

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

KARYNE RAMOS DE CAMPOS

CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ESTRUTURAL DE FILMES AUTOMONTADOS DE  
POMA/PPV

UBERLÂNDIA

2008



KARYNE RAMOS DE CAMPOS

CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ESTRUTURAL DE FILMES AUTOMONTADOS DE  
POMA/PPV

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Marletta

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Uberlândia  
2008

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

C198c Campos, Karyne Ramos de, 1984-  
Caracterização óptica e morfológica de filmes automontados de POMA/PPV /  
Karyne Ramos de Campos. - 2008.

122 f. : il.

Orientador: Alexandre Marletta.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Física.

Inclui bibliografia.

1. Polímeros - Teses. I. Marletta, Alexandre. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU: 678.7

---

Banca Examinadora

---

Prof. Dr. Alexandre Marletta (Orientador) - Infis/UFU

---

Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt - Infis/UFU

---

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold - UFSC/SC



“A dúvida é o principio da sabedoria.”

**Aristóteles**



**DEDICATÓRIA**

Aos meus pais Olair e Maria por me apoiarem em todas as minhas decisões, aos meus irmãos Alyne e Eduardo, ao Flávio pela paciência e apoio incondicionais e ao mais novo membro da família Pedro Augusto, meu afilhado.



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao Professor Marletta pela paciência e pelo incentivo durante esses anos de trabalho.

À Professora Raigna pela participação na banca da qualificação, pelos conselhos e pela colaboração no projeto.

Ao Professor Tomé pela participação na banca e por também colaborar com o projeto.

Ao Professor Reinaldo Ruggiero do Instituto de Química-UFU por ceder os laboratórios para realização das medidas.

Ao Professor Newton pelas discussões.

Aos meus amigos do grupo de polímeros pela ajuda e amizade construída durante esses anos.

Ao Érick Piovesan do Grupo de Fotônica-IFSC/USP pela ajuda nas medidas.

A Letícia do Departamento de Física da Universidade Federal do Piauí.

A Maria de Fátima Raposo da Universidade de Ciência e tecnologia da Universidade Nova de Lisboa pela ajuda nas análises dos filmes.



## Resumo

Neste trabalho apresentamos as caracterizações ópticas e morfológicas de filmes LBL (layer by layer) ultrafinos de poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV) e poli(o-methoxianilina) (POMA). Os filmes de PPV foram processados usando o polímero precursor poli (cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno) (PTHT) e o sódio dodecilbenzenosulfonado (DBS). Os filmes foram depositados em substratos de vidro (BK7) com 02, 05 e 10 camadas de POMA na forma de sal de esmeraldina e 05, 10, 25 e 50 camadas PTHT+DBS. Os filmes de PPV+DBS sobre as camadas de POMA foram obtidos do processo de conversão térmica a 110°C e 230 °C sob vácuo ( $10^{-2}$  atm) durante 2h. As caracterizações ópticas foram realizadas através da absorbância, fotoluminescência em função da temperatura, excitação seletiva e absorbância e fotoluminescência polarizadas. A Espectroscopia Raman e Microscopia Força Atômica (AFM) foram realizados para estudarmos as propriedades estruturais e morfológicas de superfície, respectivamente, dos filmes LBL de POMA/PPV. O experimento de absorção mostrou que as camadas de PPV+DBS são adsorvidas na mesma proporção, independentemente, do número de camadas de POMA e da temperatura de conversão térmica. A forma de linha da fotoluminescência (PL) não é afetada com a reação de conversão do PPV sobre as camadas de POMA para todas as amostras. A alta estabilidade do PPV foi observada; com a PL integrada decrescendo somente 10% quando a temperatura foi aumentada de 10 a 300K. Em outras palavras, o espectro da PL para os filmes LBL com 25 camadas de PPV+DBS depositados sobre substrato de vidro decresce 80% na mesma variação de temperatura. A forma de linha do espectro de excitação seletiva é similar ao da absorbância para os filmes LBL de POMA/PPV. A análise do ordenamento molecular através da absorbância polarizada e da PL mostrou que as moléculas de POMA e PPV estão orientadas, preferencialmente, na direção de mergulho. Estes resultados foram confirmados via análises de AFM. Através dos dados Raman, foi possível identificar a região de interface polímero/polímero e a interação dos grupos moleculares entre POMA e PPV. Finalmente, o modelo físico foi proposto baseado nos dados experimentais para explicar as propriedades ópticas do PPV sobre as camadas de POMA.

**Palavras-chaves:** técnica layer by layer, poli(o-metoxianilina), poli(*p*-fenileno vinileno), caracterização óptica e morfológica.

## Abstract

This work presents the optical and morphological characterization of layer-by-layer (LBL) ultra-thin films from poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) and poly(*o*-methoxyaniline) (POMA). The PPV films were processed using the precursor polymer poly(xylylidene tetrahydrothiophenium chloride) (PTHT) and the sodium dodecylbenzenesulfonate (DBS). The films were deposited on glass substrate (BK7) with 2, 5, and 10 layers of POMA in esmeraldine salt form and 5, 10, 25 and 50 layers of PTHT+DBS. The PPV+DBS films on POMA layer were obtained from the thermal conversion process at 110°C and 230 °C under vacuum ( $10^{-2}$  atm) environment during 2 h. The optical characterizations were performed with absorbance, photoluminescence as function of the sample temperature, selective excitation, polarized absorbance and photoluminescence. The Raman spectroscopy and Atomic Force Microscopy (AFM) characterization were performed to study the structural and surface morphological properties, respectively, of LbL POMA/PPV films. The absorption experiment shows that the PPV+DBS layers are adsorbed in same ratio, independently, on the number of POMA layers and the thermal conversion temperature. The line shape of the photoluminescence (PL) is not affected with the PPV conversion reaction for all samples on POMA layer. High thermal stability of PPV was observed; with the integrated PL decreasing only 10% when the temperature was increased from 10 to 300K. On the other hand, the PL spectra for LbL with 25 layers of PPV+DBS deposited on glass substrate decrease 80% in the same sample temperature range. The line shape of selective excitation spectra is similar of the absorbance one for LBL POMA/PPV films. The molecular order analyses through of the polarized absorbance and PL show that the POMA and PPV molecules are, preferential, oriented in the dip direction. This result was confirmed via AFM analysis. From Raman data, it was possible to identify the polymer/polymer interface region and the molecular group's interaction between POMA and PPV. Finally, a physical model was proposal based on experimental data to explain the optical properties of PPV on POMA layer.

**Key-words:** layer-by-layer technique, poly(*o*-methoxyaniline), poly(*p*-phenylene vinylene), optical and morphological characterization

## Lista de Figuras

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.1: Estruturas moleculares e o “gap” de energia, da esquerda para a direita, dos seguintes polímeros conjugados: poli ( <i>p</i> -fenileno), poli ( <i>p</i> -fenileno vinileno), politiofeno e poliacetileno. ....                                                                                                | 4  |
| Figura 1.2: Espectro de absorbância na região do UV-Vis para o filme ITO/PAni espectros de foto e eletroluminescência para a estrutura ITO/PAni/PPV/AL.....                                                                                                                                                                | 5  |
| Figura 1.3: Ilustração esquemática dos PLEDs. (a) ITO/PPV/Al, (b) ITO/POMA/PPV/Al e (c) ITO/POMA/PPV+DBS/Al.....                                                                                                                                                                                                           | 6  |
| Figura 2.1: Representação esquemática de processos radiativos e não radiativos nas bandas de valência e de condução.....                                                                                                                                                                                                   | 11 |
| Figura 2.2: Diagrama do processo de transferência de energia ao longo de uma cadeia polimérica. [27] .....                                                                                                                                                                                                                 | 12 |
| Figura 2.3: a) Promoção de um elétron da banda de valência para banda de condução. b) Processo de relaxação energética na banda de condução e processo de emissão. As áreas sombreadas correspondem às densidades de probabilidade de cada estado vibracional. As linhas verticais representam transições vibrônicas. .... | 13 |
| Figura 2.4: Ilustração esquemática da obtenção de filmes de multicamadas, através da técnica de automontagem. ...                                                                                                                                                                                                          | 17 |
| Figura 3.1: Fórmula estrutural do poli (p-fenileno vinileno).....                                                                                                                                                                                                                                                          | 20 |
| Figura 3.2: a) Fórmula estrutural da poli (o-metoxianilina) como base de esmeraldina (desprotonada) e b) mecanismo de reação para obtenção da poli (o-metoxianilina) como sal de esmeraldina (protonada). ....                                                                                                             | 21 |
| Figura 3.3: Rota de síntese química do PTHHT a partir do precursor.....                                                                                                                                                                                                                                                    | 22 |
| Figura 3.4: Processo de conversão do PPV a altas temperaturas.....                                                                                                                                                                                                                                                         | 23 |
| Figura 3.5: Processo de conversão do PPV a baixas temperaturas. ....                                                                                                                                                                                                                                                       | 23 |
| Figura 3.6: Montagem esquemática para realização das medidas de absorção.....                                                                                                                                                                                                                                              | 28 |
| Figura 3.7: Ilustração das medidas de absorção polarizada sendo, respectivamente, $P_{//}$ e $P_{\perp}$ a direção do polarizador paralela e perpendicular à direção de deposição do filme. ....                                                                                                                           | 29 |
| Figura 3.8: Montagem esquemática do sistema para obtenção de medidas de fotoluminescência em função de temperatura. ....                                                                                                                                                                                                   | 30 |
| Figura 3.9: Montagem em formato L para excitação paralela (a) e perpendicular (b). [18].....                                                                                                                                                                                                                               | 31 |
| Figura 3.10: Esquema de um microscópio de força atômica.....                                                                                                                                                                                                                                                               | 32 |
| Figura 4.1: Representação esquemática do modelo físico de um polímero conjugado envolvendo segmentos conjugados de diferentes tamanhos separados por segmentos não conjugados.....                                                                                                                                         | 36 |
| Figura 4.2: Espectro de absorção do filme LBL-PPV /DBS convertido a 230 °C. [7].....                                                                                                                                                                                                                                       | 37 |
| Figura 4.3: Espectro de absorção do filme de LBL-POMA com pH=5. ....                                                                                                                                                                                                                                                       | 38 |
| Figura 4.4: Estruturas (a) aromática e (b) quinônica que fazem parte da composição da POMA.....                                                                                                                                                                                                                            | 39 |
| Figura 4.5: Diagramas de bandas representando os níveis eletrônicos intermediários no gap criados pelos: a) pólaron negativo, b) bipólaron negativo, c) pólaron positivo e d) bipólaron positivo. [55].....                                                                                                                | 39 |
| Figura 4.6: Espectros de absorção dos filmes de POMA/PPV com 05 camadas de POMA e 05, 25 e 50 camadas de PPV com temperaturas de conversões: a) 110°C e b) 230°C.....                                                                                                                                                      | 40 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.7: Espectros de absorção dos filmes de POMA/PPV com 10 camadas de POMA e 05, 25 e 50 camadas de PPV com temperaturas de conversões: a) 110°C e b) 230°C. ....                                                                                                    | 41 |
| Figura 4.8: Espectros de absorção dos filmes de POMA/PPV com 20 camadas de POMA e 05, 25 e 50 camadas de PPV com temperaturas de conversões: a) 110°C e b) 230°C. ....                                                                                                    | 41 |
| Figura 4.9: Gráfico do máximo da absorbância em 440 nm em função do número de camadas de PPV para os filmes convertidos à temperatura (a) 110 °C e (b) 230 °C. ....                                                                                                       | 43 |
| Figura 4.10: Gráfico do máximo da absorbância em 450 nm espessura em função do número de camadas dos filmes convertidos à temperatura (a) 110 °C e (b) 230 °C. ....                                                                                                       | 49 |
| Figura 4.11: Espectros de fotoluminescência dos filmes de POMA/PPV em função da temperatura e do comprimento de onda para as seguintes amostras: (a) A <sub>1100205</sub> , (b) A <sub>2300205</sub> , (c) A <sub>1102025</sub> e (d) A <sub>2302025</sub> . ....         | 51 |
| Figura 4.12: Gráfico da PL integrada em função da temperatura. ....                                                                                                                                                                                                       | 53 |
| Figura 4.13: Arquitetura do filme simulando a medida de PL, cuja luz é captada no lado do substrato. ....                                                                                                                                                                 | 54 |
| Figura 4.14: Espectros de absorbância e excitação normalizados em função do comprimento de onda dos filmes com 05 camadas de POMA e 05, 25 e 50 camadas de PPV convertidos a 110°C (a, b, e c) e 230°C (d, e, f). ....                                                    | 57 |
| Figura 4.15: Espectros de absorbância e excitação normalizados em função do comprimento de onda dos filmes com 20 camadas de POMA e 05, 25 e 50 camadas de PPV convertidos a 110°C (a, b, e c) e 230°C (d, e, f). ....                                                    | 58 |
| Figura 4.16: Representação esquemática do crescimento das camadas de PTHT+ DBS sobre as camadas de POMA. ....                                                                                                                                                             | 60 |
| Figura 4.17: Diagrama de Franck Condon representando as transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ e $\pi^* \rightarrow \pi$ . ....                                                                                                                                   | 60 |
| Figura 4.18: (a) Configuração atômica do monômero do PPV mostrando o ângulo de torção ( $\theta$ ) definido como o ângulo entre o anel fenílico e a cadeia principal do PPV e (b) energia total por unidade celular como função do ângulo de torção para o PPV. [57] .... | 64 |
| Figura 4.19: (a) Representação esquemática do modelo físico, (b) Anel benzênico com os dipolos elétricos e as forças que atuam sobre ele. ....                                                                                                                            | 65 |
| Figura 4.20: Espectros de absorção polarizada dos filmes (a) A <sub>1100225</sub> , (b) A <sub>2300225</sub> , (c) A <sub>1102025</sub> e (d) A <sub>2302025</sub> com polarização paralela e perpendicular a direção de deposição dos filmes. ....                       | 66 |
| Figura 4.21: Espectros de fotoluminescência polarizada e anisotropia em função do comprimento de onda dos filmes: (a) A <sub>1100205</sub> , (b) A <sub>2300205</sub> , (c) A <sub>1102025</sub> e (d) A <sub>2302025</sub> . ....                                        | 71 |
| Figura 4.22: Espectros de Raman dos filmes LBL de POMA/PPV convertidos a 110°C (a, b, c) e 230°C (d, e, f) com o número de camadas de PPV fixo. ....                                                                                                                      | 74 |
| Figura 4.23: Espectros Raman da base (POMA-EB) e sal (POMA-ES) de POMA esmeraldina. ....                                                                                                                                                                                  | 75 |
| Figura 4.24: Imagens de AFM dos filmes: (a) A <sub>1100205</sub> , (b) A <sub>1101005</sub> , (c) A <sub>1102005</sub> , (d) A <sub>1100225</sub> , (e) A <sub>1101025</sub> , (f) A <sub>1102025</sub> , (g) A <sub>1100250</sub> e (h) A <sub>1100550</sub> . ....      | 79 |
| Figura 4.25: Imagens de AFM dos filmes: (a) A <sub>2300205</sub> , (b) A <sub>2301005</sub> , (c) A <sub>2302005</sub> , (d) A <sub>2300225</sub> , (e) A <sub>2301025</sub> , (f) A <sub>2302025</sub> , (g) A <sub>2300250</sub> e (h) A <sub>2300550</sub> . ....      | 80 |
| Figura 4.26: Histogramas da distribuição de altura das imagens de AFM dos filmes convertidos a 110°C (a e b) e 230°C (c e d). ....                                                                                                                                        | 83 |

|                                                                                                                                                                                    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 4.27: Espectro da função correlação altura- altura em função da distância radial dos filmes com 05 camadas de PPV .....                                                     | 85  |
| Figura 4.28: Espectro da função correlação altura- altura em função da distância radial dos filmes com 25 camadas de PPV.....                                                      | 85  |
| Figura 4.29: Imagens de AFM dos filmes LBL de POMA com (a) 02 camadas, (b) 05 camadas e (c) 10 camadas. ..                                                                         | 87  |
| Figura 4.30: (a) Histogramas da distribuição de alturas das imagens de AFM dos filmes de POMA e (b) valores da posição do máximo ( $X_c$ ) e da largura a meia altura ( $w$ )..... | 88  |
| Figura 4.31: (a) Função auto correlação em função da distância radial e (b) valores do comprimento de correlação para os filmes LBL de POMA.....                                   | 89  |
| Figura 7.1: Espectros de absorção dos filmes LBL de POMA/PPV com 02 camadas de POMA e 05, 25 e 50 camadas de PPV convertidos a 110°C e 230°C.....                                  | 98  |
| Figura 7.2: Espectros de fotoluminescência dos filmes LBL de POMA/PPV convertidos a 110°C e 230°C.....                                                                             | 99  |
| Figura 7.3: Espectros de fotoluminescência dos filmes LBL de POMA/PPV convertidos a 110°C e 230°C.....                                                                             | 100 |
| Figura 7.4: Espectros de fotoluminescência dos filmes LBL de POMA/PPV convertidos a 110°C e 230°C.....                                                                             | 101 |
| Figura 7.5: Espectros de absorção polarizada dos filmes LBL de POMA/PPV convertidos a 110°C e 230°C. ....                                                                          | 102 |
| Figura 7.6: Espectros de absorção polarizada dos filmes LBL de POMA/PPV convertidos a 110°C e 230°C. ....                                                                          | 103 |
| Figura 7.7: Espectros de fotoluminescência polarizada e anisotropia dos filmes LBL de POMA/PPV convertidos a 110°C e 230°C. ....                                                   | 104 |
| Figura 7.8: Espectros de fotoluminescência polarizada e anisotropia dos filmes LBL de POMA/PPV convertidos a 110°C e 230°C. ....                                                   | 105 |
| Figura 7.9: Espectros de fotoluminescência polarizada e anisotropia dos filmes LBL de POMA/PPV convertidos a 110°C e 230°C. ....                                                   | 106 |
| Figura 7.10: Espectros de excitação dos filmes LBL de POMA/PPV convertidos a 110°C e 230°C. ....                                                                                   | 107 |



## Lista de Tabelas

|                                                                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 2-1: Valores do gap de alguns polímeros conjugados [15]. .....                                                                                                          | 10 |
| Tabela 3-1: Relação das amostras com a temperatura de conversão.....                                                                                                           | 26 |
| Tabela 4-1: Valores da taxa de absorção das camadas de PPV/DBS em função do número de camadas de POMA...44                                                                     |    |
| Tabela 4-2: Valores de $\omega$ , $A$ e $x_C$ para a banda polarônica dos filmes de POMA/PPV.....                                                                              | 46 |
| Tabela 4-3: Valores da intensidade de absorção para filmes LBL de POMA com 02, 05, 10 e 20 camadas. [54] .....                                                                 | 47 |
| Tabela 4-4: Intensidade de emissão (I), posição do máximo da banda de emissão ( $\lambda_{\max}$ ) e a largura a meia altura (w) dos espectros de emissão da Figura 4-11. .... | 52 |
| Tabela 4-5: Cálculo do fator Huang-Rhys em função da temperatura; (a) 16K, (b) 300K.....                                                                                       | 55 |
| Tabela 4-6: Valores de $\delta$ para as seguintes regiões de absorção: 450 nm ( $\delta_{\text{POMA}}$ ) e 750 nm ( $\delta_{\text{POMA/PPV}}$ ). ....                         | 68 |
| Tabela 4-7: Valores da anisotropia para os filmes LBL de POMA e PPV convertidos a 110°C e 230°C.....                                                                           | 73 |
| Tabela 4-8: Bandas Raman da base (POMA-EB) e do sal (POMA-ES) de POMA esmeraldina com suas respectivas atribuições. [52] .....                                                 | 75 |
| Tabela 4-9: Valores da variação da posição e da energia dos modos vibracionais dos filmes LBL de POMA/PPV... 77                                                                |    |
| Tabela 4-10: Valores de $\sigma_{\text{RMS}}$ dos filmes de POMA/PPV.....                                                                                                      | 81 |
| Tabela 4-11: Posição do máximo e a largura da gaussiana utilizada no ajuste dos histogramas para os filmes convertidos a 110°C. ....                                           | 83 |
| Tabela 4-12: Posição do máximo e a largura da gaussiana utilizada no ajuste dos histogramas para os filmes convertidos a 230°C. ....                                           | 84 |
| Tabela 4-13: Parâmetros obtidos do ajuste das figuras Figura 4-27 Figura 4-28 para os filmes LBL de POMA/PPV convertidos a 110°C e 230°C. ....                                 | 86 |
| Tabela 4-14: Valores de $\sigma_{\text{RMS}}$ dos filmes de POMA com 02, 05 e 10 camadas de POMA. ....                                                                         | 88 |



## Lista de Abreviaturas

**AFM:** Microscopia de Força Atômica

**AO:** Absorção Óptica

**DBS:** Dodecilbenzeno sulfonado.

**HOMO:** Orbital Molecular mais alto ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

**IFSC:** Instituto de Física de São Carlos

**INFIS:** Instituto de Física

**LBL:** Layer by layer

**LED:** Diodo emissor de luz (*Light Emitting Diode*)

**LUMO:** Orbital Molecular mais baixo não ocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

**PL:** Fotoluminescência (*Photoluminescence*)

**PLE:** Fotoluminescência de Excitação

**PLED's:** Diodos Poliméricos Emissores de Luz

**POMA:** Poli(o-metoxianilina)

**PPV:** Poli(*p*-fenileno vinileno)

**PTHT:** Poli (cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno)

**T<sub>c</sub>:** Temperatura de conversão

**UFU:** Universidade Federal de Uberlândia

**XPS:** Espectroscopia Foto-eletrônica de Raios -X



## Lista de Símbolos

$\pi$ : Orbital molecular ligante

$\pi^*$ : Orbital molecular antiligante

$\sigma$ : Ligação atômica entre átomos de carbono

$\pi \rightarrow \pi^*$ : Banda de energia dos estados ligantes

$A(\lambda)$ : Absorbância

$a(\lambda)$ : Coeficiente de absorção

$\epsilon(\lambda)$ : Coeficiente de absorção molar

$T$ : Temperatura

$\lambda$ : Comprimento de onda

$I, I_0$ : Intensidade de emissão

$n$ : Grau de conjugação

$\sigma_{RMS}$ : Rugosidade quadrática média

$p_z$ : Orbital atômico do carbono

$S$ : Ftor Huang-Rhys

$\mathbf{R}$ : Coordenadas normais de vibração

$\xi$ : Comprimento de correlação

$G(\mathbf{r})$ : Função auto-correlação

$\mathbf{r}$ : anisotropia

$\delta$ : Razão dicróica



# Sumário

|                                                                               |               |
|-------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| <b>Resumo.....</b>                                                            | <b>xi</b>     |
| <b>Abstract .....</b>                                                         | <b>xii</b>    |
| <b>Lista de Figuras .....</b>                                                 | <b>xiii</b>   |
| <b>Lista de Tabelas .....</b>                                                 | <b>xvii</b>   |
| <b>Lista de Abreviaturas .....</b>                                            | <b>xix</b>    |
| <b>Lista de Símbolos .....</b>                                                | <b>xxi</b>    |
| <br><b>1    Capítulo 1 .....</b>                                              | <br><b>3</b>  |
| 1.1 Introdução .....                                                          | 3             |
| <br><b>2    Capítulo 2: Polímeros Conjugados e Fundamentos Teóricos .....</b> | <br><b>9</b>  |
| 2.1 Introdução .....                                                          | 9             |
| 2.1.1 Mecanismo de Förster .....                                              | 11            |
| 2.1.2 O Princípio de Franck Condon .....                                      | 12            |
| 2.1.3 Estudo da Morfologia de Superfície.....                                 | 13            |
| 2.1.4 Filmes Automontados.....                                                | 16            |
| 2.1.5 Adsorção de Polímeros .....                                             | 18            |
| 2.1.6 Cinética de Adsorção da POMA.....                                       | 19            |
| <br><b>3    Capítulo 3: Materiais e Métodos.....</b>                          | <br><b>20</b> |
| 3.1 Poli ( <i>p</i> -fenileno vinileno) (PPV).....                            | 20            |
| 3.1.1 Poli (o- metoxianilina).....                                            | 20            |
| 3.1.2 Síntese do PTHT.....                                                    | 21            |
| 3.1.3 Conversão térmica do PPV .....                                          | 22            |
| 3.1.4 Solução Aquosa de POMA.....                                             | 24            |
| 3.1.5 Lavagem dos substratos.....                                             | 24            |
| 3.1.6 Filmes de POMA/PPV.....                                                 | 25            |
| 3.2 Técnicas Espectroscópicas .....                                           | 27            |
| 3.2.1 Espectroscopia de Absorção .....                                        | 27            |
| 3.2.2 Absorção Polarizada .....                                               | 29            |

|          |                                                         |           |
|----------|---------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2.3    | Fotoluminescência.....                                  | 29        |
| 3.2.4    | Fotoluminescência Polarizada e Excitação Seletiva.....  | 31        |
| 3.2.5    | Microscopia de Força Atômica .....                      | 32        |
| 3.2.6    | Espectroscopia Raman.....                               | 33        |
| <b>4</b> | <b>Capítulo 4: Resultados e Discussões.....</b>         | <b>35</b> |
| 4.1      | <i>Absorção Óptica.....</i>                             | 35        |
| 4.2      | <i>Fotoluminescência em Função da Temperatura .....</i> | 50        |
| 4.3      | <i>Excitação.....</i>                                   | 56        |
| 4.4      | <i>Modelo Físico .....</i>                              | 61        |
| 4.5      | <i>Absorção Polarizada.....</i>                         | 66        |
| 4.6      | <i>Fotoluminescência Polarizada.....</i>                | 70        |
| 4.7      | <i>Espectroscopia Raman .....</i>                       | 74        |
| 4.8      | <i>Microscopia de Força Atômica.....</i>                | 78        |
| <b>5</b> | <b>Conclusões.....</b>                                  | <b>90</b> |
| <b>6</b> | <b>Referências.....</b>                                 | <b>93</b> |
| <b>7</b> | <b>Apêndice.....</b>                                    | <b>98</b> |
| 7.1      | <i>Absorção Óptica.....</i>                             | 98        |
| 7.2      | <i>Fotoluminescência.....</i>                           | 99        |
| 7.3      | <i>Absorção Polarizada.....</i>                         | 102       |
| 7.4      | <i>Fotoluminescência Polarizada.....</i>                | 104       |
| 7.5      | <i>Excitação.....</i>                                   | 107       |

# 1 Capítulo 1

## 1.1 Introdução

Atualmente as indústrias de eletro- eletrônica têm muito interesse em materiais com grandes aplicações tecnológicas, isto faz com que a procura por novos materiais aumente e os estudos sobre suas propriedades ópticas, eletrônicas e estruturais se intensifiquem nos centros de pesquisa de todo o mundo. Polímeros conjugados com elétrons  $\pi$  não localizados formam uma nova classe de materiais, denominados semicondutores orgânicos, com um grande potencial de aplicação tecnológica como dispositivos eletroluminescentes, que vão desde os diodos emissores de luz (LED) a células fotovoltaicas [1,2]. O uso desses polímeros semicondutores é vantajoso pela facilidade de serem processados em forma de filmes finos e principalmente pelo baixo custo de produção. Estas facilidades permitem a aplicação imediata na eletrônica de filmes finos e estudo das propriedades básicas relacionadas à Física de Semicondutores.

Os polímeros conjugados são macromoléculas que apresentam uma seqüência de unidades que se repetem ao longo da cadeia, chamadas de monômeros. Tais polímeros são caracterizados por possuírem ligações simples e duplas alternadas ao longo da cadeia polimérica. Esta característica é responsável pelas propriedades eletrônicas destes materiais dando a eles características semicondutoras.

O “*gap*” (região proibida de transição eletrônica) desses semicondutores orgânicos é determinado única e exclusivamente pela estrutura da molécula que forma a unidade monomérica do polímero. Essas propriedades eletrônicas podem depender da rota de síntese química escolhida permitindo processar alterações na molécula, como por exemplo adicionando grupos laterais, o que modifica o espectro de emissão ou a cor da luz emitida. A figura 1.1 mostra as estruturas moleculares de alguns polímeros e a região do “*gap*” de energia, da esquerda para a direita, poli(*p*-fenileno) (PPP), poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV), politiofeno (PTio) e poliacetileno (PAC).

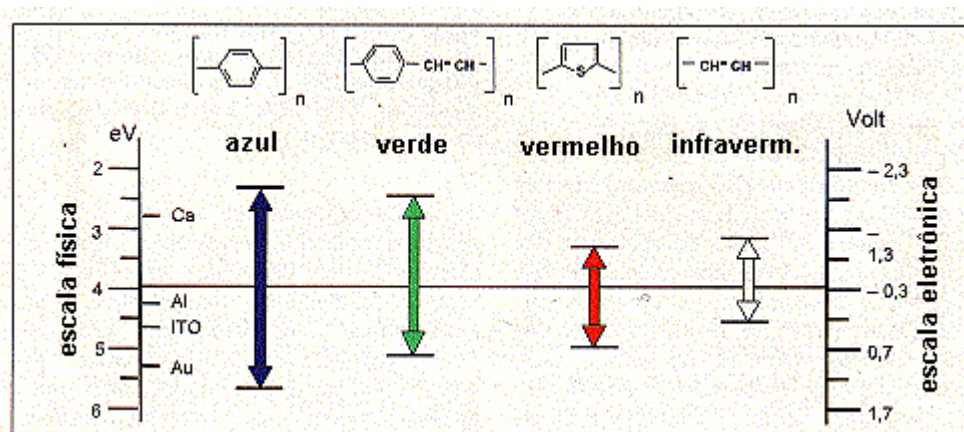


**Figura 1.1:** Estruturas moleculares e o “gap” de energia, da esquerda para a direita, dos seguintes polímeros conjugados: poli (*p*-fenileno), poli (*p*-fenileno vinileno), politiofeno e poliacetileno.

Um grande atrativo desses semicondutores orgânicos é a facilidade que estes apresentam em transferir energia absorvida de um sítio específico para outro, sendo esta energia transferida, usada para induzir processos radiativos e não radiativos, que são de fundamental importância para elucidar a natureza e os mecanismos das transições ópticas nesses materiais. A incorporação de defeitos estruturais dificulta a obtenção de filmes poliméricos de boa qualidade. Estes fatores são, por exemplo, responsáveis pela introdução de centros supressores de luz (caminhos não radiativos).

Durante décadas, novas técnicas para processamento de filmes vêm sendo criadas a fim de obter filmes finos e ultrafinos com maior controle da espessura e menos defeitos estruturais. As técnicas mais utilizadas são *casting* e *spin-coating* [3], automontagem (ou *layer by layer*) [4,5] e Langmuir-Blodgett [6]. Na literatura encontramos vários trabalhos relacionados à produção de novas estruturas de multicamadas poliméricas com interesses nas propriedades eletrônicas e efeitos de dimensionalidade desses materiais.

O PPV é obtido através do polímero precursor poli (cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno) (PTHT) que oferece a vantagem de ser convertido a altas e/ou baixas temperaturas. No método convencional o PPV é obtido através de um tratamento térmico para eliminação dos grupos laterais sulfonados a temperaturas altas (>200°C), durante longos tempos (~6 h), sob vácuo. Este procedimento não é compatível com as etapas de processamento dos dispositivos a base de PPV, que envolve múltiplas camadas poliméricas e altas temperaturas de conversão, onde são utilizados materiais com propriedades tais

como pontos de fusão e condutividade. A rota alternativa de processamento destes dispositivos à base de filmes de PPV é o processo de conversão a baixa temperatura desenvolvida, pela primeira vez em 1999, e consiste em substituir o contra-íon Cloro do polímero precursor (PTHT) pelo DBS, cuja conversão térmica do PPV é realizada em apenas 30 min sob condição atmosférica ambiente e a  $110^{\circ}\text{C}$  [7]. Este procedimento gera menores defeitos estruturais (incorporação do grupo carbonila) e possibilita usar o PPV como camada ativa com uma maior eficiência em heteroestruturas.

Atualmente, alguns trabalhos utilizando a polianilina (PAni) como eletrodo transparente vêm mostrando que a mesma não absorve na região de 450 nm e 600 nm, formando uma “janela” exatamente na região de emissão do PPV. A figura 1.2 mostra os espectros de absorbância na região do UV-Vis (ITO/PAni) e de foto e eletroluminescência (ITO/PAni/PPV/AL). Os espectros de emissão se superpõem mostrando que, independente da amostra ser excitada com fótons ou elétrons, os espectros apresentam as mesmas características em termos da posição e largura dos picos vibracionais.

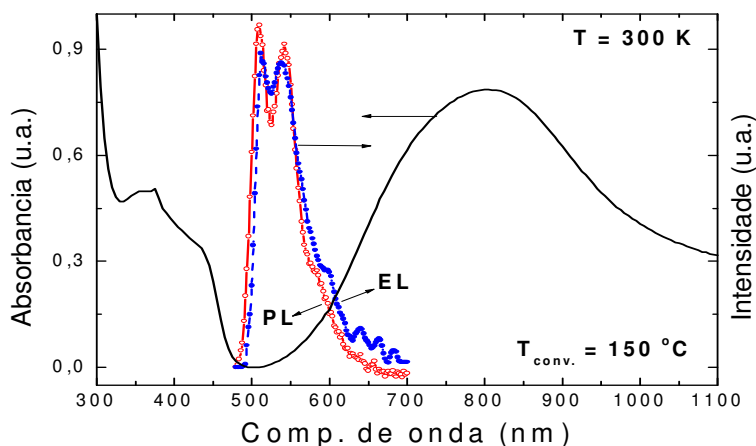


**Figura 1.2:** Espectro de absorbância na região do UV-Vis para o filme ITO/PAni espectros de foto e eletroluminescência para a estrutura ITO/PAni/PPV/AL.

Recentemente Y. Yang e A. J. Heeger mostraram a possibilidade de aumentar de 30%-40% a performance da estrutura obtida, da simples combinação de óxido de estanho/índio (ITO) e (PAni), e também uma diminuição na voltagem de operação de 30%-50% de PLEDs (diodos poliméricos emissores de luz) de poli(2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxi)-1,4-fenileno vinileno) (MEH-PPV) [8]. Encontramos também a utilização da PAni em estruturas ITO/PAni/PPV/Al, onde o PPV foi obtido através de conversão térmica a baixas temperaturas, uma vez que a acima de 100°C inicia-se o processo de degradação da PAni, apresentando uma diminuição na tensão de operação dos PLEDs em cerca de 30%, ilustrando a importância da utilização de vários materiais em aplicações tecnológicas reais [9]. Estudos de heteroestruturas utilizando POMA já vêm sendo realizados como a formação de PLED's como mostra a figura 1.3 [10]. Os dispositivos apresentados nesta figura são construídos usando o ITO como eletrodo transparente e injetor de buracos, o alumínio como cátodo e a POMA e o PPV como camadas ativas. O DBS (dodecilbenzeno sulfonado) foi utilizado como contra-íon do PTHHT com o objetivo de reduzir a temperatura de conversão térmica do PPV [7]. O interesse em utilizar a POMA e o PPV nesses dispositivos é o fato da POMA quase não absorver na região entre 450 e 700 nm, criando uma “janela óptica” para emissão do PPV, sendo esta maior do que a janela óptica criada pela PANI, além do fato das propriedades elétricas das camadas de POMA serem preservadas a altas temperaturas [10].

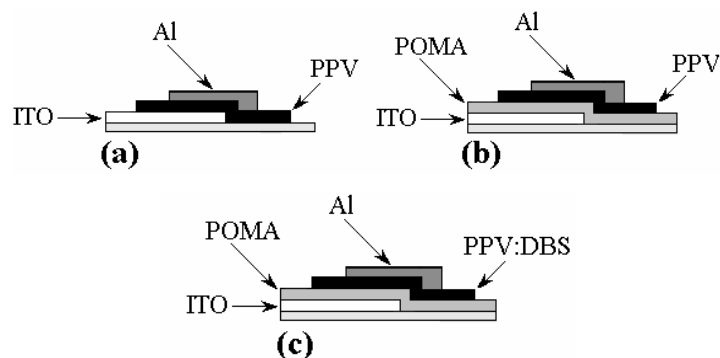


**Figura 1.3: Ilustração esquemática dos PLEDs. (a) ITO/PPV/Al, (b) ITO/POMA/PPV/Al e (c) ITO/POMA/PPV+DBS/Al.**

No nosso trabalho estamos interessados nas propriedades ópticas e estruturais dos polímeros poli(p-fenileno vinileno) (PPV) e poli(o-metoxianilina) (POMA). Nós utilizamos a técnica de automontagem ou “*layer-by-layer*” (LBL) por ela permitir uma incorporação seletiva de camadas poliméricas ao longo da direção do crescimento de filmes ultrafinos, além da vantagem de proporcionar alto grau de ordenamento molecular e controle de espessura dos filmes produzidos. Desta forma, processamos os filmes automontados fixando o número de camadas de POMA e depositamos sobre elas camadas de PTHT e DBS, submetemos a temperaturas de conversão térmicas de 110°C e 230°C, obtendo o PPV na matriz polimérica.

As propriedades ópticas como a luminescência, de filmes LBL de PPV/DBS depositados sobre camadas de POMA, diminui pouco com o aumento da temperatura, em contraste com filmes “*spin-coating*” de PPV e filmes LBL de múltiplas camadas de PPV, como mostrado por A. Marletta e colaboradores na referência 10. Como veremos, posteriormente, os espectros de PL dos filmes LBL de POMA/PPV a baixas temperaturas (16 K) e a temperatura ambiente (300 K) em função da temperatura de conversão do PPV apresentam forma de linha e posição dos picos semelhantes. Observamos também um pequeno deslocamento de 5 nm para o azul do pico de zero-fônon quando a temperatura da amostra varia de 16 a 300 K e a intensidade da PL diminui em cerca de 10%. Uma explicação para este comportamento, é que as moléculas de PPV estão mais rígidas na interface POMA/PPV devido à interação eletrostática entre a camada de POMA e o PPV. Para explicar tal comportamento, o nosso trabalho foi dividido da seguinte maneira:

- No capítulo 2 apresentamos as propriedades ópticas dos polímeros conjugados e alguns fundamentos teóricos que nos proporcionaram maior compreensão a respeito do comportamento dos filmes automontados de POMA/PPV;

- No capítulo 3 apresentamos os materiais utilizados na síntese dos filmes LBL, assim como os métodos para obtenção do PPV utilizando o polímero precursor poli (cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno) (PTHT), através de conversões térmicas a altas e baixas temperaturas. Apresentamos também as técnicas para caracterização óptica desses materiais;

-No capítulo 4 apresentamos os espectros de absorção óptica, fotoluminescência, absorção e fotoluminescência polarizadas, fotoluminescência de excitação (PLE), Espectroscopia Raman e Microscopia de Força Atômica (AFM), além do modelo físico.

-No capítulo 5 apresentamos as conclusões e no capítulo 6 as referências bibliográficas.

## 2 Capítulo 2: Polímeros Conjugados e Fundamentos Teóricos

A procura por novos materiais poliméricos vem aumentando, nas últimas décadas, devido a sua grande aplicação tecnológica. Em particular, polímeros conjugados são materiais com características semicondutoras que podem apresentar altos valores de condutividade elétrica (sob dopagem) e/ou propriedades luminescentes, o que é de grande interesse na indústria de diodos emissores de luz (ou PLEDs) [11]. Neste capítulo, apresentaremos algumas propriedades desses materiais com ênfase nas caracterizações ópticas e estruturais dos polímeros conjugados poli (*p*-fenileno vinileno) (PPV) e poli (o - metoxianilina) (POMA).

### 2.1 Introdução

Os polímeros conjugados possuem ligações simples e duplas alternadas ao longo da cadeia polimérica. Sua estrutura eletrônica, pode ser descrita, em termos da sobreposição de orbitais dos átomos de carbono adjacentes [15]. As ligações  $\sigma$  (formadas pela sobreposição dos orbitais híbridos  $sp^2$ ) unem os átomos de carbono na cadeia polimérica principal, enquanto as ligações  $\pi$  (formadas pela sobreposição dos orbitais  $p_z$ ) dão origem a orbitais ocupados  $\pi$  e vazios  $\pi^*$  denominados **HOMO** (*highest occupied molecular orbital*) e **LUMO** (*lowest unoccupied molecular orbital*), respectivamente. Entre esses orbitais existe uma região na qual não há nenhum nível de energia disponível, denominada “*gap de energia*” que caracteriza os materiais semicondutores. O “*gap de energia*” dos polímeros é de 1,5 a 4,0 eV, dando a eles um caráter semicondutor [16]. A tabela 2-1 apresenta os valores dos gaps de alguns polímeros conjugados conhecidos.

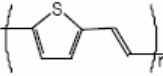
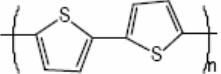
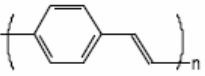
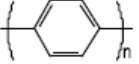
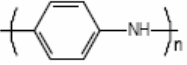
| Polímero | Nome químico                       | Fórmula                                                                            | "gap"* (~eV) |
|----------|------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| PA       | <i>Trans</i> -poliacetileno        |   | 1,5          |
| PTV      | poli(2,5-tiofenovinileno)          |   | 1,8          |
| PT       | Politiofeno                        |  | 2,0          |
| PPV      | poli( <i>p</i> -fenileno vinileno) |  | 2,5          |
| PPP      | poli( <i>p</i> -fenileno)          |   | 3,0          |
| Pani     | Polianilina                        |   | 3,2          |

**Tabela 2-1: Valores do gap de alguns polímeros conjugados [15].**

Os polímeros conjugados em estado sólido, em geral, formam um sistema altamente desordenado com a presença de segmentos conjugados de tamanhos diferentes, e distribuídos de forma aleatória ao longo da cadeia polimérica. Quando os elétrons são excitados, os mesmos deixam de ocupar a banda de valência e passam a ocupar a banda de condução formando assim um estado excitado. Elétrons ao ocuparem a banda de condução deixam na banda de valência buracos, que se deslocam livremente ao longo da cadeia por um curto tempo. Quando ambos elétrons e buracos se recombinaem podem ocorrer processos radiativos e não radiativos [17].

A luminescência é dada pelas transições radiativas, que ocorrem quando os portadores de carga excitados na banda de condução voltam para banda de valência emitindo luz. Quando falamos em transições não radiativas, referimos a vários processos que podem ocorrer quando os portadores de carga se recombinaem, tais como emissão de fônons e a possibilidade de serem capturados por armadilhas (ou defeitos).

Durante a relaxação energética, podem ocorrer também alguns processos, como difusão de carga, "hopping", tunelamento e transferência de energia (mecanismo de Förster) [7]. A figura 2.1 apresenta o diagrama com processos radiativos e não radiativos.

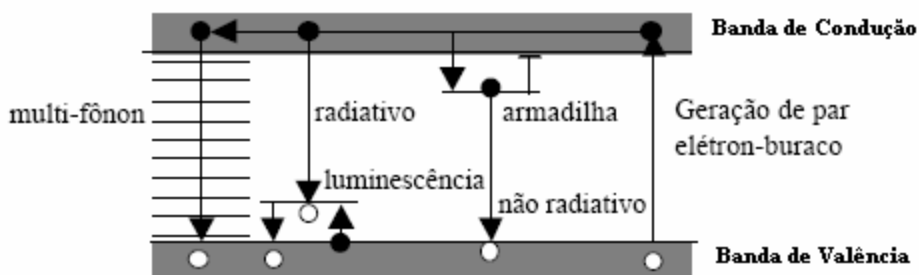


Figura 2.1: Representação esquemática de processos radiativos e não radiativos nas bandas de valência e de condução.

### 2.1.1 Mecanismo de Förster

Quando ocorre uma promoção de uma molécula de um estado fundamental para um estado excitado, esta transição tem como fonte de energia o decaimento de outra molécula.

A molécula que transfere energia é chamada de doador e a que recebe energia é chamada de receptor. No mecanismo de Förster a interação se dá entre os dipolos (interação dipolo-dipolo) e sua atuação é de longo alcance, aproximadamente  $100\text{\AA}$ . Para que ocorra transferência de energia da molécula doadora para molécula receptora é necessário que ocorra a sobreposição dos espectros de emissão do doador e absorção do receptor [28,29].

Como nas cadeias poliméricas os segmentos conjugados possuem diferentes graus de conjugação, o processo de transferência de energia ocorre através do mecanismo do tipo Förster que transfere os portadores de carga de segmentos de grau de conjugação pequena (energia de *gap*  $\sim 3\text{ eV}$ ) para segmentos de grau de conjugação grande (energia de *gap*  $\sim 2,4\text{ eV}$ ). Um diagrama com um esquema de transferência de energia é apresentado na figura 2.2.

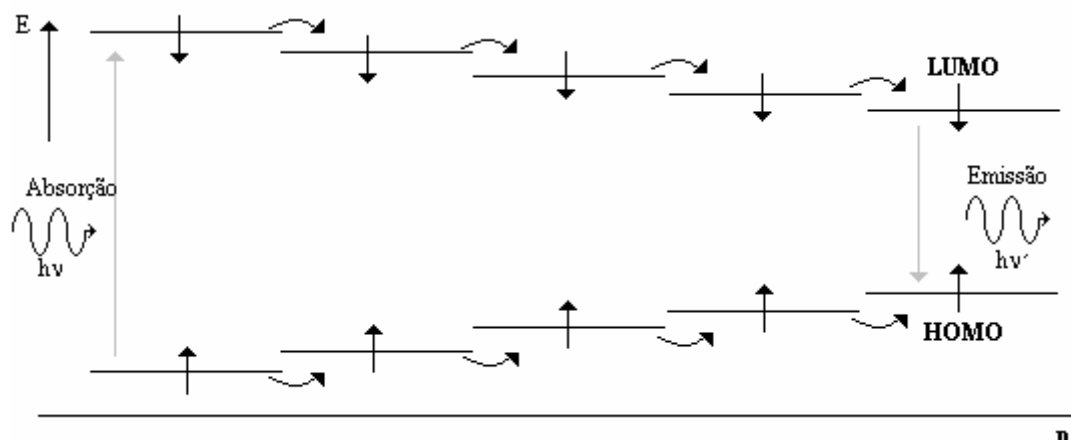


Figura 2.2: Diagrama do processo de transferência de energia ao longo de uma cadeia polimérica [27].

### 2.1.2 O Princípio de Franck Condon

Uma vez que, o tempo necessário para que ocorra uma transição eletrônica é da ordem de  $10^{-15}$  s, bem menor do que o tempo de vibração nuclear de  $10^{-10}$ - $10^{-12}$  s, o princípio de Franck Condon considera a transição vibrônica mais provável, aquela que não envolve mudança nas coordenadas nucleares. Essas transições eletrônicas ocorrem sem mudanças consideráveis nas posições dos núcleos, o que leva à aproximação de núcleo imóvel, e não altera a geometria molecular. Deste modo, esta transição que é denominada de máximo Frank-Condon é representada por uma transição vertical no diagrama de energia potencial. [30] As transições verticais estão representadas no diagrama de energia na figura 2.3-a.

Note que a energia entre os orbitais HOMO e LUMO diminui, devido ao processo de relaxação dos elétrons nos níveis vibracionais no estado excitado, levando a uma redução na energia do fóton que será emitido, esse fenômeno é conhecido como deslocamento Stokes (figura 2.3-b). Por outro lado, o deslocamento ( $\Delta R$ ) das bandas nas coordenadas generalizadas R, indica o quanto os estados eletrônicos estão acoplados com os estados vibracionais. Esta variação em  $\Delta R$  está relacionada com o fator Huang – Rhys, que é uma grandeza que mostra o grau de acoplamento elétron – fônon [18,7].

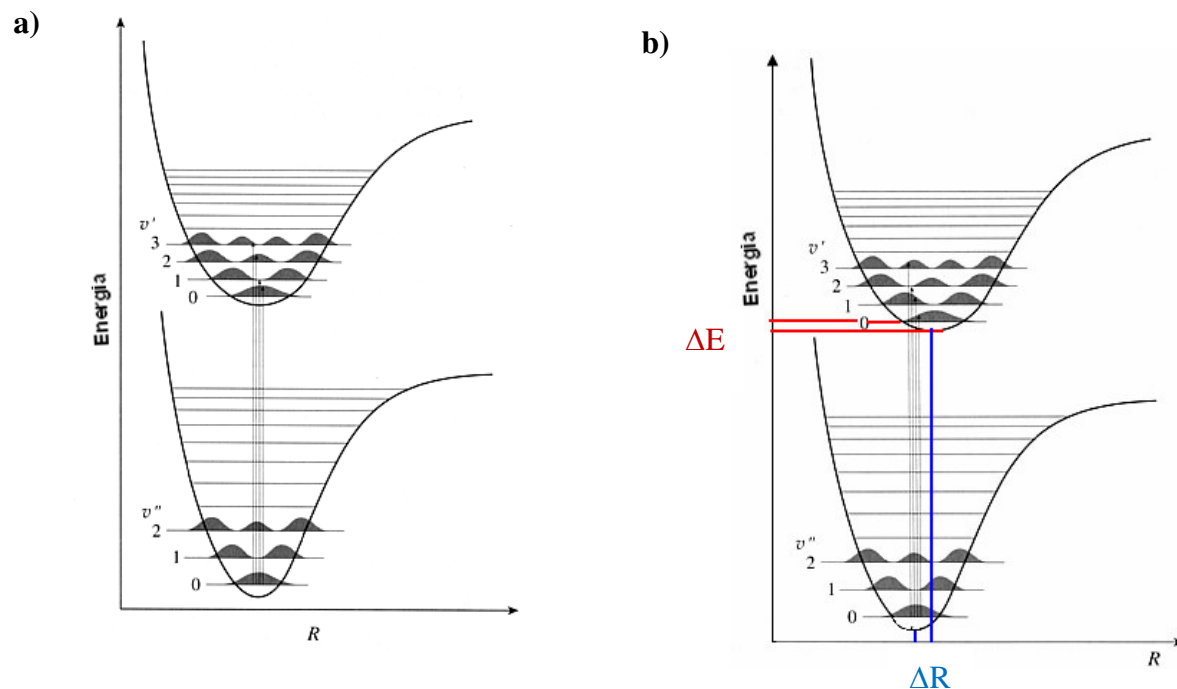


**Figura 2.3:** a) Promoção de um elétron da banda de valência para banda de condução. b) Processo de relaxação energética na banda de condução e processo de emissão. As áreas sombreadas correspondem às densidades de probabilidade de cada estado vibracional. As linhas verticais representam transições vibrônicas.

### 2.1.3 Estudo da Morfologia de Superfície

O grande interesse na aplicação tecnológica de filmes finos, tem despertado à atenção de pesquisadores para o estudo da morfologia de superfície, a fim de obterem uma descrição detalhada da topologia da superfície desses filmes e correlacionar à propriedades físico-químicas de interesse. O parâmetro físico mais utilizado para esta caracterização é a rugosidade que está relacionada com a altura que um ponto qualquer da superfície possui em relação a uma altura média, chamada de superfície suave [34]. Para melhor caracterizarmos as superfícies dos filmes de POMA/PPV iremos apresentar alguns parâmetros estatísticos que serão úteis na análise das imagens de AFM.

### 2.1.3.1 Estatística de Primeira Ordem

A função  $h = h(\vec{r})$  descreve matematicamente uma superfície rugosa, sendo  $h$  a altura da superfície em relação a uma referência, neste caso a altura média, e  $\vec{r}(x,y)$  o vetor posição na superfície. Para caracterizar uma superfície aleatória é necessário dispor de uma função distribuição de alturas,  $p(h)$ , que nos fornece a probabilidade da altura da superfície estar entre  $h$  e  $h + dh$  em relação a algum ponto da superfície, sendo esta não negativa, normalizada e descrita matematicamente como:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(h)dh = 1 \quad (2.1.1)$$

Diferentes superfícies possuem diferentes funções de distribuição, mas devido a sua simplicidade matemática, a função distribuição Gaussiana é mais utilizada e representa uma superfície normal. A equação para uma distribuição Gaussiana pode ser escrita como:

$$p(h) = \frac{A}{\sigma_{RMS} \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(h - \bar{h})^2}{2\sigma_{RMS}^2} \right] \quad (2.1.2)$$

onde  $A$  é a área total sob a curva Gaussiana,  $\bar{h}$  é o valor médio da altura da superfície e  $\sigma_{RMS}$  é rugosidade quadrática média. Os momentos da função  $h$  dão informações sobre a forma da distribuição de alturas. O momento de  $n$ -ésima ordem da variável  $h$  é dado por:

$$\sigma_n = \int_{-\infty}^{+\infty} (h - \bar{h})^n p(h)dh \quad (2.1.3)$$

onde  $\bar{h} = \sigma_1$  é a altura média da superfície ou momento de primeira ordem.

O momento de segunda ordem (rugosidade quadrática média) é dado por:

$$\sigma_{RMS}^2 = \sigma_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (h - \bar{h})^2 p(h) dh \quad (2.1.4)$$

### 2.1.3.2 Estatística de Segunda Ordem

Como vimos, a estatística de primeira ordem nos fornece informação sobre a altura em relação a uma posição particular  $\vec{r}_1$ , mas ela não nos fornece a correlação entre duas posições distintas  $\vec{r}_1$  e  $\vec{r}_2$ . Diferentes superfícies podem possuir o mesmo valor de  $\sigma_{RMS}$  e distribuição  $p(h)$ , mas com frequência de flutuação das alturas diferentes. Para entendermos essas propriedades vamos introduzir a função correlação entre alturas em uma superfície, definida como:

$$G(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} h_1 h_2 p_j(h_1, h_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) dh_1 dh_2 \quad (2.1.5)$$

Para superfícies isotrópicas, ou seja, superfícies que seguem aproximadamente uma distribuição gaussiana nós consideramos  $G(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  dependente somente da distância entre dois pontos  $\vec{r}_1$  e  $\vec{r}_2$ , ou seja:

$$G(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = G(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = G(\rho) \quad (2.1.6)$$

sendo  $\rho = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$  conhecida como variável de translação. Para  $G(\rho)$  com  $\rho = 0$  a função correlação é igual a variância da altura da superfície, ou seja,  $G(0) = \sigma_{RMS}^2$ .

Em situações onde as superfícies são totalmente aleatórias,  $G(\rho)$  decai para zero com o aumento de  $\rho$ . A taxa de decaimento depende da distância entre os pontos, enquanto que a forma de decaimento depende do tipo da superfície. A correlação lateral ( $\xi$ ) nos dá a distância em que dois pontos na superfície não podem ser mais considerados correlacionados. Deste modo, quando a distância entre dois pontos for menor que ( $\xi$ ) dizemos que as alturas destes pontos estão correlacionadas, enquanto que se a distância for maior que ( $\xi$ ) as alturas são independentes. A intensidade da correlação é definida como o valor onde a função decai a  $1/e$  de  $G(0)$ , ou seja:

$$G(\xi) = \frac{G(0)}{e} \quad (2.1.7)$$

Estes parâmetros serão utilizados para analisarmos as imagens de AFM dos filmes de POMA/PPV. Como dispomos de uma coleção de pontos discretos as equações descritas anteriormente não poderão ser aplicadas, sendo necessário substituir as integrais por somatórios discretos.

#### 2.1.4 Filmes Automontados

Durante décadas, a procura por filmes cada vez mais finos e homogêneos foi intensificada com o objetivo de criar técnicas que permitiam o controle de alguns parâmetros de interesse, como a espessura.

A técnica de Langmuir-Blodgett (LB) tem sido utilizada para estudar o ordenamento dos filmes construídos a partir de espécies moleculares com propriedades de interesse. Essa técnica permite obter um controle da espessura de filmes através do crescimento de multicamadas orgânicas adsorvidas em substratos hidrofílicos ou hidrofóbicos sólidos, através da subida e descida do substrato na direção normal a superfície [19]. Já a técnica de automontagem ou layer-by-layer (LBL) criada na década de noventa, através de Decher e colaboradores, se baseia na adsorção físico-química de multicamadas de moléculas

orgânicas [20]. Durante o processo de construção de filmes automontados ocorrem interações químicas e físicas, tais como força de Van der Waals (soluto/substrato), dipolo-dipolo, ligações iônicas ou covalentes e ponte de hidrogênio (soluto/substrato) [18]. Os filmes produzidos pela técnica de automontagem são fabricados a baixos custos e com grande facilidade comparada à técnica de Langmuir-Blodgett [20].

A produção de filmes automontados consiste em formar bicamadas mergulhando os substratos em soluções catiônicas por um período  $t$ . Em seguida, o substrato é lavado em água ultrapura (Milli-Q) e secado com nitrogênio gasoso. Após esta etapa o substrato é imerso na solução aniônica por um tempo  $t'$  formando assim uma bicamada, como ilustra a figura 2.4.

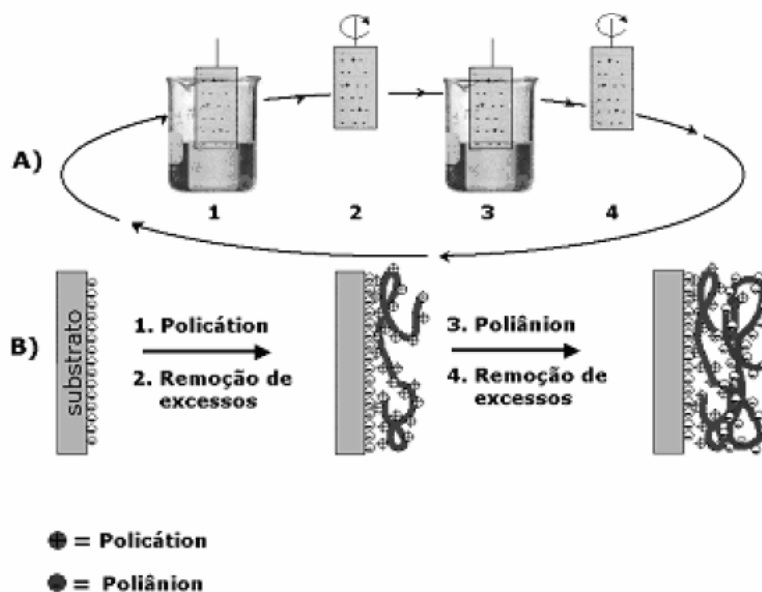


**Figura 2.4:** Ilustração esquemática da obtenção de filmes de multicamadas, através da técnica de automontagem.

Sabe-se da literatura que a espessura dos filmes automontados possui uma dependência, aproximadamente, linear com o número de bicamadas. Assim podemos obter filmes com qualquer espessura desejada.

### 2.1.5 Adsorção de Polímeros

Macromoléculas, como os polímeros, podem assumir grande número de configurações, quando adsorvidas, tanto no volume quanto na interface; isto faz com que a sua adsorção seja drasticamente diferente de moléculas pequenas. Para obtermos informações a respeito da configuração dessas moléculas é necessário a utilização de métodos estatísticos junto à aproximação teórica para a cadeia polimérica. O modelo que descreve uma macromolécula é representado por três tipos de segmentos *trem*, *volta e cauda*. Um trem é composto por uma série de segmentos consecutivos em contato com a superfície, uma volta consiste em segmentos em contato somente com o solvente, ligada a um trem de cada lado, a cauda é ligada em um trem e a outra extremidade flutua na solução [23]. No processo de adsorção ocorrem vários tipos de interações entre o adsorvato (soluto adsorvido) e o adsorvente (substrato), assim como solvente e adsorvente que não podem ser desprezadas devido a sua grande contribuição na adsorção. No caso de adsorção de polieletrólitos é necessário que o adsorvato reaja com o adsorvente, essas interações podem ser classificadas em físicas e químicas. As ligações entre os componentes pode se dá pela presença de ligações iônicas (ou coulômbicas); ligações entre hidrogênio (ou pontes de hidrogênio) que corresponde a interações atrativas intermoleculares causadas por dipolos permanentes; ligações hidrofóbicas; força de Van der Waals e ligações covalentes. Dependendo do tipo de material para que ocorra adsorção é necessário a participação de mais de um tipo de ligação.

### 2.1.6 Cinética de Adsorção da POMA

Vários estudos de cinética de adsorção vêm sendo realizados a fim de entender o processo de crescimento dos filmes automontados. Recentemente estudos utilizando POMA foram realizados separadamente por Maria de Fátima Raposo na referência 23 e Nara Cristina Souza na referência 35 com o objetivo de tentar entender a cinética de adsorção em função do tempo de imersão do substrato na solução aquosa e da concentração da solução.

Alguns procedimentos foram adotados, entre eles se destacam dois processos de adsorção. O primeiro que se dá pela nucleação de pequenos domínios com tempo de imersão característico entre 5s e 10s e o segundo processo, que é mais lento, com tempos característicos acima de 100s. No primeiro processo, onde um único substrato é imerso várias vezes na solução de POMA (41 vezes por 5 segundos) e seguidamente seco com fluxo de nitrogênio, foi observado um aumento na quantidade adsorvida com o aumento do tempo de imersão sem apresentar saturação de material. Este comportamento foi explicado da seguinte maneira: quando o substrato hidrofílicizado é mergulhado na solução de POMA, tanto as moléculas de POMA como as moléculas de água podem interagir com o substrato sofrendo o processo de adsorção. Quando o substrato é retirado e secado as moléculas de água já adsorvidas no substrato são arrancadas disponibilizando novos sítios ativos que serão novamente disputados por moléculas de POMA e água quando o substrato retornar à solução, este processo recebeu o nome de “adsorção não autolimitada”.

Desta maneira foi possível concluir que quanto mais vezes se seca o substrato mais ele adsorve polímero. A vantagem de produzir filmes automontados pela adsorção não auto-limitada é a possibilidade de produzir filmes sem a utilização alternada de polycations e poliânions, além da capacidade de adsorver POMA sobre ela mesma, o que indica a presença de interações secundárias do tipo ponte de hidrogênio, contradizendo o paradigma da automontagem por adsorção física que era baseado inicialmente em interações iônicas.

### 3 Capítulo 3: Materiais e Métodos

Para sintetizarmos os filmes de POMA/PPV utilizamos um polímero precursor do PPV, o PTHT. Foram feitas também conversões térmicas a altas (230°C) e baixas temperaturas (110°C). Todos esses procedimentos serão descritos neste capítulo.

#### 3.1 Poli (p-fenileno vinileno) (PPV)

O PPV é um polímero semicondutor e emissor de luz, que possui em sua cadeia polimérica diferentes graus de conjugação ( $n$ ). O PPV é obtido a partir do processamento e da conversão térmica de um polímero precursor não conjugado, o poli (cloroeto de xilideno tetrahidrotiofeno) (PTHT). Sua fórmula estrutural é apresentada na figura 3.1.

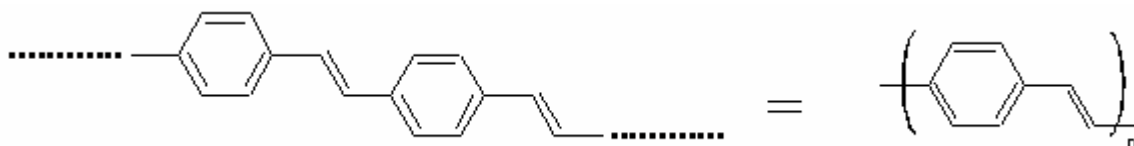


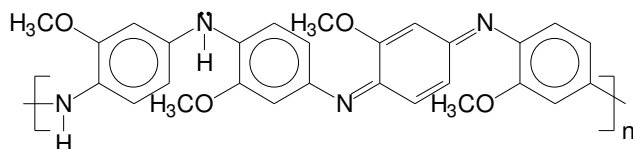
Figura 3.1: Fórmula estrutural do poli (p-fenileno vinileno)

##### 3.1.1 Poli (o- metoxianilina)

A poli (o-metoxianilina) (POMA) é um polímero que em um dos seus estados de semi-oxidação, base de esmeraldina, pode ser protonado quando colocado num meio ácido. Sua condutividade pode aumentar em até 11 ordens de grandeza (até  $1 \text{ S.cm}^{-1}$ ), tornando-a um condutor elétrico [13,14]. A figura 3.2 representa a POMA na forma de base de esmeraldina desprotonada e a POMA na forma protonada (sal de esmeraldina). A forma sal

de esmeraldina é solúvel em água, podendo ser usada como solução catiônica. A carga elétrica deste polímero é dependente do pH da solução, o que faz com que ele seja um polieletrólito fraco.

a)



b)

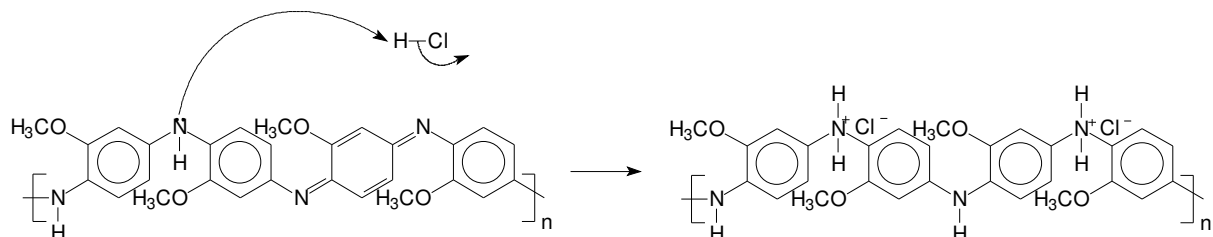


**Figura 3.2:** a) Fórmula estrutural da poli (o-metoxianilina) como base de esmeraldina (desprotonada) e b) mecanismo de reação para obtenção da poli (o-metoxianilina) como sal de esmeraldina (protonada).

### 3.1.2 Síntese do PTHT

A solução de PTHT foi preparada no laboratório de química do Instituto de Física da UFU. Em uma elenmeyer dissolvemos 1,0210g do monômero do polímero precursor PTHT, o p-xileno-bis(tetrahidrotiofeno) da marca Aldrich, em metanol, a 0°C e sob N<sub>2</sub> seco com agitação magnética. Terminada a dissolução, adicionamos 6,9 mL de NaOH gota a gota com pipeta Pasteur. Após o tempo esperado, vertemos de uma só vez (com pipeta graduada) 8,7 mL de HCl. Transferimos para uma única tira de diálise, amarramos bem e deixamos imerso sob água destilada durante uma semana, tendo o cuidado de trocar a água

todos os dias, a fim de eliminarmos resíduos químicos. A figura 3-3 apresenta a rota de síntese química do PTHT.

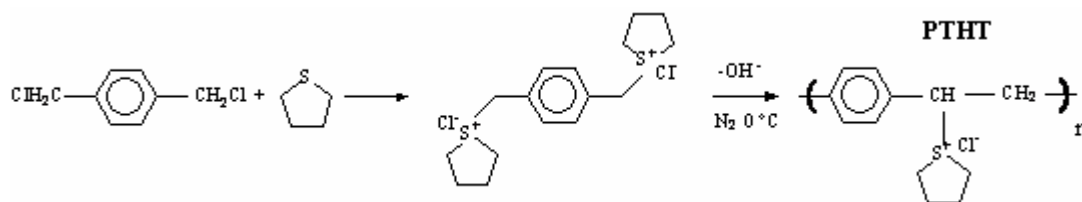


Figura 3.3: Rota de síntese química do PTHT a partir do precursor

### 3.1.3 Conversão térmica do PPV

Para a formação de filmes finos poliméricos é de fundamental importância que o polímero de interesse seja solúvel em solventes orgânicos. Um dos grandes problemas de se obter filmes finos de poli (p-fenileno vinileno) (PPV) de forma direta é o fato de o PPV possuir baixa solubilidade em solventes orgânicos [18]. Uma forma alternativa e já conhecida para se obter tais filmes é o uso do polímero precursor não conjugado, o PTHT.

A solução de PTHT foi obtida a partir do monômero precursor como descrito anteriormente e, a formação de filmes finos de PPV foi feita a partir da deposição da solução do polímero precursor sobre substratos já tratados. Sabemos da literatura que o PPV é obtido através de conversões térmicas a altas (230 °C) e baixas (110°C) temperaturas, que serão descritas a seguir [7].

### 3.1.3.1 Conversão térmica a altas temperaturas

No processo convencional, a conversão térmica é feita a altas temperaturas. Nesse processo o grupo lateral sulfonado do PTHT é eliminado quando submetido à temperatura aproximadamente de 230 °C, durante 6 horas sob vácuo, como mostra o esquema da figura 3-4

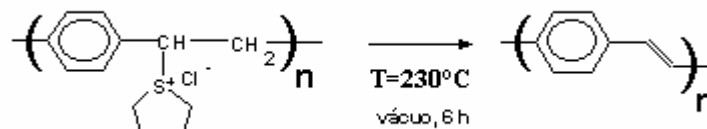


Figura 3.4: Processo de conversão do PPV a altas temperaturas.

A grande desvantagem dessa conversão a alta temperatura é o grande número de defeitos gerados na cadeia polimérica como o grupo carbonila (C=O) e também o fato do polímero começar a se degradar a partir de 150°C.

### 3.1.3.2 Conversão térmica a baixas temperaturas

No processo a baixas temperaturas, o íon  $\text{Cl}^-$  do polímero precursor (PTHT) é substituído pelo sal de sódio do ácido dodecilbenzenosulfonado (DBS). Os filmes de PPV são obtidos a temperaturas de, aproximadamente, 110°C, durante 30 min, sob pressão ambiente, como mostra o esquema da figura 3.5.

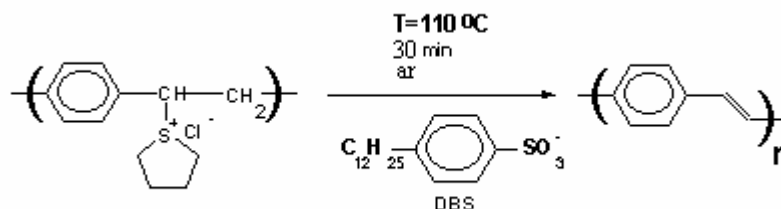


Figura 3.5: Processo de conversão do PPV a baixas temperaturas.

### 3.1.4 Solução Aquosa de POMA

A solução aquosa de POMA foi obtida seguindo as instruções descritas por Maria Raposo em sua tese de doutorado [23]. Em resumo a solução é obtida dissolvendo-se aproximadamente 0,0615g de poli(o-metoxianilina) em acetonitrila, e em seguida; adicionando água ultrapura (Milli-Q) (na proporção de 1mL:49mL). Em seguida, a solução é mantida em um ultrassom durante 1 hora, afim de se obter uma solução homogênea.

Após descansar duas horas a solução é filtrada utilizando-se um filtro com uma porosidade de 25 a 50  $\mu\text{m}$ . A POMA não é totalmente solúvel em acetonitrila e água, ficando boa parte no filtro, o que leva ao não conhecimento da concentração de cada solução. Neste caso para se obter a concentração da solução de POMA é necessário traçar uma curva de calibração [24,25].

### 3.1.5 Lavagem dos substratos

No atual trabalho foi utilizado vidro BK7 como substratos para deposição dos filmes. Antes de preparar os filmes, os substratos foram submetidos a lavagens com água e detergente por um longo período a fim de remover, grosseiramente, a sujeira sobre o substrato. As lâminas de BK7 foram colocadas em um béquer e em seguida foi adicionada uma solução de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) numa proporção de 3:7, respectivamente. O béquer foi levado ao ultra-som durante uma hora, à temperatura ambiente. Após decorrer uma hora os substratos foram retirados e lavados com água ultrapura. Em seguida foi adicionada uma nova solução contendo água (Milli Q), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) na proporção volumétrica de 5:1:1. O béquer foi colocado no ultra-som por aproximadamente 30 minutos. Depois de decorrido esse tempo, os substratos foram enxaguados novamente com água ultrapura; obtendo como resultado final lâminas de vidro com superfícies hidrofílicas [22].

### 3.1.6 Filmes de POMA/PPV

Foram sintetizados filmes de POMA/PPV depositados em substratos BK7 pela técnica de automontagem, utilizando solução de PTHT, DBS e solução aquosa de POMA. Os filmes foram obtidos a partir da imersão por 2 min do substrato em solução de POMA com concentração de  $0,6 \text{ g.L}^{-1}$  e posterior secagem com  $\text{N}_2$ . Este procedimento foi repetido inúmeras vezes até se obter o número de camadas de POMA desejado. Posteriormente os substratos contendo os filmes de POMA foram imersos na solução de PTHT com concentração de  $0,3 \text{ mg.mL}^{-1}$  e em seguida, imersos na solução de DBS com concentração de  $0,1 \text{ M}$  e  $\text{pH} = 5$ . O tempo de imersão dos substratos contendo a POMA nas soluções de PTHT e DBS foram 30 s em cada uma. Após adsorvermos o PTHT mais o DBS sobre os filmes de POMA já adsorvidos no substrato, foram feitas conversões térmicas submetendo os filmes a temperaturas de  $230^\circ\text{C}$  e  $110^\circ\text{C}$  (figura 3.5) para obtenção do PPV. A tabela 3-1 apresenta a relação das camadas de POMA e PPV e as respectivas temperaturas de conversão. Para maior compreensão, as amostras são descritas através do seguinte rótulo:

$$\text{Amostra} = A_{\text{xxxyyzz}}$$

Sendo: xxx: temperatura de conversão térmica:  $110^\circ\text{C}$  ou  $230^\circ\text{C}$ ;

yy: número de camadas de POMA: 00, 05, 10 e 20;

zz: número de camadas de PPV: 05, 25 e 50;

| <b>Amostra</b>       | <b>Camadas de POMA</b> | <b>Camadas de PPV/ DBS</b> | <b>Temperatura de Conversão</b> |
|----------------------|------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| A <sub>1100205</sub> | 02                     | 05                         | 110                             |
| A <sub>2300205</sub> | 02                     | 05                         | 230                             |
| A <sub>1100225</sub> | 02                     | 25                         | 110                             |
| A <sub>2300225</sub> | 02                     | 25                         | 230                             |
| A <sub>1100250</sub> | 02                     | 50                         | 110                             |
| A <sub>2300250</sub> | 02                     | 50                         | 230                             |
| A <sub>1100505</sub> | 05                     | 05                         | 110                             |
| A <sub>2300505</sub> | 05                     | 05                         | 230                             |
| A <sub>1100525</sub> | 05                     | 25                         | 110                             |
| A <sub>2300525</sub> | 05                     | 25                         | 230                             |
| A <sub>1100550</sub> | 05                     | 50                         | 110                             |
| A <sub>2300550</sub> | 05                     | 50                         | 230                             |
| A <sub>1101005</sub> | 10                     | 05                         | 110                             |
| A <sub>2301005</sub> | 10                     | 05                         | 230                             |
| A <sub>1101025</sub> | 10                     | 25                         | 110                             |
| A <sub>2301025</sub> | 10                     | 25                         | 230                             |
| A <sub>1101050</sub> | 10                     | 50                         | 110                             |
| A <sub>2301050</sub> | 10                     | 50                         | 230                             |
| A <sub>1102005</sub> | 20                     | 05                         | 110                             |
| A <sub>2302005</sub> | 20                     | 05                         | 230                             |
| A <sub>1102025</sub> | 20                     | 25                         | 110                             |
| A <sub>2302025</sub> | 20                     | 25                         | 230                             |
| A <sub>1102050</sub> | 20                     | 50                         | 110                             |
| A <sub>2302050</sub> | 20                     | 50                         | 230                             |
| A <sub>1100025</sub> | ----                   | 25                         | 110                             |
| A <sub>2300025</sub> | ----                   | 25                         | 230                             |
| A <sub>0002000</sub> | 20                     | ----                       | ----                            |

**Tabela 3-1: Relação das amostras com a temperatura de conversão.**

## 3.2 Técnicas Espectroscópicas

Para a caracterização óptica, estrutural e morfológica dos filmes de POMA/PPV foram realizadas várias medidas utilizando técnicas espectroscópicas distintas, tais como: Absorção óptica, fotoluminescência, excitação seletiva, espectroscopia Raman e microscopia de força atômica (AFM), que serão apresentadas neste capítulo.

### 3.2.1 Espectroscopia de Absorção

O processo de absorção óptica é iniciado quando um feixe de luz com intensidade  $I_0$  incide sobre uma amostra (meio absorvedor) ocasionando uma variação  $dI$  na intensidade do feixe incidente. Esta taxa de variação, segundo a Lei de Beer, é proporcional a intensidade incidente  $I$  e à espessura  $dx$  da amostra.

$$dI = -\alpha I dx \quad (2.4.8)$$

onde  $\alpha = \alpha(\nu)$  é o coeficiente de absorção dependente da frequência da luz incidente e é característico do meio absorvedor. Integrando a equação acima sobre, toda a espessura, temos:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^l -\alpha dx \quad (2.4.9)$$

Sendo  $I_0$  a intensidade em  $x = 0$  e  $l$  o caminho óptico da amostra, resultando na equação:

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (2.4.10)$$

onde  $\alpha = \sigma N$ , sendo  $N$  a quantidade de absorvedores na amostra e  $\sigma$  a seção de choque de absorção ( $\text{cm}^2$ ) de cada absorvedor. Em muitos casos, a absorbância de uma amostra apresenta uma relação linear com a concentração, obedecendo a lei de Beer-Lambert:

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \varepsilon \ell c \quad (2.4.11)$$

onde  $\varepsilon(\lambda)$  é o coeficiente de extinção molar do meio absorvedor [ $L \cdot mol^{-1} cm^{-1}$ ],  $c$  é a concentração molar do meio absorvedor ( $mol \cdot L^{-1}$ ) e a razão  $\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}$  é chamada de absorbância.

As medidas de absorção óptica foram realizadas em um espectrofotômetro Hitachi U-2001 do Grupo de Polímeros do Instituto de Física de São Carlos - USP, varrendo a região do ultravioleta (UV) até o infravermelho próximo (NIR), representado esquematicamente na figura 3.6.

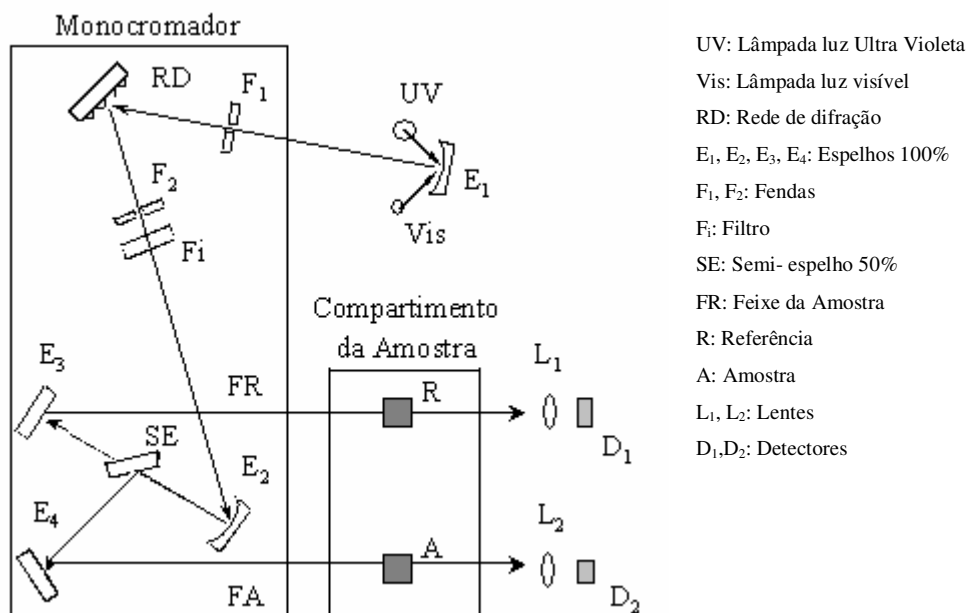


**Figura 3.6: Montagem esquemática para realização das medidas de absorção.**

### 3.2.2 Absorção Polarizada

A absorção polarizada nos fornece informações a respeito do ordenamento molecular no plano dos filmes. Utilizamos um espectrofotômetro UV-2501 PC da Shimadzu, onde a polarização do feixe de excitação foi variada nas direções paralela e perpendicular à direção de deposição dos filmes de POMA/PPV, como ilustrado na figura 3.7.

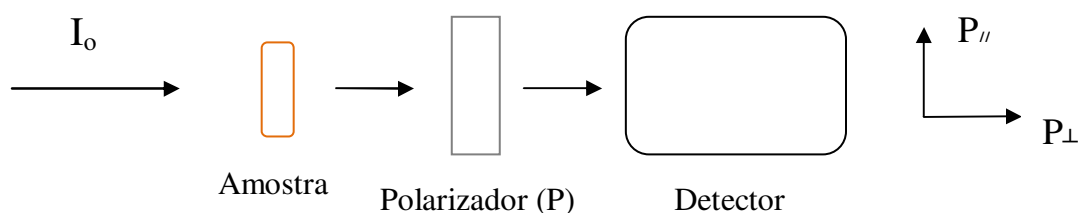


**Figura 3.7:** Ilustração das medidas de absorção polarizada sendo, respectivamente,  $P_{\parallel}$  e  $P_{\perp}$  a direção do polarizador paralela e perpendicular à direção de deposição do filme.

### 3.2.3 Fotoluminescência

A fotoluminescência é a emissão de radiação eletromagnética após o material ter sido submetido a uma excitação luminosa. Quando os elétrons se encontram no estado excitado eles geralmente ocupam um nível de energia elevado fora das condições de equilíbrio, como o sistema tende ao equilíbrio, os elétrons tendem a ocupar níveis de energia mais baixos emitindo fótons. A frequência do fóton emitido pela amostra é intimamente relacionada com o material que a compõem, uma vez que a emissão envolve transições entre estados eletrônicos que são característicos de cada material.

As medidas de fotoluminescência (processo radiativo) fornecem informações, tais como, mudanças nas propriedades eletrônicas ocasionadas por defeitos e impurezas criados durante a adsorção dos polímeros sobre o substrato. Essas medidas são obtidas utilizando

um laser, que é responsável pela excitação da amostra. A radiação emitida devido ao decaimento dos elétrons do estado excitado para o estado fundamental é detectada através de um detector responsável por transferir os sinais para o computador, estes sinais por sua vez, são transformados em imagens através de um software específico. Desta maneira obtemos os espectros de emissão característico da amostra, a figura 3.8 mostra o esquema da montagem para a medida experimental.

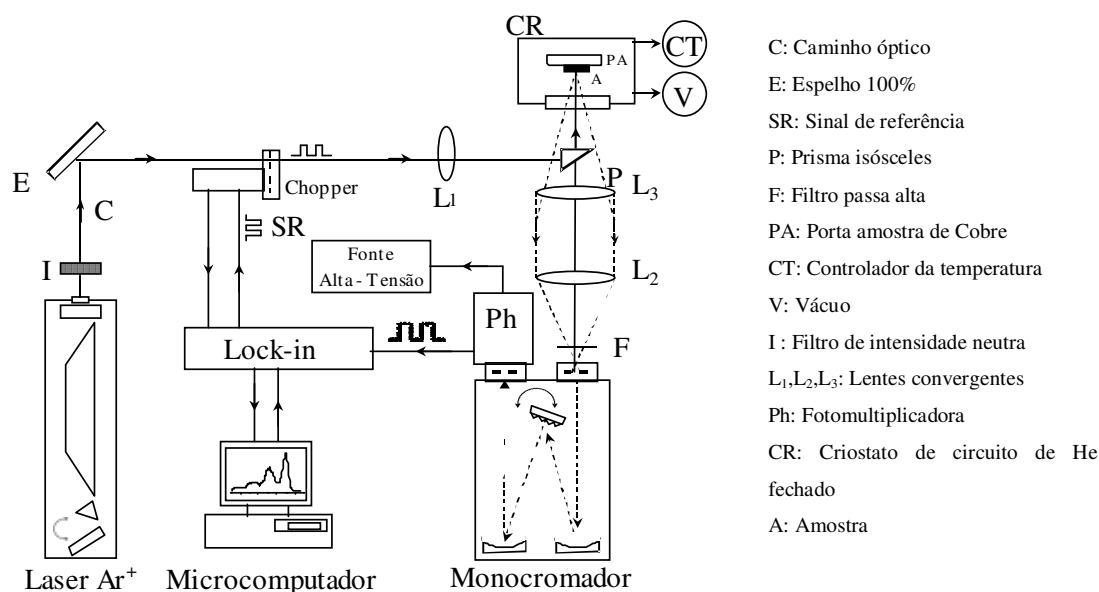


**Figura 3.8: Montagem esquemática do sistema para obtenção de medidas de fotoluminescência em função de temperatura.**

As medidas de fotoluminescência em função da temperatura foram realizadas no laboratório do grupo de fotônica do IFSC/USP cujos espectros foram obtidos através de um laser  $\text{Ar}^+$  emitindo em 476 nm (5 mW) como fonte de excitação, um monocromador DIGIKROM DK480 e uma fotomultiplicadora Hamamatsu R-446 em modo *lock-in* para aquisição. As amostras foram acondicionadas em um criostato de circuito de Hélio fechado, em vácuo de  $10^{-4}$  Torr e variamos sua temperatura entre 16 e 300 K.

### 3.2.4 Fotoluminescência Polarizada e Excitação Seletiva

As medidas de excitação nos permitem analisar os mecanismos de transição (transição direta e as réplicas de fônons) em função do comprimento de onda de excitação enquanto a fotoluminescência polarizada nos fornecerá informações a respeito da orientação das moléculas poliméricas no plano do filme [18]. Para efetuarmos as medidas de excitação seletiva e fotoluminescência polarizada, utilizamos um espectrofotômetro F-450 da Hitachi do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, utilizando uma lâmpada de xenônio como fonte de excitação. A figura 3.9 apresenta a montagem esquemática para realização das medidas.

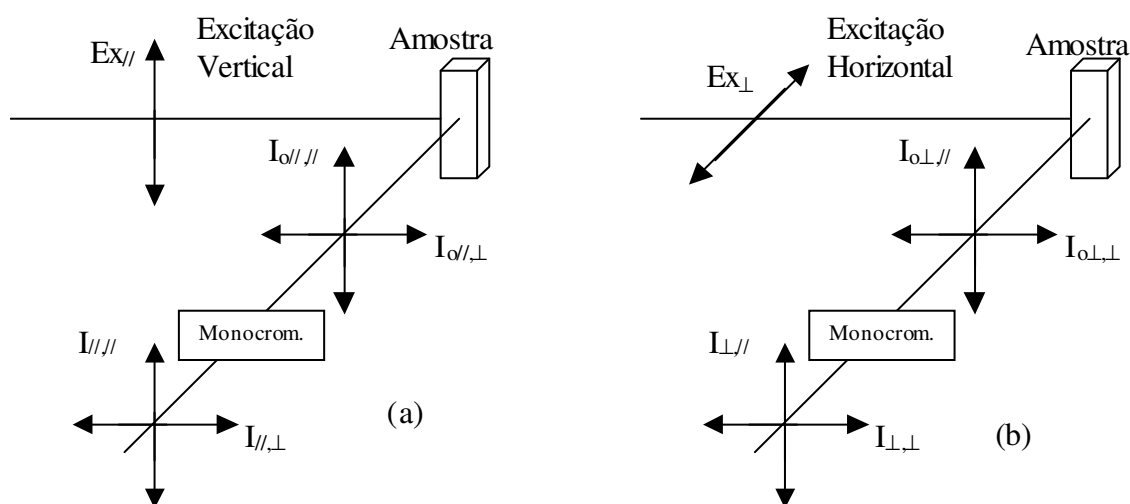


**Figura 3.9:** Montagem em formato L para excitação paralela (a) e perpendicular (b) [18].

### 3.2.5 Microscopia de Força Atômica

A Microscopia de Força Atômica (AFM) é utilizada para visualizar átomos sobre superfícies e revelar como eles se organizam. O seu funcionamento é muito simples, ele é composto por uma ponta (ou sonda) que varre a superfície da amostra. Esta ponta interage com a amostra. Assim, mede-se a força de interação entre os átomos da ponta e os da superfície. Com ajuda de recursos computacionais, o resultado desta interação é transformado em imagens. Durante a varredura atuam diversas forças, mas, fundamentalmente, resumem-se em dois tipos: as de atração (Van der Waals) e as de repulsão (obedecem ao princípio de exclusão de Pauli). As forças de Van der Waals atuam a distâncias que variam de 100 nanômetros a algumas unidades dessa escala. Já as forças repulsivas agem, quando a ponta entra em contato com a superfície e têm sua origem no princípio de exclusão de Pauli – em termos práticos esse princípio impede que dois corpos ocupem o mesmo lugar no espaço [33].

A figura 3.10 apresenta um esquema simplificado do aparato experimental da técnica de AFM. A amostra é apoiada sobre uma cerâmica piezoelétrica, a superfície da amostra é percorrida por uma ponteira suportada por um braço de apoio (*cantilever*).

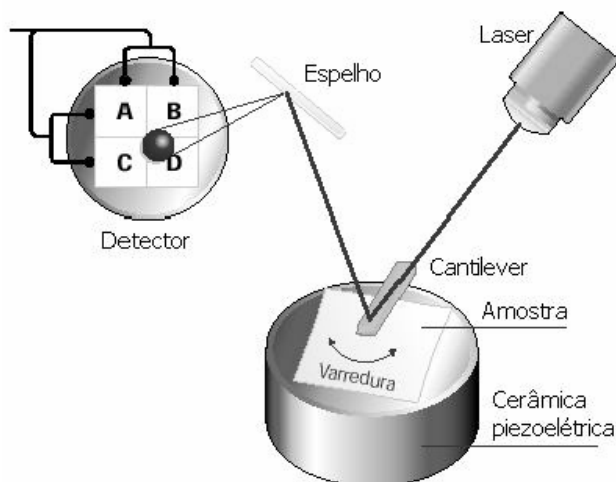


**Figura 3.10:** Esquema de um microscópio de força atômica.

A luz de um laser incide sobre a superfície do *cantilever* e, sofre reflexão, esta luz refletida vai para um espelho e finalmente alcança um fotodetector. O fotodetector mede as deflexões do braço causadas pelas rugosidades da amostra quando ela é varrida pela ponteira. Os resultados dessas medidas são transferidos para um computador que, utilizando um *software* transforma a informação em uma imagem da superfície da amostra. As imagens de superfície para o cálculo da morfologia de superfície dos filmes de POMA/PPV foram obtidas utilizando um microscópio da NANOSCOPE® III da *Digital Instruments*. Utilizamos um *cantilever* de Si comercial com constante de mola no intervalo de 20 à 100 N/m e intervalo de oscilação livre de 250 a 300 KHz. As imagens foram obtidas no modo *tapping* (modo que minimiza as forças entre a ponta e a amostra) e a área varrida foi de 10µm x 10 µm na taxa de 0.7Hz.

### 3.2.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi descoberta na década de vinte pelo físico indiano Chandrasekhar Raman. Essa técnica é utilizada para obter informações sobre a estrutura e as vibrações moleculares de materiais.

Quando um feixe de luz incide sobre um material (gás, líquido ou sólido) os fótons ao atingir as moléculas que constitui esse material podem ser espalhados de duas formas: Espalhamento Rayleigh - espalhamento elástico e Espalhamento Raman - espalhamento inelástico.

Quando a energia do fóton espalhado é a mesma do fóton incidente, dizemos que ocorreu um espalhamento Rayleigh. No caso do espalhamento Raman os fótons sofrem espalhamento inelástico, transferindo parte de sua energia para as moléculas e, como consequência, a energia do fóton espalhado é menor do que a energia incidente.

No espalhamento Raman o fóton emergente pode ter energia maior ou menor que a energia do fóton incidente. De modo geral, podendo ocorrer dois processos denominados de Stokes e Anti-Stokes. O processo Stokes ocorre quando a energia do fóton diminui gerando

vibrações na molécula, enquanto no deslocamento Anti-Stokes a energia do fóton aumenta retirando energia vibracional da molécula.

Para que ocorra Espalhamento Raman Anti-Stokes é necessário que a maioria das moléculas estejam excitadas termicamente. Entretanto, a temperatura ambiente as moléculas em sua maioria se encontram no estado fundamental. Portanto, a probabilidade de ocorrer o processo do tipo Stokes é maior que do tipo Anti-Stokes [40]. A espectroscopia Raman irá nos fornecer informações a respeito da estrutura molecular, níveis de energia e ligações químicas dos nossos filmes automontados de POMA/PPV [46].

## 4 Capítulo 4: Resultados e Discussões

Neste capítulo apresentamos os resultados da caracterização óptica dos filmes LBL de POMA/PPV utilizando as técnicas citadas no capítulo anterior. Através dos experimentos realizados foi possível obter informações diretas e indiretas dos efeitos da interface polímero/polímero na estrutura eletrônica do PPV.

### 4.1 Absorção Óptica

Antes de analisarmos o espectro dos filmes LBL, devemos entender como é a estrutura eletrônica de um polímero conjugado e então, descrever os espectros de absorção dos filmes. Já sabemos que a cadeia polimérica é formada por ligações simples e duplas alternadas entre carbonos adjacentes dando ao PPV e a POMA propriedades semicondutoras. Suas cadeias são formadas por segmentos conjugados (estados não localizados) com diferentes graus de conjugação ( $n$ ) e segmentos não conjugados (estados localizados). A energia de *gap* dos segmentos conjugados possui uma dependência linear com o inverso do grau de conjugação ( $n^{-1}$ ), ou seja, quanto maior o tamanho do segmento menor a energia de *gap* [15].

Esta distribuição aleatória de segmentos se dá pela quebra de conjugação provocada por defeitos conformacionais como: torções, degradação estrutural e mudança nas ligações de trans para cis. Uma consequência desta distribuição é o aparecimento da banda de absorção devido às inúmeras transições eletrônicas entre as bandas de valência e condução como apresentada no capítulo 2 na figura 2.3. Os segmentos conjugados na macromolécula possuem energia de *gap* menor do que a energia de *gap* dos segmentos não conjugados ou defeitos estruturais, da ordem de 2 eV. Em analogia com poços quânticos unidimensionais, esta diferença de energia é suficiente para confinar os portadores de carga em uma região espacial finita como mostra a representação esquemática do modelo físico de um polímero conjugado na figura 4.1.

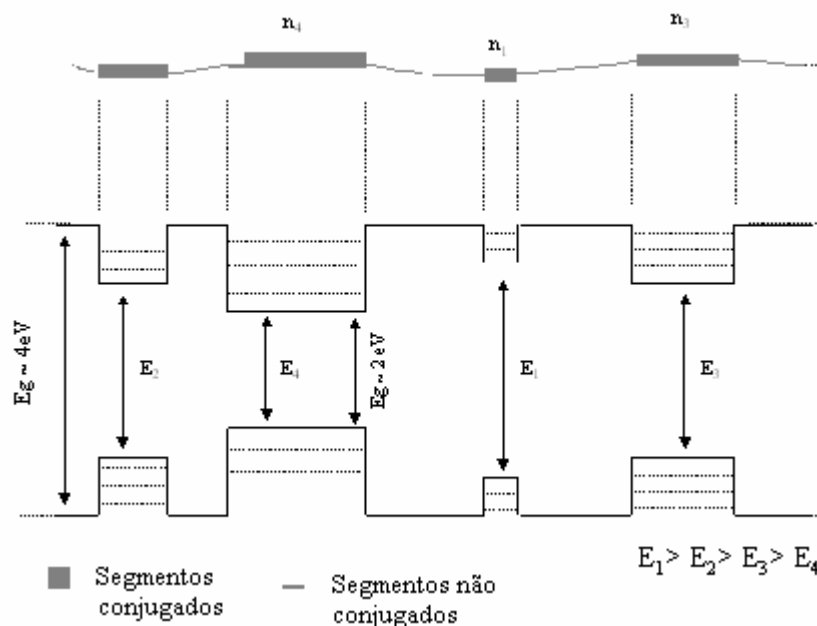


**Figura 4.1:** Representação esquemática do modelo físico de um polímero conjugado envolvendo segmentos conjugados de diferentes tamanhos separados por segmentos não conjugados

A figura 4.2 apresenta o espectro de absorção na região do UV-Vis característico de um filme automontado de PTHT/DBS de 20 bicamadas convertido a 230°C. Observamos três bandas de absorção centradas em, aproximadamente, 200 nm, 244 nm e 442 nm. A absorção que ocorre entre 190 nm e 320 nm corresponde às transições eletrônicas dos estados localizados dos anéis aromáticos que compõem os monômeros do PPV. A banda centrada em 442 nm apresenta uma largura maior em relação às outras bandas, devido às transições eletrônicas dos estados não localizados ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) acoplados a modos vibracionais e à distribuição aleatória de segmentos conjugados de diferentes tamanhos ao longo da cadeia polimérica [7].

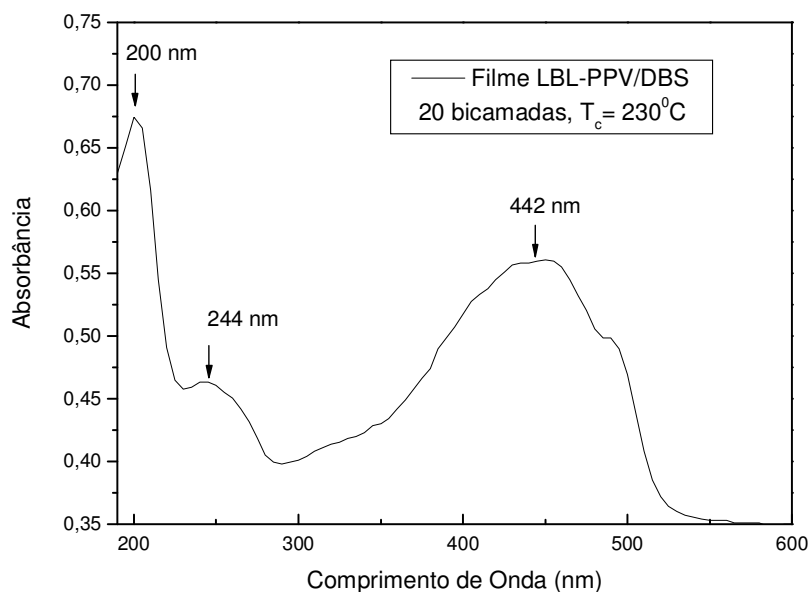


**Figura 4.2:** Espectro de absorção do filme LBL-PPV /DBS convertido a 230 °C [7].

A figura 4.3 apresenta o espectro de absorção na região do UV-Vis e infravermelho próximo (NIR) de um filme LBL de POMA com 20 bicamadas. Observamos uma banda larga de 380 a 500 nm, que corresponde às transições dos estados não localizados, ou transições  $\pi$ - $\pi^*$  acopladas a modos vibracionais e também à distribuição aleatória dos segmentos. O pico centrado em aproximadamente 800 nm corresponde à absorção da banda polarônica, que é devida ao processo de dopagem extrínseca via uma reação de oxirredução, geralmente com vapor de HCl, indicando que a POMA se encontra na forma de sal de esmeraldina ou protonada (figura 3.2-b). No caso em que a POMA esteja na forma de base de esmeraldina ou desdopada (figura 3.2-a) esta banda se desloca para comprimentos de onda menores e é centrada, aproximadamente em 620 nm [52].

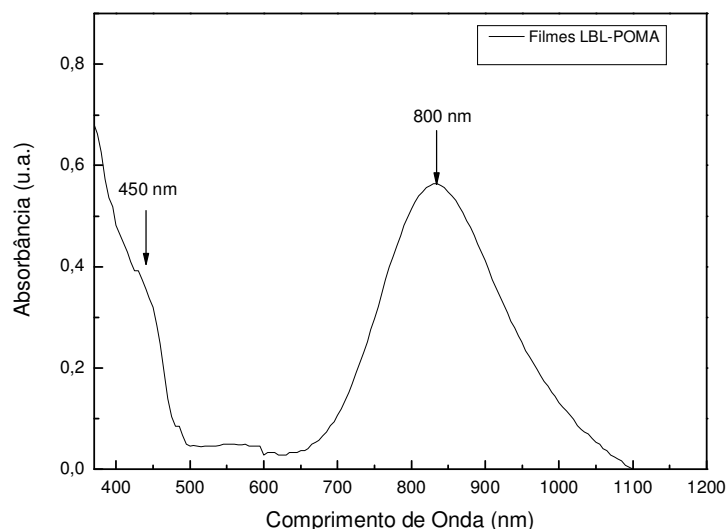


**Figura 4.3: Espectro de absorção do filme de LBL-POMA com pH=5.**

No caso da POMA o processo de dopagem ocorre quando a mesma é submetida a um meio ácido, no nosso trabalho utilizamos uma solução de HCl, provocando um aumento da condutividade da ordem de  $10^{10}$ . A explicação desse processo é baseada no modelo para a condutividade do poliacetileno, proposto por Su e colaboradores em 1979.[48] Neste modelo há formação de defeitos nas cadeias, os quais levam à formação de níveis de energia localizados dentro do *gap*, a esses defeitos foi dado o nome de sólitons, que nada mais é do que cargas localizadas na cadeia polimérica.

No caso da polianilina e seus derivados a condutividade é dependente do pH, pois a formação da estrutura quinônica envolve perda de prótons, portanto, a condução não pode ser explicada apenas pela formação de sólitons [49]. Como as estruturas quinônicas possuem menor energia de ionização do que as estruturas aromáticas (figura 4.4) a localização de cargas na cadeia polimérica desses materiais só será favorável se for associada a fortes distorções do retículo. As cargas formadas nesses materiais são chamadas de pólarons e bipólarons [50,51].

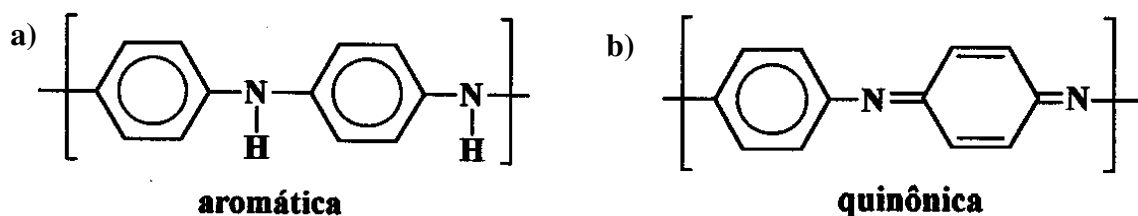


Figura 4.4: Estruturas (a) aromática e (b) quinônica que fazem parte da composição da POMA.

Quando um elétron é removido da cadeia, a localização da carga é favorecida se o ganho de energia for maior que a energia de distorção da cadeia polimérica. Neste caso, temos a formação de um cátion radical, chamado de pólaron. Se um segundo elétron é removido da cadeia, existem duas possibilidades: a primeira que esta situação ocorra em outro ponto da cadeia formando um pólaron e a segunda possibilidade é que o segundo elétron seja removido do pólaron já existente, formando um bipólaron. Para que ocorra a formação de bipólarons, o ganho de energia deve ser maior que a repulsão coulômbiana entre as cargas de mesmo sinal. Os pólarons são mais facilmente ionizados do que a cadeia polimérica. Sendo assim, em altos graus de dopagem, há a formação preferencial de bipólarons e para baixos graus de dopagem há a formação de pólarons. A presença de pólarons e bipólarons na cadeia polimérica cria estados eletrônicos acessíveis dentro do *gap* permitindo a ocorrência de inúmeras transições eletrônicas, como mostra a figura 4.5, isto justifica a presença da banda polarônica centrada em 800 nm apresentada na figura 4.3.

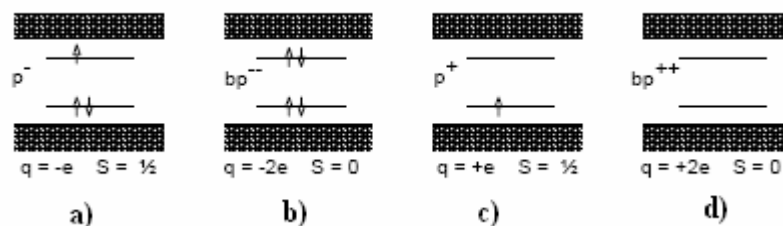


Figura 4.5: Diagramas de bandas representando os níveis eletrônicos intermediários no gap criados pelos: a) pólaron negativo, b) bipólaron negativo, c) pólaron positivo e d) bipólaron positivo [55].

As figuras a seguir apresentam os espectros de absorção dos filmes automontados de POMA/PPV com espessuras diferentes e temperaturas de conversão térmica de 110°C e 230°C. Os espectros foram deslocados para se ter uma melhor visualização de sua forma de linha.

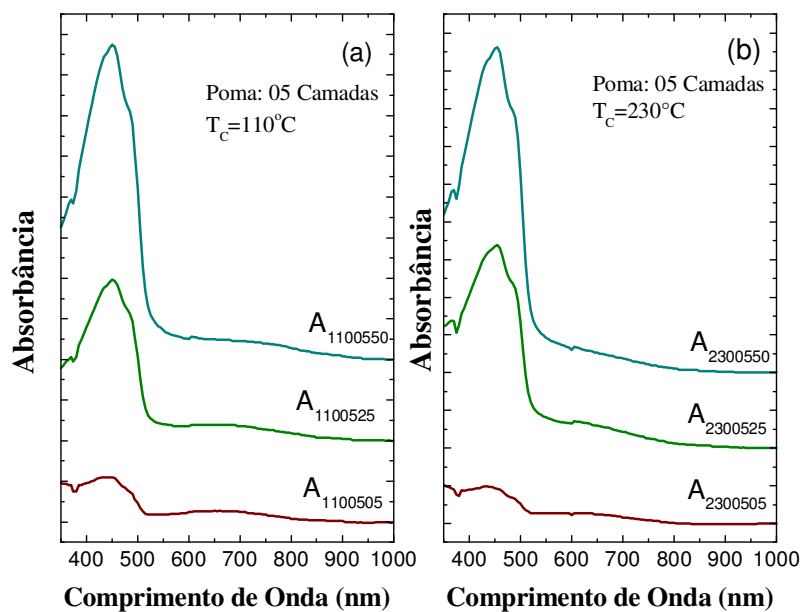


**Figura 4.6:** Espectros de absorção dos filmes de POMA/PPV com 05 camadas de POMA e 05, 25 e 50 camadas de PPV com temperaturas de conversões: a) 110°C e b) 230°C.

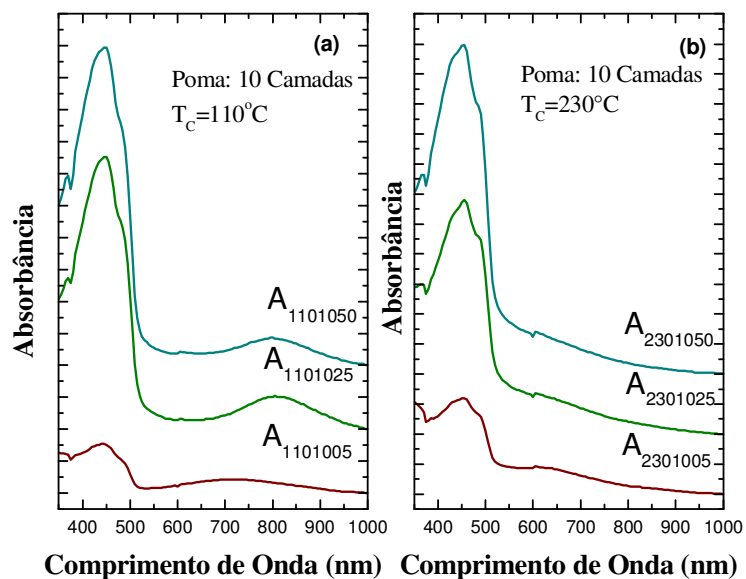


Figura 4.7: Espectros de absorção dos filmes de POMA/PPV com 10 camadas de POMA e 05, 25 e 50 camadas de PPV com temperaturas de conversões: a) 110°C e b) 230°C.

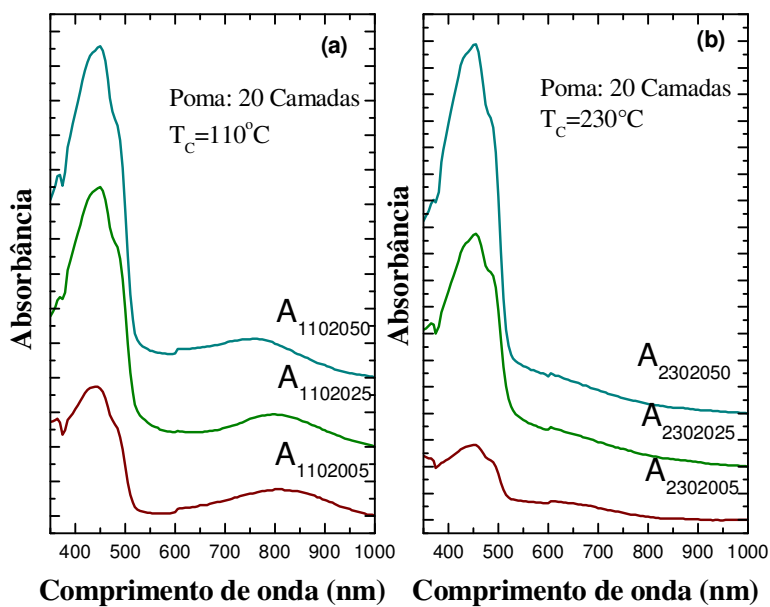


Figura 4.8: Espectros de absorção dos filmes de POMA/PPV com 20 camadas de POMA e 05, 25 e 50 camadas de PPV com temperaturas de conversões: a) 110°C e b) 230°C.

Analizando os espectros dos filmes convertidos a baixa temperatura (110°C) observamos duas bandas de absorção, a banda formada entre 350 nm e 500 nm, aproximadamente, que é característica das transições dos estados delocalizados dos segmentos conjugados de PPV e POMA e a banda suave centrada em, aproximadamente, 800 nm que corresponde a absorção da banda polarônica da POMA [39]. Observamos também, o aumento da intensidade de absorção relativa ao PPV e a POMA (estados não localizados) conforme o número de camadas de PPV aumenta. À medida que o número de camadas de POMA aumenta a banda polarônica fica mais definida, mostrando a maior incorporação da POMA no substrato. Analizando os espectros dos filmes de POMA/PPV convertidos a alta temperatura (230 °C), observamos que a intensidade dos picos relativa à absorção do PPV praticamente não se alteram em relação aos filmes convertidos a 110°C. A posição do pico correspondente à máxima absorção oscila em torno de 445 nm ( $\pm 5$  nm). A medida em que o número de camadas de POMA aumenta a banda polarônica se desloca para comprimentos de onda menores (deslocamento para o azul). Este deslocamento pode ser explicado pela presença de vários processos, tais como: 1) quebra de conjugação das moléculas de POMA promovendo uma transferência dos pólarons para segmentos com menor grau de conjugação, 2) processo de relaxação das moléculas adsorvidas na superfície dos filmes, 3) processo de degradação (formação de defeitos) e/ ou 4) processos de desdopagem.

A adsorção de POMA sobre POMA já adsorvida no substrato se dá pela presença de interações do tipo ligação de hidrogênio com possibilidade de crescimento não autolimitado (sem saturação) que, por sua vez, depende do tempo de imersão do substrato na solução e da polidispersividade da solução polimérica [35]. As camadas de POMA adsorvidas possuem uma densidade superficial de cargas positivas que se dá da seguinte maneira: como as camadas poliméricas são muito longas, quando um dos seus segmentos é adsorvido, a probabilidade de um segmento vizinho adsorver aumenta, fazendo com que as extremidades das cadeias fiquem livres na forma de caudas [35].

Baseado nas figuras 4.6, 4.7 e 4.8 para entendermos melhor o crescimento dos filmes automontados de POMA/PPV, plotamos os gráficos do máximo da banda de absorção em 440 nm versus o número de camadas de PPV (figura 4.9), afim de calcularmos a taxa de absorção à medida em que o número de camadas de PPV aumenta.

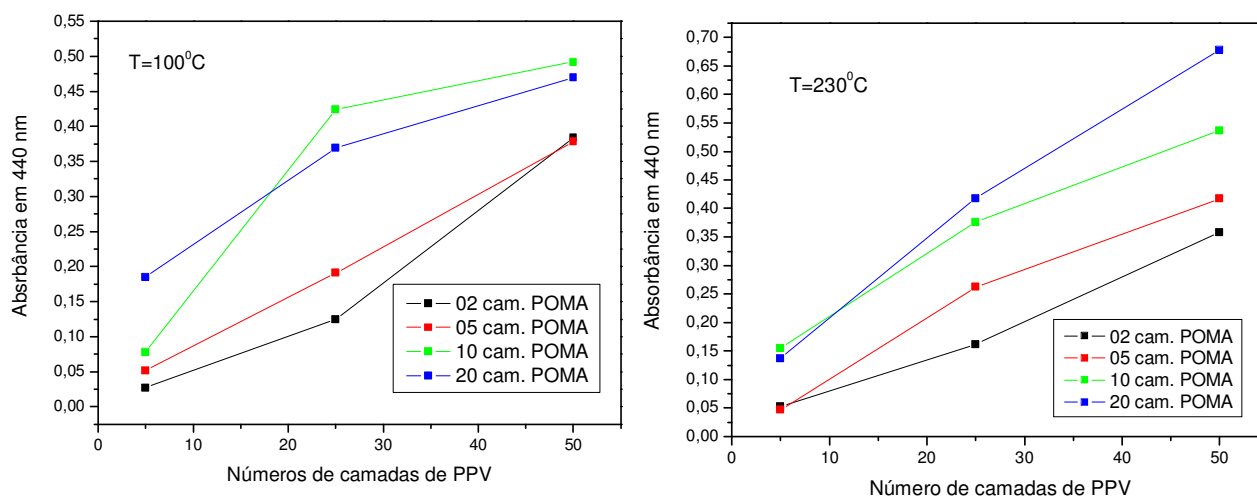


**Figura 4.9:** Gráfico do máximo da absorbância em 440 nm em função do número de camadas de PPV para os filmes convertidos à temperatura (a) 110 °C e (b) 230 °C.

Considerando que na região espectral de 350 a 500 nm temos a absorção da POMA ( $A_{POMA}$ ) e a absorção do PPV ( $A_{PPV}$ ), a absorção óptica é dada por:

$$A = A_{POMA} + A_{PPV} \quad (4.1-1)$$

e considerando ainda que, para um número de camadas de POMA constante a espessura é a mesma, tem-se que  $A_{POMA}$  é constante e que  $A_{PPV}$  depende do número de camadas  $N$  de PPV depositadas, assim a taxa de crescimento da camada de PPV será dada pela equação (4.1-2).

$$\frac{dA_{PPV}}{dN} \approx \frac{dA}{dN} \quad (4.1-2)$$

Os valores das taxas foram calculados através do coeficiente angular das retas dos gráficos da figura 4.9 e são apresentados na tabela 4-1. Podemos observar que os valores da taxa de absorção praticamente não mudam, as camadas de PPV são adsorvidas na mesma taxa independente do número de camadas de POMA (seja em duas ou vinte camadas de POMA)

e independente da temperatura de conversão, isto mostra que a espessura das camadas de PTHT/DBS depositadas sobre POMA é aproximadamente constante e independente da temperatura de conversão.

| Nº de camadas de POMA | Taxa de Absorção<br>$T_c=110^\circ\text{C}$ | Taxa de Absorção<br>$T_c=230^\circ\text{C}$ |
|-----------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 02                    | $8 \times 10^{-3}$                          | $6 \times 10^{-3}$                          |
| 05                    | $7 \times 10^{-3}$                          | $8 \times 10^{-3}$                          |
| 10                    | $6 \times 10^{-3}$                          | $8 \times 10^{-3}$                          |
| 20                    | $8 \times 10^{-3}$                          | $11 \times 10^{-3}$                         |

**Tabela 4-1: Valores da taxa de absorção das camadas de PPV/DBS em função do número de camadas de POMA.**

Como os filmes são compostos por um sistema estatístico onde os segmentos conjugados de POMA e PPV com diferentes graus de conjugação estão distribuídos aleatoriamente ao longo da cadeia polimérica, existem inúmeras transições eletrônicas acopladas aos modos vibracionais atribuídas à presença de diferentes energias de *gap*. Partindo deste ponto de vista, a distribuição que melhor se ajusta aos dados experimentais é uma distribuição gaussiana que é resultante da somatória das possíveis transições que ocorrem dentro do material. O ajuste dos gráficos de POMA/PPV foi obtido através do programa ORIGIN 7.0 onde a equação da gaussiana é dada pela equação (4.1-3).

$$y = y_0 + \left( \frac{A}{\omega \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \right) e^{-2 \left[ \left( \frac{x-x_c}{\omega} \right)^2 \right]} \quad (4.1-3)$$

sendo  $\omega$  a largura a meia altura,  $A$  é a área da gaussiana,  $x_c$  a posição do máximo e  $y_0$  é a linha de base.

A tabela 4-2 apresenta os dados correspondentes ao máximo da banda polarônica dos espectros de absorção dos filmes automontados de POMA/PPV obtidos através do ajuste gaussiano, considerando o modelo descrito no parágrafo anterior. Este ajuste foi necessário uma vez que as bandas polarônicas não estão bem definidas nos espectros, principalmente para os filmes convertidos a 230 °C.

Outros trabalhos, como o de A. Marletta e colaboradores na referência 54, apresentaram o valor da absorção da POMA adsorvida sobre POMA para filmes LBL em função do tempo de imersão do substrato na solução para o comprimento de onda correspondente ao máximo da banda polarônica ( $\lambda \sim 800$  nm). A principal característica a se notar é a, praticamente, independência deste tempo entre 5 e 1 min. A partir dos dados apresentados neste trabalho, reproduzimos os valores aproximados da intensidade de absorção em função do número de camadas de POMA (2, 5, 10 e 20) que se encontra na tabela 4-3.

| Amostra              | $x_C$ | $\omega$ | $A$   | Intensidade $\left( \frac{A}{\omega \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \right)$ |
|----------------------|-------|----------|-------|--------------------------------------------------------------------|
| A <sub>1100205</sub> | 564,6 | 272,4    | 2,80  | 0,008                                                              |
| A <sub>1100225</sub> | 680,8 | 143,7    | 2,12  | 0,011                                                              |
| A <sub>1100250</sub> | 700,0 | 157,6    | 4,8   | 0,02                                                               |
| A <sub>2300205</sub> | 562,4 | 282,5    | 5,62  | 0,015                                                              |
| A <sub>2300225</sub> | 659,5 | 118,4    | 3,39  | 0,022                                                              |
| A <sub>2300250</sub> | 657,9 | 105,0    | 3,64  | 0,027                                                              |
| A <sub>1100505</sub> | 676,1 | 152,6    | 2,68  | 0,014                                                              |
| A <sub>1100525</sub> | 688,7 | 158,4    | 4,04  | 0,020                                                              |
| A <sub>1100550</sub> | 699,6 | 168,2    | 5,53  | 0,026                                                              |
| A <sub>2300505</sub> | 609,9 | 173,8    | 3,0   | 0,013                                                              |
| A <sub>2300525</sub> | 658,5 | 117,4    | 4,59  | 0,03                                                               |
| A <sub>2300550</sub> | 655,9 | 100,8    | 3,73  | 0,03                                                               |
| A <sub>1101005</sub> | 731,7 | 198,6    | 5,46  | 0,021                                                              |
| A <sub>1101025</sub> | 803,1 | 172,2    | 10,69 | 0,049                                                              |
| A <sub>1101050</sub> | 787,8 | 184,9    | 9,48  | 0,040                                                              |
| A <sub>2301005</sub> | 642,2 | 225,7    | 10,51 | 0,037                                                              |
| A <sub>2301025</sub> | 670,6 | 164,2    | 11,07 | 0,053                                                              |
| A <sub>2301050</sub> | 662,6 | 138,9    | 10,0  | 0,057                                                              |
| A <sub>1102005</sub> | 794,4 | 210,1    | 9,6   | 0,036                                                              |
| A <sub>1102025</sub> | 787,8 | 196,0    | 11,12 | 0,045                                                              |
| A <sub>1102050</sub> | 742,7 | 192,4    | 14,16 | 0,055                                                              |
| A <sub>2302005</sub> | 658,8 | 128,4    | 4,91  | 0,03                                                               |
| A <sub>2302025</sub> | 668,0 | 161,2    | 11,87 | 0,06                                                               |
| A <sub>2302050</sub> | 658,0 | 129,2    | 10,25 | 0,06                                                               |

**Tabela 4-2: Valores de  $\omega$ ,  $A$  e  $x_C$  para a banda polarônica dos filmes de POMA/PPV.**

| Nº de camadas de POMA | Intensidade ( $\lambda \sim 800$ nm) |
|-----------------------|--------------------------------------|
| 02                    | 0,01                                 |
| 05                    | 0,02                                 |
| 10                    | 0,05                                 |
| 20                    | 0,14                                 |

**Tabela 4-3: Valores da intensidade de absorção para filmes LBL de POMA com 02, 05, 10 e 20 camadas. [54]**

Comparando os valores das duas tabelas 4-2 e 4-3 podemos observar que a intensidade da banda polarônica é da mesma ordem de grandeza, ou seja, o processo de conversão térmica sofrido pelos filmes LBL de POMA/PPV não altera significativamente a intensidade de absorção ou a quantidade de espécies absorvedoras relacionadas à banda polarônica. Na tabela 4-2 observa-se também que os filmes LBL de POMA/PPV com 25 e 50 camadas de PPV convertidos a 110°C e 230°C, apresentam um deslocamento desta banda para comprimentos de onda maiores (deslocamento para o vermelho), em relação aos filmes com 05 camadas. O que pode ser justificado pela maior difusão de HCl ( $T > 150$  °C) e de DBS ( $\sim 100$  °C) durante o processo de conversão térmica do PPV, resultando na co-dopagem da POMA e, conseqüente, aumento de sua condutividade elétrica, por exemplo. Quando comparamos os filmes convertidos a 110°C e 230°C observamos um deslocamento para o azul da posição de máximo da banda ( $x_c$ ) para os filmes convertidos a 230°C, o mesmo deslocamento foi observado por L.C.Poças e colaboradores na referência 53 quanto a investigação das propriedades óptica e elétricas de PLEDs utilizando PANi, que por sua vez é um polímero condutor com as mesmas características da POMA. Segundo os autores o deslocamento da banda de absorção para o azul a altas temperaturas está relacionado a vários possíveis processos, tais como: processo de desdopagem e/ou degradação da POMA a altas temperaturas e formação de ligação entre cadeias [53]. Estes processos podem contribuir para quebra do comprimento de conjugação efetivo da PANi e também da POMA. Com esta quebra de conjugação os estados polarônicos se localizam em segmentos de menor grau o que explica o deslocamento da banda para comprimentos de onda menores.

Além disso, podemos observar na tabela 4-2 que os filmes com 25 e 50 camadas de PPV convertidos a 110°C e 230°C possuem praticamente o mesmo valor de intensidade da banda polarônica, o que não é observado para os filmes com 05 camadas de PPV. Este comportamento pode ser explicado pela rugosidade da camada de POMA, que segundo M. F. Raposo e colaboradores [23] utilizando filmes automontados de POMA/PVS, o aumento da quantidade de POMA adsorvida por unidade de área quando se aumenta o número de bicamadas é causado por um aumento do número de sítios onde pode ocorrer a adsorção da próxima camada. À medida que as moléculas são adsorvidas em cada bicamada a rugosidade aumenta. Conseqüentemente, o número de sítios onde pode ocorrer a próxima camada também aumenta até que a rugosidade se torne constante. A quantidade adsorvida também se mantém constante e os filmes automontados passam a crescer linearmente com o número de bicamadas, sendo assim podemos dizer, então, que acima de cinco camadas de PPV as camadas de POMA se encontram completamente recobertas diminuindo os efeitos de interface [23].

Existem na literatura muitos trabalhos realizados que descrevem o crescimento de filmes automontados de PTHT/DBS, tais como os das referências 8, 22 e 23. O estudo do processo de adsorção da camada de PTHT e DBS foi realizado por A. Marletta em sua tese de doutorado [7], onde foi apresentado a dependência da intensidade da absorção em função do número de bicamadas  $\frac{dA}{dN}$  para diferentes tempos de imersão. Foi observado que nas regiões de 200 e 325 nm, que corresponde às transições eletrônicas relacionadas, basicamente, com os anéis aromáticos presentes no PTHT e no DBS e as transições que envolvem os estados não localizados referente aos pequenos segmentos conjugados de PPV, a absorbância aumenta linearmente com o número de bicamadas. Ainda, os resultados da taxa  $\frac{dA}{dN}$  praticamente não mudam para tempos de imersão na solução de PTHT iguais a 1 min e 3 min, enquanto que para tempos maiores ( $t > 10$  min) há um decréscimo na taxa justificado pela provável dessorção de material da superfície do filme para a solução.

E. Piovesan em sua dissertação de mestrado [18] também estudou o crescimento de filmes automontados de PTHT/DBS relacionando a intensidade da absorbância em 450 nm e a espessura em função do número de camadas, obtendo um comportamento linear quando

o número de camadas aumentava para ambas temperaturas de conversão térmica ( 230 °C e 110 °C ) como mostra a figura 4-10.

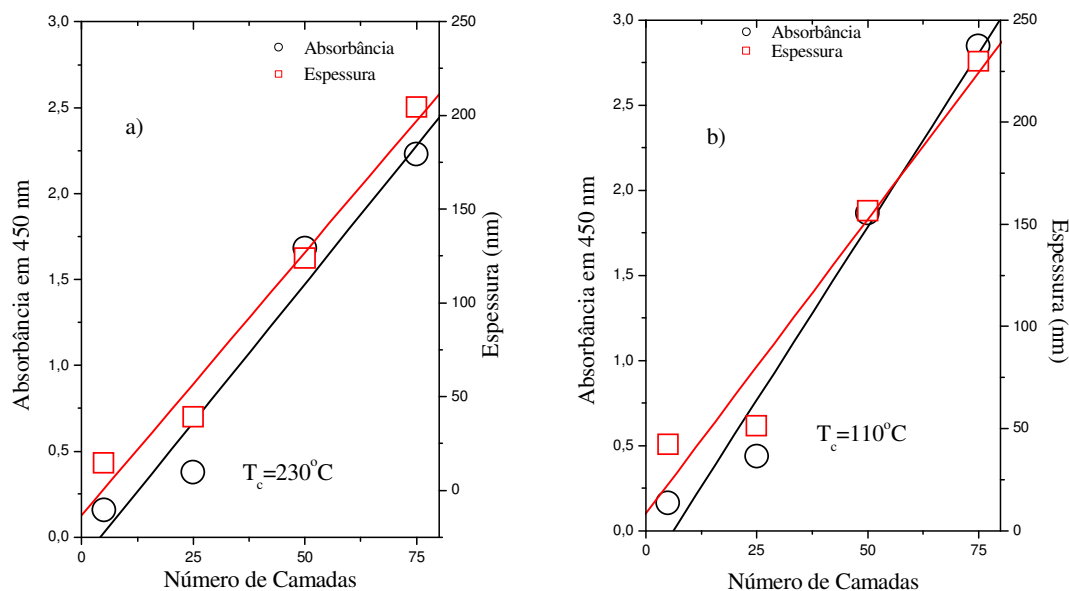


**Figura 4.10:** Gráfico do máximo da absorbância em 450 nm espessura em função do número de camadas dos filmes convertidos à temperatura (a) 110 °C e (b) 230 °C.

O mesmo foi observado no crescimento das camadas de PPV (PTHT/DBS) sobre um número de camadas de POMA constante, nós observamos que as camadas de PPV são adsorvidas na mesma taxa independente do número de camadas de POMA. Isto mostra que a espessura das camadas de PTHT/DBS depositadas sobre POMA é aproximadamente constante e que possui uma dependência linear com número de camadas depositadas. Além disso, a partir destes resultados concluímos parcialmente que a região de interface POMA/PPV é estendida a 5 camadas de PPV. Esta espessura é da ordem da rugosidade do filme de POMA, ou seja, aproximadamente 10 a 15 nm.

## **4.2 Fotoluminescência em Função da Temperatura**

Após o processo de relaxação de energia vários processos radiativos e não radiativos competem entre si. O mecanismo de transferência de energia, ou mecanismo de Forster, é um desses processos onde a energia é transferida do segmento de menor grau de conjugação (região de maior energia de *gap*) para segmentos de maior grau de conjugação (região de menor energia de *gap*). Após esta transferência de energia os processos de emissão podem ocorrer dando origem a bandas espectrais mais estreitas e mais definidas [17-19]. As medidas de fotoluminescência em função da temperatura nos fornecem informações relacionadas à emissão dos filmes de POMA/PPV submetidos a uma variação de temperatura de 16 K a 300 K. As amostras foram excitadas com comprimento de onda igual a 476 nm e os espectros de emissão em função do comprimento de onda serão apresentados a seguir.

Medidas de emissão foram realizadas para todos os filmes automontados de POMA/PPV. Apresentaremos apenas os filmes com 02 e 20 camadas de POMA e 05 e 25 camadas de PPV convertidos a 110°C e 230°C, uma vez que os outros filmes apresentam comportamento similar e, para maior visualização, os espectros foram deslocados verticalmente. Podemos observar através da figura 4-11 que os filmes de POMA/PPV emitem na região entre 510 e 650 nm, onde o primeiro pico (~510 nm) representa a emissão de zero fônon, ou seja, representa apenas as transições eletrônicas, o segundo pico (~550 nm) representa a emissão da primeira réplica de fônon e o terceiro pico (~620 nm) representa a segunda réplica de fônon. Os espectros de PL da figura 4-11 apresentam a mesma forma de linha e também a posição dos máximos e a intensidade de emissão não variam significativamente com o aumento da temperatura, além disso, não observamos nenhuma dependência dos filmes com a temperatura de conversão térmica e com o número de camadas de POMA e PPV.

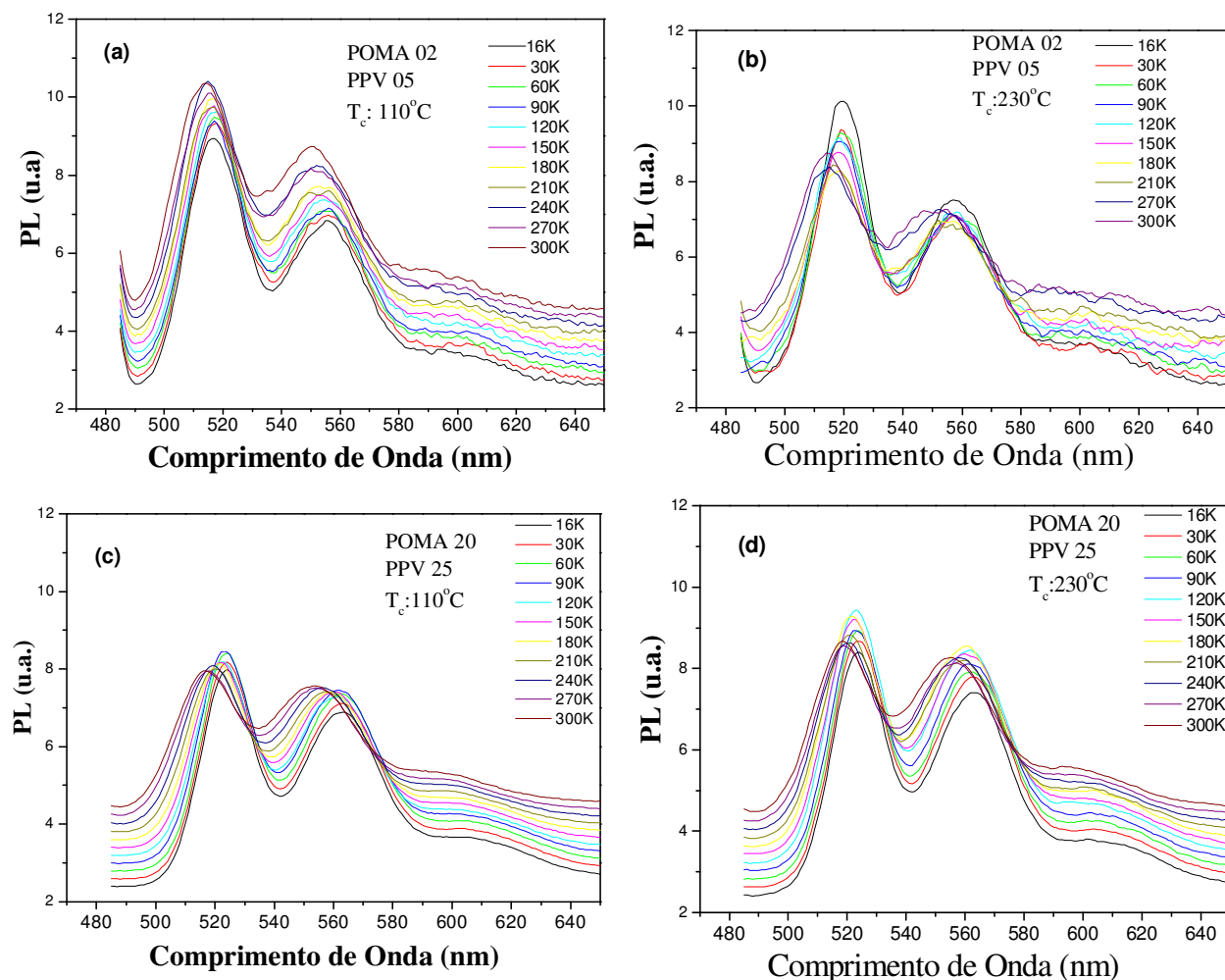


**Figura 4.11:** Espectros de fotoluminescência dos filmes de POMA/PPV em função da temperatura e do comprimento de onda para as seguintes amostras: (a) A<sub>1100205</sub>, (b) A<sub>2300205</sub>, (c) A<sub>1102025</sub> e (d) A<sub>2302025</sub>.

Na tabela 4-4 estão presentes os parâmetros: intensidade (I), comprimento de onda correspondente ao ponto máximo da banda ( $\lambda_{\text{max}}$ ) e a largura a meia altura (w) das bandas presentes no espectro de emissão dos filmes de POMA/PPV a temperaturas de 16K e 300K, afim de quantificar as informações apresentadas nestes espectros. Estes parâmetros foram obtidos num ajuste utilizando a função multi-gaussiana dada por:

$$y = y_0 + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{A_i}{\omega_i \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \right) e^{-2 \left[ \left( \frac{x - x_{ic}}{\omega_i} \right)^2 \right]} \quad (4.2-1)$$

sendo  $\omega_i$  a largura a meia altura,  $A_i$  a área,  $x_{ic}$  a posição do máximo e  $y_0$  a linha de base.

| Temperatura<br>(K) | Amostra              | $\lambda_1^{\max}$<br>(nm) | $I_1$<br>(u.a.) | $w_1$<br>(nm) | $\lambda_2^{\max}$<br>(nm) | $I_2$<br>(u.a.) | $w_2$<br>(nm) | $\lambda_3^{\max}$<br>(nm) | $I_3$<br>(u.a.) | $w_3$<br>(nm) |
|--------------------|----------------------|----------------------------|-----------------|---------------|----------------------------|-----------------|---------------|----------------------------|-----------------|---------------|
| 16                 | A <sub>1100205</sub> | 516,81                     | 8,76            | 19,36         | 555,67                     | 6,63            | 26,37         | 593,92                     | 3,33            | 45,71         |
| 300                | A <sub>1100205</sub> | 514,23                     | 8,15            | 20,19         | 549,89                     | 6,53            | 27,15         | 578,67                     | 3,51            | 46,78         |
| 16                 | A <sub>1102025</sub> | 523,82                     | 7,74            | 17,82         | 562,69                     | 6,71            | 25,80         | 607,33                     | 3,45            | 57,61         |
| 300                | A <sub>1102025</sub> | 516,20                     | 5,77            | 19,73         | 553,71                     | 5,39            | 26,01         | 591,34                     | 3,16            | 66,79         |
| 16                 | A <sub>2300205</sub> | 518,66                     | 9,92            | 18,67         | 557,64                     | 7,32            | 25,16         | 587,53                     | 3,61            | 42,70         |
| 300                | A <sub>2300205</sub> | 514,23                     | 6,55            | 19,16         | 554,44                     | 5,08            | 26,69         | 576,71                     | 3,18            | 87,02         |
| 16                 | A <sub>2302025</sub> | 523,82                     | 8,15            | 18,27         | 563,30                     | 7,22            | 25,71         | 600,93                     | 3,60            | 51,85         |
| 300                | A <sub>2302025</sub> | 518,04                     | 6,42            | 19,96         | 554,44                     | 6,08            | 26,34         | 593,31                     | 3,37            | 57,40         |

**Tabela 4-4: Intensidade de emissão ( $I$ ), posição do máximo da banda de emissão ( $\lambda_{\max}$ ) e a largura a meia altura ( $w$ ) dos espectros de emissão da Figura 4.11.**

Através dos dados da tabela 4-4 podemos observar que os espectros de PL do PPV dos filmes com 02 e 20 camadas de POMA possuem o mesmo comportamento quando submetidos a temperaturas diferentes (16 K e 300 K), independente do número de camadas de PPV e do tratamento térmico, estando de acordo com o que foi descrito qualitativamente. À medida que a temperatura na qual os filmes estão submetidos aumenta, a intensidade de emissão dos filmes diminui, observamos também um pequeno alargamento da banda e um deslocamento discreto do espectro para o azul (deslocamento médio igual a 5,1 nm) que pode ser relacionados à pequena desordem térmica dos filmes provocada pela variação da temperatura. Analisando os parâmetros para diferentes temperaturas de conversão térmica, observamos que os mesmos possuem comportamentos semelhantes, mostrando-nos que a emissão dos filmes de POMA/PPV não sofre mudanças significativas em relação a esta temperatura, o que implica que os defeitos estruturais, ou quebra de

conjugação na cadeia polimérica não aumentaram com o aumento da temperatura de conversão e que a quantidade de DBS presente na cadeia polimérica é a mesma independente da conversão térmica.

A figura 4-12 apresenta o gráfico da PL integrada em função da temperatura apenas dos filmes de POMA/PPV  $A_{1102025}$ ,  $A_{2302025}$ ,  $A_{1100205}$ ,  $A_{2300205}$  e LBL/ PTHT+DBS ( $A_{2300025}$ ).

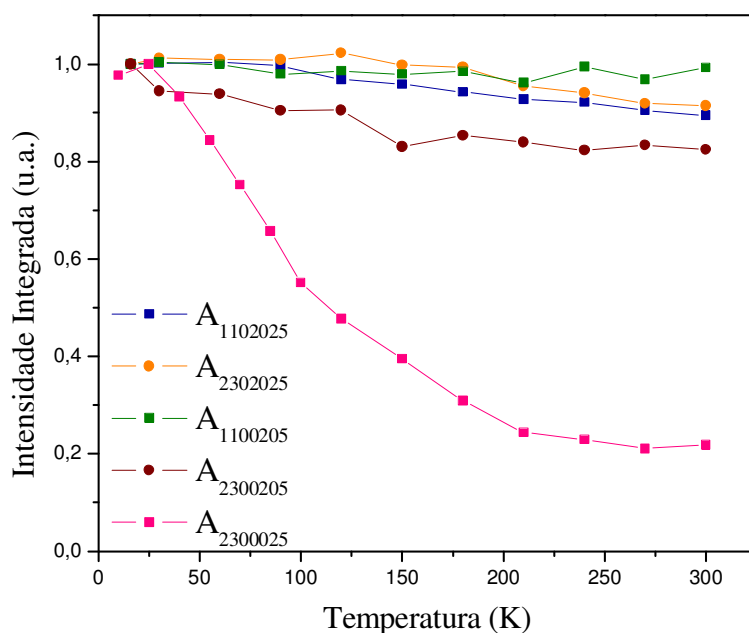


**Figura 4.12: Gráfico da PL integrada em função da temperatura.**

Nesta figura os filmes de POMA/PPV possuem uma dependência na intensidade de emissão com a temperatura muito pequena. O que observamos é que a emissão em 300 K do filme automontado de POMA/PPV decresce menos que 10% do valor inicial, enquanto que para o filme convencional esta queda é bastante significativa, chegando a 80% do valor inicial. Este comportamento pode ser explicado pelo fato dos filmes LBL/ PTHT+DBS sem POMA apresentarem maior quantidade de defeitos estruturais, tais como o grupo carbonila, que cria canais supressores de luz durante a conversão térmica e, conseqüentemente, à medida que a temperatura em que os filmes estão submetidos aumenta, a eficiência de emissão dos filmes diminui. Diferentemente, os resultados para os filmes LBL de

POMA/PPV indicam que a adsorção de PPV sobre POMA cria uma estrutura rígida, com poucos defeitos estruturais e maior rendimento quântico. Para obtermos informações sobre o grau de acoplamento elétron-fônon dos filmes de POMA/PPV calculamos o fator Huang-Rhys ( $S$ ) dado pela equação (4.2.1) [18].

$$S \approx \frac{A_2 \omega_1}{A_1 \omega_2} \quad (4.2.1)$$

onde  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $\omega_1$  e  $\omega_2$  correspondem a área e a largura dos picos de zero fônon e da primeira réplica de fônon, respectivamente. Estes dados são extraídos da tabela 4-4. Tais valores não foram submetidos à correção de auto-absorção, que considera a reabsorção óptica de luz ao longo do caminho óptico do filme e uma conseqüente diminuição da intensidade do espectro de emissão. Esta reabsorção não foi considerada uma vez que a PL foi medida incidindo luz no lado Ar/PPV (figura 4.13) e observada no mesmo lado. Além disso, como mostrou Rodrigo e colaboradores na referência 45 a emissão do PPV não é alterada significativamente por dois motivos: 1) os filmes são finos e 2) a absorção na região de emissão do PPV é pequena, pois a POMA cria uma janela óptica nesta região [45,7]. Isto ocorre mesmo se a PL for medida no lado do substrato.

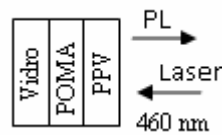


**Figura 4.13:** Arquitetura do filme simulando a medida de PL, cuja luz é captada no lado do substrato.

A tabela 4-5 apresenta o valor do fator Huang-Rhys para alguns filmes de POMA/PPV a 16 K e 300 K.

a)

| Amostra              | S    |
|----------------------|------|
| A <sub>1100205</sub> | 0,63 |
| A <sub>2300205</sub> | 0,62 |
| A <sub>1100505</sub> | 0,66 |
| A <sub>2300505</sub> | 0,62 |
| A <sub>1101005</sub> | 0,61 |
| A <sub>2301005</sub> | 0,66 |
| A <sub>1102025</sub> | 0,76 |
| A <sub>2302025</sub> | 0,79 |

b)

| Amostra              | S    |
|----------------------|------|
| A <sub>1100205</sub> | 0,69 |
| A <sub>2300205</sub> | 0,57 |
| A <sub>1100505</sub> | 0,61 |
| A <sub>2300505</sub> | 0,53 |
| A <sub>1101005</sub> | 0,62 |
| A <sub>2301005</sub> | 0,61 |
| A <sub>1102025</sub> | 0,78 |
| A <sub>2302025</sub> | 0,84 |

**Tabela 4-5: Cálculo do fator Huang-Rhys em função da temperatura; (a) 16K, (b) 300K.**

O que nós observamos na tabela 4-5 é que o valor de S não apresenta variação significativa em relação ao número de camadas e a temperatura de conversão, sugerindo - nos que a POMA é responsável por tal comportamento. É interessante notar que, a presença da POMA mantém os valores de S dos filmes de POMA/PPV, convertidos a alta temperatura relativamente baixos em relação aos filmes LBL de PPV apresentados por Erick Piosevan em sua dissertação de mestrado, cujo valor obtido foi 1,78 para os filmes com 25 camadas de PTHT+DBS convertidos 230°C e submetidos à temperatura de 300K.

Esses valores do fator Huang-Rhys estão de acordo com o gráfico da PL integrada em função da temperatura. Podemos observar que tais valores não possuem mudanças significativas, tanto a 16 K como a 300 K, mostrando-nos que a temperatura não está influenciando na desordem térmica dos filmes.

Analisando melhor os espectros de emissão, não observamos nenhum deslocamento significativo entre os espectros dos filmes convertidos a 110°C e 230°C, independente do número de camadas de PPV; isto nos induz a acreditar que a POMA mantém as moléculas de PPV rígidas, não permitindo que ocorram mudanças conformacionais ativadas termicamente.

### 4.3 Excitação

O espectro de excitação complementa o de fotoluminescência e é obtido excitando a amostra em vários comprimentos de onda e a detecção é feita em um único comprimento de onda que, geralmente, é o comprimento de onda correspondente ao máximo da banda de emissão ( $\lambda_D$ ). Quando variamos o comprimento de onda de excitação, excitamos a amostra em regiões distintas da sua absorbância, resultando em um espectro de intensidade de emissão ( $I$ ) versus o comprimento de onda de excitação ( $\lambda_{Exc}$ ), justificando a sua similaridade com espectro de absorção, uma vez que, esta intensidade de emissão deve ser proporcional a concentração de cromóforos absorvedores. Entretanto existem espécies, tais como, os agregados moleculares, que não apresentam espectro de absorção. Neste caso, em particular, os espectros de excitação e absorção devem ser bastante distintos.

Quando as espécies absorvedoras de luz (cromóforo) são excitadas e decaem emitindo radiação eletromagnética sem grande perda de energia para canais não radioativos, o espectro resultante é semelhante ao de absorção. Por outro lado, quando há mudanças na geometria da molécula e/ou formação de agregados, a possibilidade de ocorrer processos não radiativos, tais como emissão de fônons aumenta e, conseqüentemente, o espectro de excitação difere do espectro de absorção.

Os espectros normalizados da absorbância e excitação em função do comprimento de onda, obtidos para os filmes LBL de POMA/PPV com 05 e 20 camadas de POMA e 05, 25 e 50 camadas de PPV serão apresentados a seguir, com o comprimento de onda de detecção  $\lambda_D=550$  nm, que corresponde ao comprimento de onda do máximo da banda de emissão da primeira réplica de fônon. Os espectros dos demais filmes LBL de POMA/PPV apresentam comportamentos similares, por isso não serão apresentados nesta seção, os mesmos se encontram no apêndice.

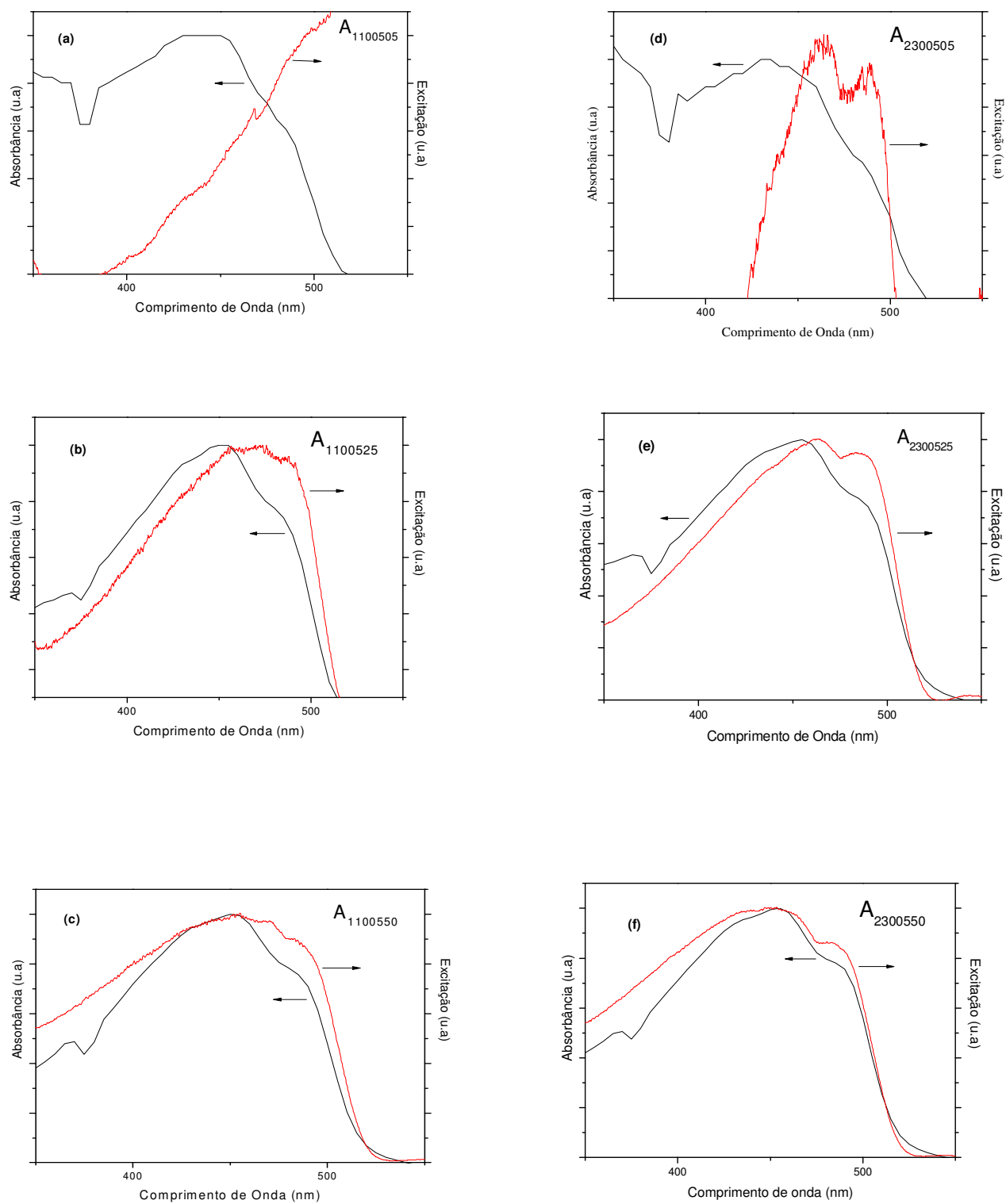


**Figura 4.14:** Espectros de absorvância e excitação normalizados em função do comprimento de onda dos filmes com 05 camadas de POMA e 05, 25 e 50 camadas de PPV convertidos a 110°C (a, b, e c) e 230°C (d, e, f).

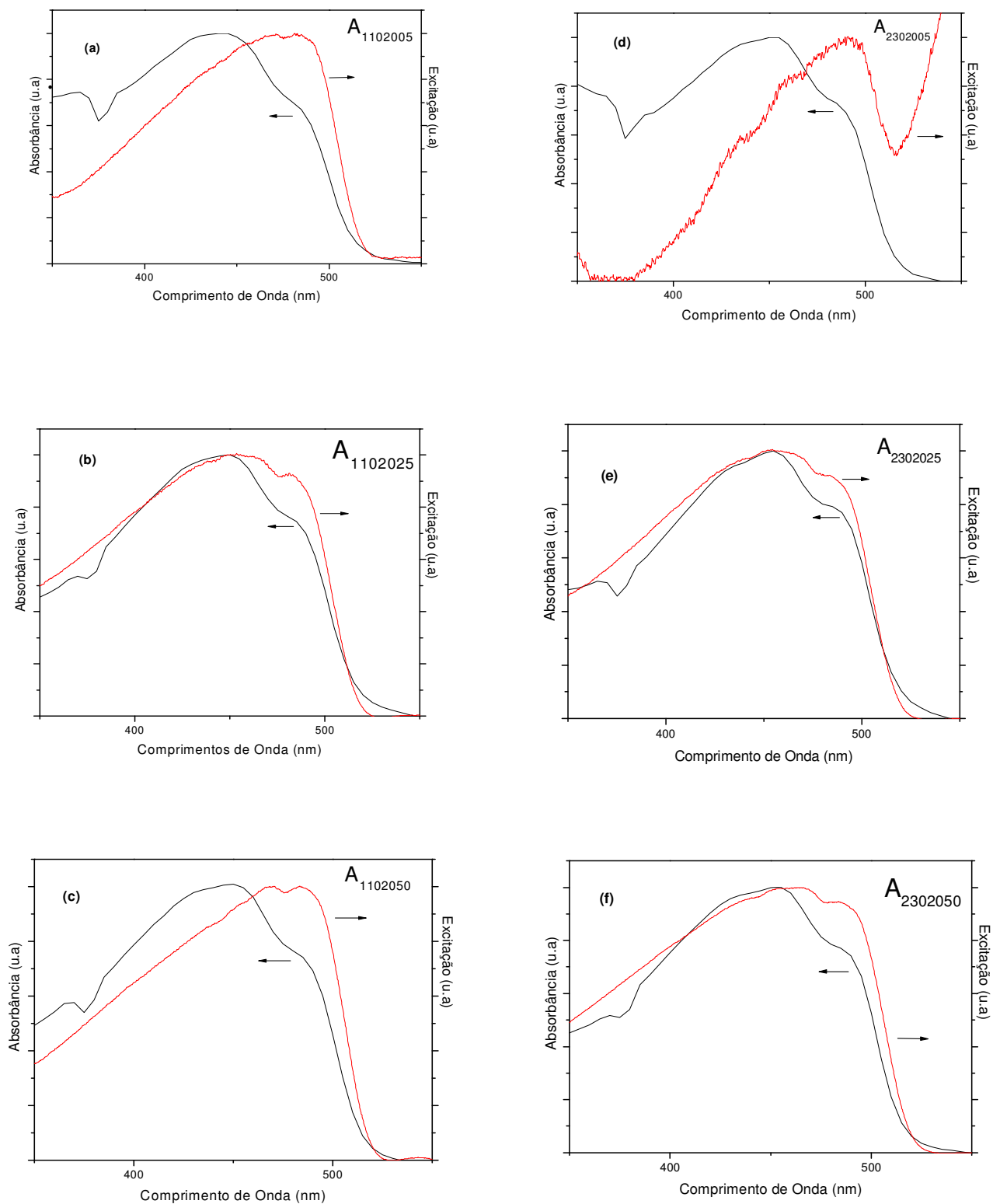


**Figura 4.15:** Espectros de absorvância e excitação normalizados em função do comprimento de onda dos filmes com 20 camadas de POMA e 05, 25 e 50 camadas de PPV convertidos a 110°C (a, b, e c) e 230°C (d, e, f).

Podemos verificar nas figuras 4.14 e 4.15 que os filmes com 25 e 50 camadas de PPV apresentam forma de linha do espectro de excitação semelhante às linhas do espectro de absorção, independente da temperatura de conversão térmica. Por outro lado, os filmes com 05 camadas de PPV apresentam forma de linha do espectro de excitação muito distintas dos espectros de absorção. Este comportamento é diferente dos resultados obtidos por Erick Piovesan em sua dissertação de mestrado [18]. Os espectros de excitação dos filmes automontados de PTHT+DBS obtidos neste trabalho apresentaram comportamento contrário aos dos filmes de POMA/PPV. Para os filmes LBL de PPV, a forma de linha dos espectros de excitação dos filmes mais finos (05 e 25 camadas) apresentaram comportamento semelhantes entre os espectros de excitação e absorção, mas com o aumento do número de camadas houve mudanças na forma de linha desses espectros, justificadas pelos efeitos de interface vidro/polímero que suprimiram a intensidade de emissão dos filmes. Com base nesses resultados podemos responsabilizar a rugosidade e a densidade superficial de cargas da camada de POMA pelo comportamento dos espectros de excitação dos filmes de POMA/PPV, como descrito anteriormente na discussão dos espectros de absorção e PL, uma vez que o que difere os filmes de POMA/PPV dos filmes de PTHT+DBS é a presença das camadas de POMA.

Portanto, uma justificativa para forma de linha do espectro de excitação ser distinta da forma de linha dos espectros de absorção é que as moléculas de PPV são adsorvidas sobre POMA desordenadamente não sendo suficiente para recobrir completamente a rugosidade da camada de POMA. Conseqüentemente, ocorre perda de energia para canais não radiativos e/ou interações intermoleculares devido ao efeito de interface substrato/polímero e/ou polímero/polímero. A partir de 05 camadas de PTHT+DBS as moléculas começam a se auto – organizar independentemente e a partir daí, as camadas de PPV começam a crescer linearmente sobre as camadas de POMA como ilustra a figura 4.16 que representa esquematicamente o crescimento destas camadas.

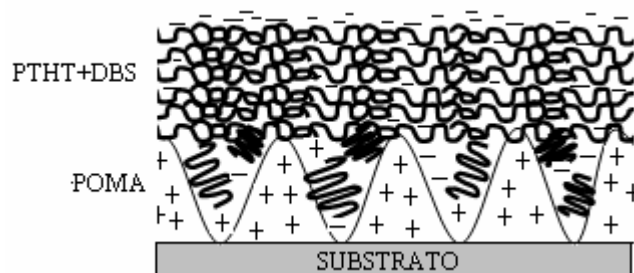


**Figura 4.16:** Representação esquemática do crescimento das camadas de PTHT+ DBS sobre as camadas de POMA.

Os espectros de absorção e excitação em função do comprimento de onda mostram que a temperatura de conversão térmica não é suficiente para mudar a configuração estrutural das cadeias poliméricas para os filmes com mais de 5 camadas de PPV. No diagrama de Franck Condon significa que quando ocorrem transições eletrônicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $\pi^* \rightarrow \pi$  (figura 4.17) a possibilidade da banda  $\pi^*$  se deslocar dando origem ao deslocamento Stokes e a uma variação nas coordenadas generalizadas é mínima, sendo assim o sistema tem como característica uma rigidez molecular.

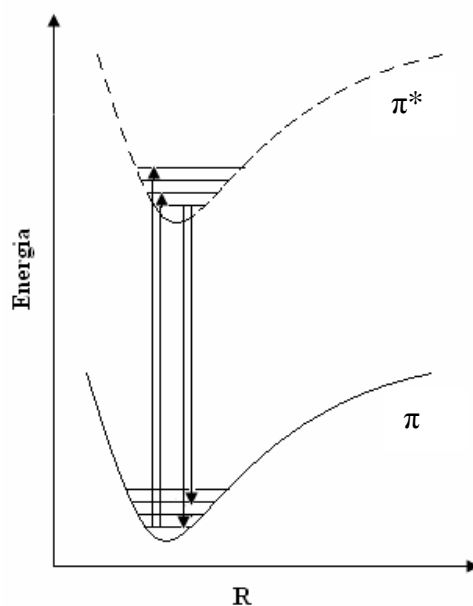


**Figura 4.17:** Diagrama de Franck Condon representando as transições eletrônicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $\pi^* \rightarrow \pi$ .

Este comportamento também foi observado nos espectros de fotoluminescência em função da temperatura onde a intensidade de emissão decaiu apenas 10% em relação a intensidade de emissão inicial, e onde os valores do fator Huang – Rhys não apresentaram variação significativa em relação ao número de camadas e a temperatura de conversão. Desta maneira podemos tratar os filmes LBL de POMA/PPV como um sistema rígido e que praticamente não sofre influência da temperatura. Além disso, todos os processos radiativos ocorrem em segmentos de PPV com o mesmo grau de conjugação.

#### **4.4 Modelo Físico**

As caracterizações ópticas discutidas anteriormente nos permitiram obter informações indiretas sobre a estrutura eletrônica do PPV quando depositado sobre POMA. Os espectros de absorção apresentaram bandas características das transições dos estados delocalizados dos segmentos conjugados de PPV e POMA, assim como a banda polarônica característica da POMA protonada. Para os filmes convertidos a 110°C a intensidade de absorção relativa ao PPV e a POMA aumentou com o aumento do número de camadas de PPV. À medida que o número de camadas de POMA aumenta a banda polarônica torna-se mais definida, mostrando a maior incorporação da POMA no substrato. Para os filmes de POMA/PPV convertidos a alta temperatura (230 °C) observamos que a intensidade dos picos relativa à absorção do PPV praticamente não se alterou em relação aos filmes convertidos a 110°C. Na medida em que o número de camadas de POMA aumentou a banda polarônica se deslocou para comprimentos de onda menores, que pôde ser explicado pela presença de vários processos tais como: quebra de conjugação das moléculas de POMA, processo de relaxação das moléculas adsorvidas na superfície dos filmes, processo de degradação (formação de defeitos) e/ ou processos de desdopagem. Além disso, vimos que a quantidade de PPV é adsorvida na mesma taxa, independente do número de camadas de POMA e independente da temperatura de conversão, ou seja, a espessura das camadas de PHT/DBS depositadas sobre POMA é aproximadamente constante e apresenta um processo não auto-limitado. Os filmes de 25 e 50 camadas de PPV convertidos a 110°C e

230°C apresentaram intensidades de absorção maior do que os filmes de 05 camadas de PPV, este comportamento foi atribuído à rugosidade da camada de POMA, sendo definida a região de interface POMA/PPV.

Os espectros de PL apresentaram a mesma forma de linha, a posição dos máximos e a intensidade de emissão não variam significativamente com o aumento da temperatura. Além disso, não observamos nenhuma dependência dos filmes com a temperatura de conversão térmica e com o número de camadas de POMA e PPV. Outro resultado importante foi obtido através do gráfico da PL integrada em função da temperatura em que a intensidade de emissão dos filmes de POMA/PPV possuem uma pequena dependência com a temperatura, as intensidades de PL dos filmes automontados de POMA/PPV decrescem menos que 10% do valor inicial (16K), enquanto que para o filme convencional esta queda é bastante significativa, chegando a 80% do valor inicial quando comparados com as intensidades de PL à 300K. Este dado sugere que os filmes LBL de POMA/PPV se comportam como um sistema rígido influenciado pelas camadas dopadas de POMA. Já os espectros de excitação reafirmaram os resultados obtidos na absorção e na PL. Os espectros de excitação dos filmes com 25 e 50 camadas de PPV apresentaram a mesma forma de linha dos espectros de absorção, enquanto os filmes de 05 camadas de PPV apresentaram comportamento distinto, sendo este comportamento novamente atribuído à rugosidade da POMA, ou região de interface polímero/polímero.

Como demonstrado por M. F. Raposo na referência 23 as camadas de POMA apresentam uma densidade superficial de cargas positivas. Desta maneira, podemos propor que esta distribuição de cargas comporta-se como, aproximadamente, uma placa plana de um capacitor e cria uma diferença de potencial que deve ser suficiente para manter as cadeias de PPV rígidas ao longo do filme. As informações obtidas através das caracterizações ópticas dos filmes LBL de POMA/PPV feitas até aqui são suficientes para propormos este modelo físico que descreve o comportamento dos filmes LBL de POMA/PPV.

Nos filmes automontados, as camadas de POMA adsorvidas na superfície do substrato se comportam, analogamente, a uma placa plana de um capacitor carregada positivamente, isto se deve ao fato das cadeias poliméricas serem longas. Desta maneira, quando um dos seus segmentos é adsorvido, a probabilidade de um segmento vizinho

adsorver aumenta, fazendo com que as extremidades das cadeias fiquem livres na forma de caudas, formando uma camada com densidade de carga superficial de sinal positivo [35].

João M. C. Lourenço e colaboradores mostraram na referência 44 através de medidas de XPS em filmes LBL de PAH/PSS, que a quantidade de contra-íons em filmes automontados de PAH/PSS depende do processo de secagem no qual eles são submetidos. Sendo assim, algumas amostras foram secas depois da adsorção dos polieletrólitos e outras não foram secas durante o processamento dos filmes. Várias medidas foram realizadas e foi observado que os filmes secos apresentavam maior quantidade de átomos de enxofre e nitrogênio adsorvidos. Sugerindo que, quando as amostras são secadas, mais sítios são disponíveis para adsorção do próximo polieletrólito similar aos filmes LBL de POMA/PVS em substratos de vidros.

Medidas experimentais mostraram que quando a densidade de carga do polieletrólito adsorvido diminui mais cadeias de polieletrólitos devem ser adsorvidas a fim de compensar a carga da superfície da camada de polieletrólito, carregado com cargas opostas, já adsorvidos [41,43]. A nossa proposta para explicar o comportamento dos filmes de POMA/PPV, com base nas informações acima, é que a camada de POMA carregada cria uma diferença de potencial sobre as camadas de PPV devido à distribuição de cargas superficiais em excesso, capaz de manter as moléculas “rígidas” na matriz polimérica. Uma estimativa preliminar da diferença de energia potencial, considerando um modelo de capacitor de placas planas para os polieletrólitos de densidade superficial da ordem de  $5 \text{ coulombs/m}^2$  e a distância entre as placas (espessura do filme de PPV) de 100 nm, é da ordem de  $10^{-3} \text{ eV}$ . Entretanto, este valor aumenta 3 ordens de grandeza com a produção de filmes da ordem de 1 a 3 nm por camada de PPV/DBS.

J.H. Simpson e colaboradores na referência 56 mediram por ressonância magnética nuclear (NMR) a rotação completa do anel fenílico no PPV cristalino, com uma energia de ativação de 651 meV. R. B. Capaz e M.Caldas na referência 57 fizeram alguns cálculos utilizando a teoria do funcional de densidade, onde o valor da energia necessária para girar o anel de  $90^\circ\text{C}$  (figura 4.18) foi estimada diretamente do potencial de torsão, apresentando uma barreira de 560 meV. A diferença entre estes valores foi justificada pela ausência de efeitos de empacotamento [57].

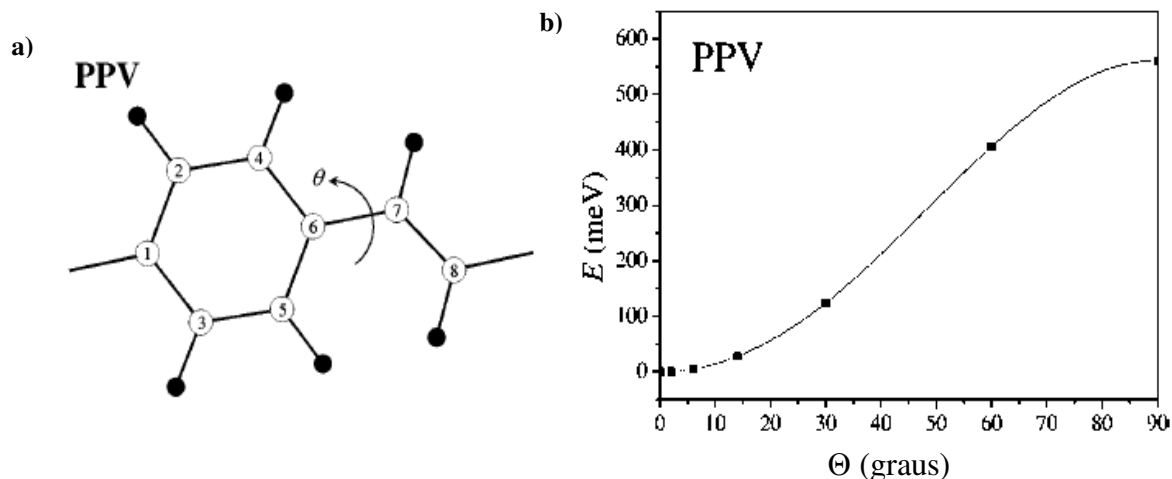


**Figura 4.18:** (a) Configuração atômica do monômero do PPV mostrando o ângulo de torsão ( $\theta$ ) definido como o ângulo entre o anel fenílico e a cadeia principal do PPV e (b) energia total por unidade celular como função do ângulo de torsão para o PPV. [57]

Já sabemos que a camada de POMA possui uma densidade superficial de cargas positivas e que quando as camadas de PPV são adsorvidas sobre POMA os anéis benzênicos e os grupos vinis do PPV sofrem influências do campo elétrico criado pela POMA. A figura 4.19 apresenta esquematicamente o sistema proposto pelo modelo físico. Como os anéis benzênicos são formados por ligações entre carbonos e entre carbonos e hidrogênio e sendo o carbono mais eletronegativo, existem nas regiões simétricas do anel, dipolos elétricos que geram torques que tendem a girar o anel como mostra a figura onde os dipolos elétricos são apresentados junto com as forças que atuam na região simétrica do anel. Isto também vale para o grupo vinileno que também constitui o PPV.

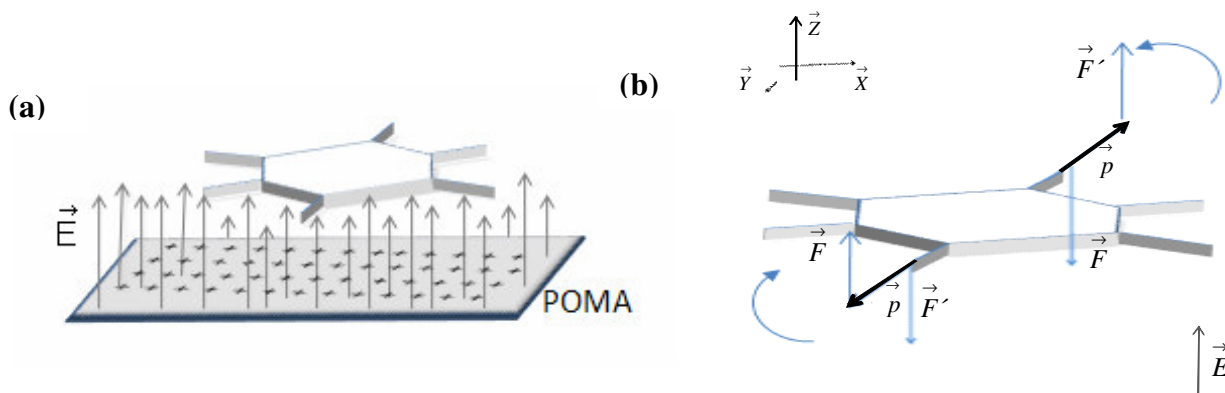


**Figura 4.19:** (a) Representação esquemática do modelo físico, (b) nel benzênico com os dipolos elétricos e as forças que atuam sobre ele.

O cálculo aproximado da diferença de energia criada pela camada de POMA foi realizado utilizando valores estimados da densidade de carga superficial através de medidas de XPS extraídos da referência 44. Tal procedimento consiste da incidência de um feixe de elétrons em uma pequena região da amostra, possibilitando estimar a densidade de cargas livres presentes nos segmentos conjugados próximo à superfície do filme. Sabendo a quantidade de massa depositada nesta região é possível calcular a densidade de cargas na superfície do filme, sendo assim o valor da densidade de cargas superficiais nas camadas de POMA é aproximadamente  $5 \text{ C/m}^2$ .

De posse deste valor e sabendo que a permissividade elétrica de um polímero conjugado é três vezes a permissividade do vácuo ( $\epsilon = 3\epsilon_0$ ) foi possível calcularmos a energia potencial criada pela POMA, e o valor encontrado é da ordem de  $10^{-2}$  a  $1 \text{ eV}$  para uma variação de espessura aproximada de  $100\text{\AA}$  a  $1\text{\AA}$ . Como vimos a energia de ativação necessária para girar o anel benzênico de um ângulo de  $90^\circ$  é da ordem de  $0,6 \text{ eV}$ , o que indica que o valor da energia potencial é suficiente para criar uma barreira de potencial com uma conseqüente diminuição da mobilidade das moléculas de PPV na matriz polimérica. Além disso, a energia térmica para temperatura de  $300\text{K}$  que é de  $0,025 \text{ eV}$ ; não é suficiente para girar o anel e vencer a barreira de potencial resultando em um sistema rígido que justifica o comportamento dos espectros obtidos nas medidas ópticas dos filmes LBL de POMA/PPV.

## 4.5 Absorção Polarizada

Através da absorção polarizada iremos obter algumas informações importantes a respeito do ordenamento molecular dos filmes LBL de PPV/DBS sobre POMA. Para obtenção dos espectros de absorção polarizada apresentada na figura 4.20, as direções de polarização da luz incidente foram variadas perpendicular ( $\perp$ ) e paralelamente ( $\parallel$ ) à direção de mergulho do filme LBL de POMA/PPV, os espectros dos demais filmes se encontram no apêndice.

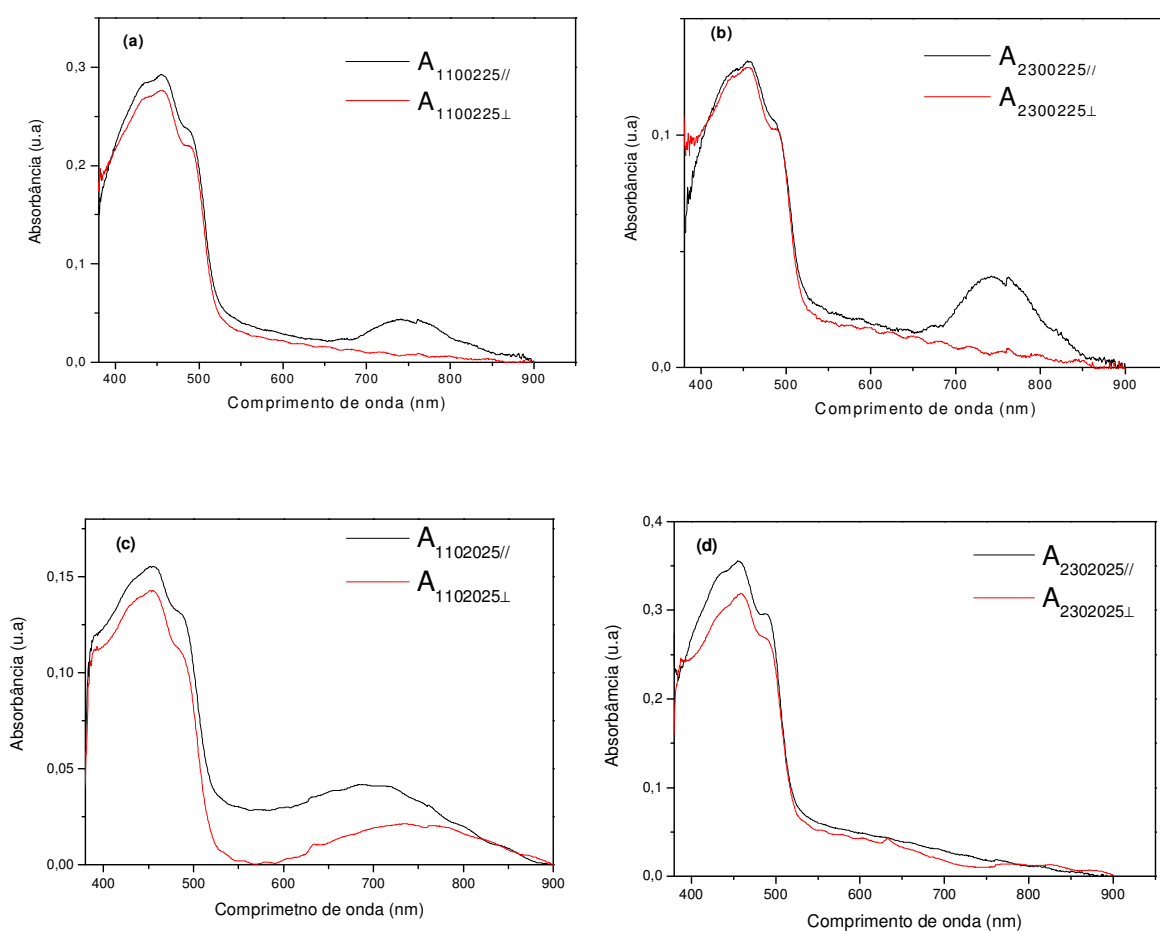


**Figura 4.20:** Espectros de absorção polarizada dos filmes (a)  $A_{1100225}$ , (b)  $A_{2300225}$ , (c)  $A_{1102025}$  e (d)  $A_{2302025}$  com polarização paralela e perpendicular a direção de deposição dos filmes.

Podemos observar que os espectros possuem a mesma posição de máximo e a mesma forma de linha independente do número de camadas de POMA e PPV e da temperatura de conversão térmica com a banda entre 350 nm e 550 nm relativa aos estados não localizados dos anéis aromáticos da POMA e do PPV e a banda polarônica em ~800nm que é característica da POMA na forma de sal de esmeraldina. Observamos na figura 4-20 que a intensidade de absorção dos filmes LBL de POMA/PPV na *direção paralela* é maior do que a intensidade de absorção na *direção perpendicular* à direção de imersão do substrato, independente do número de camadas e da temperatura de conversão do PPV.

Para quantificar os espectros da figura 4.20 calculamos a razão dicróica ( $\delta$ ) e o parâmetro ( $\beta$ ) em 450 nm e 750 nm, relativos a região onde ocorre absorção da POMA/PPV e da POMA, respectivamente. A razão dicróica é dada pela equação (4.5-1)

$$\delta = \frac{A_{//}}{A_{\perp}} \quad (4.5-1)$$

onde  $A_{//}$  é a absorção na direção paralela e  $A_{\perp}$  é a absorção na direção perpendicular à direção de deposição do filme. Quando o valor da razão dicróica for muito alto tendendo a infinito significa que parte dos momentos de dipolo de transição eletrônica estão alinhados paralelamente, quando esses valores é muito menor que a unidade ( $\delta \ll 1$ ) significa que grande parte dos momentos de dipolo estão alinhados perpendicularmente a direção de mergulho dos filmes. Entretanto, se o valor da razão dicróica é próximo de 1,0 significa que os momentos de dipolo estão igualmente distribuídos em ambas as direções seguindo uma distribuição isotrópica. Outro parâmetro que pode ser calculado através das absorções polarizadas,  $A_{//}$  e  $A_{\perp}$  é o parâmetro de ordenamento molecular  $\beta$  que nos dá informações de como as moléculas estão orientadas no plano do filme, definido por:

$$\beta = \frac{(A_{//} - A_{\perp})}{(A_{//} + A_{\perp})} \quad (4.5-2)$$

O valor de  $\beta$  pode variar de -1,0 a +1,0. Quando  $\beta$  for igual a -1,0 significa que as moléculas estão na direção perpendicular a direção de mergulho do filme e quando  $\beta$  for igual a +1,0 a orientação das moléculas é na direção paralela a direção de mergulho, mas quando o valor de  $\beta$  for igual a zero significa que o filme absorve igualmente nas duas direções. A tabela 4-6 apresenta os valores de  $\delta$  e  $\beta$  calculados para todos os filmes estudados neste trabalho.

| <b>Amostra</b>       | <b><math>\delta_{\text{POMA}}</math> (750nm)</b> | <b><math>\beta_{\text{POMA}}</math> (750nm)</b> | <b><math>\delta_{\text{POMA/PPV}}</math> (450nm)</b> | <b><math>\beta_{\text{POMA/PPV}}</math> (450nm)</b> |
|----------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| A <sub>1100205</sub> | 5,55                                             | 0,68                                            | 1                                                    | 0                                                   |
| A <sub>2300205</sub> | 6,66                                             | 0,73                                            | 2,22                                                 | 0,14                                                |
| A <sub>1100225</sub> | 6,25                                             | 0,71                                            | 1,06                                                 | 0,02                                                |
| A <sub>2300225</sub> | 6,66                                             | 0,72                                            | 1,02                                                 | 0,007                                               |
| A <sub>1100250</sub> | 4,0                                              | 0,60                                            | 1,05                                                 | 0,02                                                |
| A <sub>2300250</sub> | 5,26                                             | 0,68                                            | 1,06                                                 | 0,02                                                |
| A <sub>1100505</sub> | 7,14                                             | 0,75                                            | 1,20                                                 | 0,09                                                |
| A <sub>2300505</sub> | 4,76                                             | 0,65                                            | 1,17                                                 | 0,07                                                |
| A <sub>1100525</sub> | 4,34                                             | 0,61                                            | 1,13                                                 | 0,05                                                |
| A <sub>2300525</sub> | 3,84                                             | 0,57                                            | 0,96                                                 | -0,02                                               |
| A <sub>1100550</sub> | 4,34                                             | 0,62                                            | 1,13                                                 | 0,06                                                |
| A <sub>2300550</sub> | 4,0                                              | 0,59                                            | 1,07                                                 | 0,03                                                |
| A <sub>1101005</sub> | 2,85                                             | 0,47                                            | 1,21                                                 | 0,09                                                |
| A <sub>2301005</sub> | 3,33                                             | 0,53                                            | 0,90                                                 | -0,06                                               |
| A <sub>1101025</sub> | 1,81                                             | 0,28                                            | 1,07                                                 | 0,03                                                |
| A <sub>2301025</sub> | 3,12                                             | 0,50                                            | 1,06                                                 | 0,02                                                |
| A <sub>1101050</sub> | 1,81                                             | 0,28                                            | 0,92                                                 | -0,04                                               |
| A <sub>2301050</sub> | 2,27                                             | 0,38                                            | 1,16                                                 | 0,07                                                |
| A <sub>1102005</sub> | 2,85                                             | 0,45                                            | 1,23                                                 | 0,09                                                |
| A <sub>2302005</sub> | 1,88                                             | 0,3                                             | 1,12                                                 | 0,05                                                |
| A <sub>1102025</sub> | 1,66                                             | 0,24                                            | 1,08                                                 | 0,04                                                |
| A <sub>2302025</sub> | 1,81                                             | 0,28                                            | 1,13                                                 | 0,05                                                |
| A <sub>1102050</sub> | 1,42                                             | 0,17                                            | 1,40                                                 | 0,16                                                |
| A <sub>2302050</sub> | 1,58                                             | 0                                               | 1                                                    | 0,22                                                |

**Tabela 4-6: Valores de  $\delta$  para as seguintes regiões de absorção: 450 nm ( $\delta_{\text{POMA}}$ ) e 750 nm ( $\delta_{\text{POMA/PPV}}$ ).**

Através da tabela 4-6 podemos verificar que os valores de  $\delta$  na região de absorção da POMA, aproximadamente 750 nm, são relativamente baixos. Notamos também que, quando o número de camadas de POMA aumenta o valor da razão dicróica diminui mostrando o ordenamento dos filmes de POMA é maior para os filmes mais finos e está na direção paralela a direção de deposição dos filmes. Da mesma forma, na região de 450 nm, que é a região de absorção da POMA e do PPV, os valores da razão dicróica são aproximadamente 1 e, então, não apresenta ordenamento e não sofrem influência da temperatura de conversão e do número de camadas. Entretanto, os valores de  $\beta$  na região de absorção da POMA (750nm) diminuem à medida que o número de camadas de POMA aumenta e não sofrem influencia da temperatura de conversão do PPV indicando que a maioria das moléculas estão orientadas na direção paralela à direção de mergulho dos filmes. Além disso, os valores de  $\beta$  na região de absorção da POMA e do PPV (450 nm) são próximos de zero, o que significa que as moléculas de POMA e PPV estão igualmente distribuídas em todas as direções o que reflete a aleatoriedade do crescimento das camadas, característico da técnica de automontagem.

Com base nos dados obtidos verificamos que os filmes de POMA estão ordenados preferencialmente na direção paralela e que os segmentos conjugados do PPV acompanham este ordenamento. Por outro lado, os filmes LBL de PPV+DBS depositados sobre BK7 a predominância da absorção também é na direção *paralela* a direção de deposição dos filmes, independente da espessura como demonstrado por Erick Piovesan [18]. Além disso, nada podemos concluir a respeito do ordenamento dos segmentos de maior grau de conjugação pelo fato de serem de baixa concentração e a absorção polarizada ser pouco sensível, mas as medidas de fotoluminescência polarizadas nos permitiram obter informações sobre o ordenamento destes segmentos através dos espectros e da anisotropia que serão apresentados a seguir.

## 4.6 Fotoluminescência Polarizada

A técnica de fotoluminescência polarizada foi utilizada para obtenção de informações sobre o ordenamento molecular dos filmes LBL de PPV/DBS sobre POMA. Esta técnica é feita excitando a amostra com uma luz polarizada através de um polaróide, que por sua vez polariza a luz nas direções paralela e perpendicular à direção de deposição dos filmes. Considerando que as cadeias poliméricas possuem um ordenamento molecular em uma direção preferencial, quando a luz polarizada excita a amostra, podemos esperar que a mesma também emita luz polarizada.

As informações sobre o ordenamento molecular dos filmes LBL de POMA/PPV foram obtidas através do cálculo da anisotropia utilizando o método do formato em L, apresentado no capítulo 3 (figura 3.9). Primeiramente, a polarização da excitação ( $E_x$ ) na direção do eixo  $x$  ou perpendicular ( $\perp$ ) é escolhida e, em seguida, a emissão para as polarizações paralela ( $I_{//}$ ) e perpendicular ( $I_{\perp}$ ), em relação à polarização de excitação, são medidas. Com a polarização da excitação agora na direção do eixo  $y$  ou paralelo ( $//$ ), as intensidades de emissão  $I_{//}$  e  $I_{\perp}$  são medidas novamente.

A anisotropia do filme é calculada através da equação a seguir:

$$r = \frac{I_{//,//} - GI_{//,\perp}}{I_{//,//} + 2GI_{//,\perp}} \quad (4.6-1)$$

sendo  $I_{//,//}$  e  $I_{//,\perp}$  a emissão devido a excitação paralela e detectada com o polarizador paralelo ( $//$ ) e perpendicular ( $\perp$ ) à direção pré-determinada, respectivamente, e  $G$  é o fator que leva em conta a anisotropia introduzida pelo monocromador devido a presença de fendas e rede de difração e é dado pela equação (4.6-2).

$$G = \frac{I_{\perp,//}}{I_{\perp,\perp}} \quad (4.6-2)$$

sendo  $I_{\perp, //}$  e  $I_{\perp, \perp}$  a emissão devido a excitação perpendicular e detectada com o monocromador paralelo ( $//$ ) e perpendicular ( $\perp$ ) a direção pré-determinada, respectivamente.

Sendo assim, quando  $r = 1$  ou  $r = -1$  temos os filmes totalmente ordenados ou anisotrópicos e se  $r = 0$ , o filme é totalmente isotrópico ou aleatório. A anisotropia não depende de como a amostra esta posicionada com relação à excitação, ou seja, o resultado não deve se alterar quando giramos o filme a  $90^\circ$  [18]. A figura 4.21 apresenta os espectros de fotoluminescência polarizada e anisotropia em função do comprimento de onda para os filmes com 02 e 20 camadas de POMA, 05 e 25 camadas de PPV e convertidos a  $110^\circ\text{C}$  e  $230^\circ\text{C}$ ; pelo fato dos espectros dos outros filmes apresentarem comportamentos semelhantes os mesmo estão apresentados no apêndice.

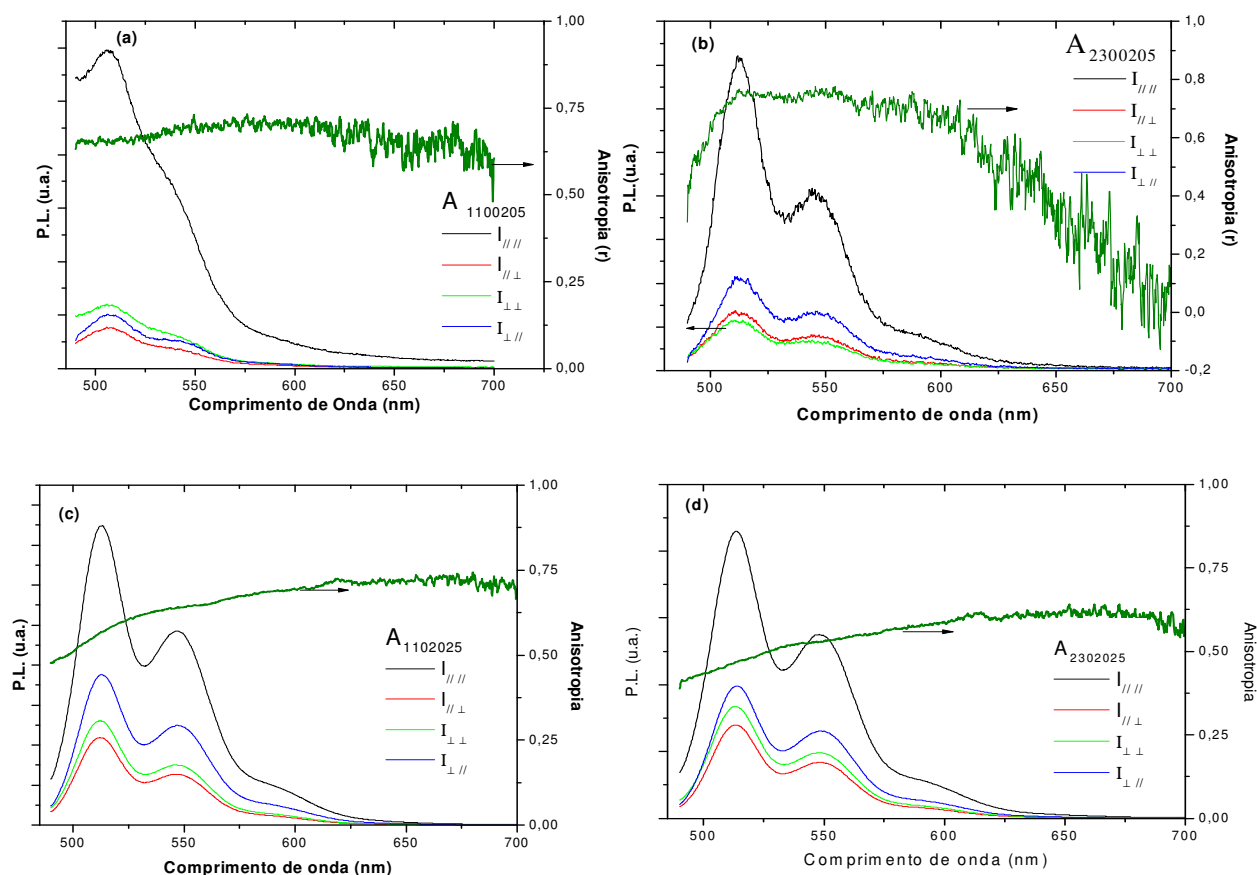


**Figura 4.21:** Espectros de fotoluminescência polarizada e anisotropia em função do comprimento de onda dos filmes: (a)  $A_{1100205}$ , (b)  $A_{2300205}$ , (c)  $A_{1102025}$  e (d)  $A_{2302025}$ .

Os espectros da figura acima apresentam maior intensidade de emissão e mesma forma de linha quando a excitação é paralela e detectada na direção paralela a direção de mergulho do filme, independente da temperatura de conversão e do número de camadas de POMA e PPV. Isto indica a direção preferencial dos segmentos de maior grau de conjugação ao longo da estrutura molecular polimérica. Além disso, o valor da anisotropia ( $r$ ) é aproximadamente constante ao longo do espectro, o que indica que a temperatura de conversão e as transições vibracionais não são suficientes para desordenar as moléculas do filme. A tabela 4-7 apresenta os valores da anisotropia média para os filmes LBL de POMA/PPV, calculados a partir da equação 4-6.1, que nos permite fazer uma análise quantitativa sobre o ordenamento destes filmes.

Os valores da anisotropia na tabela 4-7 não variam significativamente com a temperatura de conversão como observado nos espectros. Comparando estes valores com os obtidos para os filmes automontados de PTHHT+DBS por Erick Piovesan na referência 18 cujos valores foram aproximadamente 0,3 e 0,4, notamos que os valores da anisotropia para os filmes de POMA/PPV são maiores. Neste caso a camada de POMA tem uma maior influência no ordenamento destes filmes induzindo uma maior orientação dos segmentos de PPV com maior grau de conjugação na direção paralela a direção de mergulho do filme.

| <b>Amostras</b>            | <b>r</b>    |
|----------------------------|-------------|
| A <sub>1100205</sub>       | 0,67        |
| A <sub>2300205</sub>       | 0,70        |
| A <sub>1100225</sub>       | 0,61        |
| A <sub>2300225</sub>       | 0,84        |
| A <sub>1100250</sub>       | 0,67        |
| A <sub>2300250</sub>       | 0,88        |
| A <sub>1100505</sub>       | 0,73        |
| A <sub>2300505</sub>       | 0,80        |
| A <sub>1100525</sub>       | 0,65        |
| A <sub>2300525</sub>       | 0,61        |
| A <sub>1100550</sub>       | 0,52        |
| A <sub>2300550</sub>       | 0,60        |
| A <sub>1101005</sub>       | 0,65        |
| A <sub>2301005</sub>       | 0,53        |
| A <sub>1101025</sub>       | 0,50        |
| A <sub>2301025</sub>       | 0,54        |
| A <sub>1101050</sub>       | 0,65        |
| A <sub>2301050</sub>       | 0,52        |
| A <sub>1102005</sub>       | 0,67        |
| A <sub>2302005</sub>       | 0,53        |
| A <sub>1102025</sub>       | 0,60        |
| A <sub>2302025</sub>       | 0,50        |
| A <sub>1102050</sub>       | 0,55        |
| A <sub>2302050</sub>       | 0,55        |
| <b>A<sub>2300025</sub></b> | <b>0,49</b> |

**Tabela 4-7: Valores da anisotropia para os filmes LBL de POMA e PPV convertidos a 110°C e 230°C.**

## 4.7 Espectroscopia Raman

Como vimos no capítulo anterior no espalhamento Raman uma radiação, geralmente no visível ou ultravioleta, interage com a molécula e é espalhada com frequência ligeiramente modificada. Esta variação de frequência corresponde à diferença de energia entre dois estados vibracionais. Desta maneira a espectroscopia Raman nos permite obter informações sobre algumas propriedades físicas, particularmente aquelas relacionadas com as frequências vibracionais. Portanto, para obtermos informações sobre as propriedades estruturais dos filmes LBL de POMA/PPV, foram realizadas medidas de espectroscopia Raman excitando a amostra com um laser em 758 nm cujos espectros obtidos estão apresentados na figura 4.22.

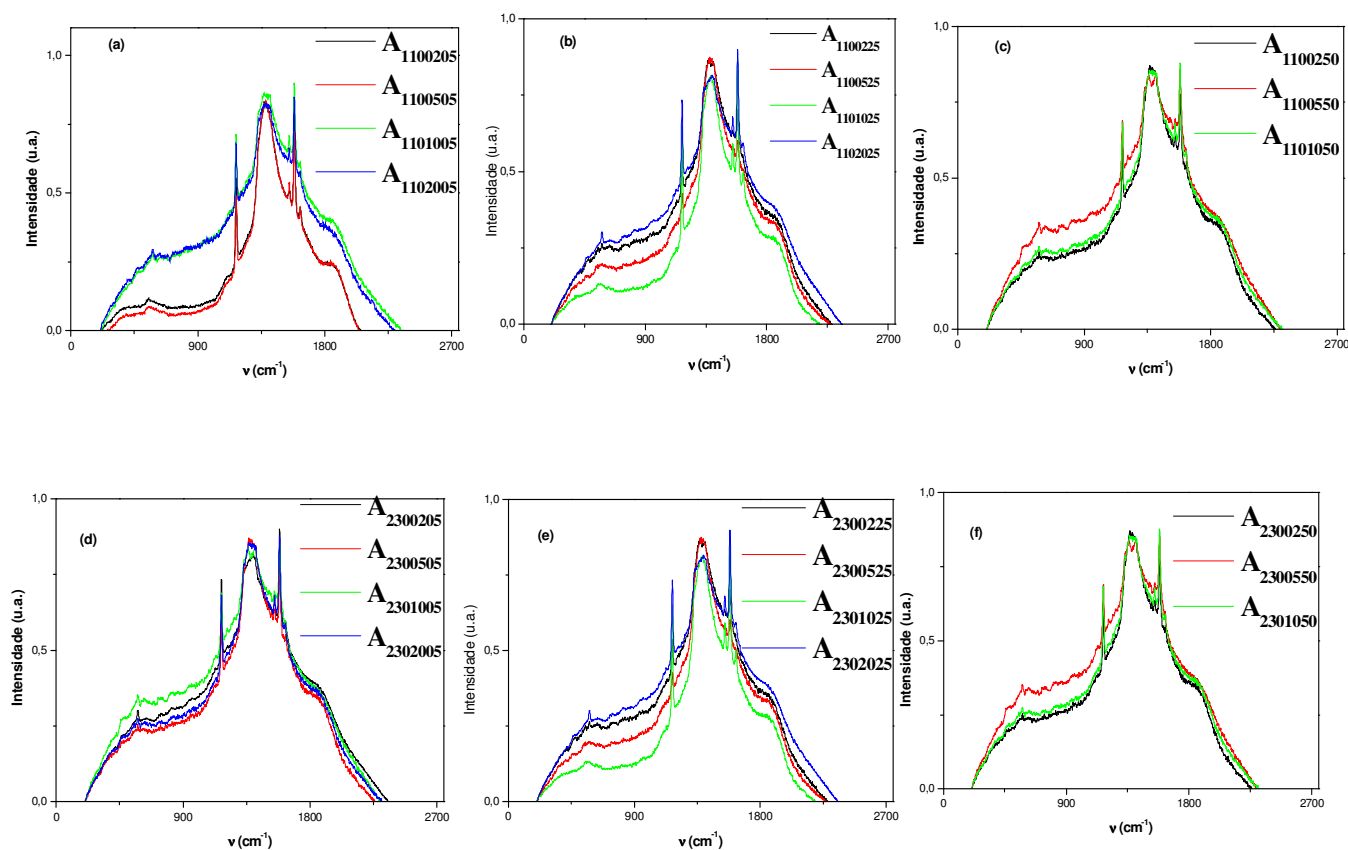


**Figura 4.22:** Espectros de Raman dos filmes LBL de POMA/PPV convertidos a 110°C (a, b, c) e 230°C (d, e, f) com o número de camadas de PPV fixo.

A figura 4.23 e a tabela 4-8 apresentam os espectros de Raman para a base e sal de esmeraldina e as atribuições correspondentes a cada banda, respectivamente, que nos serviram de referência para caracterização dos filmes LBL de POMA/PPV.

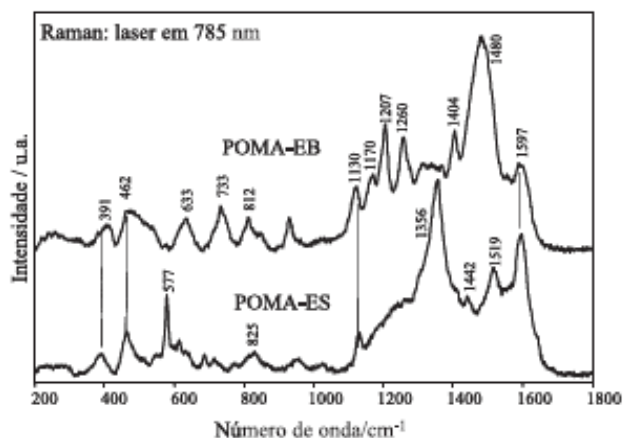


**Figura 4.23:** Espectros Raman da base (POMA-EB) e sal (POMA-ES) de POMA esmeraldina.

| POMA-EB $\text{cm}^{-1}$ | POMA-ES $\text{cm}^{-1}$ | Atribuições <sup>1,2</sup>                      |
|--------------------------|--------------------------|-------------------------------------------------|
|                          | 391                      | Deformação do anel benzeno (no plano)           |
|                          | 462                      | Torsão C-N-C (fora do plano)                    |
|                          | 577                      | Deformação da amina (no plano)                  |
| 633                      |                          | Deformação do anel benzeno (no plano)           |
| 733                      |                          | Deformação C-C do anel benzeno (fora do plano)  |
| 812                      |                          | Deformação C-H do anel quinóide (fora do plano) |
| 1130                     | 1130                     | Deformação C-H do anel benzeno (no plano)       |
| 1170                     |                          | Deformação C-H do anel quinóide (no plano)      |
| 1207                     |                          | Estiramento C-N                                 |
| 1260                     |                          | Estiramento C-N                                 |
|                          | 1356                     | Cátion radical (C-N <sup>+</sup> estiramento)   |
| 1404                     |                          | Estiramento C-C do anel quinóide                |
|                          | 1442                     | Deformação do anel benzeno (no plano)           |
| 1480                     |                          | Estiramento C=N                                 |
|                          | 1519                     | Deformação N-H (no plano)                       |
| 1597                     | 1597                     | Estiramento C-C do anel benzeno                 |

<sup>1</sup>As atribuições “no plano” ou “fora do plano” referem-se ao plano do anel benzeno. <sup>2</sup>A atribuição “deformação” (“bending”) refere-se à deformação angular.

**Tabela 4-8:** Bandas Raman da base (POMA-EB) e do sal (POMA-ES) de POMA esmeraldina com suas respectivas atribuições [52].

Analisando os espectros da figura 4.22, para diferentes temperaturas de conversão térmica podemos observar que ambos apresentam a mesma posição dos modos vibracionais, mas a 230°C as bandas Raman apresentam maior largura a meia altura em relação as bandas dos filmes convertidos a 110°C. Isto pode ser justificado pela maior mobilidade das cadeias poliméricas com a desordem térmica. Além disso, a mudança espectral não é significativa com o aumento do número de camadas de PPV, a partir de 10 camadas. Neste caso, é claro que, principalmente na região a abaixo de 900  $\text{cm}^{-1}$ , que a interface de POMA/PPV se dá com 5 camadas de PPV e que o mesmo interage com os grupos aromáticos. Por outro lado, não observamos picos do tipo carbonila em 1690  $\text{cm}^{-1}$ , o que seria um indicativo de degradação da POMA e PPV via reação de termo-oxidação. Isto demonstra a redução de defeitos estruturais do PPV e corrobora com o resultado obtido na PL em função da temperatura.

A figura 4.22 nos permite identificar as ligações típicas das cadeias do filme de PPV/DBS já conhecidas na literatura [58], são elas: C-O-C e os modo simétrico do ânion  $\text{SO}_3$  em  $\sim 1171 \text{ cm}^{-1}$ ; C-C do grupo vinil em  $\sim 1390 \text{ cm}^{-1}$ ; C=C do anel em  $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$  e  $1584 \text{ cm}^{-1}$  e C-C em  $\sim 1629 \text{ cm}^{-1}$ . Além das bandas características das ligações que constitui o PPV existe a banda em  $\sim 577 \text{ cm}^{-1}$  atribuída à deformação da amina no plano do anel benzeno e a banda Raman em  $\sim 1356 \text{ cm}^{-1}$  relativa ao cátion radical, que são características da POMA na forma de sal de esmeraldina (tabela 4-8). Além disso, essas bandas ficam mais largas à medida em que o número de camadas de POMA aumenta.

Os espectros de Raman também nos permitiram determinar o modo de vibração predominante na primeira réplica de fônon da emissão dos filmes LBL de POMA/PPV. Através das medidas de fotoluminescência vimos que a emissão correspondente ao pico de zero- fônon ocorre em 516 nm (2,4 eV) e a emissão da primeira réplica de fônon ocorre em 555 nm (2,23 eV) sendo a diferença de energia entre a emissão de zero- fônon e a primeira réplica igual a 168 meV. Desta maneira, depois de determinarmos o valor da energia do modo vibracional, através do espectro de Raman será possível determinamos qual o modo de vibração é predominante nas transições ópticas do PPV.

A tabela 4-9 apresenta os valores da variação da posição de cada um dos modos excitados e a diferença de energia encontrada com relação à excitação em 758 nm cuja energia é da ordem de 1,636 eV.

| Modos vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\Delta_{\text{posição}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\Delta E$ (meV) |
|-----------------------------------------|------------------------------------------------|------------------|
| 577                                     | 13769,61                                       | 71               |
| 1171                                    | 14363,61                                       | 145              |
| 1356                                    | 14548,61                                       | 140              |
| 1390                                    | 14582,61                                       | 172              |
| 1550                                    | 14742,61                                       | 192              |
| 1584                                    | 14776,61                                       | 196              |
| 1629                                    | 14821,61                                       | 201              |

**Tabela 4-9: Valores da variação da posição e da energia dos modos vibracionais dos filmes LBL de POMA/PPV.**

Como vimos, a diferença de energia entre a emissão de zero-fônon e a primeira réplica é igual a 168 meV e comparando com os valores encontrados para os modos vibracionais na tabela 4-9, podemos afirmar que os modos mais ativos entre a emissão de zero fônon e a primeira réplica de fônon são os modos vibracionais relativo as ligações C-C do grupo vinil do PPV em  $\sim 1390 \text{ cm}^{-1}$ , com energia igual a 172 meV.

## **4.8 Microscopia de Força Atômica**

Para obtermos informações sobre a morfologia dos filmes LBL de POMA/PPV recorreremos à Microscopia de Força Atômica (AFM) que nos possibilitou fazer análises qualitativas (análise visual) e quantitativas (estatística de 1ª e 2ª ordens) da superfície dos filmes. Como a superfície de um material é formada por um conjunto de partículas com alturas diferentes, distribuídas ao longo de uma determinada área, é de fundamental importância entender como as alturas estão distribuídas afim de verificar se a superfície é mais plana ou mais rugosa.

As imagens das figuras 4.24 e 4.25 mostram as imagens de AFM varrendo uma área de 10µm x 10µm. As imagens foram obtidas no modo *tapping* para não correr risco de danificar as amostras. Podemos observar que para um número de camadas de PPV fixo a presença de aglomerados aumenta à medida que o número de camadas de POMA aumenta. Além disso, as imagens obtidas dos filmes convertidos a 110°C apresenta maior quantidade de defeitos e aglomerados maiores em relação às imagens dos filmes convertidos a 230°C.

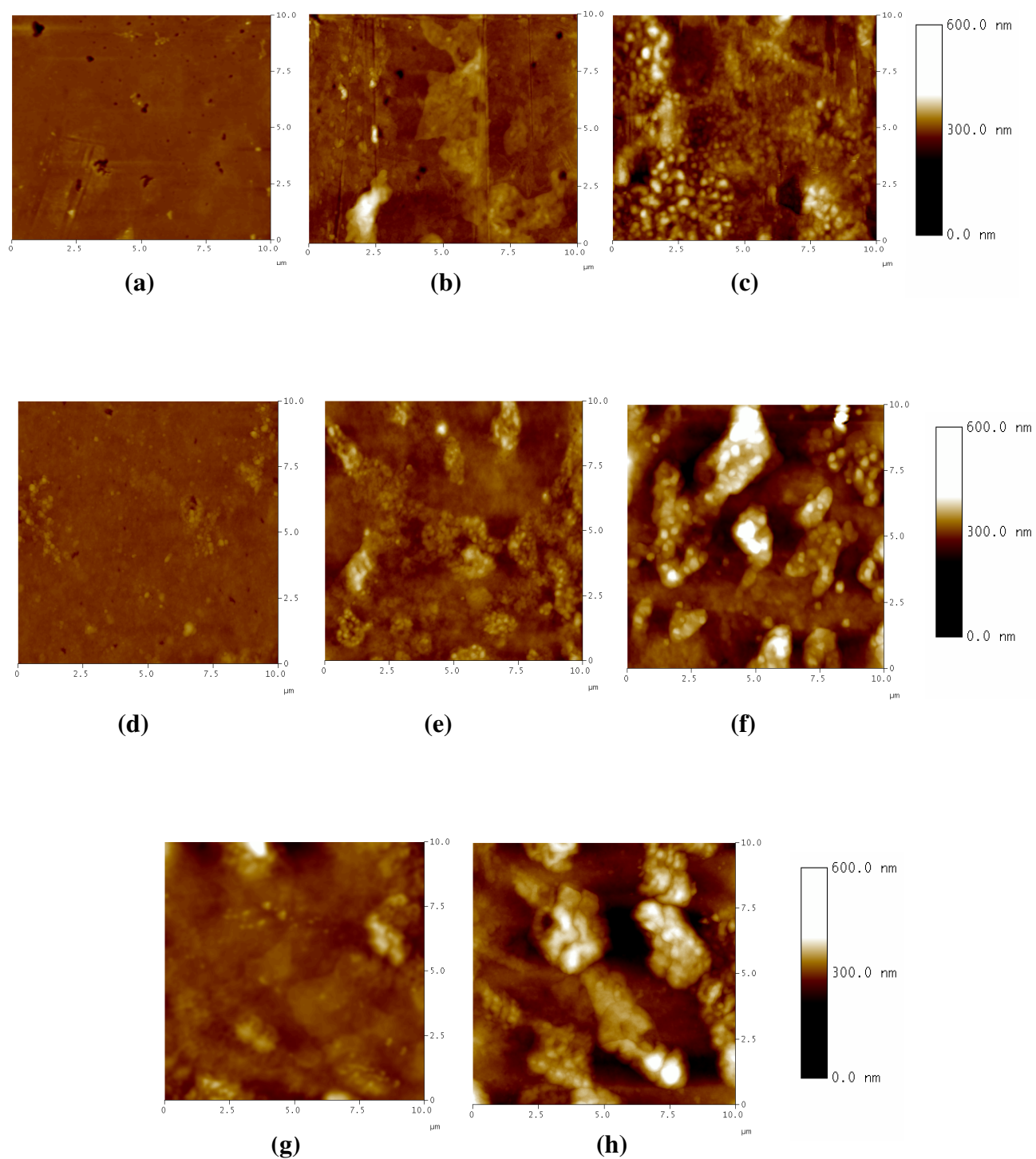


**Figura 4.24: Imagens de AFM dos filmes: (a)  $A_{1100205}$ , (b)  $A_{1101005}$ , (c)  $A_{1102005}$ , (d)  $A_{1100225}$ , (e)  $A_{1101025}$ , (f)  $A_{1102025}$ , (g)  $A_{1100250}$  e (h)  $A_{1100550}$ .**

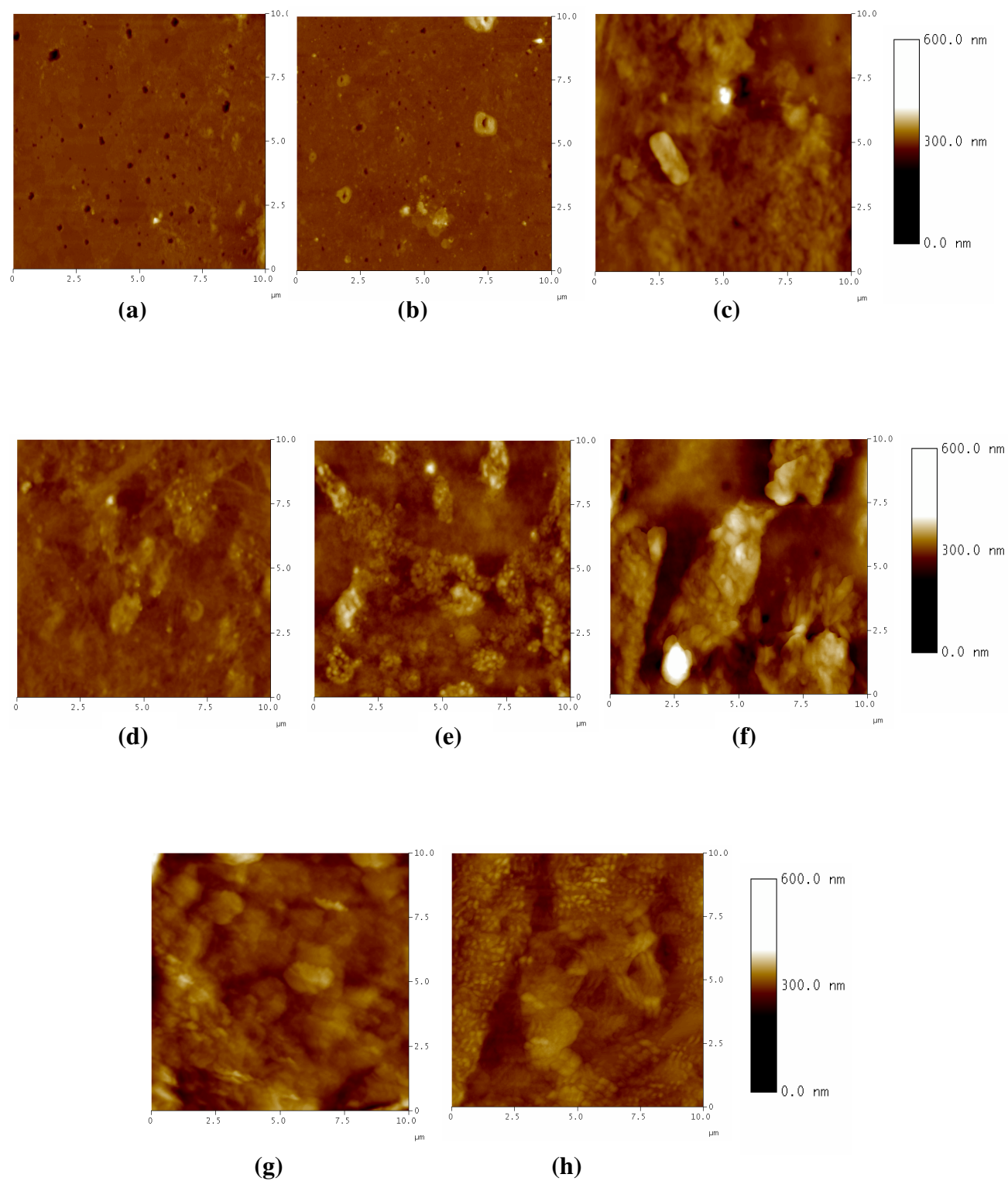


**Figura 4.25:** Imagens de AFM dos filmes: (a)  $A_{2300205}$ , (b)  $A_{2301005}$ , (c)  $A_{2302005}$ , (d)  $A_{2300225}$ , (e)  $A_{2301025}$ , (f)  $A_{2302025}$ , (g)  $A_{2300250}$  e (h)  $A_{2300550}$ .

A análise visual não nos permite obter informações quantitativas da superfície dos filmes, mas uma das várias maneiras de obter informações quantitativas sobre uma determinada superfície é através do cálculo da rugosidade quadrática média ( $\sigma_{\text{RMS}}$ ) que expressa o valor médio da rugosidade das superfícies. Portanto, através da equação (2.1-4) calculamos os valores da  $\sigma_{\text{RMS}}$  para os filmes LBL de POMA/PPV apresentados na tabela 4-10.

| <b>Amostra</b> | <b><math>\sigma_{\text{RMS}}</math> (nm)</b> |
|----------------|----------------------------------------------|
| $A_{1100205}$  | 6                                            |
| $A_{1101005}$  | 16                                           |
| $A_{1102005}$  | 23                                           |
| $A_{1100225}$  | 5                                            |
| $A_{1101025}$  | 17                                           |
| $A_{1102025}$  | 41                                           |
| $A_{1100250}$  | 18                                           |
| $A_{1100550}$  | 39                                           |
| $A_{2300205}$  | 8                                            |
| $A_{2301005}$  | 10                                           |
| $A_{2302005}$  | 14                                           |
| $A_{2300225}$  | 9                                            |
| $A_{2301025}$  | 15                                           |
| $A_{2302025}$  | 25                                           |
| $A_{2300250}$  | 11                                           |
| $A_{2300550}$  | 14                                           |

**Tabela 4-10: Valores de  $\sigma_{\text{RMS}}$  dos filmes de POMA/PPV.**

Nesta tabela a  $\sigma_{\text{RMS}}$  aumenta para as duas temperaturas de conversão térmica quando mantemos o número de camadas de PPV fixo e variamos a quantidade de POMA. Para os filmes com 02 e 10 camadas de POMA e com 05 e 25 camadas de PPV a  $\sigma_{\text{RMS}}$  se mantém aproximadamente constante independente da temperatura de conversão. Já para os filmes com número de camadas maior a rugosidade varia consideravelmente. Os filmes convertidos a menor temperatura ( $T=110^{\circ}\text{C}$ ) apresentam valores maiores da rugosidade quadrática média em relação aos filmes convertidos a altas temperaturas ( $T=230^{\circ}\text{C}$ ). Este comportamento está relacionado com a adsorção das camadas de PPV sobre POMA, uma vez que os resultados obtidos por Érick Piovesan para os filmes de PPV+DBS apresentaram comportamento contrário, ou seja, as camadas de POMA estão interferindo de alguma forma no valor da rugosidade quadrática média e no tamanho dos aglomerados na superfície dos filmes LBL de POMA/PPV. Além disso, podemos observar nas figura 4.24 e figura 4.25 que os filmes com menos camadas de POMA e PPV ( $A_{1100205}$  e  $A_{2300205}$ ) apresentam uma superfície mais homogênea com poucos aglomerados em relação aos demais filmes.

A figura 4.26 apresenta os histogramas de alturas normalizados dos filmes LBL de POMA/PPV e as tabelas 4-11 e 4-12 apresentam os parâmetros utilizados no ajuste da função gaussiana, que nos proporcionaram obter informações a respeito da distribuição das alturas na superfície dos filmes. À medida que o número de camadas de PPV aumenta, a gaussiana se torna mais larga, mostrando que a superfície dos filmes mais espessos possui uma maior dispersão na altura. Isto indica que estes filmes são menos homogêneos em relação aos filmes mais finos, estando de acordo com as imagens de AFM.

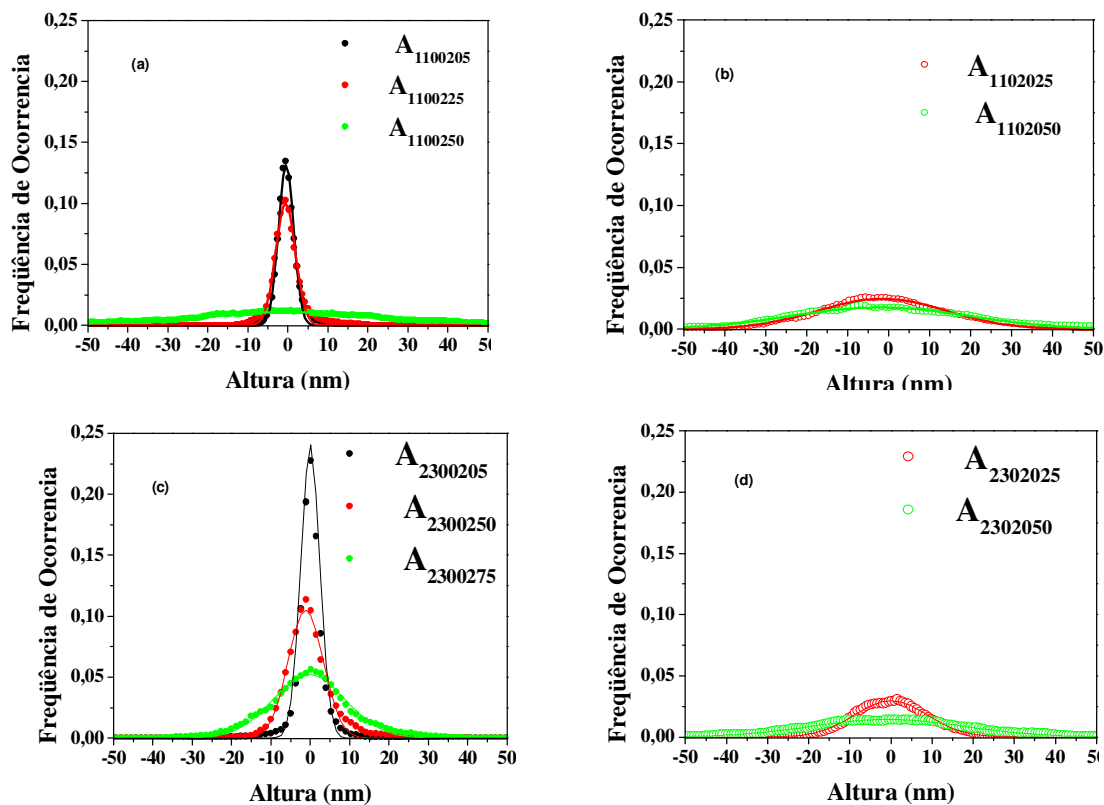


Figura 4.26: Histogramas da distribuição de altura das imagens de AFM dos filmes convertidos a 110°C (a e b) e 230°C (c e d).

| Amostras      | $X_c$ (nm) | w(nm) |
|---------------|------------|-------|
| $A_{1100205}$ | -0,44      | 3,84  |
| $A_{1101005}$ | -0,3       | 16,4  |
| $A_{1100225}$ | -0,59      | 4,94  |
| $A_{1101025}$ | -1,6       | 26,3  |
| $A_{1102025}$ | -1,6       | 31,2  |
| $A_{1100250}$ | -0,4       | 48,3  |
| $A_{1100550}$ | -1,03      | 18,3  |

Tabela 4-11: Posição do máximo e a largura da gaussiana utilizada no ajuste dos histogramas para os filmes convertidos a 110°C.

| Amostras             | $X_c$ (nm) | w(nm) |
|----------------------|------------|-------|
| A <sub>2300205</sub> | 0,26       | 4,1   |
| A <sub>2301005</sub> | -0,94      | 5,61  |
| A <sub>2301025</sub> | -1,63      | 22    |
| A <sub>2302025</sub> | -0,22      | 17,9  |
| A <sub>2300250</sub> | -1,14      | 18,4  |
| A <sub>2300550</sub> | -0,94      | 19,6  |

**Tabela 4-12: Posição do máximo e a largura da gaussiana utilizada no ajuste dos histogramas para os filmes convertidos a 230°C.**

Outra informação que podemos retirar das tabelas 4-11 e 4-12 é que a posição dos máximos da gaussiana possui valores negativos, o que indica que na superfície dos filmes LBL de POMA/PPV existem mais vales do que picos. As figuras 4.27 e 4.28 mostram os espectros das funções auto-correlações dos filmes LBL de POMA/PPV, com 05 e 25 camadas de PPV e 02, 05 e 20 camadas de POMA, junto ao ajuste dos dados experimentais obtidos através da função auto-correlação dada pela equação (4.7-1).

$$G(r) = \frac{C(r)}{\sigma_{RMS}^2} \quad (4.7-1)$$

onde  $C(r)$  é a função correlação e  $\sigma_{RMS}^2$  a rugosidade quadrática média.

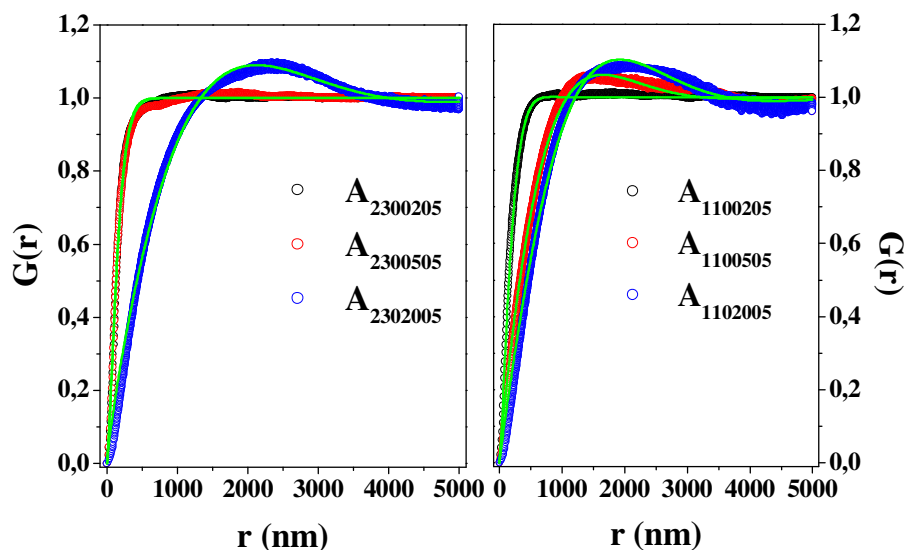


Figura 4.27: Espectro da função correlação altura- altura em função da distância radial dos filmes com 05 camadas de PPV

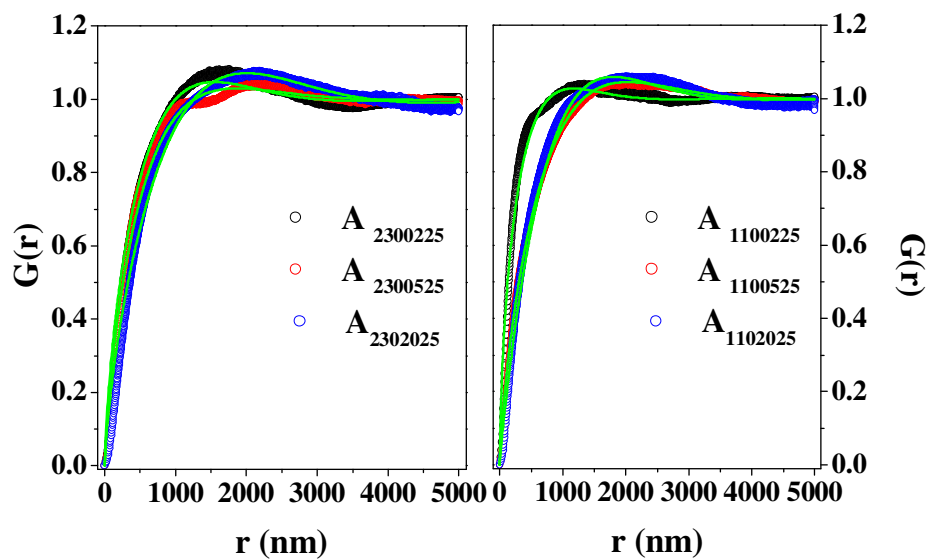


Figura 4.28: Espectro da função correlação altura- altura em função da distância radial dos filmes com 25 camadas de PPV.

Nas figuras 4.27 e 4.28 as curvas de  $G(r)$  dos filmes com 02 e 05 camadas de POMA e 05 camadas de PPV para as duas temperaturas de conversão térmica não apresentam oscilações, mas à medida que o número de camadas aumenta começam aparecer oscilações com grandes amplitudes. Para obtermos informações sobre a distância em que dois pontos na superfície dos filmes LBL de POMA/PPV não podem ser mais considerados correlacionados, calculamos os valores do comprimento de correlação ( $\xi$ ) cuja intensidade da correlação é definida como o valor onde a função decai a  $1/e$  dada pela equação (2.1.8).

| Amostras<br>( $T_c = 110^\circ\text{C}$ ) | $\xi(\text{nm})$ | Amostras<br>( $T_c = 230^\circ\text{C}$ ) | $\xi(\text{nm})$ |
|-------------------------------------------|------------------|-------------------------------------------|------------------|
| A <sub>1100205</sub>                      | 214              | A <sub>2300205</sub>                      | 164              |
| A <sub>1101005</sub>                      | 603              | A <sub>2300505</sub>                      | 164              |
| A <sub>1102005</sub>                      | 882              | A <sub>2302005</sub>                      | 375              |
| A <sub>1100225</sub>                      | 224              | A <sub>2300225</sub>                      | 408              |
| A <sub>1100525</sub>                      | 552              | A <sub>2300525</sub>                      | 520              |
| A <sub>1101025</sub>                      | 641              | A <sub>2301025</sub>                      | 672              |
| A <sub>1102025</sub>                      | 650              | A <sub>2302025</sub>                      | 624              |
| A <sub>1100250</sub>                      | 771              | A <sub>2300250</sub>                      | 831              |
| A <sub>1100550</sub>                      | 1370             | A <sub>2300550</sub>                      | 839              |

**Tabela 4-13:** Parâmetros obtidos do ajuste das figuras 4.27 e 4.28 para os filmes LBL de POMA/PPV convertidos a  $110^\circ\text{C}$  e  $230^\circ\text{C}$ .

Analisando os dados da tabela 4-13 é notável que, para um número fixo de camadas de POMA, e um número variável de camadas de PPV o valor do comprimento de correlação ( $\xi$ ) aumenta independente da temperatura de conversão térmica. Este comportamento indica que os filmes mais espessos possuem maiores distâncias entre os picos correlacionados. Além disso, estes dados são coerentes com o caráter aleatório dos filmes LBL de POMA/PPV uma vez que estes possuem um baixo grau de ordenamento.

Tendo em vista que, se estes filmes fossem altamente ordenados, o valor de  $\xi$  variaria pouco, desta maneira podemos justificar a não homogeneidade da superfície dos filmes mais espessos apresentados nas imagens de AFM. A figura 4.29 apresenta as imagens de AFM dos filmes LBL de POMA com 02, 05 e 10 camadas, obtidas no modo *tapping* varrendo uma área de  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ . Na medida em que o número de camadas de POMA aumenta a quantidade de aglomerados na superfície também aumenta mostrando que os filmes com menos camadas de POMA apresentam uma superfície mais homogênea. A análise quantitativa dos filmes LBL de POMA também foi feita através do cálculo da rugosidade apresentados na tabela 4-14 mostrando que os valores de  $\sigma_{\text{RMS}}$  aumentam com o aumento do número de camadas.

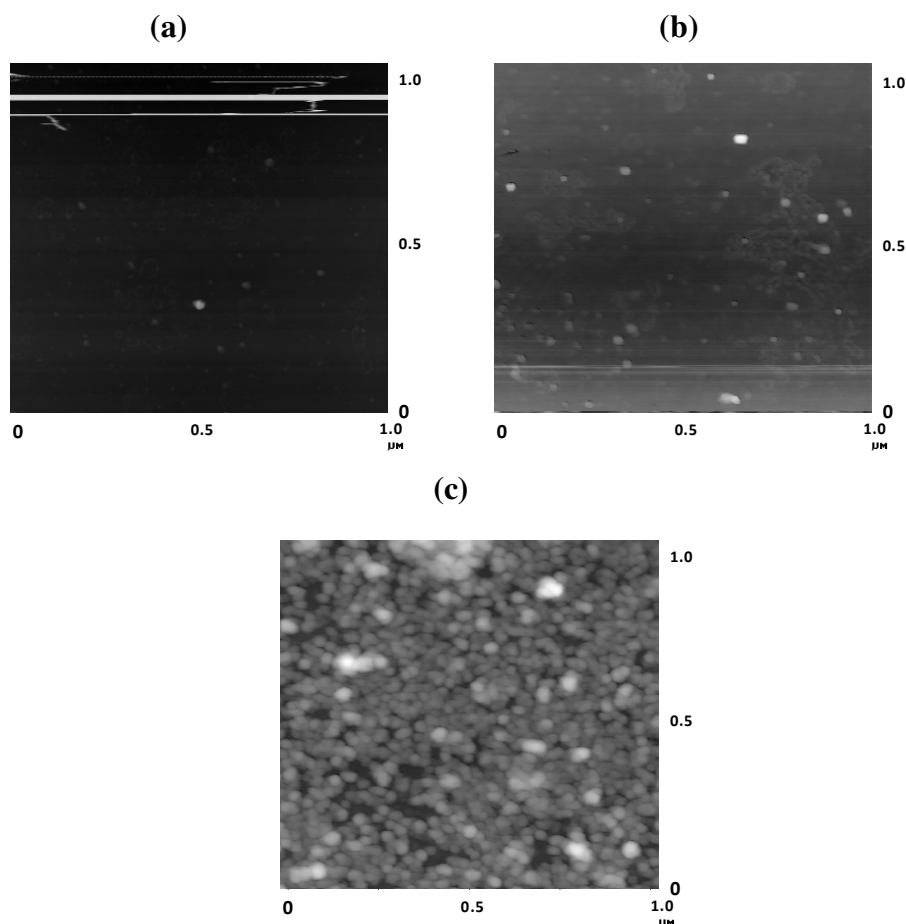


**Figura 4.29:** Imagens de AFM dos filmes LBL de POMA com (a) 02 camadas, (b) 05 camadas e (c) 10 camadas.

| Amostra | $\sigma_{\text{RMS}}$ (nm) |
|---------|----------------------------|
| POMA-02 | 2,05                       |
| POMA-05 | 2,45                       |
| POMA-10 | 8,09                       |

**Tabela 4-14:** Valores de  $\sigma_{\text{RMS}}$  dos filmes de POMA com 02, 05 e 10 camadas de POMA.

A figura 4.30 apresenta a distribuição de alturas na superfície dos filmes de POMA e os valores dos parâmetros  $X_c$  e  $w$  obtidos através do ajuste gaussiano.

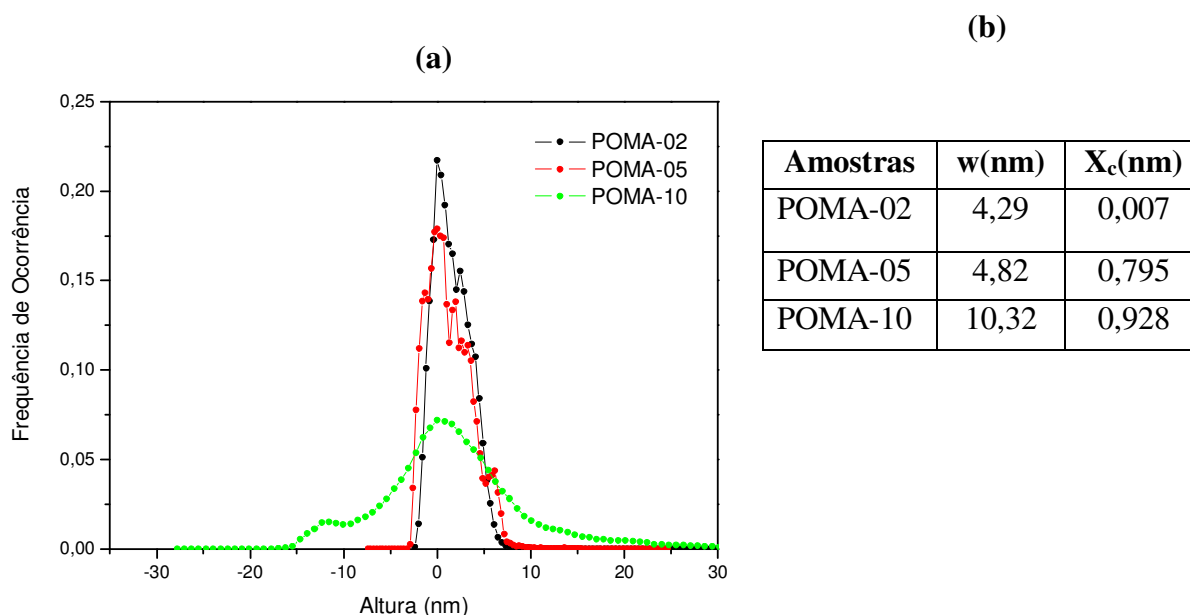


**Figura 4.30:** (a) Histogramas da distribuição de alturas das imagens de AFM dos filmes de POMA e (b) valores da posição do máximo ( $X_c$ ) e da largura a meia altura ( $w$ ).

Na figura 4.30-a na medida em que o número de camadas de POMA aumenta a distribuição de alturas na superfície se torna mais homogênea como pode ser verificado quantitativamente através do valor da largura a meia altura apresentado na figura 4.30-b. Além disso, podemos observar na figura 4.30-a que para poucas camadas de POMA (02 e 05 camadas) uma maior concentração de pontos que registram a ocorrência de picos

distribuídos na superfície com alturas aproximadas de 5 nm estando de acordo com o observado nas medidas Ópticas e Raman, e nos filmes com 10 camadas de POMA há formação de vales na superfície na região menor que zero.

A figura 4.31 apresenta os espectros da função correlação altura-altura em função da distância radial e os valores do comprimento de correlação calculado para os filmes de POMA. Os valores de  $\xi$  variam entre zero e um e não possuem nenhuma dependência linear com o número de camadas, diferentemente do observado para os filmes LBL de POMA/PPV.

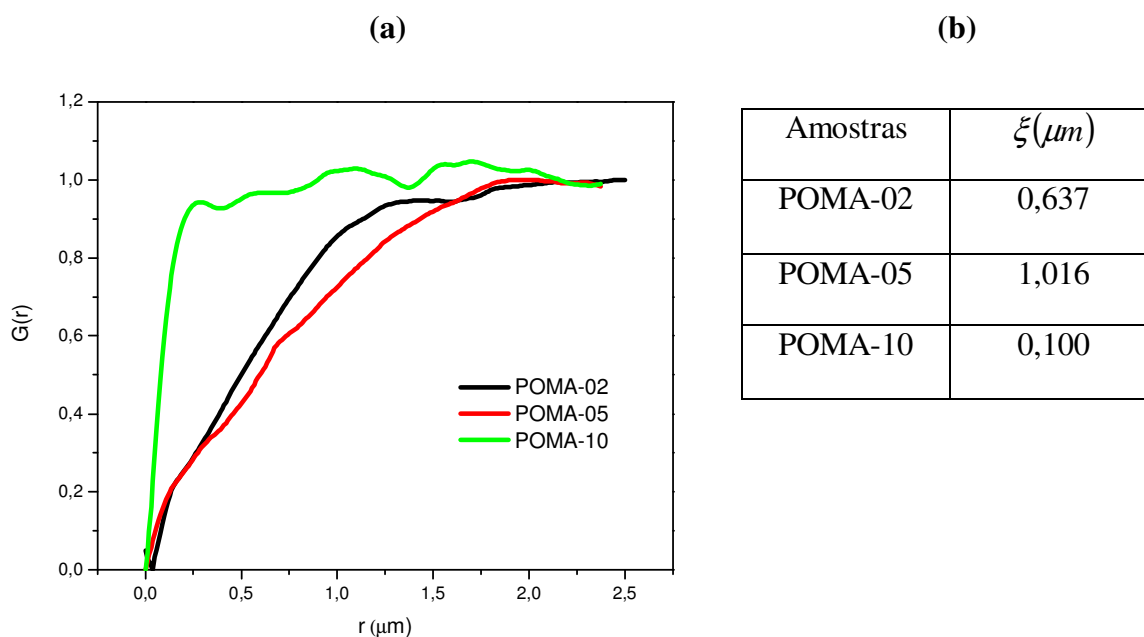


**Figura 4.31: (a) Função auto correlação em função da distância radial e (b) valores do comprimento de correlação para os filmes LBL de POMA.**

Analisando a figura 4.31-a obtida em grande escala podemos observar o surgimento de oscilações à medida que o número de camadas de POMA aumenta. Contudo, se compararmos esta figura com as figuras 4.27 e 4.28 verificamos que as camadas de PPV seguem o ordenamento das camadas de POMA.

## 5 Conclusões

Neste trabalho apresentamos um estudo das propriedades ópticas e estrutural de filmes automontados ou (LBL) de POMA e PPV. Os filmes de PPV foram obtidos através do poli (cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno) (PTHT) e o sal de sódio dodecilbenzefulfonado (DBS) e submetidos a conversões térmicas a altas (230°C) e baixas (110°C) temperaturas. As caracterizações ópticas foram realizadas através da absorção óptica, fotoluminescência em função da temperatura, excitação seletiva, absorção e fotoluminescência polarizadas, que nos permitiram obter informações indiretas sobre a estrutura eletrônica do PPV quando depositados sobre POMA.

As medidas de absorção apresentaram espectros com bandas características das transições dos estados delocalizados dos segmentos conjugados de PPV e POMA, assim como a banda polarônica característica da POMA protonada. Para os filmes convertidos a 110°C a intensidade de absorção relativa ao PPV e a POMA aumentou com o aumento do número de camadas de PPV. Observamos também que à medida que o número de camadas de POMA aumenta a banda polarônica torna-se mais definida, mostrando a maior incorporação da POMA no substrato. Para os filmes de POMA/PPV convertidos a alta temperatura (230 °C) observamos que a intensidade dos picos relativa à absorção do PPV praticamente não se alterou em relação aos filmes convertidos a 110°C. Entretanto, na medida em que o número de camadas de POMA aumentou a banda polarônica se deslocou para comprimentos de onda menores, que pôde ser explicado pela presença de vários processos tais como: quebra de conjugação das moléculas de POMA, processo de relaxação das moléculas adsorvidas na superfície dos filmes, processo de degradação (formação de defeitos) e/ ou processos de desdopagem. Além disso, vimos que a quantidade de PPV é adsorvida na mesma taxa, independente do número de camadas de POMA e independente da temperatura de conversão, ou seja, a espessura das camadas de PTHT/DBS depositadas sobre POMA é aproximadamente constante e apresenta um processo não auto-limitado. Os filmes de 25 e 50 camadas de PPV convertidos a 110°C e 230°C apresentaram taxas de absorção maior do que os filmes de 05 camadas de PPV, este comportamento foi atribuído à rugosidade da camada de POMA, sendo a região de interface POMA/PPV estendida a 05 camadas de PPV.

As medidas de PL mostraram que os filmes de POMA/PPV emitem na região entre 510 e 650 nm, onde o primeiro pico (~510 nm) representa a emissão de zero fônon, ou seja, representa apenas as transições eletrônicas, o segundo pico (~550 nm) representa a emissão da primeira réplica de fônon e o terceiro pico (~620 nm) representa a segunda réplica de fônon. Os espectros de PL apresentaram a mesma forma de linha e também a posição dos máximos, a intensidade de emissão não variou significativamente com o aumento da temperatura, além disso, não observamos nenhuma dependência dos filmes com a temperatura de conversão e com o número de camadas de POMA e PPV. Outro resultado importante foi obtido através do gráfico da PL integrada em função da temperatura onde, a luminescência dos filmes LBL de PPV depositados sobre POMA diminui pouco com o aumento da temperatura da amostra, de 16K para 300K, com um decréscimo de apenas 10% na intensidade de emissão. Por outro lado, os filmes automontados de PPV+DBS apresentaram um decréscimo de 80% quando submetidos à mesma variação de temperatura, sugerindo que este comportamento é devido a interação das camadas de POMA com as camadas de PPV. Além disso, as medidas de excitação em função do comprimento de onda mostraram que a temperatura de conversão térmica não é suficiente para mudar a configuração estrutural das cadeias poliméricas para os filmes com mais de 05 camadas de PPV, dando ao sistema um caráter rígido influenciado pelas camadas dopadas de POMA.

As medidas de Absorção Polarizada mostraram que a intensidade de absorção dos filmes LBL de POMA/PPV na *direção paralela* é maior do que a intensidade de absorção na *direção perpendicular* à direção de imersão do substrato, independente do número de camadas e da temperatura de conversão. Os valores obtidos da razão dicróica foram relativamente baixos, mas nada foi possível concluir a respeito do ordenamento dos segmentos de maior grau de conjugação pelo fato de serem de baixa concentração e a absorção polarizada ser pouco sensível. Nas medidas de fotoluminescência polarizada mostraram que os espectros apresentam maior intensidade de emissão e mesma forma de linha quando a excitação é paralela e detectada na direção paralela a direção de mergulho do filme, independente da temperatura de conversão e do número de camadas de POMA e PPV, indicando a direção preferencial dos segmentos de maior grau de conjugação ao longo da direção de deposição. Além disso, o valor da anisotropia ( $r$ ) é aproximadamente

constante ao longo do espectro o que indica que a temperatura de conversão e as transições vibracionais não são suficientes para desordenar as moléculas do filme.

A espectroscopia Raman e a Microscopia de Força Atômica (AFM) nos auxiliaram na análise das propriedades estruturais e morfológicas dos filmes LBL de POMA/PPV. Os espectros Raman não sofreram mudanças significativas com o aumento do número de camadas de PPV a partir de 10 camadas. Observamos que na região a abaixo de  $900\text{ cm}^{-1}$ , a interface de POMA/PPV se dá com 05 camadas de PPV e que o mesmo interage com os grupos aromáticos. Além disso, a espectroscopia Raman nos possibilitou determinar o modo de vibração predominante na primeira réplica de fônon da emissão dos filmes LBL de POMA/PPV sendo relativos a ligação C-C do grupo vinil do PPV, com a variação de energia igual a  $172\text{ meV}$ . A análise visual das imagens de AFM dos filmes mostraram que para um número fixo de camadas de PPV e um número variável de camadas de POMA a quantidade de aglomerados aumenta de acordo com o observado nas imagens de AFM dos filmes de POMA. A rugosidade quadrática média apresentou valores que possuem uma dependência, aproximadamente, linear com o número de camadas de POMA e PPV. Observamos através dos histogramas de altura que quanto maior o número de camadas de POMA e PPV menos homogênea é a superfície dos filmes e através da comparação dos espectros de auto-correlação das alturas verificamos que as camadas de PPV seguem o ordenamento das camadas de POMA.

O comportamento dos filmes, segundo o modelo físico proposto neste trabalho, é devido à rigidez das moléculas de PPV na interface polímero/polímero resultante da interação eletrostática entre a POMA e o PPV, uma vez que a distribuição superficial de cargas positivas nas camadas de POMA cria uma ddp responsável pela diminuição da mobilidade das moléculas de PPV. Todos os estudos ópticos e morfológicos apresentados contribuíram para reforçar o modelo físico exposto, explicando o baixo decréscimo na intensidade de emissão dos filmes LBL de POMA/PPV quando submetidos a uma variação de temperatura de 16 para 300K. Este resultado pode contribuir para a criação de dispositivos opto-eletrônicos com grande eficiência de emissão e estabilidade térmica. Estudos conclusivos serão realizados futuramente através de cálculos teóricos afim de otimizar os resultados apresentados.

## 6 Referências

- [1] N.C. Greenham e R.H. Friend, **Sol. State Phys.** 49, 1 (1995).
- [2] A. Greiner et al., **Polym. Adv. Tech.** 9, 369-489 (1998).
- [3] A. J. Heeger e D. Braun, **United States Patent**, Patent Number: 5.869.350 (1999).
- [4] PONTES. R. S, **Adsorção e fluorescência em filmes automontados de polianilina (PAni) e poli(p-fenileno vinileno)(PPV)**. Tese de mestrado, São Carlos, IFSC-USP, 1999. 122p.
- [5] O. N. Oliveira Jr. E D. M. Taylor, **Ciência Hoje** 12, 19 (1990).
- [6] O. N. Oliveira Jr., **Braz. J. Phys.** 22, 60 (1992).
- [7] MARLETTA, Alexandre. **Propriedades Ópticas de Semicondutores Orgânicos à Base de Polímeros emissores de Luz**. Tese apresentada ao programa de pós-graduação em Física, do Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- [8] Y. Yang and A. J. Heeger, **Appl. Phys. Lett.** 64, 1245 (1994).
- [9] S. A. Travain et al, **Mol. Cryst. Liq. Cryst.** 374, 439 (2002).
- [10] A. Marletta et al. **J.Appl. Phys.** Vol. 94, N° 9. November 2003.
- [11] Van Hutten, P.F.; Krasnikov, V.V.; Hadziioannou, G.; *Acc. Chem. Res.* 1999,32, 257.
- [12] <http://w4.siemens.de/FuI/en/archiv/pof/index.html>, acessada em Novembro 2004.
- [13] A.J. Epstein and A.G. Macdiarmid, *Mol. Cryst.* 160, 165 (1998).
- [14] L.H.C. Mattoso, R.M Faria, L.O.S. Bulhões and A.G.Macdiarmid, *J. of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 32, 2147 (1994).
- [15] Greenham N.C., Friend R.H., **Semiconductor device physics of conjugated polymers**, *Sol. Stat. Phys.* 49, 1 ( 1995).
- [16] BIANCHI, Rodrigo. **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos**. Tese de doutorado apresentada à Área de Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo. São Carlos, 2002.

[17] BORGES, Célio. **Processos radiativos e não radiativos em polímeros conjugados emissores de luz**. Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de pós-graduação em ciências, do Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, em 08-11-2001.

[18] PIOVESAN, Érick. **Propriedades ópticas e morfológicas de filmes automontados de PPV+DBS**. Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de pós-graduação do Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2005.

[19] G.G. ROBERTS, **“Langmuir-Blodgett films”** (Plenum-Press, 1990)

[20] Decher, G; Hong, J. D.; Schmitt, J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. **Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charge surfaces**. Thin Solid Films 210/211, 831 (1992).

[21] Lvov, T.; Decher, G.; Möhaward, H. **Assembly, structural characterization, and thermal-behavior of layer by layer deposited ultrathin films of poly(vinyl sulfate) and poly(allylamine)**, Langmuir 9, 481 (1993).

[22] FERREIRA M., **Filmes Poliméricos ultrafinos fabricados pelas técnicas de Langmuir-Blodgett e auto-montagem**, Tese de Doutorado apresentada ao IQSC, USP. São Carlos, 1994.

[23] RAPOSO, M, **Processos de adsorção em filmes automontados de Poli(o-metoxianilina): Evidência de pontes de hidrogênio além da interação iônica**. Tese de Doutorado apresentada ao programa de pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2002.

[24] R.P. Bauman, **“Absorption Spectroscopy”**, Wiley. New York, 1962.

[25] J.E. Albuquerque. Tese apresentada ao programa de pós graduação do Instituto de Física de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

[26] Kenkre, V.M.; Knox, R.S. **Generalized master equation theory of excitation transfer**. Phys. Rev. B9, 5279 (1974)

[27] List, E. J. W. ET AL. **Excitation energy migration in highly emissive semiconducting polymers**. Chem. Phys. Lett. 325, 132 (2000).

- [28] BIRKS, J. B. **Photophysics of Aromatic Molecules**. Wiley- Interscience. Londres 1970.
- [29] FÖRSTER, T. **Discussion Faraday Society**, 27, 7, 1995.
- [30] BIRKS, John B. **“Photophysics of Aromatic Molecules”**. University of Manchester, John Wiley & Sons Inc., London, 1995
- [31] ARNALDO, G. **Síntese e caracterização fotofísica de dois copolímeros eletroluminescentes: um completamente conjugado e outro multibloco tendo como unidade cromofórica o fluoreno-vinileno-fenileno**. Dissertação apresentada ao programa de pós graduação em Química, do setor de ciências exatas. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2004.
- [32] BORGES, Célio. **Efeitos de interface sobre as propriedades ópticas de polímeros conjugados**. Tese apresentada ao programa de pós-graduação em Física Aplicada, do Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2005.
- [33] SOUZA, L. Uilian. **Microscopia de Varredura A Microscopia do Novo Milênio**. <http://www.eletrica.ufpr.br/piazza/materiais/UilianSouza.pdf>
- [34] ZHAO, Y et al. **Characterization of amorphous and crystalline rough surface: principles and applications**. Experimental methods in the physical science, vol. 37. Academic Press. 2001.
- [35] SOUZA, N. C. **Adsorção de poli (o-metoxianilina) em filmes automontados**. Tese apresentada a área de Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- [36] THOMAS, T. R. **Rough Surface**. Imperial College Press. 1999.
- [37] YUHAN Chen, WENHAO Huang. **Meas. Sci. Technol.**; 15; 2005. 2004.
- [38] GADELMAWLA, E.S et al. **Roughness parameters**. J. Mater. Process. Technol.; 123, 133. 2002
- [39] RIUL Jr. A. **Filmes de Langmuir e Langmuir Blodgett de Polianilina processada com ácidos funcionalizados**. Dissertação de mestrado. Instituto de Física de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, 1995.
- [40] <http://www.searadaciencia.ufc.br/especiais/física/Raman>, acessada em Agosto de 2007.

- [41] N. G. Hoogeveen, M. A. Cohen Stuart, G. J. Fleer, M. R. Böhmer, *Langmuir* 12 (1996) 3675-3681
- [42] N.G.Hoogeveen, M.A. Cohen Stuart, G. J. Fleer, **J. Colloid Interface Sci.** 182 (1996) 133-145.
- [43] B. Schoeler, G.Kumaraswamy, F Caruso, **Macromolecules** 35 (2002) 889-897.
- [44] J.M.C. Lourenço et al. **J.Colloid Interface Sci.** 313 (2007) 26-33.
- [45] Rodrigo M. Melo et al. **Química Nova.** Vol.26, N° 2, 177-180, 2003.
- [46] Sala O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho.** Ed. UNESP. São Paulo. 1996.
- [47] W. A. Gazotti Jr. **Preparação e caracterização da poli(o-metoxianilina) dopada com ácidos funcionalizados e sua utilização em aplicações de interesse tecnológico.** Tese de doutorado, UNICAMP, 1998.
- [48] W. P. Su, J. R. Scheieffer e J.A. Heeger. **Phys. Rev. Lett.** 42 (1979) 1698.
- [49] J. M. Ginder e A. J. Epstein. **Phys. Rev.** 41 (1990) 10674.
- [50] J.L.Brédas. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.** 118 (1985) 49.
- [51] J.L. Brédas e G. B. Street. **Acc. Chem. Res.** 18 (1985) 309.
- [52] EIRAS, C et al. **Nanocompósitos eletroativos de poli (o-metoxianilina) e polissacarídeos naturais.** *Quim. Nova*, vol.30, N° 5, 1158-1162, 2007.
- [53] POÇAS. L.C. et al. **Annealing effects on conductivity and optical properties of Pani layer in ITO/PAni/PPV+DBS/Al polymer light-emitting diodes.** *Journal of Physics: Condensed Matter*; 19; 2007.
- [54] MARLETTA. Alexandre et al. **Enhanced Optical and Electrical properties of layer by layer luminescent films.** *Journal of Applied Physics.* Vol. 94. 2003.
- [55] SANTOS, L, F. **Estudos de Processos de Transporte em Dispositivos Poliméricos Emissores de Luz.** Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo. São Carlos 2003.

- [56] J.H. Simpson, D. M. Rice, and F.E. Karasz, **J. Polym. Sci.**, Part B: Polym. Phys. 30, 11. (1992).
- [57] R. B. Capaz e colaboradores. **Phys. Rev. B** 67, 205205. 2003
- [58] RAVOKÉ, D. et al. **Theoretical study of the vibrational spectra in poly(p-phenylene vinylene)**. **Phys. Ver. B**, 41 (15), 1990.

## 7 Apêndice

### 7.1 Absorção Óptica

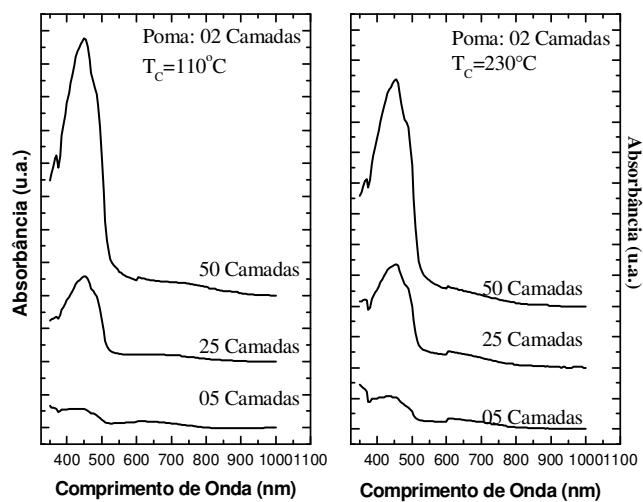


**Figura 7.1:** Espectros de absorção dos filmes LBL de POMA/PPV com 02 camadas de POMA e 05, 25 e 50 camadas de PPV convertidos a 110°C e 230°C.

## 7.2 Fotoluminescência

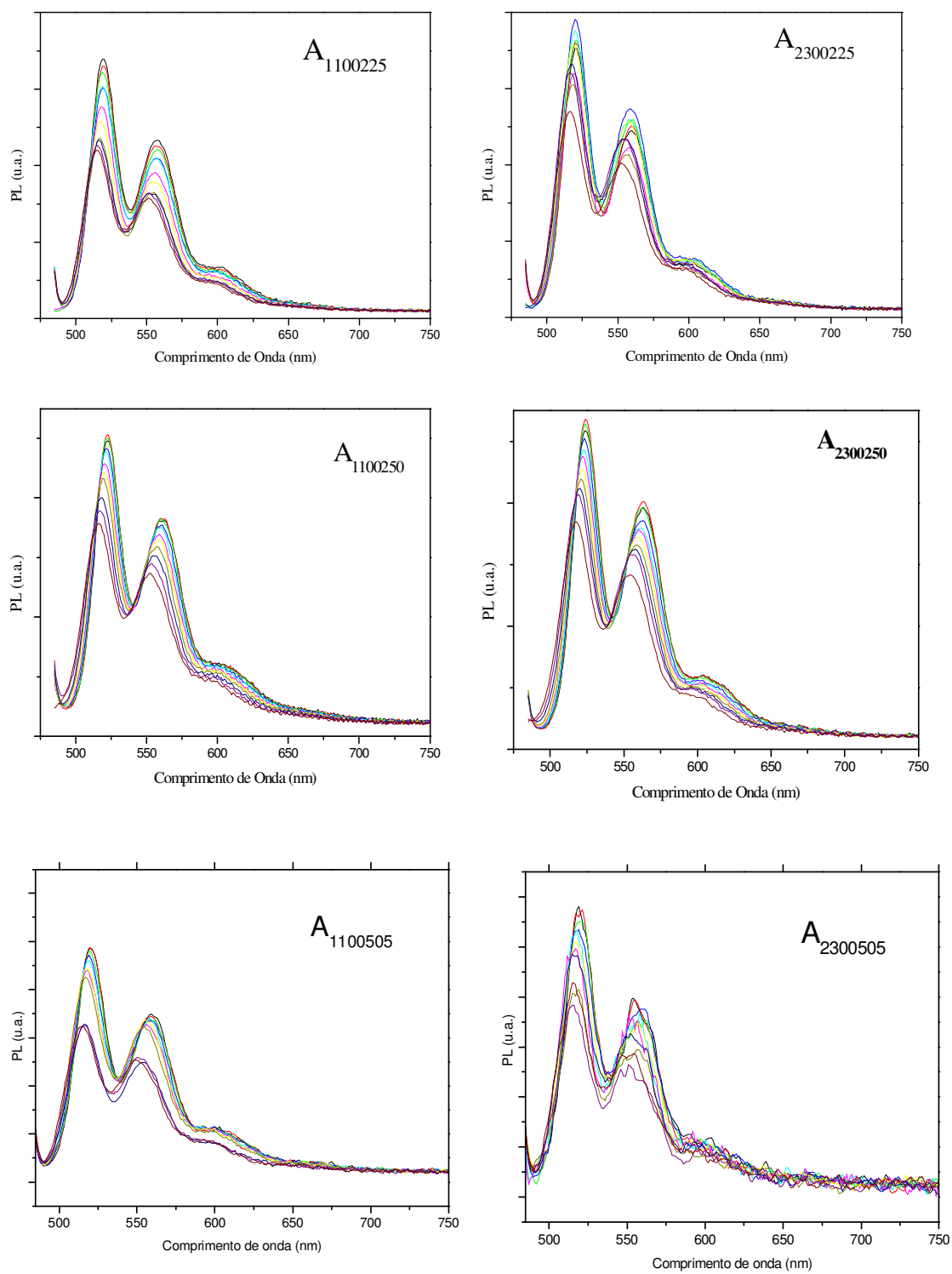


**Figura 7.2:** Espectros de fotoluminescência dos filmes LBL de POMA/PPV convertidos a 110°C e 230°C.

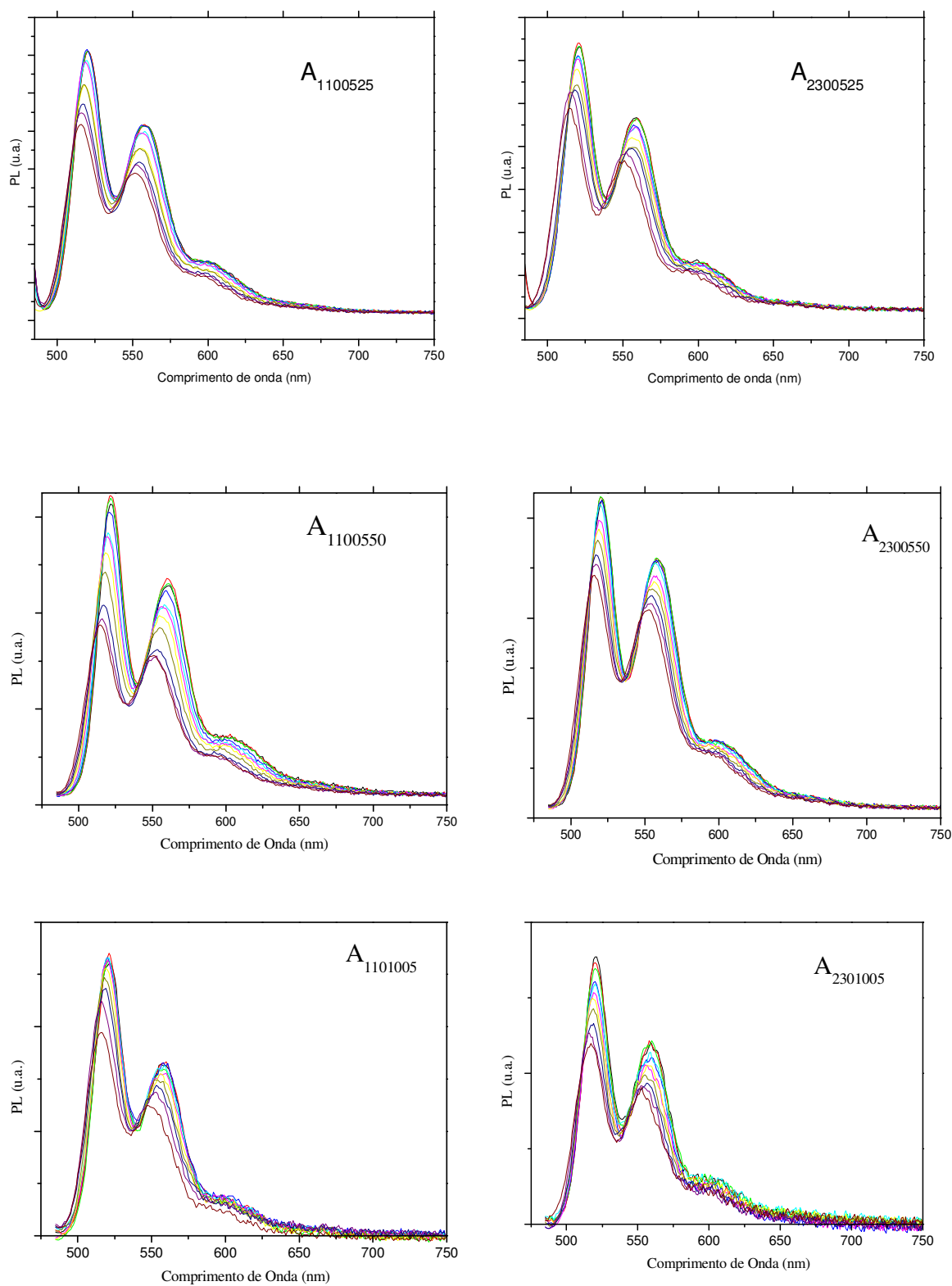


**Figura 7.3: Espectros de fotoluminescência dos filmes LBL de POMA/PPV convertidos a 110°C e 230°C.**

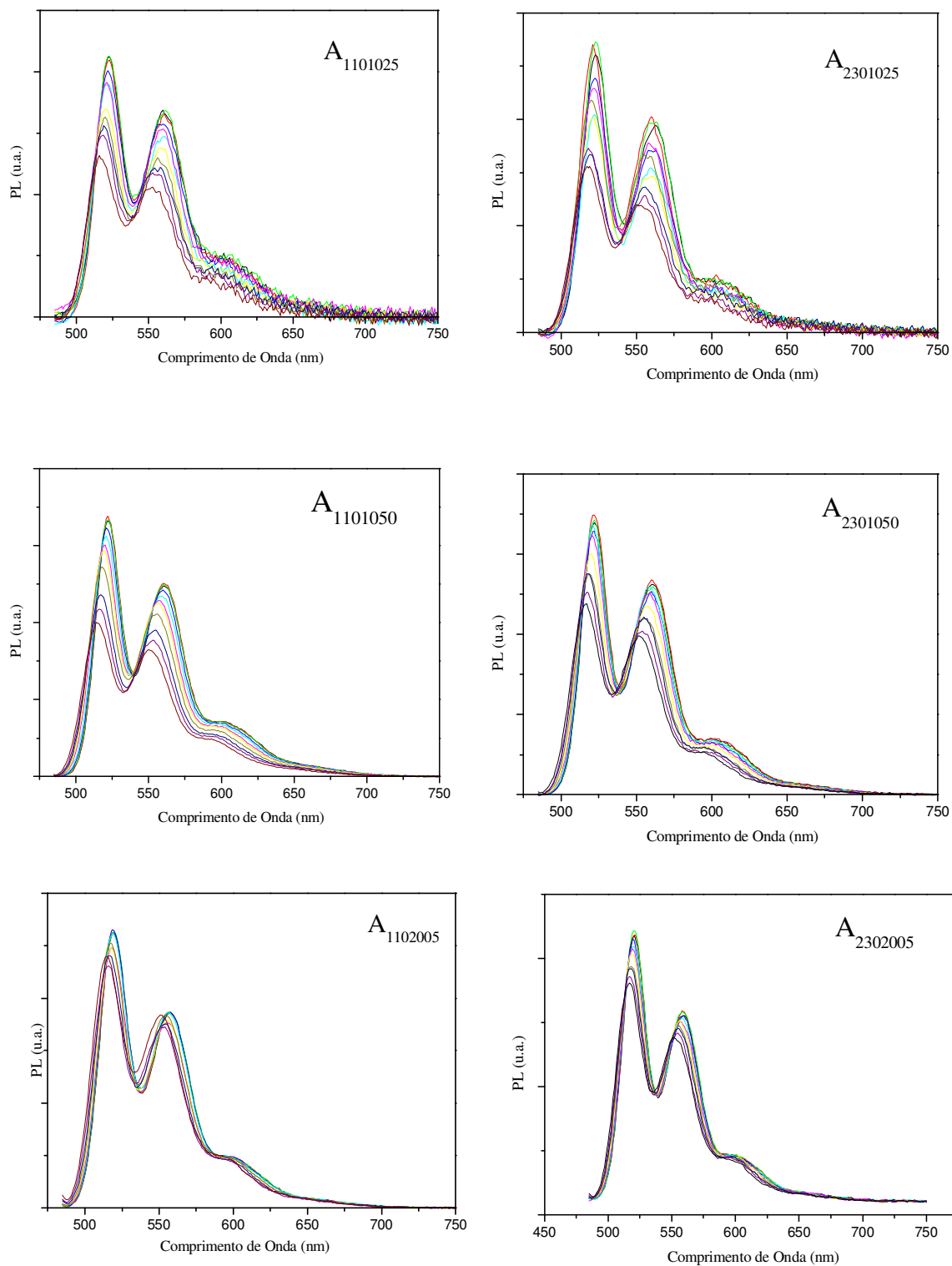


**Figura 7.4:** Espectros de fotoluminescência dos filmes LBL de POMA/PPV convertidos a 110°C e 230°C.

### 7.3 Absorção Polarizada

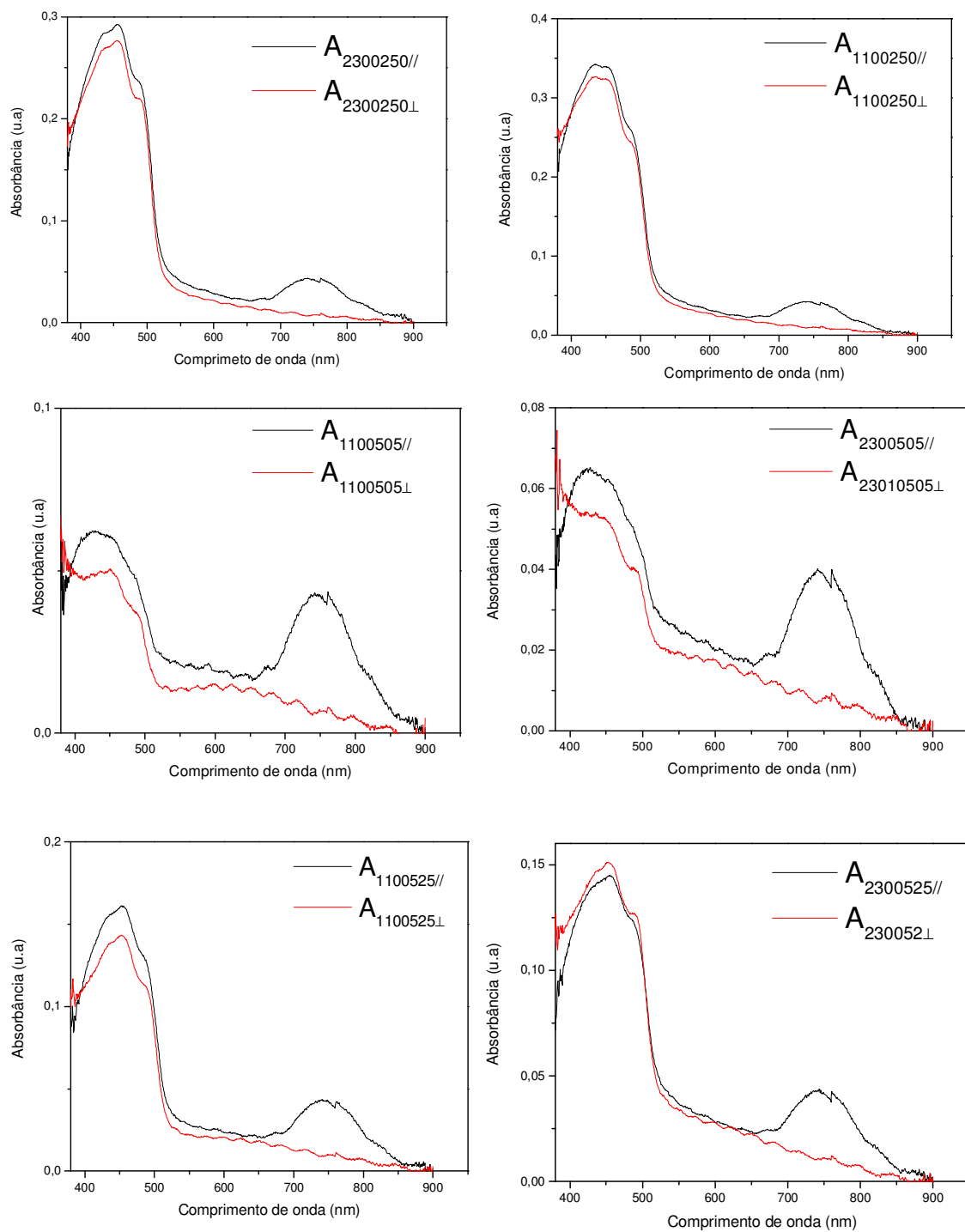


Figura 7.5: Espectros de absorção polarizada dos filmes LBL de POMA/PPV convertidos a 110°C e 230°C.

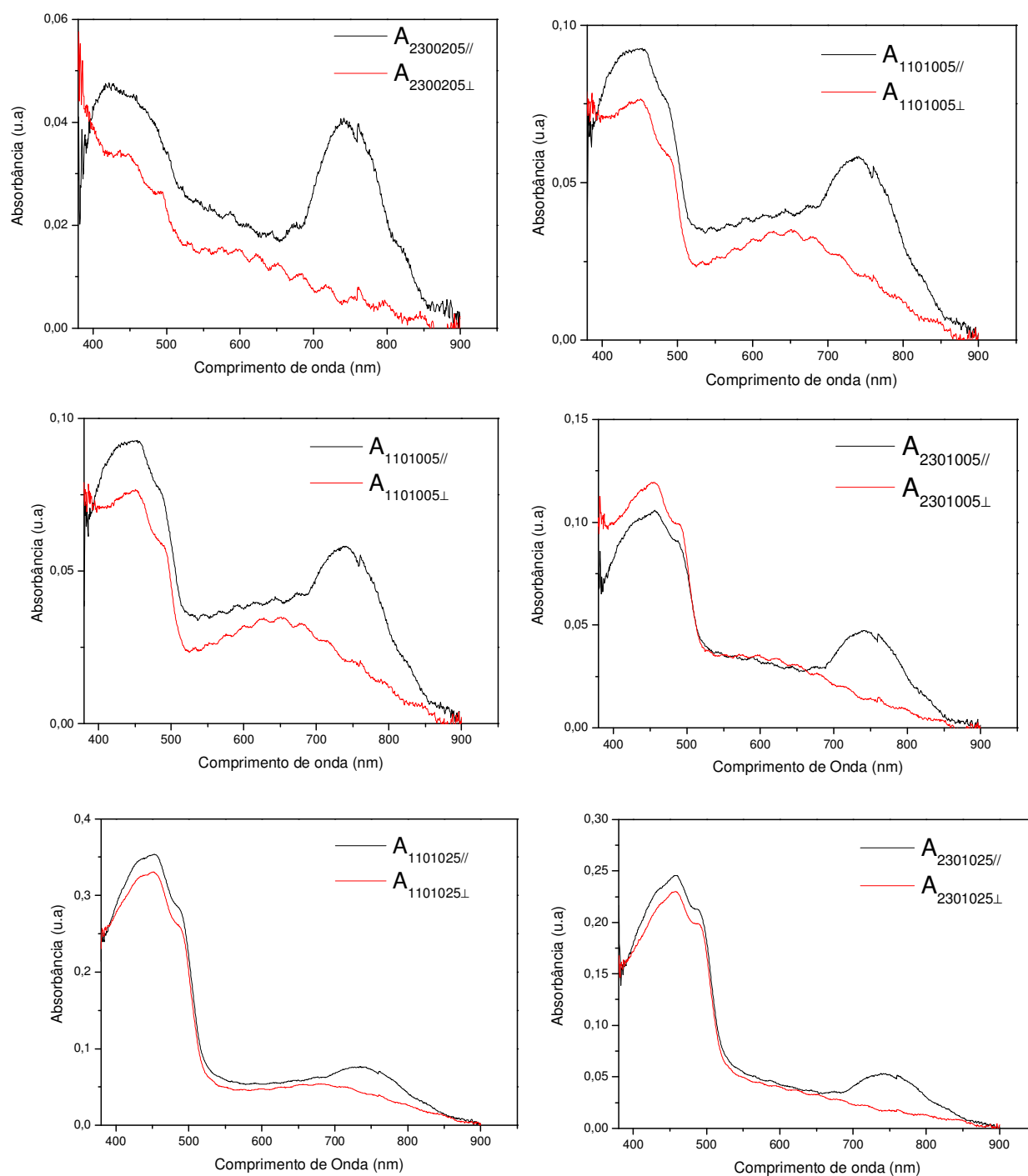


**Figura 7.6: Espectros de absorção polarizada dos filmes LBL de POMA/PPV convertidos a 110°C e 230°C.**

## 7.4 Fotoluminescência Polarizada

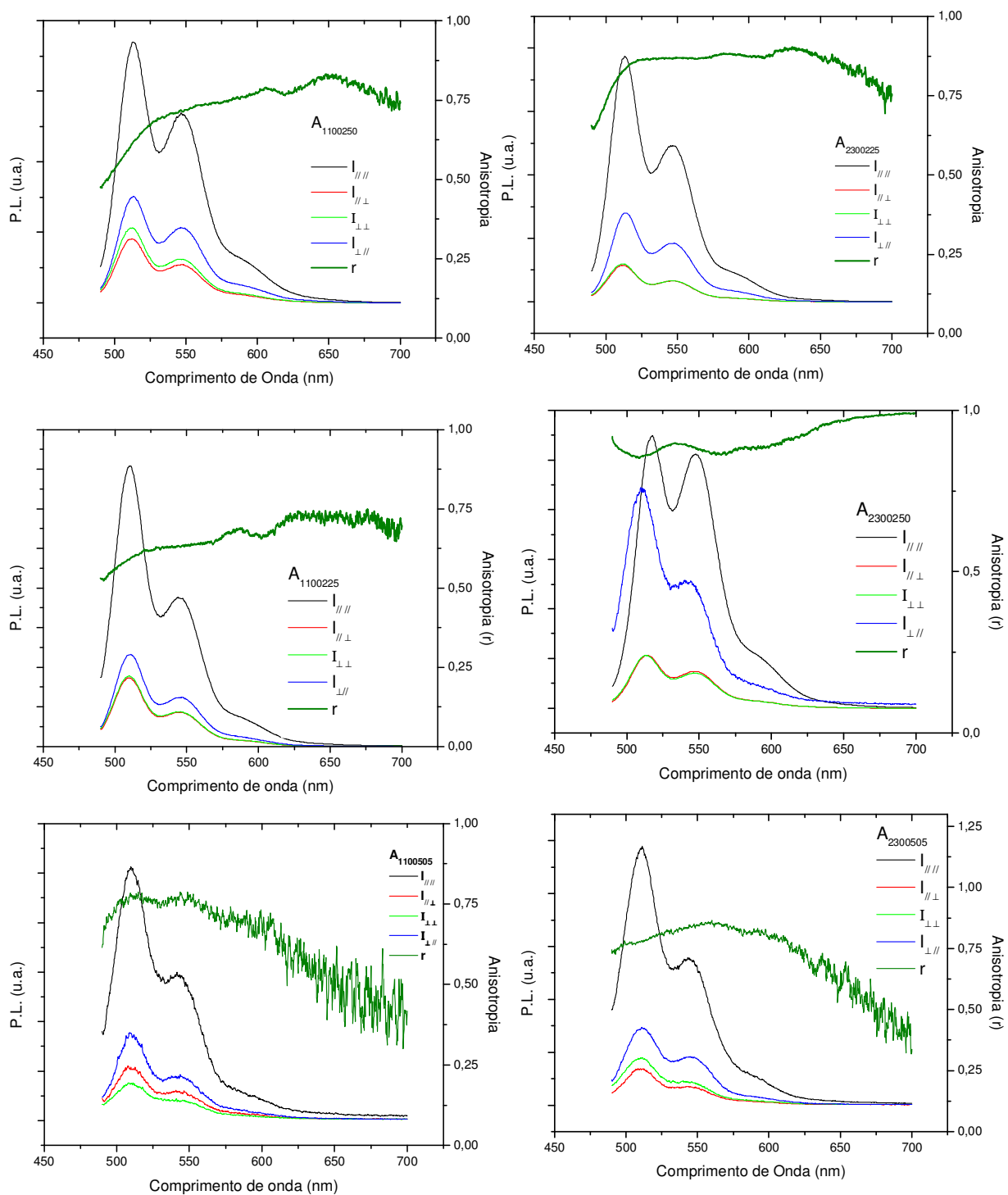


**Figura 7.7:** Espectros de fotoluminescência polarizada e anisotropia dos filmes LBL de POMA/PPV convertidos a 110°C e 230°C.

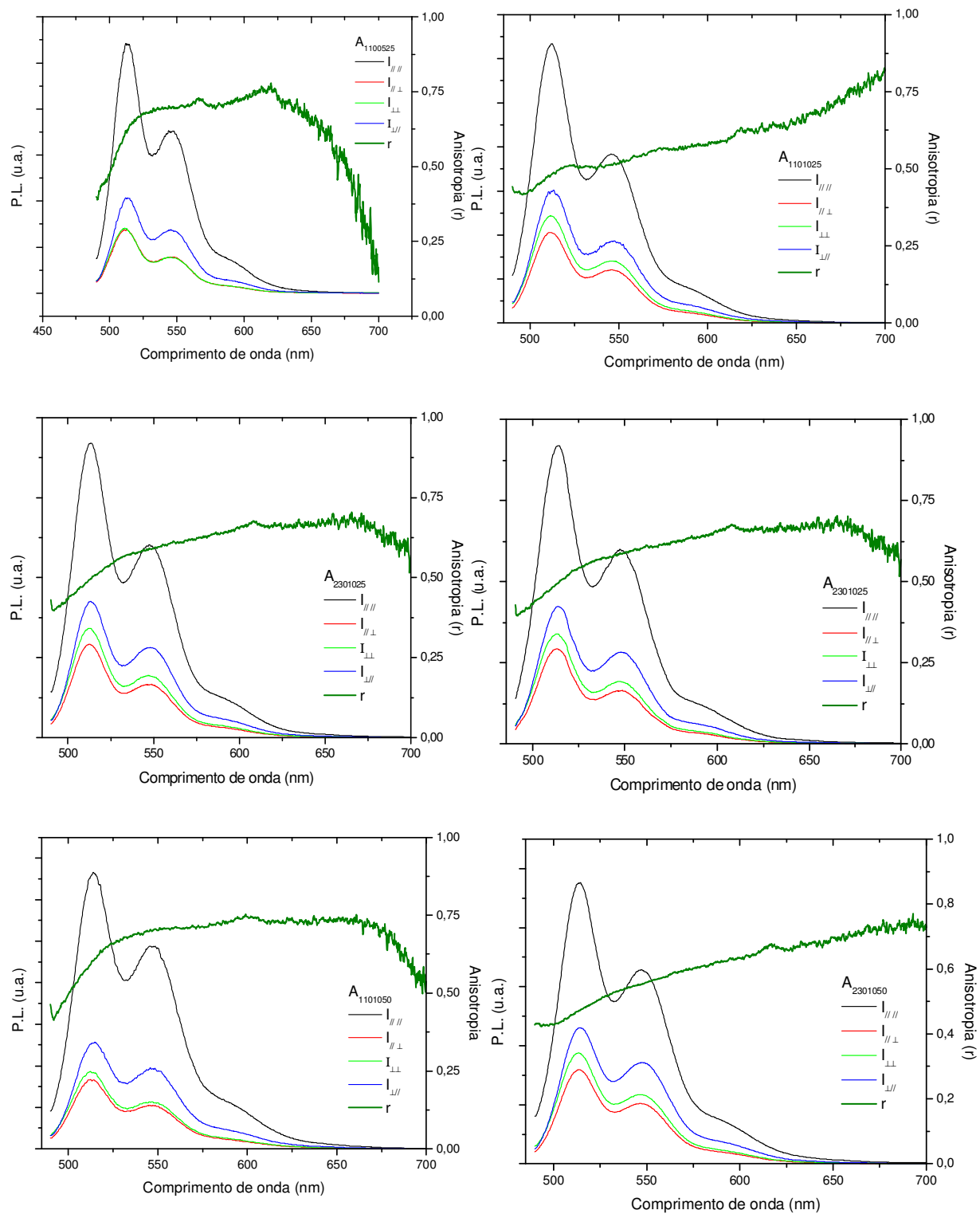


**Figura 7.8:** Espectros de fotoluminescência polarizada e anisotropia dos filmes LBL de POMA/PPV convertidos a 110°C e 230°C.

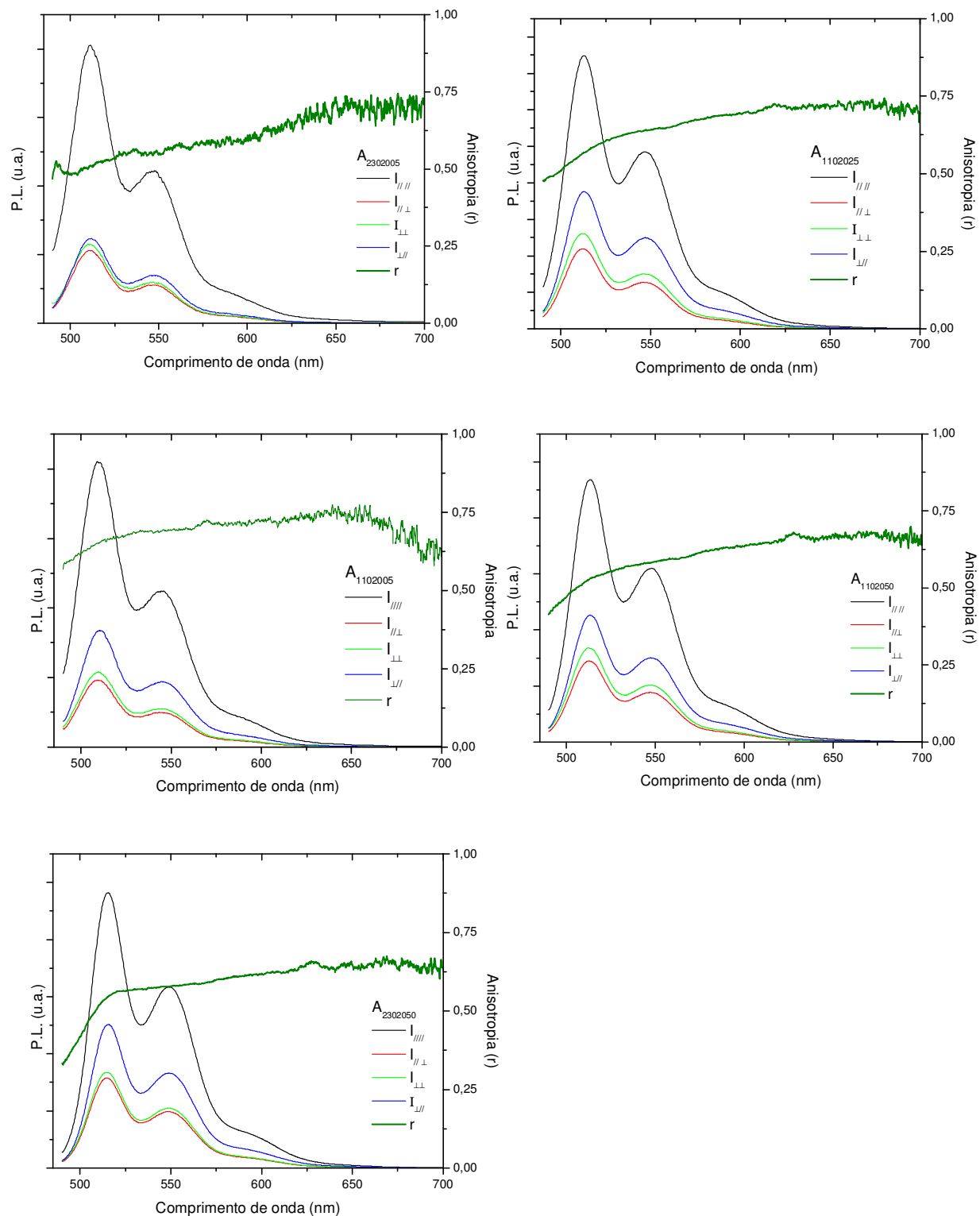


**Figura 7.9:** Espectros de fotoluminescência polarizada e anisotropia dos filmes LBL de POMA/PPV convertidos a 110°C e 230°C.

## 7.5 Excitação

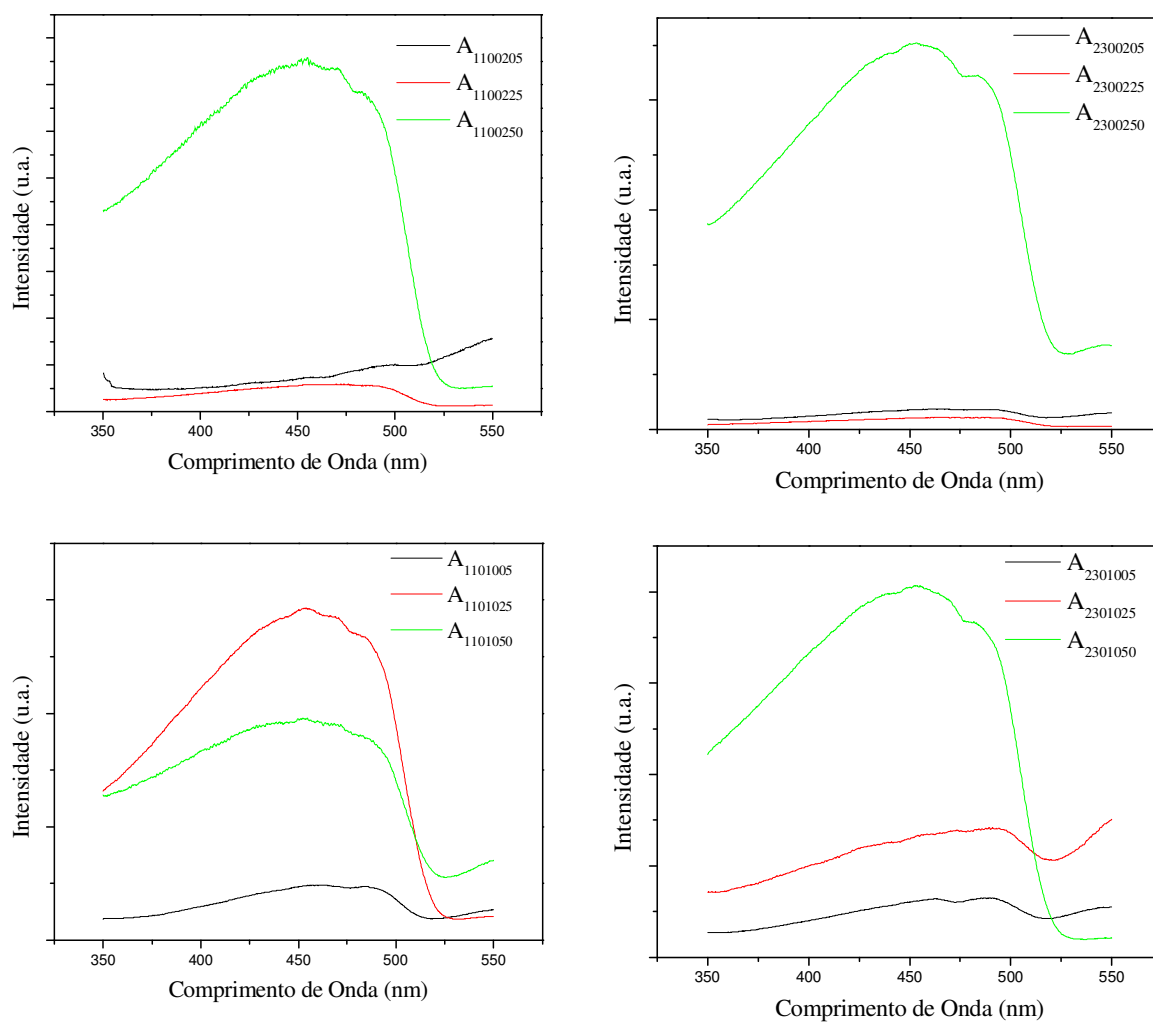


Figura 7.10: Espectros de excitação dos filmes LBL de POMA/PPV convertidos a 110°C e 230°C.