

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Lucas Kaique Martins Roncaselli

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES  
NANOESTRUTURADOS DE DERIVADOS DO POLITIOFENO**

PRESIDENTE PRUDENTE

2016

Lucas Kaique Martins Roncaselli

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES  
NANOESTRUTURADOS DE DERIVADOS DO POLITIOFENO**

Dissertação apresentada como requisito para à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação da Profa. Dra. Clarissa de Almeida Olivati.

Presidente Prudente

2016

Roncaselli, Lucas Kaique Martins.

Fabricação e caracterização elétrica de filmes nanoestruturados de derivados do politiofeno / Lucas Kaique Martins Roncaselli, 2016  
65 f.

Orientador: Clarissa de Almeida Olivati

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2016

1. Politiofeno. 2. Langmuir-Blodgett. 3. Langmuir-Schaefer. 4. Diagrama de energia I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

**A Minha Família**

## **AGRADECIMENTOS**

A Prof. Dra. Clarissa de Almeida Olivati, pela orientação, discussões, e por toda colaboração e apoio não somente no trabalho desenvolvido, e pela amizade. Ao Prof. Dr. Henrique de Santana (UEL-Paraná) pela colaboração nas medidas eletroquímicas e ao Prof. Dr. Deuber Lincon da Silva Agostini pelo aceite em fazer parte da minha banca pelo grande apoio e amizade. A Prof. Dra. Marystela Ferreira (UFScar-Sorocaba) por autorizar uso de seus equipamentos. A doutoranda Edilene Assunção da Silva e a Dra. Maria Luisa Braunger, que além de minhas colegas de grupo, são minhas amigas, pela ajuda indispensável no andamento do trabalho. A técnica Glenda por ajudar a realizar as medidas. Aos amigos e colegas do DFQB pela boa convivência. LNLS – LMF pela fabricação dos eletrodos interdigitados. A CAPES, CNPq, INEO, pelo auxílio financeiro.

## RESUMO

Neste trabalho foram utilizados derivados alquilados do politiofeno (P3ATs), sendo eles regioirregulares (RI) e regiorregulares (RR), diferenciados pela organização molecular. Esses materiais apresentam diferentes características quando fabricados usando técnicas diferentes como, a Langmuir-Blodgett (LB) e a Langmuir-Schaeffer (LS). O objetivo fica em fabricar filmes mistos com ambas as técnicas LB e LS, sendo os derivados misturados com ácido esteárico (*Stearic Acid*, SA), afim de verificar os diagramas de energia de acordo com a organização e condutividade de cada politiofeno. Foram depositados filmes de LB e LS de poli(3-butiltiofeno) (P3BT), poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), poli(3-octiltiofeno) (P3OT) e de poli(3-dodeciltiofeno) (P3DDT). Os P3ATs poli(3-alquiltiofenos) foram depositados em ITO (*Indium-Tin Oxide*), e realizado para a caracterização desses materiais de espectroscopia UV-Visível, eletroquímicas e condutividade. Através dessas medidas foi possível estabelecer uma relação entre a organização, reversibilidade e condutividade desses materiais, possibilitando construir um diagrama de energia para esses derivados alquilados do politiofeno.

Palavras chaves: Politiofeno, Langmuir-Blodgett, Langmuir-Schaeffer, diagrama de energia, condutividade.

## ABSTRACT

In this work we were used alkylated derivatives of polythiophene (P3ATs), and they regioirregulares (RI) andregiorregulares (RR), differentiated by molecular organization. These materials exhibit different characteristics when manufactured using different techniques such as the Langmuir-Blodgett (LB) and Langmuir-Schaeffer (LS). The objective is to manufacture mixed films with both LB and LS techniques, and derivatives mixed with stearic acid (Stearic Acid SA) in order to check the energy diagram according to the conductivity of each organization and polythiophene. LB films were deposited and LS poly(3-butylthiophene) (P3BT), poly(3-hexylthiophene) (P3HT), poly(3-octylthiophene) (P3OT) and poly(3-dodeciltiofeno) (P3DDT). The P3ATs poly(3-alkyltiofenos) were deposited on ITO (Indium-Tin Oxide), and held for characterizing these materials spectroscopy UV-Visible, electrochemical, and conductivity. Through these measures it was possible to establish a relationship between the organization, reversibility and conductivity of these materials, making it possible to build an energy diagram for these alkylated derivatives of polythiophene.

Keywords: Polythiophene, Langmuir-Blodgett, Langmuir-Schaeffer, energy diagram, conductivity.

## Lista de Figuras

Figura 1: Esquema da hibridização $sp^2$ .....	8
Figura 2: Esquema da sobreposição dos orbitais.....	8
Figura 3: Expansão dos orbitais devido à distorção de Pierels. Figura adaptada de <sup>14</sup> .....	9
Figura 4: Poliacetileno e um defeito Sóliton.....	10
Figura 5: Diagrama de energia para o sóliton positivo com carga ( $e$ ) spin (0), para o sóliton neutro com carga (0) spin (1/2 ou -1/2) e para o sóliton negativo com carga ( $-e$ ) spin (0). ....	10
Figura 6: Diagramas de energia para pólaron positivo com carga ( $e$ ) e spin (1/2) e pólaron negativo com carga ( $-e$ ) e spin (1/2).....	11
Figura 7 - Diagramas de energia para bipólaron positivo com carga ( $2e$ ) e spin (0) e bipólaron negativo com carga ( $-2e$ ) e spin (0).....	11
Figura 8: Tipos de ligação entre os anéis tiofênicos.....	12
Figura 9: Disposição das ligações entre vários anéis tiofênicos.....	12
Figura 10: (a) Estrutura química dos derivados do politiofeno com variação de $n$ carbonos na cadeia lateral.....	14
Figura 11: Representação IDE com $N = 10$ dígitos, $h$ altura, $L$ comprimento e $w$ largura dos dígitos, dimensões de 110 nm de altura ( $h$ ), 8 mm de comprimento ( $L$ ) e 100 $\mu\text{m}$ de largura ( $w$ ).....	15
Figura 12: Solução de P3AT em clorofórmio.....	16
Figura 13: Processo de espalhamento da solução sobre a subfase aquosa.....	17
Figura 14: Isoterma $\pi$ -A para o ácido esteárico retirada de <sup>29</sup> .....	18
Figura 15: Esquema de deposição Langmuir-Blodgett (a) e Langmuir-Schaefer (b).....	19
Figura 16: Rampa de potencial aplicada pela CV e um tipo de voltamograma. Imagem retirada de <sup>18</sup> .....	20
Figura 17: Célula eletroquímica e montagem experimental para análise da voltametria cíclica.....	21
Figura 18: Instrumento utilizado Autolab PGSTAT 302N.....	21
Figura 19: Transição eletrônica em moléculas cromóforas.....	23
Figura 20: Fonte Keysight e porta amostras para as medidas de caracterização elétrica.....	24
Figura 21: Isoterma de pressão vs área ( $\pi$ -A) por molécula dos filmes Langmuir de P3BT, P3OT e P3DDT com ácido esteárico.....	27

Figura 22: Isoterma de pressão vs área ( $\pi$ -A) por molécula dos filmes Langmuir de P3BT, P3HT e P3OT. ....	29
Figura 23: Voltamograma cíclico para os filmes P3BT, P3OT e P3DDT regioirregulares LB. ....	31
Figura 24: Voltamograma cíclico para os filmes P3BT, P3OT e P3DDT regioirregulares LS	32
Figura 25: Voltamograma cíclico para os filmes P3HT, P3BT e P3OT regiorregulares LB. ...	34
Figura 26: Voltamograma cíclico para os filmes P3HT, P3BT e P3OT regioirregulares LS ..	35
Figura 27: Espectro de absorção UV-visível para filmes de P3BT, P3HT e P3OT (mistos) para diferentes técnicas (LB e LS). ....	38
Figura 28: Espectro de absorção UV-visível para filmes de P3BT, P3OT e P3DDT (mistos) para diferentes técnicas (LB e LS) .....	39
Figura 29: Espectro de absorção UV-visível para o filme de Langmuir-Blodgett de P3HT, a intersecção entre as linhas vermelhas, fornece o comprimento de onda utilizado para o cálculo do Gap.....	40
Figura 30: Esquema entre as regularidades e irregularidades entre HOMO e LUMO em contato com ouro. ....	42
Figura 31: Curva I vs V para os filmes P3BT, P3OT e P3DDT regioirregulares em LB. ....	43
Figura 32: Curva I vs V para os filmes P3BT, P3OT e P3DDT regioirregulares em LS.....	44
Figura 33: Curva característica I vs V para os filmes LB P3BT, P3HT e P3OT regiorregulares. ....	45
Figura 34: Curva I vs V para os filmes P3HT, P3BT e P3OT regiorregulares em LS.....	46
Figura 35: AFM dos filmes P3AT/AS regioirregulares, LB e LS com 35 camadas. ....	49
Figura 36: AFM dos filmes P3AT/AS regiorregulares, LB e LS com 35 camadas. ....	50

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Porcentagem de massa (P3AT) em relação à %AS e volume de solução .....	16
Tabela 2: Parâmetro de deposição para os filmes P3ATregioirregularesmistos. ....	28
Tabela 3: Parâmetro de deposição para os filmes P3ATregiorregulares mistos. ....	30
Tabela 4: Valores de $E_{ox}$ para os P3ATRegioirregularesmistos feitos em LB e LS. ....	33
Tabela 5: Valores de $E_{ox}$ para os P3ATregiorregulares mistos feitos em LB e LS. ....	36
Tabela 6: Valores de comprimento de onda para os regioirregulares. ....	38
Tabela 7: Valores de comprimento de onda para os regioirregulares. ....	38
Tabela 8: Máximo comprimento de onda ( $\lambda_{max}$ ) para os filmes dos P3ATs mistos regioirregulares. ....	39
Tabela 9: Valores do potencial de oxidação, $E_{GAP}$ , $E_{HOMO}$ e $E_{LUMO}$ para os P3AT regioirregulares. ....	40
Tabela 10: Valores do potencial de oxidação, $E_{GAP}$ , $E_{HOMO}$ e $E_{LUMO}$ para os P3AT regioirregulares .....	41
Tabela 11: Comparação entre Filmes mistos e puros regioirregulares confeccionados por LS. ....	41
Tabela 12: Condutividade elétrica para os filmes LB e LS dos materiais regioirregulares ....	44
Tabela 13: Condutividade elétrica para os filmes LB e LS dos materiais regioirregulares .....	46
Tabela 14: Rugosidade média para os materiais regioirregulares LB e LS. ....	49
Tabela 15: Rugosidade média para os materiais regioirregulares LB e LS. ....	51

## SUMÁRIO

CAPÍTULO I -Fundamentação Teórica .....	6
1. Introdução .....	6
1.2. Polímeros Conjugados .....	7
1.2.1. Propriedades Eletrônicas .....	8
1.2.2. Politiofenos.....	11
1.3. Filmes .....	13
1.3.1. Langmuir-Blodgett e Langmuir-Schaeffer.....	13
CAPÍTULO II – Materiais e Métodos .....	14
2.1. Materiais .....	14
2.2. Substrato .....	14
2.3. Fabricação dos filmes .....	15
2.3.1. Langmuir-Blodgett e Langmuir-Schaeffer .....	15
2.4. Técnicas de caracterização .....	19
2.4.1. Voltametria Cíclica .....	19
2.4.2. Espectrometria de absorção na região UV-Visível.....	22
2.4.3. Caracterização elétrica em corrente contínua .....	23
2.4.4. Microscopia de Força Atômica .....	25
CAPÍTULO III - Resultados e discussões .....	26
3.1. Filmes de Langmuir-Blodgett e Langmuir-Schaeffer.....	26
3.1.1. Regioirregulares .....	26
3.1.2. Regiorregulares .....	28
3.2. Voltametria Cíclica .....	30
3.3. Espectroscopia de absorção óptica na região UV-visível.....	37
3.3.1. Regiorregulares .....	37
3.3.2. Regioirregulares .....	38
3.3.3. Cálculo da energia do <i>gap</i> : HOMO e LUMO.....	39

3.3.4 Caracterização elétrica em corrente contínua .....	42
3.3.5 Microscopia de força atômica .....	48
CAPÍTULO IV – CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	52
4.1. Atividades Futuras: .....	53
4.2 Referências Bibliográficas .....	54

## CAPÍTULO I -Fundamentação Teórica

### 1. Introdução

A eletrônica orgânica é uma das áreas que mais tem se desenvolvido nos últimos anos, seu estudo envolve materiais que contêm carbono em sua estrutura tornando os dispositivos mais leves, flexíveis e com um custo menor do que os de materiais tradicionais<sup>1</sup>. Os materiais orgânicos possuem uma ampla aplicabilidade sendo a mesma dividida em três grandes áreas: impressão em circuitos elétricos, emissão de luz e absorção de luz. O progresso e o desenvolvimento dessas áreas vêm crescendo continuamente, exemplos tais como: a impressão de transistores, AMOLED (*Active-Matrix Organic Light-Emitting Diode*) e painéis fotovoltaicos orgânicos, dentre outras aplicações estão presentes no mercado e constituem uma grande aposta do setor científico<sup>2,3</sup>.

Nesse contexto, a indústria e cientistas têm dado atenção a materiais que possuem determinadas características a fim de melhorar ou desenvolver novos dispositivos. Materiais como os polímeros condutores podem ser considerados uma das revoluções da ciência, pois possuem comportamento típico metálico, ou seja, boas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas, e adicionalmente propriedades mecânicas e processabilidade em solução<sup>2,4</sup>.

Dentre os polímeros condutores, o que vem se destacando é o politiofeno comum a alta mobilidade e propriedades do estado sólido. Os politiofenos podem ser divididos em duas categorias sendo os regiorregulares e os regioirregulares, sendo que a organização e a ordem conformacional são fatores que alteram a condutividade desses materiais. Regiorregulares normalmente apresentam alta condutividade devido à sua habilidade de se organizar em agregados planos, diferente dos regioirregulares que, por sua vez, se dispõem de maneira aleatória<sup>5</sup>.

Desta forma, a organização desses polímeros é um fator muito importante e uma das formas de analisá-la é por meio da técnica de Langmuir-Blodgett, que permite o estudo da monocamada de moléculas anfifílicas em condições experimentais bem definidas. Esta técnica originalmente era aplicada para ácidos graxos de longa cadeia e álcoois, e mais tarde com o desenvolvimento passou a incluir moléculas mais complexas, tais como doadores e aceitadores de elétrons e polímeros conjugados. Langmuir-Blodgett é uma técnica que

permite a fabricação de filmes finos com um alto grau de ordenamento estrutural e o monitoramento de propriedades em nível molecular<sup>6</sup>.

Embora os polímeros condutores tenham muitas aplicações na forma de filmes finos o seu funcionamento exige algumas propriedades adequadas como, por exemplo: o *gap eletrônico*. Estes dispositivos dependem criticamente da estrutura morfológica ou da resultante eletrônica das múltiplas interfaces existentes<sup>7-9</sup>.

Muitos desses dispositivos necessitam de uma junção de interfaces orgânico/orgânico ou orgânico/eletrodo, em geral um metal e o alinhamento dos níveis de energia que está diretamente relacionada com as barreiras para a transferência de carga do material, a posição do nível de Fermi ou função trabalho do eletrodo, o estudo dos níveis energéticos dos materiais orgânicos, possibilitando que determinadas junções tenham uma eficiência para o transporte de elétrons no dispositivo como um todo<sup>1,5,10</sup>.

Nesse contexto, esse trabalho visa estudar os diferentes níveis de energia do *gap*, para a classe de derivados alquilados do politiofeno regiorregulares e regioirregulares com a adição de moléculas anfifílicas viabilizando a disposição desses materiais a partir da técnica de Langmuir-Blodgett e Langmuir-Schaeffer. Nesse trabalho foram preparados filmes finos desses polímeros, calculado os níveis de energia (*gap*).

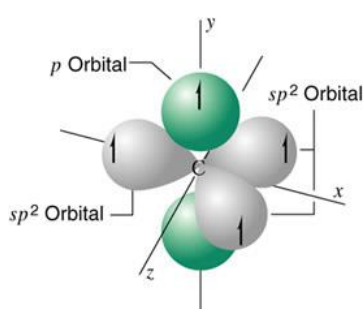
## 1.2. Polímeros Conjugados

Na década de 70 foram descobertas as propriedades de condução em polímeros conjugados<sup>11</sup>. Esses polímeros começaram a receber maior atenção em 1977 com o trabalho de Shirakawa, Heeger e MacDiarmid, que perceberam que a condutividade do poliacetileno era sensivelmente aumentada pela dopagem com o iodo<sup>11</sup>.

Embora, o poliacetileno tenha sido o primeiro a ser estudado e sintetizado, as limitações desse material como instabilidade térmica, conduziu para um avanço no intuito de desenvolver novos polímeros, como por exemplo, a polianilina, o polipirrol e o politiofeno. Os polímeros condutores intrínsecos (PCI) são consequências desse avanço, cujas cadeias principais apresentam extensas regiões de alternâncias de ligações duplas e simples (ligações conjugadas), e por isso são chamados de polímeros conjugados<sup>12,13</sup>.

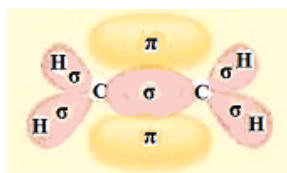
### 1.2.1. Propriedades Eletrônicas

O carbono é o átomo responsável pela formação da estrutura dos polímeros conjugados, sendo suas ligações formadas pela configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Dentre estes, os elétrons  $1s$  são mais internos e não estão envolvidos nas ligações químicas, já os elétrons  $2s$  e  $2p$  são aqueles da camada mais externa do átomo ou elétrons de valência sendo aqueles que participam das ligações<sup>1</sup>. A combinação de um orbital  $s$  com dois orbitais  $p$  resulta na hibridização  $sp^2$  representado na Figura 1.



**Figura 1:** Esquema da hibridização  $sp^2$ .

Esse tipo de hibridização é capaz de realizar 3 ligações sigma –  $\sigma$ , e quando aproximamos outro átomo  $sp^2$ , ocorre uma sobreposição frontal e lateral dos orbitais  $\sigma$  e  $\pi$  respectivamente. Essa sobreposição faz com que as funções de onda dos orbitais sejam construtivas ou destrutivas, ou seja, uma ligação ligante ou antiligante, onde no estado fundamental 2 elétrons ocupam o estado ligante e o antiligante permanece vazio como indicado na Figura 2<sup>14,15</sup>.

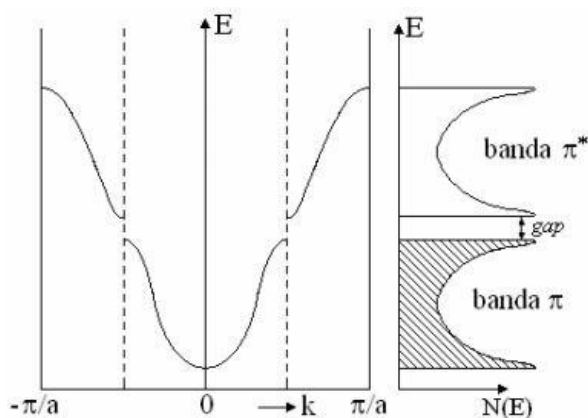


**Figura 2:** Esquema da sobreposição dos orbitais.

O anel benzênico é um exemplo em que os carbonos são todos  $sp^2$ , possuindo 6 ligações  $\sigma$  e 3 ligações  $\pi$  entre os carbonos, onde as ligações  $\sigma$  estão mais localizadas entre os carbonos diferentes das ligações  $\pi$  que ficam deslocalizadas no anel, essa deslocalização das ligações  $\pi$  é responsável pelas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas dos polímeros conjugados<sup>16,17</sup>.

A deslocalização permite a mobilidade de carga ao longo da cadeia, porém nos polímeros conjugados existe uma diferença no comprimento das ligações de dimerização, ou seja, para ligações simples esse comprimento é mais alongado do que para as ligações duplas, e como consequência dessa variação entre as distâncias temos uma distorção chamada de distorção de Pierels<sup>14,16</sup>.

A distorção de Pierels faz com que os orbitais  $\pi$  ligantes ocupados e os orbitais  $\pi^*$  antiligantes vazios se expandam sendo análogos aos orbitais moleculares dos semicondutores em que o orbital molecular ocupado de maior energia (*Highest Occupied Molecular Orbital* - HOMO) é relacionado com o estado  $\pi$  ligante, enquanto que o orbital molecular desocupado de menor energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* - LUMO) está relacionado ao  $\pi^*$  antiligante<sup>14,15</sup>. Uma representação esquemática é apresentada na Figura 3.



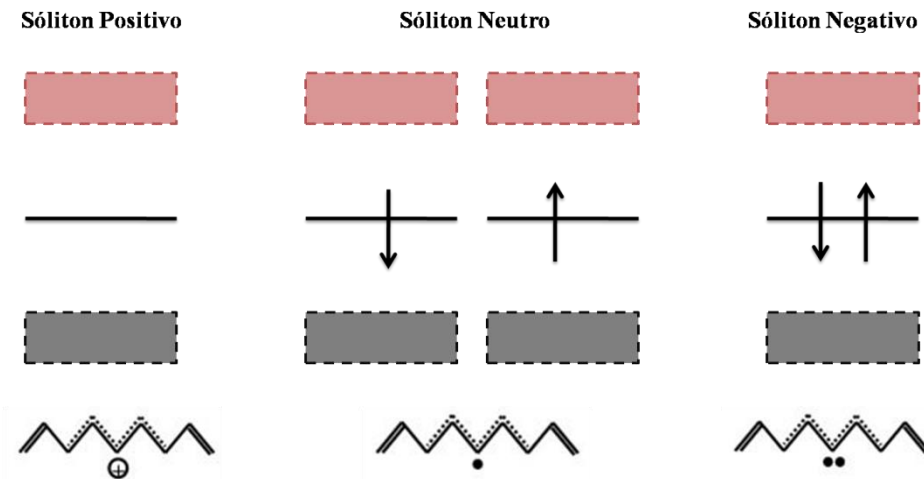
**Figura 3:** Expansão dos orbitais devido à distorção de Pierels. Figura adaptada de <sup>14</sup>.

Como a cadeia apresenta uma periodicidade e uma diferença entre as ligações duplas e simples, esses materiais possuem importantes características envolvendo elétrons de condução, e a região onde temos a abertura do *gap* devido a esse potencial de periodicidade é denominada zona de Brillouin. Para polímeros não conjugados temos um *gap* extenso na ordem de 8eV caracterizando isolantes, já os polímeros conjugados temos um *gap* aproximadamente de 1,5eV a 3eV tornando-os semicondutores<sup>18,19</sup>. Para um polímero no estado degenerado, como o poliacetileno, a alternância das suas ligações faz com que defeitos estruturais, denominados sóliton (indicado na Figura 4), possam se mover na cadeia. Esse tipo de defeito (sóliton) faz com que abra um nível de energia no interior do *gap*<sup>16,20</sup>.



**Figura 4:** Poliacetileno e um defeito Sóliton.

Devido ao desemparelhamento de um elétron na cadeia e dependendo do estado em que se encontra, o sóliton pode ser neutro, positivo ou negativo. Os defeitos por sua vez mudam com a adição ou remoção dos elétrons tornando-os negativamente ou positivamente carregados, de modo que o nível de energia presente no interior do *gap* tenha carga nula,  $e^+$  ou  $e^-$  e spin  $1/2$  ou  $0$ <sup>13,21,22</sup>. Na Figura 5 a seguir é possível ver esse estado correspondente às excitações do *trans*-Poliacetileno que é utilizado como modelo teórico na maioria dos trabalhos.

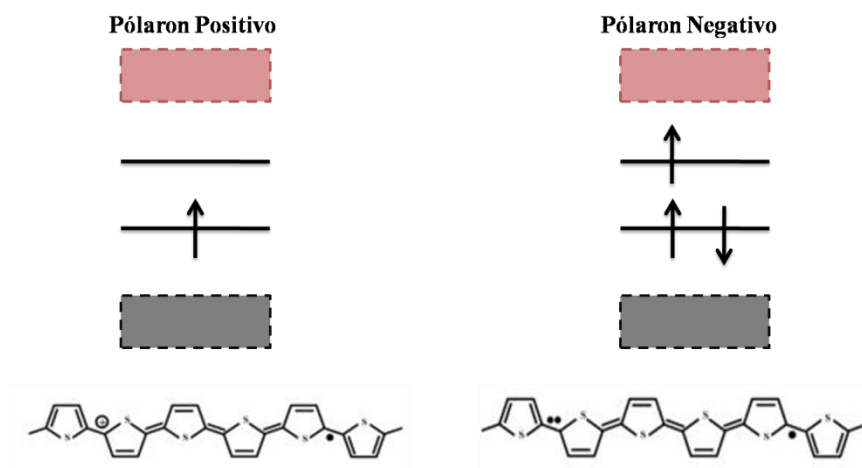


**Figura 5:** Diagrama de energia para o sóliton positivo com carga (+e) spin (0), para o sóliton neutro com carga (0) spin (1/2 ou -1/2) e para o sóliton negativo com carga (-e) spin (0).

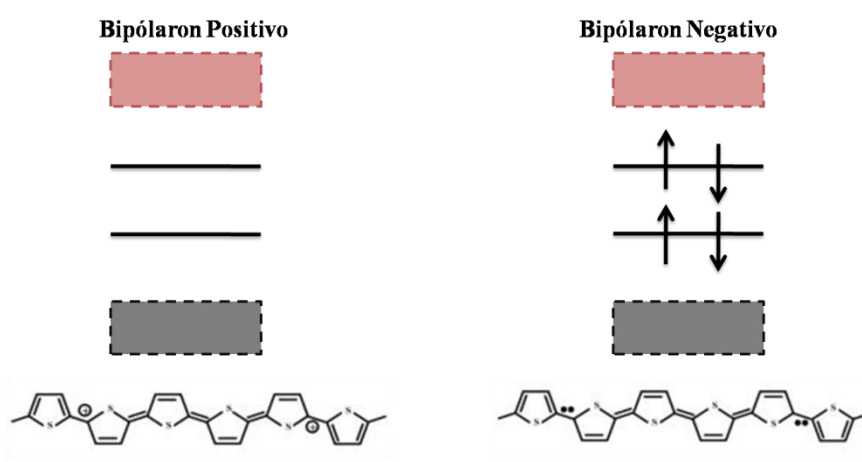
Para alguns polímeros conjugados como *cis*-Poliacetileno com estados fundamentais não degenerados, as duas regiões separadas pelo defeito não são degeneradas e, como uma região é mais energética, um segundo defeito é formado, de maneira que a cadeia na região externa aos defeitos permanece na configuração de menor energia possível, dessa forma os defeitos criados ocorrem aos pares<sup>20,22</sup>.

Como cada defeito abre um estado de energia no interior do *gap*, a combinação de dois outros estados resulta na formação de um estado ligante e um antiligante, de maneira simétrica com relação ao meio do *gap*. Para uma carga adicionada (dopagem), é formado um pólaron, chamados de pólarons positivos ( $p^+$ ), quando a carga adicionada é positiva e quando são carregados negativamente, de pólarons negativos ( $p^-$ )<sup>14,16,20</sup>.

Assim se uma segunda carga for adicionada ou retirada, é energeticamente favorável a formação de um bipólaron, dessa maneira, o pólaron tem uma ou três cargas e o bipólaron tem duas ou quatro cargas<sup>16,23</sup>. As representações dos diagramas de energia para o pólaron positivo e negativo estão representadas na Figura 6 e para o bipólaron estão na Figura 7.



**Figura 6:** Diagramas de energia para pólaron positivo com carga ( $e$ ) e spin ( $1/2$ ) e pólaron negativo com carga ( $-e$ ) e spin ( $1/2$ ).



**Figura 7 -** Diagramas de energia para bipólaron positivo com carga ( $2e$ ) e spin ( $0$ ) e bipólaron negativo com carga ( $-2e$ ) e spin ( $0$ ).

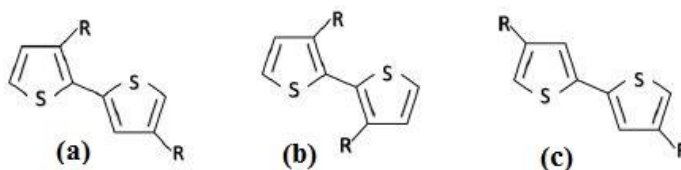
### 1.2.2. Politiofenos

As limitações de alguns materiais da década de 80 levaram ao desenvolvimento de novos tipos de polímeros, com o intuito de se obter características melhores como estabilidade térmica, processabilidade, solubilidade e principalmente a condutividade quando dopados com outros materiais. Os politiofenos (PTs) foram os primeiros preparados quimicamente, e que apresentavam excelentes resultados<sup>13,14,24</sup>.

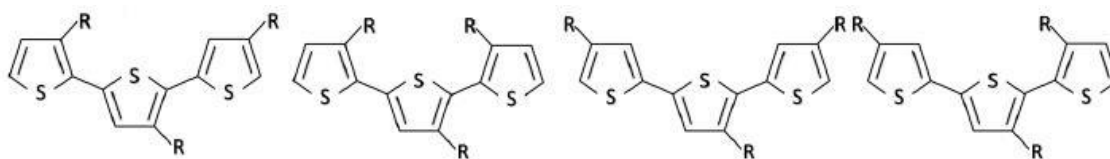
A forte interação  $\pi$ -stacking entre os anéis aromáticos resulta, nos PTs uma baixa solubilidade, no entanto ao anexar uma cadeia lateral à cadeia principal de um polímero insolúvel, a solubilidade aumenta drasticamente<sup>25</sup>.

A regiorregularidade faz com que as estruturas fiquem bem definidas e organizadas na forma  $\pi$ -stacking. Em 1985 foi preparado o primeiro poli(3-alkiltiofeno) (P3AT) com o objetivo de preparar um politiofeno condutor solúvel e processável com regiorregularidade em torno de 50% a 80%. Essa habilidade fez com que fossem produzidos melhores materiais, aprimorando o desempenho dos dispositivos<sup>22,26</sup>.

Como a estrutura (3-alkiltiofeno) compõe moléculas assimétricas, esses materiais podem ser classificados em relação a sua regiorregularidade. O grau está relacionado com a quantidade de ligações cabeça-cauda (*head-tail* ou HT) Figura 8 (a), cabeça-cabeça (*head-to-head* ou HH) Figura 8 (b) e ligação cauda-cauda (*tail-to-tail* ou TT) Figura 8 (c)<sup>19,27</sup>. Ao ponto que mais anéis tiofênicos se acoplam o grau de complexidade aumenta alguns exemplos mostrados na Figura 9.



**Figura 8:** Tipos de ligação entre os anéis tiofênicos.



**Figura 9:** Disposição das ligações entre vários anéis tiofênicos.

Os regiorregulares, por sua vez, contêm misturas das diferentes ligações já citadas, ou seja, não possui uma organização preferencial nem mesmo uma simetria definida, de modo que aumenta a torção entre os anéis, resultando na perda de conjugação. Como consequência, uma perda da condutividade e um aumento do *bandgap*, entre outras propriedades serão afetadas. Polímeros preparados com um controle regioquímico recebem o nome de regiorregulares, onde ligações do tipo HT são favorecidas, aumentando a organização e a simetria, caracterizando materiais com alta condutividade e baixos *bandgaps*<sup>27,29</sup>.

Como a organização é um fator importante que define algumas propriedades desses materiais a obtenção na forma de filmes finos tem sido bastante explorada<sup>21</sup>. Várias técnicas têm sido utilizadas dentre elas *casting*, *spin-coating*, Langmuir-Schaeffer e Langmuir-Blodgett<sup>29</sup>. As duas primeiras apresentam uma baixa organização se comparado com as técnicas de Langmuir, que se destaca pela ótima organização dos filmes, sendo utilizadas nesse trabalho.

### 1.3. Filmes

#### 1.3.1. Langmuir-Blodgett e Langmuir-Schaeffer

O aperfeiçoamento, com o passar dos anos, fez com que novas técnicas fossem desenvolvidas a fim de melhorar as propriedades ópticas, elétricas, magnéticas, entre outras. A técnica Langmuir-Blodgett é muito útil, além de transferir de forma organizada e controlada para o substrato, possibilitando o estudo de monocamadas em algumas substâncias<sup>30</sup>.

O estudo de filmes finos se deu por volta de 1891, quando Agnes Pockels desenvolveu um equipamento capaz de medir a área exata de um filme de óleo. No entanto, somente em 1930 que trabalhos mais completos e aprofundados surgiram. Irving Langmuir foi o primeiro a iniciar pesquisas com filmes finos, especificamente filmes de óleo sobre a água, além de desenvolver uma teoria de filmes adsorvidos. A denominação monocamada de Langmuir foi dada em sua homenagem, pois este trabalho foi o que fundamentou esta área de pesquisa. Sua assistente Katharine Blodgett continuou seus trabalhos, onde juntos desenvolveram a teoria de filmes transportados para suportes sólidos por meio de imersão e emersão<sup>29,30</sup>. Devido a imensa contribuição para a tecnologia de filmes finos, essa técnica é geralmente conhecida como Langmuir-Blodgett.

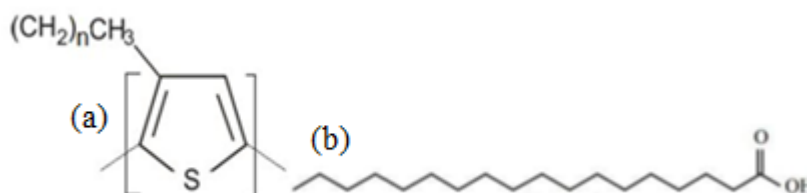
Das muitas vantagens que essa técnica proporciona, podemos destacar, por exemplo, a organização dos filmes que é extremamente alta e a taxa de controle de espessura que são muito sensíveis. Esse é um fator de muita importância e com o avanço tecnológico muito dos dispositivos tendem a ficarem menores e mais eficientes<sup>31</sup>.

## CAPÍTULO II – Materiais e Métodos

### 2.1. Materiais

Derivados alquilados regiorregulares e regioirregulares são os materiais estudados nesse trabalho, tais como poli(3-butiltiofeno) (P3BT), poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), poli(3-octiltiofeno) (P3OT) e poli(3-dodeciltiofeno) (P3DDT), acrescidos de ácido esteárico. A estrutura química desses derivados do politiofeno se difere pelo número de carbonos na cadeia lateral, para o P3BT, P3HT, P3OT e P3DDT,  $n = 3$ ,  $n = 5$ ,  $n = 7$  e  $n = 11$ , respectivamente, como mostrado na Figura 10 (a) <sup>28,29</sup>. Os polímeros utilizados para a fabricação dos filmes foram adquiridos comercialmente da empresa Sigma-Aldrich. Para o caso dos regiorregulares eles possuem uma alta porcentagem de ligações cabeça-cauda (HT).

O ácido esteárico (SA), indicado na Figura 10 (b) é um ácido graxo octadecanóico (18 carbonos) padrão usado como modelo na formação de filmes de Langmuir, por possuir cabeça hidrofílica e cauda hidrofóbica. Moléculas anfifílicas como ácido esteárico foram utilizadas, neste trabalho, em misturas com os derivados do politiofeno a fim de obter um filme ultrafino de melhor qualidade<sup>32,33</sup>.



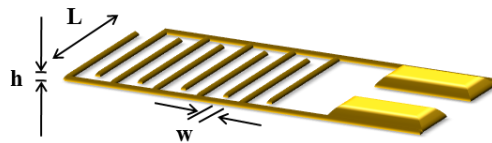
**Figura 10:** (a) Estrutura química dos derivados do politiofeno com variação de n carbonos na cadeia lateral.  
(b) Estrutura química do Ácido Esteárico.

### 2.2. Substrato

Para realizar as medidas eletroquímicas e medidas elétricas, foram utilizados dois tipos de substrato: vidro recoberto por ITO (*Indium-Tin Oxide*) e eletrodos interdigitados de ouro IDEs (*Interdigitated Electrodes*), Figura 11.

A utilização do IDE é importante, pois em cada par de dígitos do eletrodo a corrente total é amplificada, o que torna mais fácil a caracterização em materiais com baixa

condutividade. Estes substratos foram produzidos no Laboratório de Microfabricação e filmes finos (LMF) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) no centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), porém antes de usá-los, estes necessitam passar por um processo de limpeza, que consiste na imersão em álcool isopropílico e em acetona a uma temperatura próxima de 50 °C. Logo após a limpeza, o vidro recebe um tratamento tornando-o hidrofóbico. Esse tratamento consiste na exposição das lâminas de vidro ao vapor do hexametildisilazano (HMDS) por 48 horas<sup>21,29</sup>



**Figura 11:** Representação IDE com  $N = 10$  dígitos,  $h$  altura,  $L$  comprimento e  $w$  largura dos dígitos, dimensões de 110 nm de altura ( $h$ ), 8 mm de comprimento ( $L$ ) e 100  $\mu\text{m}$  de largura ( $w$ ).

## 2.3. Fabricação dos filmes

### 2.3.1. Langmuir-Blodgett e Langmuir-Schaeffer

Os filmes de Langmuir-Blodgett, como descritos anteriormente, apresentam boa qualidade, organização e facilidade de controle. Os filmes foram produzidos a partir do espalhamento de uma quantidade de solução do material de estudo (P3AT), sobre a subfase aquosa na cuba de Langmuir. Os materiais usualmente empregados na formação dos filmes de Langmuir são anfifílicos, com partes polares (hidrofílicas) e apolares (hidrofóbicas) bem definidas. A parte hidrofóbica, geralmente constituída de cadeias carbônicas alifáticas, diminui a solubilidade das moléculas na subfase aquosa. A parte hidrofílica é responsável pelo espalhamento do filme na superfície da água devido à sua maior interação com a subfase aquosa<sup>31,32</sup>.

Para a fabricação e caracterização do filme Langmuir através da isoterma de pressão superficial e para o processo de deposição dos P3AT (regiorregulares e regioirregulares) foram utilizados os seguintes dados de acordo com a Tabela 1:

**Tabela 1:** Porcentagem de massa (P3AT) em relação à %SA e volume de solução.

Regiorregular					
P3AT	Massa Molar (g/mol)	Molaridade (mol/L)	Volume (L) solvente (clorofórmio)	Porcentagem AS (%)	Massa (mg)
P3BT	138	$1 \times 10^{-3}$	$10 \times 10^{-3}$	60	1,4
P3HT	166	$1 \times 10^{-3}$	$10 \times 10^{-3}$	57	1,6
P3OT	194	$1 \times 10^{-3}$	$10 \times 10^{-3}$	54	1,7
Regioirregular					
P3BT	138	$1 \times 10^{-3}$	$10 \times 10^{-3}$	60	1,4
P3OT	194	$1 \times 10^{-3}$	$10 \times 10^{-3}$	60	1,4
P3DDT	250	$1 \times 10^{-3}$	$10 \times 10^{-3}$	60	1,7
Ácido Estéarico					
AS	284,5	$2 \times 10^{-3}$	X	60,57 e 54	2,1

As soluções dos politiofenos foram feitas a partir da mistura (SA: P3AT) e solubilizando com clorofórmio (Figura 12), as porcentagens obtidas são de trabalhos anteriores<sup>29</sup> que obtiveram melhores resultados para a condutividade desses materiais. Resultando para os regiorregulares uma concentração de 0,37 mg/ml para as soluções de P3HT, 0,35 mg/ml para as de P3BT e 0,38 mg/ml para P3OT e para os regioirregulares 0,35 mg/ml para as soluções de P3BT, P3OT e P3DDT.



**Figura 12:** Solução de P3AT em clorofórmio.

Para a confecção dos filmes Langmuir-Blodgett e Langmuir-Schaeffer, foi utilizado uma cuba Langmuir KSV modelo 5000. O uso de clorofórmio na limpeza da cuba e das barreiras é muito importante, pois evita que vestígios de outras deposições entrem em contato com a subfase. Em seguida, são colocados sobre a cuba aproximadamente 1350 mL de água ultrapura, do sistema de purificação de água da Millipore, com resistividade de 18,2 M $\Omega$ .cm. Então é iniciado o processo de espalhamento da solução e fabricação dos filmes. Com uma seringa de 250  $\mu$ L limpa com clorofórmio, é preenchida com o material e com muito cuidado a solução é espalhada e, para monitorar um sensor de pressão, é posicionado para que se tenha um controle do espalhamento da solução como na Figura 13.

O software da cuba KSV fornece alguns parâmetros que devem ser informados para controlar melhor o filme, dados como volume, massa molar da solução, subfase utilizada, dimensões do substrato (para a deposição), devem ser devidamente preenchidos para cada tipo de P3AT. Como todas as soluções nesse trabalho são mistas, a concentração e o volume total da solução (SA e P3AT) foram colocadas e uma média em relação às massas e porcentagens dos materiais.

O volume espalhado de solução dos filmes foi de 250  $\mu$ L para, P3BT, P3HT e P3OT, e para o P3OT e P3DDT regioirregulares foi de 500  $\mu$ L. Para dar início à compressão das barreiras é necessário esperar 15 minutos, assim o solvente (clorofórmio) presente na solução evapora e fique somente as moléculas do polímero dispersas na subfase.

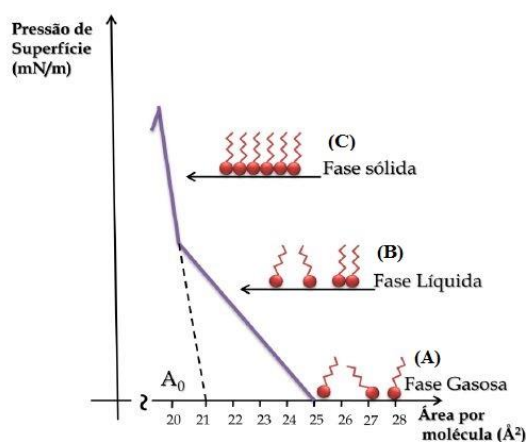


**Figura 13:** Processo de espalhamento da solução sobre a subfase aquosa e sensor de pressão (indicado no círculo).

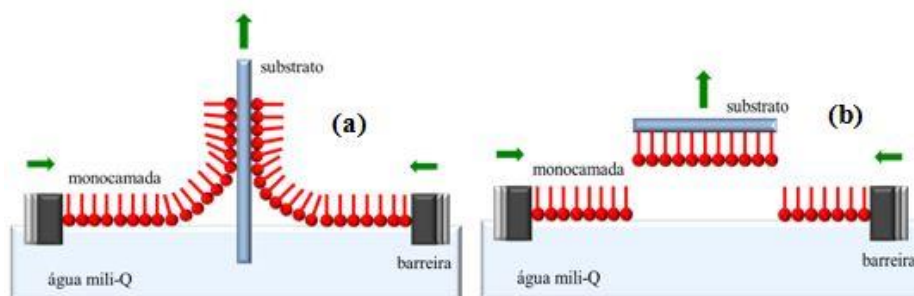
A compressão das barreiras faz com que as moléculas se aproximem cada vez mais até o ponto em que começam a interagir entre si na superfície da subfase, caracterizando uma isoterma de pressão superficial. O estudo das isotermas foi baseado em um sistema termodinâmico comum que é equivalente à isoterma  $\pi$ -A, curva de pressão versus volume, referente à área molecular média ocupada pelas moléculas presentes na interface para diferentes valores de pressão de superfície, SP (*surface pressure*)<sup>6</sup>.

Em analogia à termodinâmica, três fases distintas caracterizam a compressão do filme de Langmuir: (A) fase gasosa, na qual as moléculas não interagem entre si; (B) fase líquida, em que as moléculas apresentam alguma interação, e (C) a fase sólida (condensada), onde as moléculas estão relativamente bem orientadas e empacotadas formando um filme de espessura monomolecular (Filme de Langmuir). A isoterma  $\pi$ -A para o material ácido esteárico foi obtida, de forma que na fase condensada encontramos a área por molécula. Esta área é encontrada através da reta tangente a fase condensada como mostrada na Figura 14<sup>6,32</sup>. Para realizar a deposição do filme é necessário que o material se encontre na fase condensada, pois é nesta fase que as moléculas se encontram a uma distância mínima uma da outra formando uma monocamada indicada na Figura 15 (a)<sup>30,31</sup>.

Para os filmes de Langmuir-Schaeffer o procedimento experimental inicial é o mesmo do LB, porém a deposição é feita pelo contato horizontal do substrato com a monocamada, o processo deve ser cuidadoso, pois o mesmo é feito manualmente. O substrato é aproximado lentamente da interface com o filme de Langmuir estabilizado e, logo após, o substrato é levemente elevado, dessa forma uma parte hidrofóbica da molécula fica em contato com o substrato. Figura 15 (b).



**Figura 14:** Isoterma  $\pi$ -A para o ácido esteárico retirada de<sup>29</sup>.



**Figura 15:** Esquema de deposição Langmuir-Blodgett (a) e Langmuir-Schaefer (b).

Alguns parâmetros devem ser analisados a fim de se obter uma deposição e uma transferência satisfatória do filme LB. A estabilidade do filme, características do substrato, propriedades da molécula espalhada dentre outros fatores como pressão e velocidade da deposição devem ser analisados, dados esses que são fornecidos pelo software.

Através das isotermas de pressão podemos determinar o que seria correspondente à fase sólida, isto é, quando a área sob uma determinada pressão se mantém constante. A velocidade da deposição pode ser controlada e determinada com o auxílio da (*transfer rate*) TR obtida, onde a mesma deve se manter em um valor próximo de 1, que corresponde a taxa de material que está sendo transferida para o substrato. A taxa de transferência é a razão entre a área da monocamada retirada da subfase a uma pressão constante e a área do substrato imerso.

## 2.4. Técnicas de caracterização

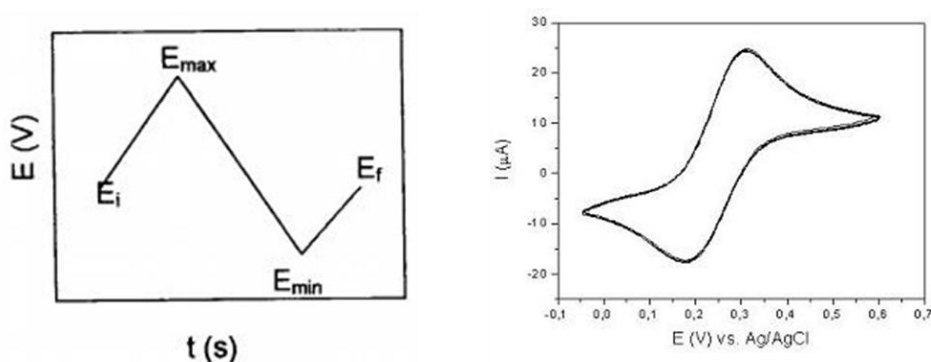
### 2.4.1. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica moderna que tem sido utilizada por pesquisadores das mais diversas áreas. A voltametria compreende um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais as informações a respeito do analito são obtidas através da medida de corrente em função de um potencial aplicado sob condições que promovem a polarização de um eletrodo indicador ou eletrodo de trabalho<sup>34,35</sup>.

A eficiência da voltametria cíclica se deve em grande parte à sua habilidade para descrever o comportamento redox de espécies eletroativas dentro de uma extensa faixa de potencial. A técnica se baseia em registrar a corrente que surge num eletrodo (eletrodo de trabalho, ET) imerso na solução de interesse, quando este é submetido a uma varredura

contínua e cíclica de potencial, o potencial aplicado no ET é monitorado contra um eletrodo de referência. O potencial aplicado, também chamado de sinal de excitação é função linear do tempo. Os potenciais extremos onde ocorre a mudança de direção da varredura de potencial são denominados potenciais de inversão<sup>33,35</sup>.

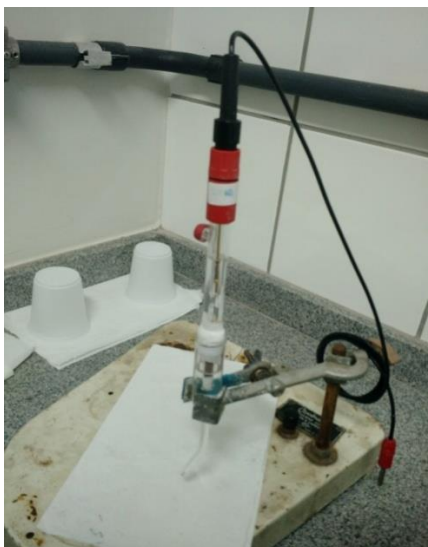
A variação desse potencial faz com que ocorram reações de oxidação e redução das espécies eletroativas do conjunto substrato e filme, por exemplo, ITO e P3AT's. A variação da corrente produzida se dá pela variação da resposta entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo que pode ser medido em função do potencial aplicado, nos fornecendo o que chamamos de voltamograma cíclico como na Figura 16<sup>34,37</sup>.



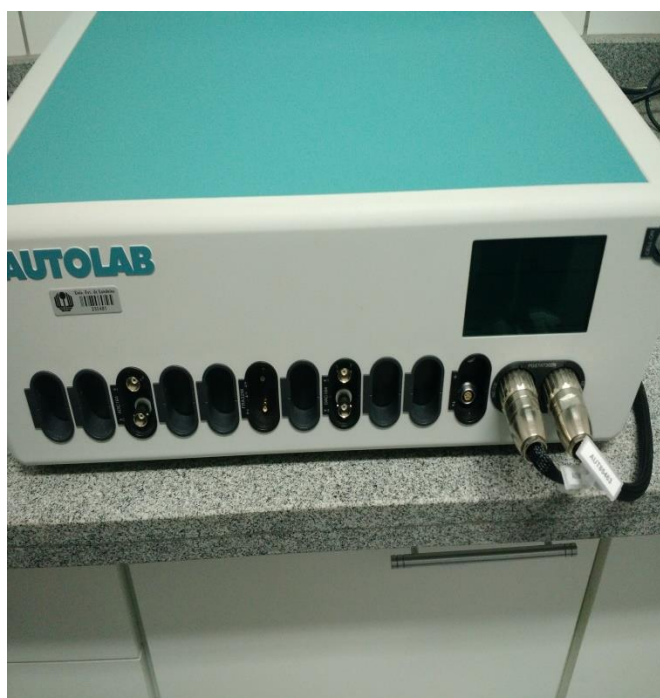
**Figura 16:** Rampa de potencial aplicada pela CV e um tipo de voltamograma. Imagem retirada de<sup>18</sup>

A voltametria cíclica foi utilizada para a caracterização elétrica dos materiais, mas vale ressaltar que podemos utilizar a voltametria para a síntese de materiais. A região onde ocorrem as reações de oxidação e redução do material é obtida através dos potenciais positivos e negativos e em curvas anódicas e catódicas chamada de resposta eletroquímica<sup>34</sup>.

As medidas de CV foram realizadas utilizando um potenciostato PGSTAT 302 N/Autolab indicado na Figura 18. A célula eletroquímica foi constituída de uma solução de perclorato de lítio 0,1 mol ( $LiClO_4$ ) em acetonitrila (ACN), um eletrodo de prata ( $Ag/AgCl$ ) como referência, um contra eletrodo de platina e como eletrodo de trabalho o ITO modificado com os filmes dos derivados do politiofeno como na Figura 17, realizadas na Universidade Estadual de Londrina (UEL) com a colaboração do Prof. Dr. Henrique de Santana.



**Figura 17:** Célula eletroquímica e montagem experimental para análise da voltametria cíclica.



**Figura 18:** Instrumento utilizado para voltametria cíclica, marca Autolab PGSTAT 302N

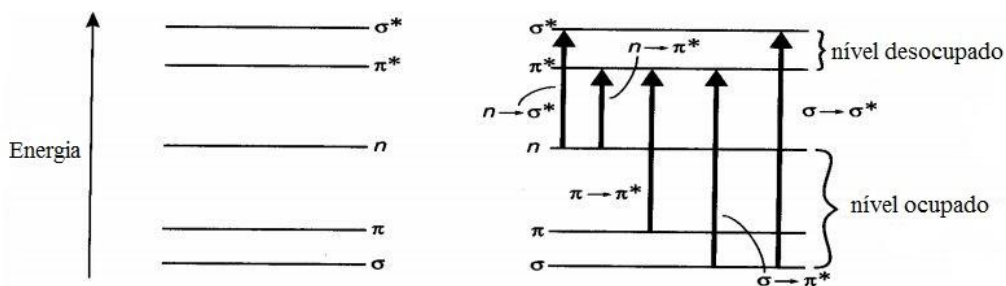
### 2.4.2. Espectrometria de absorção na região UV-Visível

A espectroscopia UV-visível é utilizada para determinar grupos funcionais tanto em compostos orgânicos, quanto em inorgânicos podendo ser analisada qualitativamente ou quantitativamente, sendo o método mais usado nas determinações analíticas em diversas áreas<sup>34</sup>.

Os elétrons presentes nas moléculas podem ser excitados para níveis mais altos de energia. Esses elétrons acabam participando das transições eletrônicas dos compostos orgânicos, e podem ser classificados em três tipos<sup>17,34</sup>:

- 1) Ligações  $\sigma$  que ficam mais localizadas, contém elétrons que não participam das ligações, assim como aqueles de camadas mais internas, portanto possuem uma energia de excitação muito alta e não contribuem para a absorção nas regiões do UV-visível.
- 2) Elétrons emparelhados não-ligantes (elétrons  $n$ ), tais como em N, O, S e halogênios. Estes são menos fortemente ligados que os elétrons  $\sigma$  e podem ser excitados por radiação UV ou visível.
- 3) Elétrons em orbitais  $\pi$ , em ligações duplas ou triplas. Estes são os elétrons mais facilmente excitados e são responsáveis pela maioria dos espectros eletrônicos na região UV-visível.

Como as moléculas orgânicas, compostos aromáticos ou qualquer molécula que apresenta ligação  $\pi$ , apresentam geralmente ligações híbridas, ou seja, orbitais ligantes ( $\pi$  e  $\sigma$ ) ocupados e antiligantes ( $\pi^*$  e  $\sigma^*$ ) não ocupados, absorção da radiação resulta na transição entre esses orbitais, ligante para o antiligante que corresponde ao nível do estado excitado ( $\pi^*$  e  $\sigma^*$ ) da molécula. Essa absorção modifica a estrutura eletrônica, e as transições geralmente envolvem elétrons  $\pi$  e  $n$  (não ligantes), e isso requer que a molécula contenha grupos funcionais insaturados para fornecer orbitais  $\pi$  e  $n$ , capazes de absorver radiação UV-visível e são chamadas de cromóforas<sup>14,25</sup>. As transições mais comuns são  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$ , que resultam da absorção de radiações que se enquadram em uma região conveniente menos energética, diferente das transições  $n \rightarrow \sigma^*$  e  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , que requerem geralmente radiações mais energéticas, como mostrado na Figura 19<sup>7,34,36</sup>.

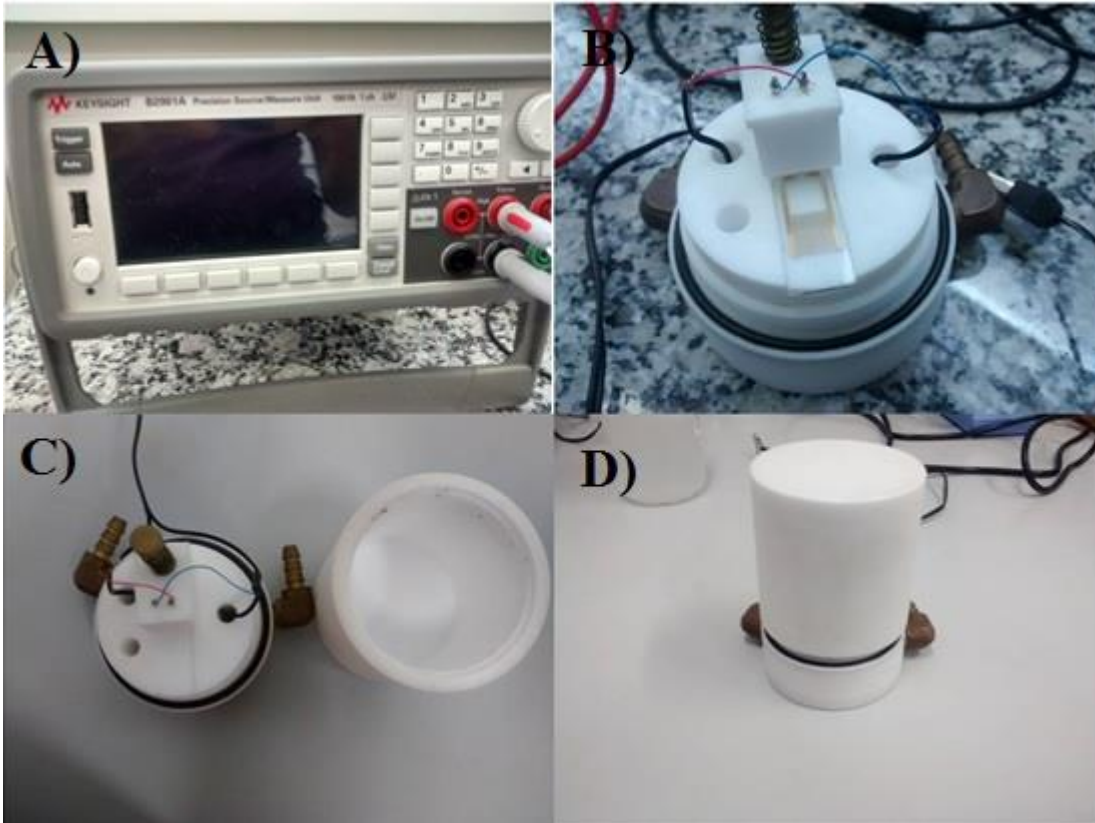


**Figura 19:** Transição eletrônica em moléculas cromóforas.

As medidas de absorção óptica foram realizadas um equipamento Thermo Scientific, modelo Genesis 6. Estas caracterizações foram realizadas em colaboração com a Profa. Dra. Marystela Ferreira (UFSCar - Sorocaba).

### 2.4.3. Caracterização elétrica em corrente contínua

Medidas  $I$  vs  $V$  foram realizadas nos filmes para a caracterização da amostra quando aplicada uma corrente contínua. As medidas foram realizadas utilizando-se uma fonte de tensão Keysight modelo B2901A, Figura 20. Assim os dispositivos IDEs com os filmes são submetidos a tensões da fonte variando de -10 a 10 V, em passos que variaram de filme para filme entre 0,5V a 1V (0,5V para os regioirregulares e 1V para os regionregulares) em um intervalo de tempo de 100 ms.



**Figura 20:** Fonte Keysight (A) e porta amostras para as medidas de caracterização elétrica (B,C e D).

Para o cálculo da condutividade (IDEs) é necessário realizar o ajuste dos gráficos com uma equação de primeiro grau do tipo ( $y = ax + b$ ), onde  $b = 0$ . Através da Lei de Ohm utilizando as equações (1) e (2), podemos encontrar o valor da condutividade ( $\sigma$ ) do material.

$$V = R \cdot I \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \quad (2)$$

Assim, podemos obter através dos gráficos de  $I$  vs  $V$  a inclinação das retas que neste caso é o valor inverso da resistência ( $1/R$ ). Onde a razão ( $l/A$ ) para os IDEs é encontrada através da equação da constante de cela  $k$ .

A constante de cela  $k$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] de um eletrólito sensor de condutividade é definido como fator de proporcionalidade entre a resistência específica do eletrólito e a resistência medida. Esta constante é determinada pela geometria do sensor. A equação usada para o cálculo de  $k$  pode ser vista na equação (3).

$$k = \frac{1}{(N-1)L} \frac{2K(k)}{K\left[\frac{1}{(1-k^2)^{\frac{1}{2}}}\right]} \quad (3)$$

Onde N é o número de dígitos, L o comprimento dos dígitos, e K(k) uma integral elíptica dada pela equação (4).

$$K(k) = \int_{t=0}^1 \int \frac{dt}{[(1-t^2)(1-k^2t^2)]^{\frac{1}{2}}} \quad (4)$$

Assim para o eletrodo utilizado neste trabalho o valor da constante de cela é  $5,1 \text{ m}^{-1}$ .

#### 2.4.4. Microscopia de Força Atômica

Para investigação da topografia dos filmes, foram realizadas medidas de microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy*, AFM), que consiste na técnica de obter estas imagens por meio da medida da força de interação entre uma ponta e a superfície da amostra. Além da topografia é possível obter a caracterização dos filmes finos, de forma a avaliar a presença de defeitos e aglomerados.

Os filmes fabricados no IDE foram caracterizados morfologicamente por meio da AFM em uma área de  $30 \times 30 \text{ } \mu\text{m}^2$ , utilizando o microscópio Nanosurf, modelo EasyScan 2, ponta de silício acoplada a um cantilever e modo de operação contato. As imagens topográficas obtidas foram tratadas e analisadas utilizando o software Gwyddion 2.41.

## **CAPÍTULO III - Resultados e discussões**

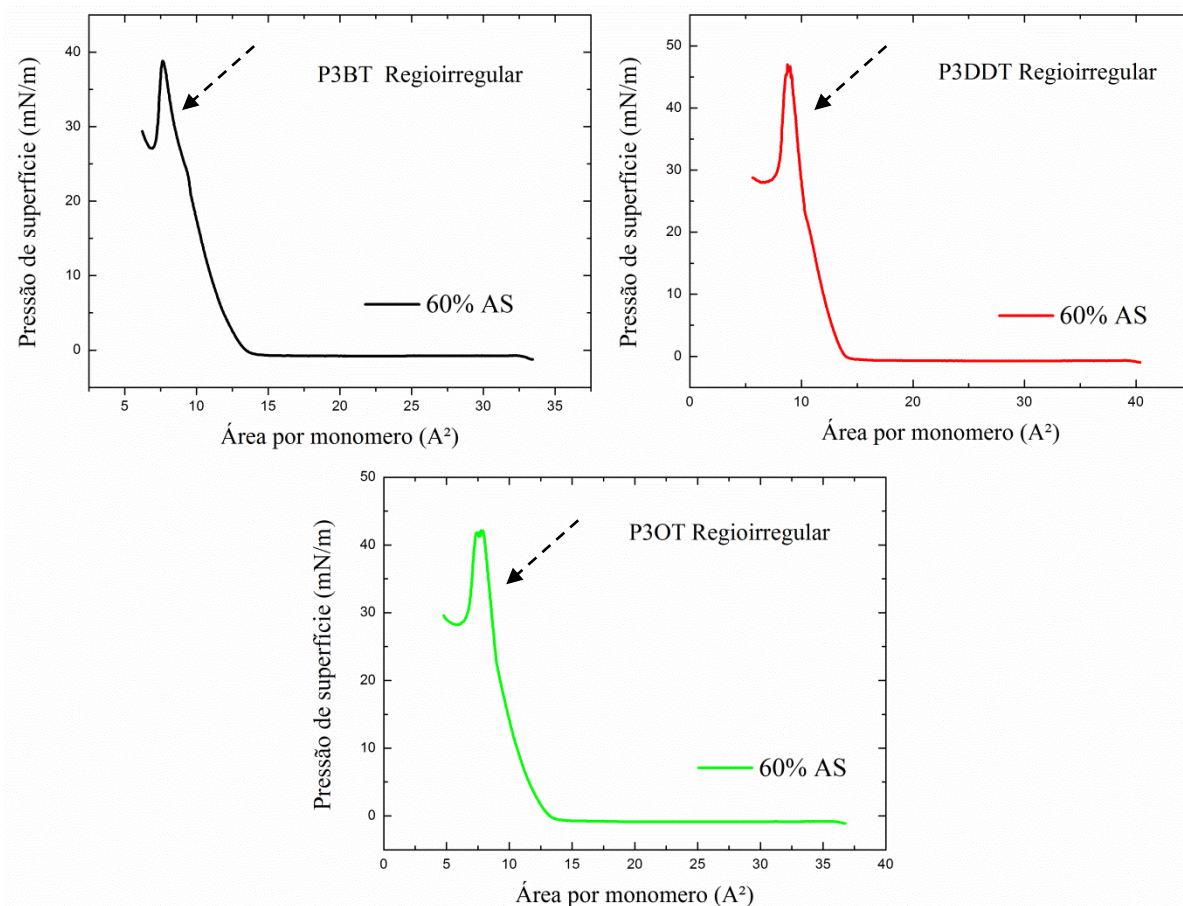
### **3.1. Filmes de Langmuir-Blodgett e Langmuir-Schaeffer**

Os P3ATs não são facilmente depositados quando em solução pura, fato esse devido à formação de monocamadas muito rígidas na subfase aquosa<sup>15</sup>. Quando espalhados a partir de uma solução pura, forma agregados sobre a subfase, pois não possuem caráter anfifílico suficiente para formar uma monocamada verdadeira. Para que seja possível a deposição é necessária a inserção de ácidos graxos de cadeias longas (ácido esteárico), para que então o filme seja produzido denominados filmes mistos.

Em trabalhos anteriores, a quantidade de ácido esteárico solubilizada com os P3AT's foi estudada e utilizamos os melhores resultados obtidos com a finalidade de investigar melhor esses filmes. Os resultados serão apresentados a seguir sendo divididos em regioirregulares e regiorregulares.

#### **3.1.1. Regioirregulares**

As soluções de P3BT, P3OT e P3DDT apresentam boa solubilidade com o clorofórmio, porém o P3DDT tem um processo mais lento de solubilização, todavia não foi necessário o uso do ultrassom para acelerar o processo. As isotermas de pressão para os filmes foram obtidas para a porcentagem de 60% em massa de ácido esteárico como mostrado na Figura 21.



**Figura 21:** Isoterma de pressão vs área ( $\pi$ -A) por molécula dos filmes Langmuir de P3BT, P3OT e P3DDT com ácido esteárico.

É possível observar, através das isotermas de pressão, para porcentagem de 60% de ácido esteárico, por meio de uma aproximação a diferença entre as transições de fase para cada um dos P3AT regioirregulares (gasosa, líquida e sólida). Para a deposição, utiliza-se somente a fase sólida (indicado pela seta) e a pressão que corresponde a essa fase para o P3BT é em torno de 30 mN/m, para o P3DDT em torno de 35 mN/m e para o P3OT 30 mN/m, estes valores de pressão foram utilizadas para a deposição de cada um desses materiais<sup>29</sup>.

Na fase sólida, obtêm-se as áreas por molécula para os filmes de Langmuir estudados, temos 11,5 Å², 10 Å² e 11,4 Å² para o P3BT, P3OT e P3DDT, respectivamente.

Segundo o trabalho de A.D. Machado os mesmos materiais com uma porcentagem de 60% de ácido esteárico foram encontrados áreas de 15,14 e 13 Å² para os respectivos matérias<sup>38</sup>, e em comparação foi obtida uma diferença de 3,5 Å², mesmo com essa diferença as isotermas mostram áreas por moléculas semelhantes.

As áreas por moléculas dos P3ATs puros foram de P3BT com  $2,8 \text{ \AA}^2$ , para o P3OT  $5 \text{ \AA}^2$  e para o P3DDT  $2,9 \text{ \AA}^2$ , valores estes menores do que o esperado para um anel tiofênico orientado perpendicularmente a superfície da água que é de  $14,7 \text{ \AA}^2$  o que sugere a formação de aglomerados para os três derivados, o que indica a dificuldade de deposição dos materiais regioirregulares puros, sendo importante a inserção do ácido esteárico para melhores deposições e filmes finos de qualidade.

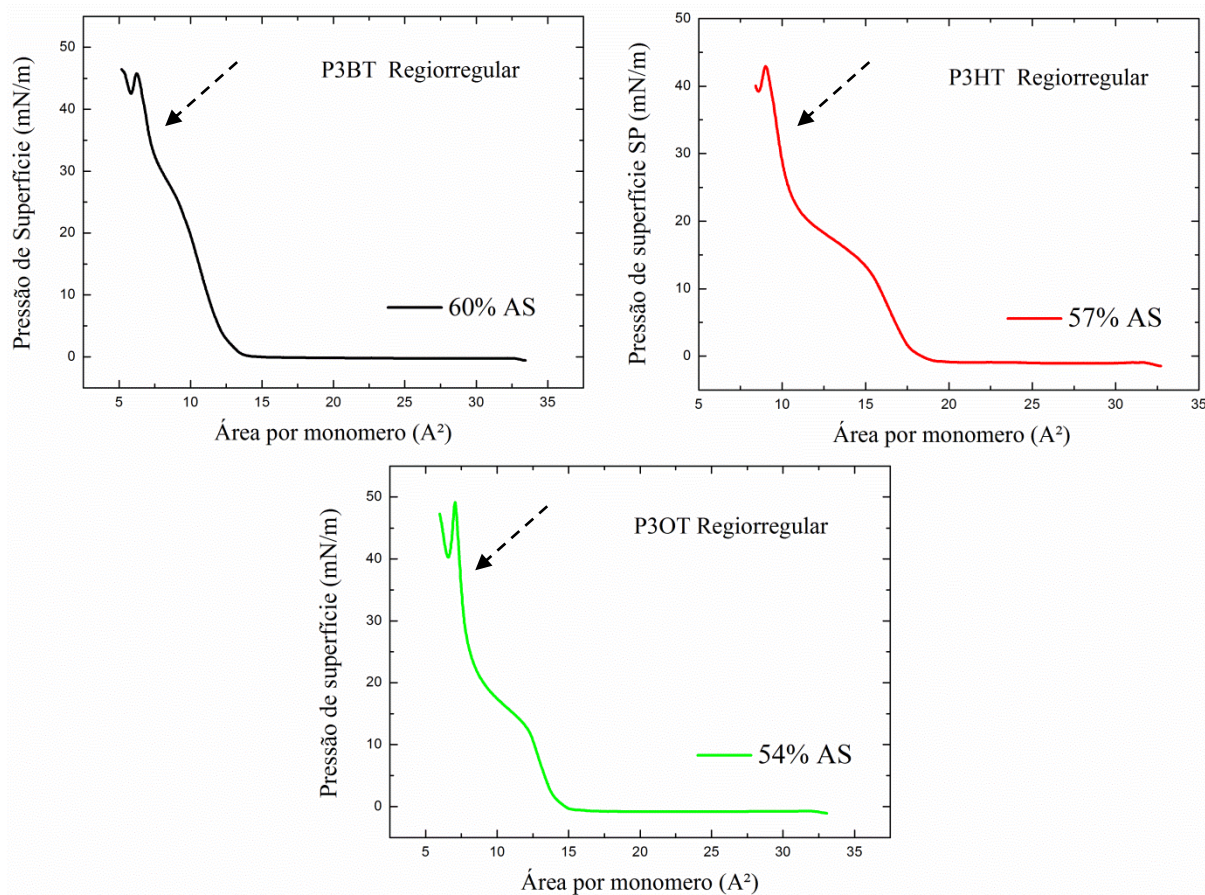
Alguns dados fornecidos pelo software para deposição em Langmuir-Blodgett desses materiais estão dispostos na Tabela 2 a seguir:

**Tabela 2:** Parâmetro de deposição para os filmes P3AT regioirregulares mistos.

P3AT	P3BT	P3OT	P3DDT
Porcentagem de ácido esteárico (%)	60	60	60
Volume espalhado ( $\mu\text{L}$ )	250	500	500
Taxa de compressão (mm/min)	10	10	10
Pressão de deposição (mN/m)	30	30	30
Velocidade dipping up (mm/min)	8	10	11
Velocidade dipping down (mm/min)	6	11	11
TR	0,9– 1	0,8 – 1	0,9 – 1
Número de camadas	35	35	35

### 3.1.2 Regiorregulares

As soluções de P3HT, P3BT e P3OT apresentaram boa solubilidade com o clorofórmio, porém o P3BT tem um processo mais lento de solubilização, porém não foi necessário o uso do ultrassom para acelerar o processo. As isotermas de pressão para os filmes foram obtidas para a porcentagem de ácido esteárico 60%, 57% e 54% como mostrado na Figura 22.



**Figura 22:** Isoterma de pressão vs área ( $\pi$ -A) por molécula dos filmes Langmuir de P3BT, P3HT e P3OT.

É possível observar através das isotermas de pressão, para porcentagem de 60% em moléculas de ácido esteárico, a diferença entre as transições de fase para cada um dos P3AT regiorregulares (gasosa, líquida e sólida). Para a deposição, utiliza-se somente a fase sólida (indicado pela seta) e a pressão que corresponde a essa fase para o P3BT é em torno de 35 mN/m, para o P3HT em torno de 30 mN/m e para o P3OT 30 mN/m, pressões utilizadas para a deposição de cada um desses materiais<sup>29</sup>.

Também obtemos as áreas por molécula, na fase sólida, para os filmes de Langmuir estudados, temos 10 Å<sup>2</sup>; 12,2 Å<sup>2</sup> e 10,0 Å<sup>2</sup> para o P3BT, P3HT e P3OT, respectivamente.

Segundo o trabalho de E. A. Silva *et al* os mesmos materiais com uma porcentagem de 60% de ácido esteárico apresentou áreas em aproximadamente 12,3; 10,7 e 10,0 Å<sup>2</sup> para os respectivos materiais<sup>29</sup>, e em comparação obtemos uma diferença de 2,0 Å<sup>2</sup>, mesmo com essa diferença as isotermas mostram áreas por moléculas semelhantes.

As áreas por moléculas dos P3ATs puros temos, o P3BT com 2,8 Å<sup>2</sup>, para o P3HT 6,8 Å<sup>2</sup> e para o P3OT 5,4 Å<sup>2</sup>, valores estes menores do que o esperado para um anel tiofênico

orientado perpendicularmente a superfície da água que é de  $14,7 \text{ \AA}^2$  o que sugere a formação de aglomerados para os três derivados<sup>29</sup>.

Pode-se observar através desses resultados que a área por molécula para os filmes Langmuir dos regiorregulares é menor do que o obtido para os regioirregulares. Este fato se deve, possivelmente, devido à maior regularidade dos regiorregulares o que pode causar uma maior formação de agregados na subfase aquosa. Alguns dados fornecidos pelo software para deposição desses materiais em Langmuir-Blodgett estão dispostos na Tabela 3 a seguir:

**Tabela 3:** Parâmetro de deposição para os filmes P3AT regiorregulares mistos.

P3AT	P3BT	P3HT	P3OT
Porcentagem de ácido esteárico (%)	60	57	54
Volume espalhado ( $\mu\text{L}$ )	250	250	250
Taxa de compressão (mm/min)	10	10	10
Pressão de deposição (mN/m)	32	32	32
Velocidade dipping up (mm/min)	10	7	8
Velocidade dipping down (mm/min)	8	6	7
TR	0,75 - 0,8	0,7-0,8	0,8- 0,9
Número de camadas	35	35	35

### 3.2. Voltametria Cíclica

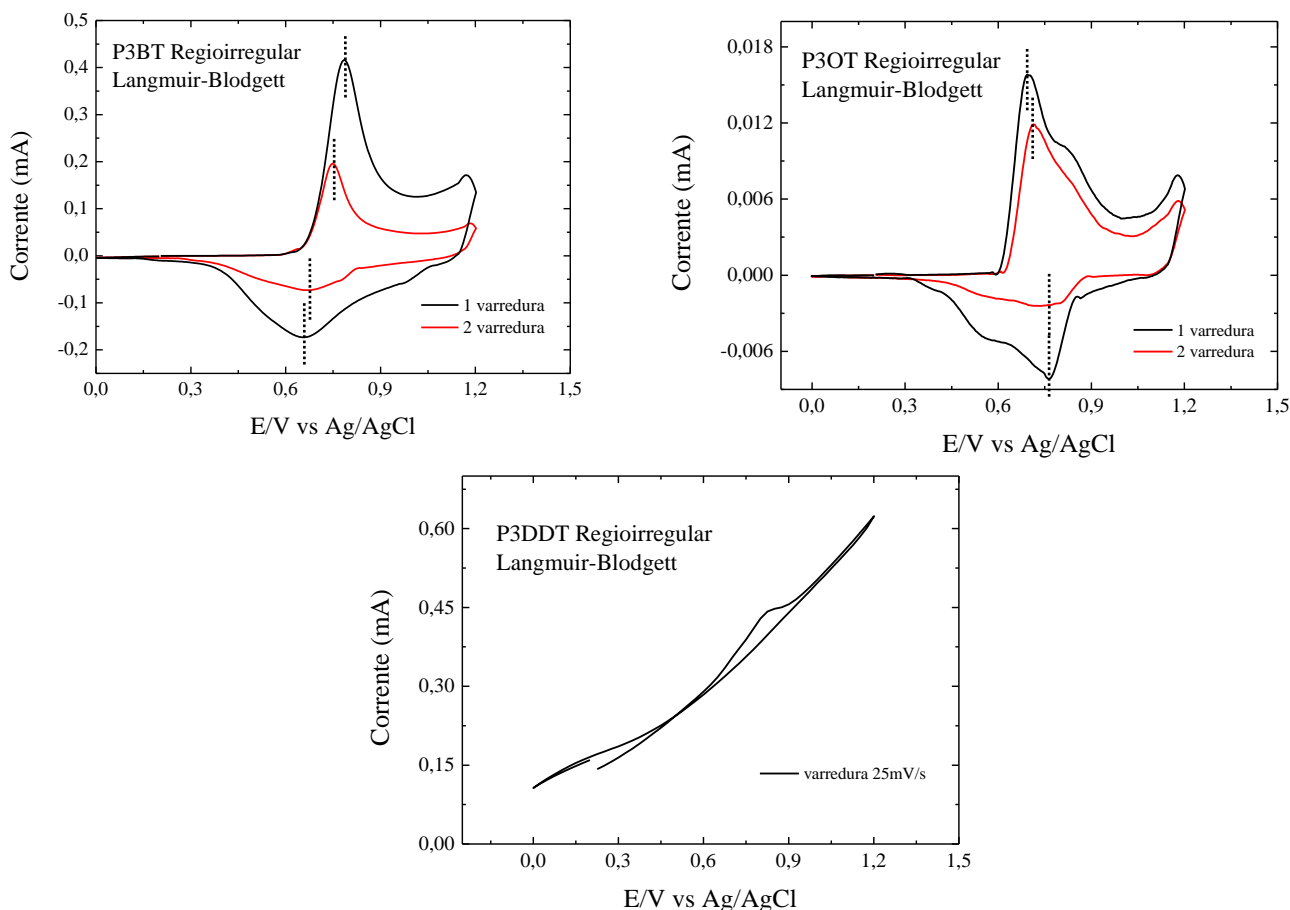
Os filmes de P3ATs depositados apresentaram eletroatividade com o potencial aplicado o que possibilitou determinar os diagramas de energia para os dispositivos orgânicos, uma vez que HOMO e LUMO são diretamente relacionados aos valores de potencial de ionização e afinidade eletrônica, permitindo assim estimar a barreira de energia,  $E_{\text{GAP}}$ . Nos voltamogramas cíclicos é possível observar picos de oxidação e de redução para todos os filmes LB e LS dos derivados de P3AT (Regioirregulares - Figura 23 e Figura 24 e Regiorregulares – Figura 25 e Figura 26). Esses picos variaram de acordo com a técnica utilizada para deposição Langmuir-Blodgett e Langmuir-Schaeffer.

Assim, para um mesmo material podemos determinar o HOMO para as duas diferentes técnicas utilizadas, obtendo dois resultados referentes a cada P3AT. Como as medidas foram feitas em solução e não no vácuo, temos que corrigir de acordo com o meio e eletrodo utilizado, sendo o eletrodo Ag/AgCl que possui um fator de correção de 4,43eV que deve ser

acrescida no cálculo do nível energético HOMO como na equação (5). Na região de potencial anódico dos voltamogramas, antes do primeiro pico de oxidação, foi possível estimar o *onset* do potencial oxidação  $E_{ox}^{7,18,39}$ .

$$E_{HOMO} = E_{ox} + 4,43eV \quad (5)$$

### Regioirregulares



**Figura 23:** Voltamograma cíclico para os filmes P3BT, P3OT e P3DDT regioirregulares LB.

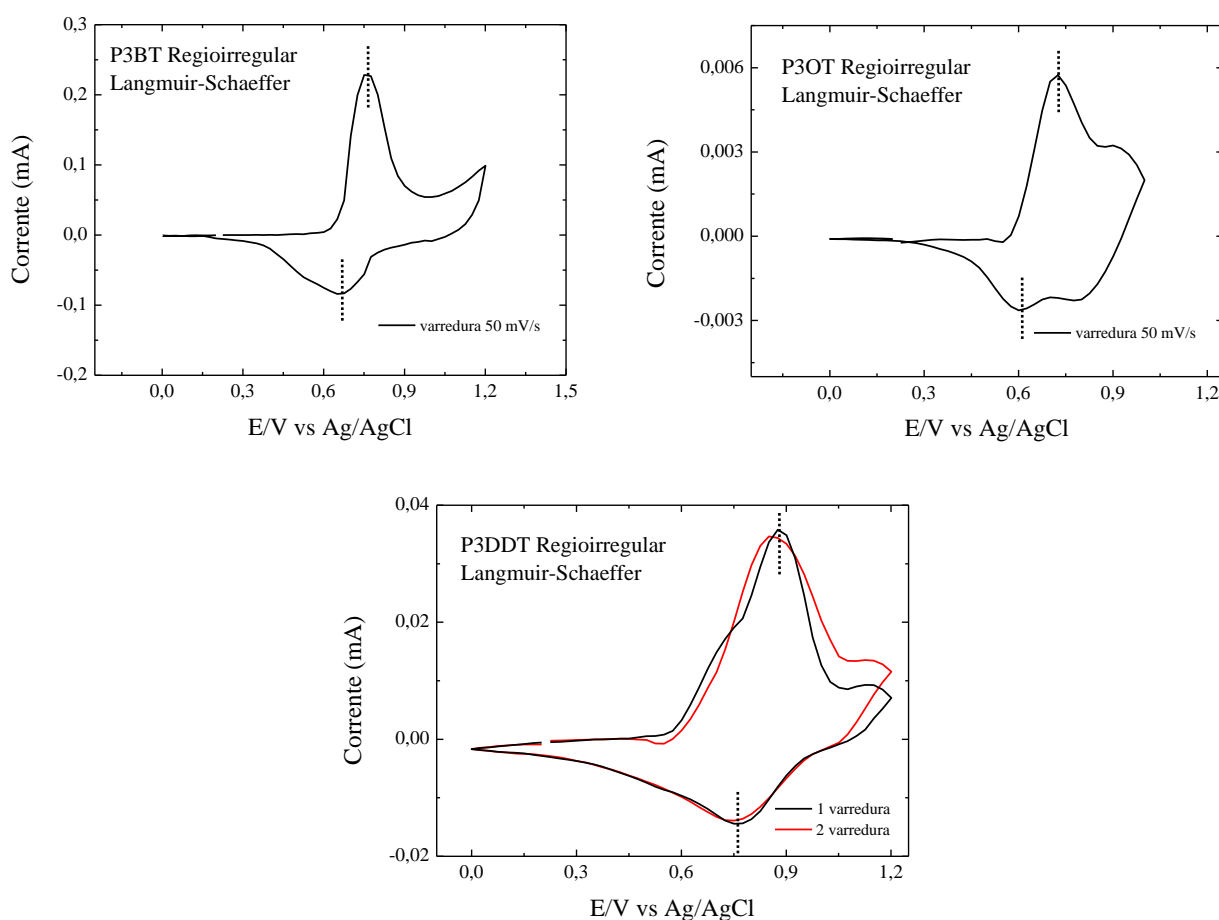
Ao realizar o experimento observou-se que os P3AT's apresentam diferentes comportamentos devido à velocidade de varredura, que está associada com a interação da superfície do substrato (ITO) com o polímero. Foram testadas diferentes velocidades 25 mV/s, 50 mV/s e 100 mV/s.

Para o P3BT e P3OT regioirregulares indicados na Figura 23 a velocidade utilizada foi de 50 mV/s e um intervalo de potencial de 0 V a 1,2 V, foi observado um processo redox, com uma onda anódica em aproximadamente 0,78 V e uma catódica em aproximadamente 0,65 V para o P3BT e uma onda anódica em aproximadamente 0,70 V e uma catódica em aproximadamente 0,76 V para o P3OT.

Para a segunda varredura observamos uma diminuição do pico de corrente em ambos os P3AT's. Essa diminuição da corrente está associada à perda eletroativa do polímero, isso é observado na simetria entre a primeira e a segunda varredura com picos anódicos e catódicos menores.

O P3DDT não apresentou picos catódicos e anódicos, mostrando um comportamento resistivo para as 35 camadas com a técnica de Langmuir-Blodgett não possibilitando uma melhor análise.

Na Figura 24 abaixo pode ser observado a voltametria cíclica para os filmes Langmuir-Schaeffer dos regioirregulares aqui estudados.



**Figura 24:** Voltamograma cíclico para os filmes P3BT, P3OT e P3DDT regioirregulares LS

Para esses filmes a velocidade de varredura utilizada foi de 50 mV/s e um intervalo de potencial de 0 V a 1,2 V. Para o P3BT observamos uma curva anódica em aproximadamente 0,76 V e uma catódica em aproximadamente 0,65 V. Para o P3OT temos uma curva anódica em aproximadamente em 0,72 V e uma catódica em 0,60 V e para o P3DDT diferente da

técnica anterior temos uma curva anódica em aproximadamente 0,87 V e uma catódica em 0,77 V.

A segunda varredura para o Filme P3DDT Figura 24, também indica uma perda eletroativa observada nos filmes P3BT e P3OT Langmuir-Blodgett e isso é atribuído a degradação do polímero.

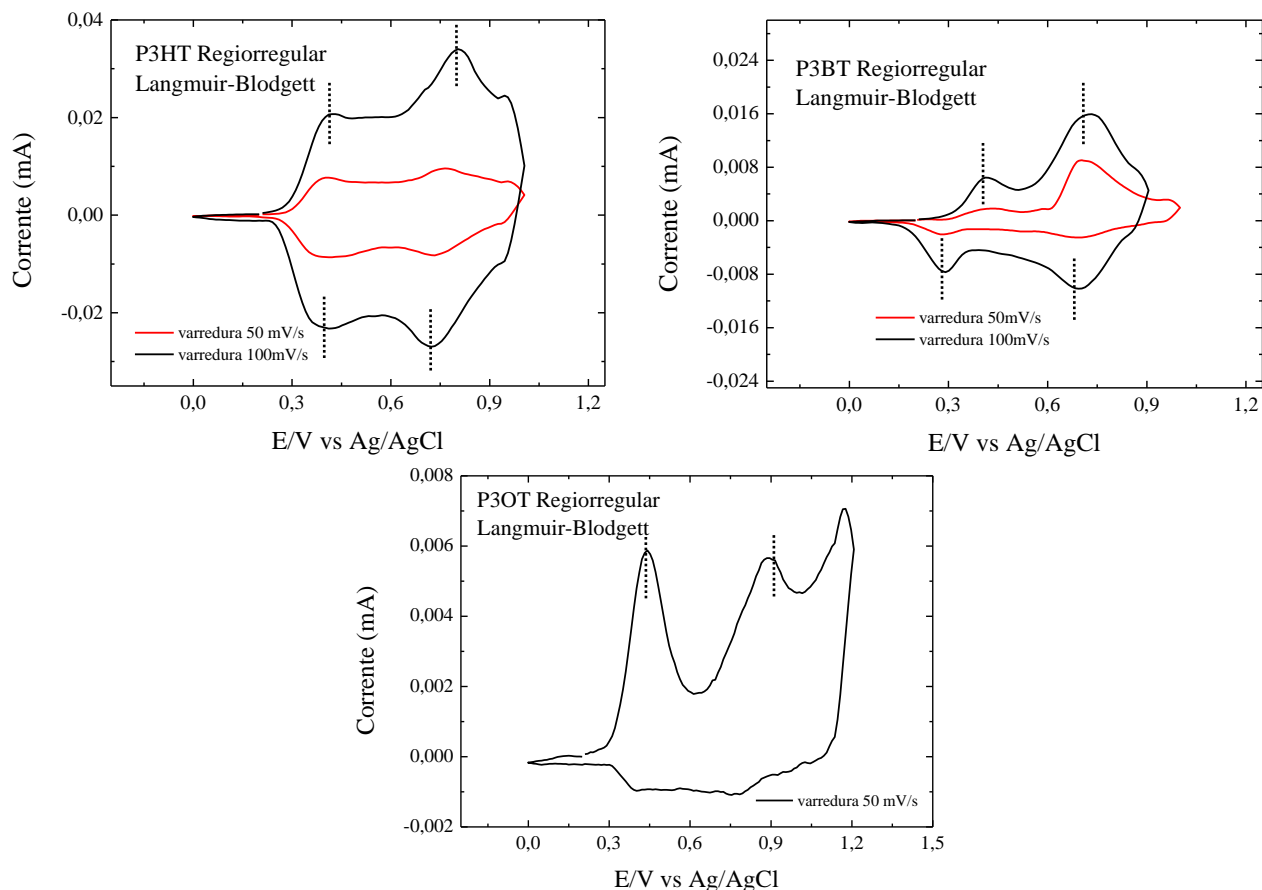
Os potenciais de inclinação ( $E_{ox}$ ) foram obtidos através da inclinação da curva anódica e na Tabela 4 serão apresentados os valores.

**Tabela 4:** Valores de  $E_{ox}$  para os P3AT Regioirregulares mistos feitos em LB e LS.

Técnica Utilizada	Regioirregular		
	P3BT	P3OT	P3DDT
	Potencial de inclinação ( $E_{ox}$ )		
LB	0,66 V	0,60 V	X
LS	0,65 V	0,58 V	0,57 V

A seguir nas Figura 25 e Figura 26 será apresentado os materiais Regiorregulares LB e LS.

### Regiorregulares

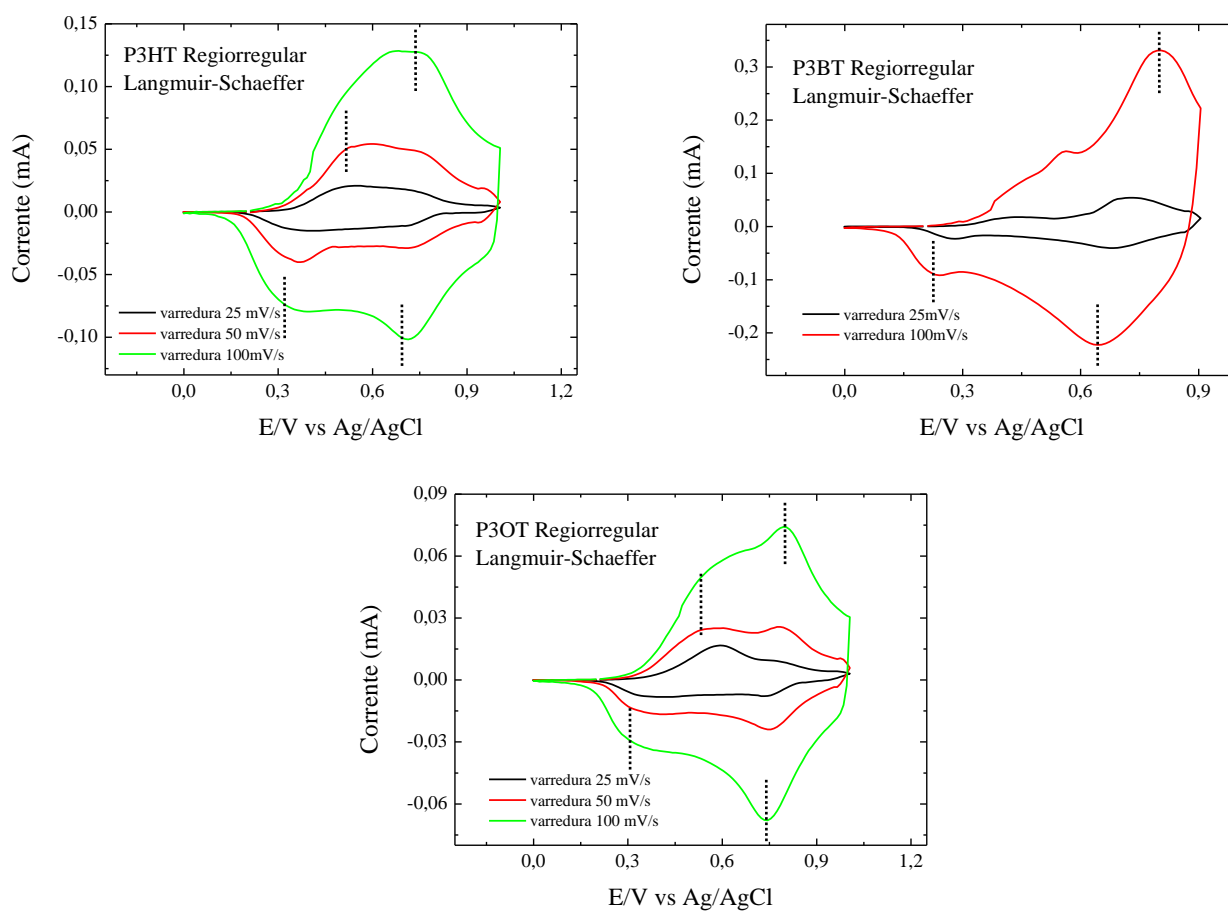


**Figura 25:** Voltamograma cíclico para os filmes P3HT, P3BT e P3OT regiorregulares LB.

Para esses materiais a velocidade de varredura utilizada foi de 50 mV/s e 100 mV/s, sendo que a melhor resposta eletroquímica foi para a velocidade de 100 mV/s. Os materiais regiorregulares utilizados nesse trabalho apresentaram dois picos anódicos e dois picos catódicos. O P3HT apresentou dois picos anódicos em aproximadamente 0,41 V e outro em 0,80 V e dois picos catódicos em aproximadamente 0,39 V e outro em 0,72 V. O P3BT da mesma forma dois picos anódicos em aproximadamente 0,40 V e outro em 0,72 V e dois catódicos em aproximadamente 0,29 V e outro em 0,69 V.

O P3OT observamos a presença de dois picos anódicos em 0,43 V e 0,88 V, porém não está bem definido parte catódica do voltamograma devido a degradação do material.

A formação dos picos de oxidação está relacionada com a remoção dos elétrons de pares eletrônicos não compartilhados, sendo esses mais fáceis de serem removidos do que os elétrons  $\pi$  da cadeia aromática. Essa remoção modifica o caráter da hibridização aumentando a coplanaridade da molécula o que auxilia na deslocalização dos elétrons permitindo assim a condutividade do polímero. A grande maioria dos polímeros condutores são potencialmente electrocrômicos, portanto na sua forma oxidada esses materiais sofrem uma “dopagem”, gerando espécies como cátion radicais (pólarons) ou dications (bipólarons), sendo estes responsáveis pelo transporte eletrônico do material<sup>8,40</sup>.



**Figura 26:** Voltamograma cíclico para os filmes P3HT, P3BT e P3OT regioirregulares LS

Como já discutido anteriormente as velocidades de varredura modificam a interação interface substrato e polímero, percebemos essa mudança no caso dos regioirregulares. Para baixas velocidades o voltamograma não fica bem definido e conforme a aumentamos percebemos que alguns picos e ombros ficam bem evidentes. Percebemos essa diferença

quando comparamos ambas as técnicas empregadas, os mesmos filmes apresentam uma definição um pouco melhor quando feitos em Langmuir-Blodgett.

Os potenciais de inclinação ( $E_{ox}$ ) serão apresentados a seguir:

**Tabela 5:** Valores de  $E_{ox}$  para os P3AT regiorregulares mistos feitos em LB e LS.

Técnica Utilizada	Regiorregular		
	P3HT	P3BT	P3OT
	Potencial de inclinação ( $E_{ox}$ )		
LB	0,28 V	0,30 V	X
LS	0,34 V	0,30 V	0,33 V

O segundo pico de redução, não foi possível estimar a afinidade eletrônica da qual está intimamente ligada ao LUMO do material, podendo ser contornada com as medidas de UV-visível para determinar o comprimento de onda que está associada com o *gap* eletrônico e assim estimar o LUMO de cada um dos materiais.

Durante as medidas de voltametria cíclica foi observada a mudança de cor em todos os materiais regioirregulares (amarelo para o azul), regiorregulares (roxo para o azul) depositados por ambas as técnicas LB e LS. Esta variação da cor se deve à mudança no estado de protonação e oxidação o que envolve o transporte de íons dentro e fora da matriz do polímero alterando sua estrutura química, levando à formação de diferentes cromóforos. Essa mudança de coloração de acordo com a passagem de corrente elétrica é conhecida como eletrocromismo e é utilizada desde 1981 para polímeros condutores<sup>28,39</sup>.

A reversibilidade do processo eletroquímico está relacionada com a transferência de carga, ou seja, para reversibilidades altas a transferência de cargas acaba sendo facilitada pela organização. Essa facilidade está diretamente ligada com a organização e a técnica de deposição desses materiais. Segundo Crespilho *et al.* filmes de ftalocianina metálica apresentaram uma elevada reversibilidade devido à configuração LBL (Layer-by-Layer).<sup>7,8,41</sup>.

A condutividade também pode ser analisada de acordo com os potenciais de oxidação de cada P3AT. Quando uma corrente elétrica surge, o potencial aplicado atinge um valor que permite a reação de oxirredução do analito acontecer, para picos de oxidação mais definidos, ou seja, para a varredura anódica, elétrons estão sendo removidos da superfície do eletrodo de

trabalho e essa facilidade de remover esses elétrons está ligada a condutividade desses materiais<sup>22,42,43</sup>.

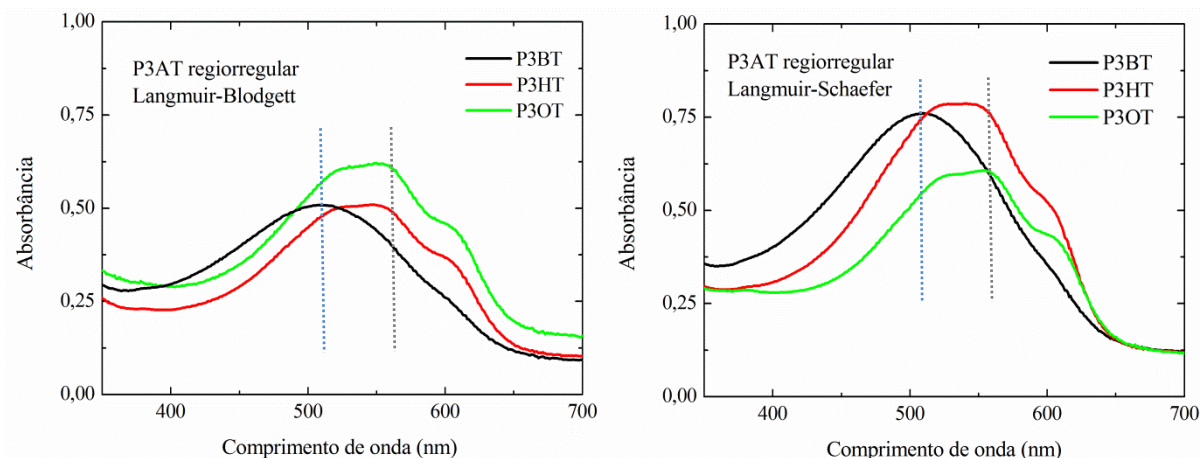
### 3.3. Espectroscopia de absorção óptica na região UV-visível

#### 3.3.1. Regiorregulares

A Figura 27 apresenta os espectros de absorção UV-Visível para os filmes de P3AT regiorregulares confeccionados com as técnicas LB e LS, sendo eles: P3HT, P3OT e P3BT, com 57%, 54% e 60% em massa de ácido esteárico respectivamente. Os valores de  $\lambda_{\max}$  aproximados de cada técnica para cada P3AT assim como os valores dos picos e ombros para o P3HT e P3OT também observados, estão dispostos na Tabela 6 e 7.

Como esses materiais possuem ligações duplas, os níveis eletrônicos se aproximam, dessa forma, a transição eletrônica no nível mais ocupado para o menos ocupado diminui, e o comprimento de onda absorvido aumenta. Isso ocorre, pois na forma de filme, a organização das cadeias acontece pelos elétrons  $\pi$  no empacotamento do anel tiofênico ( $\pi$ -stacking)<sup>14,15</sup>.

Esse empacotamento causa o *red-shift* da transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ , revelando dois picos e um ombro não muito bem definidos, que estão relacionados com as transições vibracionais de estiramento que envolvem ligações duplas entre os carbonos, e os maiores comprimentos de conjugação estão relacionados com os ombros caracterizando uma estrutura ordenada de longo alcance, também observado em R. D. McCullough, estes ombros podem estar relacionados a uma estrutura ordenada a longo alcance, que dá origem a maiores comprimentos de conjugação<sup>44</sup>. O derivado P3BT em comparação com o P3HT e P3OT, possui um deslocamento para o azul, além de não apresentar ombros, indicando um filme com menor ordenamento *blue-shift*<sup>21,29</sup>.



**Figura 27:** Espectro de absorção UV-visível para filmes de P3BT, P3HT e P3OT (mistos) para diferentes técnicas (LB e LS).

**Tabela 6:** Valores de comprimento de onda para os regiorregulares.

P3AT	$\lambda_{\max}(\text{nm})$		
	P3HT	P3BT	P3OT
LB	552	509	555
LS	544	507	558

**Tabela 7:** Valores de comprimento de onda para os regiorregulares.

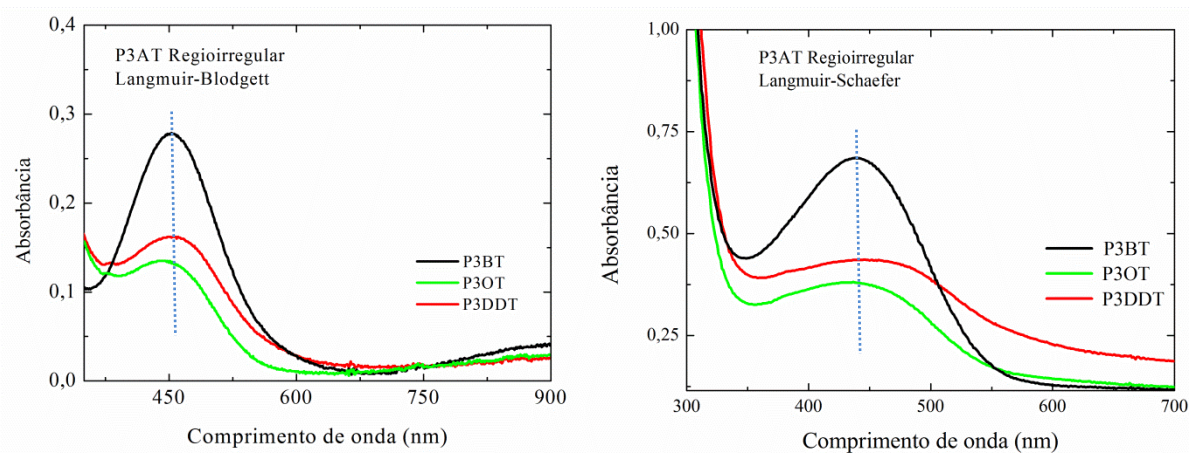
	P3HT		P3OT	
	$\lambda_{\text{pico}}$	$\lambda_{\text{ombro}}$	$\lambda_{\text{pico}}$	$\lambda_{\text{ombro}}$
LB	519	598	521	606
LS	521	599	527	606

### 3.3.2. Regioirregulares

A Figura 28 apresenta os espectros de UV-visível para os filmes de P3AT regioirregulares confeccionados com as técnicas LB e LS, sendo eles: P3BT, P3OT e P3DDT, com 60% em massa de ácido esteárico, os valores de  $\lambda_{\max}$  aproximados de cada técnica para cada P3AT estão dispostos na Tabela 8.

Em comparação aos regiorregulares, que apresenta um deslocamento para o vermelho, os regioirregulares por sua vez tendem a um deslocamento para o azul, caracterizando materiais com menores comprimentos de conjugação, portanto filmes com menor ordenamento. Analisando as duas técnicas observamos que, para o Langmuir-Schaeffer, esse

ordenamento é ainda menor se comparado com o Langmuir-Blodgett de acordo com os valores de comprimento de onda obtidos e tabelados.



**Figura 28:** Espectro de absorção UV-visível para filmes de P3BT, P3OT e P3DDT (mistos) para diferentes técnicas (LB e LS)

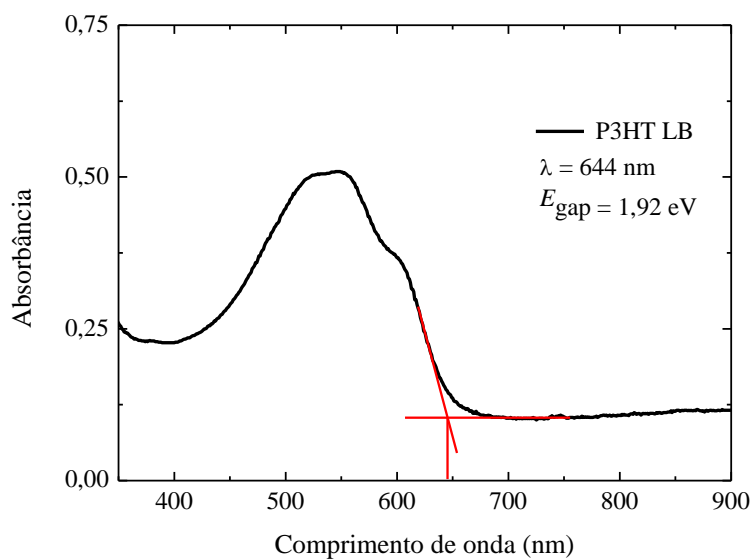
**Tabela 8:** Máximo comprimento de onda ( $\lambda_{\max}$ ) para os filmes dos P3ATs mistos regioirregulares.

P3AT	$\lambda_{\max}$ (nm)		
	P3BT	P3OT	P3DDT
LB	452	444	455
LS	439	436	446

### 3.3.3. Cálculo da energia do *gap*: HOMO e LUMO

O cálculo do  $E_{\text{GAP}}$  de cada um dos P3ATs foi realizado utilizando o *onset* início extrapolado do evento de cada espectro traçando duas retas extrapoladas das curvas e a intersecção das mesmas corresponde ao comprimento de onda desejado, como no exemplo (P3HT LB), Figura 29. Para o cálculo foi utilizado  $h$ , a constante de Planck com valor de  $6,626 \times 10^{-34}$  J.s ou  $4,137 \times 10^{-15}$  eV.s,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo  $3 \times 10^8$  m/s e  $\lambda$  o comprimento de onda, em nanômetros, como na Equação 6<sup>7</sup>.

$$E_{\text{gap}} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(4,137 \times 10^{-15}) \times (3 \times 10^8)}{\lambda} = \frac{1241,1}{\lambda} \text{ eV} \quad (6)$$



**Figura 29:** Espectro de absorção UV-visível para o filme de Langmuir-Blodgett de P3HT, a intersecção entre as linhas vermelhas, fornece o comprimento de onda utilizado para o cálculo do Gap.

Como o  $E_{GAP}$  é a diferença entre os níveis de energia HOMO e LUMO,  $E_{GAP} = E_{HOMO} - E_{LUMO}$  pode-se calcular o nível  $E_{LUMO}$  e assim finalizar a construção dos níveis energéticos, os valores de acordo com o P3AT (regioirregular e regiorregular) e técnica de deposição estão nas Tabelas 9 e 10.

**Tabela 9:** Valores do potencial de oxidação,  $E_{GAP}$ ,  $E_{HOMO}$  e  $E_{LUMO}$  para os P3AT regioirregulares.

Politiofenos	Técnica de deposição	$eE_{OX}$ (V)	$E_{GAP}$ (eV)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)
Regioirregulares					
P3BT	Langmuir-Schaeffer (LS)	0,65	2,2	5,08	2,80
P3BT	Langmuir-Blodgett (LB)	0,66	2,2	5,09	2,89
P3OT	Langmuir-Schaeffer (LS)	0,58	2,2	5,01	2,75
P3OT	Langmuir-Blodgett (LB)	0,60	2,2	5,03	2,81
P3DDT	Langmuir-Schaeffer (LS)	0,57	2,1	5,0	2,85
P3DDT	Langmuir-Blodgett (LB)	X	2,1	X	x

**Tabela 10:** Valores do potencial de oxidação,  $E_{GAP}$ ,  $E_{HOMO}$  e  $E_{LUMO}$  para os P3AT regiorregulares

Politiofenos	Técnica de deposição	$eE_{OX}$ (V)	$E_{GAP}$ (eV)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)
Regiorregulares					
P3BT	Langmuir-Schaeffer (LS)	0,30	1,9	4,73	2,81
P3BT	Langmuir-Blodgett (LB)	0,30	1,9	4,73	2,82
P3OT	Langmuir-Schaeffer (LS)	0,33	1,9	4,76	2,84
P3OT	Langmuir-Blodgett (LB)	x	1,9	X	x
P3HT	Langmuir-Schaeffer (LS)	0,34	1,9	4,77	2,85
P3HT	Langmuir-Blodgett (LB)	0,28	1,9	4,71	2,80

Analisando os valores de  $E_{GAP}$ , podemos fazer algumas considerações quanto:

1. A técnica de fabricação: o tipo de deposição, seja LB ou LS, não apresenta influência em relação a energia do *gap*;
2. A regiorregularidade: os filmes fabricados com os materiais regiorregulares apresentam uma menor energia de *gap* em relação aos irregulares. Esta diferença pode estar relacionada com a organização destes materiais na forma regular.
3. Ao tamanho da cadeia lateral: aparentemente não há uma influência considerável devido ao aumento da cadeia lateral. Com exceção, do caso do P3BT, P3OT e do P3DDT, que, apesar de sutil, apresenta uma diminuição do *gap* de energia.
4. A inclusão do ácido esteárico: O ácido esteárico aparentemente não interferiu nos resultados obtidos para esses materiais, contribuindo apenas na deposição, uma vez que filmes puros realizados em outros trabalhos apresentaram valores de *gap* próximos aos mistos<sup>33</sup>, sendo apresentado na Tabela 11 a seguir:

**Tabela 11:** Comparação entre Filmes mistos e puros regiorregulares confeccionados por LS.

P3AT – LS	Misto $E_{GAP}$ (eV)	Puro $E_{GAP}$ (eV)*
P3BT	1,92	1,89
P3OT	1,92	1,92
P3HT	1,92	1,91

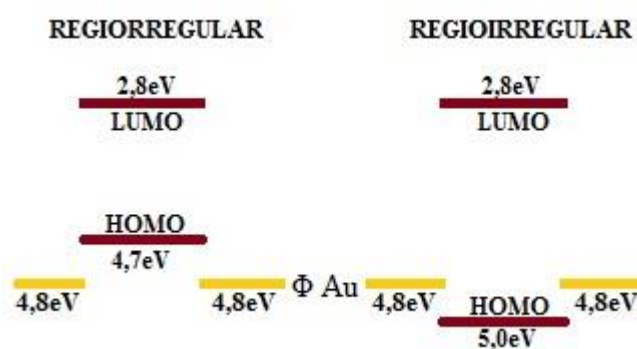
Comparando com o trabalho da M. L. Braunger, que obteve valores de *gap* e HOMO para as técnicas LB e *spin-coating*<sup>45</sup> próximos dos obtidos nesse trabalho, evidenciando que a técnica empregada e a adição do ácido esteárico não influenciam nos níveis energéticos.

\* Resultados obtidos em nosso grupo de pesquisa (LOFF/FCT – UNESP – Presidente Prudente)<sup>45</sup>.

Além disso, os filmes apresentam uma ótima organização, alta reversibilidade e como consequência é esperado uma boa condutividade. Alguns dos P3ATs fabricados com a técnica de LS possuem valores muito próximos dos fabricados com a técnica de LB ou iguais, provavelmente algum tipo de organização da estrutura do material esteja favorecendo estes valores como observado no P3HT e P3DDT com 1,92 eV e 2,15 eV respectivamente.

O P3DDT obteve o menor valor de  $E_{GAP}$ , conseqüentemente é esperada uma boa condutividade entre os regioirregulares, já os regiorregulares os valores são muito próximos, mas vale ressaltar que os níveis  $E_{HOMO}$  e  $E_{LUMO}$  são diferentes sendo fatores que podem contribuir para a condutividade dos mesmos<sup>7,37,46</sup>.

De maneira geral esses materiais obtiveram valores próximos, assim podemos esboçar aproximadamente um esquema entre HOMO e LUMO e a função trabalho do ouro  $\Phi$  (Au) 4,8 eV como indicado na Figura 30.

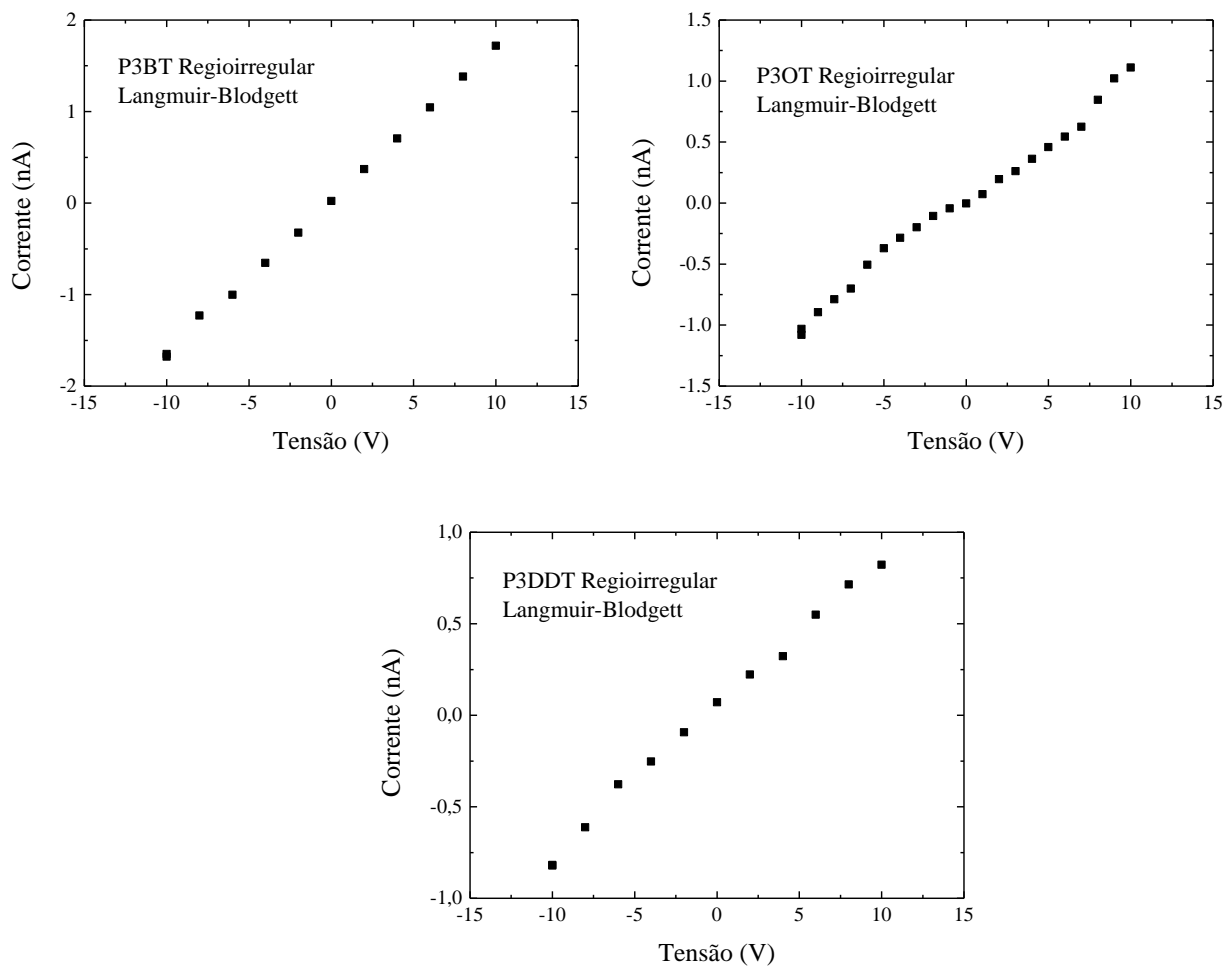
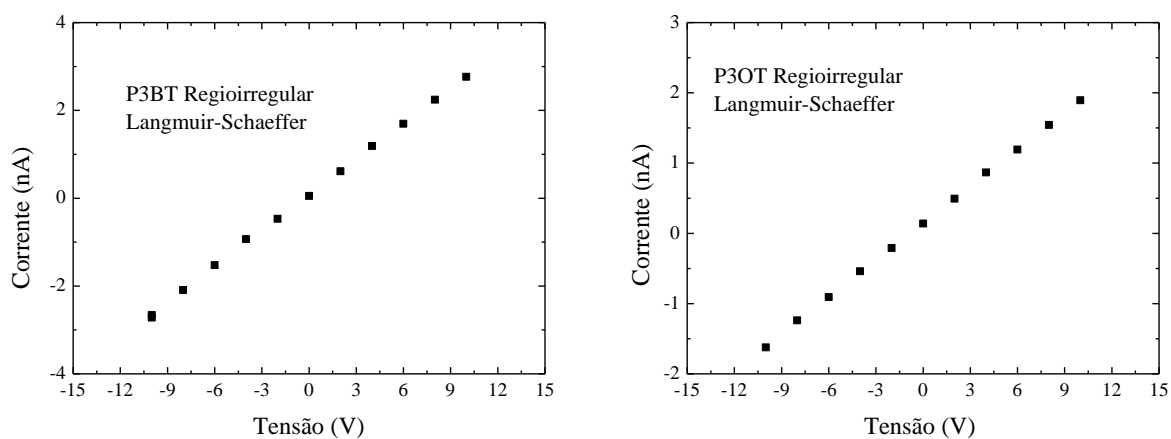


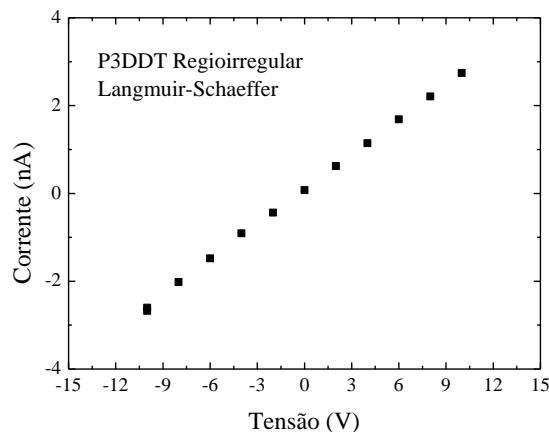
**Figura 30:** Esquema representando os níveis de energia HOMO e LUMO em contato com o eletrodo de ouro, para os filmes regiorregulares e regioirregulares.

### 3.3.4 Caracterização elétrica em corrente contínua

#### REGIOIRREGULARES

Para as medidas em corrente contínua os filmes regioirregulares transferidos para os substratos IDEs. Os filmes foram feitos através da técnica LB e LS com as proporções de SA já descritas na sessão de materiais e métodos. As curvas de  $I$  vs  $V$  para os materiais regioirregulares estão apresentados na Figura 31. Os filmes LS posteriormente na Figura 32.

**A) Regioirregulares:****Langmuir-Blodgett****Figura 31:** Curva I vs V para os filmes P3BT, P3OT e P3DDT regioirregulares em LB.**Langmuir-Schaeffer**



**Figura 32:** Curva I vs V para os filmes P3BT, P3OT e P3DDT regioirregulares em LS.

Através da análise das curvas características apresentadas na Figura 31 e 32 é possível observar o comportamento linear. Isso era esperado devido ao contato Au/filme/Au, que ocasiona um contato ôhmico em ambas as interfaces. Um contato ôhmico ou contato neutro tem como característica não influenciar na densidade de portadores do volume do material estudado quando é aplicada uma corrente elétrica. Proporcionando, assim, a possibilidade de obter informações em relação à propriedades do material, como condutividade e mobilidade.

A Tabela 12 a seguir mostra os valores de condutividade para os filmes LB e LS dos materiais regioirregulares fabricados.

**Tabela 12:** Condutividade elétrica para os filmes LB e LS dos materiais regioirregulares

Técnica Utilizada	Material Regioirregular		
	P3BT	P3OT	P3DDT
	Condutividade (S/m)		
LB	$8,85 \cdot 10^{-10}$	$6,02 \cdot 10^{-10}$	$4,10 \cdot 10^{-10}$
LS	$1,51 \cdot 10^{-9}$	$1,08 \cdot 10^{-9}$	$1,44 \cdot 10^{-9}$

Fazendo uma comparação com o trabalho do A.D. Machado a condutividade encontrada tem valores com uma casa de diferença para os filmes P3BT, P3OT e P3DDT feitos com a técnica de LB, 25 camadas sendo  $4,88 \times 10^{-11}$ ,  $2,43 \times 10^{-11}$  e  $6,0 \times 10^{-11}$  S/m.

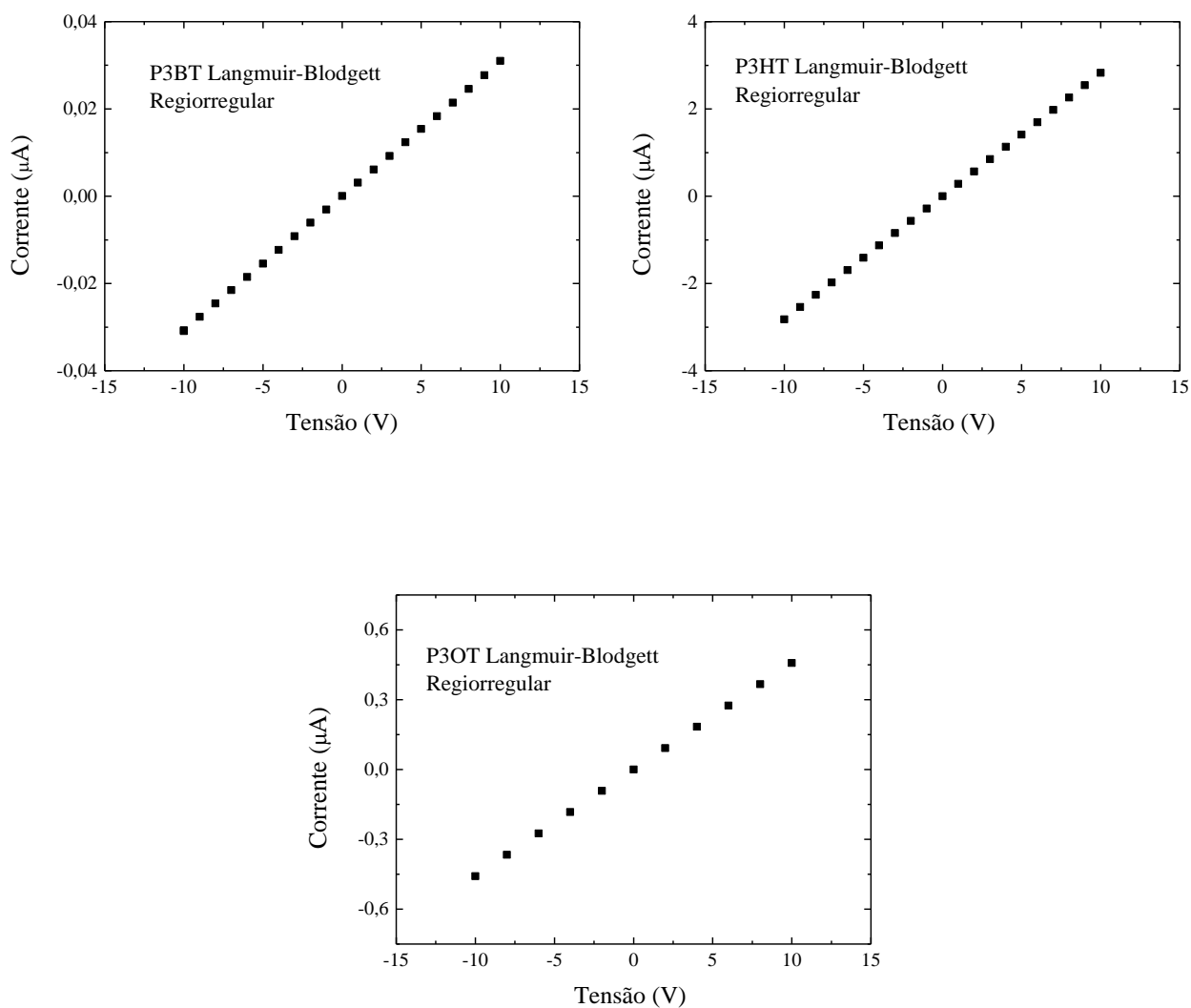
## REGIORREGULARES

Para as medidas em corrente contínua os filmes regioirregulares transferidos para os substratos IDEs. Os filmes foram fabricados através da técnica LB e LS com as proporções de

SA já descritas na sessão de materiais e métodos. As curvas características I vs V para os materiais regiorregulares estão apresentadas na Figura 33. Os filmes LS posteriormente na Figura 34.

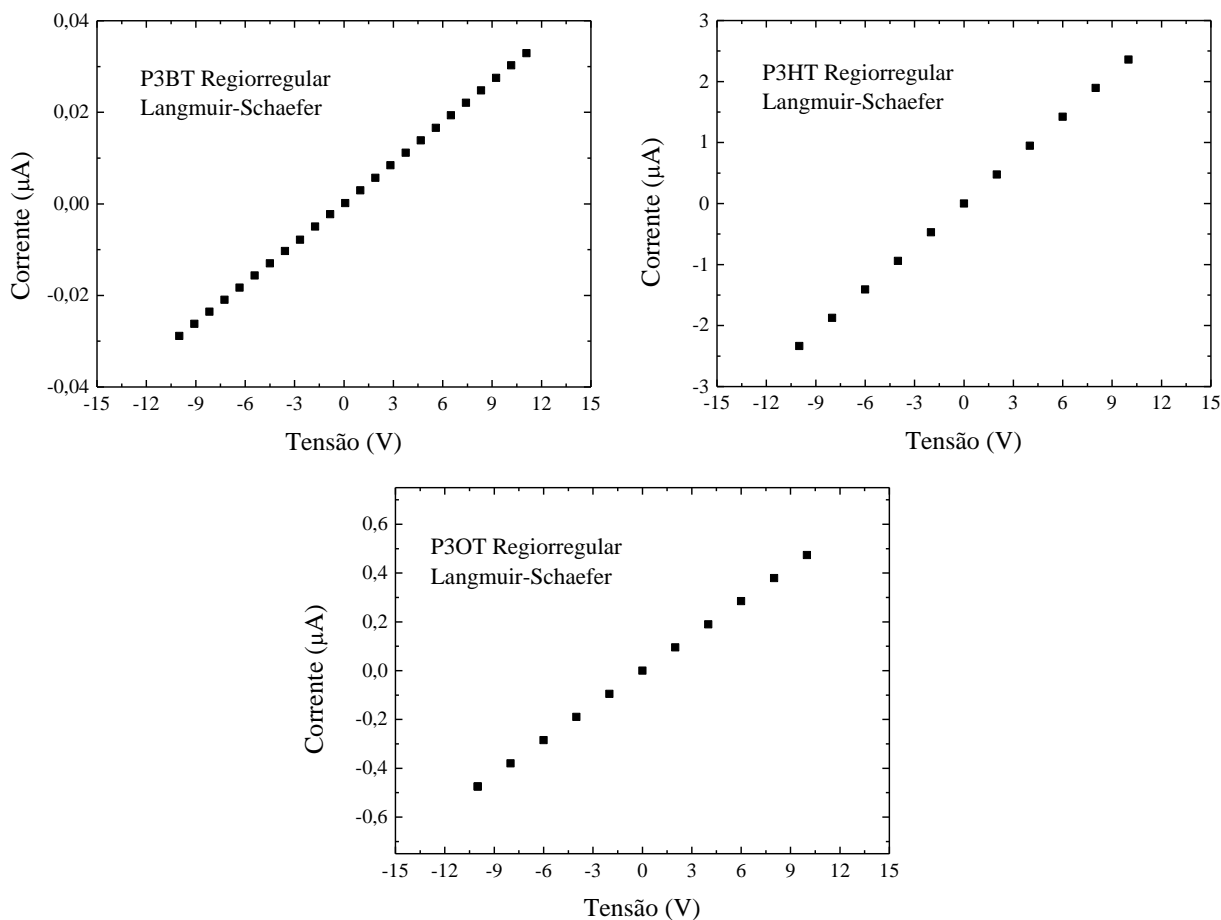
## B) Regiorregulares

### Langmuir-Blodgett



**Figura 33:** Curva característica I vs V para os filmes LB P3BT, P3HT e P3OT regiorregulares.

### Langmuir-Schaeffer



**Figura 34:** Curva I vs V para os filmes P3HT, P3BT e P3OT regiorregulares em LS.

Similarmente ao resultado obtido para os regioirregulares, os resultados obtidos para essas caracterizações mostram um comportamento ôhmico, devido o contato ouro(Au)/polímero(P3AT)/ouro(Au), mostrando uma linearidade nos gráficos.

Como descrito no item 2.6 Caracterização elétrica em corrente contínua é possível estimar a condutividade desses materiais, os valores obtidos estão apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13:** Condutividade elétrica para os filmes LB e LS dos materiais regiorregulares

Técnica Utilizada	Material Regiorregular		
	P3BT	P3HT	P3OT
	Condutividade (S/m)		
LB	$1,54 \cdot 10^{-8}$	$1,41 \cdot 10^{-6}$	$2,32 \cdot 10^{-7}$
LS	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$1,19 \cdot 10^{-6}$	$2,30 \cdot 10^{-7}$

Como a porcentagem de ácido esteárico utilizada se baseou em resultados de trabalhos anteriores onde as mesmas apresentaram um máximo de condutividade, a comparação entre as duas técnicas Langmuir-Blodgett e Langmuir-Schaefer acaba sendo mais efetiva nesse trabalho, portanto para os materiais regiorregulares observou-se que os valores para as condutividades em diferentes técnicas não apresentam grande diferença devido a organização desses materiais.

Nota-se uma diferença na condutividade desses materiais quando fabricados em técnicas diferentes, a técnica de Langmuir-Schaefer apresentou uma condutividade maior em relação a Langmuir-Blodgett, por volta de uma ordem de grandeza. A maior condutividade dos materiais depositados via LS pode ser explicada pela intersecção de dois fatores: i) maior rugosidade dos filmes observada por AFM (resultados apresentados na seção 3.3.4) e ii) possível organização a nível molecular dos filmes devido à técnica de Langmuir-Schaeffer.

Como mostrado no trabalho de E. A. Silva *et al.* a condutividade para os filmes P3BT, P3HT e P3OT mistos depositados via LB, 25 camadas resulta em  $1,69 \times 10^{-8}$ ,  $1,46 \times 10^{-6}$  e  $1,25 \times 10^{-6}$  S/m respectivamente e depositados via LS resulta em  $1,88 \times 10^{-7}$ ,  $4,38 \times 10^{-6}$  e  $1,95 \times 10^{-6}$  S/m respectivamente. Valores próximos ao encontrado nesse trabalho, com uma diferença (uma ordem de grandeza) no filme P3OT (LB e LS) e P3BT (LS).

O transporte de carga entre cadeias poliméricas é feito a partir das variações no sistema que podem mudar dependendo da estrutura do material. A morfologia do sistema passa a ser a principal causa que determina a sua condutividade, podemos dizer que há algum tipo de organização preferencial nos filmes que favoreça a passagem da corrente neste sentido onde, as cargas podem estar sendo conduzidas através das cadeias principais do polímero como também entre as cadeias, o chamado *hopping* eletrônico<sup>47</sup>.

Analisando os valores das Tabelas 12 e 13, de condutividade dos regiorregulares e regioirregulares podemos fazer algumas considerações quanto a técnica de fabricação, a regularidade dos materiais e a rugosidade dos filmes.

1. Para os regiorregulares obtivemos os maiores valores de condutividade, independente da técnica utilizada (LB ou LS). Por outro lado, fazendo uma comparação entre as técnicas, a LB resultou em filmes mais condutivos.
2. Para os regioirregulares obtivemos menores valores de condutividade em relação à regularidade, porém, quando comparado com as duas técnicas de deposição utilizadas a que se mostrou mais condutiva foi a LS.

3. A condutividade elétrica dos filmes aqui estudados apresenta uma relação com a rugosidade. Filmes com maior rugosidade também apresentam maior condutividade. Este efeito foi observado por outros trabalhos na literatura por E. A. Silva<sup>29</sup> e M. Ferreira *et al*<sup>48</sup>. Uma maior rugosidade se deve ao fato de uma maior formação de aglomerados e/ou agregados nos filmes, o que é corroborado pelas isotermas de pressão para os filmes de Langmuir descrito na seção 3.1. Nestas isotermas foi possível observar uma menor área por molécula para os filmes mais rugosos. Sendo que, a menor área por molécula tem relação com a formação de agregados na subfase aquosa da cuba de Langmuir<sup>32,29</sup>. Vale ressaltar, que filmes com maior rugosidade pode favorecer fenômenos de transporte como processos intercadeia e intracadeia, onde as cargas podem estar sendo conduzidas através das cadeias principais do polímero como também entre as cadeias, conhecido como *hopping* eletrônico.

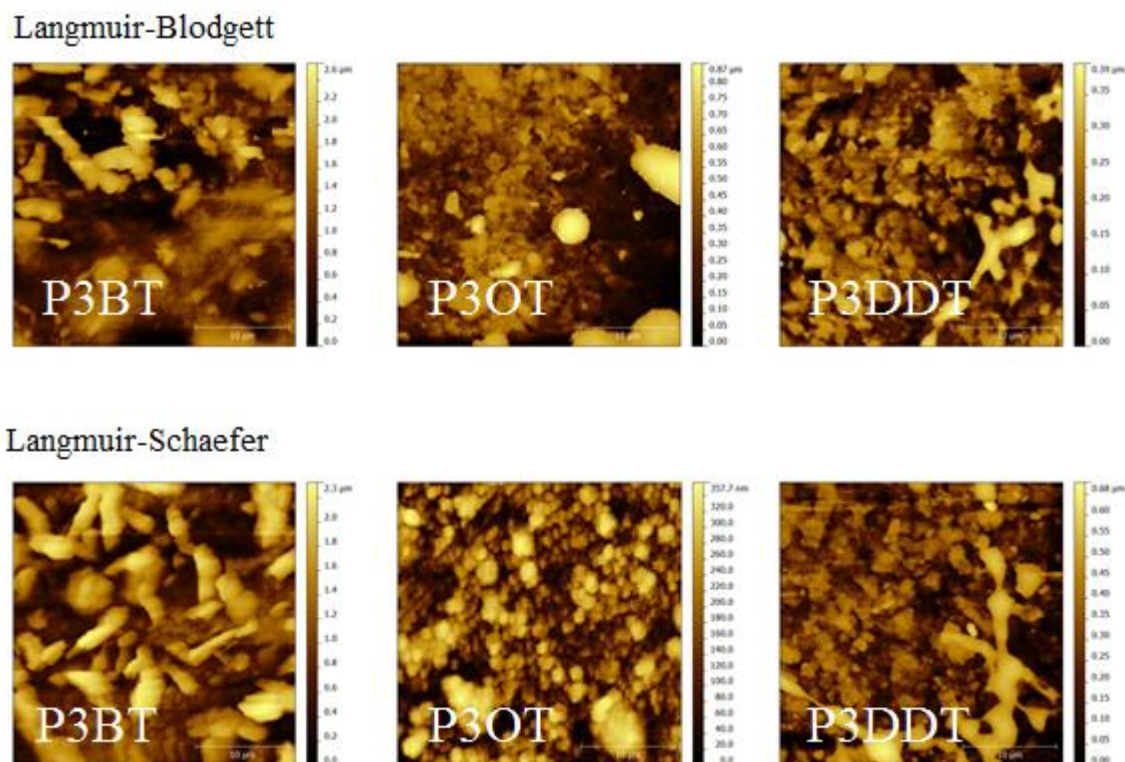
### 3.3.5 Microscopia de força atômica

Para as medidas de morfologia em escala nanométrica, foram realizadas medidas de AFM com os filmes P3AT/SA, dos filmes LB e LS com 35 camadas, depositados em eletrodos interdigitados. O valor da rugosidade média RMS (*root meansquare*) para os regioirregulares é apresentado na Tabela 14 e para os regiorregulares Tabela 15. A morfologia dos filmes em nanoescala foi determinada por AFM utilizando o modo de contato, conforme descrito na seção 2.7. A Figura 35 e a Figura 36 mostram imagens topográficas de AFM para os filmes de P3AT/SA depositados via LB e LS dos regioirregulares e regiorregulares para uma área de 30 $\mu$ m x 30 $\mu$ m. As imagens revelam superfícies com aglomerado, sendo que a maior rugosidade foi obtida para o filme de P3BT, onde é visível a presença de agregados no filme (pontos mais claros). P. Gangopadhyay *et al.* obtiveram rugosidade menor que 6 nm para o filme de poli(3-dodeciltiofeno) (P3DDT) com 1  $\mu$ m de espessura depositado via *spin-coating*<sup>49</sup>, caracterizando um filme de superfície altamente homogênea. J. Clark *et al.* obtiveram 0,95 e 5,7 nm de rugosidade para filmes *spin-coating* com 10 e 50 nm de espessura obtidos a partir de solução de P3HT em clorofórmio e isodureno, respectivamente, demonstrando que a rugosidade do filme é influenciada pelo ponto de ebulição do solvente orgânico utilizado<sup>50</sup>. M.L. Braunger *et al.* obtiveram para filmes LS puros de P3BT, P3HT e

P3OT rugosidade menor quando comparado com as obtidas para os filmes mistos aqui fabricados, o que indica que a adição de ácido esteárico aumenta a formação de aglomerados.

### A) REGIOIRREGULARES

A seguir é possível observar as imagens obtidas dos filmes LB e LS dos materiais regioirregulares (P3BT, P3OT e o P3DDT).



**Figura 35:** AFM dos filmes P3AT/SA regioirregulares, LB e LS com 35 camadas.

**Tabela 14:** Rugosidade média para os materiais regioirregulares LB e LS.

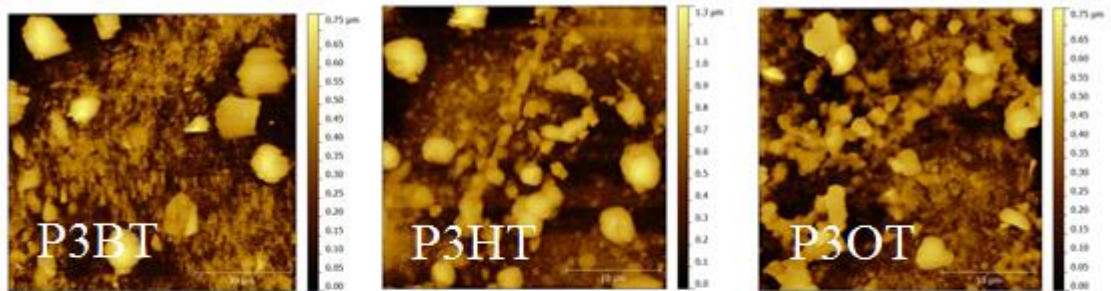
Material	LB	LS
Regioirregular	Rugosidade média (RMS)	
P3BT	225 nm	301 nm
P3OT	49,3 nm	106,7 nm
P3DDT	36,4 nm	59,7 nm

Observamos as imagens de AFM uma grande quantidade de aglomerados. E para os materiais regioirregulares fabricados a partir da técnica de LS os materiais apresentam aglomerados maiores e, portanto, apresentam alta rugosidade.

### REGIORREGULARES

Será apresentado os materiais regioirregulares (P3BT, P3HT e o P3OT), fabricados com ambas as técnicas LB e LS.

#### Langmuir-Blodgett



#### Langmuir-Schaefer

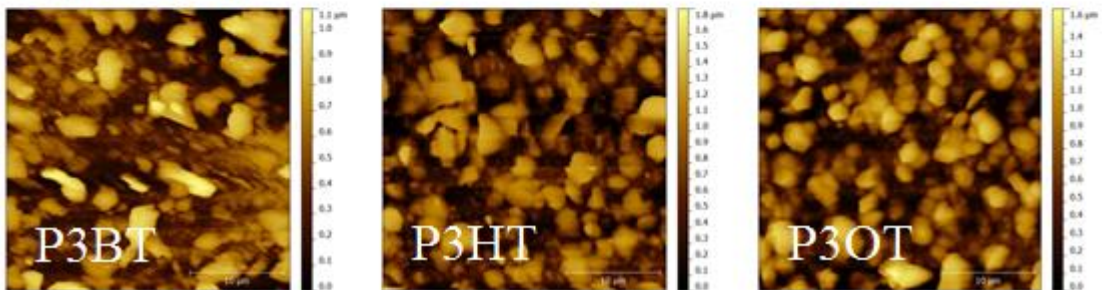


Figura 36: AFM dos filmes P3AT/SA regioirregulares, LB e LS com 35 camadas.

**Tabela 15:** Rugosidade média para os materiais regiorregulares LB e LS.

Material	LB	LS
Regiorregular	Rugosidade média (RMS)	
P3BT	72,8 nm	115 nm
P3HT	131 nm	100 nm
P3OT	69,3 nm	165 nm

Observamos as imagens de AFM uma grande quantidade de aglomerados. E para os materiais regiorregulares fabricados a partir da técnica de LS os materiais apresentam aglomerados maiores e, portanto, apresentam alta rugosidade. De maneira geral os filmes fabricados pela técnica LB apresentam menor rugosidade quando comparados com os filmes LS. Quando se observa os valores de RMS para os diferentes graus de regularidade é possível constatar uma maior rugosidade para os regiorregulares, vale ressaltar que o P3HT apresentou rugosidade alta para a técnica de LB quando comparado com a técnica de LS apresentado na Tabela 14, a deposição pode ter influenciado já que o mesmo apresentou uma TR (*Transfer-rate*) baixa dificultando sua deposição.

## CAPÍTULO IV – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nos últimos anos a investigação de diferentes propriedades dos derivados do politiofeno tem sido realizada devido ao seu alto potencial para aplicação em dispositivos orgânicos. Este trabalho teve como intuito a fabricação e caracterização de filmes nanoestruturados mistos de derivados alquilados do politiofeno. Dentro deste contexto, foi possível o estudo dos filmes mistos de derivados alquilados de politiofeno com ácido esteárico, através das técnicas de LB e LS. Os filmes obtidos são reproduzíveis e de boa qualidade, porém os regioirregulares apresentam certa dificuldade na hora da deposição, mas nada que comprometesse a qualidade dos filmes. Através dos processos eletroquímicos foi possível identificar características em relação aos níveis energéticos envolvendo HOMO e LUMO desses materiais, correspondendo às curvas anódicas e catódicas de cada P3AT. Assim, foi possível estudar essa relação e obter o valor do HOMO para construção do diagrama de energia.

As propriedades da absorção estabelecem relações quanto ao ordenamento e os níveis de energia. Os regioirregulares possuem uma conjugação maior e, portanto, mais ordenada, diferente dos regioirregulares que não mostram um ordenamento preferencial.

Os níveis de energia foram calculados e foi possível estabelecer relações entre o  $E_{\text{HOMO}}$  e  $E_{\text{LUMO}}$ , condutividade e rugosidade desses materiais. Os resultados obtidos neste trabalho de mestrado em relação às diferentes propriedades aqui estudadas indicam que o melhor material e técnica para uma futura aplicação em um dispositivo orgânico seria o filme LB P3HT - regioirregular, no qual os resultados indicaram uma maior condutividade.

Os valores da condutividade elétrica dos filmes fabricados revelaram um ponto ótimo relacionando propriedades de condução e deposição destes por Langmuir-Blodgett. Em relação à inserção do ácido esteárico foi observado que o mesmo não tem influência negativa nas propriedades dos filmes obtidos, somente auxiliando na deposição dos filmes.

Através deste trabalho foi possível fabricar com sucesso filmes de ambos P3AT regioirregulares e regioirregulares, comparando a organização, rugosidade, níveis de energia. O perfil das propriedades elétricas, ópticas e morfológicas mostra uma independência da cadeia lateral desses materiais.

#### **4.1. Atividades Futuras:**

Como proposta futura para continuidade deste trabalho ficam algumas sugestões. Uma propriedade a ser estudada e analisada é o eletrocromismo que está relacionado com as estruturas poliméricas consequentemente a mudanças de coloração dos P3ATs nas medidas de voltametria. Além disso, estudar as estruturas que estão envolvidas nos processos eletroquímicos oxidação e redução podem fornecer maiores informações sobre a condutividade desses materiais, assim como as técnicas de RAMAN e FT-IR obtendo assim informações das estruturas química do material, permitindo assim sua identificação.

Outro ponto que deve ser ressaltado é um estudo sistemático do número de camadas em combinação com a voltametria cíclica, assim obtendo um voltamograma mais definido e podendo identificar e analisar com mais clareza algumas informações como curva anódica e catódica de alguns materiais que não foram possíveis de identificar (P3DDT e P3OT).

Esse trabalho pode ser concluído através do estudo da condutividade desses materiais, dos processos químicos envolvidos nas estruturas poliméricas, para que assim uma possível aplicação seja estudada.

## 4.2. Referências Bibliográficas

1. Silva, D. C. Da. Síntese Eletroquímica de Filmes Finos de Polímeros e Derivados Para Aplicação Em Dispositivos Fotovoltaicos. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos materiais. 106f. Universidade Federal do Paraná. (2012).
2. Duarte, D. A. P. Otimização de células solares orgânicas do tipo P3HT:PCBM. Dissertação de Mestrado em Engenharia Física. 70f. (2013).
3. Correia, F. C. Copolímeros emissores de luz contendo grupos Fluoreno e Quinolina: Preparação, caracterização e montagem de LEDs. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. 123f. Univesidade de São Paulo (2009).
4. Antoni, L. de O. de. Nanopartículas de Ouro Empregadas no Desenvolvimento de Célula Solar Orgânica de Alta Eficiência. Trabalho de Conclusão de Curso - Bacharel em Química. 49f. Universidade do Rio Grande do Sul (2012).
5. Junior, J. M. F. P. Propriedades eletrônicas de sistemas conjugados : importância da troca exata. Tese de Doutorado em Ciências. 123f. Univesidade de São Paulo (2014).
6. Mattoso, L. H. C. Filmes de Langmuir de Polímeros condutores. *Polímeros Ciência e Tecnol.* 23–34f. Instituto de Física de São Carlos – USP (1994).
7. Crespilho, F. N. *et al.* Using Electrochemical Data to Obtain Energy Diagrams for Layer-By-Layer Films from Metallic Phthalocyanines. *Int. J. Electrochemical Sci.***1**, 151–159f. (2006).
8. Smyrl, W. H. in *Applications of electroactive polymers* (ed. Hall, C.) 29–74 (1993).
9. Liu, L. *et al.* Porous polythiophene as a cathode material for lithium batteries with high capacity and good cycling stability. *React. Funct. Polym.***72**, 45–49 (2012).
10. McCullough, R. D. The Chemistry of Conducting Polythiophenes. *Adv. Mater.***10**, 93–116 (1998).
11. Chiang, C. K. *et al.* Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.***39**, 1098–1101 (1977).
12. Paula, F. R. Ordenamento Ferromagnético em Poli(3-Hexiltiofeno) à Temperatura Ambiente. Tese de Doutorado em Ciências. 151f. Universidade Federal de São Carlos (2009).

13. Olivati, C. Estudo das propriedades elétricas e ópticas de dispositivos eletroluminescentes poliméricos. Tese de Doutorado em Física Aplicada. 113f. Universidade de São Paulo (2004).
14. Faleiros, M. M. Fotoluminescência excitada no ultravioleta em polímeros conjugados. Dissertação de Mestrado em Física Aplicada. 75f. Universidade de São Paulo (2007).
15. Gonçalves, V. C. Síntese e caracterização de derivados do politiofeno para utilização em sensores. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. 159f. Universidade de São Paulo (2010).
16. Brazovskii, S. a & Kirova, N. N. Excitons, polarons, and bipolarons in conducting polymers. *JETP Lett.***33**, 4 (1980).
17. Hummel, R. E. *Electronic properties of materials*. (2011).
18. Foschini, M. Síntese e determinação da afinidade eletrônica, potencial de ionização e energia de banda proibida de polímeros eletroluminescentes. (2004).
19. Santos, D. A. dos. Estrutura Eletrônica de Polímeros Conjugados: A influência da Desordem. Tese de Doutorado em Ciências. 102f. Universidade Estadual de Campinas (1992).
20. Bredas, J. & Street, G. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Acc. Chem. Res.***1305**, 309–315 (1985).
21. Nunes, B. M. Fabricação e caracterização elétrica de dispositivos poliméricos: aplicação em sensores. Trabalho de Conclusão de Curso - Bacharel em Física. 39f. Universidade Estadual Paulista (2009).
22. Ma, J., Li, S. & Jiang, Y. A time-dependent DFT study on band gaps and effective conjugation lengths of polyacetylene, polyphenylene, poly(pentacene), polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, and polythiophene. *Macromolecules***35**, 1109–1115 (2002).
23. Atima, J. D. E. F. & Souza, P. Transporte de Cargas em Polímeros Semicondutores Para Aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Tese de Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais. 155f. Universidade Federal do Paraná (2014).
24. Adhikari, B. & Majumdar, S. Polymers in sensor applications. *Prog. Polym. Sci.***29**, 699–766 (2004).

25. Skotheim, T. e Reynolds, J. *Handbook of conducting polymers*. (2006).
26. Krische, B. & Zagorska, M. The Polythiophene paradox. **28**, 263–268 (1989).
27. Yassar, a, Roncali, J. & Garnier, F. Conductivity and conjugation length in poly(3-methylthiophene) thin films. *Macromolecules***22**, 804–809 (1989).
28. Senthilkumar, B., Thenamirtham, P. & Kalai Selvan, R. Structural and electrochemical properties of polythiophene. *Appl. Surf. Sci.***257**, 9063–9067 (2011).
29. Silva, E. A. da. Efeito da adição de moléculas anfifílicas na formação de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de derivados alquilados do politiofeno: aplicação em sensores. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais. 83. Universidade Estadual Paulista (2014).
30. Sharma, S. K., Singhal, R., Malhotra, B. D., Sehgal, N. & Kumar, A. Lactose biosensor based on Langmuir-Blodgett films of poly(3-hexyl thiophene). *Biosens. Bioelectron.***20**, 651–657 (2004).
31. Guimarães, Juliana A. Estudo de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett visando o desenvolvimento de biossensor de colesterol. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. 116f. Universidade Federal do Rio de Janeiro (2009).
32. Bonardi, C. Potencial de Superfície de Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett. Dissertação de Mestrado em Ciências - Física Aplicada. 88f. Universidade de São Paulo (1995).
33. Braunger, M. L. Fabricação e caracterização elétrica de células solares a partir de filmes finos orgânicos. Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais. 100f. Universidade Estadual Paulista (2014).
34. F. James Holler, Douglas A. Skoog, S. R. C. *Princípios de Análise instrumental*. (2009).
35. Pacheco, W. F., Semaan, F. S., De Almeida, V. G. K., Ritta, A. G. S. L. & Aucélio, R. Q. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. *Rev. Virtual Quim.***5**, 516–537 (2013).
36. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. C. *Fundamentos de Química Analítica*. (2006).
37. Brett, A. M. O. & Brett, C. M. A. *Eletroquímica: princípios, métodos e aplicações*.

- (1996).
38. Machado, A. D. Estudo da Condutividade Elétrica em Filmes Finos de Derivados de Polítiofeno. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais. 100f. Universidade Estadual Paulista (2015).
  39. Zotti, G. & Schiavon, G. The polythiophene puzzle. Electrochemical and spectroelectrochemical evidence for two oxidation levels. *Synth. Met.***31**, 347–357 (1989).
  40. Roberto, M. & Alves, D. E. A. Estudo Físico-Químico e Eletroquímico de Polímeros e Copolímeros Derivados do Tiofeno Beta-substituído. Dissertação de Mestrado em Físico-Química. 145f. Universidade Federal de Minas Gerais (2009).
  41. Ma, J., Li, S., Jiang, Y. & Jiang, Y. A Time-Dependent DFT Study on Band Gaps and Effective Conjugation and Polythiophene. *Society***35**, 1109–1115 (2002).
  42. Pacheco, W. F., Semaan, F. S., Almeida, V. G. K., Ritta, a. G. S. L. & Aucélio, R. Q. Voltammetry: A Brief Review About Concepts. *Rev. Virtual Química***5**, 516–537 (2013).
  43. Machida, S., Miyata, S. & Techagumpuch, a. Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole. *Synth. Met.***31**, 311–318 (1989).
  44. R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. A. Design, synthesis, and control of conducting polymer architectures: structurally homogeneous poly(3-alkylthiophenes). *J. Org. Chem.***58(4)**, 904–912 (1993).
  45. Braunger, M. L. Electrical and Electrochemical measurements in nanostructured films of polythiophene derivatives. *Electrochim. Acta* 6f. (2014).
  46. Cerejo, V. L. M. Estudos electroquímicos e Espectroscópicos de compostos orgânicos com potencial aplicação em óptica não-linear. Dissertação de Mestrado em Química. 89f. Universidade do Minho (2004).
  47. Brito, S. S. Influência da Densidade de Portadores e de Efeitos Térmicos no Transporte de Carga em Semicondutores Orgânicos. Dissertação de Mestrado em Física. 88f. Universidade de Brasília (2014).
  48. Ferreira, M. Langmuir and Langmuir-Blodgett Films of Poly[2-methoxy-5-(n-hexyloxy)-p-phenylenevinylene]. *Langmuir***v.19**, 8835–8842 (2003).

49. P. Gangopadhyay, R. Voorakaranam, A. Lopez-Santiago, S. Foerier, J. Thomas, R. A. Norwood, A. Persoons, N. P. Faraday rotation measurements on thin films of regioregular alkyl-substituted polythiophene derivatives. *J. Phys. Chem. C* (2008).
50. J. Clark, J.-F. Chang, F. C. Spano, R. H. Friend, C. S. Determining exciton bandwidth and film microstructure in polythiophene films using linear absorption spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* (2009).