, de *bipólarons positivos* (bp^{2+}). A Fig. 2.7 mostra a representação simplificada dos níveis de energias dos estados *pólarons* e *bipólarons*.

ITA-2133 SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

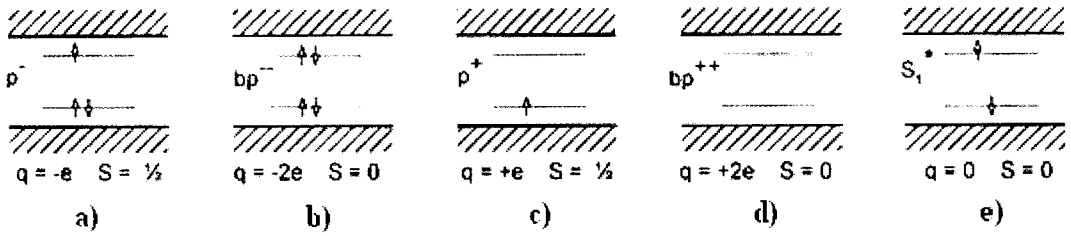


Figura 2.7. Diagrama de bandas e níveis de energia criados pelos defeitos em um estado polimérico não degenerado: **a)** *pólaron* negativo; **b)** *bipólaron* negativo; **c)** *pólaron* positivo; **d)** *bipólaron* positivo; **e)** *éxciton* singleto.

Os diagramas de bandas de energia e seus respectivos níveis energéticos dentro do *gap* de um polímero conjugado com seu estado fundamental não degenerado são representados na Fig. 2.7. Os *bipólarons* carregados positivamente ou negativamente são estados ligados formados por dois *sólitons* carregados com cargas de mesma natureza. Assim, um *bipólaron* pode ter carga ($q = 2\pm e$) dos dois *sólitons* (*pólarons*) que o compõe, e a soma total de seus momentos de *spin* eletrônicos ($S = 0$).

Um exemplo da formação de *pólarons* está na cadeia do poli(*p*-fenileno) (PPP), que permite a visualização no estado fundamental de duas fases energicamente distintas: uma seqüência de anéis aromáticos benzenóides de menor energia (Fig. 2.8a) e outra seqüência de anéis quinóides de maior energia (Fig. 2.8b).

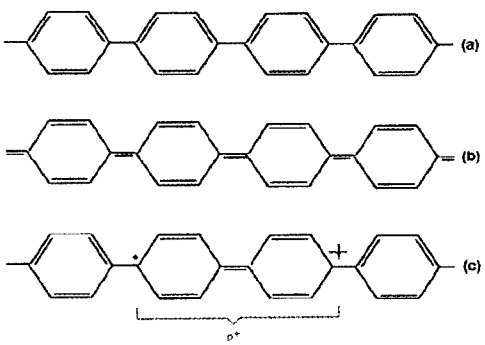


Figura 2.8. Estrutura esquemática do poli(*p*-fenileno) a) e b) não degeneradas c) *pólaron* carregado positivamente.

A Fig. 2.8c ainda mostra a representação de um *pólaron* carregado positivamente, com uma possível seqüência de dois anéis quinóides disposta entre um defeito (*sóliton*) e seu antidefeito (*anti-sóliton*). Neste polímero, a primeira inversão na

alternância entre as ligações simples e duplas causada pelo *sóliton* positivo (+) é compensada pela nova inversão causada pelo *sóliton* neutro (•), tornando o efeito energeticamente estável.

Éxcitons

De um modo geral, os *éxcitons* (Fig. 2.7e) em polímeros conjugados são de grande importância no estudo das propriedades ópticas, pois toda aplicação em dispositivos eletroluminescentes provém de sua existência. Esses éxcitons podem ser singletos desprovido de carga líquida e com momento de *spin* igual a zero (singleto) ou um (tripleto) como um *bipólaron* neutro, formado pela fusão de dois *sólitons* carregados (ou dois *pólarons*) com cargas de sinais opostos e com sua configuração de *spin* apropriada. A criação de éxcitons pode ocorrer por injeção de cargas ou excitação luminosa [9,10], onde pares de elétrons-buracos são promovidos do estado fundamental para o estado excitado podendo se mover ao longo da cadeia e transportar tanto relaxação estrutural, como também energia. A relaxação destes éxcitons para o estado fundamental pode ocorrer de forma radiativa, dando origem à emissão de luz com comprimento de onda correspondente à energia do *gap*.

2.2.4. Dopagem nos polímeros conjugados

Nas estruturas conjugadas descritas os elétrons π da dupla ligação podem ser facilmente removidos ou adicionados para formar portadores de cargas (*pólaron*, *bipólaron*) na cadeia polimérica. A oxidação/redução da cadeia polimérica pode ser efetuada por agentes de transferência de carga (aceitadores/doadores de elétrons), convertendo o polímero de isolante em condutor. Esses agentes são chamados de dopantes em analogia com a dopagem em semicondutores. Portanto, assim como nos

semicondutores inorgânicos, os polímeros condutores podem ser dopados e apresentar maior condutividade elétrica. Entretanto, de forma diferente dos semicondutores, os portadores de cargas não são os elétrons ou buracos localizados no interior das bandas e sim defeitos como, os *pólarons* e *bipólarons*, localizados ao longo da cadeia polimérica.

2.3. Espectros de absorção e emissão de luz

Em polímeros conjugados a dimerização da cadeia é responsável pela formação de um *gap* entre as bandas formadas pela superposição dos orbitais π (ligante) e π^* (antiligante), conforme visto na seção 2.2.2. A criação deste *gap* possibilita dois níveis distintos entre os orbitais moleculares, o nível mais alto de energia ocupado (HOMO) e o nível mais baixo de energia vazio (LUMO). Entre esses níveis são observados pequenos valores de energia que são da ordem de alguns elétrons-volt, permitindo assim possíveis transições eletrônicas entre estes níveis devido à excitação óptica na região do espectro visível.

Quando um fóton é absorvido é possível que ocorra a excitação de um elétron do estado fundamental (S_0) para um nível eletrônico de maior energia S_n (n = 1, 2...n). Nos polímeros cada um desses níveis eletrônicos é caracterizado por vários níveis vibracionais (v = 0, 1, 2...) associados aos movimentos vibracionais de suas moléculas, para os quais transições ópticas diretas podem ocorrer. O fóton de menor energia absorvido pelo material tem uma energia igual à diferença de energia entre os níveis S_0 e S_1. No entanto, fótons de maior energia podem ser absorvidos, resultando em transições eletrônicas para níveis de maior energia. A energia característica dessas transições pode ser obtida a partir de espectros de absorção na região do ultravioleta-visível, ou a partir de espectros de emissão na região do visível. Estes espectros dependem da estrutura eletrônica do estado fundamental e dos primeiros estados excitados da molécula, como também podem variar de material para material, tendo

significativa influência no número de bandas, na largura e nas intensidades relativas entre os picos. Essa intensidade relativa é um reflexo da probabilidade de cada transição ocorrer e está relacionada com o acoplamento entre os níveis vibracionais [11].

Na Fig. 2.9 pode ser observada a banda de maior comprimento de onda (0→0) como também as transições para o segundo e terceiro níveis vibracionais do estado excitado, dando origem às bandas (0→1) e (0→2) que requerem fótons mais energéticos (depende do processo - absorção ou emissão).

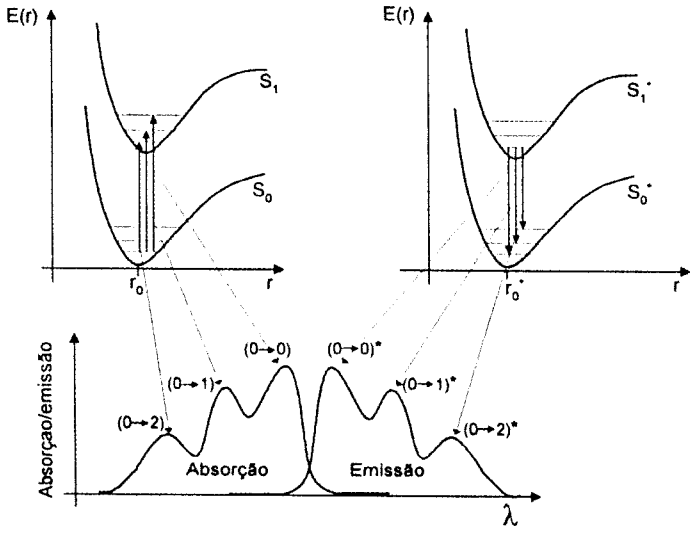


Figura 2.9. Espectros de absorção e de emissão provenientes das transições entre os três primeiros níveis vibracionais do estado fundamental e do primeiro estado eletrônico excitado de uma molécula [10].

Nos espectros de absorção, o fóton de mais baixa energia é responsável pela transição eletrônica do nível vibracional mais baixo do estado fundamental (S_0) (que é o estado mais densamente populado), para diferentes subníveis vibracionais de um estado eletrônico excitado (S_1). No entanto, os espectros de emissão são dados pela transição eletrônica (decaimento radiativo) a partir do nível vibracional mais baixo do estado eletrônico excitado (S_1*) para diferentes subníveis vibracionais do estado eletrônico fundamental (S_0*).

Na Fig. 2.9 mostra-se a analogia entre os espectros de absorção e de emissão, uma vez que, a estrutura vibracional do estado excitado se assemelha à do estado

fundamental. Um outro aspecto a ser notado é a diferença de energia entre os máximos dos espectros de absorção e de emissão conhecidos como deslocamento de Stockes [2,10]. Esta diferença está associada às relaxações energéticas no interior das bandas.

Como visto anteriormente na seção 2.2.3, a técnica de fotoluminescência é muito empregada para excitação de sistemas poliméricos [2,9,10], propiciando assim estudos dos mecanismos de foto-excitação de elétrons de um orbital de mais baixa energia (LUMO) para um orbital com energia mais alta (HOMO), que com uma possível recombinação ao longo da cadeia forma um par elétron-buraco, elemento responsável pela emissão de luz. Durante o processo de relaxação energética os portadores de carga (éxcitons - carga neutra) podem ainda recombinar não radiativamente emitindo fônons ou ainda sendo capturados por defeitos ou armadilhas. No entanto, quando o polímero é utilizado entre eletrodos metálicos diferentes (sanduíche) sob ação de um campo elétrico, podem injetar elétrons no orbital HOMO ou buracos no orbital LUMO, gerando portadores de carga (*pólarons*) que ao longo da molécula podem se recombinar formando éxciton singletos, novamente possibilitando a emissão de luz. Esse processo é chamado de eletroluminescência [2,9,12].

2.4. Diodos poliméricos emissores de luz - (*Polymer Light-Emitting Diodes - PLEDs*)

No século passado, na década de 80, foram identificadas nas interfaces do poliacetileno/metal características análogas às encontradas nos diodos tipo *Schottky* [5,13]. Desde então, os polímeros conjugados têm sido alvo de inúmeras pesquisas devido ao seu grande potencial de aplicação na área de semicondutores orgânicos. Essa busca proporcionou um aprimoramento nas rotas de síntese química, um avanço nas técnicas de deposição como também à descoberta de novos materiais. Nos últimos anos, dispositivos poliméricos emissores de luz (PLEDs) têm sido desenvolvidos e aperfeiçoados, a partir de polímeros tal como o poli(*p*-fenileno vinileno), PPV, e seus

derivados. Em particular, a partir do trabalho A. J. Heeger [14,15], novas alternativas surgiram como o uso de camadas transportadoras de buracos ou elétrons para melhorar a eficiência destes dispositivos.

As estruturas básicas utilizadas nestes dispositivos (Fig. 2.10) são filmes finos de um polímero luminescente (algumas centenas de nanômetros), depositados sobre substratos condutores semitransparentes (geralmente óxido de estanho e índio, ITO), e posteriormente cobertos por um eletrodo metálico evaporado, resultando em uma estrutura tipo "sanduíche", que sob voltagem aplicada ocorre à injeção de elétrons ou buracos no interior do material.

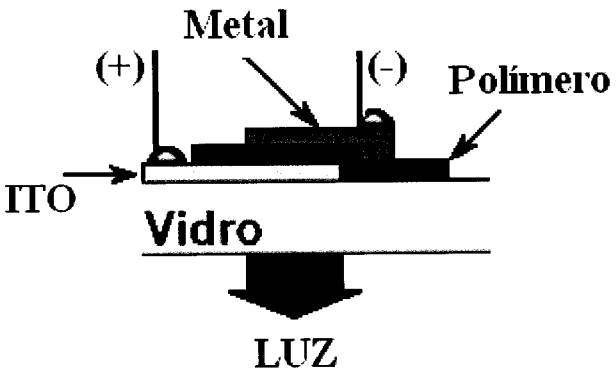


Figura 2.10. Estrutura de um dispositivo eletroluminescente polimérico.

O movimento das espécies carregadas (*pólarons* positivos e negativos) através do filme polimérico, tem em seu caminho a direção do eletrodo oposto ao qual ele foi gerado. Esse *pólaron* pode sofrer processos como aprisionamento em "armadilhas" de cargas, combinação com portadores de mesma carga, choques com centros espalhadores ou mesmo o aniquilamento com centros de recombinação [12]. Esse aniquilamento por recombinação de dois *pólarons* de cargas opostas é importante no mecanismo de operação de um PLED, pois dá origem a éxcitons (singleto ou tripleto) que, podem vir a decair radiativamente (o tempo de vida de éxcitons tripleto é consideravelmente mais longo do que o de éxcitons singleto). Entretanto, os elétrons que formam um éxciton

tripleto não se encontram emparelhados e como eles se repelem mutuamente pelo princípio de exclusão de Pauli, é de se esperar que os mesmos tenham uma energia de ligação menor que éxcitons singleto. De um modo geral, como o primeiro nível tripleto está situado a uma energia mais baixa que o primeiro nível singleto, não é possível que um estado tripleto decaia para um singleto e então emita um fóton. Ainda que, é proibida uma transição óptica direta, pois a multiplicidade de um estado tripleto é diferente da do estado fundamental. Como conseqüência apenas os estados excitados singletos podem decair radiativamente e emitir luz.

Estes dispositivos dependem principalmente da taxa de recombinação e do decaimento radioativo dos éxcitons singletos, uma vez que sua eficiência fica limitada em 25 % [2,4], pois a formação de estados tripletos é três vezes maior que a formação de estados singletos.

O mecanismo de eletroluminescência é mais bem explicado seguindo o esquema representado na Fig. 2.11 [12]. Uma vez escolhido o polímero luminescente desejado, a partir da energia do nível HOMO e LUMO desse polímero, pode-se fazer a escolha dos eletrodos metálicos que serão responsáveis pela injeção de portadores de cargas para dentro do polímero. Os portadores positivos são injetados pelo ânodo e essa injeção depende da diferença de energia (Δ_h) entre a função trabalho do ânodo (ϕ_A) e a energia do nível HOMO do polímero. Por sua vez, portadores negativos são injetados pelo cátodo e dependem da diferença de energia (Δ_e) entre a função trabalho (ϕ_C) e da energia do nível LUMO, como mostra o passo (1). Os elétrons e buracos injetados relaxam para *pólarons* negativos e positivos por acoplamento elétron-rede (seção 2.2.3) e serão transportados pelo efeito do campo elétrico até atingirem seu contra-eletrodo (2), podendo também relaxar em um único segmento formando um éxciton singleto (3), ou ainda serem aprisionados nas diferentes fontes de armadilhas dispostas no volume do

polímero. Como visto anteriormente, no caso dos éxcitons singletos, eles ainda podem decair (4) emitindo luz.

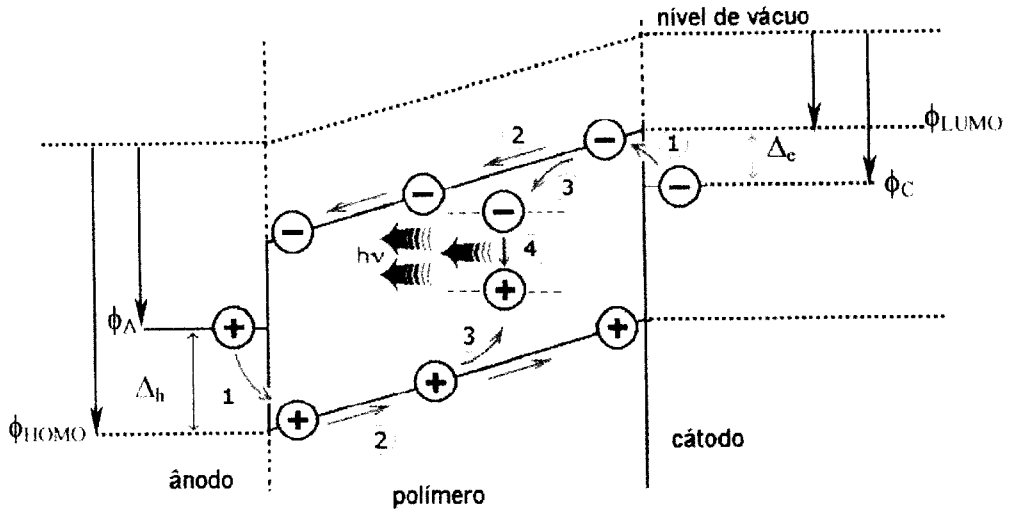


Figura 2.11. Esquema representando processo de eletroluminescência: (1) injeção de portadores (*pólarons*), (2) transporte dos portadores, (3) formação de éxciton e (4) decaimento radiativo [12].

Para o bom desempenho destes dispositivos é necessário que os eletrodos tenham funções trabalho próximas das bandas de valência e condução do polímero uma vez que elas controlam diretamente a injeção de cargas no interior do material [2,12,16]. No caso do ânodo, o eletrodo mais utilizado tem sido o ITO, pois além de possuir baixa resistência superficial e relativa transparência, sua função trabalho está próximo à energia HOMO do polímero PPV, o que caracteriza um bom transportador de buracos [17]. Já no caso do cátodo, o melhor eletrodo transportador de elétrons é o cálcio (Ca) que tem sua função trabalho próxima à energia LUMO do polímero PPV, porém sua utilização é limitada devida a sua fácil oxidação na presença de oxigênio e água. A Fig. 2.12 mostra um esquema das bandas de energia para um dispositivo de PPV com diferentes cátodos metálicos e o ânodo de ITO [16,17].

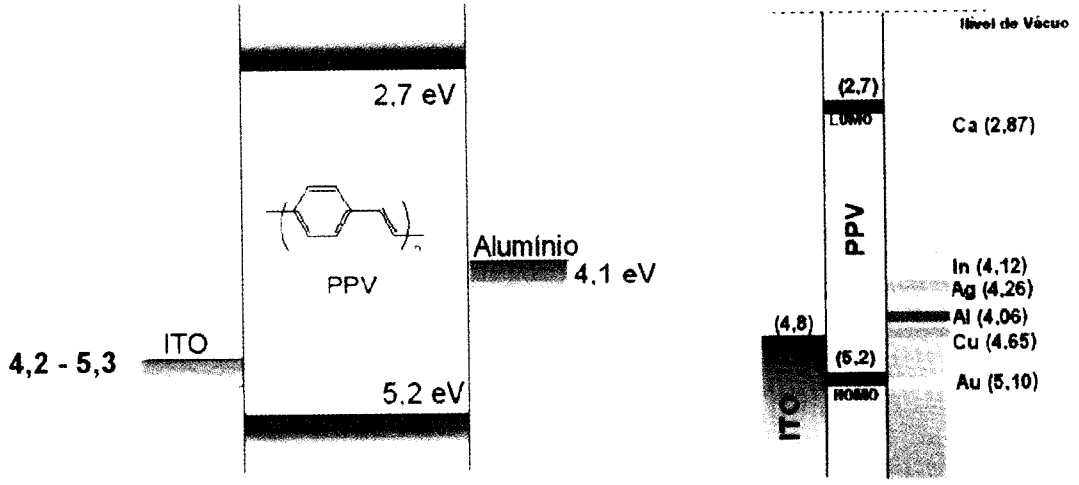


Figura 2.12. Esquema de bandas de energia entre o ITO, o PPV e alguns ânodos metálicos [16,17].

Portanto, a partir da polarização positiva do ITO em relação ao cálcio, na estrutura ITO/PPV/Ca da Fig. 2.12, pode se proporcionar uma corrente elétrica formada por ambos os tipos de portadores de carga: positivo e negativo. Este tipo de polarização do dispositivo é chamado de modo direto, onde os eletrodos transportadores de buracos são polarizados positivamente, enquanto os eletrodos transportadores de elétrons são polarizados negativamente, gerando uma corrente elétrica "considerável". Se houver uma polarização invertida, ou seja, polarização positiva dos eletrodos de Ca e polarização negativa dos eletrodos de ITO, isso representaria uma densidade de corrente muito pequena, conhecida por operação de modo reverso. Esse tipo de polarização cria barreiras de energia acentuadas, pois a densidade de portadores de cargas disponíveis é muito pequena. Entretanto, no caso da polarização direta a diferença entre as funções trabalho dos eletrodos e as energias HOMO/LUMO cria barreiras menores, que podem ser vencidas facilmente por ativação térmica ou por tunelamento. Portanto, preferencialmente a emissão de luz ocorre com o dispositivo polarizado no modo direto.

Os PLEDs têm curvas características (curva *I vs. V*) de um diodo convencional tipo *Schottky*, que conduz no modo direto e retifica no modo reverso. A característica

fundamental de um diodo, no nosso caso PLED, pode ser dada pela expressão que correlaciona à densidade de corrente J que atravessa o material polimérico com a tensão V aplicada entre seus eletrodos:

$$J = J_S\left[\exp\left(\frac{eV}{k_BT}\right)-1\right] \qquad (2.1)$$

sendo e a carga eletrônica, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura medida na unidade absoluta. O fator multiplicativo J_S é determinado pelo tipo de junção estabelecida nas interfaces. Para um contato tipo *Schottky*, onde o processo é dependente da temperatura, a corrente J_S vale:

$$J_S = A^*T^2\exp\left(-\frac{\Delta E}{k_BT}\right) \qquad \textit{Eq. Richardson-Schottky} \qquad (2.2)$$

sendo A^* a constante de Richardson e ΔE a barreira de energia na interface metal-polímero. No caso em que o processo de injeção ocorre por tunelamento de Fowler-Nordhein, a corrente J_S é proporcional ao campo elétrico aplicado:

$$J_S \propto F^2\exp\left(-\frac{\Delta}{F}\right) \qquad \textit{Eq. Fowler-Nordhein} \qquad (2.3)$$

sendo F o campo elétrico e Δ um parâmetro que depende do contato metal-polímero e o tipo de barreira. No caso de tunelamento, assume-se que o campo elétrico é constante através do dispositivo e a altura de barreira pode ser estimada usando a curva *I vs. V*, obtida da menor barreira de injeção de portadores. Em dispositivos de ITO/PPV/Al, por exemplo, é considerado como menor barreira à interface ITO/PPV, portanto os portadores majoritários nesta estrutura serão buracos, enquanto que o contato PPV/Al por possuir maior barreira tem como portadores minoritários os elétrons.

As estruturas básicas dos contatos elétricos, mostradas na Fig. 2.12, podem ser melhoradas com a adição de camadas transportadoras de buracos ou de elétrons nos eletrodos metálicos (ânodo e cátodo). Entre outros, estudos desenvolvidos por Y. Yang e A. J. Heeger [18] mostraram que a combinação do eletrodo de ITO com polímeros condutores (PAni) promove um aumento no desempenho dos LEDs de MEH-PPV com a diminuição da tensão de operação, devido ao aumento na injeção de buracos. Por outro lado, estudos realizados por Hung et al [19] descobriram que a introdução de LiF entre Alq_3 (*tris-8-hidroxiquinolina*) e Al aumenta a eficiência dos OLEDs (diodos emissores de luz orgânicos não poliméricos) aumentando, nesse caso, a injeção de elétrons. Outros estudos também evidenciam o uso de materiais iônicos como camada transportadora de elétrons para aumentar a eficiência nos PLEDs. Enfim, estas estruturas poliméricas com a adição de camadas transportadoras (buracos ou elétrons) proporcionam uma diminuição ainda maior na barreira de energia destes dispositivos [18,19].

2.5. Referências bibliográficas

[1] CHIANG, C.K.; FINCHER, C.R.; PARK, Y.W.; HEEGER, A.J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E.J.; GAU, S.C.; MAcDIARMID A.G., Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, *Phys. Rev. Let.*, Vol.39, p.1098, 1977.

[2] GREENHAM, N.C.; FRIEND, R.H., Semiconductor Device Physics of Conjugated Polymers, *Sol. Stat. Phys*. Vol.49, p.1, 1995.

[3] PEIERLS R.E., *Quantum theory of solids*, Clarendon Press, Oxford, 1955.

[4] POPE M.; SWENBERG C.E., *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Clarendon press, 2nd Ed., Oxford press, 1999.

[5] SKOTHEIN T.A., *Handbook of conducting polymers*, Vol 1, Ch. 21, 22 e 24, 1st Ed., Marcel Dekker Inc., 1986.

[6] HEEGER, A.J.; KIVELSON, S.; SCHRIEFFER, J.R.; SU, W.P., Solitons in Conducting Polymers, *Reviews of Modern Physics*, Vol.60, p.781, 1988.

[7] FRIEND, R.H., Electronic properties of conjugated polymers, *Phys. Chem. Elec. Ions in Cond. Mat.*, p.625, 1984.

[8] WUDL, F.; SRDANOV, G., Conducting Polymer Formed of Poly(2-methoxy,5-(2'-ethyl-hexyloxy)-p-phenylene), *US Patent* 5.189.136, February 23, 1993.

[9] HOLMES A.B.; BRADLEY D.D.C.; BROW A.R.; BURN P.L.; BURROUGHES J.H.; FRIEND R.H.; GREENHAM N.C.; GYMER R.W.; HALLIDAY D.A.; JACKSON R.W.; KRAFT A.; MARTENS J.H.F.; PICHLER K.; SAMUEL I.D.W., Photoluminescence and electroluminescence in conjudated polymerc systems, *Synth Met.*, 55-57, 4031, 1993.

[10] KRASOVITSKII B.M.; BOLOTIN B.M., *Organic Luminescent Materials*, VCH Pub, 1998.

[11] HARRIS, D.C.; BERTOLUCCI, M.D., *Symmetry and Spectroscopy an Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, New York, Dover Publications, 1989.

[12] BRÜTTING, W.; BERLEB, S.; MÜCKL, A.G., Device Physics of Organic Light-emitting Diodes Based on Molecular Materials, *Organic Elec.*, Vol.2, p.1, 2001.

[13] BURROUGHES, J.H.; JONES, C.A.; FRIEND, R.H., New Semiconductor Device Physics in Polymer Diodes and Transistors, *Nature*, Vol.335, n.8, p.137, 1988.

[14] HEEGER, A.J.; Conjugated Polymers: *The Interconnection of Chemical and Electronic Structure*, Ed. W. R. Salaneck, I. Lundström and B. Randy, Oxford Science Publications, New York, USA, 1993.

[15] HEEGER, A. J.; BRAUN, D.; Fabrication of Visible Light Emitting Diodes Soluble Semiconducting Polymers, *US Patent* 5.869.350, 1999.

[16] PARKER, I.D.; Carrier Tunneling and Device Characteristics in Polymer Light-emitting Diodes, *J. Appl. Phys.* Vol.75, n.3, p.1656, 1994.

[17] FRIEND, R.; BURROUGHES, J., SHIMODA, T.; Polymer Diodes, *Phys. Word*, Vol.12, n.6, p.35, 1999.

[18] YANG, Y.; HEEGER, A.J., *Appl. Phys. Lett.*, Vol.64, p.1245, 1994.

[19] HUNG, L.S.; TANG, C.W.; MASON, M.G., *Appl. Phys. Lett*, Vol.70, p.152, 1997.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E SÍNTESE DOS POLÍMEROS, PREPARAÇÃO DE FILMES E SUBSTRATOS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo são feitas as descrições das metodologias para se obter os sistemas poliméricos e as técnicas utilizadas para a sua caracterização. Serão apresentados as rotas de síntese química dos polímeros, os materiais empregados, os procedimentos de limpeza dos substratos, a preparação dos eletrodos, os métodos de preparação dos filmes e as técnicas para medidas das propriedades elétricas e ópticas, para possíveis aplicações em dispositivos e sensores poliméricos.

3.1. Síntese química dos polímeros

Dentre os polímeros conjugados que apresentam propriedades semicondutoras para a fabricação de dispositivos emissores de luz, o poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV) e seus derivados constituem uma classe especial de materiais. Suas propriedades físicas são

extremamente favoráveis, tais como: boa capacidade de processamento, formação de filmes de boa qualidade óptica, estabilidade química e alta eficiência de eletroluminescência [1,2].

A estratégia utilizada na etapa final da preparação de filmes luminescentes de PPV, consiste na conversão de um polímero precursor, normalmente a partir de um polieletrólito solúvel diluído em um solvente apropriado. Já no caso da síntese química da polianilina (PAni) o seu processo de preparação é bastante simples. A introdução de um agente oxidante em uma solução ácida promove a polimerização da anilina.

Descrevem-se a seguir as rotas de sínteses químicas usadas na obtenção do polímero condutor PAni e do polímero luminescente PPV.

3.1.1. Polianilina (PAni)

As polianilinas referem-se a uma classe de materiais que já é conhecida a mais de 100 anos [3]. A PAni era conhecida como anilina negra, termo usado para designar o produto obtido pela oxidação da anilina em condições ácidas [4,5]. Embora existam vários artigos publicados no período de 1950 a 1979, a pesquisa sobre a PAni foi estimulada a partir de 1980, com estudos de condução elétrica e do efeito de ácidos dopantes nas propriedades eletroquímicas. Ela se tornou um polímero de destaque [3,6,7] devido sua estabilidade química, sua solubilidade numa grande variedade de solventes e de sua processabilidade para formar fibras, filmes e compósitos. MacDiarmid, Epstein e colaboradores [3,4,8] mostraram que a PAni atinge níveis de condutividade próximos à condutividade do cobre (cerca de 10^5 S/cm), assumindo um papel de grande importância na área de materiais semicondutores. A síntese da PAni pode ser feita pela oxidação direta do monômero da anilina utilizando um oxidante químico apropriado (síntese química) ou pela oxidação eletroquímica sobre materiais inertes.

3.1.1.1. Estados de oxidação da PAni

Em uma cadeia polimérica, as espécies constituintes são freqüentemente idênticas umas as outras, embora isso necessariamente não ocorra com a PAni. Este polímero é composto de unidades constituídas de um grupo -NH- quimicamente flexível, franqueado em ambos os lados por um agrupamento fenil, como mostra a Fig. 3.1.

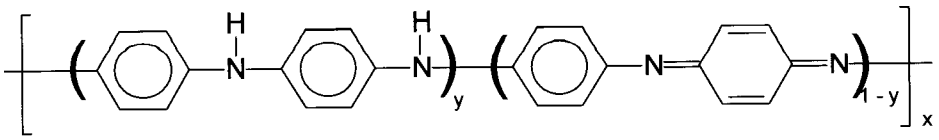


Figura 3.1. Fórmula geral da PAni.

A fórmula geral da polianilina [9], conforme ilustra a Fig. 3.1, é composta por y unidades repetitivas de espécies reduzidas e $(1 - y)$ unidades repetitivas de espécies oxidadas. O estado de oxidação médio $(1 - y)$ pode variar de 0 a 1. Quando $(1 - y) = 0$ o polímero se encontra completamente reduzido, possuindo apenas nitrogênios amina, sendo conhecida como PAni leucoesmeraldina. A forma totalmente oxidada, com $(1 - y) = 1$, é referida como PAni pernigranilina. O estado de oxidação mais importante e o mais estável a temperatura ambiente, ocorre quando o polímero se encontra parcialmente oxidado, onde o número de unidades reduzidas e oxidadas é igual, ou seja, $(1 - y) = 0{,}5$ e a PAni nessa forma é denominada de esmeraldina. Cada um desses estados de oxidação pode existir tanto na forma de base (não condutora) como na forma de sal (condutora). Essa reversibilidade possibilita a PAni ser um material condutor ou isolante elétrico, condição esta definida a partir da protonação da base com um ácido de Brönsted [4].

3.1.1.2. Dopagem por protonação da PAni

Com a adição de ácido, os íons H^+ em solução interagem com os átomos de nitrogênio imina formando a estrutura de um *bipólaron*, através do cátion radical semiquinona [8,10] (Fig. 3.2b). Esta estrutura é instável devido à presença das cargas positivas nos átomos de nitrogênio que estão muito próximas. Através de uma reação interna redox, na qual o número total de elétrons associado ao polímero não é alterado, a estrutura é modificada para a forma observada na Fig. 3.2c. Por ressonância na cadeia polimérica, um elétron da dupla ligação entre o átomo de nitrogênio e o anel benzênico pode migrar para o anel. Quando os elétrons das ligações π externas aos anéis benzênicos migram para dentro dos mesmos, ocorre à quebra das duplas ligações externas completando as ligações dos anéis, formando uma estrutura mais estável com dois *pólarons* separados [8,10] (Fig. 3.2d). Ocorre, então, a formação de um radical (que é o elétron próximo a cada átomo de nitrogênio) no qual a dupla ligação externa ao anel benzênico foi rompida. Novamente, por ressonância, ocorre a movimentação do defeito (carga positiva) através da deslocalização dos elétrons livres. Com a formação destes níveis de energia polarônicos, há a mobilidade de portadores de carga na cadeia polimérica, dando origem a uma banda de condução polarônica com cargas positivas residindo nos átomos de nitrogênio [8,10]. A carga H^+ é compensada (neutralizada) pelo contra-íon (A^-) do ácido dopante em solução.

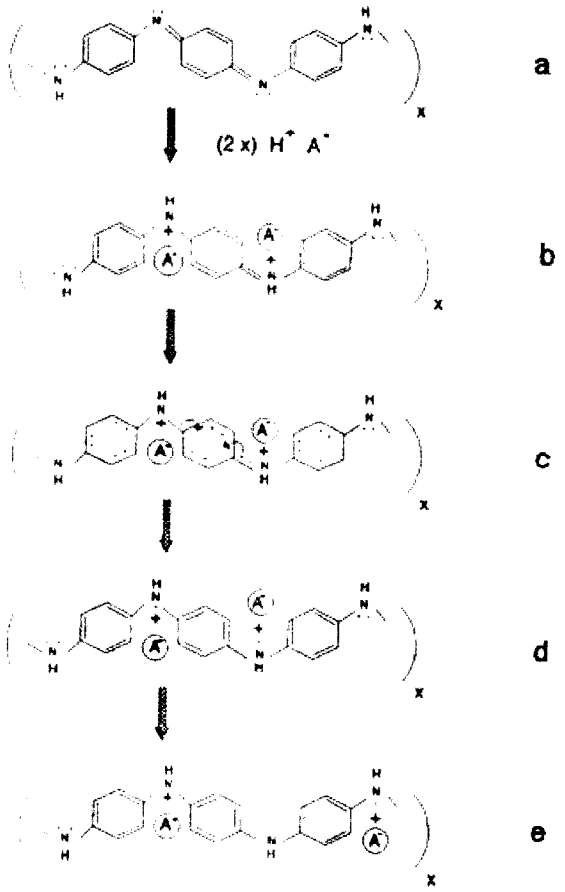


Figura 3.2. Representação esquemática do processo de protonação da PAni em meio ácido.

3.1.1.3. Propriedades eletrônicas da PAni

O estudo da estrutura eletrônica da PAni não é uma tarefa simples devido a presença simultânea de diferentes estruturas [11]. Na forma de base de esmeraldina o espectro UV-vis da PAni apresenta dois picos de absorção. O primeiro pico em 325 nm, corresponde à energia de 3,8 eV do *gap* de energia entre as bandas de valência e a de condução, é característico das transições $\pi \rightarrow \pi^*$. Essa transição é devida à excitação dos segmentos de anel benzênico, incluindo as estruturas amina [11]. O segundo pico em 605 nm, corresponde à energia de 2 eV e é associado às transições que ocorrem nos anéis quinóides, caracterizado como sendo um estado excitônico localizado.

A condução eletrônica em polímeros é dependente do transporte de portadores dentro da mesma macromolécula (condução intramolecular) e do transporte de molécula para molécula (condução intermolecular). A natureza semicristalina dos polímeros resulta em uma pequena condução eletrônica e baixa mobilidade dos portadores. Quando se emprega a teoria de bandas para explicar a condução elétrica dos polímeros, as bandas de valência e de condução são estreitas e a diferença de energia é devida às diferentes localizações de cada molécula. A condução pode ocorrer por saltos de elétrons de um nível energético para o outro. Além disso, os elétrons também podem realizar saltos intermoleculares para as cadeias vizinhas. Como visto na seção 2.2.3, em alguns polímeros condutores, como a PAni [12,13,14], os *pólarons* são responsáveis pelo transporte de carga na cadeia polimérica.

3.1.1.4. Síntese da PAni

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

A síntese da PAni foi feita de maneira análoga à realizada por MacDiarmid [8,15]. O método de deposição de filmes de PAni influencia nas propriedades ópticas, elétricas e morfológicas dos filmes obtidos, sendo assim de grande importância na preparação de dispositivos eletroluminescentes. Neste trabalho foi usado o método de polimerização *in-situ* onde o substrato é inserido diretamente no meio reacional.

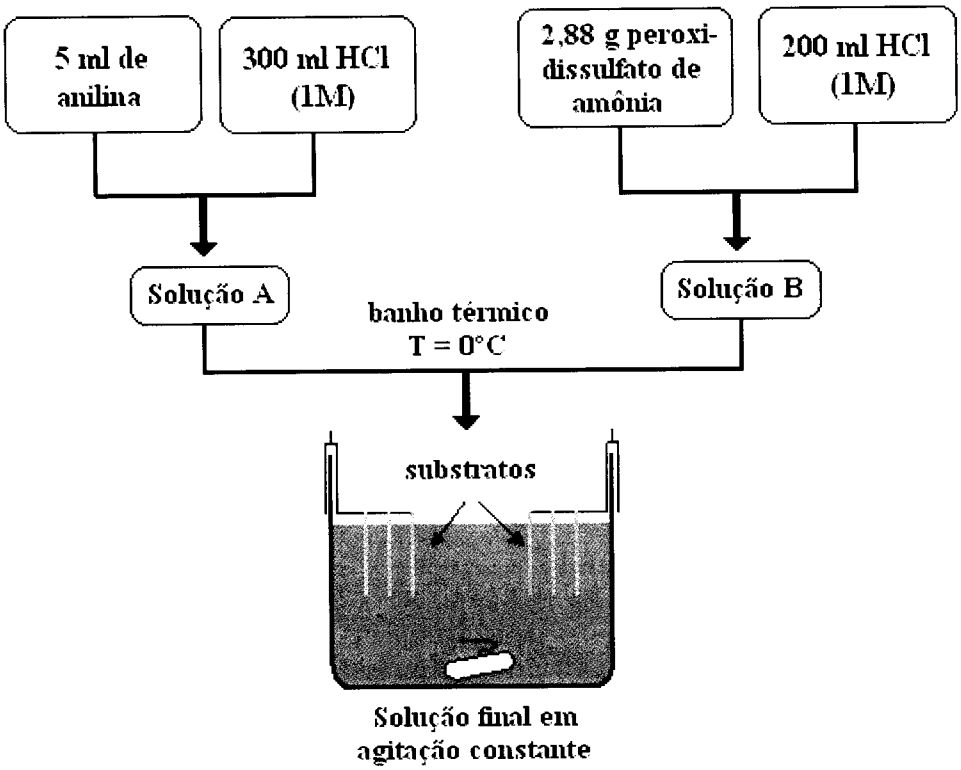


Figura 3.3. Procedimento para obtenção dos filmes de PAni à temperatura de 0° C.

Os procedimentos de síntese e de obtenção dos filmes de PAni são efetuados em três etapas, como esquematizado na Fig. 3.3. A primeira etapa consiste em purificar a anilina por destilação. Durante a destilação, realizada a vácuo, evita-se a exposição da anilina à luz para evitar a sua degradação. A anilina pura é incolor e foi armazenada sob temperatura de aproximadamente 5 °C e protegida da luz. A segunda etapa consiste na preparação das soluções A e B que permitirão o processo de polimerização. A solução A é preparada adicionando-se 5 ml de anilina (monômero) em 300 ml de HCl (1 molar). A solução B é preparada adicionando-se 2,88 g de peroxidissulfato de amônia [$(NH_4)_2S_2O_8$] em 200 ml de HCl (1 molar) [10,17]. Ambas as soluções são preparadas à temperatura ambiente. Na terceira etapa, em que ocorre a deposição do filme de PAni, o substrato é

fixado no interior de um béquer e então lentamente adiciona-se a solução B na solução A, sob agitação constante.

Tabela 3.I. Concentrações das soluções e quantidades de produtos usados em cada síntese.

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

Foram feitas polimerizações com diferentes proporções de anilina/solução de HCl 1 molar, mantendo-se fixa a proporção anilina/agente oxidante acima descrita [17]. A Tabela 3.I mostra a quantidade de materiais utilizados e os correspondentes valores das concentrações.

3.1.2. Poli(*p*-fenilenovinileno) (PPV)

Dentre os polímeros conjugados o PPV foi o primeiro polímero luminescente utilizado como elemento ativo em PLEDs. O fato do PPV não ser solúvel em solventes orgânicos convencionais faz com que ele seja não facilmente processável.

3.1.2.1. Preparação do Poli(*p*-fenilenovinileno) (PPV)

A preparação do PPV é dividida em quatro etapas. Inicialmente é feita a preparação do monômero. Na segunda etapa é feita a síntese química do polieletrólito precursor poli(xilidenotetrahidrotiofeno) (PTHT). O PTHT é solúvel em solventes orgânicos e, portanto facilmente processável. Na terceira etapa prepara-se o filme de PTHT. No entanto,

o PTHT não é conjugado, necessita-se de uma quarta etapa de tratamento térmico a 200 °C para convertê-lo em PPV, denominada etapa de conversão térmica.

Também é descrita a síntese do PPV a partir do acréscimo do sal de sódio do ácido dodecilbenzenosulfonado (DBS), o que permite a conversão térmica do PPV a uma temperatura menor daquela usada para o PTHT puro [2].

A primeira etapa consiste na preparação do monômero de acordo com a rota mostrada na Fig. 3.4a. A massa de 4 g de *α, α'-p-dicloroxileno* é dissolvida em 8 ml de metanol, a solução é então desoxigenada com N_2 por cinco min e em seguida 8 ml de *tetrahidrotiofeno* são adicionados vagarosamente por meio de um funil. O material é colocado em repouso por 60 h. Em seguida esse material é aquecido promovendo a evaporação do metanol e a obtenção de um precipitado branco. Esse material é filtrado a partir da adição de 40 ml de acetona a 0 °C sob constante agitação, obtendo-se aproximadamente 6 g de monômero.

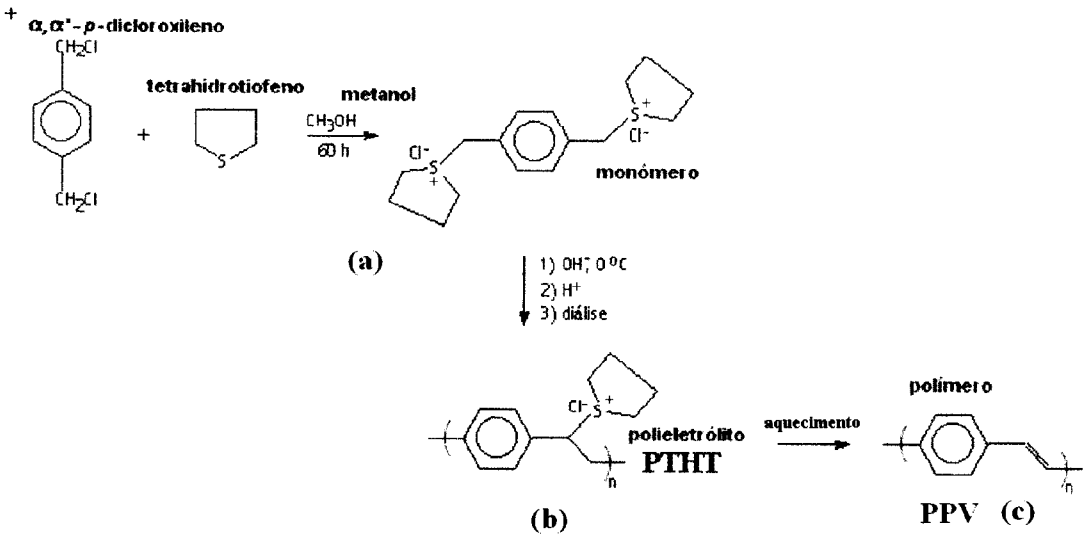


Figura 3.4. Síntese química do PPV. a) Preparação do monômero; b) Preparação do polieletrólito precursor PTHT e c) Tratamento térmico para obtenção do PPV.

A segunda etapa (Fig. 3.4b) é a preparação do precursor PTHT. São dissolvidos 4 gramas do monômero em 30 ml de metanol a temperatura de 0 °C. Posteriormente é adicionado vagarosamente 30 ml de NaOH sob agitação constante. Mantendo a agitação por 30 min é adicionado também 30 ml de solução de HCl. Depois da agitação a solução sob proteção da luz é colocada em uma membrana de diálise para eliminação dos resíduos químicos por aproximadamente 120 h. A eliminação dos resíduos ocorre através da membrana a partir da troca constante de água, resultando no precursor (PTHT) com propriedades de um polieletrólito. Na terceira etapa (Fig. 3.4c) é feita a deposição do filme sobre o substrato e seu posterior aquecimento a 200 °C, sob vácuo, durante 2 h para produzir a conversão do PTHT em PPV.

3.1.2.2. Preparação do PPV+DBS

A utilização de filmes de PPV em PLEDs, quando convertidos à temperatura de 200 °C, torna-se problemático. A dificuldade reside na preparação de heteroestruturas, *i.e.*, dispositivos compostos com camadas de PPV e outros polímeros que podem se degradar a temperatura de 200 °C. Nessa condição está a PAni, que sofre degradação de sua estrutura conjugada a partir de 150 °C. Portanto, para a sua utilização como eletrodo injetor de portadores nos dispositivos é desejável a conversão do PPV a uma temperatura menor que 200 °C.

Recentemente, Marletta e colaboradores [2] mostraram que a conversão térmica do PPV pode ser feita a temperatura em torno de 120 °C. Essa conversão ocorre com a troca do contra-íon Cl do polímero precursor PTHT a partir de uma mistura em solução contendo íons de um ácido forte, o sal de sódio do ácido dodecilbenzenosulfonado (DBS). A Fig. 3.5 mostra a incorporação do DBS na estrutura química do polímero precursor PTHT,

IFQSC-USP CENTRO DE INFORMÁTICA

formando em solução aquosa o copolímero *poli(cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno co-sulfonato de xilideno tetrahidrotiofeno)*.

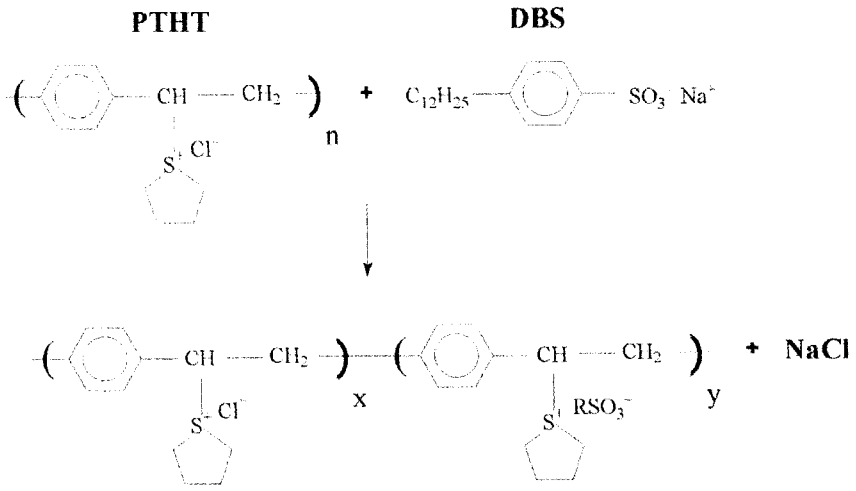


Figura 3.5. Síntese química do PTHT com incorporação do DBS.

A troca iônica do Cl feita pelo DBS facilita a saída do grupo lateral do polímero precursor PTHT, o que ocorre devido os grupos sulfônicos como o *tetrahidrotiofeno* serem estáveis quando contra-balanceados por contra-íons associados a bases fortes, como no caso do PTHT obtido convencionalmente (Fig. 3.5). A concentração "*x*" da unidade *sulfonato de xilideno tetrahidrotiofeno* depende da concentração de DBS utilizada na mistura. A repulsão entre unidades adjacentes contendo DBS faz com que a cadeia polimérica se torne mais estendida, o que proporciona um aumento no grau de conjugação final do PPV com diminuição, por exemplo, de defeitos estruturais como as torções. Outro fator favorável na utilização do DBS, é que ele pode atuar como um *espaçador* diminuindo a interação entre cadeias adjacentes, o que também leva a formação de defeitos estruturais [2].

3.2. Processamento dos filmes

3.2.1. Procedimento para limpeza e secagem do substrato

Os filmes de PAni, PPV e PPV+DBS foram preparados sobre lâminas de vidro (BK7) polidas com dimensões de 36 x 14 x 1 mm e lâminas de vidros recobertas com uma fina camada de ITO (150 nm). Inicialmente é feita a limpeza das lâminas para remoção de óxidos, gorduras e graxas da superfície. Elas são inicialmente lavadas com detergente e enxaguadas em água ultrapura (Milli-Q), depois são imersas em uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) numa razão de 7:3 por 30 min a 90 °C (conhecida como solução *piranha*), em seguida as lâminas foram enxaguadas exaustivamente em água ultrapura (Milli-Q).

Um segundo procedimento de limpeza foi utilizado para a preparação das lâminas, denominado *hidrofilização RCA* (nome da companhia *RCA*) [16]. As lâminas de vidro BK7 foram previamente lavadas com etanol. Na primeira fase do processo de *hidrofilização RCA* a solução de limpeza contém cinco partes em volume de água, uma parte em volume de hidróxido de amônio 29% e uma parte em volume de peróxido de hidrogênio 30%. As lâminas foram colocadas na solução e aquecidas a 80 °C durante dez min; retiradas e enxaguadas com água durante dois min e deixadas por mais dez min em descanso mergulhadas em água. Na segunda fase do processo de *hidrofilização RCA* foi utilizada uma solução contendo seis partes em volume de água, uma parte em volume de ácido clorídrico 37% e uma parte em volume de água oxigenada 30%. As lâminas foram colocadas na solução e após aquecimento a 80 °C durante quinze min, foram novamente lavadas com água por dois min e finalmente mergulhadas em água mais quinze min. Após este tratamento as lâminas foram guardadas em água em um recipiente fechado.

O processo de secagem das lâminas também modifica a qualidade dos filmes. Em um trabalho recente [17], mostramos a sua influência em relação à aderência dos filmes, elegendo assim o processo de secagem a partir do aquecimento das lâminas em acetona e

posterior aquecimento em álcool isopropílico. Este processo facilita a rápida evaporação das moléculas de água proporcionando assim a deposição de um filme com melhor aspecto visual.

3.2.2. Preparação da lâmina de vidro BK7 e vidro com ITO

Como já mencionamos o polímero condutor PAni ou polímero luminescente (PPV ou PPV+DBS) foram depositados sobre lâminas de vidro BK7 ou de vidro com ITO, onde a limpeza e o tratamento de superfície da lâmina são fatores de fundamental importância para a obtenção de filmes de boa qualidade.

3.2.2.1. Método para confecção das máscaras sobre a lâmina de vidro BK7

Para realizar as medidas elétricas são evaporadas trilhas de ouro sobre a lâmina de vidro BK7 (Fig. 3.6), que posteriormente recebe a camada de PAni ou de PPV. As trilhas de ouro mostradas na Fig. 3.6 são obtidas através do processo de fotogravação litográfica realizado no Laboratório de Microeletrônica da EPUSP, que será descrito na Fig. 3.7.

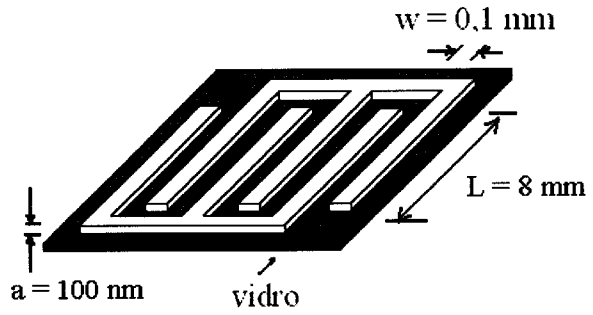


Figura 3.6. Desenho dos eletrodos de ouro usados para medir a condutividade da PAni [21].

O processo de fotogravação litográfica *lift-off* inicia-se com a deposição do fotoresiste sobre a lâmina de vidro através do método *spin-coating* (1000 rpm e 1 min) (na Fig. 3.7 usa-se um eletrodo de formato da letra *L* para descrever o processo). A lâmina é

mantida em estufa a 70 °C durante cerca de 30 min (Fig. 3.7a). Em seguida, através de máscaras ópticas, o filme de fotoresiste é submetido à radiação ultravioleta (UV) por 30 s (Fig. 3.7b), formando assim regiões fotossensibilizadas e não fotossensibilizadas (Fig. 3.7c). A lâmina é imersa em monoclorobenzeno (durante cerca de 90 s) e em uma solução reveladora diluída em água (1:5) durante 30 s e levado em um banho com água por 10 min. Obtêm-se então, duas regiões: uma região com o fotoresiste (não sensibilizada) que permanece sobre o vidro e uma região em que o filme foi removido, copiando assim as características da máscara utilizada (Fig. 3.7d).

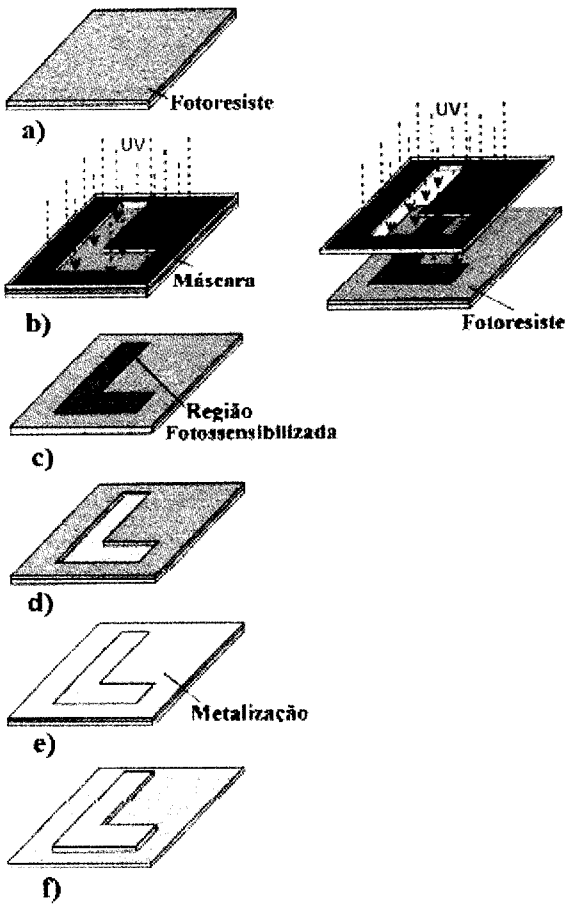


Figura 3.7. Procedimento para obtenção dos eletrodos sobre a lâmina. a) Deposição do fotoresiste; b) Escolha da máscara e exposição à radiação UV; c) Formação da região fotossensibilizada; d) Obtenção da máscara desejada; e) Metalização e f) Limpeza e obtenção do eletrodo metálico [21].

Posteriormente, a lâmina é seca (seção 3.2.1) e uma camada de cromo (40 nm) seguida de uma camada de ouro (60 nm) são depositadas sobre a superfície do substrato (Fig. 3.7e). O cromo é depositado para facilitar a aderência do ouro com a lâmina. Finalmente, retira-se com acetona a região não fotossensibilizada, obtendo assim a região metalizada sobre o vidro com o formato da região sensibilizada, que é o eletrodo pré-definido (Fig. 3.7f). O material utilizado, denominado fotoresiste foi da marca AZ^{R}1518 da Hoechst e a solução reveladora foi o Revelador 351 Microposit da Shipley.

3.2.2.2. Método para confecção das máscaras sobre substrato de ITO

As lâminas utilizadas para preparar os dispositivos eletroluminescentes são de vidro de 1 mm de espessura recobertas com uma fina camada de ITO (150 nm). Geralmente os PLEDs são compostos por uma camada de polímero e dois eletrodos metálicos (veja Figs. 2.10 e 2.12). Um dos fatores de relevância na produção destes dispositivos está no tratamento da superfície do ITO que determina um controle na emissão do dispositivo, como também evita o curto circuito entre os eletrodos. O processo para obter o *layout* do dispositivo, consiste em proteger do ataque seletivo por ácido a superfície de ITO desejada com uma fita adesiva ou com um polímero fotoresiste (Fig. 3.8 - etapa 2).

Esse processo é completado com o uso de uma solução aquosa de pó de zinco espalhada sobre a superfície do substrato de ITO. Após a lâmina secar, ela é imersa em solução diluída de HCl (1 M), conforme descrito na literatura [18]. O processo de corrosão do ITO é feito com o auxílio de um bastão ou cotonete removendo o ITO das superfícies não protegidas da lâmina. Finalmente, a lâmina é novamente lavada em acetona e álcool isopropílico (Fig. 3.8 - etapa 3) estando pronto o substrato para a deposição dos polímeros e preparação dos PLEDs.

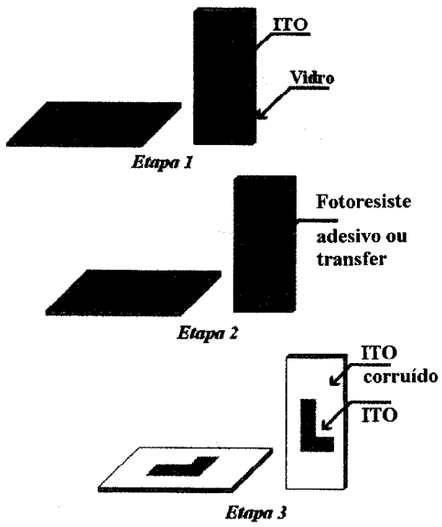


Figura 3.8. Processo de decapagem do ITO para confecção dos LEDs poliméricos [21].

3.2.3. Deposição do filme de PAni

A deposição do filme de PAni sobre o substrato foi realizada pelo método *in-situ* imergindo vários substratos no meio reacional, como ilustra a Fig. 3.9. Esta operação é efetuada observando-se que para obter filmes com uma deposição uniforme, devem-se prender os substratos em um suporte de forma circular afastado do vórtice da solução (centro de agitação). A orientação das superfícies dos substratos é sempre paralela à direção do movimento da solução. A deposição da PAni é feita sem a presença de luz para evitar a degradação da anilina no meio reacional [5].

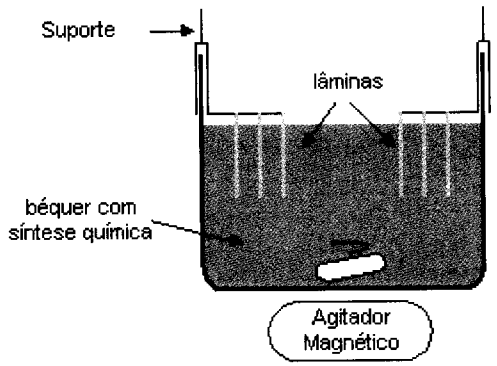


Figura 3.9. Esquema para deposição do filme de PAni sobre substratos de vidro BK7 pelo método *in-situ*.

A deposição do filme de PAni é efetuada a temperatura de 0 °C e inicia a partir de aproximadamente 15 min. após a mistura das soluções (seção 3.1.1.4). O crescimento do filme depende da concentração do meio reacional (Tabela 3.I), que também pode sofrer variações em sua qualidade se não houver o controle da temperatura do meio reacional [17]. Decorrido o intervalo de tempo necessário para formar o filme de PAni, os substratos são retirados da solução e enxaguados com HCl (1 molar) para retirar o excesso de pó de PAni depositado na superfície. O filme é seco ao ar durante uma hora e o substrato com o filme é colocado em um dessecador com sílica gel pelo menos durante 3 dias para retirar a umidade. Após a sua deposição o filme de PAni está dopado, *i. e.*, na forma de sal de esmeraldina. Pode-se efetuar a desdopagem da PAni (base de esmeraldina), inserindo o substrato numa solução de NH_4OH (0,1 molar) por 15 min. e posterior secagem ao ar a temperatura ambiente.

Em estudos anteriores [17], foi mostrado que o efeito da temperatura na deposição da PAni pode alterar significantemente a qualidade do filme em termos de uniformidade ou manchas em sua superfície, detalhes estes que serão discutidos no próximo capítulo, onde também será abordada a cinética de deposição dos filmes de PAni.

3.2.4. Deposição dos filmes de PPV e PPV+DBS

As dificuldades mais comuns em se obter filmes poliméricos luminescentes de boa qualidade estão relacionadas à presença de defeitos estruturais e desordem, fatores responsáveis pela introdução de centros supressores de emissão de luz ou centros não radiativos [19,20]. Assim, o domínio da etapa de processamento de filmes é de grande importância nas propriedades ópticas e eletrônicas de polímeros conjugados.

Dentre as técnicas de processamento de filmes finos disponíveis em nosso laboratório optou-se pela técnica mais simples de deposição por *casting* e *spin-coating* que facilita e barateia o custo de produção dos filmes de PPV.

3.2.4.1. Filmes *casting*

Este método de preparação de filme é simples, barato e permite controlar a espessura da camada [21]. A solução aquosa do polímero precursor PTHT é espalhada cuidadosamente com auxílio de uma pipeta sobre a lâmina hidrofilizada. Em seguida, o solvente é evaporado e o filme de PTHT é convertido em PPV por aquecimento em vácuo. No processo de deposição por *casting* alguns parâmetros precisam ser controlados, como o solvente utilizado, a concentração da solução e a temperatura. Em nosso estudo, a concentração da solução espalhada na superfície do substrato foi de 4 $mg.mL^{-1}$ mantida a uma taxa constante de evaporação do solvente, durante 2 h sob vácuo de 10^{-2} Torr.

3.2.4.2. Filmes *spin-coating*

A produção de filmes finos uniformes usando a técnica *spin-coating* apresenta os melhores resultados em termos de uniformidade e homogeneidade. Apesar de proporcionar

filmes poliméricos da ordem de 100 a 200 nm, resulta em um grande desperdício de material, pois a utilização de um rotor (*spinner*) leva a perda da maior parte da solução. Outro problema encontrado é a dificuldade de cobrir superfícies muito pequenas. Para a obtenção dos filmes por *spin-coating*, a lâmina é acondicionada adequadamente no centro do rotor do *spinner* e depois a solução do polímero é gotejada em sua superfície através de uma pipeta. O controle da camada depositada é relacionado com a velocidade angular e o tempo de rotação do *spinner*, volatilidade do solvente, viscosidade e concentração do polímero na solução.

3.3. Metodologias experimentais de caracterização

Nesta seção apresentam-se os principais métodos utilizados para a caracterização dos sistemas poliméricos. Para o estudo das propriedades elétricas, ópticas e morfológicas de filmes poliméricos foram feitas medidas elétricas de corrente *vs.* tensão (*I vs. V*), de condutividade por espectroscopia de impedância sob campo alternado (ac), medidas ópticas de absorção UV-Vis, de emissão de luz (PL e EL) e análise morfológica da superfície dos filmes por microscopia de força atômica (AFM).

3.3.1. Medidas elétricas

As medidas elétricas foram efetuadas pelo método da medida de corrente (dc) e por espectroscopia de impedância sob campo elétrico alternado (ac).

3.3.1.1. Método de corrente constante (dc)

O levantamento da curva de corrente *vs.* voltagem (*I vs. V*) permite a investigação dos mecanismos que regem os processos de injeção e transporte de cargas em um sistema

de sólidos desordenados [22]. Nos eletrodos de uma amostra com estrutura de capacitor de placas planas e paralelas é aplicada uma tensão (V) que produz a corrente (I). Na montagem experimental foi utilizada uma fonte de corrente programável Keithley – *Current source measuring unit* modelo 238, acoplada em uma interface GPIB para aquisição de dados em um microcomputador tipo PC. Este aparelho permite a aplicação de diferença de potencial entre -100 a +100 V e a medida de corrente no intervalo de 1 nA a 20 mA. Os contatos elétricos são ligados nas extremidades dos *fingers* depositados na lâmina e as medidas foram feitas em vácuo colocando-se a amostra em um criostato de circuito fechado de hélio, cuja temperatura pode ser variada de 10 a 340 K. Os substratos são acondicionados no porta-amostra e foi acoplado termicamente ao dedo-frio do criostato usando-se uma pasta condutora térmica.

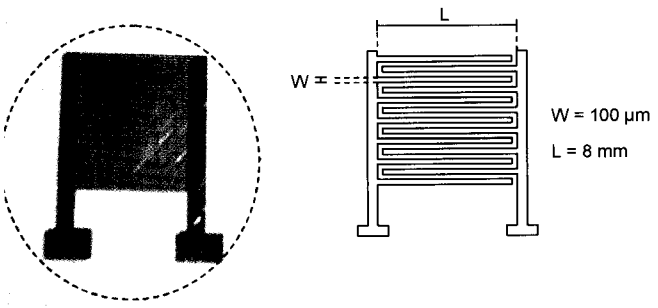


Figura 3.10. Microeletrodos confeccionados através do processo de litografia (seção 3.2.2.1).

O sistema apresentado na forma de microeletrodos interdigitais "*fingers*" proporciona uma corrente elétrica facilmente mensurável, pois é proporcional ao número de pares de eletrodos, o que facilita as medidas em materiais com baixa condutividade como o PPV e a PAni no seu estado não condutor. Os *fingers* apresentados na Fig. 3.10 foram preparados através da evaporação de cromo/ouro sobre lâminas de vidro, com comprimento L = 8 mm, distância entre cada par de 100 µm e um total de 18 pares.

3.3.1.2. Espectroscopia de impedância

Esta técnica é amplamente utilizada no estudo das propriedades elétricas de materiais dielétricos e semicondutores. Consiste em medir a resposta elétrica da amostra devido à aplicação de um campo elétrico oscilante no tempo. As componentes da impedância complexa ($Z^* = Z' - iZ''$) são obtidas através de um Impedanciômetro Solartron - *Impedance/Gain Phase Analyser* (modelo SI1260), operando no intervalo de freqüência entre 10^{-1} a 10^7 Hz, com uma tensão alternada (V_{ac}) de 0 a 3 V de amplitude. A partir da espessura do filme (L), da área do eletrodo (A) e dos valores de impedância complexa (Z^*) medidos, calcula-se o valor da condutividade complexa através da expressão $\sigma^* = L/AZ^*$.

As medidas foram realizadas com as amostras colocadas no mesmo criostato utilizado nas medidas (I *vs.* V). O medidor de impedância foi controlado través de uma interface GPIB e permite a aquisição de dados com um microcomputador tipo PC.

3.3.2. Medidas ópticas

Para caracterizar as propriedades ópticas dos sistemas poliméricos foram realizadas medidas de absorção UV-Vis, de fotoluminescência (PL) e de eletroluminescência (EL) a temperatura ambiente.

3.3.2.1. Medidas de absorção no UV-Visível

A espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) é utilizada para identificação de materiais, onde a absorção molecular na região do ultravioleta-visível depende da estrutura eletrônica da molécula [23]. A seletividade da absorção no UV-Vis é uma vantagem, pois se podem reconhecer grupos característicos em moléculas de

complexidade bastante variável. Um espectro de UV-Vis é um gráfico da intensidade de absorção (absorbância) *vs.* comprimento de onda da luz.

Os espectros no ultravioleta-visível foram obtidos usando o espectrofotômetro Hitachi modelo U-2001 acoplado a um microcomputador, que permite a realização de medidas de absorção por transmitância no intervalo entre 190 e 1100 nm. Para as medidas utilizou-se a lâmina de vidro BK7 subtraindo-se o espectro de absorção do vidro.

3.3.2.2. Medidas de fotoluminescência (PL)

O estudo do processo de luminescência permite inferir os diferentes mecanismos de recombinação bem como as mudanças das propriedades eletrônicas (níveis de energia próximos do *gap*). A partir do espectro de luminescência foram analisadas as propriedades de emissão de luz nos dispositivos eletrônicos constituídos com as estruturas de ITO/PAni, ITO/PAni/PPV e ITO/PAni/PPV/Al.

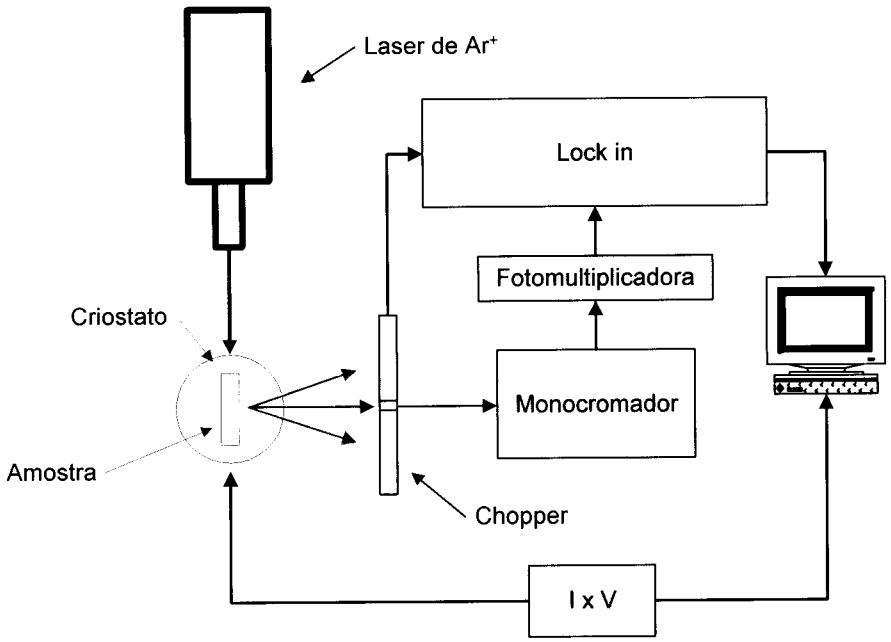


Figura 3.11. Esquema do aparato experimental para medida de fotoluminescência e eletroluminescência.

As medidas de fotoluminescência foram realizadas usando a montagem experimental apresentada na Fig. 3.11. Ela é composta por um laser de Argônio (25 mW/cm^2) que gera um feixe luz que atinge a superfície da amostra. A luz emitida pelo polímero é colimada e analisada em um monocromador Spex de 0,5 metros e detectada por uma fotomultiplicadora tipo S1 acoplada a um amplificador tipo *Lock-in.* O sinal da intensidade luminosa recebido no *Lock-in* é medida em função do comprimento de onda (λ) e os resultados gravados em um microcomputador tipo PC.

3.3.2.3. Medidas de eletroluminescência (EL)

A eletroluminescência é a emissão da luz resultante da aplicação de uma diferença de potencial elétrico na amostra. As medidas são feitas em duas etapas. A curva de corrente *vs.* tensão (Fig. 3.11) permite determinar a tensão ideal de operação do dispositivo PLED. Essa medida é feita utilizando o aparelho denominado traçador *I vs. V*, (Sony-Tektronix, modelo 370A) acoplado a um microcomputador. Após a determinação da tensão de operação do dispositivo, mede-se a intensidade do espectro de luminescência, utilizando-se o mesmo equipamento descrito no item anterior (Fig. 3.11). As medidas foram feitas com o PLED colocado em um criostato que permite uma variação de temperatura de 10 a 340 K sob atmosfera de hélio gasoso.

3.3.3. Medidas de microscopia de força atômica (AFM)

A técnica de microscopia de varredura por força atômica (AFM) é uma poderosa ferramenta na análise não-destrutiva de superfícies de materiais. Esta técnica tem promovido um grande impacto nas ciências dos materiais devido à possibilidade de obtenção de imagens em escala que pode chegar ao nível atômico. O microscópio de força

atômica abrange aplicações que possibilitam o estudo da superfície dos polímeros, como o exame das características morfológicas, estruturais e moleculares de materiais em escala nanométrica [24]. As principais vantagens do AFM, quando comparado com os microscópios eletrônicos de varredura (SEM), para a análise morfológica e estrutural de materiais são: maior resolução, imagem em três dimensões, não existe necessidade de recobrimento condutivo, não requer métodos específicos de preparação da amostra, permite a quantificação da rugosidade da amostra, permite a medida da espessura de filmes ultrafinos, permite a análise fractal de superfície e, além disto, o aparelho tem menor custo do que os microscópios eletrônicos de varredura.

As imagens da superfície dos filmes de PAni foram feitas utilizando um Microscópio de Força Atômica (AFM) da Digital Instruments, modelo Nanoscope III-a Multimode. As imagens são geradas através da medida das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma agulha bem fina que varre a superfície da amostra. As agulhas são pontas de Si e o *cantilever* da agulha possui uma constante elástica de 45 N/m e com a freqüência de varredura no intervalo de 0,5 Hz a 2 Hz no modo contato intermitente. Esta técnica vem sendo aplicada com bons resultados em alguns tipos de amostras consideradas macias, como os polímeros, pois o modo contato intermitente elimina basicamente a influência da força lateral que pode deformar ou até danificar a amostra. Neste trabalho o microscópio foi utilizado para estudar a morfologia da superfície dos filmes de PAni e para medir as espessuras [24].

3.4. Referências bibliográficas

[1] YANG, Y.; HEEGER, A.J., *Appl. Phys. Lett.*; Vol.64, p.1245, 1994.

[2] MARLETTA, A.; GONÇALVES, D.; OLIVEIRA JR, O.N.; FARIA, R.M.; GUIMARÃES, F.E.G.; Rapid Conversion of poly(*p*-phenylene vinylene) films at low temperatures, *Adv. Mat.*, Vol.12, n.1, p.69, 2000.

[3] EPSTEIN, A.J.; MAcDIARMID, A.G., Polyanilines: from sólitons to polymer metal, from chemical curiosity to technology, *Synthetic Metals*, Vol.69, p.179-182, 1995.

[4] MAcDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J., Conducting polymers science and tecnology, *Brazilian Conference on Polymers*, Brazil, São Paulo, 1993.

[5] MATTOSO, L.H.C., *Síntese Caracterização e Processamento de Polianilina e seus derivados.* Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais; Universidade Federal de São Carlos, 1993.

[6] CAO, Y.; QIU, J; SMITH, P., Effect of solvents and co-solvents on the processibility of polyaniline: I. Solubility and conductivity studies, *Synthetic Metals*, Vol.69, p.187-190, 1995.

[7] SANTOS, J.R.; MALMONGE, J.A.; CONCEIÇÃO SILVA, A.J.G.; MOTHEO, A.J.; MASCARENHAS, Y.P.; MATTOSO, L.H.C., Characteristics of polyaniline electropolymerized in camphor sulfonic acid, *Synthetic Metals*, Vol.69, p.141-142, 1995.

[8] MAcDIARMID, A.G.; CHIANG, J.C.; RICHTER, A.F.; EPSTEIN, A.J., Polyaniline: A new concept in conducting polymers, *Synthetic Metals*, Vol.8, p.285, 1987.

[9] MATTOSO, L.H.C., *Química Nova*, Vol.19, n.4, p.388, 1996.

[10] STAFSTROM, S.; BRÉDAS, J.L.; EPSTEIN, A.J.; WOO, H.S.; TANNER, D.B.; HUANG, W.S.; MAcDIARMID, A.G.; Polaron Lattice in Highly Conducting Polyaniline :Theoretical and optical studies, *Phys. Rev. Lett.*, Vol.59, p.1464 1987.

[11] TAKA, T.; LAAKSO, J.; LEVON, K.; Conductivity and structure of DBSA Protonated Polyaniline, *Solid State Communications*, Vol.29, p.393, 1994.

[12] RAY, A.; MAcDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J.; Polyaniline protonation-deprotonation of amine and imine sites. *Synthetic Metals*, Vol.29, p.151, 1989.

[13] WNEK, G.E.; A proposal for the mechanism of conduction in polyaniline. *Synthetic Metals*, Vol.15, p.213, 1986.

[14] BRÉDAS, J.L.; STREET, G.B.; Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Acc. Chem. Res.*, Vol.18, p.309, 1985.

[15] MAcDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J.; *Faraday discussions of the chemical soc.* Vol.88, p.317, 1989.

[16] KERN, W.; Purifying Si and SiO_2 surfaces with hydrogen peroxide, *Semiconductor International*, p.94-98, 1984.

[17] TRAVAIN S. A., *Preparação e Caracterização de Filmes de Polianilina pelo Método de Deposição "in-situ"*, Dissertação de Mestrado, IFSC-USP, 2001.

[18] SASSAKI, C.A.; *Estudo de filmes de In_2O_3: Sn por evaporação reativa*, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, USP, 1989.

[19] SAAH, H.V., ARBUCKLE, G.A., A comprehensive analysis of thermal elimination reaction in a poly(*p*-phenylene vinylene) precursor, *Macromolecules*, Vol.32, p.1413, 1999.

[20] MORGADO, J.; CACIALLI, F.; GRÜNER, J.; GREENHAM, N.C.; FRIEND, R.H.; Luminescent properties of poly(*p*-phenylene vinylene): role of the convertion temperature on the photoluminescence and electroluminescence efficiencies, *J. Appl. Phys*, Vol.85, n.13, p.1784, 1999.

[21] BIANCHI, R.F., *Aplicações do modelo de distribuição aleatória de barreiras de energia livre em mecanismos de condução iônico ou eletrônico em sistemas desordenados*, Dissertação de mestrado, IFSC-USP, 1997.

[22] DYRE, J.C.; SCHRODER, T.B., Universality of AC conduction in disordered solids, *Rev. Mod. Phys.*, Vol.72, n.3, p.873, 2000.

[23] SEOUL, C.; KANG, J.I.; MAH, S.; LEE, C.H.; Preparation of light-emitting devices with poly(*p*-phenylene vinylene): effects of thermal elimination conditions and polymer layer thickness on device performance, *Synth. Met.*, Vol.93, p.35, 1999.

[24] LOBO, R.F.M.; PEREIRA-DA-SILVA, M.A.; RAPOSO, M.; FARIA, R.M.; OLIVEIRA, O.N.J., *Nanotechnology*. Vol.10, p.389-393, 1999.

CAPÍTULO 4

CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE FILMES DE PANI

4.1. Introdução

Nas últimas décadas foram desenvolvidas várias técnicas de adsorção de polímeros para formar filmes finos para o uso em dispositivos e sensores. Porém, a dificuldade em se obter filmes finos, homogêneos com espessura desejada é um desafio a ser vencido para a produção de dispositivos emissores de luz como também para o desenvolvimento de novos sensores poliméricos. Um requisito fundamental é a fabricação de filmes com espessuras na ordem de dezenas a centenas de nanômetros e com controle da organização da estrutura molecular.

Neste capítulo serão discutidos os fenômenos de adsorção em polímeros e mostradas as técnicas de adsorção de materiais mais utilizadas, em especial a formação de filmes de PAni pelo método de polimerização *in-situ*. Será apresentado o estudo do crescimento de filmes preparados pelo método *in-situ* usando a espectroscopia de UV-Vis e será mostrada a análise dos resultados de crescimento desses filmes através da equação de

Avrami. Serão apresentadas as características morfológicas da superfície destes filmes, a análise de rugosidade e dimensão fractal.

4.2. Fenômenos de adsorção

As técnicas que se destacam na fabricação de filmes moleculares são as de Langmuir-Blodgett (LB) [1,2,3] e de automontagem (*self-assembly*) (SA) [4] via adsorção química. Embora, os filmes de Langmuir fossem conhecidos por grandes celebridades como Lord Rayleigh, Benjamin Franklin, foi Irving Langmuir [5] quem primeiro desenvolveu a investigação das propriedades dos filmes (de Langmuir) sobre a superfície da água e também modelos para compreender a sua conformação molecular [5].

O filme de Langmuir (monocamada) pode ser transferido da interface líquido-ar para um substrato sólido, procedimento esse que se repetido várias vezes promove a formação de multicamadas que são denominados de filmes Langmuir-Blodgett. Estudos desenvolvidos por vários grupos de pesquisa mostram dificuldades para se obter os filmes de PAni. Como citado no trabalho de Riul Jr. [3] a dificuldade na preparação destes filmes é devido principalmente ao tipo de substrato, a velocidade de imersão do substrato na subfase líquida, a pressão de superfície do filme adequada para adsorção, a estabilidade da monocamada para um valor de pressão de superfície pré-estabelecido, a velocidade de compressão para manter pressão de superfície do filme e também ao tempo de espera entre as transferências das monocamadas para formar o filme de Langmuir-Blodgett. Além disso, a utilização da técnica LB na produção de filmes finos requer um ambiente com alto nível de limpeza (sala limpa), equipamento relativamente sofisticado (cubas de Langmuir) e também há a dificuldade de produção de filmes em larga escala, pois o processo de transferência é muito demorado.

Na técnica de automontagem, proposta por Netzer em 1983 [6], foram produzidas multicamadas a partir de moléculas especialmente sintetizadas, com uma das extremidades possuindo um grupo molecular hidrofílico e a outra um grupo hidrofóbico, de tal forma que os grupos podem reagir com moléculas da camada seguinte. Esta técnica é, portanto baseada na ligação química de moléculas orgânicas de camadas sobre camadas. No entanto, a produção de tais filmes exige a síntese de materiais com grupos moleculares específicos ligados às extremidades das moléculas o que restringe a aplicabilidade da técnica. Uma alternativa proposta por Decher em 1992 [7] é o processo de adsorção física que consiste na alternância consecutiva de polieletrólitos aniônicos e catiônicos, necessitando no mínimo de duas moléculas eletricamente carregadas com sinais opostos. Essa técnica também foi utilizada por Ferreira e Rubner [8] que mostrou ser possível construir heteroestruturas com arquitetura molecular complexa e com espessuras a nível molecular. No entanto, ainda há dificuldades para obtenção de filmes, o que só é possível através da utilização de soluções com polieletrólitos fortes. Apesar da montagem ser bastante simples a dificuldade é a morosidade do processo para produção dos filmes.

A técnica de automontagem tem sido muito usada no Grupo de Polímeros Bernhard Gross. O trabalho de Raposo [4] mostra que a cinética de adsorção segue dois processos distintos: o primeiro que representa um crescimento rápido em torno de 10 s e um segundo processo mais lento, na ordem de 100 s, explicado pela equação de Johnson-Mehl-Avrami, do tipo t^n, com $n = 1,5$. Esses dois processos correspondem respectivamente à nucleação de pequenos domínios e crescimento desses com taxa de nucleação igual a zero. Pontes [9] mostrou que durante a adsorção da PAni não há saturação na quantidade de material adsorvido com o tempo de imersão do substrato (crescimento não autolimitado), contradizendo com o processo de automontagem já conhecido por adsorção física, que é

baseado em interações iônicas. Recentemente de Souza [10] mostrou que com o crescimento não autolimitado, a polidispersividade da POMA determina o processo de adsorção e dessorção de moléculas na superfície.

Recentemente, otimizamos a técnica de deposição de filmes de PAni por polimerização *in-situ* (seção 3.1.1.4), que consiste da adsorção do polímero durante a síntese química de polimerização [11]. Essa técnica, além da sua praticidade, proporciona grande rapidez na preparação do filme. A polimerização feita à temperatura de 0 °C é um fator de destaque para o crescimento organizado das estruturas poliméricas e o controle da espessura do filme pode ser feito pelo tempo de reação e pela concentração monômero/agente oxidante na síntese do meio reacional.

4.2.1. Adsorção dos filmes de PAni pelo método *in-situ*

A seguir mostraremos as condições necessárias para adsorção dos filmes de PAni utilizando a técnica de polimerização *in-situ* e um estudo do crescimento destes filmes. Os detalhes da metodologia de preparação dos substratos e da síntese de reação foram mostrados no capítulo 3.

4.2.1.1. Condições para adsorção e formação de filmes de boa qualidade

A técnica de adsorção da PAni sobre um determinado substrato durante a síntese química (deposição *in-situ*) permite obter camadas poliméricas uniformes, com espessura desejada e com boa aderência ao substrato. A qualidade destes filmes e sua regularidade ao longo da superfície estão ligadas a alguns fatores como o controle de temperatura, a limpeza e a secagem do substrato. Esses requisitos foram estudados e o processo foi recentemente otimizado por S. Travain [11]. Foi determinado que a melhor condição para o

processamento da síntese é quando a temperatura do meio reacional está em torno de 0 °C, retardando assim a formação dos primeiros núcleos de crescimento. Em nosso estudo usou-se o método de limpeza denominado hidrofilização RCA, seguido de aquecimento do substrato na acetona e depois em álcool isopropílico. Acredita-se que a água é totalmente removida da superfície do substrato, pois ocorre a rápida evaporação do álcool isopropílico aquecido quando o substrato é retirado. Isto deve facilitar a aderência da camada de PAni e a formação de filmes finos com ótima qualidade.

4.2.1.2. Estudo do crescimento da PAni *in-situ*

Como pode ser observado na Fig. 4.1, a PAni apresenta forte absorção óptica na região do UV-visível. A partir desta técnica de espectroscopia em função do tempo de imersão do substrato no meio reacional, pode-se estudar o crescimento dos filmes de PAni sobre a superfície dos substratos. A intensidade de luz absorvida pelo polímero é proporcional à quantidade de material adsorvido pela superfície que é proporcional a espessura do filme [12].

A Fig. 4.1 ilustra o espectro UV-Vis de um filme de PAni (na forma dopada) preparado pela técnica *in-situ* mostrando o pico de absorbância em 825 nm; que é característico da PAni no estado condutor, ou seja sal de esmeraldina [12,13]. O valor máximo da absorção (a 825 nm) será utilizado ao longo do trabalho como uma medida relativa da espessura da camada de PAni. O espectro de absorção da PAni mostrado na Fig. 4.1 é idêntico ao usado na literatura [12,13,14,15].

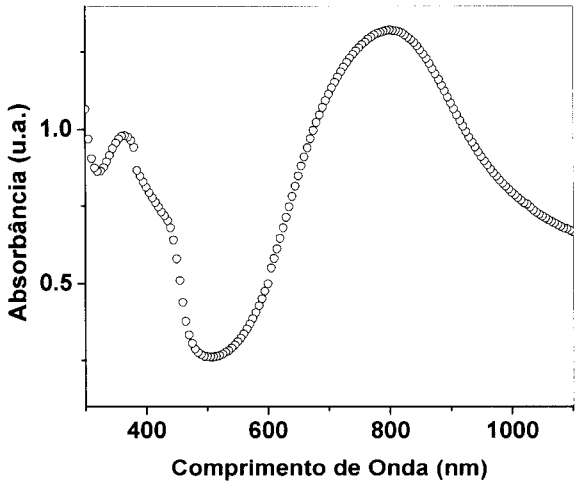


Figura 4.1. Espectro de absorbância do filme de PAni para concentração de anilina de 0,112 moles/L.

A Fig. 4.2 mostra os espectros de absorção UV-Vis de filmes de PAni para diferentes tempos de reação, obtidos usando a concentração do meio reacional de 0,112 mol de anilina por litro de HCl 1M. Vê-se na Figura que esse pico sempre se mantém em 825 nm (Fig. 4.2), independente do tempo de deposição, permitindo a análise do crescimento em função do máximo de absorção para filmes de PAni.

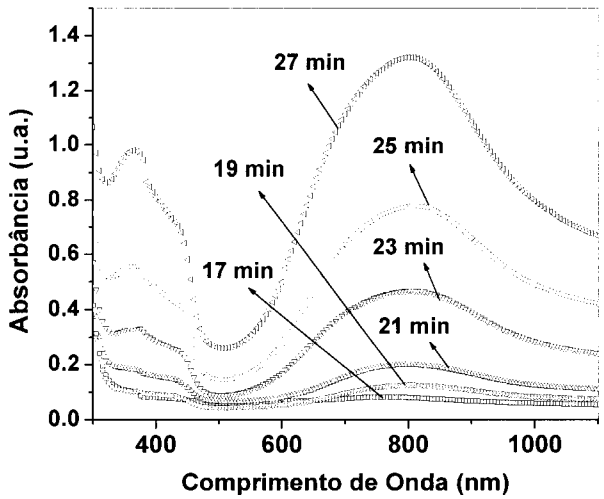


Figura 4.2. Espectro de absorbância dos filmes de PAni para diferentes tempos de reação. A concentração de anilina é de 0,112 moles/L.

4.2.1.3. Estudo do crescimento da PAni *in-situ* em diferentes concentrações de anilina no meio reacional

A concentração da solução do meio reacional da deposição *in-situ* é um dos principais parâmetros para controle da espessura do filme. Foram variadas as quantidades do agente oxidante e do monômero. O estudo foi feito com concentrações de anilina de 0,112, 0,045 e 0,022 moles/L em HCl 1 M. Essa mudança de concentração representará também uma mudança na massa molar dessa solução. A Tabela 4.I mostra na primeira coluna as concentrações de reação das soluções em mol de anilina por litro de HCl 1M; a segunda e terceira coluna mostram as quantidades de anilina e de peroxidissulfato de amônia usados nas soluções e a quarta coluna mostra o período de indução.

Tabela 4.I. Soluções, materiais utilizados, período de indução e espessura de saturação nos filmes de PAni *in-situ*.

Concentração mol anilina/litro HCl 1 M	Anilina (ml)	Peroxidissulfato de amônia (g)	Período Indução (min)	Espessura de saturação (nm)
0,112	5	2,880	3	185
0,045	2	1,152	21	71
0,022	1	0,576	25	25

A Fig. 4.3 mostra a dependência da absorbância em 825 nm com o tempo de imersão para os três valores de concentrações e se vê que a sua forma é dependente da concentração da solução. Quanto maior for a concentração maior é a absorbância e,

portanto, a espessura do filme de PAni formado aumenta com a concentração de anilina no meio reacional.

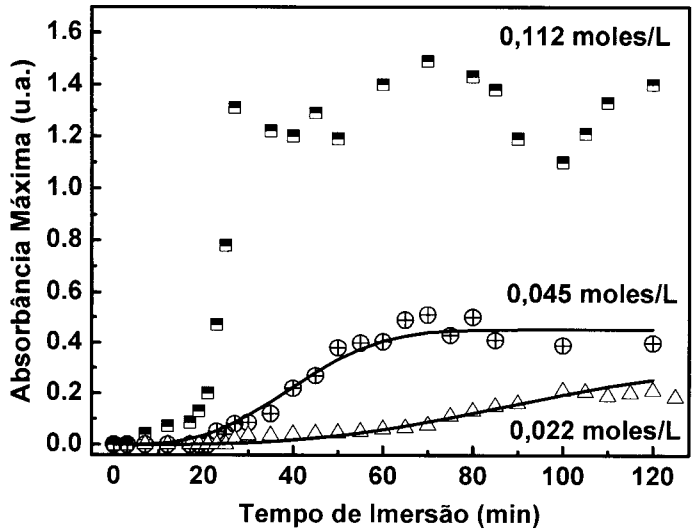


Figura 4.3. Absorbância em 825 nm em função do tempo de imersão para concentrações de anilina de 0,112, 0,045 e 0,022 moles/L. A linha contínua representa o ajuste usando a equação de JMA [11,16].

É importante notar que no início do processo de reação não há deposição, correspondendo ao período de indução do crescimento [16]. A Fig. 4.3 mostra que o tempo necessário para atingir um valor máximo (saturação da deposição) depende da concentração e que, em particular, para a concentração de anilina de 0,112 moles/L oscila em função do tempo. O período de indução depende da concentração dos reagentes (veja a Tabela 4.I), e, neste trabalho, os valores encontrados para a concentração de anilina de 0,022 mol/L são maiores do que aqueles encontrados por Sapurina [15]. Uma possível explicação é que a deposição *in-situ* relatada por Sapurina [15] foi feita em temperatura ambiente enquanto neste trabalho foi usada a temperatura de reação a 0° C. Contudo, podemos concluir que o período de indução é maior [17] quando a concentração é menor.

4.2.2. Medida de espessura dos filmes de PAni

Para se fazer a medida de espessura dos filmes utilizou-se o microscópio de força atômica (AFM). A ponta da agulha é usada como ferramenta para criar um sulco no filme que atinge o substrato. A partir do relevo superficial do sulco determina-se a espessura do filme através da medida da profundidade do sulco. Na Tabela 4.I a quarta coluna mostra as espessuras medidas pela técnica de AFM depois de ter ocorrido a saturação da adsorção do filme de PAni (tempo de reação de 90 min). Deste resultado conclui-se que os filmes de PAni podem ser obtidos com espessura variando entre dezenas a centenas de nanômetros.

4.3. Modelo de Avrami para crescimento de filmes de PAni *in-situ*

O mecanismo de adsorção pode ser entendido a partir da análise da cinética de adsorção [18]. Normalmente, os resultados experimentais [19,20,21,22] são modelados usando a equação de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) [4,10,11,16,23], que é dada por:

$$A = k\left\{1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{n}\right]\right\}$$

onde A é a absorbância, k e n são constantes e τ é o tempo característico de adsorção. A equação de Avrami é uma descrição fenomenológica da cinética de absorção e tem sido usada com sucesso para explicar o crescimento de filmes poliméricos [23,24].

Os ajustes obtidos usando a equação de JMA são mostrados pelas linhas cheias na Fig. 4.3 e os parâmetros n, τ e k são mostrados na Tabela 4.II para as concentrações de 0,045 e 0,022 moles/L. Os ajustes mostrados na Fig. 4.3 são os únicos possíveis e o ajuste foi obtido fixando o valor de $n = 3$. Outros valores de n não permitem o ajuste das curvas. O parâmetro k está relacionado com espessura do filme que aumenta com o aumento da concentração de anilina da solução. O tempo característico τ está de acordo com o tempo de

saturação para a formação do filme. Do valor do parâmetro de Avrami n, é possível, a princípio, identificar se o crescimento ocorre por interface ou por difusão [16]. De acordo com Hay [23], o valor de $n = 3$, obtido do processo de deposição da PAni, está associado com o crescimento tridimensional predeterminado por esferóides, *i.e.*, durante o processo de construção do filme a formação de novos núcleos não deve ocorrer. Assim, o crescimento é devido a núcleos formados no período de indução (os filmes são formados por pequenos agregados os quais ficam disponíveis no início do crescimento) [16].

Tabela 4.II. Dependência dos parâmetros n, τ e k da equação de JMA com a concentração de anilina.

Concentração mol anilina/litro HCl 1 M	**Parâmetros da equação de JMA**		
	n	***τ (min)***	***k***
0,022	3	82 ± 3	0,21 ± 0,01
0,045	3	45 ± 3	0,45 ± 0,02

Para a concentração mais elevada de 0,112 moles/L o ajuste da curva de crescimento dos filmes mostrou que a equação JMA [4,10,11,23,24] não é adequada e, portanto, não foi mostrado na Fig. 4.3. Os pontos experimentais para longos tempos de reação mostraram um comportamento oscilatório com o tempo. Tal comportamento pode ser explicado por um processo cíclico de adsorção e dessorção dos filmes de PAni. Este resultado é similar ao obtido por Minko [25] para partículas protonadas em sílica de PVP - poli(2-vinilpiridina), como também aos obtidos por de Souza [26] em filmes de camada por camada de POMA - *poli(o-metoxianilina)* alternadas com PVS - *poli(ácido vinilsulfônico)*. O crescimento [24,25,26] dos filmes não monotonicamente pode ser atribuído a diversos estágios. Durante o primeiro estágio são adsorvidas moléculas na superfície do substrato mantendo sua conformação na solução. No caso da PAni a interação da banda de

hidrogênio favorece a formação de agregados ou de cadeias espirais [27]. De acordo com a literatura [25,26] as cadeias são rapidamente adsorvidas na superfície preenchendo locais aleatórios, até que não tenha locais disponíveis na superfície e assim a adsorção cessa. Os locais não são eficientemente preenchidos devido à distribuição aleatória das cadeias na superfície, que tende a mudar sua conformação a fim de interagir melhor com o substrato. Durante este processo as cadeias podem ser desalojadas e a quantidade dessorvida de polímero é maior do que a quantidade adsorvida [28,29], como mostra a Fig. 4.3. A competição entre os processos de adsorção e de dessorção pode ser devido à elevada concentração de anilina na solução ou a polidispersividade das moléculas [26]. Tal competição é também manifestada na morfologia dos filmes de PAni.

4.4. Medidas de morfologia de superfície - AFM

Para explicar o processo de crescimento também foram empregadas medidas de morfologia de superfície usando os perfis da altura das imagens de AFM. Isto é necessário uma vez que o valor de $n = 3$ usado nos ajustes com a equação de Avrami não é suficiente para garantir o processo de crescimento a partir de núcleos, ou seja, é necessária uma medida independente para garantir que o crescimento se faça a partir de núcleos. Para este fim foram usadas as análises dos perfis de altura da superfície para investigar qual o sentido de crescimento dos agregados (vertical ou horizontal).

As imagens de AFM de filmes de PAni são mostradas na Fig. 4.4a e 4.4b e foram obtidas usando as concentrações de anilina de 0,022 e 0,045 moles/L, com os filmes obtidos com 90 min de adsorção e com uma janela de varredura de AFM de 2x2 μm. Este tempo foi escolhido pois corresponde a saturação da deposição do filme, veja a Fig. 4.3. A Fig. 4.5 mostra a seqüência de imagens de AFM de filmes de PAni preparados com solução

de 0,112 moles/L. As imagens correspondem a filmes de PAni, onde o tempo para adsorção da PAni varia de 17 a 90 min. Uma estrutura globular foi observada, similar aquela relatada para os filmes de PAni obtidos com outras técnicas [30].

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

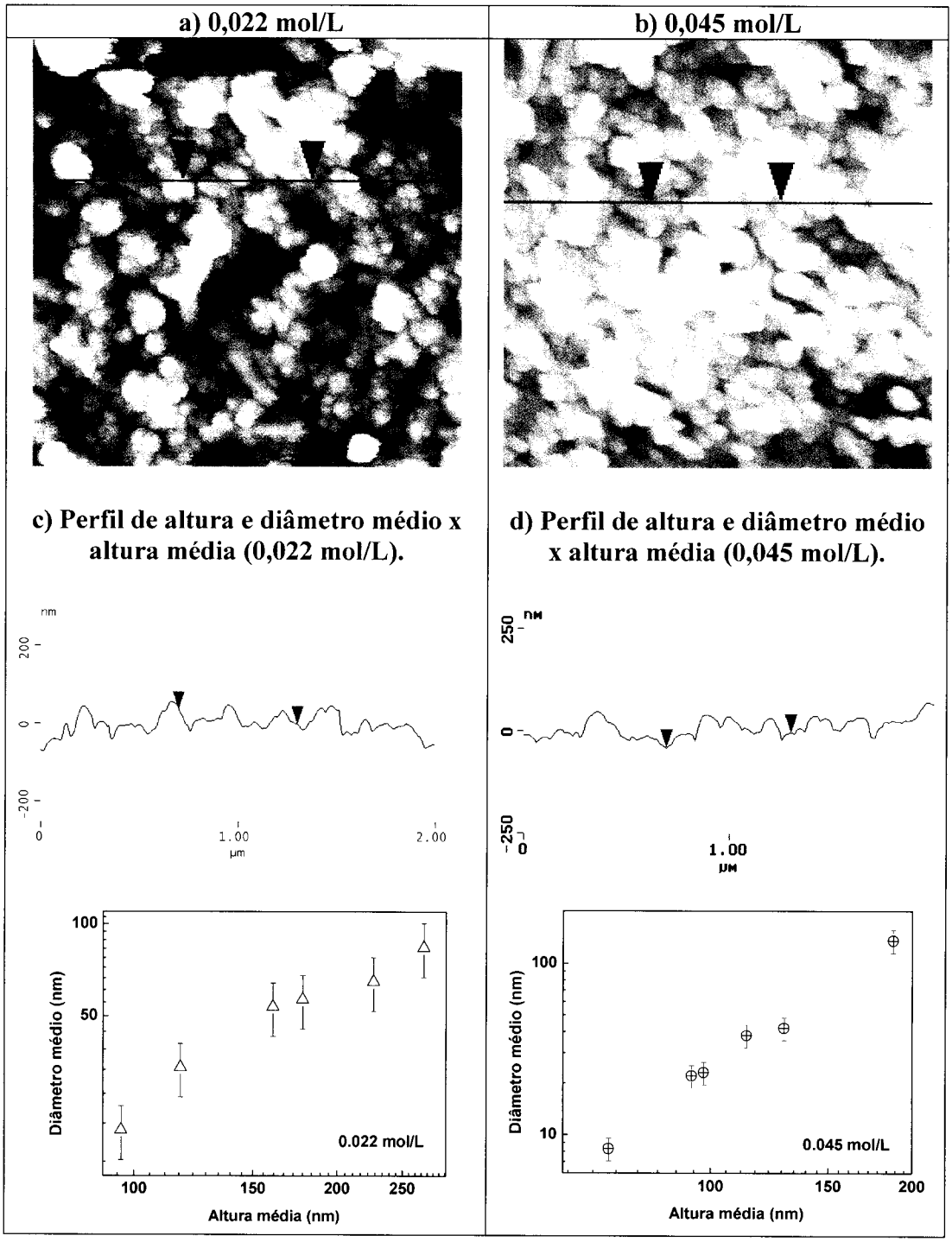


Figura 4.4. a) e b) Imagens de AFM de filmes de PAni adsorvido para o tempo de 90 min, c) e d) Perfil da altura dos filmes e do diâmetro médio em função da altura média dos agregados para os filmes de PAni (soluções com concentrações de anilina de 0,022 e 0,045 moles/L).

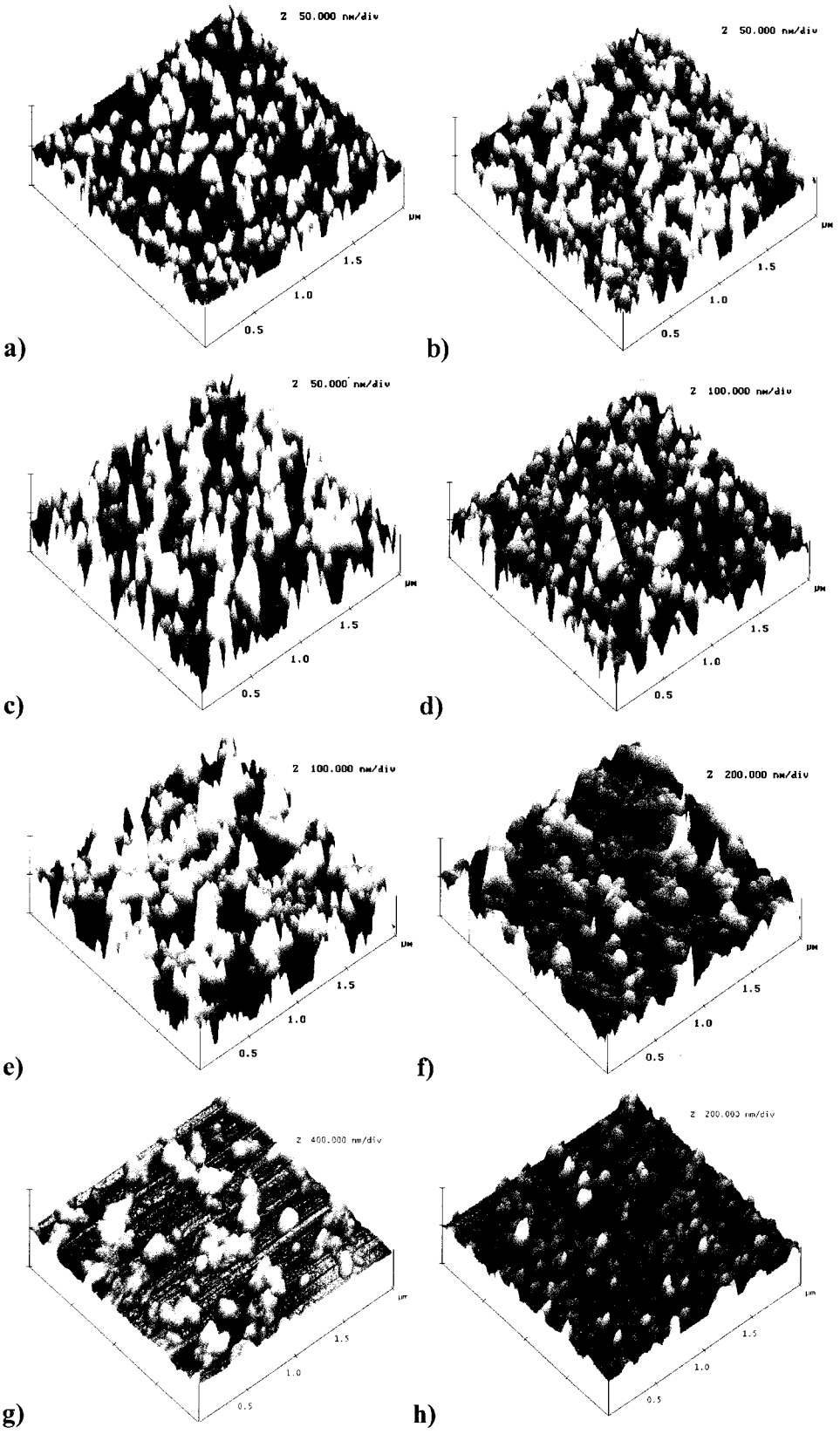

Z 50.000 nm/div
0.5
1.0
1.5
a)
Z 50.000 nm/div
0.5
1.0
1.5
b)
Z 50.000 nm/div
0.5
1.0
1.5
c)
Z 100.000 nm/div
0.5
1.0
1.5
d)
Z 100.000 nm/div
0.5
1.0
1.5
e)
Z 200.000 nm/div
0.5
1.0
1.5
f)
Z 400.000 nm/div
0.5
1.0
1.5
g)
Z 200.000 nm/div
0.5
1.0
1.5
h)

Figura 4.5. Imagens de AFM de filmes de PAni para a concentração de anilina na solução de 0,112 moles/L. Os tempos de adsorção para as camadas foram: a) 17 min; b) 19 min; c) 21 min; d) 23 min; e) 25 min; f) 27 min; g) 50 min e h) 90 min. A varredura foi feita no comprimento L = 2 μm.

Uma estrutura bem definida pode ser identificada para os filmes de PAni. No início a cobertura do substrato não estava completa sugerindo o processo de nucleação. Em seguida podemos ver a coalescência característica de domínios de crescimento. Para todas as concentrações de anilina o mecanismo de nucleação e de crescimento foi encontrado e somente para a concentração 0,112 moles/L o processo de adsorção/dessorção foi observado, confirmando os resultados da Fig. 4.3 para o crescimento do filme. Nota-se nas últimas imagens da Fig. 4.5 que o tamanho e a quantidade de grãos diminuem com o aumento do tempo de adsorção; conseqüentemente o comportamento é análogo aquele observado por de Souza [26] nos filmes construídos camada por camada de POMA. Para as concentrações de 0,022 e 0,045 moles/L os agregados aumentam monotonicamente com o tempo até eventualmente alcançarem à saturação como observado por Raposo [18] nos filmes automontados de POMA. Estas medidas de microscopia de AFM mostram claramente que o processo de nucleação em função do tempo de deposição corrobora com a cinética de crescimento, assim permitindo a confirmação de que os parâmetros n, τ e K são compatíveis.

4.4.1. Rugosidade nos filmes de PAni

A partir das medidas obtidas com a técnica de microscopia de força atômica (AFM) pode-se também determinar como a rugosidade da superfície dos filmes de PAni varia em função do tempo de deposição. O crescimento dos filmes indica como a superfície do substrato é preenchida; se este preenchimento não for regular (distribuição aleatória das cadeias na superfície) leva ao aparecimento da rugosidade na superfície dos filmes.

A Fig. 4.6 mostra que a rugosidade nos filmes de PAni segue um comportamento similar da quantidade de material adsorvido mostrado no detalhe da Figura. Para a solução de maior concentração de anilina (0,112 moles/L) ocorre uma oscilação no crescimento e na rugosidade do filme, para a solução com concentração intermediária (0,045 moles/L) há uma tendência à saturação de crescimento e de rugosidade do filme e finalmente para a solução de menor concentração (0,022 moles/L) tende-se a um crescimento de filme e de rugosidade.

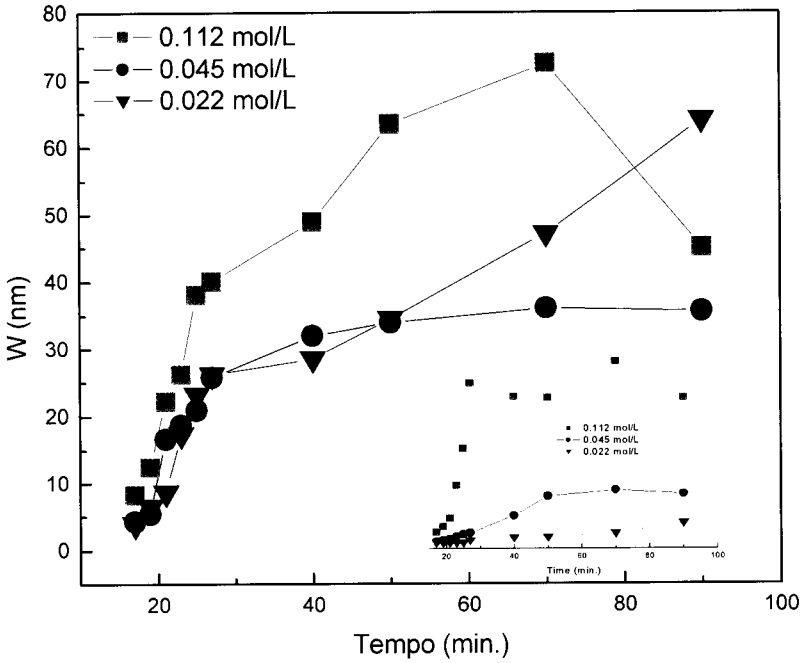


Figura 4.6. Rugosidade (W) dos filmes de PAni em função do tempo de imersão para concentrações de anilina de 0,112, 0,045 e 0,022 moles/L. Em detalhe: absorbância em 825 nm em função do tempo de imersão para concentrações de 0,112, 0,045 e 0,022 moles/L.

4.4.2. Dimensão fractal nos filmes de PAni

Para finalizar a análise morfológica foi investigada a dimensão fractal da superfície nos filmes de PAni, determinada da análise da rugosidade em função do tempo de deposição dos filmes.

A partir dos resultados de rugosidade mostrados na Fig. 4.6, foi determinada a dimensão fractal nos filmes de PAni (DF). Foram escolhidos os pontos correspondentes às imersões em soluções em 17, 27 e 50 min. Estes pontos correspondem respectivamente ao crescimento da rugosidade no seu início, meio e no patamar de saturação dos filmes com concentração de anilina de 0,045 moles/L.

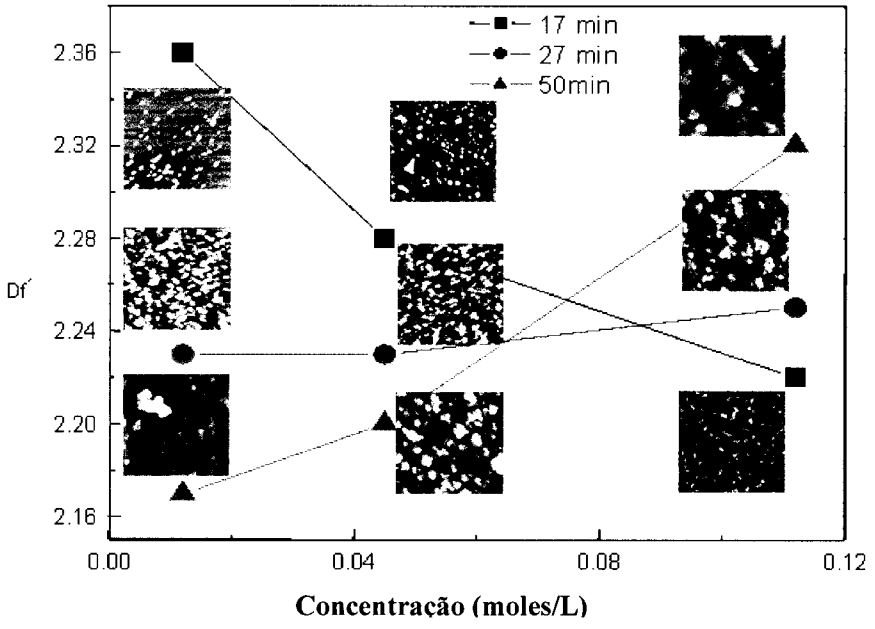


Figura 4.7. Dimensão fractal dos filmes de PAni em função da concentração de anilina para os tempos de 17, 27 e 50 min.

Para as concentrações de anilina de 0,022 e 0,045 moles/L o aumento do tempo de deposição dos filmes leva a diminuição da dimensão fractal. Contudo, no caso da concentração de 0,112 moles/L, a dimensão fractal aumenta com o tempo de deposição.

O aumento da dimensão fractal indica um filme mais rugoso, ou com maior fractalidade. Assim, para os filmes de PAni depositados pelo método *in-situ* pode-se a partir da escolha do tempo de deposição escolher um filme mais rugoso ou mais liso.

4.5. Conclusão

Foi estudada a formação de filmes de PAni pela técnica de deposição *in-situ*. Os resultados mostraram que a concentração da solução influencia o processo de obtenção dos filmes. As curvas de cinética de adsorção podem ser ajustadas com sucesso pela equação de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) para as concentrações de 0,022 e 0,045 moles/L de anilina no meio reacional. A concentração de 0,112 moles/L mostrou um processo de adsorção/dessorção. As imagens obtidas de AFM mostraram que os filmes são formados por crescimento a partir de núcleos sem nenhuma direção preferencial, sendo a maior parte deles esferóides. As medidas de microscopia de AFM contribuíram para o estudo da uniformidade das camadas e dos processos de nucleação. O resultado do acompanhamento da nucleação em função do tempo de deposição concorda com a medida da cinética de crescimento e permite assim a confirmação da escolha do parâmetro $n = 3$. Os parâmetros obtidos a partir do ajuste indicam que o processo de adsorção ocorre através da nucleação e da difusão subseqüente.

Foi também observado que a rugosidade de superfície se torna maior com o aumento do tempo de deposição no filme preparado com concentração de 0,112 moles/L. Maior valor da rugosidade foi observado no início da deposição dos filmes de baixa

concentração, mas com o aumento do tempo a rugosidade diminui. É importante ressaltar que as camadas formadas são muito uniformes, não apresentam buracos e defeitos em sua superfície, servindo então para possíveis aplicações tecnológicas (contatos elétricos, sensores poliméricos, LEDs, etc).

Este método de preparação de filmes por adsorção *in-situ* foi pouco explorado. Os estudos de adsorção da PAni, em sua maioria, foram feitos utilizando filmes finos automontados, *spin* e *casting*.

4.6. Referências bibliográficas

[1] TREDGOLD, R.H.; The physics of Langmuir-Blodgett films, *Rep. Prog. Phys.*, Vol.50, 1609, 1987.

[2] ULMAN, A., *Introduction to ultrathin organic films from Langmuir-Blodgett to self-assembly*, Academic Press, New York, 1991.

[3] RIUL JR., A., *Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de Polianilina processada com ácidos funcionalizados*. Dissertação de Mestrado, IFSC-USP, 1995.

[4] RAPOSO, M., *Processos de adsorção em filmes automontados de POMA: Evidência de pontes de hidrogênio além da interação iônica,* Tese de Doutorado, IFSC-USP, 1999.

[5] ROBERTS, G.G., *Langmuir-Blodgett films*, Plenum Press, New York, 1990.

[6] MAOZ, R.; NETZER, L.; GUN, J.; SAGIN, J., *Journal of Chemical Physics*, Vol.83, p.1059, 1988.

[7] DECHER, G.; HONG, J.D.; SCHMITT, J., *Thin Solid Films*, Vol.210, p.831, 1992.

[8] FERREIRA, M.; RUBNER, M .F., *Macromolecules*, Vol.28, p.7107, 1995.

[9] PONTES, R.S., *Adsorção e Fluorescência em Filmes automontados de PAni e poli(p-fenilenovinileno)*; Dissertação de Mestrado, IFSC-USP, 1999.

[10] DE SOUZA, N.C., *Adsorção de poli(-o-metoxianilina) em filmes automontados*, Tese de Doutorado, Departamento de Ciência e Engenharia dos Materiais-USP, 2002.

[11] TRAVAIN, S. A., *Preparação e Caracterização de Filmes de Polianilina pelo Método de Deposição "in-situ"*, Dissertação de Mestrado, IFSC-USP, 2001.

[12] STEJSKAL, J.; SAPURINA, I.; PROKES, J.; ZEMEK, J., *Synthetic Metals*, v.105, p.195-202, 1999.

[13] MANOHAR, S.K.; MAcDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J., *Synthetic Metals*, v.711, p. 41-43, 1991.

[14] SAPURINA, I.; OSADCHEV, Y. A.; VOLCHEK, B.Z.; TRCHOVÁ, M.; RIEDE, A.; STEJSKAL, J., *Synth. Met.*, Vol.129, p.29, 2002.

[15] SAPURINA, I.; RIEDE, A.; STEJSKAL, J., *Synth Met.*, Vol.123, p.503, 2001.

[16] CHRISTIAN J.W., *"The theory of transformations in metals and alloys – an advanced textbook in physical metallurgy"*, Pergamon Press, New York, 1981.

[17] KUHN, H.H.; CHILD, A.D.; in: SKOTHEIN, T.A.; ELSENBAUMER, R.L.; REYNOLDS, J.R. (Eds.), *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd edition, Dekker, New York, Vol.35, p.993, 1998.

[18] RAPOSO, M.; PONTES, R.S.; MATTOSO, L.H.C.; OLIVEIRA JR., O.N., *Macromolecules*, Vol.30. p.6095, 1997.

[19] ENGELKING, J.; MENZEL, H., *European Physical Journal E*, Vol.5, p.87-96, 2001.

[20] BAI, J.; SNIVELY, C.M.; DELGASS, W.N.; LAUTERBACH, J., *Macromolecules*, Vol.34, n.5, p.1214-1220, 2001.

[21] ABRAHAM, T.; GIASSON, S.; GOHY, J.F.; JEROME, R.; MULLER, B., STAMM, M., *Macromolecules*, Vol.33, n.16, p.6051-6059, 2000.

[22] RAPOSO, M.; OLIVEIRA JR., O.N., *Brazilian Journal of Physics*, Vol.28, n.4, p.394-404, 1998.

[23] HAY, J.N., *British Polymer Journal*, Vol.3, p.74, 1971.

[24] DE SOUZA, N.C.; SILVA, J.R.; RODRIGUES, C.A.; HERNANDES, A.C.; COSTA, L.D.; GIACOMETTI, J.A.; OLIVEIRA JR., O.N., *Synthetic Metals*, Vol.135, p.121, 2003.

[25] MINKO, S.; VORONOV, A.; PEFFERKORN, E., *Langmuir*, Vol.16, p.7876, 2000.

[26] DE SOUZA, N.C.; SILVA, J.R.; DI THOMMAZO R.; RAPOSO, M.; BALOGH, D.T.; GIACOMETTI, J.A.; OLIVEIRA JR., O.N., *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.108, p.13599, 2004.

[27] PONTES, R.S.; RAPOSO, M.; CAMILO, C.S.; DHANABALAN, A.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA JR., O.N., *Physica Status Solid A*, Vol.41, p.173, 1999.

[28] SCHOELER, B.; KUMARASWAMY, G.; CARUSO, F., *Macromolecules*, Vol.35, p.889, 2002.

[29] CLARK, S.L.; HAMMOND, P.T., *Langmuir*, Vol.16, n.26, p.10206, 2000.

[30] PORTER, T.L., *Surface Science*, Vol.81, p.293, 1993.

CAPÍTULO 5

MECANISMOS DE CONDUÇÃO DA POLIANILINA – CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS

5.1. Introdução

Nos capítulos anteriores foi apresentada uma breve descrição das características físicas e das origens das propriedades eletrônicas dos polímeros semicondutivos, sobretudo da PAni. Neste contexto, como visto na seção 3.1.1, devido ao mecanismo de protonação molecular da PAni através dos ácidos de Brönsted [1], sua condutividade pode ser aumentada de valores muito baixos, típicos dos materiais isolantes, até um valor próximo ao dos materiais metálicos. Logo, a transição isolante-metal da PAni [1,2] torna o estudo dos seus mecanismos de condução e transporte muito atraentes. Contudo, o processo de dopagem deste polímero pode não ocorrer de forma homogênea ao longo de todo o volume do filme, tornando o estudo do processo de condução ainda mais atraente. Alguns autores têm relatado que a dopagem ocorre na forma de ilhas condutoras embebidas em uma matriz isolante [3], de tal forma que a condução de portadores ao longo do filme polimérico se dá

através da região condutora do material e da região não condutora. Nesse caso a condutividade elétrica da PAni é descrita por meio de uma média efetiva da contribuição condutora e isolante.

Neste capítulo são apresentadas medidas de condutividade elétrica contínua *dc* e alternada *ac* obtidas de filmes ultrafinos de PAni preparado pelo método de deposição *in-situ*. As medidas foram realizadas em função da temperatura e da dopagem das amostras. Os resultados obtidos são típicos de sistemas sólidos desordenados, com grande influência da característica dielétrica do polímero. Para interpretar os resultados foi utilizado o modelo de energia livre aleatória (*Random Free-Energy Barrier Model – RFEB*) [4], a partir do qual se obteve o valor de energia máxima de salto dos portadores de carga envolvidos no processo de transporte no volume do polímero. Tal resultado é bastante importante e oportuno uma vez que o uso deste modelo é ainda pouco explorado na literatura e pode contribuir para o entendimento de questões importantes, tais como o processo de transporte de saltos (*hopping*) e a influência da temperatura.

5.2. Processos de condução da PAni

Em sistemas sólidos desordenados a técnica da medida de condutividade *ac* é uma ferramenta poderosa de análise dos mecanismos de condução elétrica, iônica ou eletrônica, em diversos tipos de materiais (semicondutores, cerâmicos e poliméricos). Desse modo, vários trabalhos têm abordado o estudo da influência da concentração de impurezas ou de dopantes que determinam os valores de condutividade decorrentes dos processos de transporte envolvidos [4-11].

A utilização de medidas de condutividade alternada em sistemas desordenados deu-se início na década 60, quando Pollak e Geballe [5] realizaram medidas em amostras de silício cristalino dopado, mostrando que a componente real da condutividade *ac* em função da freqüência angular ω, $\sigma'(\omega)$, obedece à relação $\sigma'(\omega) \propto \omega^S$, com s próximo, mas menor que 1. Neste caso, costuma-se escrever a condutividade total, σ_{tot}, como a soma da condutividade *dc* (σ_0) e da condutividade *ac*, $\sigma_{tot} = \sigma_0 + a\omega^S$, sendo a uma constante. Nesta relação às condutividades *dc* e *ac* são consideradas independentes uma da outra. Pollak e Geballe atribuíram aos elétrons um mecanismo de transporte de saltos (*hopping*) entre sítios localizados próximos a impurezas ionizadas. Vários modelos teóricos foram desenvolvidos para explicar esses resultados. Em meados da década de 70, Jonscher [6,12] apresentou medidas de condutividade *ac* em diferentes sólidos desordenados procurando estabelecer um modelo que prevê a lei de potência do tipo ω^S.

Em 1988, Dyre [4] desenvolveu o modelo de distribuição aleatória de barreiras de energia livre, (*Random Free-Energy Barrier Model - RFEB*) através de aproximações do modelo teórico, passeio aleatório contínuo no tempo (*Continuous Time Random Walk – CWRT)* e pela teoria do campo médio (*Effective Media Approximation*). A teoria de Dyre unifica as conduções *dc* e *ac*: em baixas freqüências a condutividade é praticamente independente da frequência, σ_0, mas a partir de uma frequência de *hopping*, γ_{hop}, o comportamento se aproxima de ω^S. Neste modelo supõe-se que a condução ocorra por saltos (*hopping*), onde os portadores de carga saltam entre locais separados por barreiras de energia. No final da década de 80 Niklasson [7], usando funções dielétricas relacionou as aproximações teóricas existentes com o comportamento da condutividade em função da freqüência. Em 1999, no trabalho de Bianchi [3] verificou-se que o modelo de Dyre pode

ser aplicado em polímeros não homogêneos, com um meio desordenado no qual estão inseridas ilhas condutoras. A partir do cálculo da permissividade média dessas duas regiões (ilhas condutoras inseridas em meio desordenado) é possível obter informações sobre o comportamento dos portadores de carga em cada um desses meios.

Em relação à condução em baixas temperaturas, em 2001 Ghosh e Chatterjee [13] estudaram o comportamento da condutividade *dc* da PAni e sua dependência com a temperatura. Para $T < 10$ K a condutividade segue o modelo de CELT (*Charge-Energy-Limited Tunnelling*), $\sigma(T) \propto \exp\left[-\left(\frac{D}{k_B T}\right)^{\frac{1}{2}}\right]$, (onde D é uma constante e k_B é a constante de Boltzmann), em acordo também com o modelo proposto por Sheng e Abeles para o transporte de carga que ocorre no sistema de partículas metálicas embebidas em uma matrix isolante. Esses mesmos resultados apontados por Ghosh também seguem o modelo de Efros – Shklovskii (ES), $\sigma(T) \propto \exp\left[-\left(\frac{T_{ES}}{T}\right)^{\frac{1}{2}}\right]$ (onde T_{ES} é a temperatura de Efros – Shklovskii) que supõe uma fraca interação de Coulomb entre os elétrons e buracos, denominada de *Coulomb gap* (densidade de estados próximos ao nível de Fermi). Apesar dos dados experimentais obtidos com a PAni apontarem para os modelos acima descritos, de acordo com Zuo, a condutividade da PAni protonada deveria seguir a dependência, $\ln\sigma(T) \propto T^{-\frac{1}{2}}$, o que ocorre no intervalo de temperatura de 20 a 300 K. Como mostrado nesta breve análise, controvérsias ainda existem sobre a definição do estado metálico intrínseco da PAni. Na temperatura de 10 K a PAni passa por uma fraca transição que indica duas faixas distintas de temperaturas, com diferentes comportamentos (até 10 K e de 10 a 260 K), melhor compreendido pelo modelo de Mott [14], VRH (*Variable Range Hopping*)

$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\gamma}\right]$, onde T_0 é a temperatura característica de Mott, σ_0 é a condutividade à temperatura T. Este modelo foi deduzido na década de 1970 e apresenta a condutividade *dc* dependente da potência T^{γ} e descreve a dimensionalidade do meio condutor, indicando se o transporte de cargas ocorre em uma (γ = 1/2), duas (γ = 1/3) ou três (γ = 1/4) dimensões.

Outros estudos envolvendo nanocompósitos de PAni-TiO_2 realizados por Dey e Sukanta [15] em 2004 mostraram que a dependência da condutividade com a temperatura também segue o modelo de Mott (*Variable Range Hopping* - VRH). Os mecanismos de condução microscópica de sistemas desordenados são governados por dois processos físicos: *hopping* e o tunelamento mecânico quântico de portadores de carga através da barreira de potencial. A presença de nanopartículas de TiO_2 não muda o mecanismo de transporte de cargas da PAni, mas aumenta o valor de sua constante dielétrica. Contudo, os modelos mais aceitos para explicar os processos de condução em sistemas desordenados se baseiam em mecanismos *hopping* para condução iônica e de *hopping* ou tunelamento assistido por fônons para a condução eletrônica.

Na próxima seção será descrito o modelo que permite ajustar os resultados de condutividade *ac* obtidos experimentalmente nas nossas medidas com filmes de PAni. A partir destes ajustes pode-se então determinar parâmetros importantes do fenômeno de transporte de portadores de carga nos filmes.

5.3. Preparação das amostras

Os filmes finos de PAni foram preparados utilizando o método *in-situ*, de acordo com os procedimentos apresentados no item 3.1.1.4. Os filmes de PAni, de espessura de 0,18 μm são depositados sobre eletrodos interdigitados de cromo/ouro que foram

previamente evaporados sobre substratos de vidro, conforme Fig. 3.6 (área dos eletrodos interdigitados é de 3,3 x 10^{-8} m^2 e a distância entre os eletrodos foi alterada para 0,4 mm).

Para variar o nível de dopagem química da PAni os filmes foram desdopados em solução aquosa de NH_4OH 1M durante 15 min e na seqüência os filmes foram redopados em solução aquosa de HCl durante 15 min. Os filmes de PAni imersos em solução de NH_4OH 1 M não são completamente desdopados, sendo então denominados como fraca dopagem (FD-10^{-4}), enquanto os filmes dopados em 10^{-3} M de HCl e em 10^{-2} M de HCl, serão denominados respectivamente de dopagem moderada (MD-10^{-3}) e dopagem intermediária (ID-10^{-2}). O filme de PAni retirado diretamente da solução de polimerização (solução aquosa de HCl 1 M) e não imerso em solução de NH_4OH 1 M foi denominado de elevada dopagem (ED-1). A seguir apresentamos a Tabela 5.I para facilitar a identificação das amostras utilizadas.

Tabela 5.I. Concentração da solução aquosa de HCl e nomenclatura para identificação das amostras de PAni. Na segunda coluna os traços indicam que as amostras não receberam identificação de destaque.

Concentração de HCl	Nomenclatura
1×10^{-4} M	Fraca dopagem (FD-10^{-4})
5×10^{-4} M	---
1×10^{-3} M	Moderada dopagem (MD-10^{-3})
5×10^{-3} M	---
1×10^{-2} M	Intermediária dopagem (ID-10^{-2})
1×10^{-1} M	---
1 M	Elevada dopagem (ED-1)

Medidas de corrente *dc vs.* voltagem (*I vs. V*) foram realizadas com o aparelho Keithley 237 no intervalo de 0 a 6 V, enquanto que para as medidas de condutividade alternada, $\sigma^*(f) = \sigma'(f) + i\sigma''(f)$, foi utilizado o analisador de impedância - Solartron 1260, no intervalo de freqüência de 10^{-1} a 10^7 Hz, com tensão alternada (V_{ac}) de amplitude de 50 mV (campo elétrico máximo da ordem de 10^3 V/m). As medidas foram realizadas usando um criostato APD, no escuro para evitar fotocorrentes, sob vácuo de 10^{-2} Torr e no intervalo de temperatura de 100 a 430 K.

Nas próximas seções serão apresentados os resultados das medidas elétricas para as amostras listadas na Tabela 5.I.

5.4. Medidas de corrente *dc vs.* voltagem

As medidas de corrente elétrica *vs.* voltagem foram realizadas para todas as amostras listadas na Tabela 5.I, entretanto vamos mostrar apenas as citadas como destaque na Tabela (FD-10^{-4}, MD-10^{-3}, ID-10^{-2} e ED-1) visto que as outras medidas apresentam o mesmo comportamento. A Fig. 5.1 mostra que todas as curvas *I vs. V* obtidas das amostras

dopadas: FD-10^{-4} (Fig. 5.1a), MD-10^{-3} (Fig. 5.1b), ID-10^{-2} (Fig. 5.1c) e ED-1 (Fig. 5.1d) apresentam comportamento ôhmico para um campo elétrico máximo de 0 a 10^5 V/m, com a condutividade *dc* (σ_{dc}) aumentando com a dopagem em ácido. Neste caso, σ_{dc}, começa com valores em torno de 1,8 x 10^{-9} S/m para a amostra fracamente dopada, e alcança valores iguais a 3,3 x 10^{-5} S/m, 6,5 x 10^{-3} S/m e 1,6 x 10^{-1} S/m para amostras mais dopadas. O comportamento ôhmico está relacionado com um contato do tipo neutro, pois os valores da função trabalho do ouro (Au) e do potencial de ionização da PAni são em torno de 5,4 eV [16,17]. Assim a condução é governada pelo transporte de portadores no volume do polímero. Este comportamento também foi encontrado para filmes espessos de PAni preparados pelo método *casting* [3].

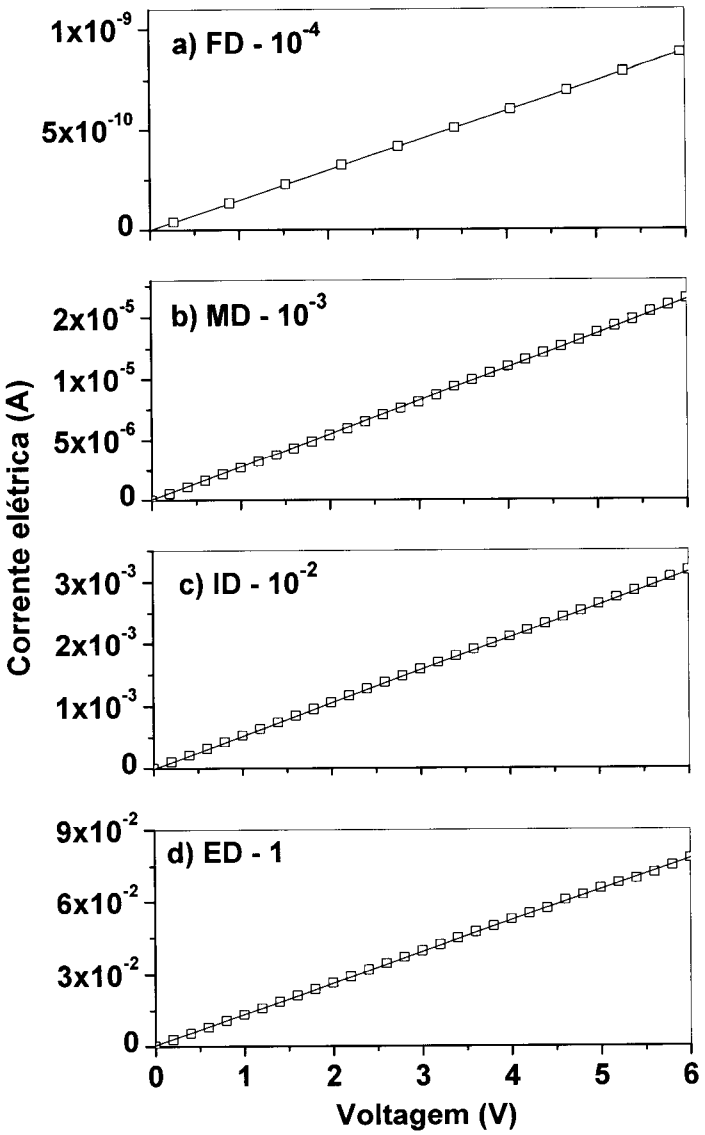


Figura 5.1. Corrente elétrica *dc vs.* tensão nas amostras de PAni: (a) FD-10^{-4}, (b) MD-10^{-3}, (c) ID-10^{-2} e (d) ED-1. A temperatura é de 300 K.

5.5. Medidas de condutividade alternada

A Fig. 5.2 mostra a condutividade real, $\sigma'(f)$, no intervalo de freqüência de 10^{-1} a 10^{6} Hz em filmes com diferentes dopagens. Como foi discutido na seção 2.2, a PAni tem características que variam de materiais isolantes (10^{-9} S/m) a materiais metálicos (10^{-1} S/m). Para as amostras com fraca dopagem (FD-10^{-4}) e moderada dopagem (MD-10^{-3})

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

(curvas de a até c), é observado que $log[\sigma'(f)]$ é constante em baixas freqüências, crescendo para valores mais elevados de freqüência. Esta mudança de comportamento permite definir uma freqüência crítica, denominada de γ_{hop} (seu valor será determinado diretamente do ajuste dos resultados com o modelo de Dyre). Adicionalmente, os valores de $\sigma'(f)$ em baixas freqüências, $\sigma'(f \rightarrow 0)$, estão em acordo com os valores *dc* mostrados na Fig. 5.1, como era esperado. Em amostras fortemente dopadas (curvas d a g) foi observada que a condutividade é constante em função da freqüência, *i.e.*, um comportamento metálico. Assim não é possível identificar o valor da freqüência de transição, γ_{hop}, no intervalo de freqüência de 0,1 Hz até 10 MHz.

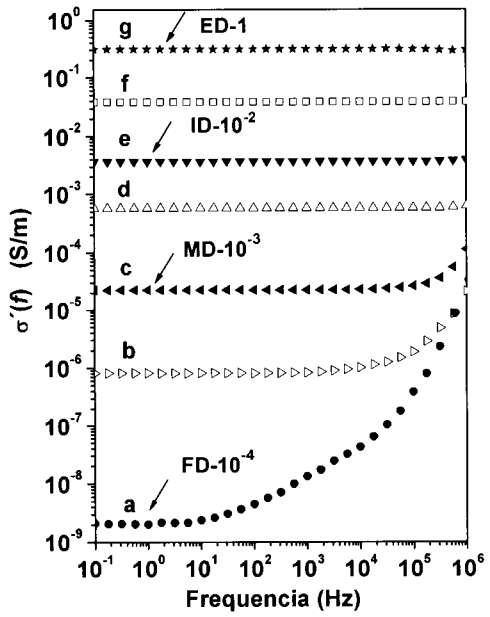


Figura 5.2. Componente real, $\sigma'(f)$, *vs.* freqüência para filmes de PAni: a) 1 x 10^{-4} M (FD-10^{-4}), b) 5 x 10^{-4} M, c) 1 x 10^{-3} M (MD-10^{-3}), d) 5 x 10^{-3} M, e) 1 x 10^{-2} M (ID-10^{-2}), f) 1 x 10^{-1} M e g) 1 M (ED-1). A temperatura é de 300 K.

O efeito da temperatura sobre $\sigma'(f)$ é mostrado na Fig. 5.3 para medidas realizadas nas amostras de FD–10^{-4} (Fig. 5.3a), MD–10^{-3} (Fig. 5.3b) e ID–10^{-2} (Fig. 5.3c). Como esperado para um material polimérico, a condutividade aumenta com a temperatura. É

importante observar que para a amostra ID – 10^{-2} (Fig. 5.3c) a temperaturas acima de 250 K o comportamento da PAni já é considerado puramente metálico. Contudo, as medidas da componente real, $\sigma'(f)$ para a amostra ED-1 em qualquer temperatura sempre têm um comportamento metálico, sendo seus resultados não mostrados.

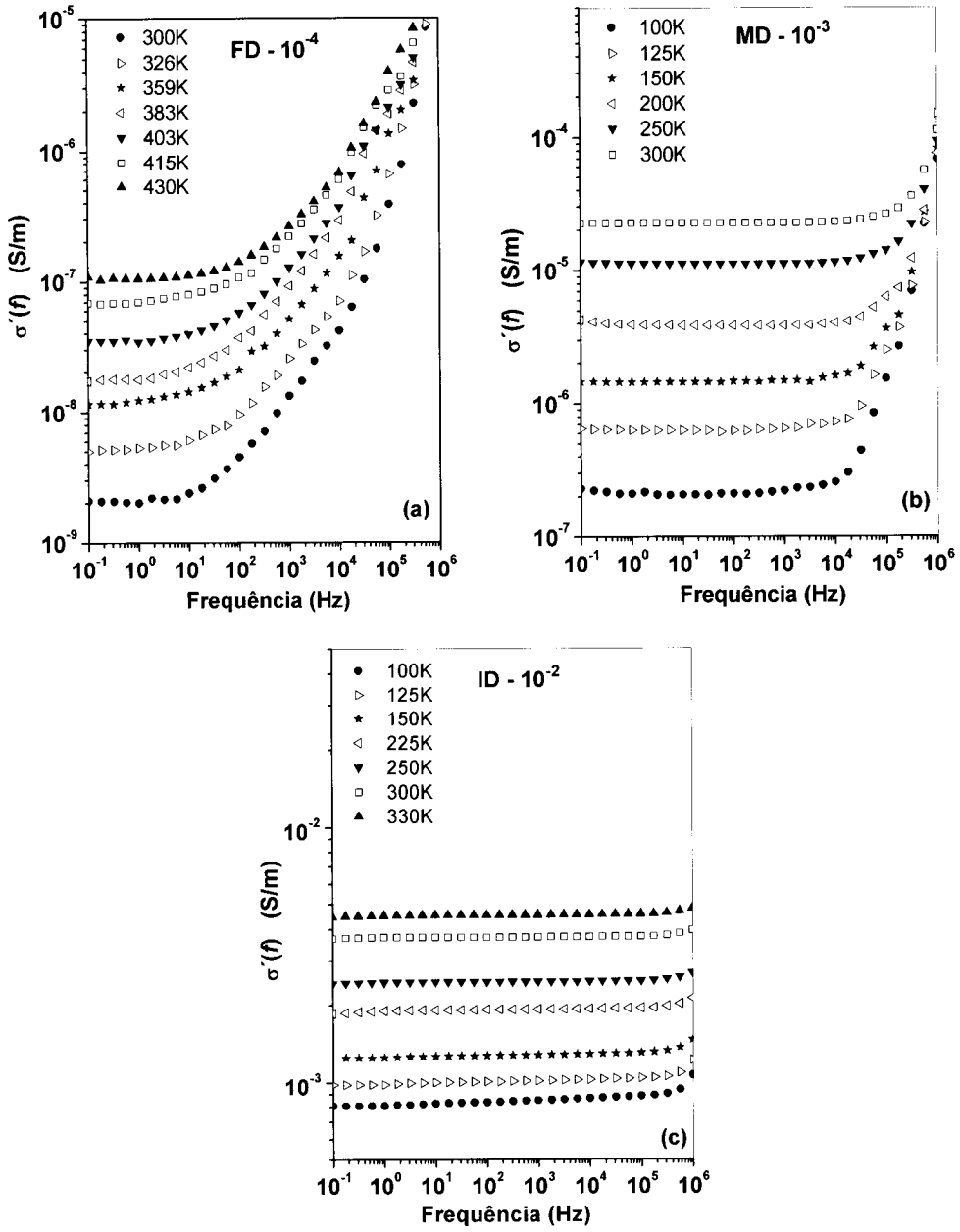


Figura 5.3. Componente real, $\sigma'(f)$, *vs.* freqüência a temperaturas de 100 K a 430 K. (a) para as amostras FD–10^{-4}, (b) MD–10^{-3} e (c) ID–10^{-2}.

Os resultados das medidas da condutividade complexa, $\sigma^*(f) = \sigma'(f) + i\sigma''(f)$, em diferentes temperaturas obtidos a partir de filmes de PAni com diferentes dopagens são apresentados nas próximas figuras. As linhas cheias nas Figs. 5.4 a 5.12, apresentam os ajustes das componentes real e imaginária da condutividade de acordo com a Equação 5.5 a ser apresentada no ítem 5.6. As Figs. 5.4 a 5.6 mostram os resultados da componente real e imaginária da condutividade dos filmes de PAni FD - 10^{-4} nas seguintes temperaturas: Fig. 5.4a – 300 K, Fig. 5.4b – 315 K, Fig. 5.5a – 326 K, Fig. 5.5b – 337 K, Fig. 5.5c – 345 K, Fig. 5.5d – 359 K, Fig. 5.6a – 371 K, Fig. 5.6b – 383 K, Fig. 5.6c – 393 K e Fig. 5.6d - 403 K.

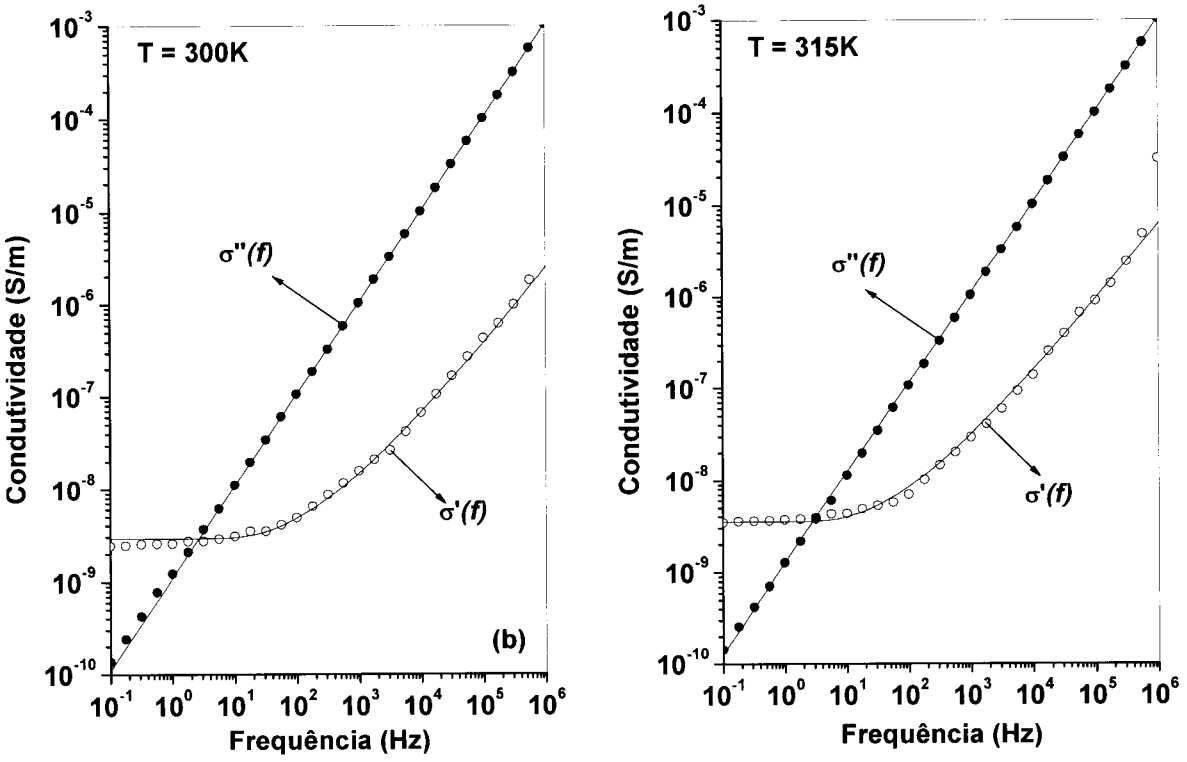


Figura 5.4. Componentes real e imaginária da condutividade complexa para filmes de PAni de fraca dopagem - FD–10^{-4} nas temperaturas: (a) 300 K e (b) 315 K. As linhas cheias apresentam os ajustes das componentes real e imaginária da condutividade.

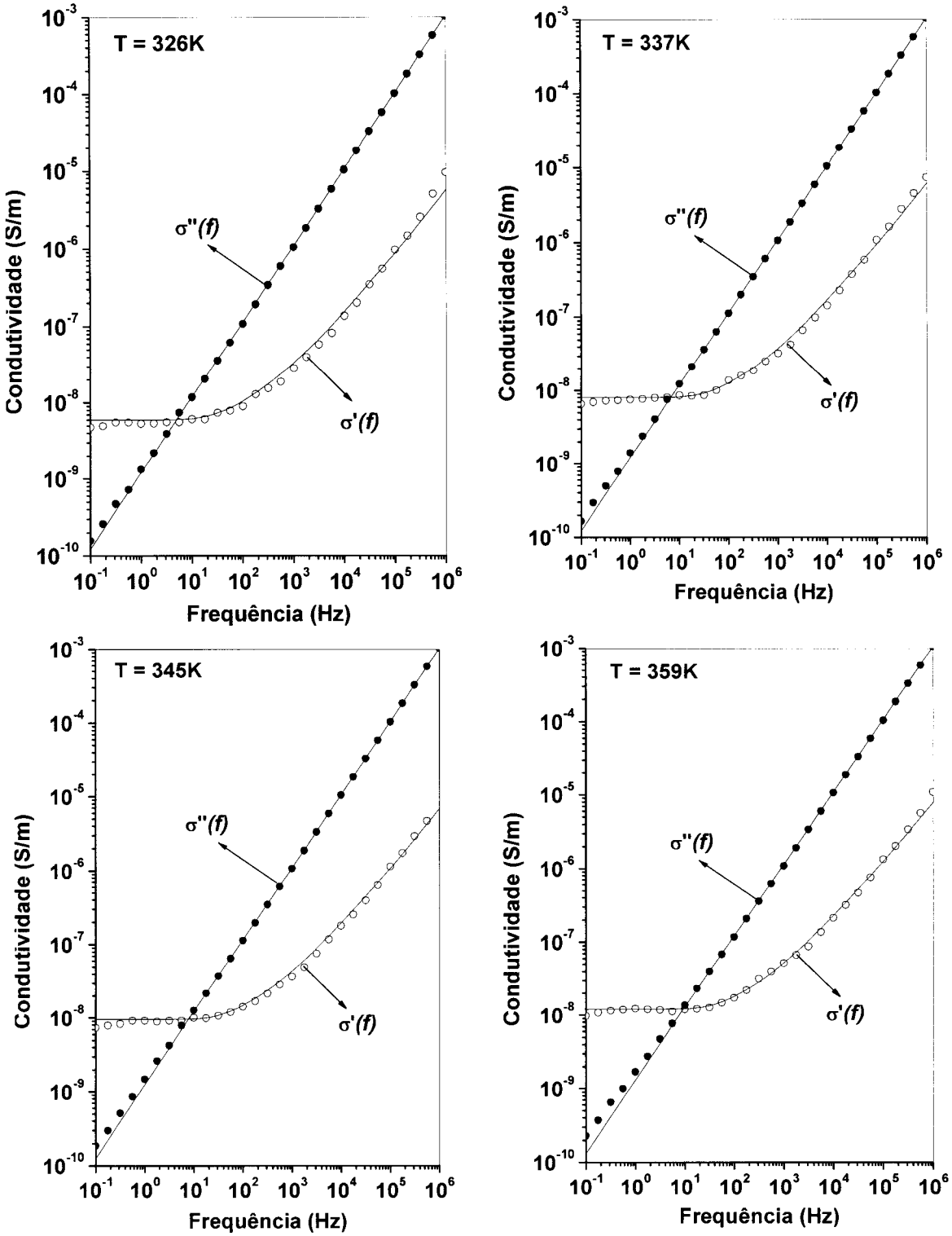


Figura 5.5. Componentes real e imaginária da condutividade complexa para filmes de PAni de fraca dopagem - FD–10^{-4} nas temperaturas: (a) 326 K, (b) 337 K, (c) 345 K e (d) 359 K. As linhas cheias apresentam os ajustes das componentes real e imaginária da condutividade.

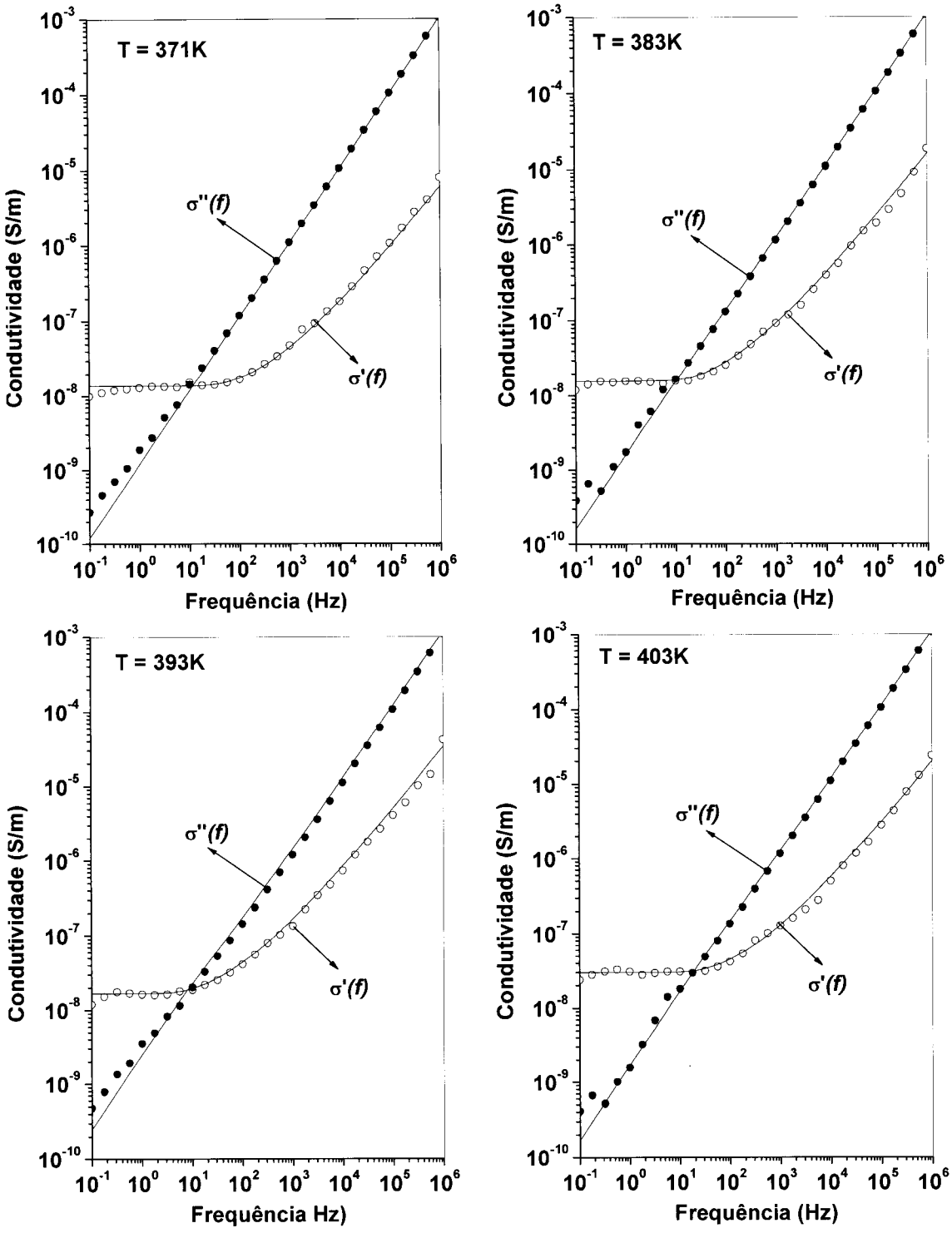


Figura 5.6. Componentes real e imaginária da condutividade complexa para filmes de PAni de fraca dopagem - FD–10^{-4} nas temperaturas: (a) 371 K, (b) 383 K, (c) 393 K e (d) 403 K. As linhas cheias apresentam os ajustes das componentes real e imaginária da condutividade.

As Figs. 5.7 a 5.9 mostram os resultados da componente real e imaginária da condutividade dos filmes de PAni MD–10^{-3} nas temperaturas: Fig. 5.7a – 100 K, Fig. 5.7b – 125 K, Fig. 5.8a – 150 K, Fig. 5.8b – 175 K, Fig. 5.8c – 200 K, Fig. 5.8d – 225 K, Fig. 5.9a – 250 K, Fig. 5.9b – 275 K e Fig. 5.9c – 300 K.

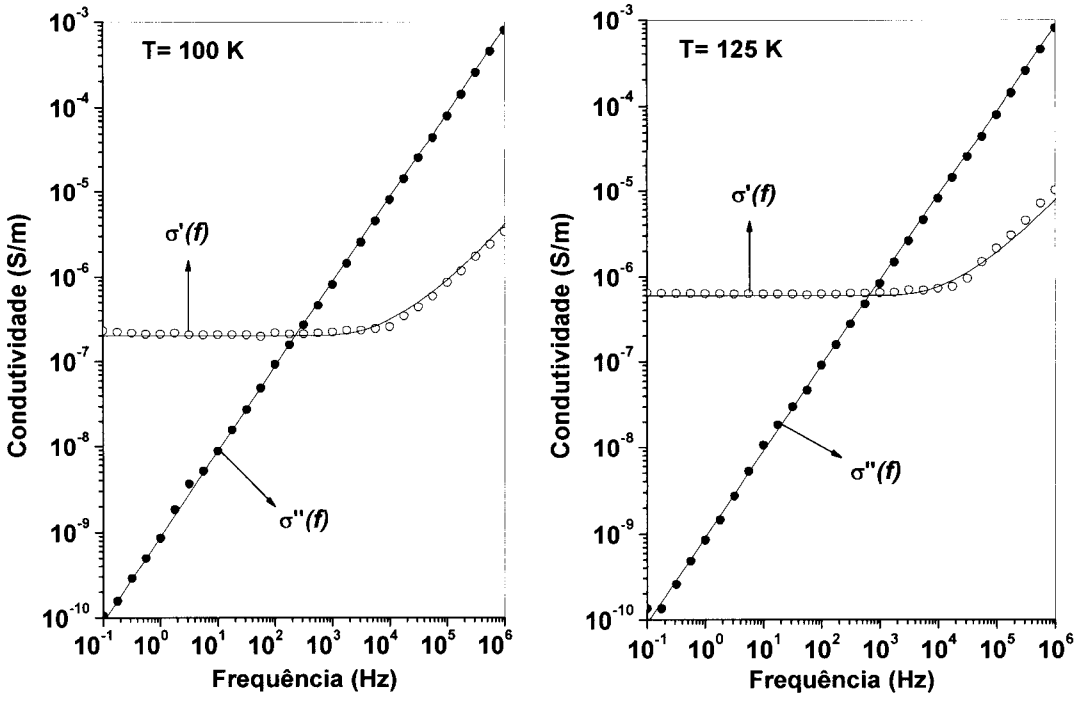


Figura 5.7. Componentes real e imaginária da condutividade complexa para filmes de PAni de moderada dopagem - MD–10^{-3} nas temperaturas: (a) 100 K e (b) 125 K. As linhas cheias apresentam os ajustes das componentes real e imaginária da condutividade.

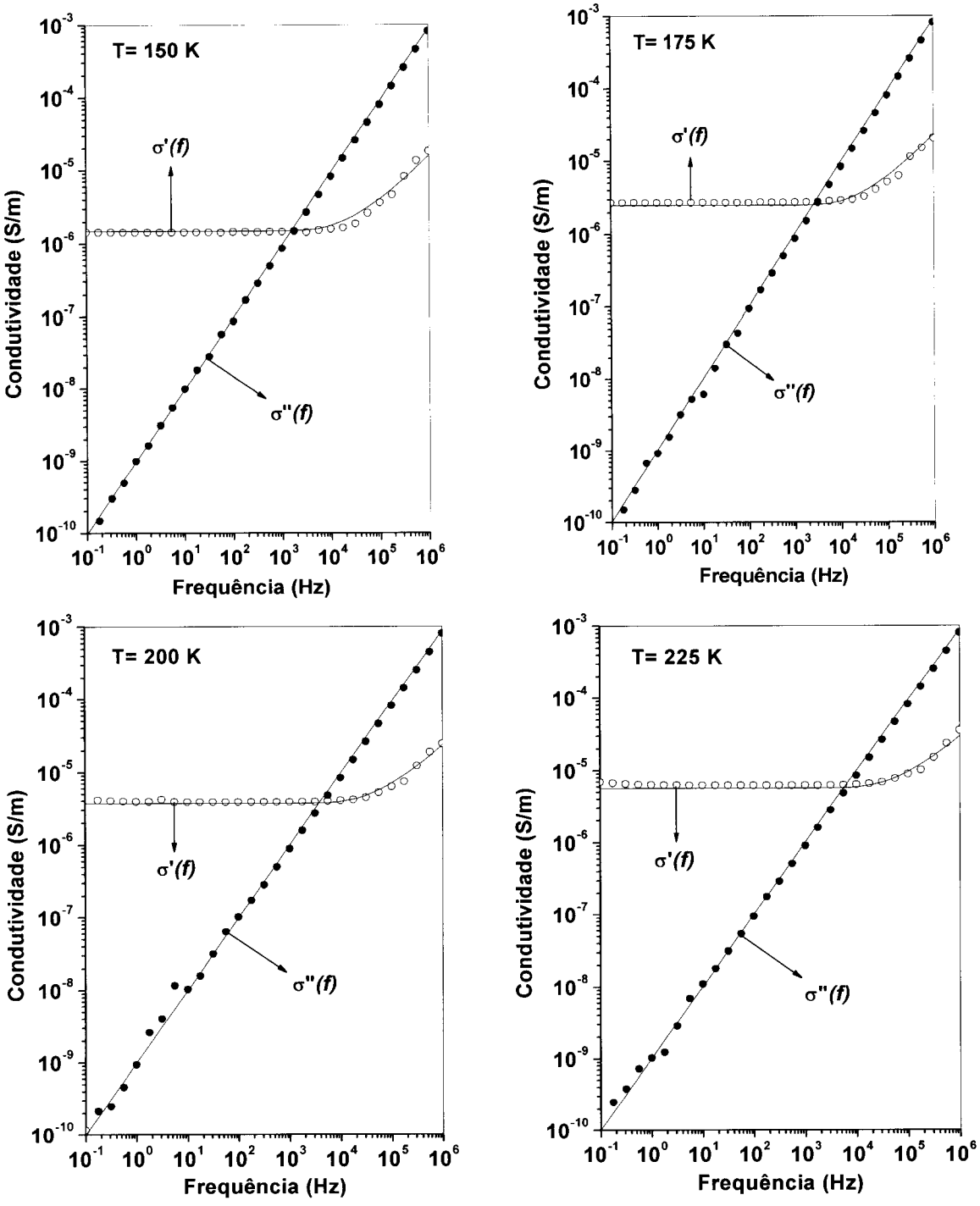


Figura 5.8. Componentes real e imaginária da condutividade complexa para filmes de PAni de moderada dopagem - MD–10^{-3} nas temperaturas: (a) 150 K, (b) 175 K, (c) 200 K e (d) 225 K. As linhas cheias apresentam os ajustes das componentes real e imaginária da condutividade.

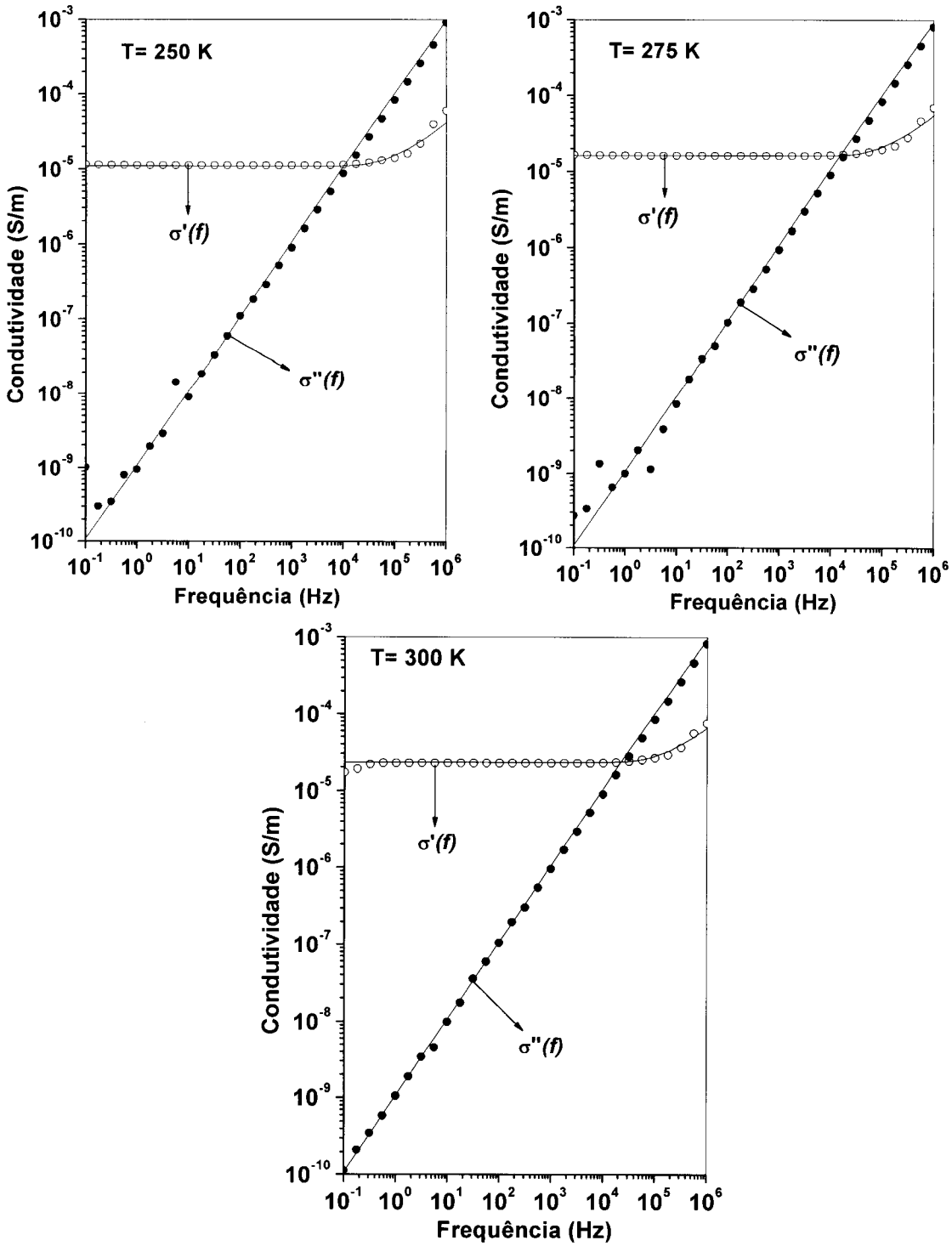


Figura 5.9. Componentes real e imaginária da condutividade complexa para filmes de PAni de moderada dopagem - MD–10^{-3} nas temperaturas: (a) 250 K, (b) 275 K e (c) 300 K. As linhas cheias apresentam os ajustes das componentes real e imaginária da condutividade.

As Figs. 5.10 a 5.12 mostram os resultados da componente real e imaginária da condutividade dos filmes de PAni ID–10^{-2} nas seguintes temperaturas: Fig. 5.10a – 150 K, Fig. 5.10b – 175 K, Fig. 5.11a – 200 K, Fig. 5.11b – 225 K, Fig. 5.11c – 250 K, Fig. 5.11d – 275 K, Fig. 5.12a – 300 K e Fig. 5.12b – 330 K.

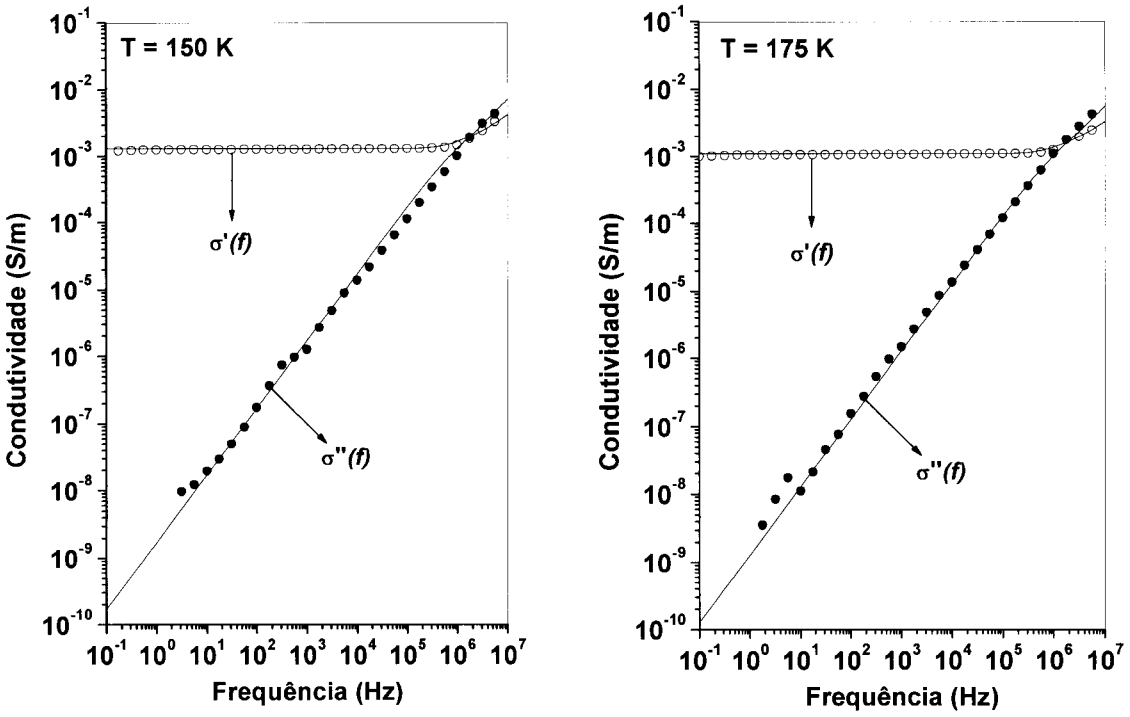


Figura 5.10. Componentes real e imaginária da condutividade complexa para filmes de PAni de intermediária dopagem - ID–10^{-2} nas temperaturas: (a) 150 K e (b) 175 K. As linhas cheias apresentam os ajustes das componentes real e imaginária da condutividade.

IFGW-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

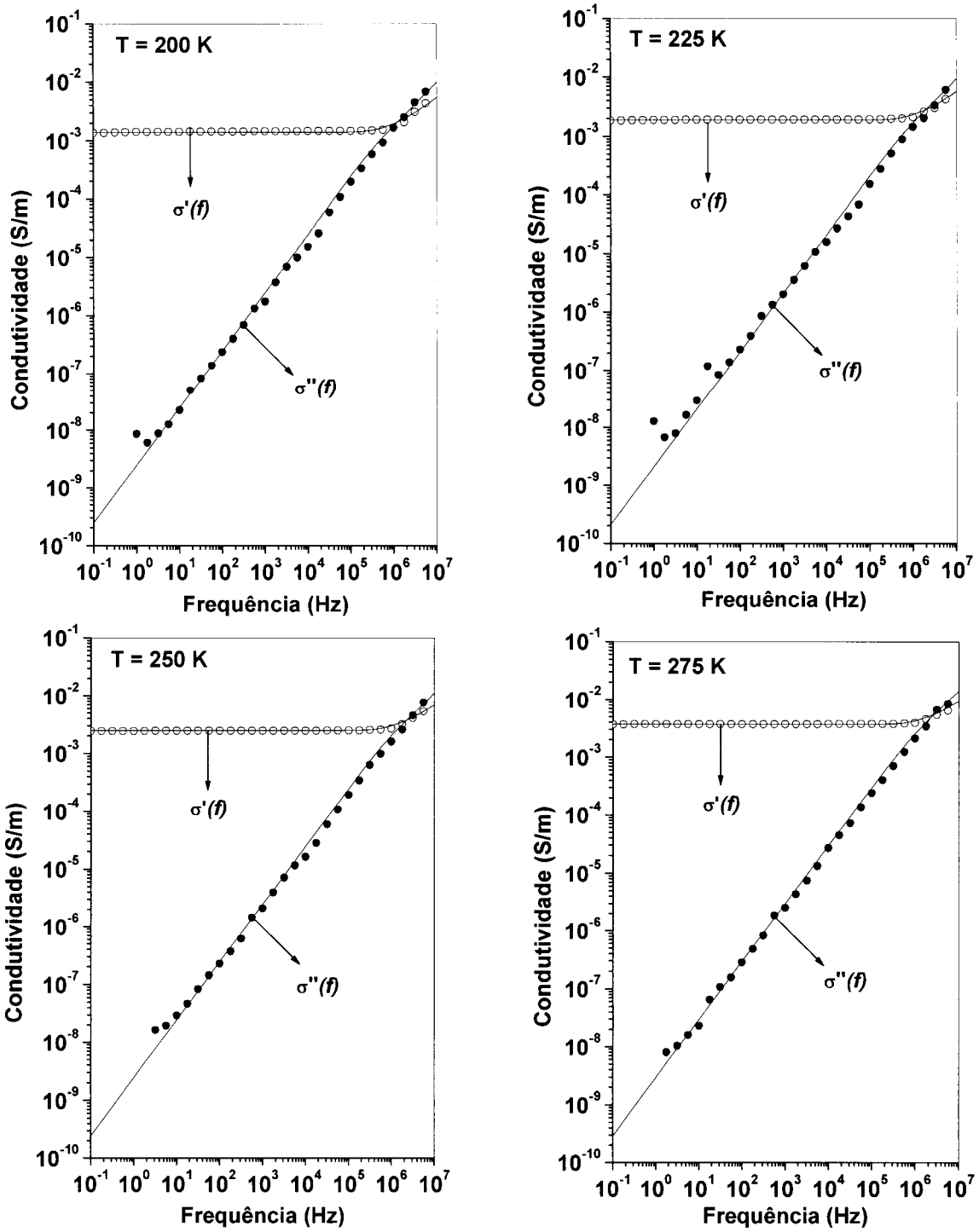


Figura 5.11. Componentes real e imaginária da condutividade complexa para filmes de PAni de intermediária dopagem - ID–10^{-2} nas temperaturas: (a) 200 K, (b) 225 K, (c) 250 K e (d) 275 K. As linhas cheias apresentam os ajustes das componentes real e imaginária da condutividade.

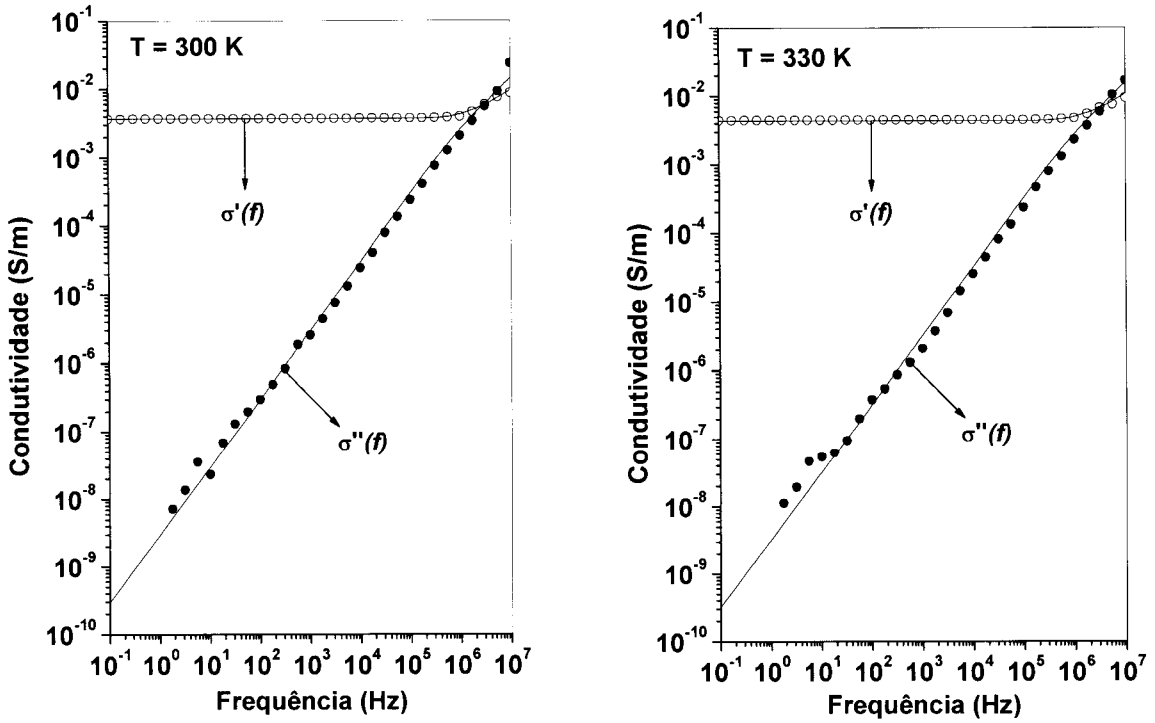


Figura 5.12. Componentes real e imaginária da condutividade complexa para filmes de PAni de intermediária dopagem - ID–10^{-2} nas temperaturas: (a) 300 K e (b) 330 K. As linhas cheias apresentam os ajustes das componentes real e imaginária da condutividade.

A partir das Figs. 5.4 a 5.12 observa-se que à medida que a dopagem e a temperatura do filme aumentam tanto a intersecção das curvas da componente real e imaginária como a condutividade *ac* em baixas freqüências, ou condutividade *dc* (σ_{dc}), também aumentam. Ademais, σ_{dc} alcança seu valor máximo para a amostra mais dopada. Para a FD – 10^{-4}, nas Figs. 5.4 a 5.6 é mostrado que a variação de temperatura de 300 a 403 K corresponde a uma variação na condutividade de 2,5 x 10^{-9} a 3 x 10^{-8} S/m. No caso da MD – 10^{-3}, nas Figs. 5.7 a 5.9 é mostrado que a variação de temperatura de 100 a 300 K que corresponde a uma variação na condutividade de 2 x 10^{-7} a 2,3 x 10^{-5} S/m. Finalmente para a amostra de ID – 10^{-2}, nas Figs. 5.10 a 5.12 a variação da temperatura de 150 a 330 K corresponde a uma variação na condutividade de 1,1 x 10^{-3} a 4,4 x 10^{-3} S/m. As figuras também mostram os ajustes (linhas cheias) das componentes real e imaginária da

condutividade por meio da expressão do modelo de energia livre aleatória (Dyre). A seguir é apresentado o modelo usado para o ajuste teórico-experimental na interpretação das curvas mostradas nas Figs. 5.4 a 5.12.

5.6. Modelo de condutividade de Dyre

Dyre [4] em seu modelo RFEB (*Random Free-Energy Barrier*) derivou a expressão da condutividade que cobre com uma única equação as curvas da condutividade para o intervalo de baixa e a alta freqüência. A expressão de Dyre para a condutividade complexa, $\sigma^*(\omega)$, é dada por:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_0 \left[\frac{i\omega/\gamma_{hop}}{\ln(1+i\omega/\gamma_{hop})} \right] \tag{5.1}$$

$$\sigma_0 = C\gamma_{hop} \tag{5.2}$$

onde $\omega = 2\pi f$, γ_{hop} é freqüência de saltos, σ_0 é a condutividade *dc* (σ_{dc}) e C é uma constante que depende da densidade de portadores [4]. A parte real de σ' dá a constante σ_0 para $\omega << \gamma_{hop}$ e cresce sublinearmente para $\omega > \gamma_{hop}$, enquanto que a parte imaginária cresce fracamente em todo intervalo de freqüência. Da Equação 5.1 pode-se mostrar que σ'/σ_0 em função de ω/γ_{hop} conduz a uma curva mestre e esta universalidade está descrita por Taylor-Isard [18], como mostrado na Fig. 5.13. A dependência com a temperatura e dopagem é dada pelo γ_{hop}, de acordo com a expressão:

$$\gamma_{hop} = \upsilon_0 e^{-2\alpha r_0} e^{-W/k_B T} \tag{5.3}$$

em que υ_0 é a frequência de escape, α é o parâmetro de sobreposição das funções de ondas entre locais de saltos, r_0 é a distância média entre locais de saltos, W é a energia de ativação, T a temperatura absoluta e k_B a constante de Boltzmann. O valor de r_0 é

dependente da dopagem e varia com o inverso da raiz cúbica da concentração de dopagem [14], c_{bulk}:

$$r_0 \propto c_{bulk}^{-1/3} \tag{5.4}$$

Como será discutido, os resultados indicam a presença de uma resposta capacitiva nas amostras com dopagem, e conseqüentemente a condutividade total, $\sigma^*_{tot}(\omega)$ [3] será:

$$\sigma^*_{tot}(\omega) = \sigma^*(\omega) + i\omega k\varepsilon_0 \tag{5.5}$$

onde k é a constante dielétrica e ε_0 a permissividade do vácuo ($\varepsilon = k\varepsilon_0$). Entretanto, para as dopagens mais altas a contribuição do termo $i\omega k\varepsilon_0$ parece não estar presente.

5.7. Análise do ajuste do modelo de Dyre

Na Fig. 5.13 é mostrada a curva mestre obtida através da normalização de $\sigma'(f)$ dividido σ_{dc} e de f dividida por γ_{hop}, o que representa um comportamento único para todas as medidas elétricas da PAni, como previsto pelo modelo de Dyre, seção 5.6. É importante destacar que todas as amostras apresentam o mesmo comportamento elétrico, independente de sua dopagem ou de sua temperatura, *i.e.*, os mecanismos de transporte de cargas envolvidos são os mesmos. Os ajustes das curvas foram feitos fixando-se os valores de σ_{dc}, os quais foram extraídos das medidas de condutividade *dc*. Os valores de γ_{hop} foram determinados a partir dos ajustes das curvas experimentais (Figs. 5.2 e 5.3) com a utilização do programa computacional Mathcad 6.0 Professional [19].

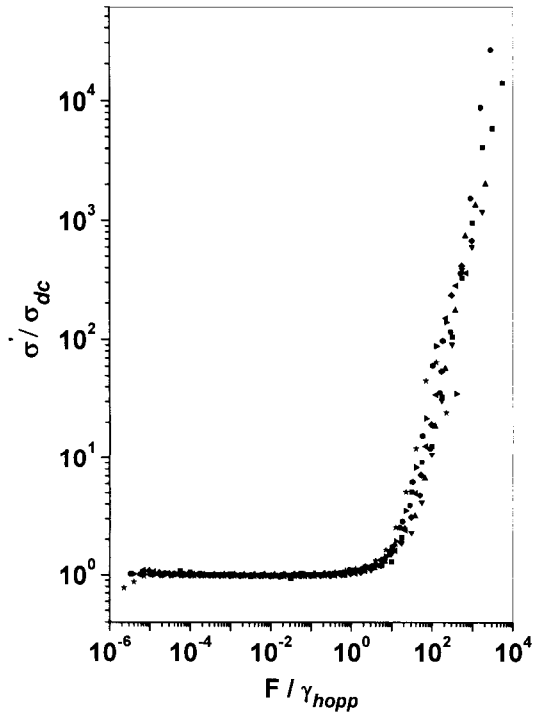


Figura 5.13. Curva mestre obtida dos resultados da Fig. 5.2 (*a*, *c* e *e*) e de todas as curvas da Fig. 5.3b. Os resultados foram normalizados: $\sigma'(f)/\sigma_{dc}$ e f/γ_{hop}.

A seguir apresentamos na Tabela 5.II os parâmetros obtidos nos ajustes realizados para as amostras FD – 10^{-4}, MD – 10^{-3} e ID – 10^{-2} de acordo com as Equações 5.1, 5.2 e 5.5. Esses parâmetros encontrados na Tabela 5.II são obtidos utilizando um programa computacional Mathcad 6.0 Professional [19], para ajustes teórico-experimentais das curvas experimentais de condutividade real e imaginária.

Tabela 5.II. Parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de acordo com as Equações 5.1, 5.2 e 5.5 para as amostras FD–10^{-4}, MD–10^{-3} e ID–10^{-2}.

10^{-4} Molar (fraca dopagem)

Temp K	σ_{dc} 10^{-9} S/m	σ_0 10^{-9} S/m	γ_{hop} Hz	$C = \sigma_0/\gamma_{hop}$ 10^{-10}	k
300	2,53	2,5	8	3,1	18
315	3,65	3,5	11	3,2	18
326	5,2	5,3	14	3,8	18
337	7,39	7,4	16	4,6	18
345	8,47	9,5	18	5,2	18
359	11,8	12	20	6	18
371	12,4	13,5	21,5	6,2	18
383	16,5	18,5	22,5	8,2	18
393	18,3	22,5	22	10,2	18
403	28,5	30,2	29	10,4	18

10^{-3} Molar (moderada dopagem)

Temp K	σ_{dc} 10^{-7} S/m	σ_0 10^{-7} S/m	γ_{hop} 10^{3} Hz	$C = \sigma_0/\gamma_{hop}$ 10^{-10}	k
100	2,1	2	2,4	0,83	15
125	6,34	6	3,5	1,7	15
150	14,4	15	5,5	2,7	15
175	27,1	26	7,5	3,5	15
200	39,3	37	12,5	3	15
225	63,1	60	17	3,5	15
250	113	110	28,5	3,8	15
275	162	160	34	4,7	15
300	219	230	48	4,8	15

10^{-2} Molar (intermediária dopagem)

Temp K	σ_{dc} 10^{-3} S/m	σ_0 10^{-3} S/m	γ_{hop} 10^{5} Hz	$C = \sigma_0/\gamma_{hop}$ 10^{-9}	k
150	1,15	1,1	4,2	2,6	-
175	1,09	1,1	4,0	2,8	-
200	1,47	1,5	4,5	3,3	-
225	1,94	1,9	5,0	3,8	-
250	2,51	2,5	7,0	3,5	-
275	3,16	3,2	9,5	3,3	-
300	3,78	3,7	10	3,7	-
330	4,59	4,4	15	2,9	-

Utilizando os três níveis de dopagens FD–10^{-4}, MD–10^{-3} e ID–10^{-2} para as medidas feitas a temperatura de 300 K observa-se nas Figs. 5.4a (FD–10^{-4}), 5.9c (MD–10^{-3}) e 5.12a (ID–10^{-2}) que a componente imaginária, $\sigma''(f)$, é praticamente independente do nível de dopagem do polímero. Essa observação pode ser confirmada analisando os valores extremos das medidas da parte imaginária da condutividade, $\sigma''(f)$, que está confinado entre 10^{-10} S/m para f = 0,1 Hz, e 10^{-3} S/m para f = 10 MHz. Isto indica que $\sigma''(f)$ se deriva principalmente da componente capacitiva em paralelo com o processo de condução e não da condutividade (ver Equação 5.5). Porém para a amostra ID–10^{-2}, $\sigma''(f)$ parece derivar-se inteiramente do processo de condução, não havendo, portanto, uma contribuição considerável da corrente de deslocamento.

No trabalho de Dyre [4] é calculada a freqüência de saltos e a condutividade é considerada proporcional a frequência de saltos dos portadores de carga, através da 'constante' C da Equação 5.2. Esta é uma indicação comum, ver ref. [14], mas não permanece claro se C depende do nível de dopagem ou da temperatura. Pode ser observado na Tabela 5.II que apesar da grande variação da dopagem e da condutividade, o valor de $C = \sigma_0/\gamma_{hop}$ permanece praticamente constante, na ordem de 5 x 10^{-10} F/m, sendo levemente dependente da temperatura. Para a amostra ID-10^{-2} valor de C é um pouco mais elevado, em torno de 10^{-9} F/m. σ_0 é a condutividade *dc* (σ_{dc})

Para avaliar a dependência da condutividade σ_0 (σ_{dc}) com o nível de dopagem, foram usados os resultados da Fig. 5.2, supondo que a concentração em volume, c_{bulk}, é proporcional a correspondente concentração ácida, c_S, usada na protonação das amostras do filme de PAni. A Fig. 5.14 mostra a condutividade σ_{dc} *vs.* $c_S^{-1/3}$ (concentração da solução aquosa de HCl), medida a temperatura de 300 K. O ajuste dos dados experimentais

comprova que a dependência dos pontos experimentais é linear, como esperado pela Equação 5.4.

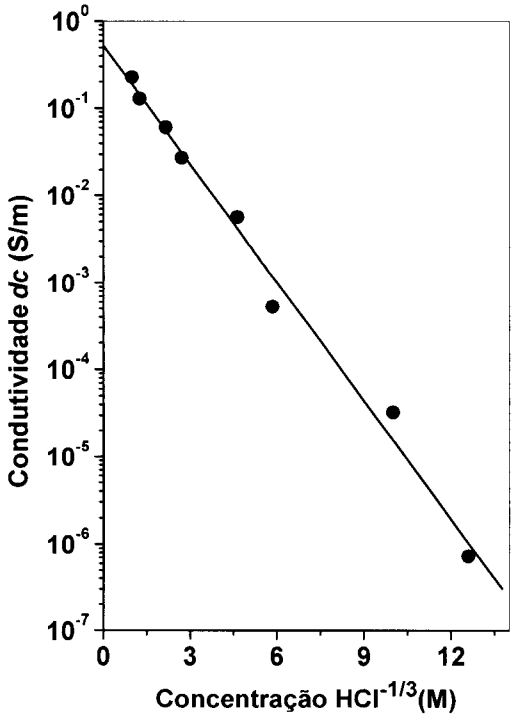


Figura 5.14. *log* σ_{dc} *vs.* $c_S^{-1/3}$, c_S é a concentração da solução aquosa de HCl empregada na dopagem da PAni. A temperatura é de 300 K.

A Equação 5.3 prevê uma dependência de Arrhenius com a temperatura e apenas os resultados na Tabela 5.II, que se referem à dopagem MD-10^{-3}, serão considerados em detalhes. A Fig. 5.15 mostra o resultado do gráfico de *ln* γ_{hop} *vs.* $1/T$. Como mostra a figura com os resultados obtidos para a PAni obteve-se duas retas com inclinações diferentes que correspondem a dois valores de energia de ativação, cujos valores são: $W = 23$ meV para o intervalo de baixas temperaturas ($T < 227$ K) e $W = 70$ meV para o intervalo de temperatura mais elevadas ($T > 227$ K).

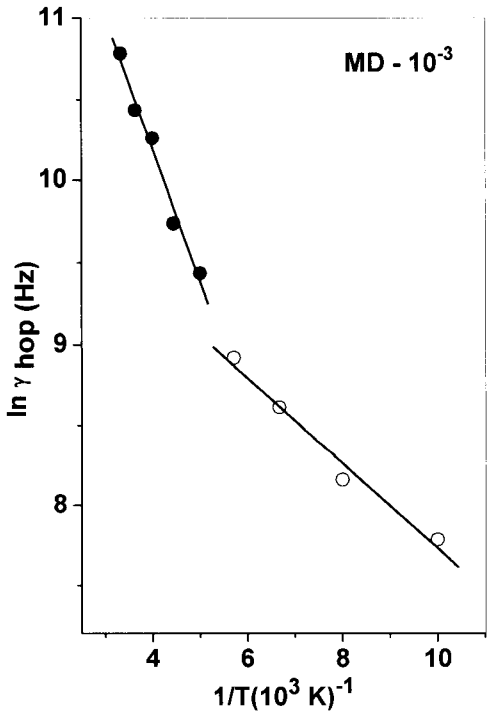


Figura 5.15. Gráfico de Arrhenius *ln* γ_{hop} *vs.* $1/T$ para o filme de PAni MD–10^{-3}, resultando em duas energias de ativação.

Há de se considerar que na literatura existem modelos que fornecem outras dependências com a temperatura, por exemplo, como $T^{1/4}$ como discutido na seção 5.2 [16]. A Fig. 5.16, mostra uma dependência não linear de *ln* γ_{hop} *vs.* $1/T^{1/4}$, para as medidas da Fig. 5.15 (MD–10^{-3}). A dependência linear de *ln* γ_{hop} *vs.* $1/T^{1/4}$ é característica do modelo de Mott (VRH), o que impossibilita o uso desse modelo para os nossos resultados. É importante ressaltar que para os outros dois níveis de dopagem, FD–10^{-4} e ID-10^{-2}, a faixa de variação de temperatura é muito pequena, o que dificulta construir o gráfico *ln* γ_{hop} *vs.* $1/T$ para analisar os resultados.

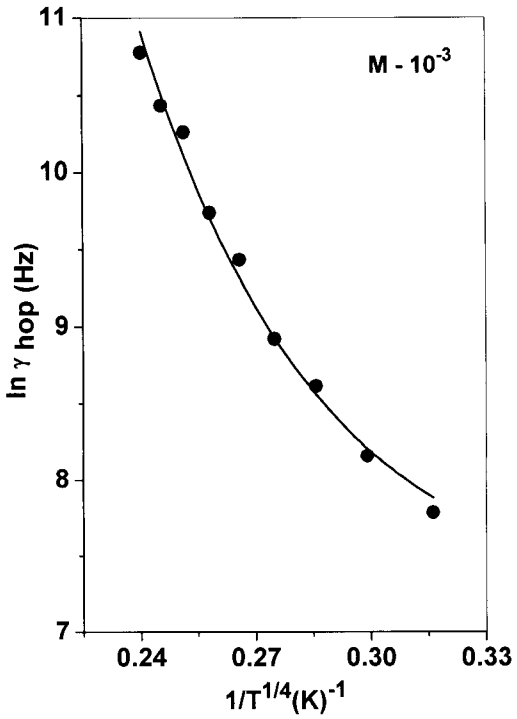


Figura 5.16. *ln* γ_{hop} *vs.* $1/T^{1/4}$. Tentativa de ajuste com o modelo de Mott - *Variable Range Hopping* para medidas na amostra MD–10^{-3}.

Os valores da constante dielétrica obtidos a partir dos ajustes com o modelo de Dyre são mostrados na Tabela 5.II. Para a mais baixa dopagem (FD–10^{-4} e MD–10^{-3}) a contribuição da Equação 5.5 foi mais elevada do que a parcela de $\sigma''(f)$ da Equação 5.1, conduzindo a dependência linear com ω. Entretanto, para a amostra ID-10^{-2}, mais dopada e praticamente metálica, a contribuição da parte capacitiva é muito menor do que da parte condutiva, o que indica que deve existir somente o termo de condução, $\sigma''(f)$ da Equação 5.1, não tendo assim a contribuição da parte capacitiva da Equação 5.5, que impossibilita determinar o valor de k (ver final da seção 5.6).

5.8. Conclusão

Embora a literatura aponte várias contradições no estudo do mecanismo de condução eletrônica da PAni, o modelo de energia livre aleatória de Dyre permite a análise

adequada dos resultados de condutividade da PAni. Com o uso deste modelo foi possível descrever as medidas de condutividade *ac* em baixas e altas freqüências. Para amostras de diferentes dopagens, $\sigma'(f \rightarrow 0)$ e γ_{hop} aumentam com a temperatura e com o nível de dopagem do polímero, enquanto $\sigma''(f)$ permanece constante. Obteve-se uma curva mestre para a condutividade real σ' em função da freqüência, que obedece o modelo de universalidade de Taylor-Isard.

Os resultados obtidos por Bianchi dos mecanismos de saltos de um modelo derivado de Dyre (para amostras fracamente dopadas), apresentam no mesmo intervalo de temperatura, apenas uma energia de ativação e um alto valor da constante dielétrica $k = 80$. No trabalho realizado por Ghosh, usando um modelo derivado de Mott, se encontra dois níveis de energia, aplicável para temperaturas acima de 260 K, para amostras levemente dopadas. Comparado ao resultado anterior, o modelo de Dyre é aplicável em um grande intervalo de temperatura.

Ainda que em alguns modelos sejam usadas diferentes faixas de temperatura, na maioria deles a condutividade da PAni deveria seguir a dependência com a temperatura do tipo $1/T^{\beta}$, como é o caso do modelo de Mott – VRH (*Variable Range Hopping*). O modelo VRH foi usado para analisar as medidas da condutividade na amostra MD–10^{-3}, mas o fato de não se poder aplicá-lo, não foi possível analisar a dimensionalidade de condução no volume do polímero.

Nos resultados para a amostra mais dopada ID–10^{-2} foi observado que a constante dielétrica é inexistente, enquanto que para as amostras FD–10^{-4} e MD–10^{-3} atingem respectivamente os valores $k = 18$ e 15. Comparados com o valor obtido por Bianchi, $k =$

80, as nossas medidas mostram uma menor contribuição da característica dielétrica do polímero.

As diferenças encontradas nos mecanismos de condução da Polianilina estão associadas à morfologia no volume tridimensional dos filmes, que de acordo com as técnicas utilizadas para sua preparação podem gerar diferentes resultados. No caso do filme preparado pela técnica de *casting*, ele é espesso e possui uma maior heterogeneidade de ilhas (condutoras e não condutoras) distribuídas em sua estrutura. No caso do filme *in-situ*, além de ser muito fino e sua estrutura mais homogênea, também possui um número menor de ilhas, que proporciona um filme mais condutor.

5.9. Referências bibliográficas

[1] GINDER J.M; RICHTER A.F.; MAcDIARMID A.G. e EPSTEIN, A.J., Insultor To-Metal Transition in Polyaniline, *Solid State Comm.*, Vol.63, p.97-101, 1987.

[2] GENIES, E.M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINITAVIS, C., Polyaniline: A Historical Survey, *Synt. Met.*, Vol.36, p.139-182, 1990.

[3] BIANCHI R.F.; FERREIRA G.F.L.; LEPIENSKI C.M.; FARIA R.M., *J. Chem. Phys.*, Vol.110, p.4602, 1999.

[4] DYRE, J.C., The Randon Free-Energy Barrier Model for AC Conduction in Disordered Solids, *J. Appl. Phys.*, Vol.64, n.5, p.2456-2468, 1988.

[5] POLLAK, M.; GEBALLE, T.H., Low-Frequency Conductivity Due to Hopping Process in Silicon, *Phys. Rev.*, Vol.122, n.6, p.1742-1753, Junho, 1961.

[6] JONSCHER, A.K., The Universal Dielectric Response, *Nature*, Vol.267, n.23, p.673-678, 1977.

[7] NICKLASSON, G.A., Comparison of Dielectrics Response Functions for Conducting Materials, *J. Appl. Phys.*, Vol.66, n.1, p.4350-4359, 1989.

[8] EPSTEIN, A.J.; ROMMELMAN, H.; ABKOWITZ, M.; GIBSON, H.W., Frequency Dependent Conductivity of Poliyacetilene, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol.77, p.81-96, 1981.

[9] MATSUURA, Y.; YOSHIAKI, O.; KAZUYOSHI, T.; TOKIO Y., AC Conductivity for C_{60}-Doped Poly(o-ethylaniline), *Synt. Met.*, Vol.79, p.7-10, 1996.

[10] SINGH, R.; NARULA, A.K.; TANDON, R.P., AC Conductivity of Poly(N-methylpyrrole), *Synth. Met.*, Vol.82, p.63-70, 1996.

[11] CHIANG, C.K.; FINCHER, C.R.; PARK, Y.W.; HEEGER, A.J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E.J.; GAU, S.C.; MAcDIARMID A.G., Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, *Phys. Rev. Let*, Vol.39, p.1098, 1977.

[12] JONSCHER, A.K., *Dielectric Relaxation in Solids*, London: Chelsea Dielectrics. 1983.

[13] GHOSH, M.; MEIKAP, A.K.; CHATTOPADHYAY, S.K.; CHATTERJEE, S.J., *Phys. and Chem. of Solids*, Vol. 62, p.475-484, 2001.

[14] MOTT, N.F., *Conduction in Non-Crystalline Mats*. Oxford, Clarendon, 1987.

[15] ASHIS, D.; SUKANTA, D.; AMITABHA, D.; DE, S.K., *Nanotechnology*, Vol.15, p.1277-1283, 2004.

[16] ROSE, A., Concepts in Photoconductivity and allied Problems, *Interscience*, N.Y. 1963.

[17] BARTA, P.; KUGLER, T.; SALANECK, W.R.; MONKMAN, A.P.; LIBERT, J.; LAZZARONI, R.; BREDAS, J.L., *Synth. Met.*, Vol.93, p.83, 1998.

[18] DYRE, J.C.; SCHROEDER, T.B., *Rev. Modern Phys*. Vol.72, p.873, 2000.

[19] BIANCHI, R.F., *Aplicações do modelo de distribuição aleatória de barreiras de energia livre em mecanismos de condução iônico ou eletrônico em sistemas desordenados,* Dissertação de Mestrado, IFSC-USP, 1997.

CAPÍTULO 6

APLICAÇÕES DA PANI EM DISPOSITIVOS

Neste capítulo descreve-se o uso de filmes finos de PAni, depositados pelo método *in-situ,* como camada transportadora de buracos em diodos emissores de luz e também como sensor químico e de flexão mecânica. Nos diodos emissores de luz investigou-se a influência do filme de PAni nas propriedades elétricas e ópticas dos dispositivos, assim como a proteção contra a corrosão do eletrodo de contato (ITO) durante a conversão do precursor polimérico PTHT em PPV.

No caso dos estudos envolvendo os sensores poliméricos foram utilizados substratos de poli(tereftalato de etileno) (PET), visando futuras necessidades de aplicação em dispositivos descartáveis ou flexíveis. Para tal, analisamos a viabilidade de se usar o sistema PET/PAni como sensor de pH de soluções ácido/base e para medida de flexão mecânica que resulta em variações na resistência elétrica do dispositivo.

6.1. Uso da PAni em dispositivos luminescentes (PLEDs)

Com o uso da técnica de deposição "*in-situ*" da PAni na preparação de filmes poliméricos é possível produzir filmes finos de alta homogeneidade e com boa reprodutibilidade, possibilitando assim a preparação de dispositivos mais confiáveis. Na preparação destes dispositivos se empregam polímeros conjugados baseados no poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV) e seus derivados. Esses polímeros têm sido exaustivamente investigados do ponto de vista tecnológico pela possibilidade de aplicações em dispositivos eletroluminescentes poliméricos, os diodos emissores de luz (PLEDs) [1].

O uso de heteroestruturas poliméricas com filmes de PAni e de derivados de PPV em PLEDs foi inicialmente relatada por Yang e Heeger [2]. Foi mostrado que a combinação de óxido de estanho/índio (ITO) com uma camada de PAni promove uma melhora na eficiência de emissão luminosa dos PLEDs de MEH-PPV e uma diminuição considerável em sua voltagem de operação.

Destacamos o uso da PAni com o polímero luminescente PPV onde mostramos que o espectro de UV-Vis da PAni apresenta uma "janela" que permite a saída de luz de emissão do PPV [3]. Essa "janela" ocorre entre 450 e 600 nm onde há pouca absorção da PAni no estado dopado.

6.1.1. Introdução

Como foi mencionado na seção 3.1.2.1 a preparação de filmes de PPV, a partir de seu polímero precursor PTHT, requer a conversão para o PPV por tratamento térmico, o qual é efetuado a uma temperatura próxima a 200 °C para eliminação dos grupos laterais sulfonados, durante aproximadamente 6 h, em vácuo [4]. Este procedimento não é compatível com as etapas de processamento dos dispositivos PLEDs que envolve múltiplas camadas poliméricas. Em geral, os polímeros possuem baixo ponto de fusão e degradam em altas temperaturas [5]. Uma rota alternativa de preparação do PPV foi desenvolvida por Marletta e colaboradores [6] na qual o

processo de conversão é feito usando uma temperatura menor do que a do método tradicional. Ela consiste em substituir o contra-íon Cl^- do polímero precursor pelo sal do ácido dodecilbenzenosulfonado de sódio (DBS). Este processo de conversão do PPV+DBS possibilita a construção de dispositivos com desempenho otimizado, com melhores propriedades elétricas e ópticas [6]. Abre-se assim a possibilidade de se usar o PPV como camada ativa e a fina camada de PAni como contato elétrico injetor de buracos [3]. Há ainda a vantagem de minimizar a geração de defeitos estruturais (incorporação do grupo carbonila) no PPV devida a menor temperatura usada na conversão do PPV+DBS [6].

Neste trabalho é feito o estudo das propriedades elétricas e ópticas de dispositivos PLEDs de PPV (método tradicional de conversão) e PPV+DBS com ou sem uma fina camada de PAni, permitindo a comparação do desempenho desses PLEDs.

6.1.2. Preparação das heteroestruturas

A deposição dos filmes de PAni foi feita utilizando o método de deposição *in-situ* [7,8], resultando em filmes na forma de sal de esmeraldina (ES). Os substratos utilizados foram lâminas de vidro (BK7) recoberto com uma camada de óxido de estanho e índio (ITO). As lâminas de vidro com ITO foram lavadas com água e detergente, posteriormente com o método RCA [9] e secas com um fluxo constante de N_2. A síntese química da PAni foi feita seguindo os procedimentos descritos na seção 3.1.1.4. Finalmente, os filmes de PAni foram secos com um fluxo de nitrogênio (N_2) e armazenados em vácuo, em ambiente escuro.

O PPV, convertido pelo método convencional, foi obtido a partir da conversão térmica de seu polímero precursor, o *poly(xylyliden tetrahydrothiophenium chloride)* (PTHT), segundo a rota de síntese química descrita por Bradley [4], mostrada na seção 3.1.2.1. Os filmes dos polímeros precursores PTHT e PTHT+DBS foram depositados sobre a superfície de vidro/ITO e sobre vidro/ITO/PAni pela técnica de *spin-coating*. Para garantir a homogeneidade dos filmes de PPV, foi utilizada uma solução em meio aquoso de PTHT e PTHT+DBS com a concentração de 2 mg/mL.

A Fig. 6.1 mostra os diagramas esquemáticos dos PLEDs de PPV, PPV+DBS, PAni/PPV e PAni/PPV+DBS utilizados neste trabalho. A Tabela 6.I mostra a composição dos PLEDs, a temperatura de conversão térmica (T_{conv}) e o tempo de conversão térmica (t_{conv}) da camada emissora de luz. Durante este estudo, para facilitar a diferenciação dos dispositivos, será adotada a nomenclatura apresentada na Tabela 6.I.

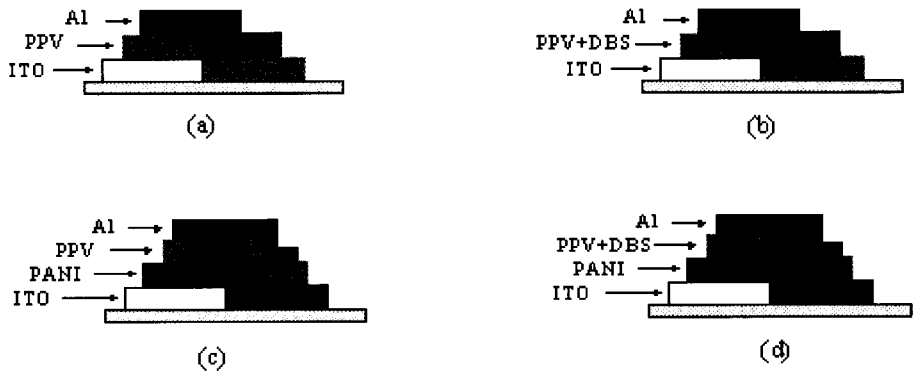


Figura 6.1. Esquema das heteroestruturas dos PLEDs: (a) ITO/PPV/Al, (b) ITO/PPV+DBS/Al, (c) ITO/PAni/PPV/Al e (d) ITO/PAni/PPV+DBS/Al.

Tabela 6.I. Estruturas dos PLEDs.

Dispositivos	PAni	PPV	DBS	T_{conv} (°C)	t_{conv} (min.)
PPV200	---	X	---	200	120
PAniPPV200	X	X	---	200	120
DBS120	---	X	X	120	30
DBS150	---	X	X	150	30

DBS200	---	X	X	200	30
HPLED120	X	X	X	120	30
HPLED150	X	X	X	150	30
HPLED200	X	X	X	200	30

De acordo com a Tabela 6.I, os dispositivos sem DBS, ITO/PPV/Al (PPV200) e ITO/PAni/PPV/Al (PAniPPV200) foram aquecidos durante 120 min e convertidos termicamente de modo convencional, à 200 °C.

Os dispositivos com DBS foram tratados em apenas 30 min. No caso dos PLEDs sem PAni, ITO/PPV+DBS/Al foram convertidos à 120 °C (DBS120), 150 °C (DBS150) e 200 °C (DBS200). No caso das heteroestruturas com PAni ITO/PAni/PPV+DBS/Al foram convertidas à 120 °C (HPLED120), 150 °C (HPLED 150) e 200 °C (HPLED 200). O tratamento térmico das amostras foi realizado em vácuo de 10^{-2} atm e a espessura média usada para a camada ativa de PPV ou PPV+DBS foi de ~150 nm.

O estudo do efeito da conversão térmica do PPV nas propriedades elétricas da PAni foi feito utilizando a configuração de eletrodo do tipo trilhas como mostrado na Fig. 6.2, tal como utilizado por Marletta *et al.*[10]

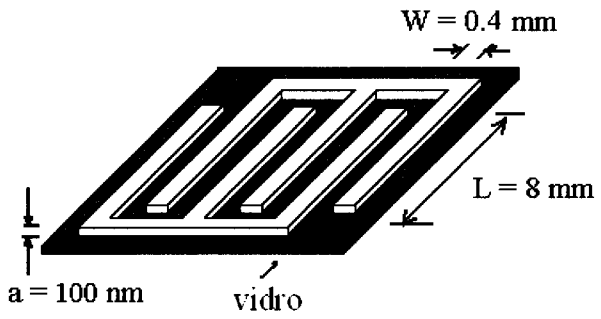


Figura 6.2. Desenho dos eletrodos de ouro usados para medir a condutividade da PAni em função da temperatura.

As trilhas de ouro (Au) foram depositadas sobre substrato de vidro BK7 com espessura de 100 nm e separadas de 0,4 mm. Sobre os substratos foi depositada uma

camada de PAni com espessura de ~180 nm. Sobre a camada de PAni foi adicionada a camada de PTHT ou PTHT+DBS com espessura média de 150 nm. O tratamento térmico para conversão dos precursores em PPV foi realizado em uma câmara acoplada a um controlador de temperatura de marca Gefram 3000, com aquecimento a taxa de 1 °C por min. As espessuras de todas as camadas foram obtidas por meio da técnica de AFM (seção 3.3.3).

As características de corrente *vs.* voltagem (*I vs. V*) foram medidas usando o aparelho Keithley 238 (Voltage Source Unit). As medidas de espectroscopia de UV-Vis foram realizadas usando o espectrofotômetro Hitachi U-2001. As propriedades de eletroluminescência (EL) e fotoluminescência (PL) foram medidas a temperatura ambiente e os correspondentes sinais foram medidos de acordo com o esquema apresentado na Fig. 3.12, onde o monocromador opera no intervalo de 480 a 700 nm.

6.1.3. Caracterizações das estruturas poliméricas (PLEDs)

O tratamento térmico da PAni pode afetar diretamente suas propriedades elétricas, levando a uma considerável diminuição em sua condutividade elétrica. No caso do PPV preparado pela rota de síntese química convencional os dispositivos têm de ser processados a temperaturas acima de 200 °C, durante ~ 6 h em vácuo. Este fato pode levar a formação de uma camada isolante entre o catodo e a camada polimérica ativa em dispositivos de múltiplas camadas [10].

Para avaliar o efeito da temperatura na condução da camada de PAni foram feitas medidas *dc* da corrente elétrica em função da temperatura e dos espectros de absorção em um filme de PAni não tratado e o tratado a temperatura de 150 °C. A Fig.

6.3 mostra os resultados das caracterizações elétrica e óptica do filme de PAni dopado, obtido via deposição *in-situ* sobre eletrodos de Au.

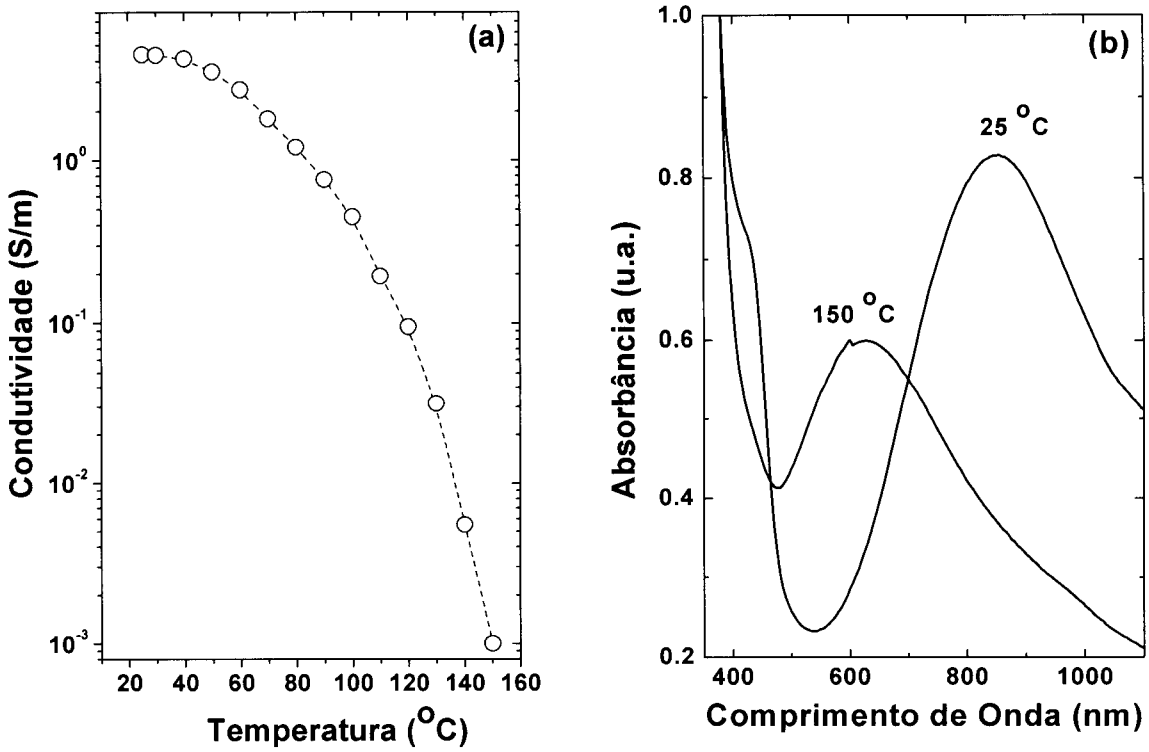


Figura 6.3. (a) Condutividade elétrica da camada de PAni dopada nos dispositivos Au/PAni em função da temperatura. (b) Espectro UV-Vis, antes (25 °C) e depois (150 °C) da conversão térmica.

O efeito da temperatura causa uma diminuição na condutividade elétrica da camada de PAni (Fig. 6.3a) de 4,4 S/m a 25 °C para 10^{-3} S/m a 150 °C. Este efeito é esperado uma vez que a PAni em sua forma ES tem sua condutividade elétrica fortemente afetada por tratamentos térmicos, provocando uma mudança em sua estrutura e uma possível degradação a altas temperaturas (acima de 150 °C) [11]. Observa-se nos espectros de absorbância na região espectral do UV-Vis que o aumento da temperatura leva a um deslocamento para o azul em 200 nm da banda polarônica que era centrada em 825 nm. Este resultado está relacionado com a mudança de estrutura da PAni para a forma EB no final do aquecimento. Este processo não é favorável, pois com o aumento substancial da absorbância da PAni na região espectral entre 500 nm e 650

nm (Fig. 6.3b) sua absorção ocorreria no intervalo de freqüência em que ocorre a emissão do PPV.

Como a diminuição da condutividade elétrica da camada de PAni é bastante acentuada em função da temperatura (Fig. 6.3a) é importante verificar o que acontece se a mesma estiver recoberta pela camada emissora de luz. No processamento do PPV, a etapa de tratamento térmico introduz subprodutos químicos, principalmente HCl, que afetará a dopagem da PAni. Na Fig. 6.4a é apresentada a dependência da condutividade elétrica de dois filmes de PAni/PTHT e PAni/PTHT+DBS em função da temperatura.

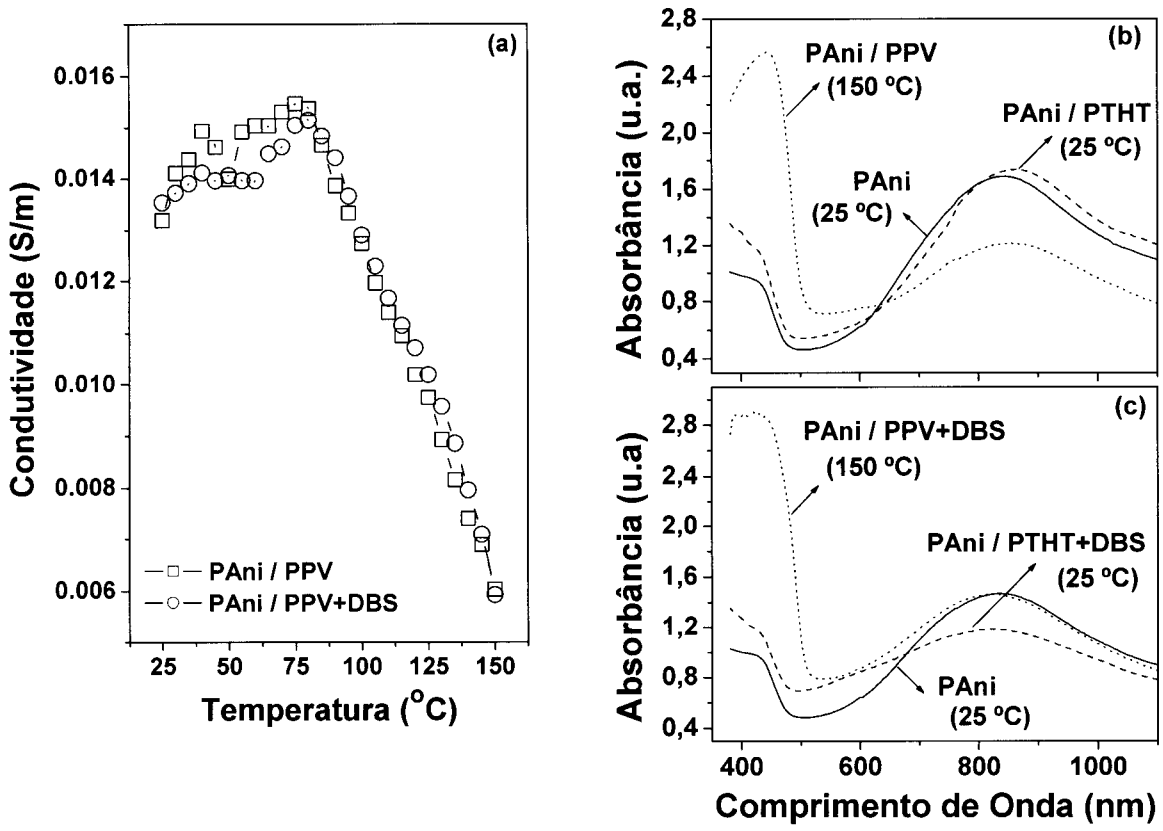


Figura 6.4. (a) Condutividade elétrica da camada de PAni dopada em PLEDs de Au/PAni/PTHT e Au/PAni/PTHT+DBS em função da temperatura. (b) Espectro UV-Vis antes (25 °C) e depois (150 °C) do tratamento térmico do dispositivo Au/PAni/PTHT. (c) Espectro UV-Vis antes (25 °C) e depois (150 °C) do tratamento térmico do dispositivo Au/PAni/PTHT+DBS.

Para a preparação dos dispositivos foi depositado sobre o eletrodo de Au uma fina camada de PAni dopada (ES) e posterior acréscimo da camada do precursor PTHT

ou PTHT+DBS em sua superfície. Com o aquecimento, em ambos os casos (Fig. 6.4a) a variação da condutividade elétrica da PAni/PTHT e PAni/PTHT+DBS é bem menor que o observado na Fig. 6.3a que chega a atingir cerca de três ordens de grandeza. Inicialmente a condutividade da camada de PAni é igual a obtida no resultado anterior (Fig. 6.3a) e à medida que a temperatura aumenta, a condutividade aumenta até aproximadamente 80 °C. Este resultado pode ser explicado pela liberação em meio aquoso do íon Cl^- que ocorre durante a conversão térmica do PTHT em PPV. Este subproduto difunde pela interface PAni/PPV promovendo uma redopagem da camada de PAni. Além disso, pode-se observar que a introdução do DBS não altera substancialmente este processo; diferentemente do observado em camadas de POMA/PPV+DBS [10]. Acima de 80 °C a condutividade da camada de PAni/PPV ou PAni/PPV+DBS decresce mas atinge um valor final maior do observado para uma única camada de PAni (Fig. 6.3a). É importante ressaltar que para o filme contendo DBS não se observa o efeito de dopagem durante a conversão do PPV como obtido em dispositivos multicamadas contendo POMA [10]. Neste caso específico, a PAni é menos sensível a dopagem pelo ácido funcional DBS do que a POMA e a diferença essencial é a forma de processamento dos filmes, que, no nosso caso deve dificultar a difusão de DBS pela matriz de PPV. As Figs. 6.4b e 6.4c mostram os espectros de absorbância antes (25 °C) e depois (150 °C) do tratamento térmico dos filmes de PAni/PTHT e PAni/PTHT+DBS. Nestes espectros obtém-se que a banda de absorção polarônica da PAni não se altera consideravelmente antes e depois do tratamento. Na região espectral abaixo de 500 nm observa-se o aparecimento das transições não localizadas $\pi \rightarrow \pi^*$ do PPV no final do processo de aquecimento. Para o filme de PAni/PTHT a banda polarônica centrada em 841 nm desloca 20 nm para o vermelho (861 nm); isto está relacionado com a difusão do HCl presente na solução precursora do

PTHT (pH = 5,0) durante o tratamento térmico. Para os filmes contendo DBS a banda polarônica da PAni é centrada em 834 nm. Entretanto, nos dois casos, as bandas de absorção deslocam 10 nm para o azul após o tratamento térmico a altas temperaturas (150°C) indicando um processo de perda de dopagem, como pode ser verificado através da Fig. 6.4a. Pode-se afirmar então que a camada de PPV, de certo modo, através do processo de conversão térmica do PTHT em PPV produz um efeito na camada de PAni de proteção á degradação térmica. Esta degradação ocorre a uma temperatura acima de 110 °C com a quebra de conjugação por termo-oxidação e formação de ligações cruzadas [8]. Por outro lado, a PAni age como uma camada absorvedora dos subprodutos químicos resultantes do processo de conversão do PPV, que degradam o filme de ITO, como já foi comprovado através de medidas de XPS [12]. Este resultado é de grande interesse na produção de PLEDs com menor número de defeitos estruturais.

Para comprovar a importância do efeito da codopagem da PAni e sua proteção térmica, na Fig. 6.5a é mostrada uma curva de condutividade elétrica em função da temperatura de dois filmes de PAni desdopados, depositados sobre eletrodos de Au (Fig. 6.2) e recobertos por uma camada de PTHT e PTHT+DBS.

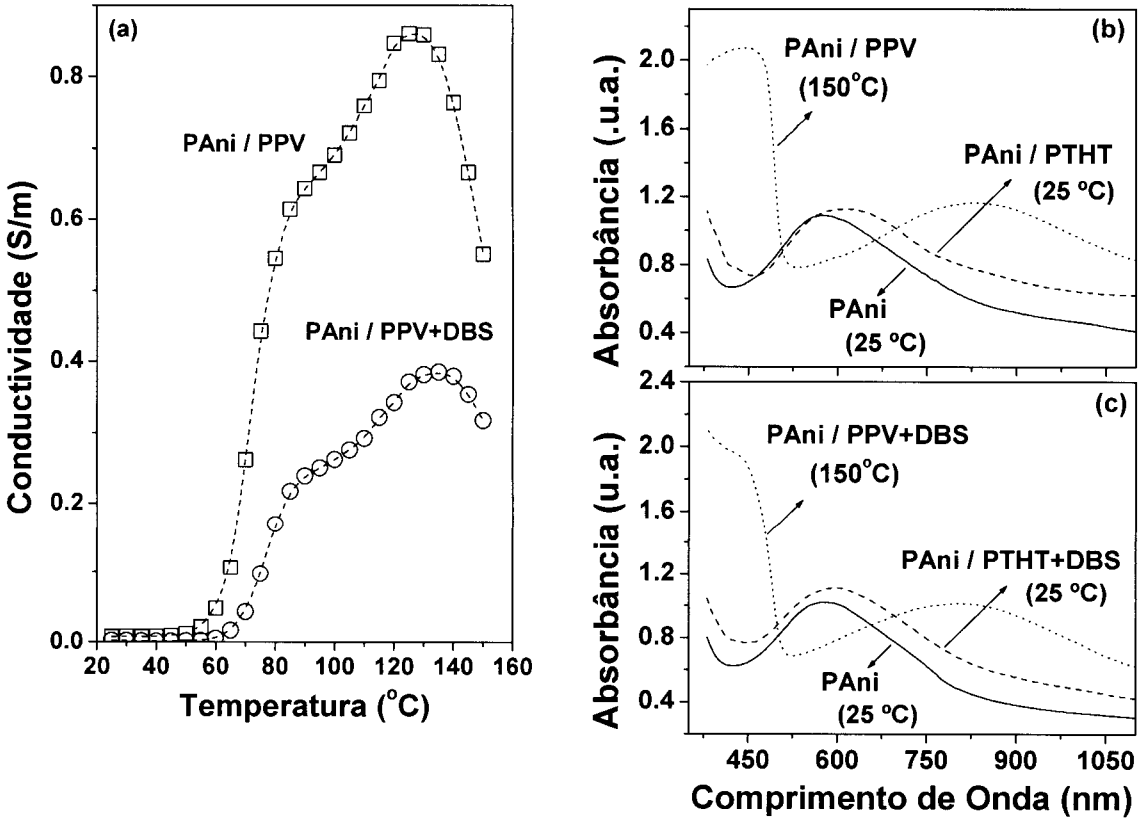


Figura 6.5. (a) Condutividade elétrica da camada de PAni desdopada em PLEDs de Au/PAni/PTHT e Au/PAni/PTHT+DBS em função da temperatura. (b) Espectro UV-Vis antes (25 °C) e depois (150 °C) do tratamento térmico do dispositivo Au/PAni/PTHT. (c) Espectro UV-Vis antes (25 °C) e depois (150 °C) do tratamento térmico do dispositivo Au/PAni/PTHT+DBS.

A condutividade elétrica da PAni tem uma variação bem menos acentuada do que a observada nas medidas utilizando a camada dopada (Fig. 6.4a). Observa-se que a partir de 60 °C há um aumento abrupto da condutividade elétrica até aproximadamente 100 °C. Dois fatores contribuem para este resultado, o do início da conversão térmica do PPV e a dopagem secundária da PAni [13,14]. Acima de 100 °C somam-se os efeitos da degradação da PAni, como mostrado na Fig. 6.3a, e a continuação da conversão térmica do PPV (Fig. 6.4a) até 150 °C. Acima desta temperatura os efeitos de degradação são mais importantes. Comparados com a POMA, pode-se afirmar que a camada de PAni recoberta com PTHT possui uma temperatura de estabilidade térmica menor, da ordem de 150 °C [3,8]. A Fig. 6.5a (e Fig. 6.5b) mostra os espectros antes, da

PAni e PAni/PTHT (PAni e PAni/PTHT+DBS) e depois do processo de aquecimento, PAni/PPV (PAni/PPV+DBS). Em ambos os casos, inicialmente a banda polarônica da PAni está centrada em 576 nm e sofre um deslocamento para o vermelho de 40 nm para o filme de PAni/PTHT e 20 nm para o filme de PAni/PTHT+DBS. Isto mostra que o processo de difusão de HCl da solução do polímero precursor do PPV é maior do que a que contem DBS. Após o tratamento térmico até 150 °C, em ambos os gráficos observa-se o aumento da banda de absorção em 450 nm, característica das transições eletrônicas não localizadas do PPV. Além disso, a banda polarônica se desloca para 825 e 805 para os filmes de PAni/PPV e de PAni/PPV+DBS, respectivamente. Estes dados estão de acordo com os obtidos no experimento anterior, mostrando que a conversão térmica do PTHT em PPV propicia a dopagem da PAni.

Na Fig. 6.6 são mostradas as curvas de *I vs. E* obtidas com os dispositivos listados na Tabela 6.I. O objetivo dessas medidas foi analisar as mudanças no campo elétrico de operação dos PLEDs. É importante destacar que ao invés de utilizar tensão de operação, como tradicionalmente é apresentado na literatura, utilizamos nesse trabalho campo elétrico de operação, uma vez que as amostras possuem espessuras diferentes o que prejudicaria sua análise. O campo elétrico de operação do dispositivo é definido como a tensão em que a corrente elétrica começa a aumentar apreciavelmente (*onset voltage*).

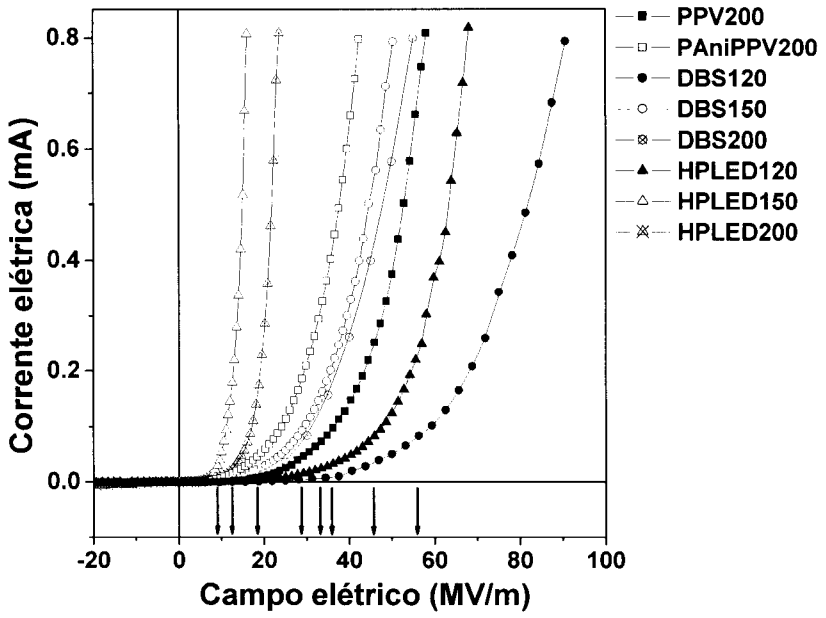


Figura 6.6. Curva característica *I vs. V* dos PLEDs: a) ITO/PPV/Al e ITO/PAni/PPV/Al (T_{conv} = 200 °C), b) ITO/PPV+DBS/Al (T_{conv} = 120, 150 e 200 °C) e c) ITO/PAni/PPV+DBS/Al (T_{conv} = 120, 150 e 200 °C). As estruturas mostradas na legenda foram apresentadas na Tabela 6.I.

Para os dispositivos contendo apenas uma camada de PPV obtido convencionalmente, PPV200 e PAniPPV200, o campo elétrico de operação característico decresce (63 %) de ~49 para ~29 MV/m. Isto se deve a diminuição da ordem de 0,1 eV da barreira para injeção de buracos em acordo com resultados observados em outros sistemas, tais como o ITO/PAni/MEH-PPV/Ca. Nos dispositivos com a camada ativa de PPV+DBS, observa-se que a medida que a temperatura de conversão cresce, o campo elétrico de operação diminui cerca de ~53 % em comparação com os dispositivos DBS120 e DBS150 (ou DBS200). Este fato está correlacionado ao aumento substancial do grau de conjugação do PPV (mudança de isolante para semicondutor) a uma temperatura acima de 150 °C [15]. É importante observar que o aumento da temperatura de conversão para 200 °C não melhora o desempenho do dispositivo, uma vez que o campo elétrico de operação do mesmo também aumenta. Isso pode ser explicado devido ao aumento substancial de defeitos estruturais, tais como grupos carbonilas [16]. A inclusão do DBS contribui para a diminuição deste efeito pois

se diminui o tempo necessário para a conversão do PPV, que neste caso foi de apenas 30 min. Deste modo o campo elétrico de operação dos dispositivos DBS150 e DBS200 é similar ao PLED convencional, PPV200.

A camada de PAni diminui a barreira de injeção de buracos entre o eletrodo (ITO) e a camada de PPV convertida a mais baixa temperatura, utilizando como contraíon o DBS, o que reduz significativamente o campo elétrico característico de operação dos dispositivos. Esta diminuição é cerca de 3,5 vezes para o HPLED150, quando comparado ao PLED PPV200. Além disso, mesmo para dispositivos convertidos a alta temperatura (HPLED200) esta diminuição também é obtida. Tal como observado nas curvas de condutividade da PAni (Fig. 6.4 e 6.5) o dispositivo heteroestruturado é otimizado quando tratado a 150 °C. Pode-se afirmar que a camada de PAni age como protetora do eletrodo ITO, os subprodutos da conversão térmica do PPV contribui para a redopagem da camada de PAni e a conversão térmica a mais baixa temperatura diminui o número de defeitos estruturais da camada ativa (PPV). Aliado a estes resultados, o DBS usado como contraíon é menos agressivo que o PTHT e também é responsável pelo aumento no desempenho dos dispositivos.

Enfim, para comprovar as propriedades de emissão dos dispositivos heteroestruturados otimizados, a Fig. 6.7 mostra os espectros de fotoluminescência e eletroluminescência, a temperatura ambiente, do dispositivo HPLED150.

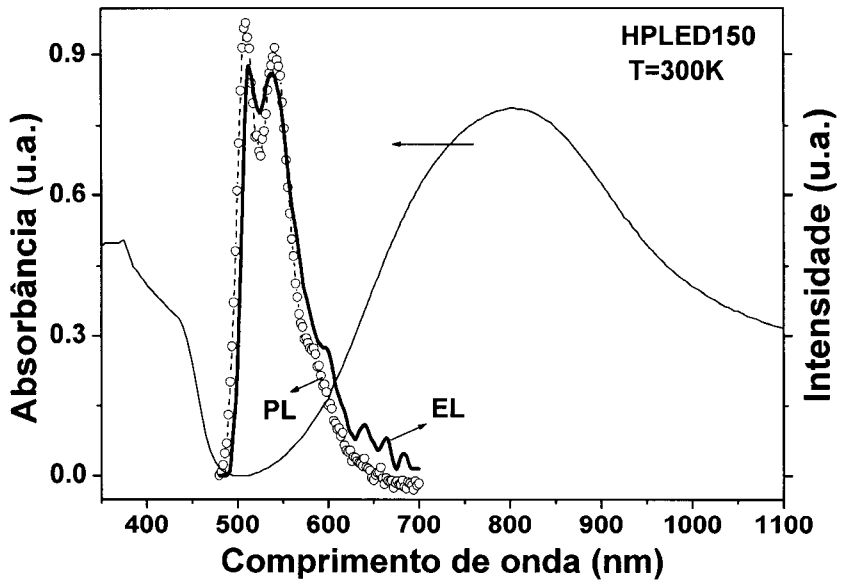


Figura 6.7. Espectros UV-Vis (eixo esquerdo) e foto- e eletro-luminescência (direito) da camada de PAni no dispositivo HPLED150.

A medida de eletroluminescência foi realizada aplicando a tensão direta (*forward voltage*) que gerou a corrente de 1 mA. Mostra-se na Fig. 6.7 que os espectros de foto- e eletro-luminescência se superpõem, de onde se conclui que os processos radiativos têm a mesma origem. Em particular, os espectros apresentam as mesmas características em termos de posição e largura dos picos vibracionais. Nesta região, observa-se ainda que a PAni apresenta uma "janela" óptica totalmente compatível com o espectro de emissão do PPV.

6.1.4. Discussão sobre a influência da camada de PAni em PLEDs

A utilização da camada de PAni depositada pelo método *in-situ* sobre eletrodo de ITO contribui significativamente no aumento do desempenho dos dispositivos PLEDs. Neste trabalho se destacam como resultados importantes:

(1) A PAni apresenta uma "janela" óptica em torno de 475 a 600 nm compatível com o espectro de emissão do PPV.

(2) A combinação da camada de PAni com a menor temperatura de conversão de 150 °C do PPV, utilizando o DBS como contra-íon reduz o campo elétrico de operação do PLED em torno de 3 vezes pois a camada de PAni diminui a altura da barreira de injeção de buracos entre o eletrodo de ITO e a camada ativa de PPV.

(3) A melhoria na eficiência é possível devido a PAni sofrer dois processos que são resultantes da conversão térmica do PTHT em PPV: a PAni absorve os subprodutos químicos (HCl) e conseqüentemente sofre um processo de redopagem e ao mesmo tempo protege a camada de ITO do ataque por HCl.

(4) A introdução do DBS na heteroestrutura de ITO/PAni/PPV não tem influência significativa na dopagem da PAni, o que difere dos dispositivos com multicamadas de POMA [10].

(5) A PAni na heteroestrutura ITO/PAni/PPV+DBS é mais adequada pois o dispositivo é tratado a uma temperatura menor (150 °C) do que na heteroestrutura com POMA (230 °C) [3].

(6) Como observado em outros trabalhos [6], o aumento da temperatura de conversão térmica para 200°C piora o desempenho do dispositivo, devido principalmente ao aumento substancial da geração de defeitos estruturais (grupos carbonilas).

6.2. Uso da PAni como sensor de pH

Muitos sensores têm sido empregados no monitoramento de controle ambiental, na agricultura e em diferentes segmentos industriais, em especial, nas indústrias alimentícia e farmacêutica. Estes sensores são baseados na variação da condutividade elétrica do polímero quando exposto a um determinado agente químico ou biológico [17]. Destacam-se os sensores químicos e biológicos, como sensores de gás (nariz

eletrônico) [18], de líquidos (língua eletrônica) [19] e de materiais biológicos (biossensores) [20].

Nesta seção analisaremos a possibilidade do uso de um filme de PAni depositado sobre o substrato flexível (PET) como sensor de pH de soluções, feito em colaboração com Enia M. L. Colella, mestranda da EPUSP.

6.2.1. Uso da PAni como sensor indicador de pH

Na escolha de materiais poliméricos para a produção de sensores, alguns parâmetros como a seletividade, sensibilidade e reversibilidade são importantes para proporcionar a qualidade para estes dispositivos. No estudo realizado com o polipirrol [21] os resultados não foram satisfatórios (baixa seletividade, alto tempo de resposta e irreversibilidade) ao contrário da PAni que possui características mais adequadas [22]. A interação da PAni com diferentes agentes químicos (ácido ou base) proporciona uma forte resposta com uma variação de sua condutividade elétrica em cerca de 9 ordens de grandeza, e por isto pode ser usada como sensor indicador de pH de soluções.

6.2.2. Monitoramento do pH de soluções

Os sensores foram construídos a partir de um substrato flexível de poli(tereftalato de etileno) (PET) no qual foram evaporados eletrodos de cromo/ouro sobre sua superfície. Os eletrodos foram depositados seguindo a metodologia descrita na seção 3.2.2.1, enquanto que os filmes finos de PAni foram depositados seguindo o procedimento descrito na seção 3.1.1.4 (deposição *in-situ*). A caracterização elétrica do sensor de PET/PAni foi feita mergulhando o sensor em soluções aquosas de ácido clorídrico (HCl) e de amônia (NH_4OH). As soluções foram misturadas entre si para se obter os valores desejados de pH. O monitoramento dos valores de pHs das soluções foram feitos usando o phmetro de marca Analion – PM608. As medidas da corrente

elétrica do sensor para diferentes pHs das soluções e do tempo de espera foram obtidas com o circuito eletrônico composto por uma fonte de tensão *dc* e com um medidor de corrente elétrica, conforme o esquema da Fig. 6.8. Um computador foi usado para realizar a aquisição dos dados e o pH das soluções foi variado entre 1 e 10.

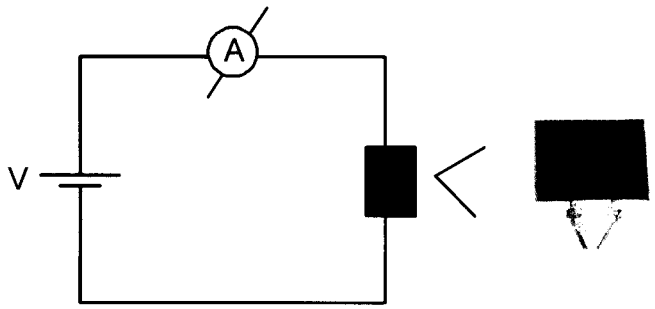


Figura 6.8. Esquema do circuito elétrico usado nas medidas elétricas.

As medidas elétricas foram realizadas com o seguinte procedimento. Inicialmente o sensor é mergulhado em um béquer com solução pH = 1, que foi usada ao longo das medidas como solução de referência para o sensor. Após a imersão do sensor na solução aplica-se a tensão e mede-se a corrente em função do tempo. Depois de efetuada a medida elétrica, o sensor é mergulhado na solução de referência e novamente repete-se o procedimento para cada solução.

6.2.3. Caracterização elétrica do sensor

Os resultados do tempo de estabilização da corrente em diferentes valores de pH são apresentados na Fig. 6.9, mostrando que somente em torno de 300 s há estabilização da corrente.

Para visualizar melhor a Fig. 6.10 mostra os resultados do tempo de espera, T_{est}, para estabilização da corrente elétrica, que aumenta com o aumento do valor do pH das soluções. Em resumo, o valor do tempo de estabilização para a solução de pH = 1 é T_{est} = 140 s e para o maior valor de pH = 10 é T_{est} = 260 s.

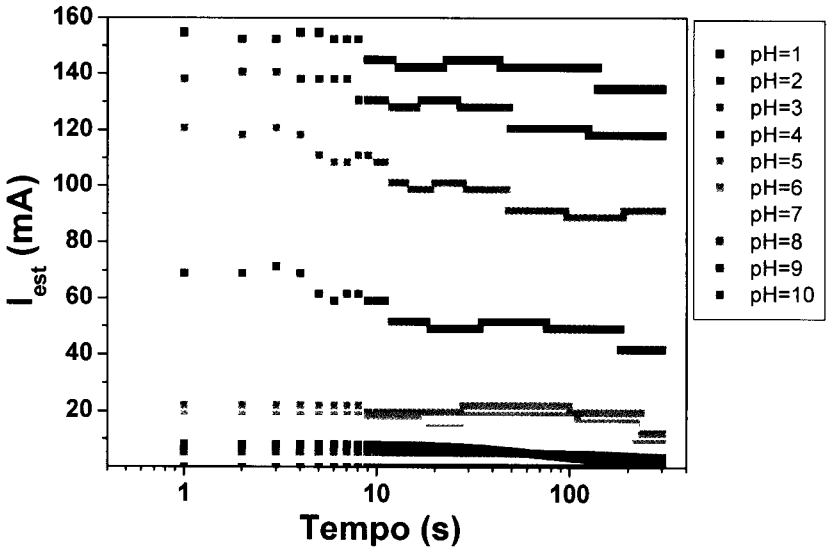


Figura 6.9. Corrente elétrica (I_{est}) *vs.* tempo de imersão em sensores de PET/PAni.

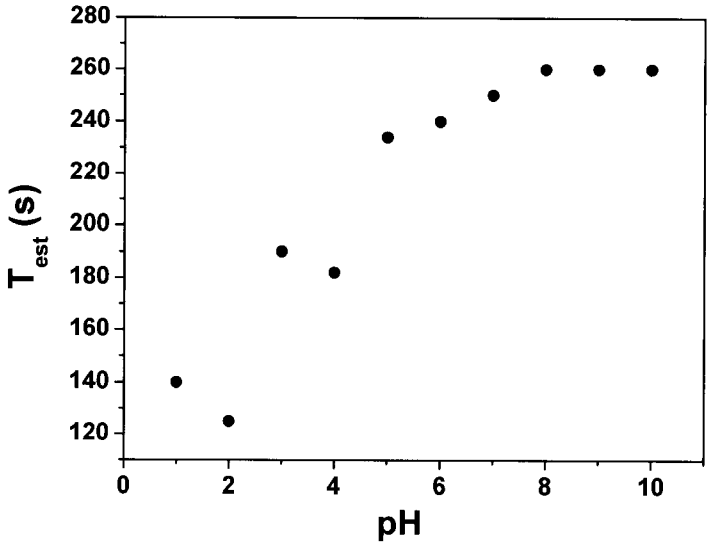


Figura 6.10. Tempo de estabilização da corrente *vs.* valor de pH das soluções.

A dependência da corrente elétrica com o pH da solução é mostrada na Fig. 6.11. De acordo com o apresentado na seção 2.2.4, em meio ácido a PAni se encontra dopada. Nesta condição, quanto maior o grau de dopagem (meio ácido) maior a condução elétrica. Em contrapartida, quanto menor o grau de dopagem (meio básico) menor a condução elétrica. Para pH = 1 a corrente elétrica está em torno de 140 mA e com o aumento do pH a corrente elétrica diminui, tendendo ao valor nulo.

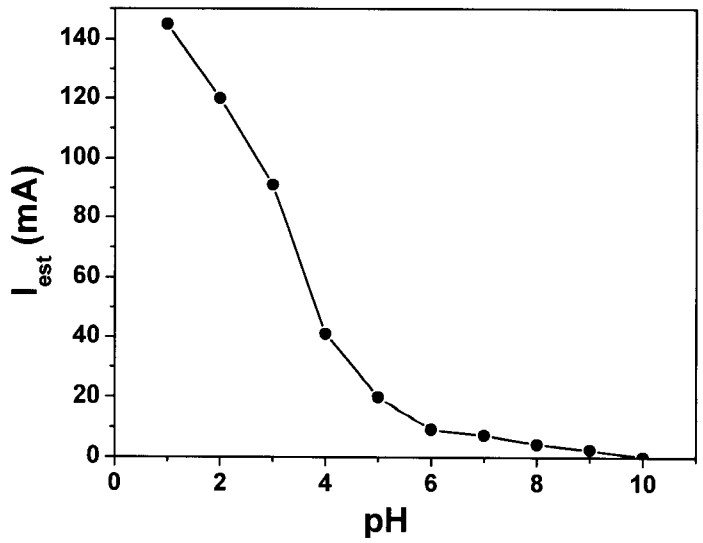


Figura 6.11. Corrente (I_{est}) em função do pH das soluções.

Em resumo, pode-se destacar que o uso de sensores PET/PAni tem grande atratividade devido ao baixo custo e também a facilidade encontrada no processo de fabricação destes sensores. Entretanto, esses sensores possuem um longo tempo de resposta e não possuem boa reversibilidade, dificultando assim sua aplicação comercial. O tempo de resposta do sensor ainda pode ser melhorado diminuindo-se a espessura do filme de PAni.

6.3. Uso da PAni como sensor de flexão mecânica

A seguir mostraremos um estudo exploratório das propriedades elétricas do sistema PET/PAni para uso em medidas de flexão e a sua reversibilidade após a deformação.

As medidas elétricas foram feitas flexionando-se o sensor através de duas barras laterais que atuam como suporte para o filme de PET/PAni. Mostra-se na Fig. 6.12 a foto do aparato para facilitar o entendimento das medidas realizadas. O aparelho possui duas barras laterais que permite a flexão do sensor polimérico. O sensor de PET/PAni depois de fixo entre as barras, recebe uma força lateral que proporciona uma

deformação angular, possibilitando assim a flexão do sistema entre 0° a 50°, medidos com o auxílio de um transferidor.

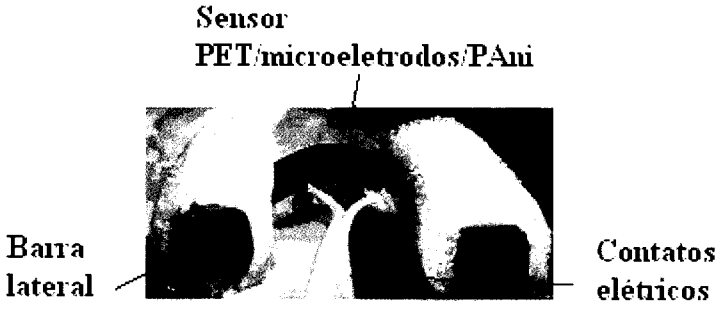


Figura 6.12. Aparato experimental com duas barras laterais que atuam como suporte para o sensor. O ângulo de flexão é obtido com o auxílio de um transferidor (não mostrado na Figura).

A medida da corrente elétrica é feita após a corrente atingir o seu estado estacionário (cerca de 5 min) com o mesmo circuito eletrônico mostrado na Fig. 6.8. Foram usados filmes com três graus de dopagens: pH = 0 (PAni dopada), pH = 6 (PAni moderadamente dopada) e pH = 12 (PAni desdopada).

6.3.1. Caracterização eletromecânica do sensor

A Fig. 6.13 mostra que a resistência elétrica aumenta com o ângulo de flexão dos sensores. A variação percentual da resistência elétrica para o sensor mais dopado é de aproximadamente 18%. Para o sensor moderadamente dopado e para o desdopado as variações são muito maiores, respectivamente cerca de 240 e 372%.

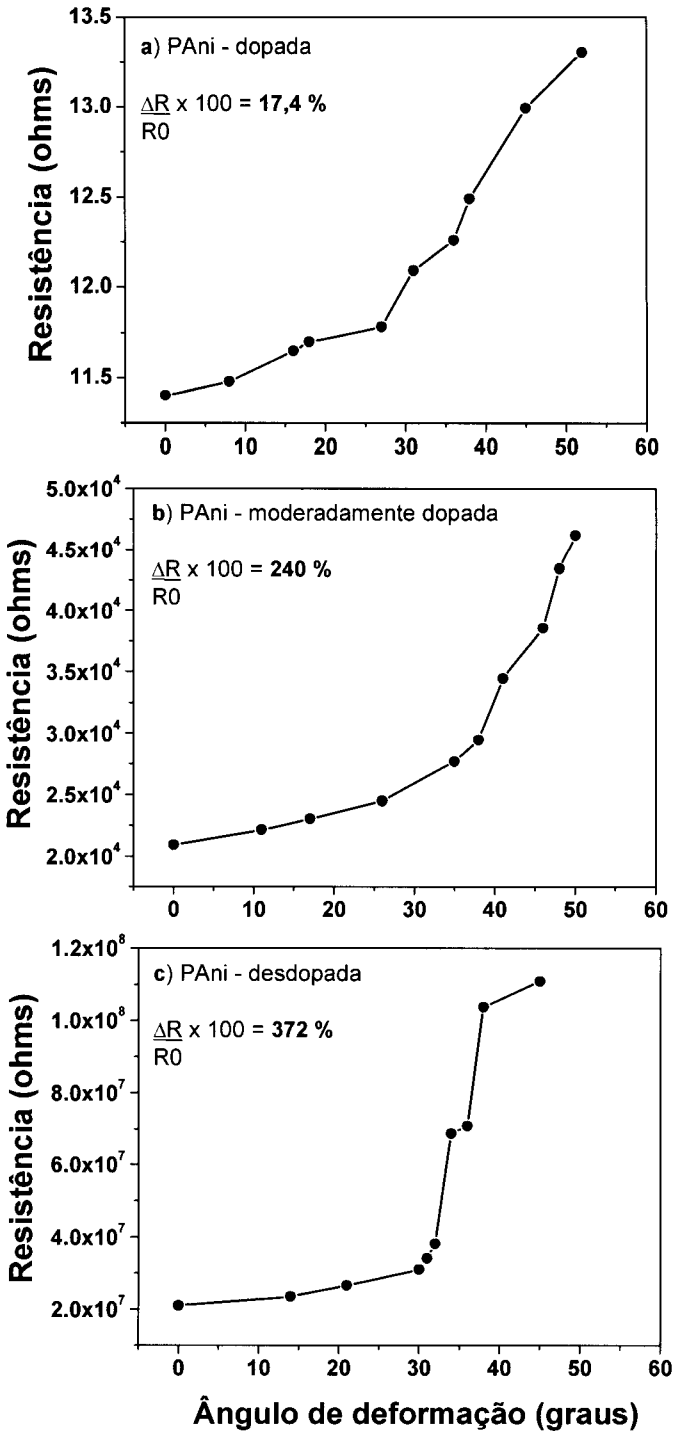


Figura 6.13. Resistência elétrica *vs.* ângulo de flexão: a) PAni dopada (pH = 0), b) moderadamente dopada (pH = 6) e c) desdopada (pH = 12).

A reversibilidade de um sensor moderadamente dopado foi testada medindo-se a resistência elétrica aumentando à flexão de 0 a 50° (R_{subida}) e depois diminuindo de 50 a 0° ($R_{descida}$). Os resultados apresentados na Fig. 6.14 mostram que durante a variação angular de 0 a 50° (flexão crescente) obtemos uma curva com comportamento

tipicamente exponencial. Contudo, de 50 a 0° a curva é bem diferente e, portanto o sensor não tem comportamento reversível. Uma possível explicação para o comportamento irreversível do sensor baseia-se no fato de haver danos mecânicos do filme de PAni que provoca a ruptura e o desacoplamento da camada de PAni do substrato de PET.

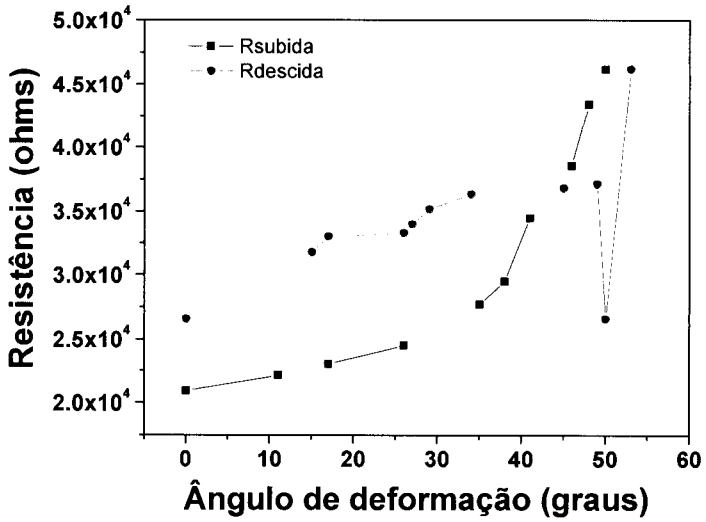


Figura 6.14. Resistência *vs.* ângulo de flexão para análise de reversibilidade, onde R_{subida} é a resistência variando de 0 a 50° e $R_{descida}$ é a resistência de 50 a 0°.

6.3.2. Caracterização da superfície do sensor

A não reversibilidade do sensor pode ser explicada através de um processo de escamação do filme de PAni a medida que o sensor é flexionado em ângulos elevados. Para comprovar o efeito, os filmes foram caracterizados através de imagens de topologia de superfície com a técnica de varredura por Microscopia de Força Atômica (AFM).

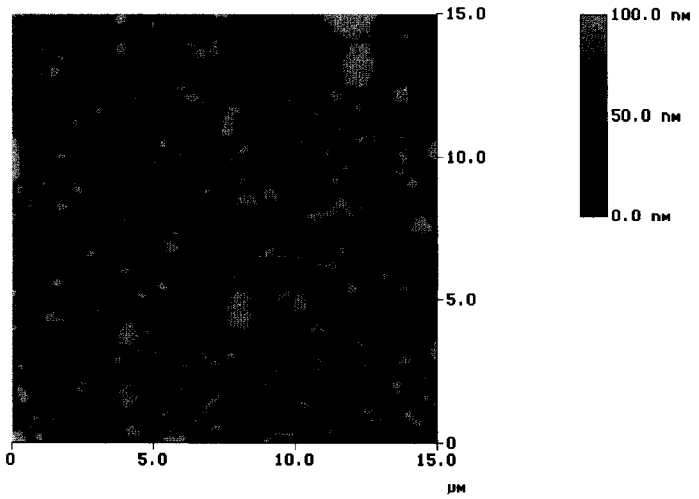


Figura 6.15. Imagem da superfície do filme de PAni depositado sobre substrato de PET após a flexão.

A Fig. 6.15 mostra a imagem do filme de PAni sobre PET após testes de flexão com um ângulo de até 50°. Pode ser observado na imagem listas e manchas escuras (corresponde a altura nula da superfície) que indicam a ocorrência de ranhuras ou escamação na superfície do filme, proporcionando assim um aumento em sua resistência elétrica.

As medidas realizadas com este tipo de sensor representam um teste da viabilidade do seu uso para medidas de flexão e a reversibilidade destes sensores deve ser mais bem investigada uma vez que não foram feitos testes de flexões com ângulos menores que 50^{0}, que poderiam levar a resultados mais adequados. Como conclusão vê-se que os sensores em que a camada de PAni é menos dopada parece ser mais adequada para uma possível aplicação pois a resistência elétrica apresenta a maior variação com a deformação.

6.4. Referências bibliográficas

[1] PARKER, I. D., *J. Appl. Phys.*, Vol.75, p.656, 1994.

[2] YANG, Y.; HEEGER, A.J., *Appl. Phys. Lett.*; Vol.64, p.1245, 1994.

[3] TRAVAIN, S.A.; LIBARDI, L.H.; MARLETTA A.; GIACOMETTI, J.A.; GUIMARÃES, F.E.G.; FARIA. R.M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.*, 374, 439, 2002.

[4] BRADLEY, D.D.C., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol.20, p.1389, 1987.

[5] HO P.K.H.; THOMAS, D.S.; FRIEND, R.H.; TESSLER, N., *Science*, 285, 233, 1999.

[6] MARLETTA, A.; GONÇALVES, D.; OLIVEIRA JR., O.N.; FARIA, R.M.; GUIMARÃES, F.E.G., *Adv Mater.*, Vol.12, p.69, 2000.

[7] TRAVAIN, S.A., *Preparação e Caracterização de Filmes de Polianilina pelo Método de Deposição "in-situ"*, Dissertação de Mestrado, IFSC-USP, 2001.

[8] MAcDIARMID, A.G., EPSTEIN, A.J., *Faraday Discuss. Chem Soc.*, Vol.88, p.317, 1989.

[9] KERN, W., Purifying Si and SiO_2 surfaces with hydrogen peroxide, *Semicondutor Internacional*, 94, 1984.

[10] MARLETTA, A.; PIOVESAN, E.; DANTAS, N.O.; SOUZA, N.C.; OLIVATTI, C.A.; BALOGH, D.T.; FARIA, R.M.; OLIVEIRA JR., O.N., *J. Appl. Phys.*, 94, 5592, 2003.

[11] LI, W.; WAN, J., *J. Appl. Pol. Sc.*, Vol.71, p.615, 1999.

[12] HOLZER, W. et al., Photodegradation of some luminescent polymers, *Chem. Phys.*, Vol.248, p.273, 1999.

[13] MAcDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J., *Synthetic Metals*, Vol.65, p.103, 1994.

[14] MAcDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J., *Synthetic Metals*, Vol.69, p.85, 1995.

[15] MARLETTA, A.; CASTRO, F.A.; BORGES, C.A.M.; OLIVEIRA, JR. O.N.; FARIA, R.M.; GUIMARÃES, F.E.G., *Macromolecules.*, Vol.35, p.9105, 2002.

[16] GOBATO, Y.G., Photoinduced photoluminescense intensity enhancement in poly(*p*-phenylenevinylene) films, *Phys. Rev. Lett*, 2001.

[17] NALWA H. S., *Organic conductive molecules and polymers*, 1st Ed., John Wiley & Sons, 1997.

[18] XIE, D.; JIANG, Y.; PAN, W.; LI, D.; WU, Z.; LI, Y. *Sens. Act. B*, Vol.81, p.158, 2002.

[19] RIUL JR., A.; SOTO, A.M.G.; MELLO, S.V.; BONE, S.; TAYLOR, D.M.; MATTOSO, L.H.C., *Synth. Met.*, Vol.132, p.109, 2003.

[20] MYLER, S.; COLLYER, S.D.; BRIDGE, K.A.; HIGSON, S.P.J. *Biosens Bioelectron*, Vol.17, p.35, 2002.

[21] NYLANDER, C., ARMGARTH, M.; LUNDSTROM, I. in *Chemical Sensors: Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors*, Fukuoka - Japan (Seiyama, T. Et al.,eds), p.203, Kodansha Elsevier, 1983.

[22] DEBARNOT, N.D., EPAILLARD, P.F., *Analytica Chimica Acta*, Vol.475, p.1, 2003.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÃO

Nas últimas décadas a busca por materiais poliméricos para a substituição de materiais inorgânicos tem alcançado enorme sucesso e desponta como uma área de grande interesse tecnológico. Contudo, uma das grandes dificuldades encontradas na preparação dos dispositivos poliméricos emissores de luz (PLEDs) está na degradação de sua estrutura molecular durante o processo de conversão térmica do polímero precursor PTHT para o polímero conjugado PPV. Durante a conversão térmica do polímero precursor para o PPV há liberação de HCl que ataca a superfície de ITO prejudicando a eficiência e a vida útil do dispositivo. Mostramos que uma possibilidade para a proteção da superfície de ITO é a utilização de uma camada de PAni, que pode absorver o HCl liberado da conversão térmica. Entretanto, para um bom funcionamento destes dispositivos, é necessário ainda ter um controle destas camadas poliméricas. Para tanto, investigamos as propriedades morfológicas, elétricas e ópticas de filmes finos de PAni, depositadas pela técnica *in-situ*, em filmes para atuar como eletrodo transportador de carga em dispositivos PLEDs.

Neste trabalho, foram fabricados filmes finos de PAni de alta qualidade a partir da otimização da técnica de deposição *in-situ* a baixa temperatura. Com a variação da concentração de anilina no meio reacional foi possível preparar filmes ultrafinos com espessura controlada na ordem de dezenas de nanômetros. O processo cinético de crescimento dos filmes permitiu concluir que há um crescimento a partir de núcleos sem nenhuma direção preferencial, sendo a maior parte esferóides. Estes resultados também foram confirmados a partir de imagens obtidas por AFM em função do tempo de deposição. Maior valor da rugosidade da superfície dos filmes foi observado no início da deposição dos filmes que diminui à medida que o filme fica imerso no meio reacional. É importante ressaltar que as camadas formadas são muito uniformes, não apresentam buracos e defeitos em sua superfície, servindo então para possíveis aplicações tecnológicas (contatos elétricos, sensores poliméricos, LEDs, etc). Julgamos que com mais avanços na preparação dos filmes *in-situ* poder-se-á obter filmes ultrafinos para a aplicação em sensores, por exemplo, para língua eletrônica, na qual se necessita de espessuras da ordem de uma dezena de nanômetros e com rugosidade controlada.

A partir das caracterizações elétricas dos filmes finos de PAni depositados sobre eletrodos interdigitados foi mostrado que as medidas de condutividade real, $\sigma'(f)$, obedecem ao modelo de universalidade previsto por Taylor-Isard. Apesar de obtermos dois valores de energia máxima, o modelo de Dyre foi adequado na análise dos mecanismos de condução eletrônica da PAni. Comparativamente, em um trabalho realizado por Bianchi (para amostras fracamente dopadas), foi observado uma única energia de ativação e um valor extremamente alto de constante dielétrica, $k = 80$. A Pani forma ilhas condutoras embebidas em uma matriz isolante, onde o mecanismo proposto por Dyre é associado com o transporte na região isolante da amostra. As diferenças

encontradas nos resultados obtidos nos filmes usados por Bianchi e os filmes *in-situ* podem ser devidas principalmente às técnicas de obtenção dos filmes, no caso dos filmes preparados por *casting*, são auto-sustentáveis, mais espessos e possui uma maior heterogeneidade de ilhas (condutoras e não condutoras) distribuídas em sua estrutura. No caso de filmes *in-situ*, são depositados sobre um substrato, são extremamente finos e, portanto sua estrutura seria mais homogênea, possuindo um menor número de ilhas.

Os resultados do uso da PAni como contato elétrico injetor de buracos contribui significativamente no aumento do desempenho dos PLEDs. A melhora na eficiência é possível devido a PAni sofrer dois processos que são resultantes da conversão térmica do PTHT em PPV: a PAni absorve os subprodutos químicos (HCl) protegendo a camada de ITO da degradação e conseqüentemente sofre um processo de redopagem. A combinação da camada de PAni com a menor temperatura de conversão de 150 °C do PPV, utilizando o DBS como contra-íon reduz a tensão de operação do PLED em torno de 3 vezes pois a camada de PAni diminui a altura da barreira de injeção de buracos entre o eletrodo de ITO e a camada ativa de PPV.

Foram também realizadas medidas no emprego da PAni como sensor indicador de pH de soluções mostrando que apesar do longo tempo de resposta, esse fator poderia ser melhorado diminuindo a espessura da camada de PAni uma vez que já é conhecido que em línguas eletrônicas são necessários filmes ultrafinos (espessura da ordem de 10 nm) para diminuir o tempo de resposta. Entendemos que este fato possibilitaria a aplicação da PAni em sensores descartáveis, como fita de teste para medir PH em piscinas, indústrias e laboratórios.

No uso de filmes de PAni em substratos flexíveis PET/PAni foi observado que durante a flexão do sensor PET/PAni ocorre um aumento de sua resistência elétrica, proveniente provavelmente de uma mudança na geometria dos eletrodos ou de uma

ruptura do filme polimérico a tal ponto de prejudicar a reversibilidade do sistema. Este tipo de aplicação necessita de novos estudos, principalmente novas medidas para ângulos de deflexão menores que as usadas neste trabalho.

Como os resultados desta tese, até o momento já foi publicado um trabalho em revista indexada, outros dois foram enviados à publicação e mais dois estão em fase de preparação.

7.1. Publicações originadas no período de doutoramento

7.1.1. Publicações em revistas indexadas

1. **Polyaniline as transport carrier injection electrode compatible with low temperature poly(*p*-phenylene vinylene) conversion process**, S.A. Travain, A. Marletta, L.H. Libardi, R.M. Faria, F.E.G. Guimarães and J.A. Giacometti, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* V.374, p.439-444, 2002.
2. **Study of the growth process of "in-situ" polyaniline deposited films**, S.A. Travain, N.C. de Souza, D.T. Balogh and J.A. Giacometti, *J. Chem. Phys.*, in publication.
3. **Electrical Characterization of in-situ polymerized Polyaniline thin films**, S.A. Travain, R.F. Bianchi, G.F. Leal Ferreira and J.A. Giacometti, *Journal of Material Engineering B*, in publication.

7.1.2. Trabalhos Apresentados em Conferências Internacionais

"Carrier-injection and transport mechanisms of in-situ polymerized polyaniline films", S.A. Travain, R.F. Bianchi and J.A. Giacometti. Materials Research Society – MRS Spring Meeting, San Francisco, USA, (2005).

"Polyaniline films on flexible substrates for strain gauge applications", S.A. Travain, R.F. Bianchi, E. Mara, F.J. Fonseca, E.A.T. Dirani and A.M. de Andrade. Materials Research Society – MRS Spring Meeting, San Francisco, USA, (2005).

"Electrical carrier-injection and transport mechanisms of in-situ polymerized polyaniline films", J.A. Giacometti, S.A. Travain, R.F. Bianchi, E-MRS Spring Meeting 2004, Strasbourg, France, (2004).

"Carrier injection and transport of in-situ polymerized polyaniline films", S.A. Travain, R.F. Bianchi, J.A. Giacometti, Materials Research Society – 3RD Brazil MRS Meeting - SBPMAT, Brazil, (2004).

"Electrical characterization of flexible polyaniline films for strain gauge applications", R.F. Bianchi, E. Mara, S.A. Travain, F.J. Fonseca, E.A.T. Dirani, A.M. de Andrade, Materials Research Society – 3RD Brazil MRS Meeting - SBPMAT, Brazil, (2004).