

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
MARCIA DUTRA RAMOS SILVA

INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO GAMA EM FILMES DE PPV E PHTT:
CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ELÉTRICA.

UBERLÂNDIA

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

MARCIA DUTRA RAMOS SILVA

INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO GAMA EM FILMES DE PPV E PTHT:
CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ELÉTRICA.

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

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Marletta.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Uberlândia
2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S586i Silva, Márcia Dutra Ramos, 1971-
Influência da radiação gama em filmes de PPV e PTHT : caracteri-
zação óptica e elétrica / Márcia Dutra Ramos Silva. - 2009.
113 f. : il.

Orientador: Alexandre Marletta.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Progra-
ma de Pós-Graduação em Física.
Inclui bibliografia.

1. Polímeros - Teses. 2. Raios gama - Teses. I. Marletta, Alexandre.
III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em
Física. III. Título.

CDU: 678.7

MARCIA DUTRA RAMOS SILVA

“Influência da Radiação Gama em filmes de PPV e PTHT: caracterização Óptica e Elétrica.”

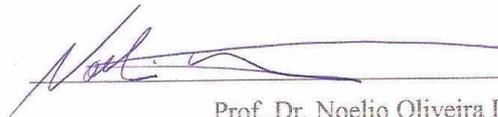
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física.

Uberlândia, 30 de janeiro de 2009.

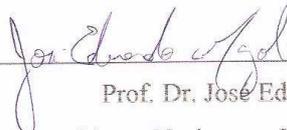
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Alexandre Marletta – Orientador
Instituto de Física - Universidade Federal de Uberlândia



Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas
Instituto de Física - Universidade Federal de Uberlândia



Prof. Dr. José Eduardo Manzoli
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, Comissão
Nacional de Energia Nuclear - CNEN

DEDICATÓRIA

Ao meu querido esposo Nenen e filhos: Aran e Júlio, por iluminarem minha vida com amor e por procurarem entender as horas que não passei com eles.

“Deus nos fez perfeitos e não escolhe os capacitados, capacita os escolhidos. Fazer ou não fazer algo só depende de nossa vontade e perseverança.”

AGRADECIMENTOS

A Deus...

Aos meus parentes, especialmente minha mãezinha Lourdes que nunca se esquece de mim em suas orações e me ajuda sempre, minha irmã Mara, meu irmão Marcos, meus cunhados: Christian, Elimar, Air e Lana por me apoiarem.

Aos meus colegas de trabalho, especialmente meu ex-coordenador Alexandre de Brito que tornou possível a conclusão da minha graduação e minha atual coordenadora e amiga Marizete de Lima que tornou possível grande parte desta pós-graduação, principalmente viagens a congressos, e ao João Bosco e Nilson por apoiarem minha redução de carga durante estes dois anos.

Aos meus amigos da faculdade, especialmente Karyne, Sandra, Wesley, Gisele, Ernesto, Vanessa e Paulo.

Aos funcionários deste instituto, Edmar, André, Rui, a incansável Jussara, ao Agrenor e a Lúcia que não se descuida de nós.

Aos professores do grupo (GEM): Newton, pelo entusiasmo e Raigna, principalmente, por nos impulsionar para a aquisição de novos conhecimentos e ajudar na correção de erros.

Ao Prof. Antônio Ariza, pois este trabalho não seria possível dentro desta universidade sem sua valiosa contribuição para irradiar as amostras.

Finalmente e especialmente ao meu orientador Alexandre Marletta que acreditou em mim e teve infinita paciência com minha falta de tempo. Há acontecimentos e pessoas que fazem parte da nossa história. “*Boss*”, não vou esquecer a oportunidade de trabalho que você me deu, os ensinamentos e a sua disposição para a ciência.

Obrigada a todos!

RESUMO

Neste trabalho, fez-se um estudo das propriedades físicas do polímero conjugado poli (*p*-fenileno vinileno) (PPV) e do seu precursor o poli (cloreto de tetrahidrotiofeno de xililideno) (PTHT) na forma de filmes finos quando submetidos à radiação ionizante. Foi utilizada uma fonte de radiação Gama para irradiação das amostras com dose de 2 Gy, compatível a dosímetros pessoais e com dose de 100 Gy compatível com aplicações em medicina, entre outras. Para tanto, utilizou-se para deposição dos filmes substratos de FTO (*Fluorine Tin oxide*) no layout interdigitado e substratos de quartzo para verificar efeitos de interface substrato/polímero. O PPV foi processado pelas técnicas *casting* e camada-por-camada (*LbL*) e as propriedades ópticas foram investigadas através das técnicas de absorção óptica (AO) e fotoluminescência (PL), e as propriedades elétricas através de medidas elétricas DC de corrente *versus* tensão. As medidas elétricas foram realizadas somente nas amostras *LbL* de PPV/dodecilbenzenosulfônico (ou PPV/DBS) 20 camadas, sobre interdigitados e convertidas a 110°C, porque o sistema se mostrou, nas medidas ópticas, o mais adequado a interação com a radiação Gama. Devido à conversão espontânea do PTHT a temperatura ambiente, verificada neste trabalho, este material é instável a temperatura ambiente, o que o desabilita para os fins aqui propostos. Como a mudança nos parâmetros ópticos e elétricos com a dose de 100 Gy foi muito mais efetiva e não se sabia qual agente provocou a mudança, foram processadas amostras em uma temperatura mais alta (200°C) do que a inicial de 110°C, garantindo a conversão total do PPV. Assim, além dos efeitos da temperatura de conversão térmica do PPV e da dose de radiação Gama, comparando as técnicas de processamento dos filmes foi possível verificar efeitos de espessura, bem como influência do substrato utilizado (FTO) e efeitos específicos do átomo de Flúor e do contraíon DBS. Utilizando o layout interdigitado, que permite aumentar o valor da corrente, e para baixos valores de tensão, ou seja, na faixa de linearidade da camada polimérica (<150V) onde os contatos são ôhmicos, as medidas elétricas resultaram num aumento significativo (~4 ordens de grandeza) da condutividade dos filmes *LbL* de PPV/DBS de 20 camadas. Este último resultado é contrário ao observado nas medidas ópticas que indicaram que o PPV, principalmente com a dose de 100 Gy, teve uma degradação efetiva pela radiação Gama e intensificada na interface FTO/polímero pelo flúor presente no substrato, pela presença do sal DBS nas amostras *LbL* e pela temperatura de conversão acima de 200°C, que inclui defeitos oxidativos tipo carbonila

(C = O). Além disso, a nova metodologia de análise dos efeitos da radiação em polímeros emissores de luz através do estudo da PL demonstrou-se a possibilidade do uso deste material mesmo na forma de filmes. Finalmente, as amostras *LbL* de PPV/DBS 20 camadas no layout interdigitado, convertidas a 110°C, devido ao baixo custo de processamento e as mudanças nos parâmetros ópticos e elétrico se mostrou um material promissor para possível aplicação em sensor de radiação ionizante Gama.

Palavras-chave: poli (*p*-fenileno vinileno); radiação Gama; sensor.

Abstract

In this work, we investigated the effects of Gamma ionizing radiation on optical properties of the polyelectrolyte poly (chloride Tetrahydrothiophen of xililideno) (PTHT) and the conjugated polymer poly(*p*- phenylene vinileno) (PPV). The PPV films were processed from PTHT films and it was submitted on the annealing step at low (110°C) and higher (200°C) under vacuum (0.1 atm) during 2 h. The layer-by-layer (LbL) PPV films were obtained from PTHT and the acid of the sodium dodecylbenzenesulfonate (DBS). The conventional PPV films produced via casting technique were carrier out in comparison. The LbL and casting PPV films were deposited on FTO (Fluorine Tin oxide) and quartz substrates. Effects of interface film/substrate, thickness, processing technique and conversion temperature were investigated via optical absorbance and photoluminescence. Due to the thermal instability of PTHT polymer, the effects of the radiation on this polymer was not possible to available. By using a ⁶⁰Co source of gamma radiation, the samples were irradiated at dose 2Gy, compatible personal dosimeters, and at dose 100 Gy, compatible with applications in medicine, among others. The results showed, in general, that the absorbance experiment is not appropriated to analyze the radiation effects on polymer structure in this range of dose and in thin films. On the other hand, analyzing the emission properties, i. e., PL intensity (IPL), quantum emission efficiency (η) and the coupling electron-phonon (S), the effects at lower dose is detectable. The best result was obtained for LbL PPV/DBS films with 20 bilayers on FTO substrate and thermal converted at 200°C. In addition, for this film deposited on FTO substrate (fingers electrodes), a significant increase (4 orders) in the conductivity after the radiation at 100 Gy was obtained. Finally, the new methodology for analyses of the effects of radiation on conjugated polymers opens the possibility to use this material as ionizing radiation sensor.

Key-words: Gamma ionizing radiation , poly(*p*- phenylene vinileno); interaction radiation-polymer

Lista de Figuras

Figura 2.1. Exemplo de relação monômero-polímero para o polietileno (PE).....	22
Figura 2.2. Representação das cadeias poliméricas: (a) cadeia sem ramificação, (b) cadeia com ramificação e (c) cadeia reticulada.	23
Figura 2.3. Esquema de ligação sigma e ligação pi entre átomos de carbono adjacentes.	25
Figura 2.4. Diagrama de orbitais ligantes e antiligantes (*) para uma ligação dupla entre carbonos.	26
Figura 2.5. (a) Molécula de benzeno com a representação dos orbitais P_z localizados e orbitais π delocalizados no anel aromático, (b) Diagrama de energia para esta molécula e c) Diagrama de energia do PPV	27
Figura 2.6. Estruturas moleculares e as propriedades de emissão, da esquerda para a direita, dos seguintes polímeros conjugados: poli(<i>p</i> -fenileno), poli(<i>p</i> -fenileno vinileno), politiofeno e poliacetileno.	28
Figura 2.7. Fórmula estrutural do poli (p-fenileno vinileno).	29
Figura 2.8. Orbitais π localizados (a) e não localizados (b), ao longo de um segmento de cadeia polimérica conjugada.	29
Figura 2.9 Estrutura de bandas para a forma trans-poliacetileno contendo as formas solitônicas: (a) carregada positivamente, (b) neutra e (c) carregada negativamente	32
Figura 2.10. Migração de um pólaron no PA, ao mesmo tempo em que ocorre a migração de elétrons localizados nas duplas ligações.	33
Figura 2.11. Estrutura de bandas para um oligômero do PPV com 12 unidades.	33
Figura 2.12. a) Estrutura de bandas para os estados não localizados dos polímeros conjugados e b) Variação da energia do pico de zero fônon na absorção e emissão em função do grau de conjugação.	34
Figura 2.13. Ilustração do modelo físico para o PPV com segmentos conjugados e não conjugados na cadeia e a dependência da energia do <i>gap</i> com o tamanho do segmento.	35
Figura 2.14. Representação de processos radiativos e não radiativos nas bandas de valência e de condução	36

Figura 2.15. Esquema dos estados: a) Fundamental, b) excitado singleto e c) excitado tripleto.....	36
Figura 2.16. Diagrama de Perrin-Jablonski com a indicação dos processos possíveis que ocorrem entre a absorção e a emissão da luz.	38
Figura 2.17. Diagrama de energia dos orbitais moleculares e as transições eletrônicas possíveis.....	39
Figura 2.18. Diagramas de energia molecular em função da distância inter-núcleos com as transições verticais (princípio de Franck-Condon), onde mostra uma transição eletrônica pura, transição 0-0 (a) e uma transição eletrônica e vibracional 0-2 (b).....	40
Figura 2.19. Modelo de absorção em polímeros: a) Absorção 0-0 e b) espectro de absorção correspondente as transições eletrônicas.	41
Figura 2.20. Ilustração de sistema com grandezas da Lei de Beer-Lambert.	43
Figura 2.21. Representação esquemática dos processos de transporte de carga na banda de condução via: (1) difusão de carga, (2) tunelamento, (3) transferência de energia e/ou (4) mecanismo de recombinação não radiativa, captura dos portadores via <i>traps</i> , e emissão	44
Figura 2.22. Modelo de emissão em polímeros: a) emissão 0-0 e b) espectro de emissão correspondente as transições eletrônicas.	45
Figura 2.23. Diagrama de Frank-Condon: processo de absorção e emissão entre estados moleculares.	46
Figura 2.24. Diagrama de energia de junções metal-semicondutor em equilíbrio. (a) Semicondutor tipo n com $\phi_s < \phi_m$ e b) semicondutor tipo p com $\phi_s > \phi_m$ onde, E_c = nível correspondente à banda de condução; E_v = nível correspondente à banda de valência; l = corresponde ao tamanho da camada de depleção; ϕ_s e ϕ_m = função trabalho do semicondutor e do condutor; χ = afinidade eletrônica do material.....	52
Figura 2.25. Ilustração dos valores de barreiras no mecanismo de injeção de portadores do dispositivo.....	52
Figura 3.1. Aparato experimental utilizado nas medidas de absorção.	54
Figura 3.2. Esquema da montagem do aparato experimental utilizado nas medidas de fotoluminescência.	55
Figura 3.3. Foto do aparato experimental utilizado para as medidas I vs V e I vs t	56
Figura 3.4. Foto do irradiador gama do HC-UFU utilizada para irradiação das amostras.	57
Figura 3.5. Transmitância do FTO sobre substrato de vidro.	58

Figura 3.6 Representação esquemática do dispositivo interdigitado.....	59
Figura 3.7. Prensa térmica utilizada para transferir a camada protetora ao FTO na fabricação dos substratos interdigitados.	60
Figura 3.8. Fotografia de um substrato de vidro coberto com FTO modelado no padrão de interdigitado, obtida através da lente ocular de um microscópio óptico. As trilhas estão espaçadas de 300 μm	61
Figura 3.9. Esquema do procedimento para a obtenção do polímero precursor PTHT.	62
Figura 3.10. Esquema do processo de conversão do PPV à baixa temperatura: (i) esquema da rota convencional de tratamento térmico para obter PPV; (ii) adição do DBS ao PTHT; (iii) processo de eliminação do grupo de saída tetrahidrotitiofeno complexado com o contra-íon DBS a baixas temperaturas (110°C) em tempos rápidos (30 min).	63
Figura 3.11. Esquema da formação dos filmes LbL. No final do ciclo tem-se a formação de uma bicamada com espessura controlada a partir do tempo de imersão nas soluções.	64
Figura 4.1. Espectro de absorção normalizado dos filmes LbL 20 camadas de PTHT/DBS e PPV/DBS sobre FTO	68
Figura 4.2. Espectro de PL das amostras de PTHT/DBS: a) normalizadas e b) deslocadas para melhor visualização.	69
Figura 4.3. Espectro de PL das amostras: a) de PPV/DBS e b) de PPV/DBS comparadas com as de PTHT/DBS	70
Figura 4.4. Espectro de absorção dos substratos de FTO não irradiado, irradiado com dose de 2 Gy e irradiado com dose de 100 Gy.	71
Figura 4.5. Espectro de absorção: a) PTHT irradiado 0,02 Gy, b) PTHT irradiado 1,8 Gy e c) PTHT irradiado 100 Gy.	72
Figura 4.6. Espectros de absorção: a) PPV irradiado 0,02 Gy, b) PPV irradiado 1,8 Gy e c) PPV irradiado 100 Gy.	73
Figura 4.7. Espectros de absorção dos filmes LbL de PPV 20 camadas: a) irradiado com dose de 2 Gy e b) irradiado com dose de 100 Gy.	75
Figura 4.8. Espectros de absorção dos filmes LbL de PPV/DBS 100 camadas: a) irradiados com dose de 2 Gy e b) irradiados com dose de 100 Gy.	76
Figura 4.9. Espectros de absorção dos filmes FTO/PPV: a) irradiados com dose de 2 Gy) b) irradiados com dose de 100 Gy.	77

Figura 4.10. Espectro de absorção dos filmes INT/PPV: a) irradiado 2 Gy e b) irradiado 100 Gy.	78
Figura 4.11. Espectros de absorção dos filmes INT/PPV/DBS: a) irradiados com dose de 2 Gy, b) irradiados com dose de 100 Gy e c) Espectros a) e b) normalizados.	79
Figura 4.12. Espectros de absorção dos filmes QTZ/PPV: a) irradiados com dose de 2 Gy e b) irradiados com dose de 100 Gy.	80
Figura 4.13. Espectros de absorção dos filmes QUARTZO/PPV/FLUOR: a) irradiado com dose de 2 Gy e b) irradiado com dose de 100 Gy.	81
Figura 4.14. Espectro de PL dos filmes LbL de PTHT/DBS não irradiado e irradiado com dose de 100 Gy.	82
Figura 4.15. Gráfico de PL do PPV não irradiado e irradiado com dose de 100 Gy....	83
Figura 4.16. Ajuste gaussiano dos filmes de PPV: a) não irradiado e b) irradiado com dose de 100 Gy.	84
Figura 4.17. Espectros de PL dos filmes de FTO/PPV: a) irradiado com dose de 100 Gy e b) normalizado.	87
Figura 4.18. Espectros de PL dos filmes de INT/PPV: a) irradiados com dose de 100 Gy e b) normalizado.	88
Figura 4.19. Espectros de PL das amostras de INT/PPV/DBS: a) irradiados com dose de 100 Gy e b) normalizados.	89
Figura 4.20. Espectros de PL dos filmes QTZ/PPV: a) irradiados com dose de 100 Gy e b) normalizados.....	90
Figura 4.21. Espectros de absorção dos filmes QUARTZO/PPV/FLUOR: a) irradiados com dose de 100 Gy e b) normalizados.....	91
Figura 4.22. Espectros de PL dos filmes de INT/PPV 20 camadas: a) irradiados com dose de 100 Gy e b) normalizados.....	92
Figura 4.23. Espectros de PL dos filmes de INT/PPV 100 camadas: a) irradiados com dose de 100 Gy e b) normalizados.....	92
Figura 4.24. Gráficos de V vs I a) PPV não irradiado b), irradiado com 0,02 Gy c) PPV irradiado com 100 Gy.....	95
Figura 7.1. Espectro de PL do filme de FTO/PPV antes e após irradiação com dose de 2 Gy.	107
Figura 7.2. . Espectro de PL do filme de Interdigitado/PPV antes e após irradiação com dose de 2 Gy.	107

Figura 7.3. . Espectro de PL do filme de interdigitado/PPV/DBS antes e após irradiação com dose de 2 Gy.	108
Figura 7.4. . Espectro de PL do filme de QUARTZO/PPV antes e após irradiação com dose de 2 Gy.	108
Figura 7.5. . Espectro de PL do filme de QUARTZO/PPV/FLÚOR antes e após irradiação com dose de 2 Gy.	109
Figura 7.6. Espectro de PL do filme <i>LbL</i> de PPV 20 camadas antes e após irradiação com dose de 2 Gy.	109
Figura 7.7. Espectro de PL do filme <i>LbL</i> de PPV 100 camadas antes e após irradiação com dose de 2 Gy.	110

Lista de Tabelas

Tabela 1. Resultados de certas propriedades quando ocorre cisão ou reticulação.	51
Tabela 3. Valores do centro de massa espectral para os filmes de PPV antes e após irradiação com dose de 100 Gy.	74
Tabela 4. Valores do centro de massa espectral para os filmes LbL de INT/PPV 20 camadas.....	76
Tabela 5. Tabela com os valores dos parâmetros do ajuste gaussiano para o PPV não irradiado e PPV irradiado com dose de 100 Gy.	85
Tabela 6. Tabela com valores de S (Huang-Rhys) para amostras de PPV.....	86
Tabela 7. Valores de eficiência quântica, Huang-Rhys e intensidade de PL para os filmes de PPV irradiados com dose de 100 Gy.	93
Tabela 8. Valores de condutividade para os filmes de PPV irradiados com 0,02 Gy e dose de 100 Gy.	96
Tabela 9. Valores de eficiência quântica, Huang-Rhys e intensidade de PL para os filmes de PPV irradiados com dose de 2 Gy.	111

Lista de Abreviaturas

GEM: Grupo de Espectroscopia de Materiais

INFIS: Instituto de Física

UFU: Universidade Federal de Uberlândia

PPV: poli (*p*-fenileno vinileno)

PTHT: poli (cloreto de tetrahidrotiofeno de xililideno)

FTO: *Fluorine Tin oxide* (Óxido de flúor e estanho)

LbL: layer-by-layer (camada-por-camada)

AO: Absorção Óptica

PL: Fotoluminescência (*Photoluminescence*)

DC: Corrente contínua

DBS: Dodecilbenzenosulfonato

EF: Estado fundamental

EE: Estado excitado

OLED: Diodo orgânico emissor de luz (*organic Light Emitting Diode*)

TL: Termoluminescência.

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

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

MEH-PPV: [poli (2-metóxi, 5-(2etil-hexiloxi)-*p*-fenileno)vinileno]

HCl: Ácido clorídrico

KCl: Cloreto de potássio

MO: modelo de orbitais moleculares

MM: Mecânica Molecular

DFT: Teoria de Densidade Funcional (do inglês Density Functional Theory)

SSH: Modelo proposto por Su, Scheefer e Heeger

Lista de Símbolos

π : orbital molecular ligante

π^* : orbital molecular antiligante

σ : ligação atômica entre átomos de carbono

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

$A(\lambda)$: Absorbância

$a(\lambda)$: coeficiente de absorção

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

$\alpha(\lambda)$: coeficiente de absorção neperiano

$\sigma(\lambda)$: seção de choque da absorção molar

λ : comprimento de onda

I, I_0 : intensidade de emissão

n : grau de conjugação

H_2O_2 : Peróxido de hidrogênio

NH_4OH : Hidróxido de amônio

N_2 : Nitrogênio

NaOH : Hidróxido de sódio

S : Fator de Huang-Rhys

Sumário

ABSTRACT	8
LISTA DE FIGURAS.....	9
LISTA DE TABELAS.....	14
LISTA DE ABREVIATURAS.....	15
LISTA DE SÍMBOLOS.....	16
1 CAPÍTULO 1.....	19
1.1 INTRODUÇÃO	19
2 CAPÍTULO 2.....	22
2.1 POLÍMEROS	22
2.2 POLÍMEROS CONJUGADOS	24
2.2.1 <i>O PPV.....</i>	28
2.2.2 <i>MODELOS TEÓRICOS.....</i>	30
2.2.3 <i>MODELO FÍSICO DO PPV.....</i>	34
2.3 PROCESSOS RADIATIVOS E NÃO RADIATIVOS	35
2.3.1 <i>TIPOS DE TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS POSSÍVEIS EM MOLÉCULAS ORGÂNICAS</i> <i>HETEROATÔMICAS.....</i>	39
2.3.2 <i>O PRINCÍPIO DE FRANCK-CONDON</i>	39
2.3.3 <i>ABSORÇÃO E EMISSÃO EM POLÍMEROS CONJUGADOS.....</i>	41
2.3.4 <i>EFEITOS DA ESTRUTURA MOLECULAR SOBRE A FLUORESCÊNCIA</i>	46
2.3.5 <i>RENDIMENTO QUÂNTICO</i>	47
2.4 RADIAÇÃO IONIZANTE E SUA INTERAÇÃO COM POLÍMEROS	49
2.4.1 <i>INTRODUÇÃO.....</i>	49
2.5 MEDIDAS ELÉTRICAS DC EM SEMICONDUTORES	51
3 CAPÍTULO 3.....	53
3.1 MATERIAIS	53
3.1.1 <i>ABSORÇÃO.....</i>	53
3.1.2 <i>EMISSÃO.....</i>	54
3.1.3 <i>MEDIDAS ELÉTRICAS.....</i>	55
3.1.4 <i>IRRADIAÇÃO GAMA.....</i>	56

3.1.5	<i>ELETRODOS</i>	57
3.2	METODOLOGIA	59
3.2.1	<i>CONFECÇÃO DOS ELETRODOS INTERDIGITADOS DE FTO</i>	59
3.2.2	<i>SÍNTESE DO PTHT POLI (CLORETO DE TETRAHIDROTIOFENO)</i>	61
3.2.3	<i>DEPOSIÇÃO DE FILMES PTHT/PPV NOS INTERDIGITADOS DE FTO</i>	62
3.2.4	<i>CONVERSÃO DO PPV</i>	63
3.2.5	<i>A TÉCNICA DE FILMES LBL (CAMADA-POR-CAMADA)</i>	64
3.3	RÓTULO DAS AMOSTRAS	65
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
4.1	ESTUDO DO PROCESSAMENTO LbL DE FILMES DE PPV/DBS	67
4.1.1	<i>EMISSÃO</i>	68
4.2	EFEITOS DA IRRADIAÇÃO NOS FILMES DE PTHT E PPV	70
4.2.1	<i>ABSORÇÃO</i>	70
4.2.2	<i>EMISSÃO</i>	81
4.3	MEDIDAS ELÉTRICAS (DC)	93
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	97
6	REFERÊNCIAS	100
7	APÊNDICES	107
8	ANEXOS	112

1 Capítulo 1

1.1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas tecnologias é sempre possível e provável quando há o estudo sistemático e a descoberta de novos materiais e métodos de pesquisa. Após a descoberta dos polímeros semicondutores por Heeger, Shirakawa e McDiarmid em 1970 muito se tem feito e há grandes perspectivas para estes materiais devido, principalmente, à sua flexibilidade e ao baixo custo de produção [1,2]. A condução destes polímeros advém do fato de serem conjugados, ou seja, possui em sua estrutura química alternância de ligações simples e duplas entre carbonos adjacentes ao longo da cadeia que conferem a esses materiais propriedades típicas de semicondutores.

O PPV, poli (*p*-fenileno vinileno), é um polímero que possui todas essas qualidades e faz parte de um tipo especial de polímero semicondutor: os polímeros luminescentes, que emitem luz na região do UV-visível [3]. No caso específico do PPV a luminescência ocorre nas proximidades do verde, na faixa de energia de 2,5 eV, oriunda das transições eletrônicas entre os estados HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital* - Orbital Molecular mais alto ocupado) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* - Orbital Molecular mais baixo não ocupado). Adicionando ou alterando grupos laterais na cadeia do PPV, podem ser obtidos derivados do mesmo com propriedades eletrônicas distintas das originais e um deslocamento espectral do verde até o vermelho [4]. Um exemplo é o MEH-PPV [poli (2-metóxi, 5-(2etil-hexiloxi)-*p*-fenileno vinileno)] que emite luz na região do vermelho-alaranjado [5,6,7].

O caráter semicondutor do PPV é devido, então, as suas propriedades de polímero conjugado com ligações delocalizadas ao longo da cadeia principal, tornando-o um material atrativo para diversas aplicações tecnológicas, tais como camada ativa de dispositivos eletrônicos luminescentes, ou seja, displays, OLEDs (*organic light-emitting diodes*), células fotovoltaicas, etc.[8,9,10,11]. Displays baseados em OLEDs são vantajosos por possuírem características como alto brilho, alto contraste, baixo consumo de energia além do tempo de resposta mais rápido que, por exemplo, o cristal líquido [12].

A processabilidade de polímeros na forma de filmes finos viabiliza a possibilidade de aplicações práticas. O PPV, devido a sua estrutura molecular, não é solúvel em solventes orgânicos o que dificultaria sua obtenção na forma de filme. Mas utilizando uma rota alternativa é possível obtê-lo com facilidade através de um precursor solúvel: o PTHT- poli (cloreto de tetrahidrotiofeno de xililideno) [13]. Adicionando ao precursor o sal dodecilbenzenosulfônico (DBS), diminui também a temperatura e o tempo de conversão térmica do PTHT em PPV através da eliminação de um grupo lateral [9]. Detalhes destes processos serão apresentados no item 3.2.5 do capítulo 3.

Existem várias técnicas de processar filmes finos, tais como *casting*, *spin-coating*, *Langmuir-Blodgett* e camada-por-camada (LbL). É possível, utilizando a técnica de LbL obter filmes homogêneos e controlar a espessura em escala nanométrica, a baixo custo operacional.

Quando radiações de altas energias, como as radiações gama, entram em contato com a matéria produzem modificações físicas, químicas e mecânicas porque sua energia é muito superior a energia de ligação dos átomos [14]. As mudanças ocorridas no material irradiado podem ser correlacionadas com a dose absorvida, caracterizando um dosímetro. A dose absorvida de qualquer radiação ionizante é a quantidade de energia cedida à matéria pelos fótons ou partículas ionizantes por unidade de massa.

Os dosímetros, então, têm por finalidade detectar o nível de radiação ao qual uma pessoa ou material é exposto e são muito utilizados em dosimetria pessoal, em irradiação de alimentos e calibração de aparelhos, entre outros. Em geral seis tipos de materiais são utilizados na detecção de radiação: monocristais, cerâmicas policristalinas, vidros, pós, plásticos, e gases inertes [15]. A maioria dos dosímetros utilizados hoje, possuem custo elevado porque precisam ser levados a laboratórios especializados, com infra-estrutura para fazer aferição da dose por técnicas do tipo termoluminescência (TL). Os dosímetros pessoais são feitos, em sua maioria, de cristais termoluminescentes, filmes fotográficos ou canetas dosimétricas. Os termoluminescentes ao serem submetidos a aquecimento emitem luz na região do ultravioleta proporcional a dose de radiação incidente, ou ao serem expostos a radiação acumulam energia da radiação incidente durante meses [16]. Os dosímetros fotográficos possuem uma película com emulsão fotográfica que é sensibilizada por radiação [17].

Em relação à utilização de polímeros como dosímetro por transdução ou fotoluminescência, ainda há poucos trabalhos encontrados na literatura, entre eles, os que usam um derivado do PPV: o MEH-PPV tem sido o mais explorado até o momento. Destacam-se, por exemplo, os trabalhos de R.F.Bianchi [18] e F.A. Castro [19].

Neste trabalho, processou-se o PPV em forma de filme fino através da técnica LbL, visando o desenvolvimento de um sensor de radiação gama. Para isto foram depositadas 20 camadas de PTHT/DBS sobre substrato de FTO (fluoreto de óxido de estanho) no layout interdigitado, pela técnica *LbL*, convertidas à baixa temperatura (110° C) e realizadas medidas ópticas e elétricas, antes e após irradiação com radiação gama (fonte de Co-60), com objetivo de verificar as mudanças nas propriedades físico-químicas do material.

Os filmes foram irradiados com dose de 2 Gy de radiação gama (200 rad) e com dose de 100 Gy para verificar, a priori, se havia mudanças nas propriedades físicas do sistema substrato/polímero que pudesse ser relacionada com parâmetros mensuráveis. Como foi obtida uma variação importante nas propriedades ópticas e elétricas do PPV quando irradiado com a dose de 100 Gy de radiação gama e não se sabia o agente causador da mudança, foram feitos filmes com temperatura alta de conversão (200° C), com mais camadas (100 camadas), com outra técnica de deposição (*casting*) e sobre vários substratos (FTO, quartzo e interdigitado), além da pesquisa dos efeitos específicos do flúor e do DBS, que foram adicionados em solução ao PTHT e depositados por *casting* sobre substratos de quartzo.

Além da medida de condutividade que teve uma variação importante nas amostras convertidas a 110° C e a variação nas medidas ópticas dos filmes irradiados com dose de 100 Gy, obteve-se uma variação óptica significativa relacionada ao DBS.

Em suma, a proposta deste trabalho é estudar um material mais versátil do que os utilizados atualmente, ou seja, de fácil processabilidade, de baixo custo e que correlacione a dose de irradiação com a mudança de parâmetro óptico ou elétrico de forma a permitir a dosimetria. Para melhor compreensão do projeto faz-se necessário a introdução de conteúdos e conceitos da física de polímeros e do PPV especificamente. Sendo assim, fizemos uma abordagem teórica no capítulo 2, seguimos no capítulo 3 com as montagens experimentais utilizadas, além dos métodos de síntese do PPV, deposição das amostras nos substratos interdigitados de FTO, conversão térmica do PPV, irradiação das amostras e obtenção dos dados experimentais.

No capítulo 4 foram descritos e analisados os resultados obtidos através de absorção óptica, fotoluminescência e medidas de corrente versus tensão. Finalizamos nos capítulos 5 e 6 com conclusões e referências bibliográficas, respectivamente.

2 CAPÍTULO 2

2.1 POLÍMEROS

Polímeros, do grego *poli* que significa muitas e *meros* que significa unidades, são macromoléculas ou compostos de cadeia longa onde os meros (monômeros) se repetem. As macromoléculas, que podem ser consideradas polímeros e que possuem propriedades físicas relevantes, do ponto de vista técnico, tem pesos moleculares da ordem de 10^3 a 10^6 Daltons [20]. Na Figura 2.1 é apresentado como exemplo o polietileno (PE), onde o mero é o etileno.

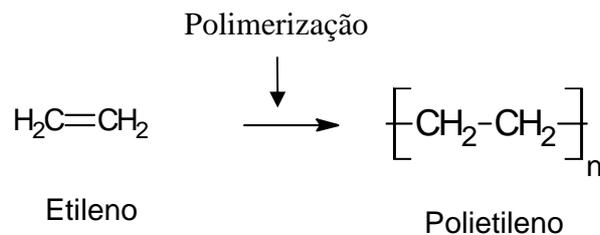


Figura 2.1. Exemplo de relação monômero-polímero para o polietileno (PE).

Se somente uma espécie de monômero gerou a estrutura do polímero, este é chamado homopolímero. Se espécies diferentes de monômeros são empregadas, este é chamado copolímero.

De acordo com a natureza química dos monômeros e da técnica empregada para formar os polímeros (polimerização), estes podem ter diversos tipos de estrutura. Os principais são: linear, ramificada ou em rede (reticulada). A Figura 2.2 apresenta exemplos destas estruturas.

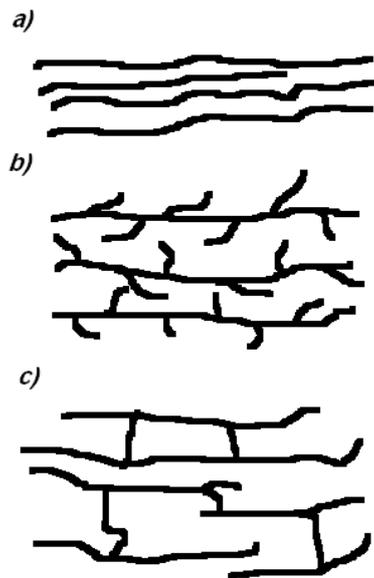


Figura 2.2. Representação das cadeias poliméricas: (a) cadeia sem ramificação, (b) cadeia com ramificação e (c) cadeia reticulada. [20]

O processo de polimerização consiste na união dos monômeros por ligações covalentes, através de um conjunto de reações químicas intermoleculares, para a formação do polímero. Como o crescimento das cadeias poliméricas ocorre de forma aleatória, o resultado é uma mistura de macromoléculas com massas moleculares diferentes, que podem ser convenientemente representadas utilizando uma função de distribuição em torno de um valor médio de massa molecular. [21]

As classificações mais comuns dos polímeros envolvem: a estrutura química, o método de preparação, as características tecnológicas e o comportamento mecânico [20]. Como segue:

- i) segundo a estrutura química: conforme os grupos funcionais presentes nas macromoléculas, estas serão classificadas em poliamidas, poliésteres, etc.;
- ii) quanto ao método de preparação: são divididos, em linhas gerais, em polímeros de adição e polímeros de condensação. No primeiro caso ocorre uma simples adição, sem subproduto, no segundo caso ocorre uma reação em que são abstraídas dos monômeros pequenas moléculas, como HCl, H₂O e KCl;
- iii) as características tecnológicas: que impõe diferentes processos tecnológicos são à base da classificação dos polímeros termoplásticos e termorrígidos. Os polímeros lineares ou ramificados, que permitem fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento, são chamados termoplásticos. Os polímeros que, por aquecimento ou outra forma de tratamento, assumem estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se insolúveis e infusíveis, são chamados termorrígidos (*thermoset*).

Em 1907 surgiu o primeiro polímero sintético, o fenolformaldeído, conhecido por “baquelita” em homenagem ao seu descobridor o químico belga Leo Baekeland [22]. Esta resina é utilizada até hoje, para formar cabos e pegadores de painéis, revestimentos de componentes elétricos, entre outros. A utilização de polímeros como condutores é recente. Até poucas décadas, eles eram utilizados principalmente como isolantes de corrente elétrica, mas sabia-se que existia nestes polímeros uma condutividade residual atribuída a deslocamentos de prótons [23]. Entretanto, em 1970 este tipo de material alcançou altíssima importância no meio científico quando Allan J. Heeger, Allan G. MacDiarmid e Hideke Shirakawa produziram o primeiro “metal orgânico” ao descobrirem que o poliacetileno poderia aumentar em cerca de dez ordens de grandeza a sua condutividade quando oxidado com cloro, bromo ou vapor de iodo [24]. O poliacetileno passou de não condutor ($\sigma \sim 10^{-7} \text{Sm}^{-1}$) para a forma dopada com iodo, por exemplo, com a condutividade próxima dos metais ($\sigma \sim 10^2 \text{Sm}^{-1}$). Suas pesquisas concentraram-se inicialmente na síntese e estudo das propriedades elétricas, magnéticas e ópticas do poliacetileno, além de investigações fundamentais sobre sua estrutura eletrônica. Em 2000 os três cientistas receberam o Prêmio Nobel em química pela descoberta e desenvolvimento da condutividade em polímeros [25].

A estrutura e a natureza elétrica dos átomos são responsáveis pelas propriedades de condução. Assim, um polímero só se torna um condutor quando são removidos elétrons (oxidação) ou quando são adicionados elétrons (redução). Estes processos são denominados de *dopagem química*. Então, polímeros que apresentam propriedades de condução ou polímeros semicondutores são materiais orgânicos cuja lacuna de energia é similar a de semicondutores inorgânicos convencionais, além de possuírem propriedades luminescentes [26].

2.2 POLÍMEROS CONJUGADOS

O que caracteriza um polímero semicondutor é a presença de ligações duplas e simples entre carbonos adjacentes ao longo da cadeia principal do polímero. Este sistema denomina-se conjugação e aos polímeros com esta propriedade chamamos de *polímeros conjugados*.

Os polímeros conjugados são uma nova classe de polímeros orgânicos que apresentam caráter essencialmente típico dos semicondutores inorgânicos mais utilizados. Nestes materiais encontramos dois principais tipos de ligação: a sigma (σ) e a “pi” (π). Na primeira, a densidade eletrônica entre dois átomos se concentra sobre o eixo que os une e na segunda, a

densidade eletrônica também se concentra entre os átomos, mas de um lado e do outro sobre o plano que contém os dois átomos, como mostra a Figura 2.3.

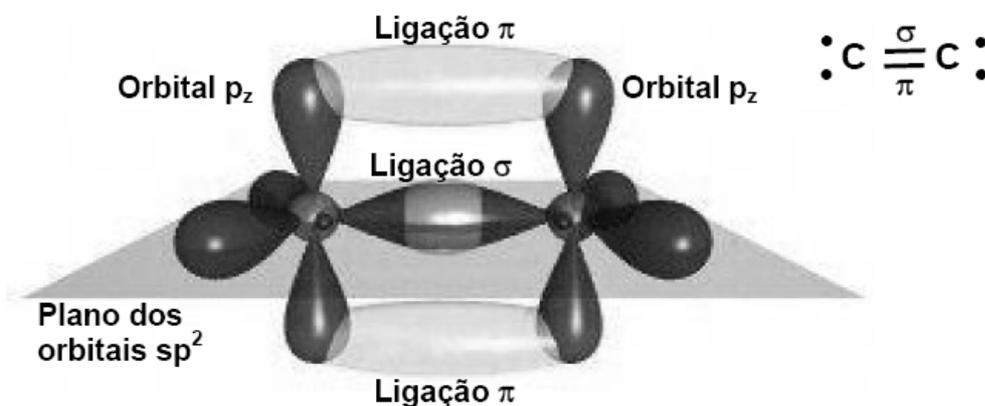


Figura 2.3. Esquema de ligação sigma e ligação pi entre átomos de carbono adjacentes.

No caso das ligações π a delocalização dos portadores depende, essencialmente, do número de segmentos conjugados ou grau de conjugação, n . Quanto maior o n , maior será a mobilidade dos portadores. Formalmente, a estrutura eletrônica destes polímeros pode ser convenientemente descrita em termos da sobreposição dos orbitais p_z provenientes da hibridização $sp^2 + p_z$ de seus átomos de carbono adjacentes. Neste caso, as ligações σ , formadas pela sobreposição de orbitais híbridos sp^2 , unem os átomos de carbono da cadeia polimérica principal, enquanto que as ligações π , formadas pela sobreposição de orbitais p_z , dão origem a orbitais moleculares π ocupados e π^* desocupados.

Os orbitais π e π^* abrem um *gap* no nível de Fermi, obedecendo à instabilidade de *Peierls* (ligações C-C são mais longas que ligações C=C), originando orbitais moleculares análogos as conhecidas bandas de condução e valência encontradas nos semicondutores inorgânicos, denominados de HOMO (orbital molecular mais alto ocupado) e de LUMO (orbital molecular mais baixo desocupado) [27]. A diferença de energia entre esses orbitais é a lacuna de energia proibida (ou *gap*) que se situa entre 1,5 e 3,5 eV, fornecendo a esses materiais propriedades eletrônicas importantes para a área de semicondutores.

Os orbitais moleculares são também chamados de ligantes (π) e antiligantes (π^*) e são resultado da superposição das funções de onda dos orbitais que participam das ligações químicas. Observa-se que a diferença de energia entre os orbitais σ ligante e antiligante (σ^*) é

maior que a diferença entre os orbitais π (Figura 2.4), indicando que as ligações π são mais fracas que as ligações σ [28].

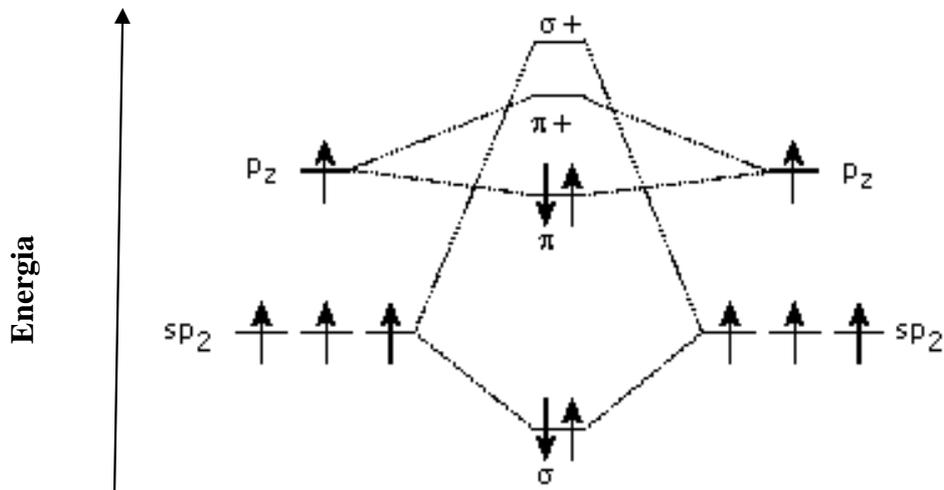


Figura 2.4. Diagrama de orbitais ligantes e antiligantes (*) para uma ligação dupla entre carbonos.[29,30]

O sistema conjugado mais simples é a molécula de benzeno, composta por três ligações simples e três ligações duplas. A Figura 2.5.(a) representa essa molécula. Como as ligações π são mais fracas que as σ , os elétrons das ligações π estão delocalizados no anel aromático, ao contrário dos elétrons das ligações σ que se encontram localizados entre dois átomos de carbono (no estado fundamental). A interação entre os orbitais P_z produz uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelha a uma estrutura de bandas, como pode ser visto no diagrama de energia da Figura 2.5.b. A Figura 2.5.(c) mostra o desdobramento em bandas de energia para o caso de um polímero ideal, neste caso, o PPV [31].

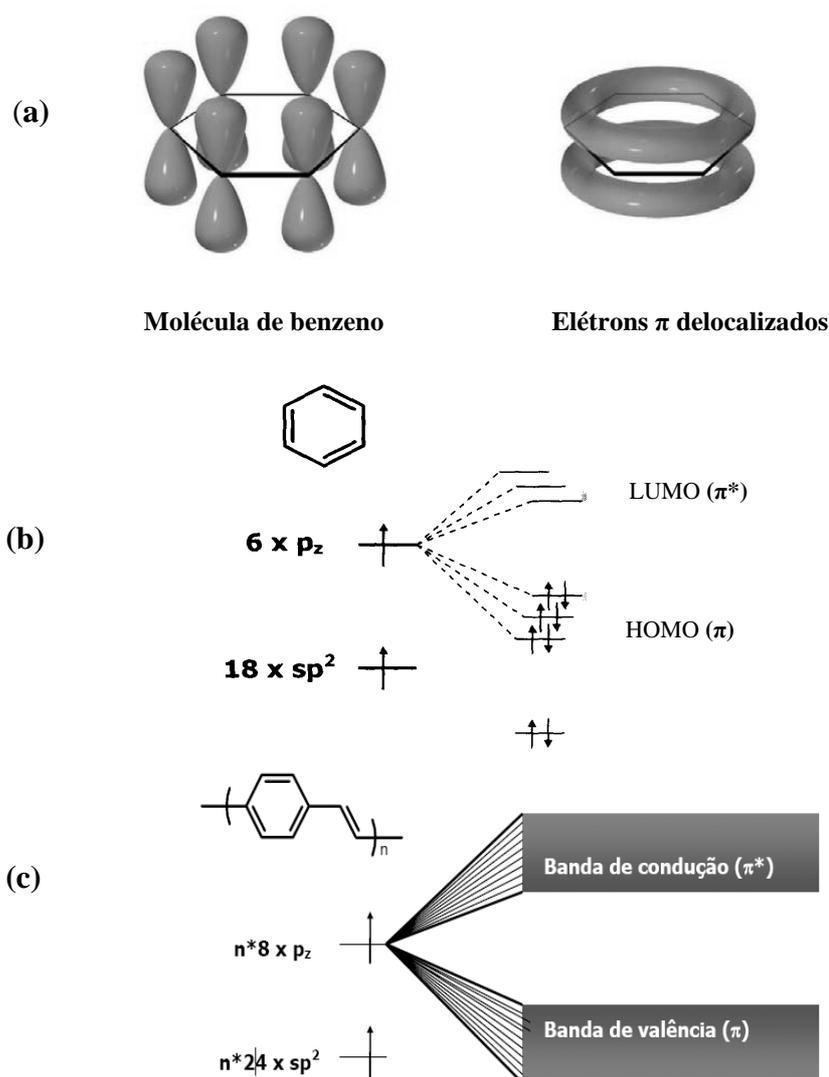


Figura 2.5. (a) Molécula de benzeno com a representação dos orbitais P_z localizados e orbitais π delocalizados no anel aromático, (b) Diagrama de energia para esta molécula [29] e c) Diagrama de energia do PPV [31].

Essas moléculas possuem grande importância, pois a maioria dos polímeros conjugados de interesse científico e tecnológico atualmente são, geralmente, formados pelo acoplamento de grupos aromáticos ou heteroaromáticos. Os orbitais moleculares delocalizados desses grupos abrem uma região proibida de energia (*gap*) entre o HOMO e o LUMO.

A estrutura química dos polímeros conjugados é, então, responsável pela determinação da lacuna de energia desses semicondutores orgânicos. Na Figura 2.6 são apresentadas as

estruturas moleculares de alguns polímeros conjugados de interesse científico dos últimos anos e suas propriedades de emissão.

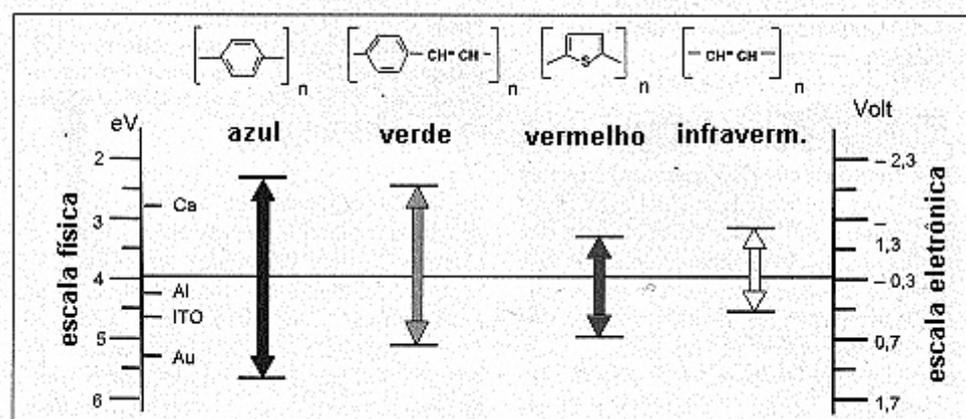


Figura 2.6. Estruturas moleculares e as propriedades de emissão, da esquerda para a direita, dos seguintes polímeros conjugados: poli (*p*-fenileno), poli (*p*-fenileno vinileno), politiofeno e poliacetileno.

As propriedades eletrônicas destes polímeros podem ser alteradas adicionando ou substituindo grupos laterais da cadeia principal, ou seja, controlando a síntese química. Os orbitais π podem se tornar maiores com essas alterações aumentando a delocalização dos portadores e, conseqüentemente, diminuindo a energia entre os orbitais HOMO e LUMO e modificando o espectro de emissão de luz [9]. No PPV, por exemplo, é possível obter um deslocamento espectral do verde até o vermelho conforme a substituição realizada. Estes polímeros são conhecidos como derivados do PPV.

2.2.1 O PPV

O PPV, poli (*p*-fenileno vinileno), desde que foi descoberto em 1987 por Bradley [13], tem sido amplamente estudado devido a suas propriedades de emissão de luz e aplicações tecnológicas em dispositivos eletroluminescentes, tais como, os diodos emissores de luz. Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 2.7.

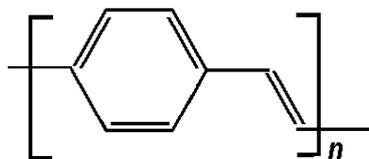


Figura 2.7. Fórmula estrutural do poli (p-fenileno vinileno).

Em particular, o PPV em sua forma conjugada não é facilmente processável na forma de filme. Por isso, utiliza-se uma rota alternativa de síntese química desenvolvida por Bradley [13], onde um polímero precursor solúvel, o poli - cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno (PTHT) é processado em forma de filmes finos e submetido, posteriormente, a uma etapa denominada de conversão térmica. As temperaturas utilizadas nesta reação são da ordem de 200°C por várias horas e sob vácuo. Recentemente, A. Marletta e colaboradores na referência [9] demonstraram a possibilidade de obter PPV a mais baixa temperatura (~100°C) com menos defeitos estruturais, utilizando a simples troca iônica do contra-íon Cl do polímero precursor por uma molécula de cadeia de carbono longa, neste caso, foi utilizado a molécula do sal dodecilbenzenosulfônico (DBS).

Lembrando que ao alterar a rota de síntese química do polímero, altera-se o *gap* do material e, conseqüentemente, suas propriedades ópticas, tais como, o espectro de absorção, gerando um novo produto com propriedades eletrônicas diferentes das originais. O caráter semicondutor do PPV advém da delocalização dos elétrons em sua cadeia polimérica, conforme mostra o exemplo da Figura 2.8.

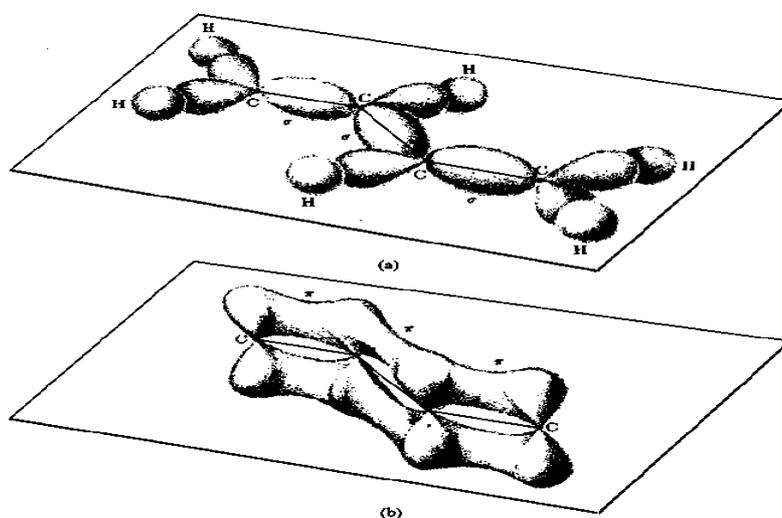


Figura 2.8. Orbitais π localizados (a) e não localizados (b), ao longo de um segmento de cadeia polimérica conjugada. [32]

O número de repetições de unidades monoméricas nos polímeros conjugados é denominado de grau de conjugação n . No caso da cadeia polimérica do PPV, ao longo de sua estrutura encontramos uma distribuição de segmentos conjugados com graus de conjugação n distintos, devido, principalmente, a quebras e torções da cadeia principal que geram segmentos de tamanhos variados.

2.2.2 MODELOS TEÓRICOS

Os modelos teóricos que descrevem a estrutura eletrônica dos polímeros conjugados são realizados em dois contextos: 1) Macromoléculas – MO (modelo de orbitais moleculares) e 2) Sistemas periódicos unidimensionais – teoria de bandas [9].

Do ponto de vista molecular, o polímero é tratado como um conjunto de oligômeros com uma distribuição gaussiana de comprimentos de conjugação (número de monômeros conjugados). Já do ponto de vista de física do estado sólido (teoria de bandas), o polímero é um semicondutor unidimensional infinito com fortes interações elétron-fônon, ou seja, o elétron está fortemente ligado a rede, mas considerando as outras interações somente como perturbações. Dentre estas interações podemos citar as coulombianas, de correlação e interação intercadeias. Assim, sendo a cadeia unidimensional a função de onda não é localizada, caracterizando a delocalização dos elétrons π ao longo da cadeia [33,34].

As duas abordagens contribuem significativamente para o entendimento das propriedades físicas dos polímeros conjugados e são adequadas no limite de comprimentos de conjugação pequenos, ou seja, poucos monômeros (oligômeros), e no limite de conjugação infinito ou muitos monômeros (estado sólido).

No caso molecular utilizam-se métodos numéricos de química quântica para o cálculo da estrutura eletrônica. A grande vantagem deste método é a possibilidade de determinar os efeitos das substituições químicas e considerar as interações elétron-elétron e as relaxações estruturais, através da otimização da geometria molecular. A desvantagem é a impossibilidade da extensão do método ao limite polimérico (infinitos monômeros) devido ao alto custo computacional. Na teoria de bandas utilizam-se métodos tradicionais de física do estado sólido para o cálculo da estrutura de bandas de energia e das excitações eletrônicas, tais como a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) onde os cálculos de mecânica quântica são baseados na densidade eletrônica e não em funções de onda [35]. A vantagem deste método está em transformar um problema de muitos corpos, de difícil solução, em um problema de um único corpo [36], além de resolver a equação de Schrodinger utilizando

apenas 3 variáveis (x,y,z) em vez de 3N variáveis como no método Hartree-Fock, mas a desvantagem é que nem sempre os efeitos de troca e correlação são calculados com precisão [37-41].

O modelo teórico mais simples é a aproximação de Huckel. Este modelo considera que a descrição dos estados não localizados é feita através do formalismo da Teoria de bandas com a aproximação *tight-binding* aplicada a uma cadeia unidimensional infinita e periódica. Mas, este modelo só considera as interações entre primeiros vizinhos, desconsiderando os efeitos de muitos corpos para descrever os estados excitados e interações intercadeias, falhando ao tentar explicar o mecanismo de condução em polímeros conjugados, tais como o poliacetileno e polipirrol [42].

O modelo teórico mais apropriado para descrever as interações deve considerar os efeitos de correlação eletrônica, de estrutura geométrica (estrutura química) e eletrônica (banda π - π^*)[9], como o modelo proposto por Su, Scheefer e Heeger (modelo SSH), que associa propriedades eletrônicas e geométricas culminando com a descoberta de sólitons [43]. O sóliton é definido como um defeito na cadeia originado durante a polimerização, formando um radical não dopado, que pode migrar ao longo da cadeia [34]. Este modelo assume um forte acoplamento elétron-fônon, mas desconsidera a interação coulombiana e a correlação elétron-elétron, sendo então mais efetivo para sistemas com interação elétron-rede mais energética. Nesta formulação as ligações σ entre carbonos vizinhos são representadas por uma mola de constante K e a interação elétron-rede através de integrais de sobreposição para vizinhos próximos. Este modelo também não é o mais apropriado para o nosso sistema, pois em polímeros compostos por meros aromáticos como o PPV que possuem EF não degenerado, sólitons são excitações pouco prováveis e instáveis porque envolvem altas energias e localização em uma extensão de poucos monômeros.

Esses modelos são importantes, pois colaboram para desvendar os mecanismos das transições ópticas. Apesar de que, esses mecanismos mesmo com os inúmeros trabalhos a respeito, ainda geram muitas polêmicas com relação às excitações ópticas principalmente no caso do PPV e seus derivados. No PPV a maior polêmica está centrada no papel da interação elétron-buraco, pois caso a descrição das transições ópticas envolvendo estados moleculares seja mais adequada que o modelo de bandas condutoras (estados π não localizados), ainda resta dúvidas quanto ao valor da energia do par elétron-buraco [9].

Um modelo mais adequado deve levar em consideração além dos éxcitons e sólitons a formação de polárons e bipolarons, principalmente nos compostos poli-heterocíclicos ou poli-aromáticos onde a condução não pode ser explicada por sólitons. Contudo, ainda não estão

completamente elucidados estes mecanismos e muitos modelos apresentam problemas na comparação com os dados experimentais.

Assim, a condução eletrônica em polímeros conjugados pode ocorrer por mecanismos distintos com a formação de sólitons e/ou pólarons e bipólarons, que são defeitos carregados introduzidos ao longo da cadeia polimérica pela ionização da mesma por um aceitador ou doador de elétrons e que provocam deformações locais na cadeia do polímero [44]. Os pólarons são defeitos carregados positivamente ou negativamente, os bipólarons ocorrem quando o elétron é removido do primeiro pólaron e os sólitons podem ser neutros, carregado positivamente quando a cadeia polimérica sofre uma oxidação e negativamente quando a cadeia polimérica sofre uma redução.

Para exemplificar os defeitos de carga presentes e entender o aumento da condutividade nos polímeros condutores, apresenta-se o modelo de bandas com a formação de sólitons na Figura 2.9 e o mecanismo de condução de polárons na Figura 2.10 para o caso do poliacetileno.

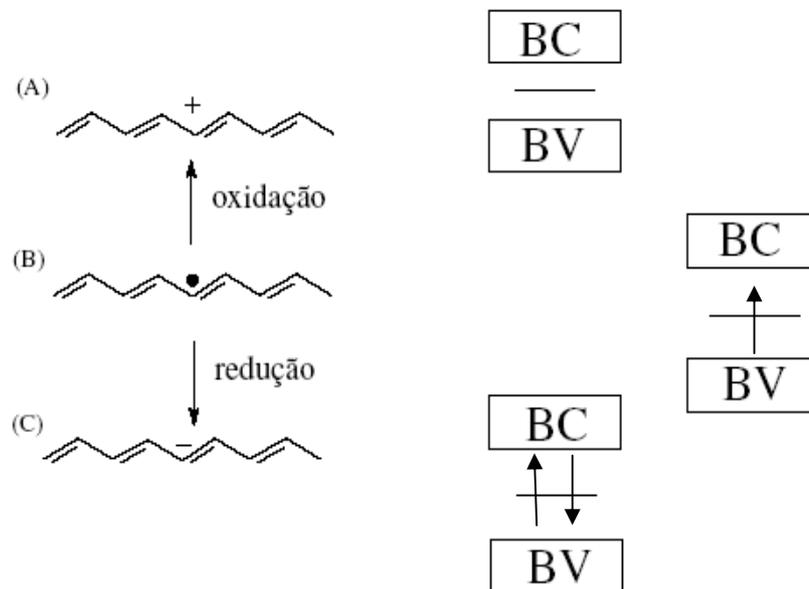


Figura 2.9 Estrutura de bandas para a forma trans-poliacetileno contendo as formas solitônicas: (a) carregada positivamente, (b) neutra e (c) carregada negativamente [45].

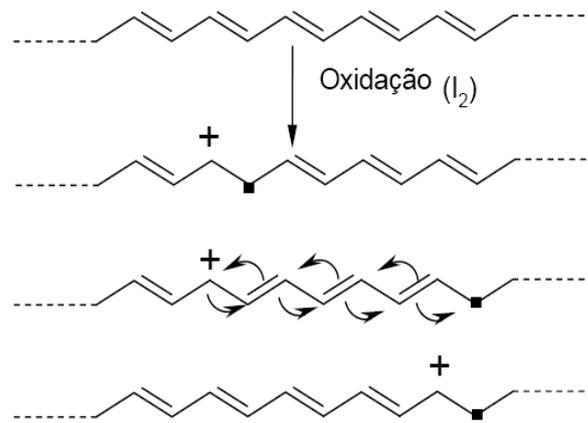


Figura 2.10. Migração de um pólaron no PA, ao mesmo tempo em que ocorre a migração de elétrons localizados nas duplas ligações. [46]

O modelo SSH não é o mais apropriado para o PPV e derivados, mas serviu de base para novos modelos com a formação de estados ligados do tipo polárons e éxcitons. Entre eles o Hamiltoniano de Pariser-Parr-Pople [47] é uma boa aproximação para o cálculo da estrutura eletrônica do PPV. Utilizando a aproximação de Huckel e considerando um oligômero de 12 unidades monoméricas, este modelo considera que os elétrons das bandas d_1 e d_1^* são não localizados e os das bandas l e l^* são localizados, com abertura de uma região proibida de energia entre d_1 e d_1^* de aproximadamente 2,5eV (Figura 2.11), o que é observado experimentalmente.

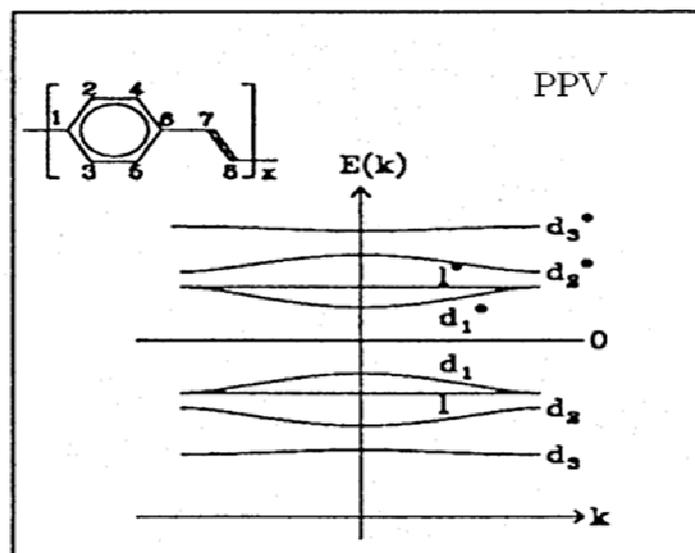


Figura 2.11. Estrutura de bandas para um oligômero do PPV com 12 unidades. [32,34]

Considerando que para poucas unidades monoméricas os níveis de pólarons são discretos e compostos constituídos de anéis aromáticos como o PPV e seus derivados não apresentam mudanças significativas na estrutura de bandas com mais de 15 unidades repetidas [9], os modelos teóricos baseados em orbitais moleculares com a formação de estados localizados (éxcitons) apresentam resultados mais compatíveis com os dados experimentais.

2.2.3 MODELO FÍSICO DO PPV

Um modelo físico mais condizente com a realidade para o PPV deve considerar que as cadeias poliméricas não são contínuas, mas formadas por uma distribuição de segmentos conjugados de vários tamanhos e segmentos não conjugados. Como as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ são delocalizadas na cadeia, o tamanho do segmento vai afetá-las diretamente e, conseqüentemente, também a energia de *gap*. (Figura 2.12)

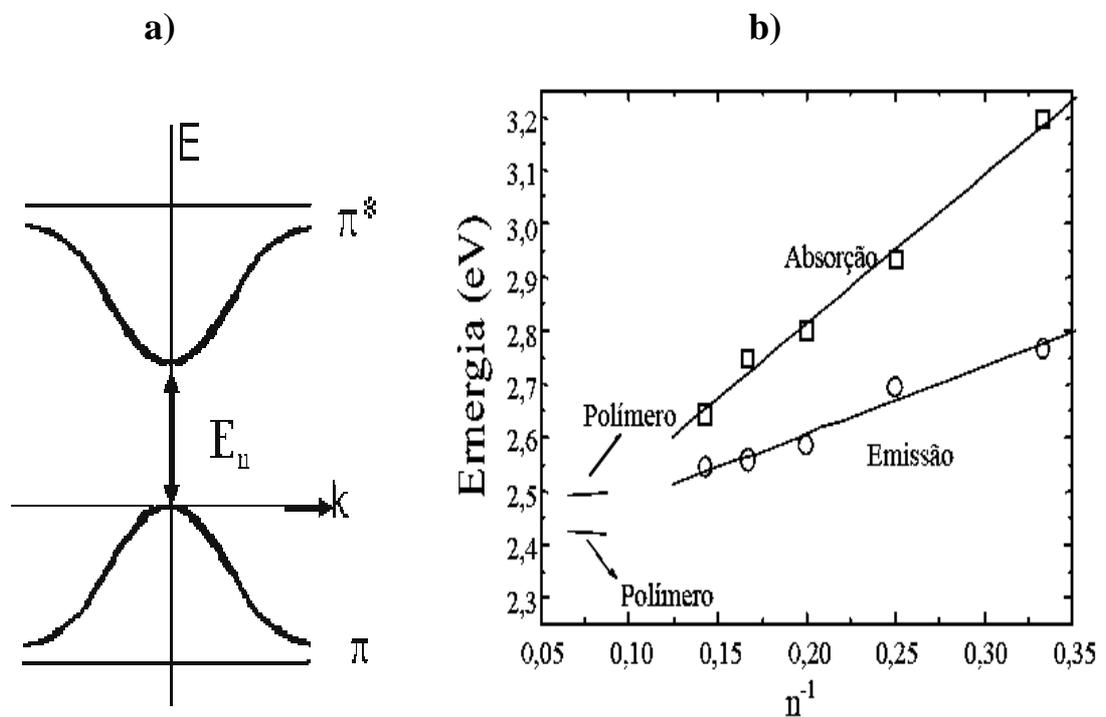


Figura 2.12. a) Estrutura de bandas para os estados não localizados dos polímeros conjugados e b) Variação da energia do pico de zero fônon na absorção e emissão em função do grau de conjugação. [9]

Desse modo, os segmentos conjugados neste modelo funcionam como um confinador quântico dos elétrons das bandas $\pi \rightarrow \pi^*$, semelhante a um poço quântico unidimensional com dimensões dos segmentos $L=na$, onde a é o tamanho da unidade monomérica. No caso da Figura 2.13 os segmentos escuros correspondem a segmentos conjugados de PPV, onde os elétrons delocalizados ficam confinados devido a “quebras”, que são dobras, torções da cadeia ou mesmo pelo processo de polimerização que deixa segmentos não convertidos do precursor (PTHT) ao longo da cadeia do PPV.

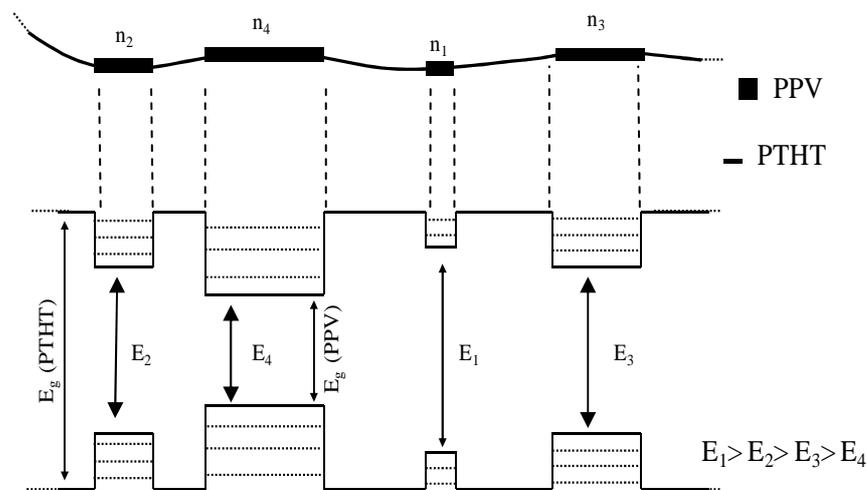


Figura 2.13. Ilustração do modelo físico para o PPV com segmentos conjugados e não conjugados na cadeia e a dependência da energia do *gap* com o tamanho do segmento. [48]

2.3 PROCESSOS RADIATIVOS E NÃO RADIATIVOS

Um estado é dito excitado quando os elétrons que antes ocupavam a banda de valência sofrem excitação e passam a ocupar a banda de condução. No lugar que antes o elétron ocupava fica um buraco ou vacância e quando ambos, elétrons e buracos, se recombinam podem ocorrer processos radiativos (luminescência) e não radiativos tais como a relaxação vibracional, a conversão interna, o cruzamento intersistemas, ou mesmo a presença de defeitos ou armadilhas [10], como ilustra a Figura 2.14.

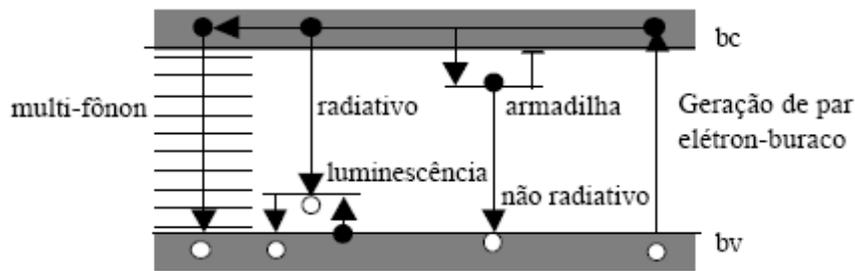


Figura 2.14. Representação de processos radiativos e não radiativos nas bandas de valência e de condução [10].

Quando o par elétron-buraco se encontra num estado ligado (neutro) ele é chamado de éxciton. Após a excitação, o elétron pode mudar ou não sua orientação de spin. Quando o elétron promovido ao estado excitado mantiver sua orientação original ele é dito singlete, caso contrário, ele é dito tripleto conforme é mostrado no esquema da Figura 2.15.

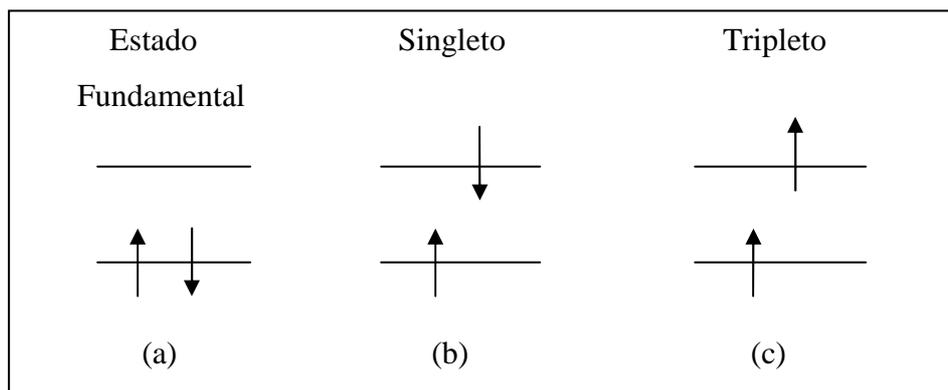


Figura 2.15. Esquema dos estados: a) Fundamental, b) excitado singlete e c) excitado tripleto.

A luminescência é dada pelas transições radiativas que ocorrem quando os portadores de carga excitados na banda de condução voltam para banda de valência emitindo luz. De um modo geral, éxcitons singletos são os grandes responsáveis pelas propriedades luminescentes de polímeros condutores, porque são transições mais rápidas já que são menos estáveis. Um elétron não pode ser diretamente excitado para o estado tripleto, mas após inversão do spin dos elétrons singletos eles podem migrar para o tripleto que é mais estável por ser menos energético (cerca de 75% dos elétrons excitados singletos migram para o estado tripleto) [32,49].

Especificamente dentre os processos de transição radiativa temos:

- 1) Fluorescência: transição entre estados de mesma multiplicidade de spin (por exemplo: singleto-singleto) e que possui curta duração ($\sim 10^{-9}$ s);
- 2) Fosforescência: transição entre estados eletrônicos de diferentes multiplicidades de spin (singleto-triplete) com longa duração. ($\sim 10^{-6}$ s)
- 3) Fluorescência atrasada: que tem a mesma distribuição espectral da fluorescência normal, porém com uma constante de decaimento muito superior, isto ocorre porque as moléculas permanecem no estado tripleto antes de decair.

Quando falamos em transições não radiativas, referimos a vários processos que podem ocorrer quando os portadores de carga se recombinam, tais como emissão de fônons e a possibilidade de serem capturados por armadilhas (ou defeitos) [10]. Existem, então, processos não radiativos competindo com os radiativos. Exemplos de processos não radiativos são:

- 1) Relaxação vibracional: a molécula excitada colide com outras moléculas e perde rapidamente seu excesso como energia vibracional.
- 2) Conversão interna: ocorre entre estados de mesma multiplicidade de spin e na qual a molécula passa de um baixo nível vibracional de um estado excitado superior para um alto nível vibracional de um estado excitado inferior, mantendo a mesma energia total [49,50].
- 3) Absorção de um fóton: que consiste na promoção de um elétron de um orbital da molécula no estado fundamental para um orbital não ocupado de maior energia pela absorção de um fóton.
- 4) Cruzamentos intersistemas: que são transições entre estados de multiplicidades diferentes.
- 5) Transições tripleto-triplete: transição entre estados excitados, na qual uma molécula é excitada e alcança o estado tripleto T_1 , esta pode absorver um outro fóton e ir para um outro estado tripleto T_2 . Estas transições podem ser observadas contanto que a população das moléculas no estado do tripleto seja grande o suficiente, que pode ser conseguido pela iluminação com um pulso de luz intenso.

O diagrama de Jablonski (Figura 2.16) representa os principais tipos de transições eletrônicas, e todos estes processos, radiativos ou não-radiativos, podem ser visualizados.

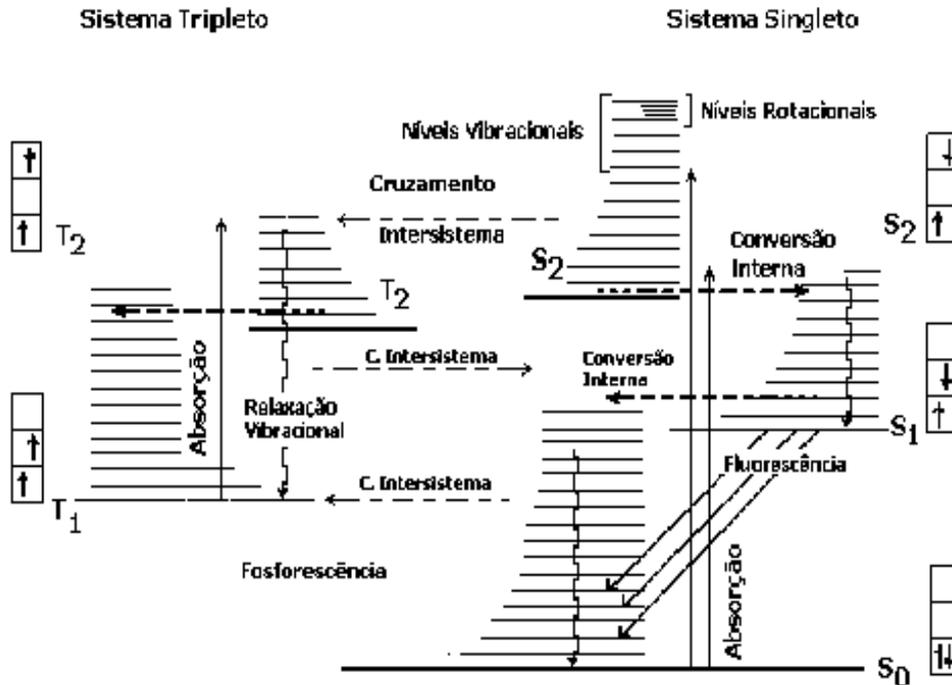


Figura 2.16. Diagrama de Perrin-Jablonski com a indicação dos processos possíveis que ocorrem entre a absorção e a emissão da luz.

Durante a relaxação energética, podem ocorrer também alguns processos, como difusão de carga, “hopping”, tunelamento e transferência de energia (mecanismo de Foster) [9]. No mecanismo de Foster pode-se dizer, de maneira simplificada, que o movimento de elétrons em um doador (D^*) perturba o movimento dos elétrons em um receptor (A). Caso haja ressonância, a transferência de energia ocorre gerando o estado excitado da espécie A mediante a excitação da espécie D. Este tipo de interação ocorre através do campo eletromagnético e, portanto, não requer contato físico entre as espécies A e D (o fenômeno geralmente é responsável por transferências de energia a distâncias maiores do que 20 \AA) [51]. No mecanismo de *hopping* a transferência de energia se dá por saltos e na difusão a diferença de concentração de portadores é que induz a sua migração.

2.3.1 TIPOS DE TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS POSSÍVEIS EM MOLÉCULAS ORGÂNICAS HETEROATÔMICAS

Uma molécula também pode possuir elétrons não ligantes pertencentes à heteroátomos como oxigênio e nitrogênio. Os orbitais moleculares correspondentes são chamados de orbitais n. A transição de um elétron não ligante para um orbital antiligante é possível e a transição associada é denotada por $n \rightarrow \pi^*$. A energia dessas transições eletrônicas segue geralmente a seguinte ordem crescente:

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$$

Para ilustrar a relação entre esses níveis de energia, a Figura 2.17 mostra todas as transições eletrônicas possíveis. A transição $n \rightarrow \pi^*$ merece uma atenção especial: pela excitação, um elétron é removido do átomo de oxigênio e transferido para o orbital π^* localizado entre o átomo de carbono e oxigênio [49]. O estado excitado $n \rightarrow \pi^*$ dessa forma também possui um caráter de transferência de carga pois ocorre um aumento do momento dipolar desta molécula.

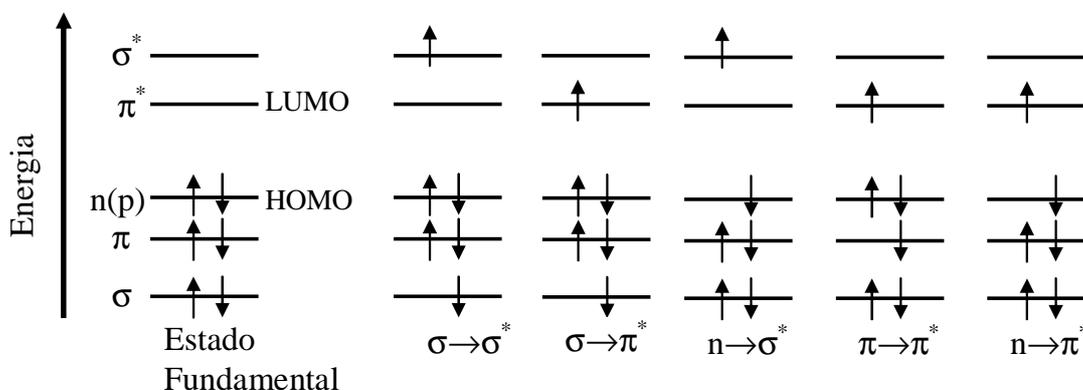


Figura 2.17. Diagrama de energia dos orbitais moleculares e as transições eletrônicas possíveis. [49]

2.3.2 O PRINCÍPIO DE FRANCK-CONDON

De acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer, o movimento eletrônico é mais rápido que dos núcleos atômicos (isto é, vibrações moleculares). O tempo característico de transição eletrônica, ou seja, a promoção de um elétron para um orbital molecular antiligante sob excitação é da ordem de $10^{-15} s$, que é muito rápido quando comparado com o tempo característico para as vibrações nucleares, da ordem de $10^{-10} s$ a $10^{-12} s$ [49,52,53]. Esta

observação é à base do princípio de Franck-Condon: uma transição eletrônica ocorre sem mudanças consideráveis nas posições dos núcleos (os núcleos são considerados imóveis durante as transições) e, portanto, sem alterações na geometria molecular. O estado resultante é chamado estado Franck-Condon, e a transição é denominada transição vertical, como mostra o diagrama de energia da Figura 2.18 (a), onde E é a energia e R é a distância entre os núcleos [49].

À temperatura ambiente, a maioria das moléculas estão no nível vibracional mais baixo, ou seja, no estado fundamental uma vez que a ordem de energia destes estados é de 100 meV e KT a temperatura ambiente é de 25 meV [53]. Ainda para a transição eletrônica pura, chamada transição 0-0, existem diversas transições vibracionais cujas intensidades dependem da posição relativa e da forma das curvas de energia potencial. Na Figura 2.18 (b), observa-se a transição 0-2, que representa a transição do estado eletrônico fundamental (π) para o 2º vibracional ($\pi^* + 2h\nu$); onde, $h\nu$ é a energia do estado vibracional.

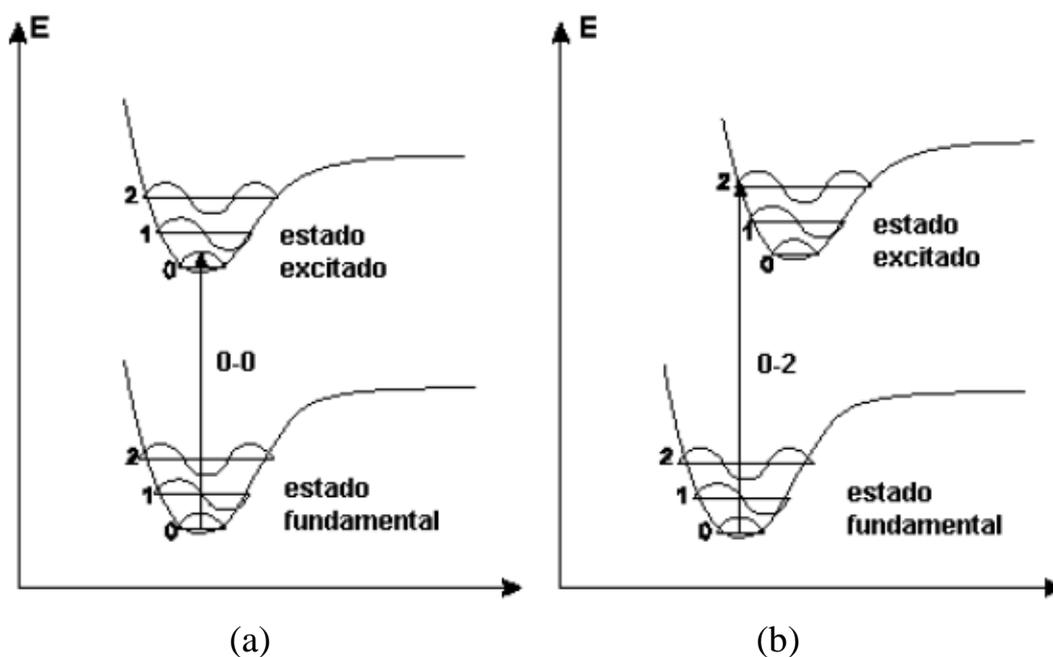


Figura 2.18. Diagramas de energia molecular em função da distância inter-núcleos com as transições verticais (princípio de Franck-Condon), onde mostra uma transição eletrônica pura, transição 0-0 (a) e uma transição eletrônica e vibracional 0-2 (b). [54]

2.3.3.1.1 LEI DE BEER-LAMBERT

O processo de absorção óptica é iniciado quando um feixe de luz com intensidade I_0 incide sobre uma amostra (meio absorvedor) ocasionando uma variação dI na intensidade do feixe incidente em um caminho dx através do meio. Esta variação, segundo a Lei de Beer, é proporcional a intensidade incidente I e à espessura dx como mostra a equação abaixo [55]:

$$dI = -\alpha I dx. \quad (2.1)$$

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

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^l -\alpha dx. \quad (2.2)$$

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

$$I = I_0 e^{-\alpha l}. \quad (2.3)$$

Onde $\alpha = \sigma N$, sendo N a quantidade de absorvedores na amostra e σ a seção de choque de absorção (cm^2) de cada absorvedor. Em muitos casos, a absorbância de uma amostra apresenta uma relação linear com a concentração, obedecendo à lei de Beer-Lambert [49]:

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \epsilon l c. \quad (2.4)$$

Onde $\epsilon(\lambda)$ (veja apêndice A) é o coeficiente de extinção molar do meio absorvedor ($L \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), c é a concentração molar do meio absorvedor ($\text{mol} \cdot L^{-1}$) e a razão $\log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}$ é chamada de absorbância.

O coeficiente de absorção $a(\lambda)$ é definido como a absorbância dividida pelo comprimento do caminho óptico, l :

$$a(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{l} = \frac{1}{l} \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}. \quad (2.5)$$

ou

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) 10^{-a(\lambda)l} \quad (2.6)$$

Em regiões onde a absorvância é muito grande, a dependência linear de $A(\lambda)$ com a concentração falha, levando a desvios da lei de Beer-Lambert. Isto se deve a altas concentrações ou à presença de outras espécies absorventes [30,52,56]. A Figura 2.20 mostra esquematicamente a Lei de Beer-Lambert onde a absorvância depende da concentração (c), da constante do meio (α) e da espessura (l) através do qual é incidido o feixe de luz.

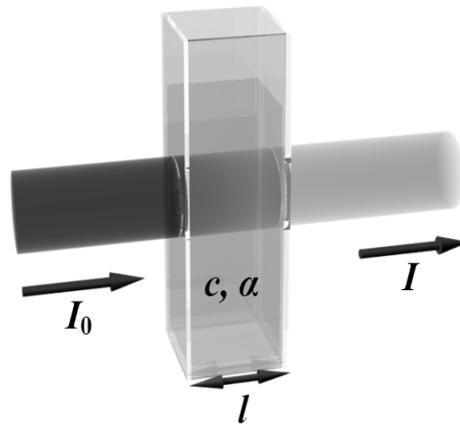


Figura 2.20. Ilustração de sistema com grandezas da Lei de Beer-Lambert.

2.3.3.2 EMISSÃO

Os processos de emissão em polímeros conjugados são determinados pela transferência de energia que ocorrem entre os sítios absorvedores e os sítios emissores [57], conforme mostrado anteriormente via diagrama de Jablonsky.

Os processos de luminescência ocorrem devido a transições $\pi^* \rightarrow \pi$, após a relaxação de energia dentro da banda π^* . Durante a relaxação, o par elétron-buraco pode migrar para estados de menor energia, através dos seguintes processos [9]: difusão de carga, tunelamento e transferência de energia (mecanismo de Foster). Durante o processo de relaxação os portadores de carga podem ainda recombinar não radiativamente via multifônons ou serem capturados por defeitos ou armadilhas (*traps*). Estes processos estão representados na Figura 2.21.

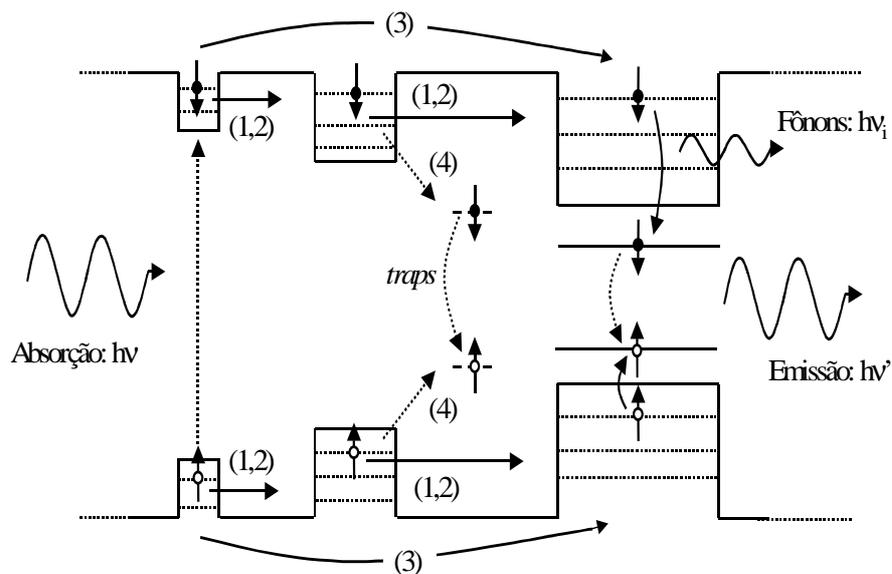


Figura 2.21. Representação esquemática dos processos de transporte de carga na banda de condução via: (1) difusão de carga, (2) tunelamento, (3) transferência de energia e/ou (4) mecanismo de recombinação não radiativa, captura dos portadores via *traps*, e emissão [9].

O espectro de absorção fornece, portanto, as energias características de transições do subnível de energia mais baixo do estado fundamental S_0 para diferentes subníveis do estado eletrônico excitado S_1 , enquanto o espectro de emissão fornece transições do subnível eletrônico mais baixo do estado excitado S_1 para diferentes subníveis do estado fundamental S_0 . A Figura 2.22.(a) mostra uma transição do subnível não vibracional do primeiro estado excitado para o estado fundamental (0-0) e a Figura 2.22.(b) ao espectro correspondente às

transições (0-0), (0-1) que corresponde à transição do subnível não vibracional para o primeiro subnível do estado fundamental e subsequentes (0-2;0-3).

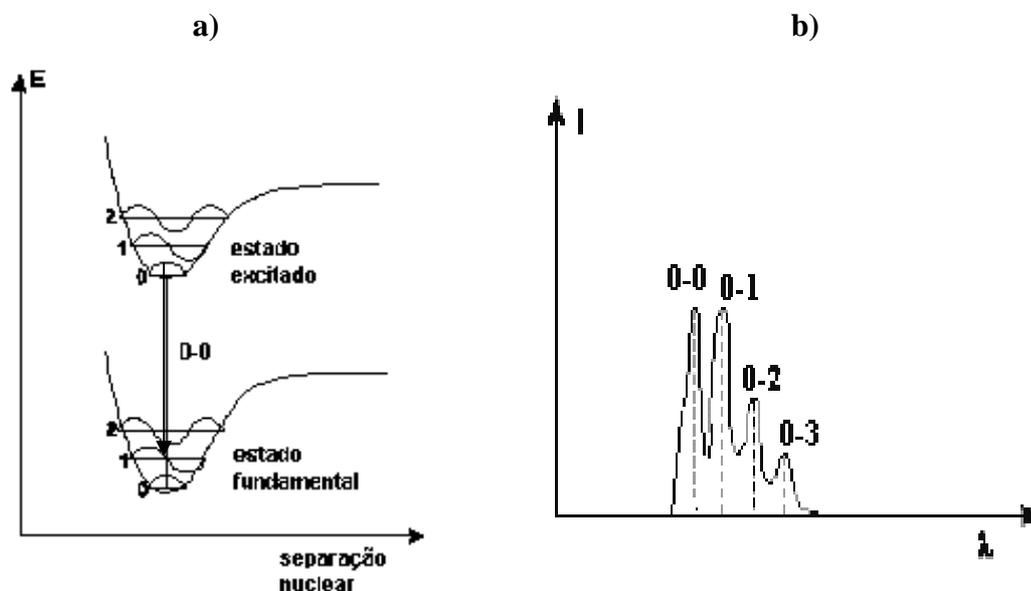


Figura 2.22. Modelo de emissão em polímeros: a) emissão 0-0 e b) espectro de emissão correspondente as transições eletrônicas.

2.3.3.3 DESLOCAMENTO STOKES

Em suma, as transições ópticas entre dois estados moleculares, na absorção ($A \rightarrow B$) e na emissão ($B \rightarrow A$) estão representadas na Figura 2.23 pelas linhas verticais conhecidas como transições de Franck-Condon [29,58]. A figura mostra os espectros de absorção e emissão entre estados eletrônicos excitados S_1 (A) e estado fundamental S_0 (B), onde podemos observar uma diferença entre os máximos de absorção e emissão devido a processos de relaxação molecular. Essa diferença é conhecida como deslocamento Stokes.

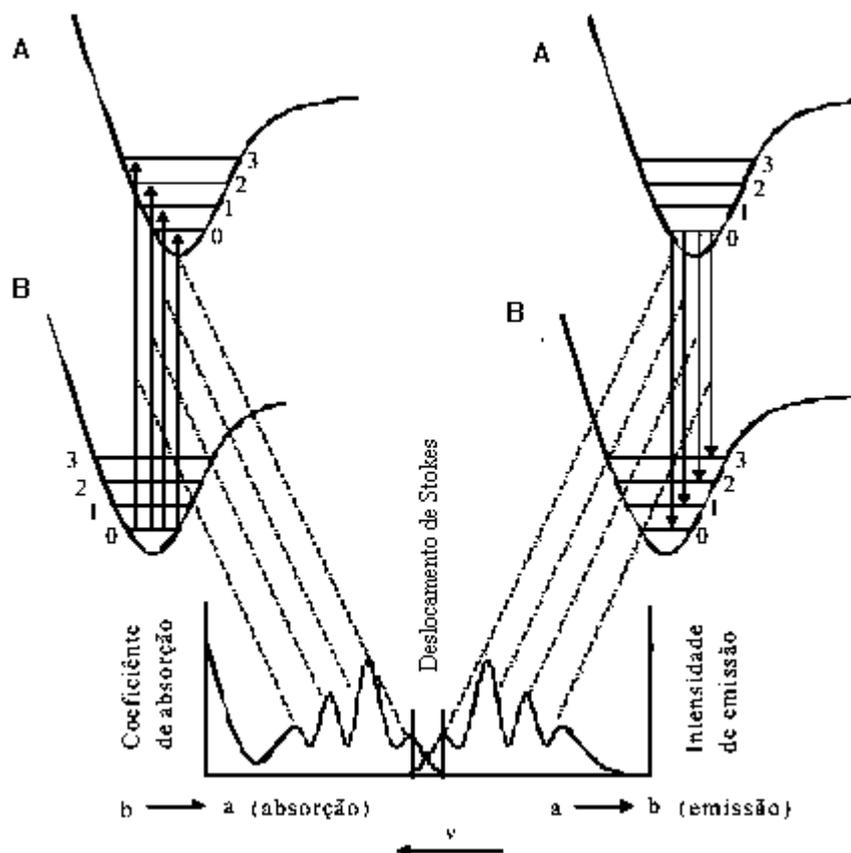


Figura 2.23. Diagrama de Frank-Condon: processo de absorção e emissão entre estados moleculares. [54]

2.3.4 EFEITOS DA ESTRUTURA MOLECULAR SOBRE A FLUORESCÊNCIA

A estrutura molecular tem forte influência sobre a fluorescência, podendo ter ação direta ou indireta sobre esta. Vários fatores atuam de maneira complexa impossibilitando muitas vezes que generalizações sejam feitas [54]. Alguns destes fatores são [49]:

- (i) Extensão da conjugação: a maioria dos compostos fluorescentes são aromáticos, poucos compostos alifáticos saturados também são fluorescentes. Geralmente, um aumento no grau de conjugação permite um deslocamento no espectro de absorção e de fluorescência para comprimentos de ondas maiores, além de aumentar o rendimento quântico da fluorescência.
- (ii) Hidrocarbonetos aromáticos substituídos: para este caso se pode ter presença de átomos pesados e de substituintes doadores de elétrons. Em geral, a presença de átomos pesados como substituintes resulta na extinção da fluorescência. Mas, o efeito dos átomos pesados pode ser menor para alguns hidrocarbonetos aromáticos se: (a) o rendimento quântico de fluorescência for alto de forma que o decaimento por fluorescência domina todos os

outros tipos de decaimento; (b) o rendimento quântico de fluorescência é muito baixo e, neste caso, o aumento na eficiência de cruzamentos intersistemas será relativamente baixo e (c) não há estado tripleto energeticamente próximo ao estado singlete. No caso dos substituintes doadores de elétrons, geralmente, estes induzem um aumento do coeficiente de absorção molar e um deslocamento tanto nos espectros de absorção como no de fluorescência para regiões de menor energia, os espectros tendem a ficarem mais largos e menos estruturados comparados aos hidrocarbonetos aromáticos.

(iii) Compostos heteroaromáticos: neste caso ocorrem transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$, que explica o rendimento de fluorescência relativamente baixo desses hidrocarbonetos. Todavia, as características de fluorescência desses compostos são fortemente dependentes do solvente, quando em solução. Em solventes próticos, surgem ligações de hidrogênio que afetam as energias das ligações atômicas podendo ocorrer uma inversão nas energias associadas a esses orbitais moleculares. Nesses solventes as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ possuem menor energia sendo, por isso, preferenciais e os rendimentos quânticos de fluorescência são muito superiores em relação aos solventes derivados de hidrocarbonetos.

2.3.5 RENDIMENTO QUÂNTICO

O rendimento quântico de fluorescência é a fração de moléculas do estado excitado que retornam ao estado fundamental com emissão de fótons:

$$\eta = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (2.7)$$

Onde, k_r é a constante de decaimento radiativa e k_{nr} é a constante de decaimento não radiativa. Sendo:

$$\frac{1}{k_r + k_{nr}} = \tau_s \quad (2.8)$$

Onde τ_s é o tempo de vida do estado excitado, temos que:

$$\eta = \kappa_r \times \tau_S. \quad (2.9)$$

Como a medida de τ_S é difícil por se tratar de tempos curtos ($\sim 10^{-12}$ a 10^{-15} s), o rendimento quântico de fluorescência pode ser obtido pela razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos [49]. Assim, temos que:

$$\eta = \frac{PL}{P_{ABS}}. \quad (2.10)$$

Onde η é a eficiência quântica, PL a intensidade de luz emitida e P_{ABS} é a potência absorvida pela amostra. A potência absorvida pela amostra é dada por:

$$P_{ABS} = P_0 - P_T. \quad (2.11)$$

Onde P_0 é a potência incidente na amostra e P_T é a potência transmitida. Sabe-se, também, que, a potência pode ser escrita como a quantidade de energia cedida por unidade de tempo pela fonte. Como a fonte emite luz continuamente e as medidas são feitas em intervalo de tempo fixo, podemos eliminar a dependência temporal da potência e ainda, neste caso sabendo que a potência é proporcional a intensidade da luz, a equação 2.11 é dada por:

$$P \propto I_0. \quad (2.12)$$

Onde I_0 é a intensidade de excitação para um instante t fixo.

$$P_{ABS} \propto I_0 - I_\tau. \quad (2.13)$$

Da Lei de Beer-Lambert (equação 2.4) tem-se que,

$$I_\tau = I_0 \times 10^{-Abs(\lambda)}. \quad (2.14)$$

Substituindo a equação 2.14 na equação 2.13 a potência absorvida é calculada como:

$$P_{ABS} = I_0(1 - 10^{-Abs(\lambda)}). \quad (2.15)$$

Substituindo a equação 2.15 na equação 2.10 e considerando que os filmes são ultrafinos (~60nm) e a intensidade de excitação praticamente não varia ao longo do filme devido ao comprimento de penetração da luz de excitação ser maior do que a espessura do filme (~700 nm). Tem-se uma boa aproximação para a eficiência dada por:

$$\eta = \frac{PL}{(1 - 10^{-Abs(\lambda)})}. \quad (2.16)$$

2.4 RADIAÇÃO IONIZANTE E SUA INTERAÇÃO COM POLÍMEROS

2.4.1 INTRODUÇÃO

Quando a energia de um determinado tipo de radiação é superior a energia de ligação dos elétrons de um átomo com seu núcleo, de modo que sua interação com a matéria é capaz de formar íons ela é chamada *radiação ionizante*. Ao atravessar um material, a radiação transfere energia para as partículas em sua trajetória. Se a energia transferida for superior a energia de ligação do elétron, este será ejetado de sua órbita com energia cinética excedente. Devido às colisões com outros elétrons e núcleos eventualmente encontrados em sua trajetória, esta energia cinética será dissipada e esses elétrons poderão ser capturados por moléculas do meio. Ao perder elétrons, a estrutura das moléculas pode ficar comprometida devido ao desequilíbrio momentâneo entre cargas positivas e negativas e ao rearranjo de elétrons em busca de uma configuração estável. Esta busca pode resultar na perda da identidade química das moléculas envolvidas e na geração de novas moléculas [19,59]. A restituição do equilíbrio inicial depende fortemente da natureza do material irradiado. Quando essa restituição do equilíbrio não ocorre, dizemos que ocorreu um dano por radiação.

Essa mudança na característica do material irradiado com a radiação ionizante pode ser relacionada com a dose absorvida, esta é à base de funcionamento dos “dosímetros”. Os dosímetros são utilizados com a finalidade de quantificar a radiação recebida por um material ou pessoa.

A dosimetria pessoal tem como finalidade determinar o nível de doses de radiação recebida pelo usuário como decorrência de seu trabalho. Exemplos: técnicos em radioterapia, pessoas que trabalham com reatores e em embarcações movidas à energia nuclear.

A dose absorvida D , de qualquer radiação ionizante, é a quantidade de energia de cedida à matéria pelos fótons ou partículas ionizantes, por unidade de massa dm [60]:

$$D = \frac{de}{dm}. \quad (2.17)$$

Sua unidade de medida é o joule por quilograma (J/kg), denominada Gray (Gy): $1\text{Gy} = 1\text{ J/kg}$. O rad (*radiation absorbed dose*), em desuso, também pode ser usado como unidade de dose e equivale a um centigray: $1\text{ rad} = 10^{-2}\text{ J/kg} = 1\text{ cGy}$ e $1\text{Gy} = 100\text{ cGy}$ [14].

As radiações ionizantes podem ser particuladas ou composta de fótons (raios X ou Gama). A radiação Gama é composta de ondas eletromagnéticas de origem nuclear que possuem comprimento de onda da ordem de angstroms ou menores.

Radiação Gama de alta energia produz modificações físicas e químicas quando interage com polímeros, porque sua energia é muito superior a energia de ligação dos átomos [61]. Essas modificações podem ser temporárias ou permanentes e são combinações complexas de efeito fotoelétrico, espalhamento Compton e produção de pares. Apesar de que, em moléculas orgânicas o espalhamento Compton tem predominância, transferindo parcialmente energia gama para um elétron primário e formando um íon [58,62].

Os principais efeitos de degradação nas cadeias moleculares resultantes da interação do polímero com a radiação gama podem ser: cisão e reticulação. Na primeira a cadeia principal se rompe em moléculas menores diminuindo sua massa molecular e na segunda, devido às ligações entre duas cadeias poliméricas ou entre dois grandes radicais, ocorre formação de uma parte reticulada e insolúvel com aumento da massa molecular.

Alguns os efeitos macroscópicos da reticulação são o aumento da viscosidade, da dureza e da fragilidade. Por outro lado, na cisão é a diminuição da viscosidade e o aumento da ductibilidade. Ambos os efeitos estão presentes nos polímeros irradiados e a predominância de um ou outro dependerá da estrutura do polímero e da taxa de dose utilizada,

principalmente. Outros efeitos podem ser a produção de gases e, especialmente em filmes, fissuras, perda de transparência e amarelamento. A tabela 2 ilustra as principais propriedades quando da ocorrência da cisão ou reticulação.

Tabela 1. Resultados de certas propriedades quando ocorre cisão ou reticulação. [14]

PROPRIEDADE	RETICULAÇÃO	CISÃO
Peso molecular	Aumenta	Diminui
Resistência mecânica	Aumenta	Diminui
Dureza	Aumenta	Diminui
Alongamento	Diminui	Aumenta
Elasticidade	Diminui	Diminui
Fragilização	Ocorre	Ocorre
Solubilidade	Diminui	Aumenta

2.5 MEDIDAS ELÉTRICAS DC EM SEMICONDUTORES

Todos os materiais quando colocados em contato apresentam uma resistência elétrica de interface. Os contatos podem ser entre metal e semicondutor ou entre dois semicondutores e podem ser cristais ou materiais amorfos [63]. Quando um metal é colocado em contato com um semicondutor ocorre transferência de cargas de um lado para o outro até igualar o nível de Fermi, semelhante a uma junção p-n em semicondutores cristalinos. Cria-se, então, na junção uma barreira de potencial. Se esta barreira for de alta energia é conhecida como barreira Schottky, ilustrada na Figura 2.24 [64].

Quando a função trabalho de dois materiais são próximos, como no caso do PPV e do FTO (Figura 2.25), a barreira formada é pequena pois seus níveis de Fermi são próximos, não havendo necessidade de grandes deslocamentos para o equilíbrio entre ambos [65]. No dispositivo FTO/PPV/FTO a barreira é de apenas 0,4 eV e os contatos neste caso são, aproximadamente, ôhmicos. A corrente neste dispositivo também possui baixos valores, pois ao contrário dos semicondutores inorgânicos, os semicondutores orgânicos intrínsecos têm alta impedância com portadores de baixa mobilidade devido, principalmente, a defeitos na estrutura da cadeia polimérica [66,67].

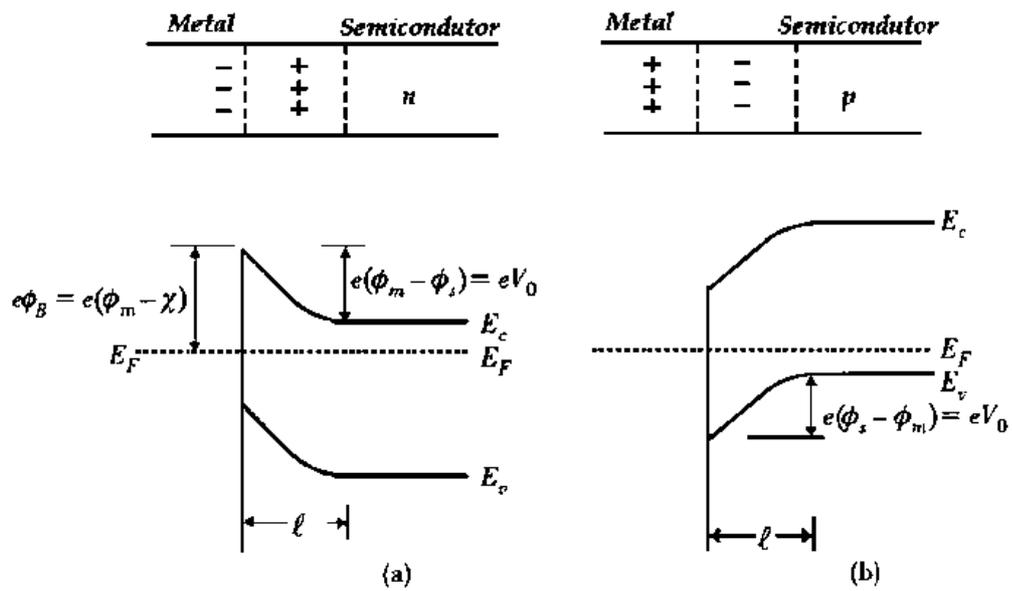


Figura 2.24. Diagrama de energia de junções metal-semicondutor em equilíbrio. (a) Semicondutor tipo n com $\phi_s < \phi_m$ e b) semicondutor tipo p com $\phi_s > \phi_m$ onde, E_c = correspondente à banda de condução; E_v = nível correspondente à banda de valência; l = corresponde ao tamanho da camada de depleção; ϕ_s e ϕ_m = função trabalho do semicondutor e do condutor; χ = afinidade eletrônica do material [64].

A natureza das interfaces entre a camada emissora de luz e o mecanismo injetor de buracos tem importância crucial na determinação da eficiência do material em estudo [68]. A Figura 2.25 mostra os valores das barreiras de potencial no dispositivo FTO/PPV/FTO, objeto de estudo neste trabalho.

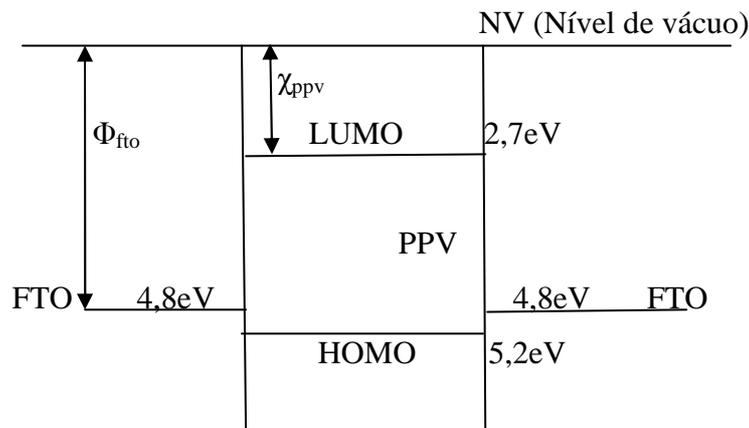


Figura 2.25. Ilustração dos valores de barreiras no mecanismo de injeção de portadores do dispositivo

3 Capítulo 3

3.1 MATERIAIS

Neste capítulo são descritos os procedimentos utilizados para obtenção dos filmes finos, desde a escolha do substrato utilizado até a conversão do PPV, bem como os equipamentos e as técnicas empregadas para obtenção dos dados experimentais.

Há várias técnicas para produção de filmes finos, mas as mais utilizadas são: *Casting*, *spin-coating* e camada-por-camada (*LbL*). Os métodos utilizados para síntese do material são de fundamental importância para obtenção de filmes de qualidade e reprodutivos. Em algumas aplicações específicas a desordem estrutural dos filmes é um forte limitante para o desenvolvimento de dispositivos com melhores características eletroluminescentes [9]. Assim, primeiramente, foi utilizada a técnica de automontagem que proporciona um alto grau de ordenamento molecular e controle da espessura dos filmes produzidos e, em seguida, foi utilizada a técnica de *casting* que, apesar de não possuir um bom ordenamento molecular, tem a vantagem de processar filmes mais espessos. Todos os filmes foram sintetizados no laboratório do Grupo de Espectroscopia de Materiais (GEM) do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

3.1.1 ABSORÇÃO

Nas medidas de absorção utilizou-se uma fonte de luz da Ocean Optics (DT-Mini-2) composta por lâmpadas de Deutério e Tungstênio que emite luz na região do ultravioleta (UV) e visível (vis), respectivamente, espelho esférico com a finalidade de focar o feixe de luz na amostra e o espectrômetro de feixe simples da Ocean optics como mostra esquematicamente a Figura 3.1.

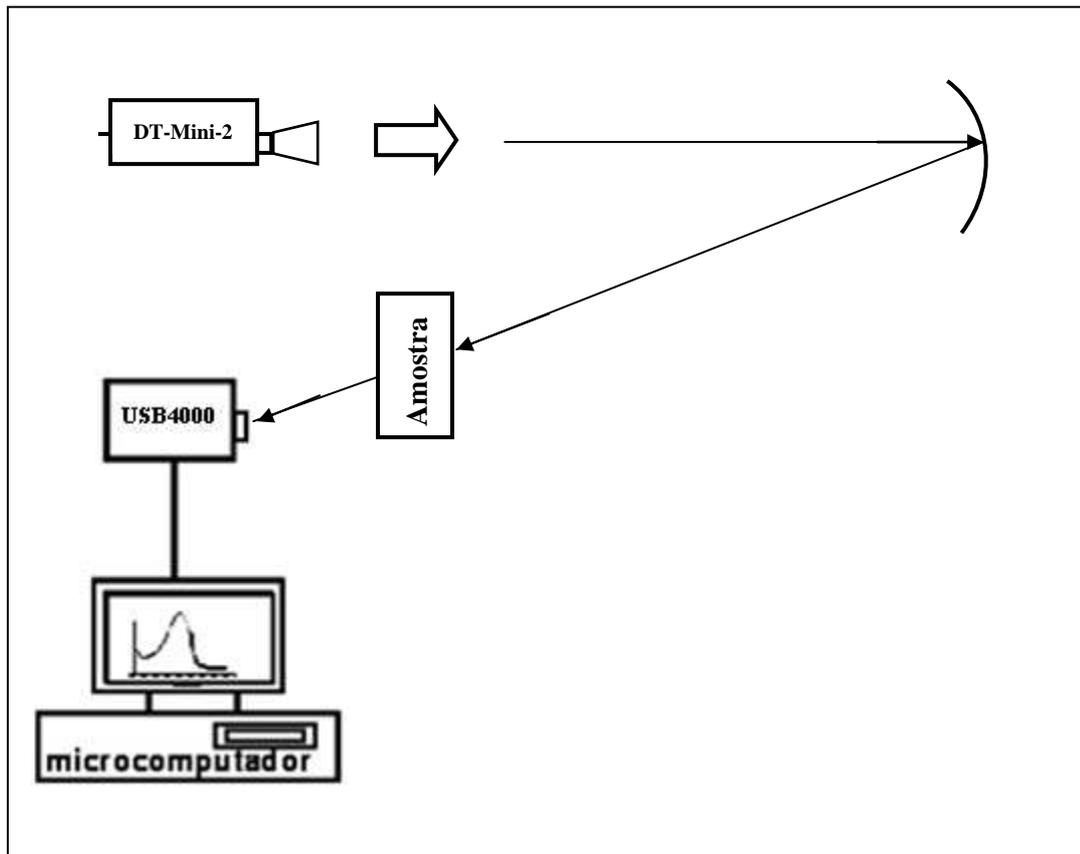


Figura 3.1. Aparato experimental utilizado nas medidas de absorção.

3.1.2 EMISSÃO

As medidas de fotoluminescência (PL) foram realizadas utilizando a montagem esquemática da Figura 3.2, utilizando um espectrômetro USB2000 da Ocean Optics, um laser de Ar^+ , duas lentes (L_1 e L_2) biconvexas de distância focal de 150mm e um filtro passa alta ($>475\text{nm}$) para impedir que comprimentos de ondas menores que este valor, ou seja, próximos ou do mesmo valor do comprimento de onda do laser sejam captados pelo espectrômetro. A luz emitida pelo laser (458nm) excita a amostra e a luz emitida é analisada pelo detector, onde a intensidade é gravada em função do comprimento de onda por um microcomputador. Nas amostras sintetizadas para verificar variáveis interferentes, foi utilizado um criostato no lugar do porta-amostra.

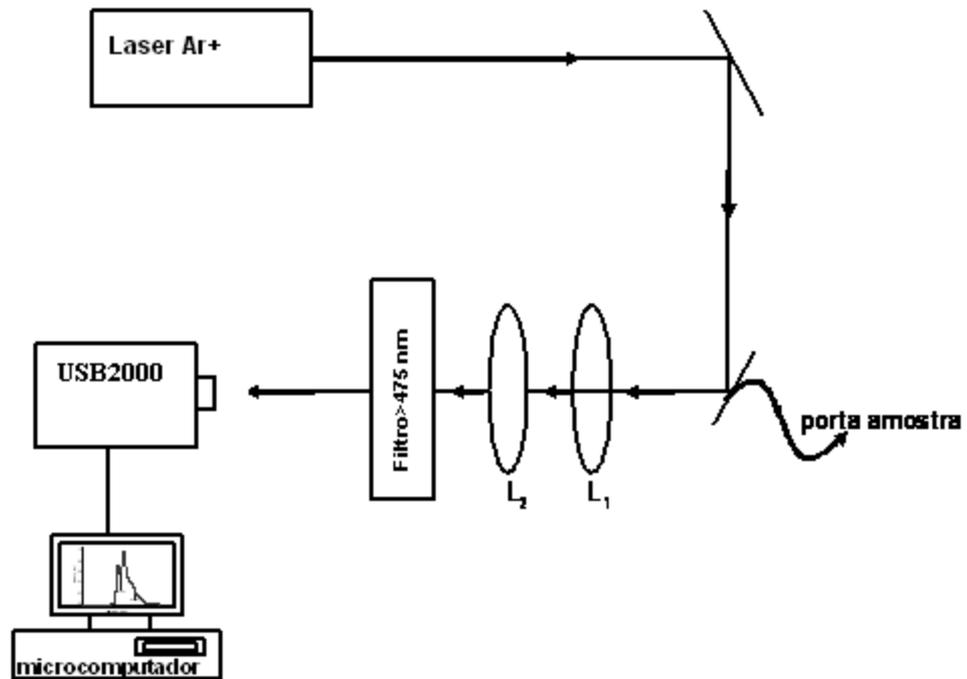


Figura 3.2. Esquema da montagem do aparato experimental utilizado nas medidas de fotoluminescência.

3.1.3 MEDIDAS ELÉTRICAS

Para as medidas elétricas DC foi usada uma fonte de corrente e tensão Keithley modelo 2410-C ligada em série com os terminais do dispositivo. As amostras foram acondicionadas em uma caixa plástica para diminuir a degradação do polímero sob condições ambientes, como mostra a Figura 3.3. Para o modo de aquisição de dados foi utilizado um recurso do aparelho que nos permite coletar uma média “definida” de até 100 leituras de corrente. Para efeito de comparação, estas medidas também foram realizadas em São Carlos utilizando uma fonte de corrente e tensão keithley 2400- sourcemeter ligada a um microcomputador para aquisição dos dados.

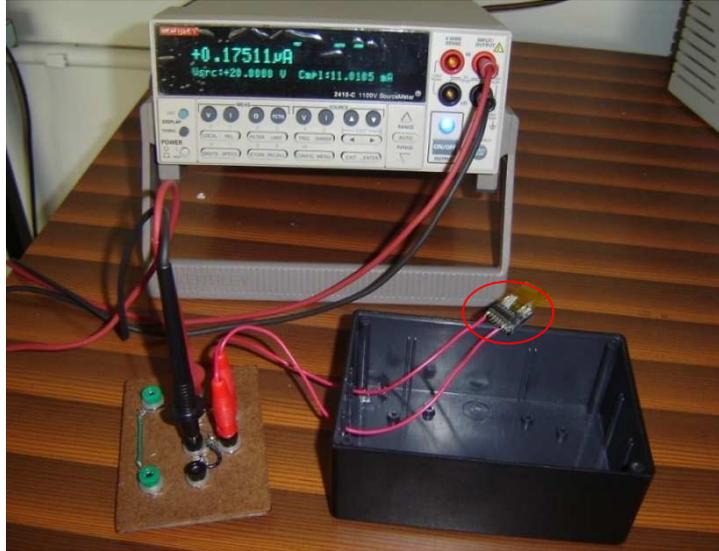


Figura 3.3. Foto do aparato experimental utilizado para as medidas I vs V e I vs t .

3.1.4 IRRADIAÇÃO GAMA

A irradiação das amostras foi realizada no setor de oncologia do Hospital de Clínicas da UFU em colaboração com Prof. Antônio Ariza Gonçalves Jr., utilizando um irradiador gama Theratron 780C Phoenix – Co^{60} como mostra a Figura 3.4.

Na primeira etapa de irradiação, a dose menor (2 Gy) foi obtida com uma distância de 80 cm da fonte a uma taxa de dose de 100,31 cGy/min no isocentro. A dose de 100 Gy foi obtida posicionando a fonte a uma distância de 36,7cm da amostra. Nessa distância a taxa de dose corresponde a 476 cGy/min .

Na segunda etapa de irradiação, a dose menor foi obtida com a fonte posicionada a uma distância de 80 cm da amostra com taxa de dose de 89,88 cGy/min no isocentro. As amostras também foram posicionadas a uma distância menor (44 cm) para diminuir o tempo de exposição nas amostras irradiadas com dose mais alta (100 Gy).



Figura 3.4. Foto do irradiador gama do HC-UFU utilizada para irradiação das amostras.

3.1.5 ELETRODOS

“O eletrodo de óxido de estanho (TO) tem como principal vantagem a sua estabilidade química, baixa rugosidade, alta condutividade elétrica e transparência para a faixa do espectro visível. Este material, deste modo, se torna de grande interesse para pesquisa na área de dispositivos opto - eletrônicos. Atualmente o filme de óxido de estanho é depositado sobre substratos de vidro do tipo BK7. Os eletrodos transparentes condutores (TO) podem ser fabricados com óxido de estanho puro ou dopado com Flúor (FTO) conferindo uma maior condutividade ao material” [69].

Na Figura 3.5 temos o gráfico de transmitância (%) em função do comprimento de onda na região do visível para o substrato de FTO, realizada em nossos laboratórios e condizente com os relatados na literatura, [64,69] onde visualizamos a faixa do espectro com maior transmitância (acima 300nm).

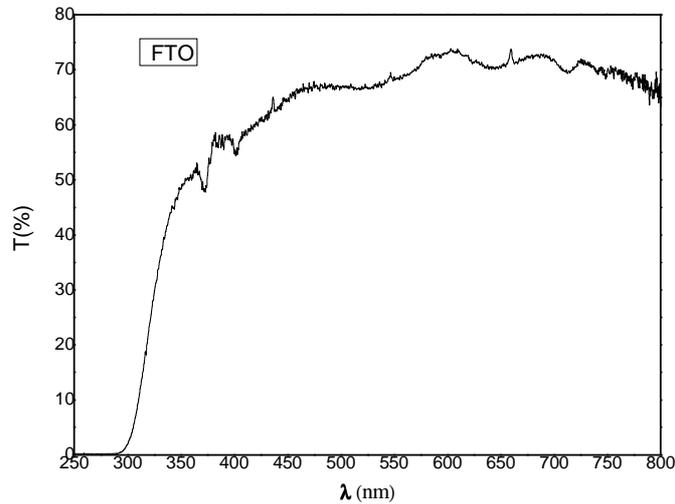


Figura 3.5. Transmitância do FTO sobre substrato de vidro.

O filme condutor transparente produzido pela empresa Flexitec consiste em óxido de estanho dopado com flúor, com resistência de 10-20 Ω/cm^2 . A concentração do dopante é da ordem de 0,5% em massa. A concentração de dopante foi escolhida de modo a permitir boas características de transmitância (~70% na faixa de emissão do PPV) e resistência do filme. Neste trabalho, utilizamos substratos de FTO com dimensão de 18 mm x 18 mm x 1mm e resistência entre 10 e 40 Ω/cm^2 , espessura da camada condutora de 450 nm e contendo cerca de 24 canais (ou interdigitados) de 10 mm de comprimento por 350 μm de largura.

A Figura 3.6 mostra de forma esquemática o protótipo deste dispositivo interdigitado, construído sobre substrato de FTO. O filme polimérico será depositado sobre o interdigitado para o estudo de sua condutividade elétrica DC. Este *layout* foi escolhido uma vez que a resistividade dos polímeros semicondutores é da ordem de $10^6 \Omega/\text{m}$. Neste caso tem-se um efeito de multiplicação de corrente proporcional ao número de canais. Ou ainda, nesta estrutura a resistência total do sistema é equivalente a uma associação em paralela de resistores, o que facilitará a medida de corrente elétrica a baixos valores de tensão (<100 volts).

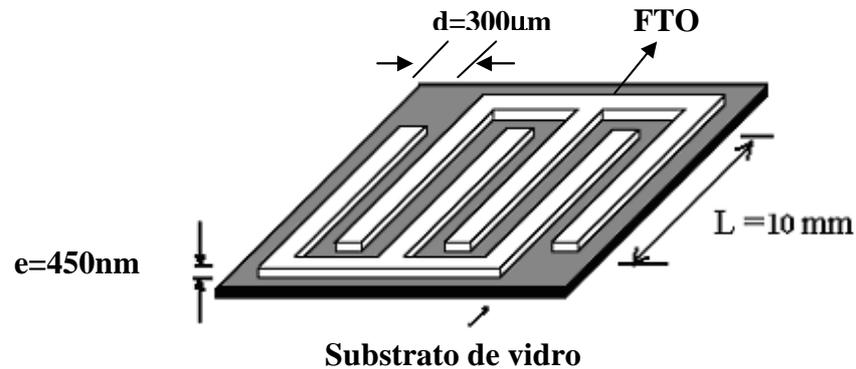


Figura 3.6 Representação esquemática do dispositivo interdigitado.

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 CONFEÇÃO DOS ELETRODOS INTERDIGITADOS DE FTO

Foram confeccionados eletrodos interdigitados de óxido de estanho dopados com flúor (FTO) sobre substratos de vidro. Esses interdigitados foram obtidos com a ajuda do aluno de doutorado Maurício Foschini do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

Inicialmente o padrão do eletrodo interdigitado foi desenhado em escala através de um editor de desenho vetorial. Em seguida, o mesmo desenho foi impresso em alta resolução em um papel transfer em uma impressora laser da marca lexmark. O desenho impresso foi sobreposto na face do FTO previamente limpo com acetona. Esse conjunto foi levado para uma prensa térmica, HT3020 adquirida da Ferragini Design (ver Figura 3.7), na qual a tinta do papel no padrão interdigitado foi transferida para o substrato de FTO.



Figura 3.7. Prensa térmica utilizada para transferir a camada protetora ao FTO na fabricação dos substratos interdigitados.

Os parâmetros encontrados para a melhor transferência foram: $T = 180^{\circ}\text{C}$ e tempo de 40 seg. A pressão foi ajustada manualmente através de várias tentativas sucessivas. Dessa maneira, a tinta transferida funcionou como uma camada protetora do FTO. A parte não protegida é removida em seguida por ataque químico, o qual consiste de submeter o FTO a uma solução de HCl 1M. Esse ataque é catalisado pelo uso de uma pasta formada por zinco em pó fino (P.M. 65,37) que é passado no substrato por meio de um cotonete antes de submetê-lo ao HCl. Para garantir que todo o FTO não protegido fosse realmente retirado, o processo de corrosão com pasta de zinco e HCl foi repetido 2 vezes.

Na seqüência, o substrato foi lavado com água ultra pura abundante para retirar os excessos da solução corrosiva. O processo de confecção dos interdigitados foi finalizado com a retirada da camada protetora usando acetona pura. A Figura 3.8 mostra um interdigitado fabricado conforme o descrito, cujo padrão adquirido foi de $300\ \mu\text{m}$ de espaçamento entre trilhas.



Figura 3.8. Fotografia de um substrato de vidro coberto com FTO modelado no padrão de interdigitado, obtida através da lente ocular de um microscópio óptico. As trilhas estão espaçadas de 300 μm .

Para a fabricação de dispositivos, é primordial a lavagem cuidadosa dos substratos, nos quais serão depositados os filmes poliméricos, garantindo a ausência de impurezas e hidrofilição das amostras. Então, por último, os interdigitados são cuidadosamente lavados com detergente; em seguida são lavados com água deionizada abundante e hidrofiliados através de uma solução de H_2O (deionizada) : H_2O_2 : NH_4OH na razão de 5:1:1 na temperatura de 80°C por cerca de 2 horas. A última etapa consiste na lavagem novamente com água deionizada, ou ultra pura, abundante para retirar os excessos de amônio. Através desse processo vários substratos foram lavados e hidrofiliados.

3.2.2 SÍNTESE DO PTHT POLI (CLORETO DE TETRAHIDROTIOFENO)

A solução de PTHT foi preparada no laboratório de química do Instituto de Física da UFU. Foi dissolvido, usando um enlemeyer, 1,0210g do monômero precursor (*p-xylylenebis tetrahydrothiophenium chloride*) da marca *Aldrich* em metanol a 0°C sob fluxo de N_2 seco com agitação magnética. Terminada a dissolução adicionamos 6,9 mL de NaOH 0,441N gota a gota com pipeta Pasteur, conforme ilustra a Figura 3.9.

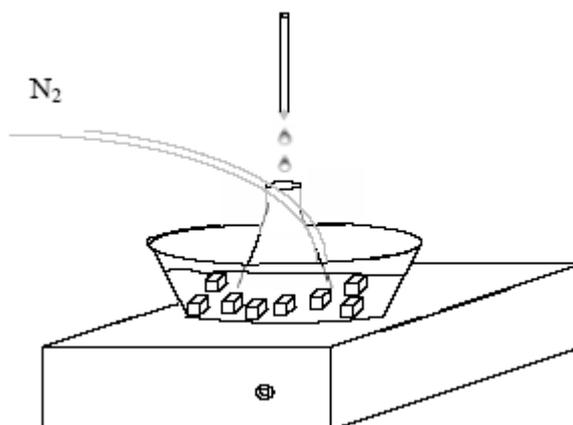


Figura 3.9. Esquema do procedimento para a obtenção do polímero precursor PTHT.

Terminada a adição do NaOH sempre com o fluxo de N_2 ligado, caso apresente cristalização, adicionamos mais 10mL de metanol. Deixamos sob agitação por mais 20 minutos. Após o tempo esperado, vertemos de uma só vez (com pipeta graduada) 8,7 mL de HCl. Transferimos para uma única tira de diálise (membrana semipermeável) a solução resultante, amarramos bem e deixamos imersos sob água destilada durante uma semana, tendo o cuidado de trocar a água todos os dias para eliminação dos resíduos químicos.

3.2.3 DEPOSIÇÃO DE FILMES PTHT/PPV NOS INTERDIGITADOS DE FTO

As amostras de poli (*p*-fenileno vinileno) (PPV) foram preparadas sobre substratos de FTO previamente lavados, segundo a descrição anterior. Para a preparação das amostras, a solução de poli (cloreto de tetrahidrotiofeno de xililideno) (PTHT), polímero precursor do PPV, foi depositada sobre os interdigitados de FTO através do método LbL, tendo como contra-íon o dodecilbenzenosulfonato, ou DBS. Após a deposição do precursor nos substratos, os filmes foram convertidos termicamente para o PPV, de acordo com a descrição a seguir.

3.2.4 CONVERSÃO DO PPV

As facilidades de processamento dos materiais poliméricos passam inicialmente pela rota de síntese química e, de preferência, que sejam solúveis em solventes orgânicos. Como o PPV não é solúvel em solventes polares ou apolares utilizamos uma rota química denominada rota do precursor solúvel. Neste caso, obtém-se primeiramente o polímero precursor, o poli (tetrahidrotiofeno de xililideno) (PTHT), que é solúvel até mesmo em água.

A obtenção do polímero conjugado PPV é realizada através de uma conversão térmica, na qual o filme de PTHT é submetido a uma etapa de eliminação do grupo lateral tetrahidrotiofeno, como mostra a Figura 3.10. Entretanto quando este grupo é estabilizado com o contra-íon Cl, as temperaturas de eliminação térmica são superiores a 200°C, como se verifica na reação (i) esquematizada da Figura 3.10.

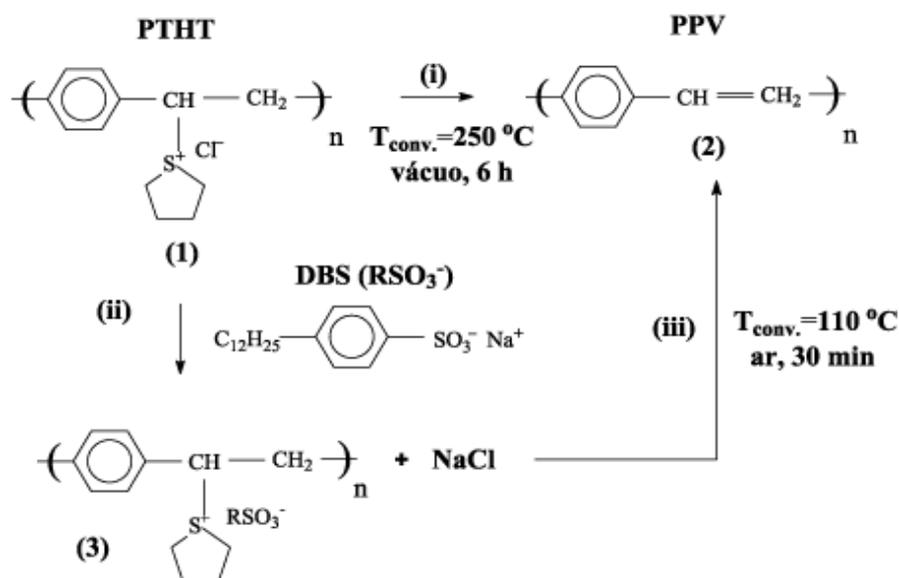


Figura 3.10. Esquema do processo de conversão do PPV à baixa temperatura: (i) esquema da rota convencional de tratamento térmico para obter PPV; (ii) adição do DBS ao PTHT; (iii) processo de eliminação do grupo de saída tetrahidrotiofeno complexado com o contra-íon DBS a baixas temperaturas (110°C) em tempos rápidos (30 min).[9]

Uma rota alternativa para obter-se PPV a mais baixa temperatura seria a troca do íon Cl do polímero precursor (PTHT) pelo sal de sódio do ácido dodecilbenzenosulfonato (DBS),

quando submetido à temperatura de aproximadamente 110°C o precursor converte em 30 min sob pressão ambiente como mostra a reação (iii) da Figura 3.10.

Neste trabalho foi utilizada, primeiramente, para confecção das amostras a rota alternativa por incorporar menos defeitos e ser mais rápida. Posteriormente, utilizou-se a rota de conversão a 220°C para verificar efeito da temperatura de conversão nos resultados obtidos.

3.2.5 A TÉCNICA DE FILMES LBL (CAMADA-POR-CAMADA)

No caso particular de polieletrólitos (polímeros com cargas negativas ou positivas geralmente solúveis em água), filmes espessos podem ser obtidos através da técnica camada-por-camada (LbL) a partir do esquema apresentado na Figura 3.11. O substrato é previamente tratado e submerso por um tempo pré-determinado (t_1) na solução 1 contendo o policátions (Figura 3.11(a)). Em seguida é lavado em água ultra pura (Milli-Q). Este procedimento é repetido utilizando-se a solução 2 com o poliânion (Figura 3.11(b)) por tempo pré-determinado (t_2), secando-o em seguida.

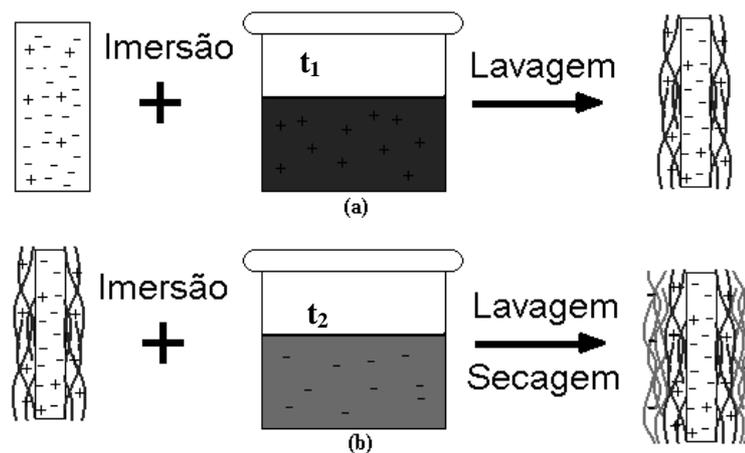


Figura 3.11. Esquema da formação dos filmes LbL. No final do ciclo tem-se a formação de uma bicamada com espessura controlada a partir do tempo de imersão nas soluções.

No final destes dois passos é obtida uma camada dupla (bicamada) que pode ser repetida até atingir a espessura desejada. Além de polieletrólitos é possível também utilizar molécula iônicas menores, tais como o DBS.

O tempo de imersão utilizado do substrato de FTO nas soluções de PTHT (polication) e DBS (poliânion) foi de 30s ($t_1=t_2$) em cada uma, alternadamente, sendo os substratos secos no intervalo entre uma solução e outra por rotação. Foram produzidos filmes finos *LbL* de PTHT/DBS com 20 camadas, correspondente a aproximadamente 60 nm de espessura.

Um ponto interessante do processo de automontagem é a supercompensação de cargas, ou seja, ele é auto-regulado [70,71]. Quando o substrato é imerso em uma solução de polieletrólito ocorre adsorção do polímero de carga oposta neutralizando as cargas superficiais da camada inferior, o que cessaria a adsorção de mais material na superfície do filme. Entretanto, o que ocorre é uma inversão de polaridade da carga inicial do substrato possibilitando a formação de novas camadas [21].

3.3 RÓTULO DAS AMOSTRAS

Amostras utilizadas na primeira etapa:

➤ PTHT (*LbL* 20 camadas):

- PTHT1
- PTHT2
- PTHT5
- PTHT6
- PTHT7
- PTHT8
- PTHT9
- PTHT10

➤ PPV (*LbL* 20 camadas):

- PPV2
- PPV3

- PPV4
- PPV6

Amostras utilizadas na segunda etapa:

- PPV (*LbL* 20 camadas):
 - LbL1os
 - LbL9
- PPV (*LbL* 100 camadas):
 - LbL1
 - LbL2
- FTO/PPV (*casting*):
 - FTO/PPV1
 - FTO/PPV2
- INTERDIGITADO/PPV (*casting*):
 - INT/PPV1
 - INT/PPV2
- INTERDIGITADO/PPV/DBS (*casting*):
 - INT/PPV/DBS1
 - INT/PPV/DBS2
- QUARTZO/PPV (*casting*):
 - QTZ/PPV1
 - QTZ/PPV2
- QUARTZO/PPV/FLÚOR (*casting*):
 - QTZ/PPV/FL3
 - QTZ/PPV/FL4

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ESTUDO DO PROCESSAMENTO LbL DE FILMES DE PPV/DBS

4.1.1.1 ABSORÇÃO

Através das medidas de absorção óptica, obtemos informações a respeito da conversão térmica dos filmes de PTHT/DBS em PPV/DBS. Na Figura 4.1 é apresentado o espectro de absorbância óptica (AO) na região espectral do UV-vis para os filmes não irradiados de PTHT e PPV com 20 camadas sobre FTO, convertidos a 110°C por 30 min em vácuo, conforme rota ilustrada no esquema da reação de conversão da Figura 3.10. Observamos, após a conversão térmica, um deslocamento para o vermelho do máximo do espectro de aproximadamente 70nm, indicando a criação dos estados não localizados ao longo da conjugação do PPV, ou transições $\pi \rightarrow \pi^*$. A largura da banda é devido à distribuição aleatória de segmentos conjugados que absorvem em vários comprimentos de onda [9,11]. Isto está de acordo com o modelo físico proposto por R. Chang e colaboradores na referência [72] e A. Marletta na referência [9]. Além disso, os filmes de PTHT/DBS deveriam apresentar apenas bandas de absorção na região do UV devido às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos presentes tanto no precursor quanto no DBS. Entretanto, tem-se uma banda de AO do PTHT em 368 nm como é mostrado na Figura 4.1. Esta banda se deve a formação de agregados. A banda de AO do PTHT em 290nm é devida a segmentos de PTHT convertidos em PPV durante a síntese química do PTHT, denominados estilbenos.

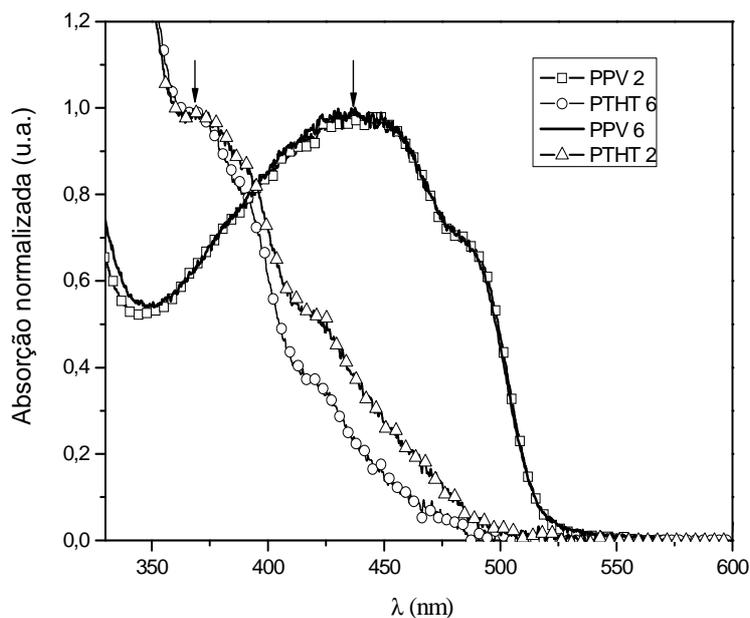


Figura 4.1. Espectro de absorção normalizado dos filmes LbL 20 camadas de PTHT/DBS e PPV/DBS sobre FTO .

4.1.1 EMISSÃO

Na Figura 4.2 obteve-se o espectro de emissão dos filmes de PTHT/DBS, ou seja, antes da conversão em PPV/DBS. Os processos de emissão envolvem os estados excitados, ou seja, vários processos de transferência de energia que ocorrem principalmente em cadeias de maior comprimento de conjugação [73]. No caso do precursor, a emissão se deve, principalmente, a presença de estilbenos, como observado na Figura 4.1. Assim, as amostras foram excitadas utilizando um laser de argônio ($\lambda_{exc} = 458 \text{ nm}$) como explanado no item 3.1.2 e observa-se que os filmes são reprodutíveis já que apresentam a mesma forma de linha, ou seja, mesma posição dos picos e intensidades relativas, com um pico devido às transições eletrônicas em 481nm e a primeira réplica de fônon em aproximadamente 505nm. A diferença de energia entre esses picos é da ordem de 100 meV, compatível com os com os modos vibracionais observados para o PPV. O mais ativo é o C=C do anel aromático e o C-C do vinileno.

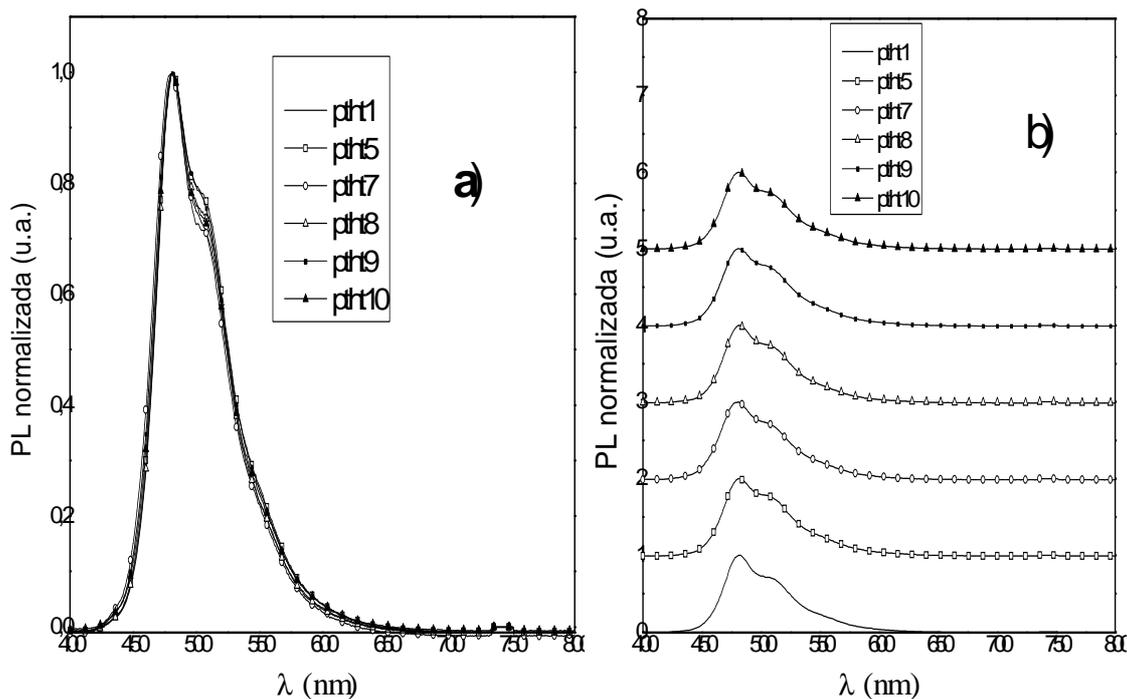


Figura 4.2. Espectro de PL das amostras de PTHT/DBS: a) normalizadas e b) deslocadas para melhor visualização.

Após a conversão térmica do filme em PPV/DBS observamos um deslocamento para menores energias no espectro de emissão (Figura 4.3.b)) devido ao aumento do grau de conjugação, já que a emissão ocorre, principalmente, em segmentos de maior tamanho após os processos de relaxação de energia apresentados no item 2.4.6.2 do capítulo 2. Isto explica porque os espectros de emissão são mais definidos para o PPV. Em outras palavras, há uma diminuição da “desordem estrutural” quando comparado ao espectro de absorção, onde segmentos de vários tamanhos contribuem para o espectro. Esse deslocamento para o vermelho (*red shift*) está, então, de acordo com o processo óptico da absorção (Figura 4.1) que também apresentou uma redução no *gap* após a conversão do PTHT em PPV.

Observa-se na Figura 4.3.a) o pico de zero fônon centrado em 521nm, seguido da primeira réplica de fônon em 548nm e a segunda réplica de fônon em 596nm. A energia dos modos vibracionais (~ 100 meV) é compatível com a presença das réplicas de fônon, onde contribuem para o pico em 548 nm os modos vibracionais relacionados a C=C do anel fenil e a C-C do vinileno [32,74]. Além disso, todas as amostras apresentaram a mesma forma de linha espectral, confirmando a reprodutibilidade das amostras processadas pela técnica LbL [75].

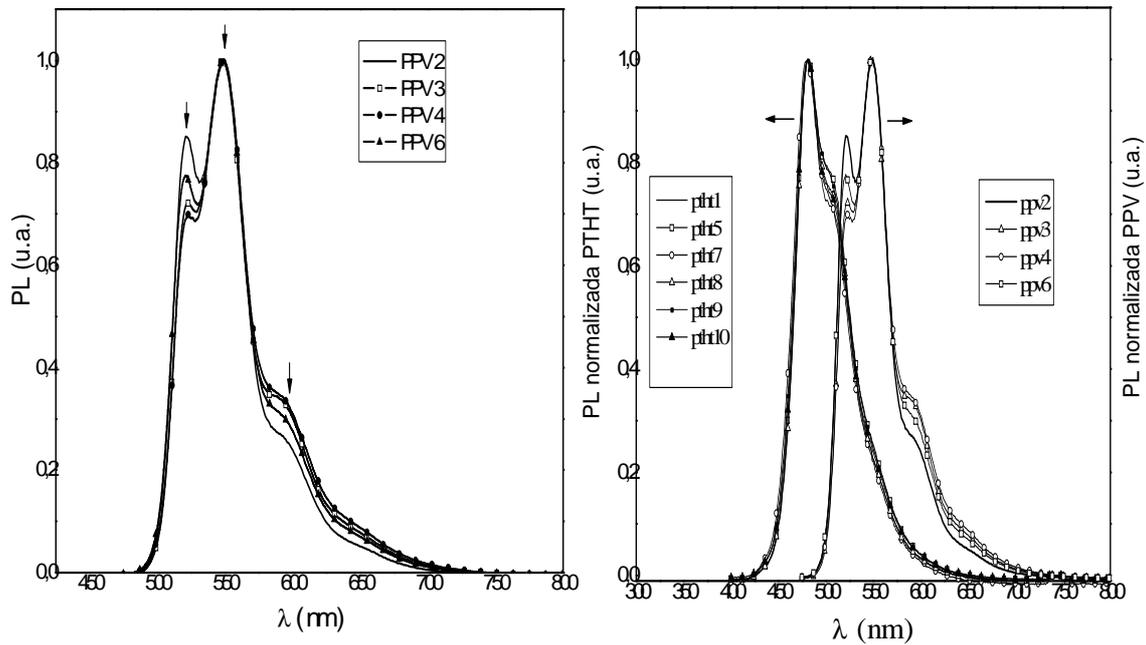


Figura 4.3. Espectro de PL das amostras: a) de PPV/DBS e b) de PPV/DBS comparadas com as de PTHT/DBS

4.2 EFEITOS DA IRRADIAÇÃO NOS FILMES DE PTHT E PPV

Foram realizados vários experimentos com o objetivo de estudar os efeitos da radiação gama no precursor (PTHT) e no PPV e, assim, avaliar a possibilidade da utilização deste polímero em forma de filmes (LbL) como sensor gama. Assim, primeiramente, serão estudadas as medidas de espectroscopia óptica e, em seguida, medidas elétricas DC.

4.2.1 ABSORÇÃO

Na Figura 4.4 tem-se o espectro de absorção do substrato de FTO, antes da irradiação, irradiado com dose de 2 Gy e com dose de 100 Gy, com o intuito de verificar possíveis interferências dos mesmos nas medidas de absorção com filme depositado, uma vez que o FTO é um semiconductor do tipo n e possui átomos de grande secção de choque (Flúor) para

os raios gama. Verifica-se que houve mudança no espectro de AO do substrato de FTO após a irradiação com um deslocamento de aproximadamente 50nm da banda centrada em 550nm para o azul. Assim, podemos concluir que o FTO, para esta faixa de dose, constitui um possível agente ou colaborador da mudança observada nos parâmetros ópticos e condutividade.

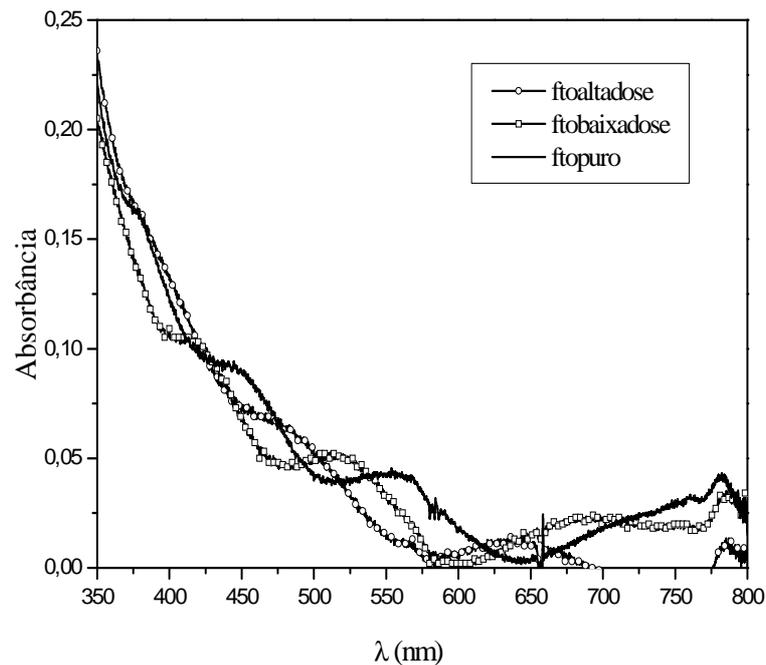


Figura 4.4. Espectro de absorção dos substratos de FTO não irradiado, irradiado com dose de 2 Gy e irradiado com dose de 100 Gy.

Nas amostras LbL de PTHT/DBS 20 camadas depositadas no layout interdigitado, convertidas a 110° C e irradiadas com doses baixas de 0,02 Gy e 1,8 Gy (Figura 4.5 (a) e Figura 4.5 (b)), não houve deslocamento significativo do espectro de AO e foi mantida a mesma forma de linha. Os filmes de PTHT/DBS, com o mesmo processamento, submetidos à irradiação com dose mais alta de 100 Gy (Figura 4.5c), também mantiveram a mesma forma de linha, sem deslocamentos significativos, demonstrando que o precursor não é afetado pela alta dose para medidas de absorção, apesar da presença do DBS.

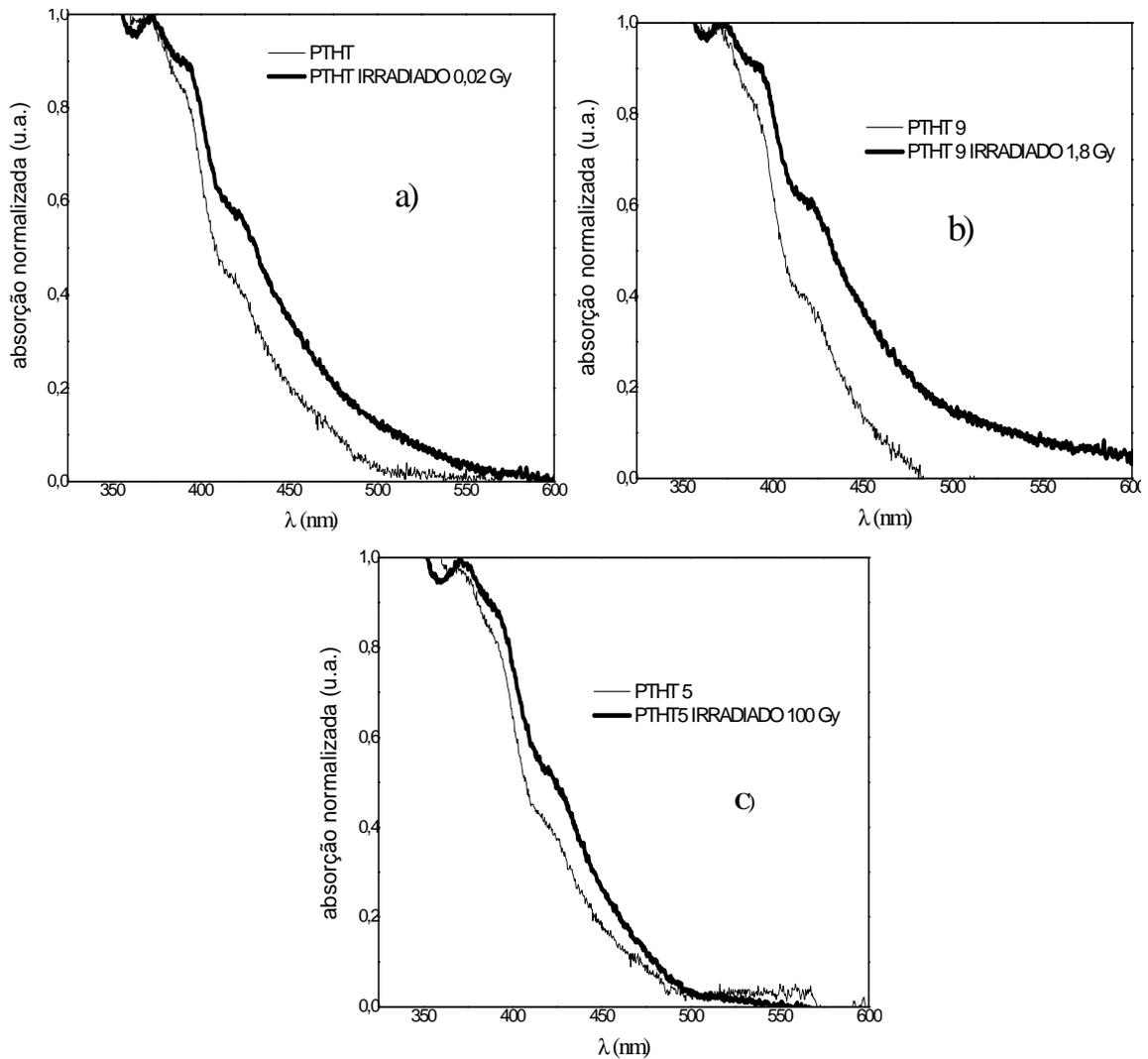


Figura 4.5. Espectro de absorção: a) PTHT irradiado 0,02 Gy, b) PTHT irradiado 1,8 Gy e c) PTHT irradiado 100 Gy.

Nas amostras *LbL* de PPV/DBS 20 camadas, depositadas no layout interdigitado, convertidas a 110° C e irradiadas com dose de 0,02 Gy e 1,8 Gy não foram observadas mudanças significativas na forma de linha e na intensidade de absorção, Figura 4.6 (a) e Figura 4.6 (b), respectivamente. Entretanto, para as amostras irradiadas com uma dose mais alta de 100 Gy observou-se uma mudança importante, tanto na intensidade, quanto na forma de linha. Verifica-se que no espectro de absorção do filme de PPV a intensidade relativa diminuiu de 0,73 vezes para o filme irradiado quando comparado com o não irradiado e houve um aumento da intensidade relativa na região do azul (Figura 4.6(c)), indicando um

deslocamento da distribuição de segmentos conjugados de PPV para tamanhos menores. Entretanto, como a absorção é proporcional ao momento de dipolo de transição eletrônica dos segmentos e é dependente do grau de conjugação, para estes segmentos de baixo grau de conjugação do PPV a contribuição será menos efetiva. Isto explica porque o espectro não aumenta a intensidade significativamente na região de comprimento de onda menor. Além disso, isto significa que houve uma degradação do polímero por quebra de conjugação. Como o filme está sobre layout interdigitado, não é possível saber qual a região onde há o maior efeito. Mas, pode-se concluir que a conversão térmica a 110° C, a presença do DBS e FTO podem ser a causa, ou as causas deste efeito. Efeitos similares a esse já foram observados para um derivado do PPV, o MEH-PPV em solução [76]. Neste trabalho, os autores atribuíram o efeito da quebra de conjugação via uma reação de oxidação. No caso do PPV, isso também é possível porque a irradiação foi feita na presença de ar e o oxigênio singlete é muito reativo com o PPV.

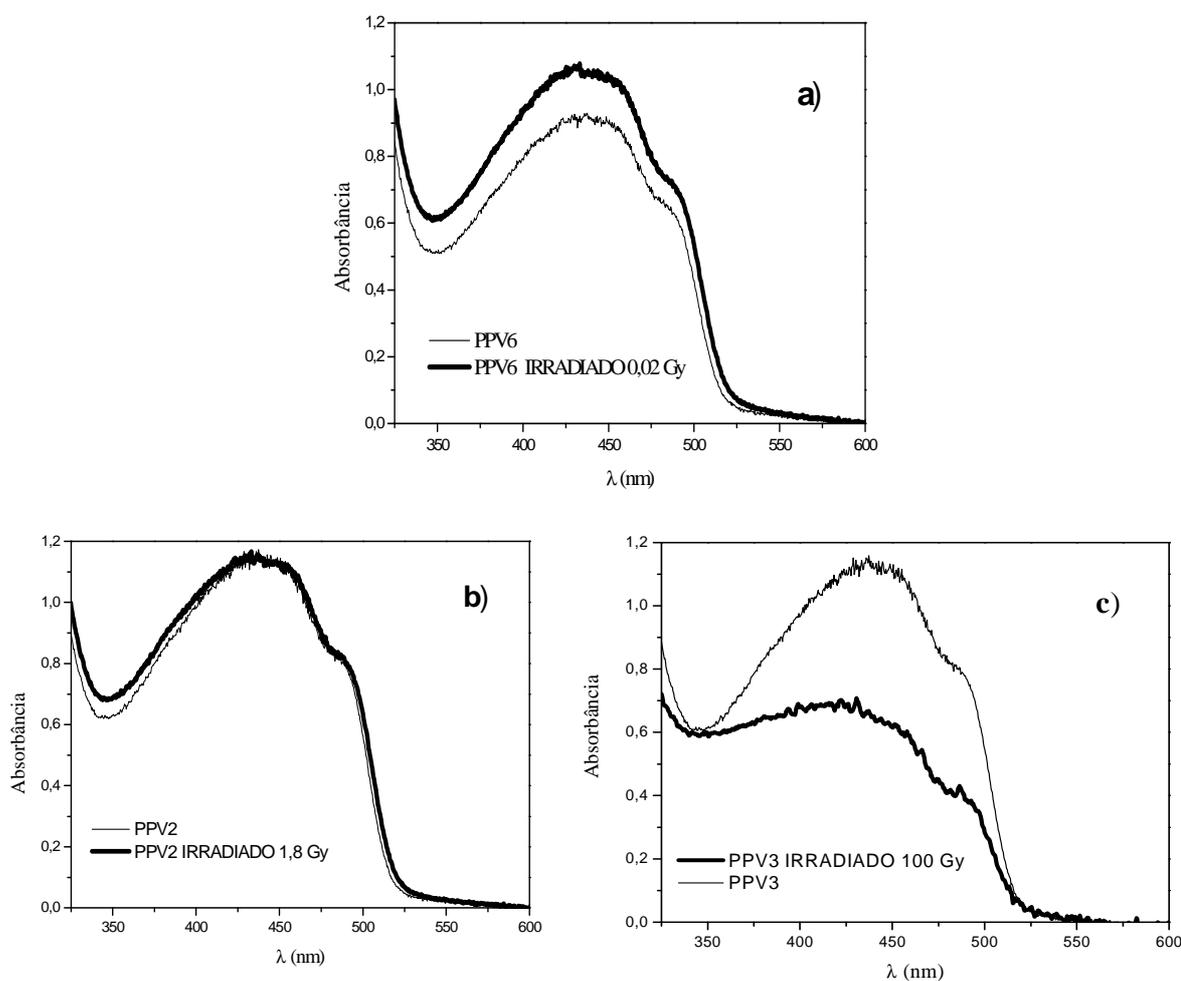


Figura 4.6. Espectros de absorção: a) PPV irradiado 0,02 Gy, b) PPV irradiado 1,8 Gy e c) PPV irradiado 100 Gy.

O cálculo do centro de massa espectral (λ_{cm}) nos permite inferir sobre o valor da média ponderada da banda de absorção, relacionado ao centro da distribuição de segmentos conjugados, dado por:

$$\langle \lambda_{CM} \rangle = \frac{\int \lambda A(\lambda) d\lambda}{\int A(\lambda) d\lambda} \quad (4.1)$$

Aplicando-se esta equação, com integral sobre o intervalo de 350nm a 600nm para os espectros da Figura 4.6, verifica-se que para baixas doses (Figura 4.6(a) e Figura 4.6(b)) não há alterações no valor do centro de massa espectral ($\lambda_{CM} \sim 431$ nm). Já para a alta dose (Figura 4.6(c)), houve um pequeno deslocamento do centro de massa espectral para menores comprimentos de onda após irradiação com dose alta conforme mostra a Tabela 3. Este resultado mostra a possibilidade de se utilizar este parâmetro correlacionado com a dose. Entretanto, este efeito é pequeno com uma variação de ~ 7 nm com a variação de 100 Gy da dose de radiação gama.

Tabela 2. Valores do centro de massa espectral para os filmes de PPV antes e após irradiação com dose de 100 Gy.

Amostra	$\langle \lambda_{CM} \rangle$ (nm)
PPV não irradiado	430
PPV irradiado 100 Gy	422

Após estas medidas, para verificar a origem das mudanças ocorridas com dose mais alta de 100 Gy, foram sintetizadas amostras *LbL* com mais camadas, com outra técnica de deposição (*casting*) e com outra temperatura de conversão (200° C). Assim, além dos efeitos da temperatura de conversão e da dose, comparando as técnicas de processamento é possível verificar efeitos de espessura, bem como influência do substrato utilizado (FTO), além dos efeitos específicos do Flúor e do DBS. Assim, foram feitas amostras *LbL* de PPV/DBS com

20 camadas e 100 camadas e foram depositados por *casting*: filmes de PPV sobre substratos de quartzo, de FTO e sobre interdigitados, filmes de PPV/DBS sobre substrato interdigitado e filmes de PPV/FLUOR sobre quartzo.

Na Figura 4.7 tem-se o espectro de absorção das amostras LbL de PPV com 20 camadas, depositadas sobre interdigitados, convertidas a 200° C e irradiadas com baixa e alta dose. Observa-se que, como nas amostras convertidas a 110° C, houve uma diminuição da intensidade após irradiação das amostras convertidas a 200°C; sendo mais evidente também, na amostra irradiada com dose de 10⁴ cGy (Figura 4.7b). Assim como as amostras LbL convertidas a 110° C (Figura 4.6) a forma de linha das amostras convertidas a 200° C (Figura 4.7) é afetada, mas de forma menos intensa. Observa-se também um pequeno deslocamento do centro de massa para o azul (Veja Tabela 4). Tal como o processo de degradação do PPV por termo oxidação acima de 150°C, a diminuição da intensidade da banda de AO para filmes convertidos a 200°C (Figura 4.7), quando comparados com os convertidos a 110°C (Figura 4.6), demonstram novamente que a radiação gama provoca uma degradação do PPV. Assim, pode-se concluir que a incidência da radiação provoca um processo de degradação similar a de oxidação do PPV de menor intensidade em filmes obtidos convencionalmente, ou seja, convertidos a 200°C.

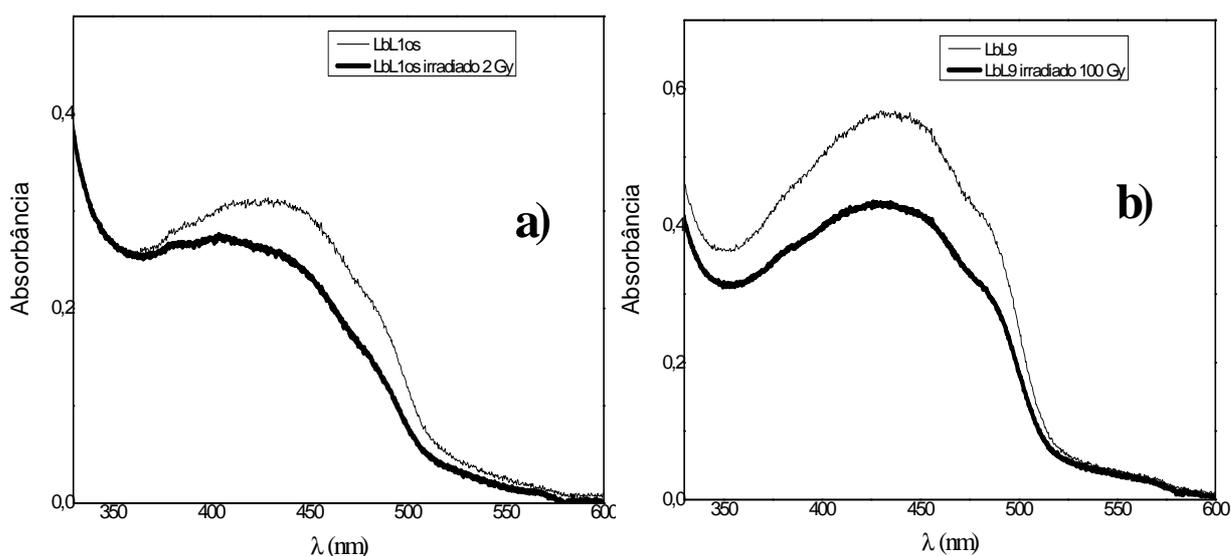


Figura 4.7. Espectros de absorção dos filmes LbL de PPV 20 camadas: a) irradiado com dose de 2 Gy e b) irradiado com dose de 100 Gy.

Tabela 3. Valores do centro de massa espectral para os filmes LbL de INT/PPV 20 camadas.

Amostra	$\langle \lambda_{CM} \rangle$ (nm)
LbL1os	430
LbL1os irradiado 200 cGy	424
LbL9	429
LbL9 irradiado 10^4 cGy	428

Com o objetivo de verificar o efeito da espessura, na Figura 4.8 têm-se o espectro de absorção das amostras LbL de PPV/DBS 100 camadas, sobre interdigitado, convertidas a 200°C e irradiadas com alta e baixa dose. Observa-se que a forma de linha foi mantida e que a intensidade relativa também diminuiu como nas amostras anteriores. Entretanto, esta diminuição é aproximadamente igual (~22%) para ambos os casos. Mais uma vez, a radiação gama provoca a quebra de conjugação do PPV num processo de degradação. Conclui-se que o efeito de volume, filmes mais espessos, apesar da presença do DBS é menor quando comparado as filmes ultrafinos LBL de 20 camadas. Assim, para filmes LBL de PPV/DBS convertidos a 110°C o maior efeito é devido à interface polímero/substrato.

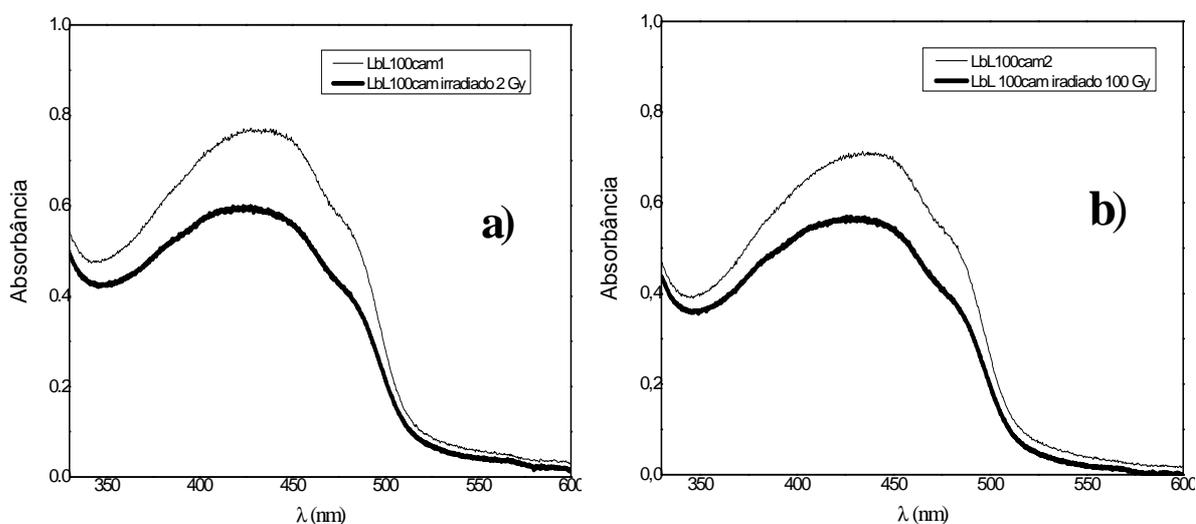


Figura 4.8. Espectros de absorção dos filmes LbL de PPV/DBS 100 camadas: a) irradiados com dose de 2 Gy e b) irradiados com dose de 100 Gy.

Na Figura 4.9 têm-se os espectros de absorção dos filmes de PPV depositados sobre substrato de FTO pela técnica *casting*, convertidos a 200° C e irradiados com baixa dose e alta dose. Observa-se que não houve mudanças significativas na AO nas amostras *casting* FTO/PPV. Após irradiação a intensidade relativa teve um pequeno aumento, ao contrário das amostras LbL, provavelmente devido as amostras *casting* não serem homogêneas com grande variação da espessura do filme polimérico. Verifica-se assim a importância da técnica de deposição, além da espessura e da presença do DBS. Conclui-se que filmes de PPV espessos processados pela técnica *casting* não apresentam, aparentemente, nenhum tipo de interação com a radiação ionizante na faixa de dose utilizada.

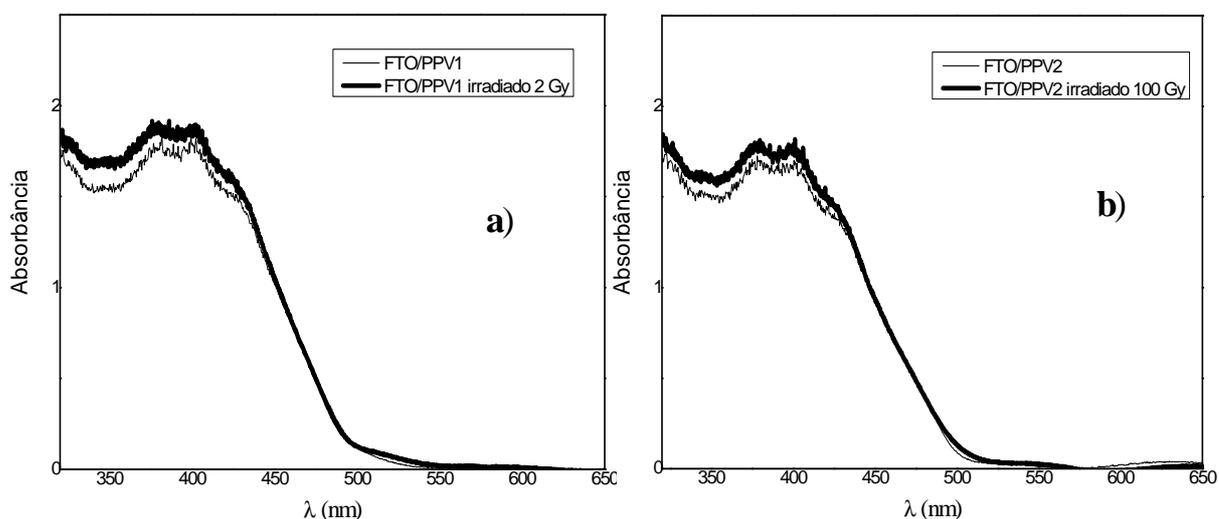


Figura 4.9. Espectros de absorção dos filmes FTO/PPV: a) irradiados com dose de 2 Gy) b) irradiados com dose de 100 Gy.

Na Figura 4.10 têm-se os espectros de absorção dos filmes de PPV depositados no layout interdigitados pela técnica *casting*, convertidos a 200° C e irradiados com baixa e alta dose. Não foram observadas mudanças importantes na forma de linha, tal como observado na amostra anterior.

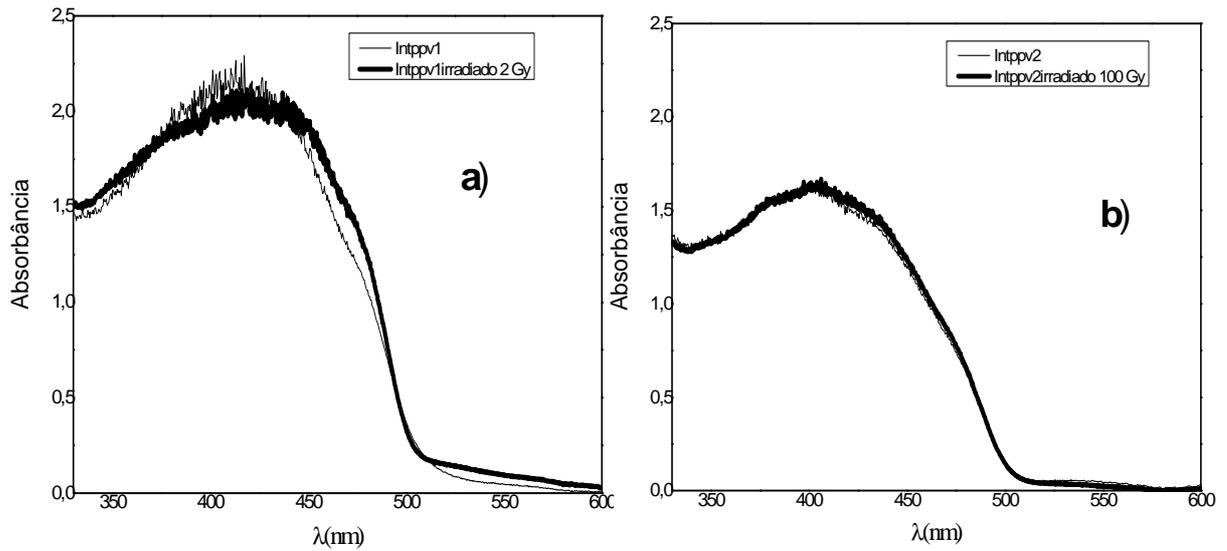


Figura 4.10. Espectro de absorção dos filmes INT/PPV: a) irradiado 2 Gy e b) irradiado 100 Gy.

Na Figura 4.11 têm-se os espectros de absorção das amostras de PPV/DBS depositados no layout interdigitados pela técnica *casting*, convertidos a 200° C e irradiados com baixa e alta dose. Na irradiação com baixa e alta dose, Figura 4.11(a) e Figura 4.11(b), respectivamente, houve uma diminuição da intensidade relativa com um pequeno deslocamento para o azul, sendo maior para o filme irradiado com alta dose. Os deslocamentos para o azul estão evidentes na Figura 4.11(c) com os espectros normalizados e deslocados. Neste caso, esta diminuição mostra que a presença do DBS e a interface com o FTO é importante, mas devido à conversão térmica a alta temperatura o efeito é reduzido.

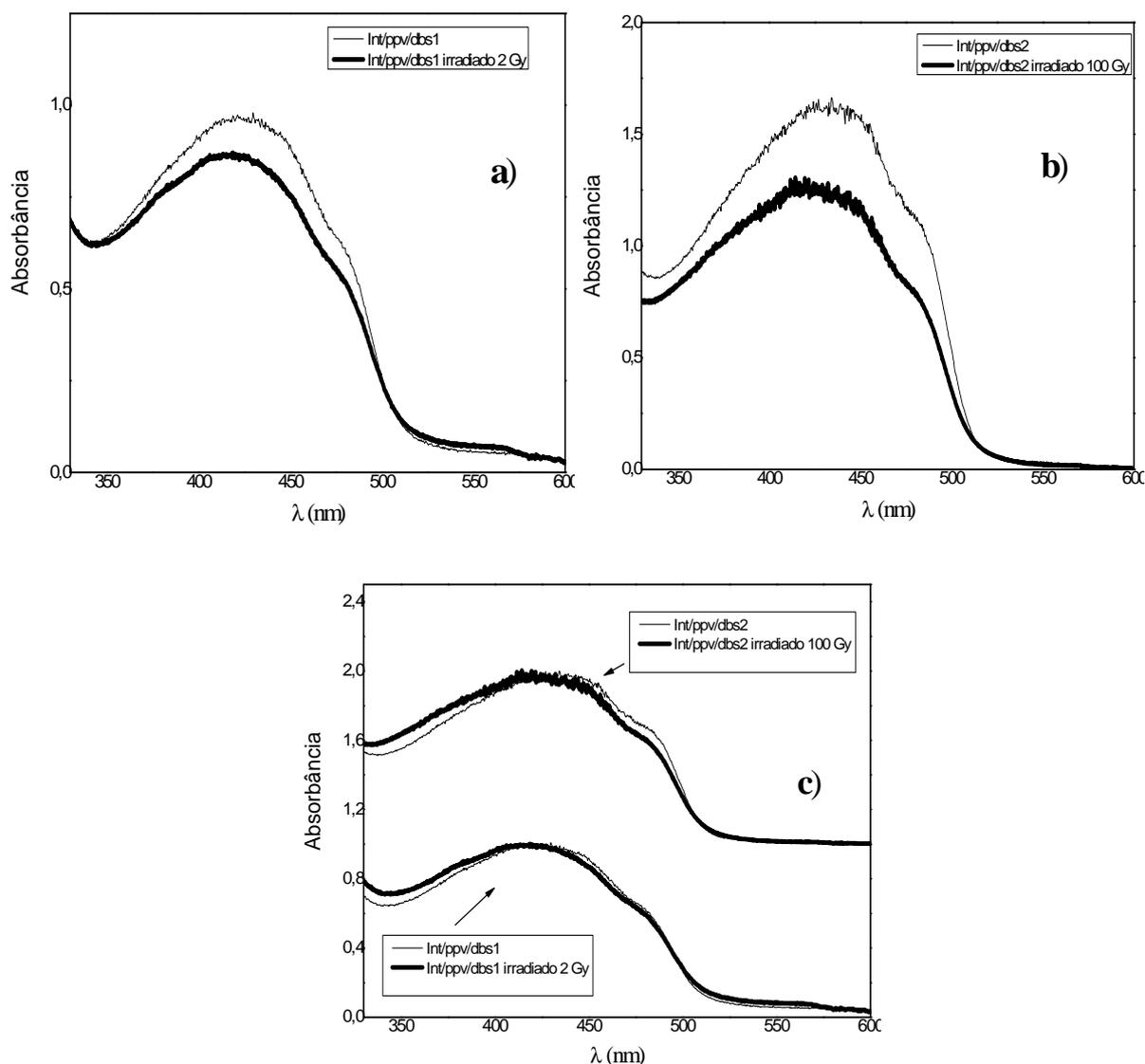


Figura 4.11. Espectros de absorção dos filmes INT/PPV/DBS: a) irradiados com dose de 2 Gy, b) irradiados com dose de 100 Gy e c) Espectros a) e b) normalizados.

Para verificar o efeito do substrato, ou seja, se o FTO de fato tem um papel importante no efeito observado inicialmente para os filmes LbL de PPB/DBS ultrafinos (Fig. 4.6), na Figura 4.12 têm-se os espectros de absorção dos filmes de PPV depositados sobre substrato de quartzo pela técnica *casting*, convertidos a 200° C e irradiados com baixa e alta dose. Verifica-se que a forma de linha foi mantida após irradiação tanto para a baixa dose quanto para a alta dose, o que indica que o substrato a base de sílica não apresenta um fator importante para o efeito. Isto provavelmente se deve a menor seção de choque dos átomos da superfície do quartzo quando comparados com o FTO.

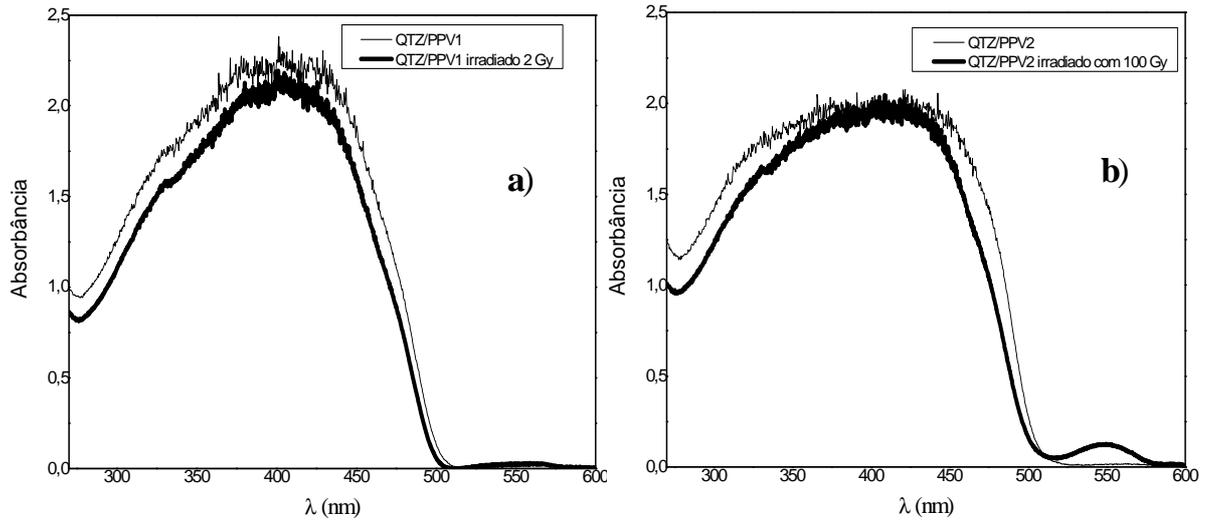


Figura 4.12. Espectros de absorção dos filmes QTZ/PPV: a) irradiados com dose de 2 Gy e b) irradiados com dose de 100 Gy.

Resta ainda verificar se a presença do flúor é o responsável pela interação da radiação gama com o PPV. Assim, na Figura 4.13 têm-se os espectros de absorção dos filmes de PPV/FLÚOR misturados em solução e depositados sobre substratos de quartzo pela técnica *casting*, convertidos a 200° C e irradiados com baixa e alta dose. Desta forma é descartada a possibilidade de interação na interface substrato/polímero. Observa-se que a forma de linha permanece a mesma após a irradiação com um decréscimo na intensidade da ordem de 23% para ambos os filmes. Deste modo, a presença dos átomos de flúor no volume apresenta efeitos da radiação sobre o PPV. Isto corrobora com a hipótese do efeito de interface FTO/PPV e a combinação do DBS e a técnica *LbL* sejam os “catalisadores” do processo de degradação do PPV.

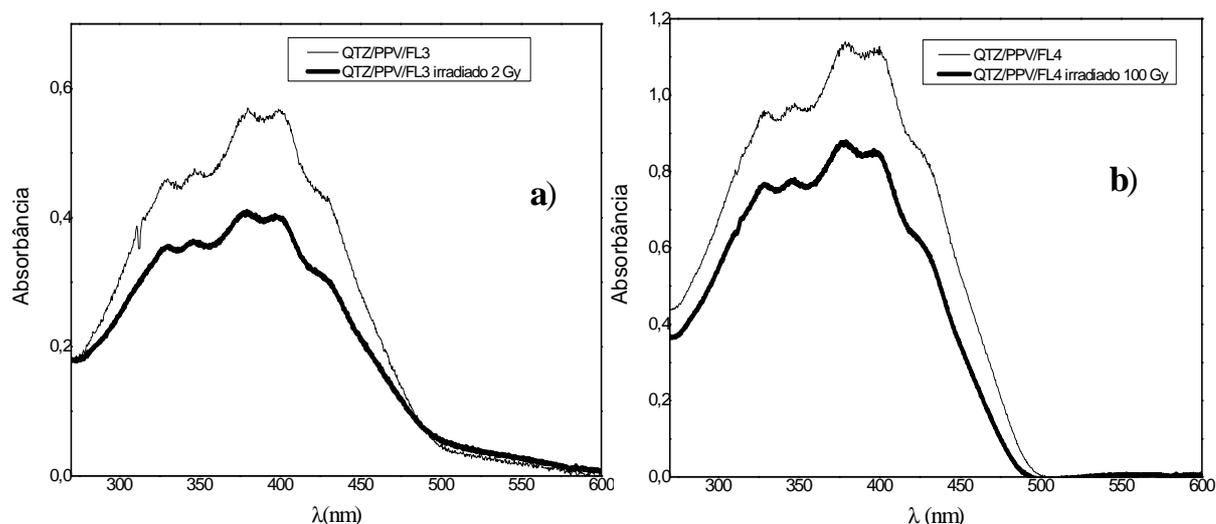


Figura 4.13. Espectros de absorção dos filmes QUARTZO/PPV/FLUOR: a) irradiado com dose de 2 Gy e b) irradiado com dose de 100 Gy.

4.2.2 EMISSÃO

Como a emissão é mais seletiva, ou seja, apenas os segmentos de maior grau de conjugação contribuem, o efeito da radiação Gama no PPV será investigado pela técnica de PL. Além disso, o experimento de PL é sensível a variação dos processos radiativos, que por sua vez são influenciados pela criação de defeitos estruturais ao longo das cadeias poliméricas. Neste caso os efeitos não perceptíveis nos experimentos de AO poderão ser aparentes e alterar os parâmetros de eficiência de emissão e acoplamento elétron - fônon, por exemplo. Os resultados apresentados a seguir serão de PL apenas para os filmes irradiados com alta dose. Cálculos similares estão apresentados no Apêndice para os filmes irradiados (Veja Apêndice A) com dose de 2 Gy a título de comparação.

Observa-se nos espectros de emissão do PTHT/DBS (Figura 4.14) uma inversão na intensidade dos picos em relação aos espectros iniciais (Figura 4.2) e um deslocamento para o vermelho com forma de linha compatível com espectros de PPV (Figura 4.3). Concluímos, então, que houve conversão parcial do PTHT/DBS em PPV/DBS mesmo a temperatura ambiente. Este resultado, não perceptível pelo experimento de AO, mostra que a utilização do PTHT como sensor não é possível devido ao processo de conversão espontânea do PTHT em PPV. Observando que o tempo entre as primeiras medidas e a última irradiação foi de seis

meses. Serão investigados, deste modo, apenas os filmes de PPV convertidos tanto à baixa (110° C) quanto à alta temperatura (200° C).

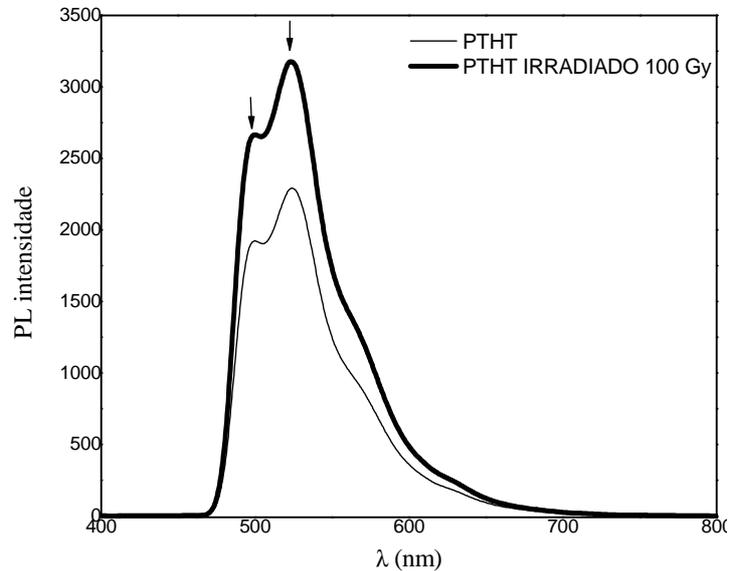


Figura 4.14. Espectro de PL dos filmes LbL de PTHT/DBS não irradiado e irradiado com dose de 100 Gy.

Após irradiação com alta dose dos filmes de LbL de PPV/DBS com 20 camadas, depositados sobre interdigitados e convertidos a 110°C, os espectros de emissão apresentam a mesma forma de linha em relação ao PPV não irradiado. Observa-se o pico do zero fônon com máximo em aproximadamente 512 nm, seguido da primeira replica de fônon em 548 nm (Figura 4.15). Houve uma diminuição na intensidade de emissão do PPV irradiado com 100 Gy devido à quebra das cadeias em segmentos de menor grau de conjugação pela dose muito alta, compatível com os resultados de AO (Figura 4.6(c)).

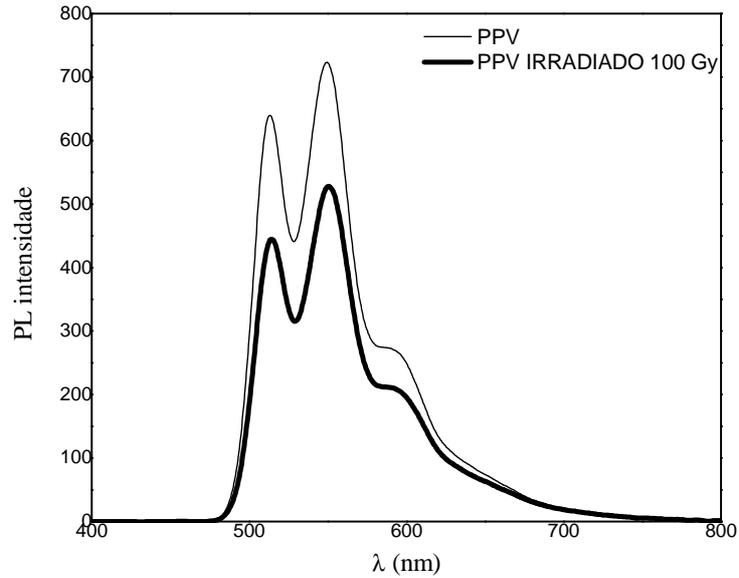


Figura 4.15. Gráfico de PL do PPV não irradiado e irradiado com dose de 100 Gy.

A ocorrência do segundo pico ou primeira réplica de fônon está relacionada ao grau de acoplamento elétron-fônon do filme, que é obtido calculando o fator de Huang-Rhys (S). Estudos experimentais[19 [8,19] revelam que este fator está correlacionado com a desordem, sendo mais pronunciado em estados eletrônicos mais localizados (segmentos conjugados de menor tamanho). Uma vez que a desordem causa um decréscimo do comprimento efetivo de conjugação, espera-se que o fator de Huang-Rhys seja maior no PTHHT que no PPV, já que o primeiro possui mais estados localizados em detrimento do segundo com estados delocalizados ao longo da cadeia polimérica.

Para calcular o fator de Huang-Rhys temos que determinar os parâmetros das curvas que representam os espectros. Assim, através da composição de quatro gaussianas, determinamos a altura (h), largura média (ω) e área da gaussiana (A) e a partir deles determinamos o fator de Huang-Rhys que é dado por [11]:

$$S = \frac{A_2 \omega_1}{A_1 \omega_2}. \quad (4.2)$$

Onde os índices correspondem ao número de gaussianas.

Na Figura 4.16 são apresentados os ajustes gaussianos para os espectros da Figura 4.15 e os cálculos dos parâmetros estão apresentados na Tabela 5, respectivamente.

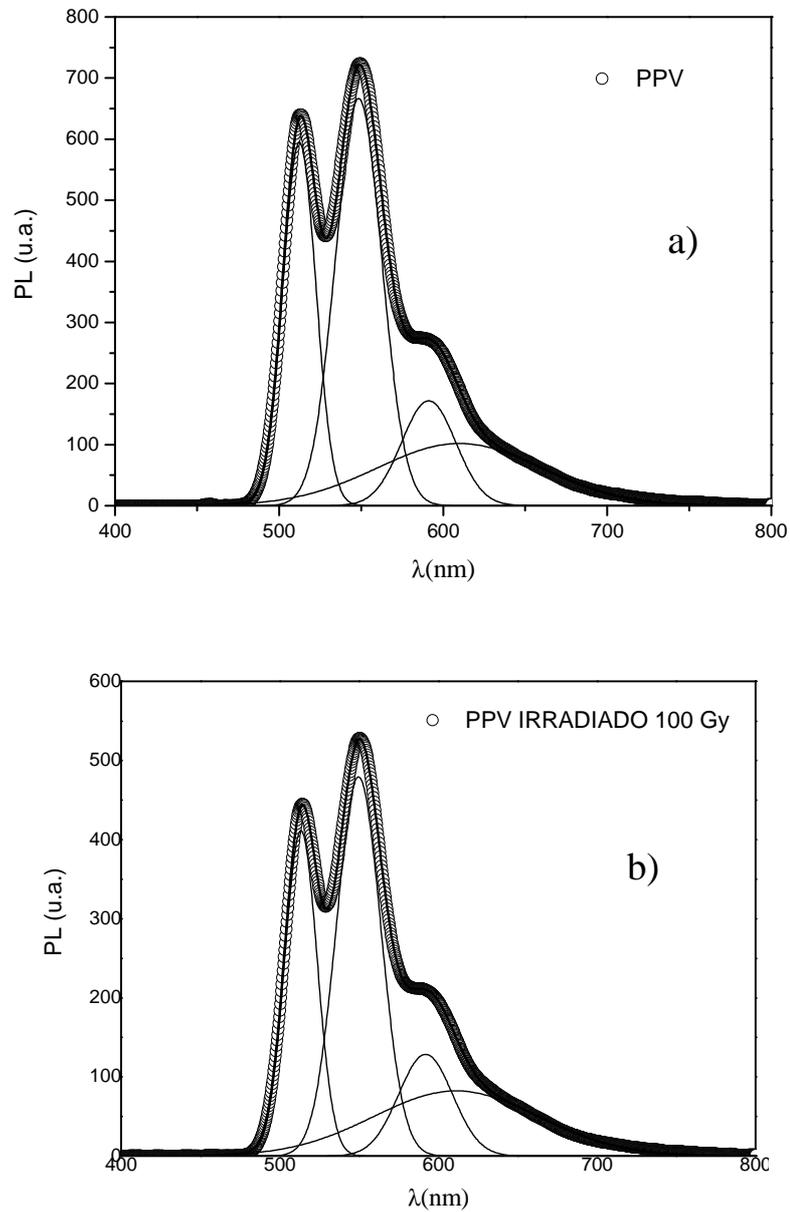


Figura 4.16. Ajuste gaussiano dos filmes de PPV: a) não irradiado e b) irradiado com dose de 100 Gy.

Tabela 4. Tabela com os valores dos parâmetros do ajuste gaussiano para o PPV não irradiado e PPV irradiado com dose de 100 Gy.

Parâmetros	PPV	PPV irradiado
xc1 (nm)	512,3	513,3
w1 (nm)	20,1	20,3
A1 (u. a.)	14985,4	10511,4
xc2 (nm)	548,4	549,6
w2 (nm)	28,2	28,0
A2 (u. a.)	23627,4	16878,7
xc3 (nm)	591,2	591,9
w3 (nm)	32,9	34,0
A3 (u. a.)	7080,2	5478,8
xc4 (nm)	609,9	611,2
w4 (nm)	100,1	104,0
A4 (u. a.)	12762,9	10736,0
R ²	0,99	0,99
(Chi) ²	3,5	2,3

Verificamos pela Tabela 6 que o PPV também não mudou significativamente o grau de acoplamento elétron-fônon, havendo mudanças apenas nos parâmetros de área (Tabela5) devido à diminuição na intensidade de emissão. A pequena diferença dos valores no S está, então, também dentro do erro. É importante ressaltar que efeitos de reabsorção não serão considerados nos cálculos. Outro parâmetro significativo presente nesta tabela é a eficiência quântica relativa de emissão, baseada na equação 2.16. É relativa devido ao fato da medida de PL ser apenas um ângulo sólido determinado pelas lentes biconvexas do aparato experimental.

Para estes filmes verifica-se uma diminuição de 1,09 vezes na eficiência de emissão quando a dose de radiação aumenta. Este resultado é totalmente corroborado com o discutido nos dados de AO, ou seja, degradação do polímero. Entretanto, ele comprova a eficiência da transferência de energia dos segmentos curtos para os longos de PPV (energia de *gap* grande para pequeno), respectivamente, tal como mostrado no esquema da Figura 2.20 Considerando apenas a intensidade da PL, obtém-se uma diminuição de 25%. Deste modo, o rendimento de emissão e a intensidade de PL podem ser um parâmetro espectroscópico para relacionar com a dose de radiação gama.

Tabela 5. Tabela com valores de S (Huang-Rhys) para amostras de PPV.

Amostra	S	η (u.a.)
PPV	1,12	64103
PPV irradiado	1,16	58513

Na Figura 4.17 tem-se os espectros de fotoluminescência dos filmes de PPV depositados sobre substratos de FTO pela técnica *casting*, convertidos a 200°C e, posteriormente, irradiados com alta dose. Observa-se uma redução efetiva da intensidade relativa de 72%, mudança na forma de linha e um pequeno deslocamento para o azul após irradiação com alta dose (10^4 cGy), confirmando a quebra da cadeia do PPV em segmentos de menor grau de conjugação. Outro fator importante é o acoplamento elétron-fônon, S, que diminuiu significativamente de 1,48 para 1,05 (figura 4.17(b)). Como observado anteriormente a PL é mais sensível às variações da estrutura eletrônica do material. A eficiência quântica diminuiu de 3,58 vezes. É importante ressaltar que o decréscimo deste fator quando comparado com os filmes LbL (Figura 4.15) se deve principalmente a termo oxidação de filmes de PPV convertidos a altas temperaturas, acima de 150°C [75]. A intensidade da PL é quem sobre uma mudança mais brusca de 72%. Neste caso, a intensidade da PL e o parâmetro S podem ser correlacionados com a dose absorvida. Este resultado comprova que apenas os experimentos de AO não são suficientes para caracterizar as alterações na estrutura eletrônica de matérias, neste caso, os polímeros conjugados.

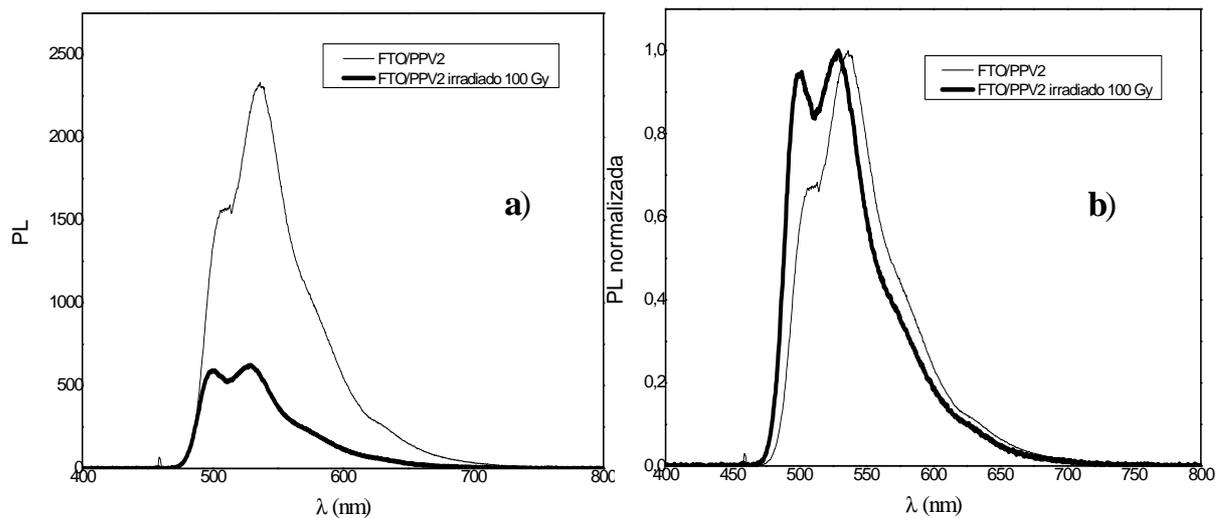


Figura 4.17. Espectros de PL dos filmes de FTO/PPV: a) irradiado com dose de 100 Gy e b) normalizado.

Na Figura 4.18 tem-se os espectros de fotoluminescência dos filmes de PPV depositados sobre substratos interdigitados pela técnica *casting*, convertidos a 200° C e, posteriormente, irradiados com alta dose. Verifica-se que as amostras INT/PPV mantiveram a mesma forma de linha após irradiação (Figura 4.18(b)), mas houve uma diminuição da intensidade relativa (Figura 4.18(a)) de 50%, compatível com a quebra dos segmentos de PPV após irradiação com a alta dose. A eficiência de emissão, por sua vez, diminui de 2 vezes. Novamente este valor mostra a degradação do polímero, mesmo sendo o filme com uma espessura bem superior ao o filme LbL de PPV/DBS convertidos a mais baixa temperatura. Além disso, o fator S permanece também inalterada, igual a 1,17. Neste caso, pode-se afirmar que os processos radiativos de emissão do PPV são inalterados após a irradiação. Entretanto, a diminuição da intensidade de PL pode ser utilizada para relacionar com a dose de radiação gama.

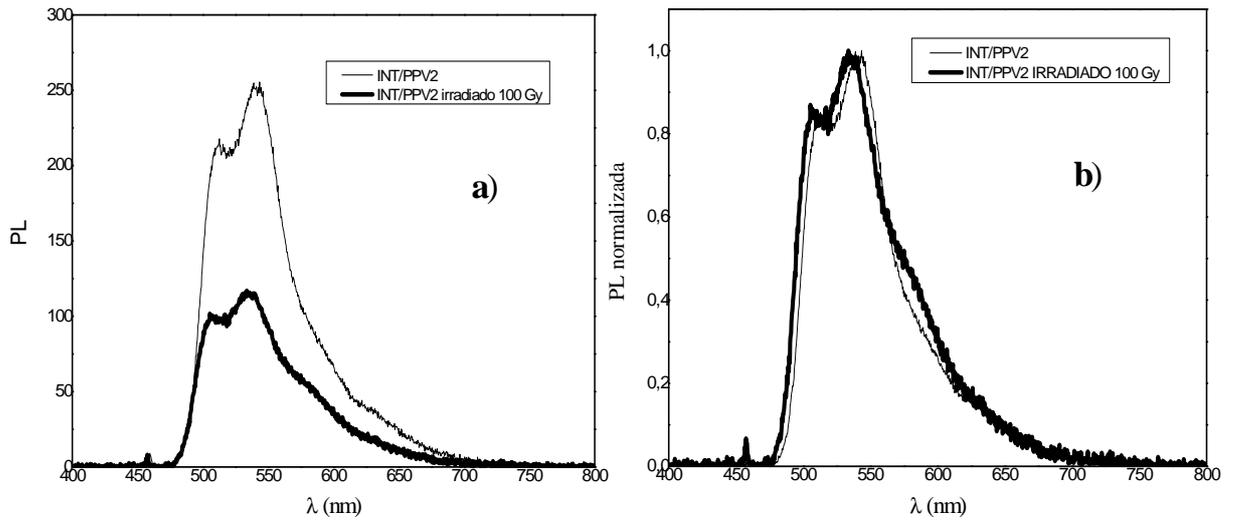


Figura 4.18. Espectros de PL dos filmes de INT/PPV: a) irradiados com dose de 100 Gy e b) normalizado.

Na Figura 4.19 têm-se os espectros de fotoluminescência dos filmes de PPV/DBS misturados em solução e depositados sobre substrato interdigitado pela técnica *casting*, convertidos a 200° C e, posteriormente, irradiados com alta dose. A forma de linha foi mantida após a irradiação como pode ser constatada pela Figura 4.19(b), mas a intensidade relativa diminuiu de 71% como mostra a Figura 4.19(a). A eficiência quântica de emissão, por sua vez, diminuiu de 27.376 para 7856 u.a., ou seja 3,48 vezes. O acoplamento elétron-fônon mantém-se praticamente constante e igual a 0,96 antes e após a irradiação. Neste ultimo caso pode-se afirmar que a presença do DBS diminuiu a interação das cadeias ($S < 1$) e a irradiação não altera este resultado. Assim, a partir dos dados conclui-se que a formação de ligações entrecruzada entre cadeias de PPV adjacentes é pouco provável e a irradiação com raios gama, realmente, produz um efeito de degradação. Finalmente, a presença do DBS é importante para este resultado.

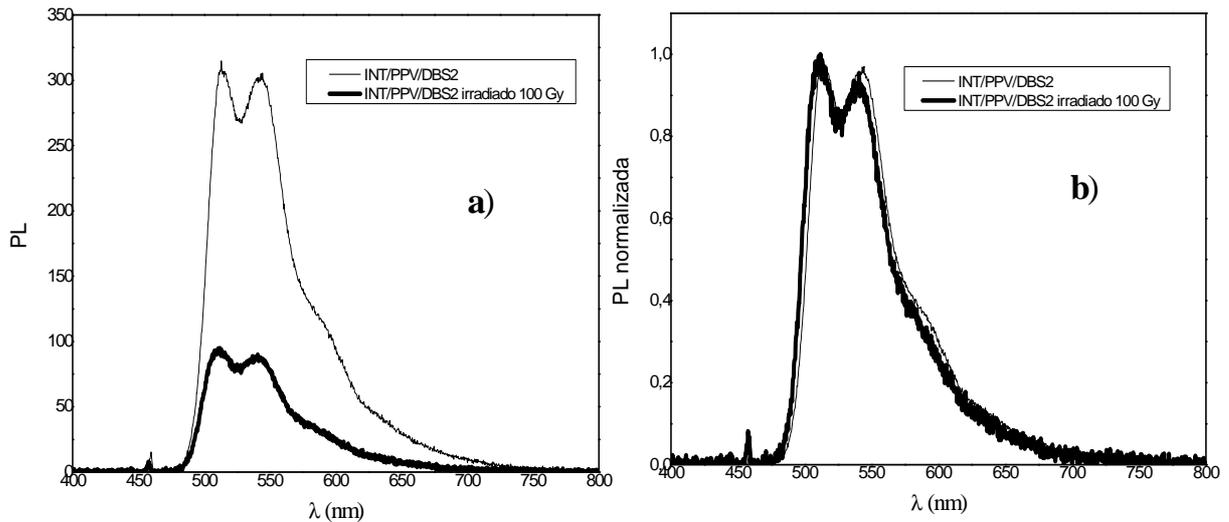


Figura 4.19. Espectros de PL das amostras de INT/PPV/DBS: a) irradiados com dose de 100 Gy e b) normalizados.

Na Figura 4.20 têm-se os espectros de fotoluminescência dos filmes de PPV depositados sobre substrato de quartzo pela técnica *casting*, convertidos a 200° C e, posteriormente, irradiados com alta dose. Observa-se a mesma forma de linha antes e após irradiação, Figura 4.20(b), com um decréscimo na intensidade de 37% após a irradiação (Figura 4.20(a)), um decréscimo no parâmetro η de 1,58 vezes e a alteração do parâmetro S de 1,27 para 1,13 para o filme não irradiado e irradiado, respectivamente. Dentre os sistemas estudados anteriormente, este é o que tem variação dos parâmetros similares ao do filme LbL de 20 camadas de PPV/DBS e convertidos a baixa temperatura. Tal como discutido neste ultimo caso, o efeito de degradação não é tão acentuado. Mas o que se pode concluir é que a interface com o substrato é importante, uma vez que para o caso aqui em discutido, a secção de choque para os raios Gama na interface deve diminuir para o Quartzo (sílica) quando comparado com o FTO. Portanto, pode-se afirmar que este o efeito de degradação do PPV é, principalmente, obtido no volume da amostra. Assim, concluímos que o PPV é degradado em todo seu volume e esta degradação é reduzida na interface devido à mudança de substrato.

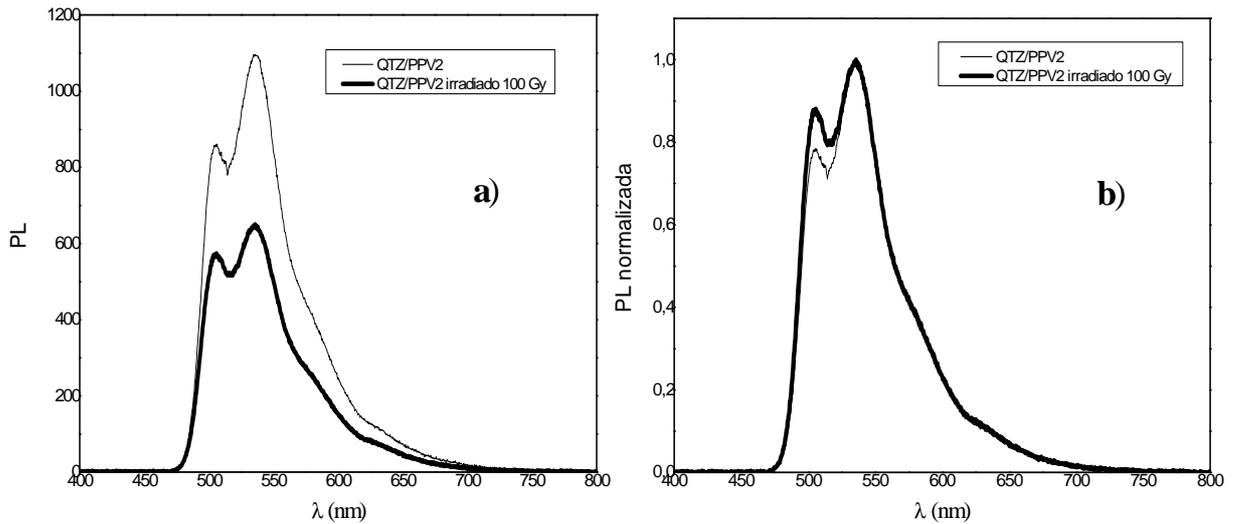


Figura 4.20. Espectros de PL dos filmes QTZ/PPV: a) irradiados com dose de 100 Gy e b) normalizados.

Com o objetivo de verificar se os átomos da interface podem realmente influenciar nas propriedades ópticas do PPV após a irradiação, a Figura 4.21 mostra os espectros de fotoluminescência dos filmes de PPV/ FLÚOR misturados em solução, depositados sobre substrato de quartzo pela técnica *casting* e convertidos a 200^o C. Novamente, a forma de linha se manteve inalterada após irradiação com alta dose (Figura 4.21(b)), houve uma diminuição da intensidade relativa de 42% mostrado na Figura 4.21(a) e o parâmetro S permaneceu constante igual a 1,26. A eficiência de emissão decresceu apenas 1,25 vezes. Tal como comentado acima, o aumento da secção de choque dos átomos presentes no material devem provocar maior absorção da radiação Gama e degradação do PPV. Assim, a presença do flúor aumentou a degradação no volume do filme de PPV. Deste resultado, conclui-se que a presença do flúor no FTO é importante e que efeitos de interface devem ser acentuados.

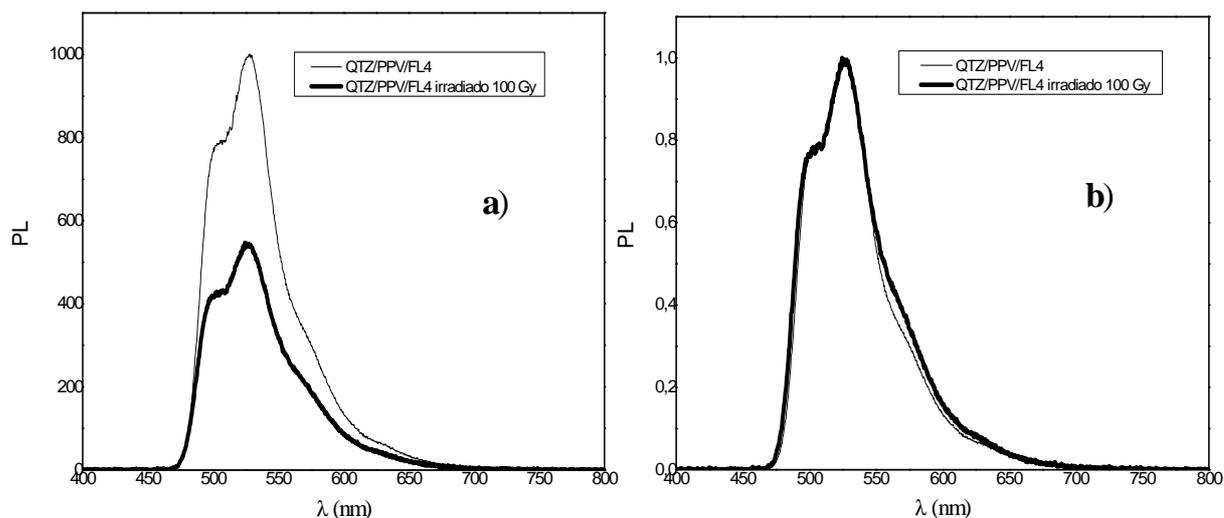


Figura 4.21. Espectros de absorção dos filmes QUARTZO/PPV/FLUOR: a) irradiados com dose de 100 Gy e b) normalizados.

Na mesma linha de investigação do aumento da secção de choque por átomos pesados, na Figura 4.22 têm-se os espectros dos filmes de PPV/DBS depositados sobre substratos interdigitados pela técnica LbL com 20 camadas, convertidos a 200° C e irradiados, posteriormente, com alta dose. Neste caso espera-se, como todos os filmes convertidos a mais alta temperatura, que haja uma concentração maior de átomos de oxigênio no material devido a termo oxidação e criação, por exemplo, de grupos carbonila. Neste caso, comparando com o mesmo filme convertido a 110°C, Figura 4.15, a foi mantida a forma de linha após irradiação (Figura 4.22(b)) com uma diminuição efetiva da intensidade de 74% (Figura 4.22(a)), a eficiência de emissão decai 3,74 vezes, estes dados são da ordem de três vezes maior que o mesmo filme tratado a 110°C. O parâmetro S permanece diminuí para valores aproximadamente de 0,87, ou seja, com baixo valor de acoplamento elétron-fônon. Deste modo, a presença de defeitos estruturais via termo-oxidação (C=O), substrato de FTO e DBS apresentam resultados significantes na degradação do PPV, o que pode ser considerado muito bom para uma possível correlação com a dose de irradiação Gama.

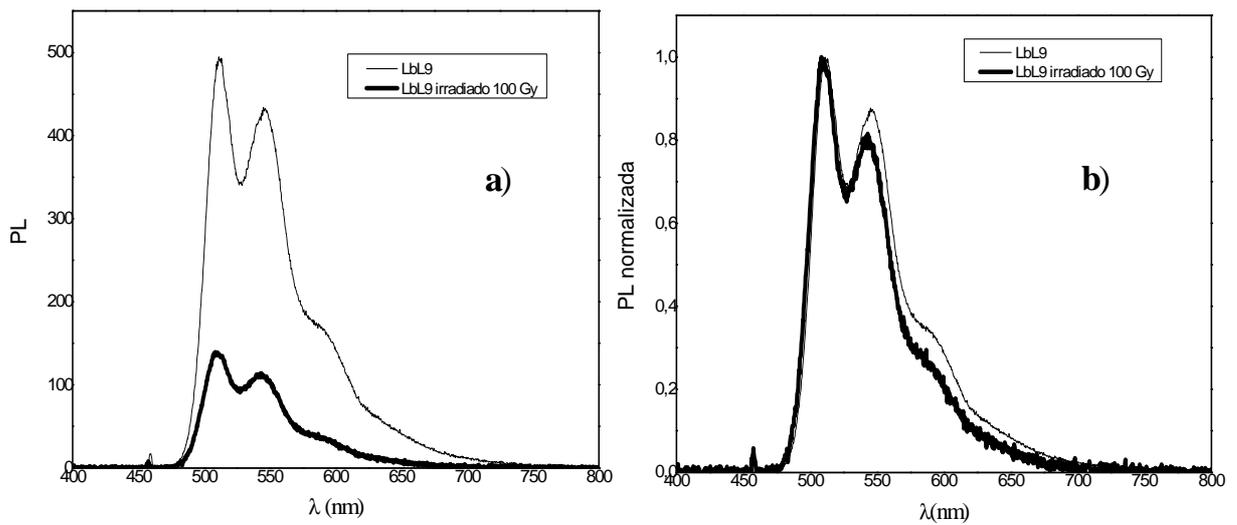


Figura 4.22. Espectros de PL dos filmes de INT/PPV 20 camadas: a) irradiados com dose de 100 Gy e b) normalizados.

Finalmente, o efeito de volume é apresentado na Figura 4.23 que mostra os espectros de fotoluminescência dos filmes de PPV depositados sobre substratos interdigitados com 100 camadas pela técnica LbL, convertidos a 200° C e irradiados, posteriormente, com alta dose. Não houve deslocamento significativo do espectro de PL após irradiação, a intensidade relativa diminuiu de 44,1 % (Figura 4.23(a)), a eficiência de emissão aumenta apenas 1,5 vezes e o parâmetro S é de 0,97. Comparando com o resultado anterior, reafirmamos que os efeitos interface com a presença do FTO são significativos para o sistema estudado. Uma vez que os parâmetros aqui encontrados são menores que os de filmes finos.

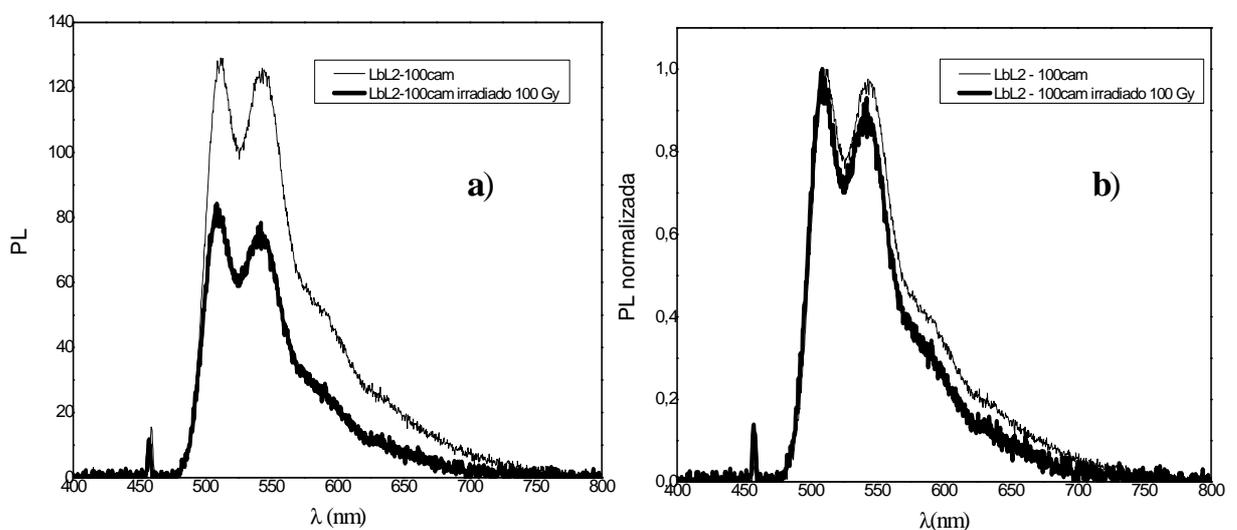


Figura 4.23. Espectros de PL dos filmes de INT/PPV 100 camadas: a) irradiados com dose de 100 Gy e b) normalizados.

Tabela 6. Valores de eficiência quântica, Huang-Rhys e intensidade de PL para os filmes de PPV irradiados com dose de 100 Gy.

Amostra	η	S	PL (Integrada)
LbL9 (20cam-200° C)	55614,13	0,87	38702,51
LbL9 (20cam-200° C) irradiado	16292,56	0,81	9731,27
LbL2(100cam-200° C)	15133,17	0,97	11760,84
LbL2(100cam-200° C) irradiado	9492,0	0,92	6578,89
FTO/PPV2 (200° C)/Cast.	215058,15	1,48	179367,38
FTO/PPV2 (200° C)/Cast. irradiado	60097,18	1,05	50123,52
INT/PPV2 (200° C)/Cast.	22795,76	1,17	20745,28
INT/PPV2 (200° C)/Cast. irradiado	11196,10	1,16	10292,38
INT/PPV/DBS2 (200° C)/Cast.	27376,0	0,97	26386,6
INT/PPV/DBS2 (200° C)/Cast. irradiado	7856,34	0,95	7682,48
QTZ/PPV2 (200° C)/Cast.	87154,95	1,27	85770,45
QTZ/PPV2 (200° C)/Cast. irradiado	55031,25	1,13	53299,0
QTZ/PPV/FLUOR4 (200° C)/Cast.	111874,69	1,26	70404,9
QTZ/PPV/FLUOR4 (200° C)/Cast. irradiado	89454,76	1,27	40970,2

4.3 MEDIDAS ELÉTRICAS (DC)

Uma vez que foi encontrada que o maior efeito da radiação ionizante Gama é encontrado para filmes ultrafinos de PPV/DBS com 20 camadas processados sobre FTO/Interdigitado. Considerando que medidas elétricas no volume do PPV são de difícil obtenção devido à alta impedância do PPV intrínseco. Considerando ainda que os filmes processados pela técnica LbL são mais homogêneos que os filmes *casting*. A seguir é apresentado um estudo de condutividade DC dos filmes LBL de PPV/DBS com 20 camadas tratados a 110°C.

Através das curvas de corrente (I) *versus* tensão (V) para o dispositivo foi possível obter as resistências equivalentes com boa aproximação ôhmica. Isto é verificado na

dependência aproximadamente linear da corrente com a ddp aplicada. Assim, os contatos FTO/PPV/FTO são considerados ôhmicos para baixos valores de tensão, ou seja, na faixa de linearidade da camada polimérica ($E < 10^8 \text{ V/m}$). Esta característica ôhmica era teoricamente esperada devido à barreira entre o mecanismo injetor de buracos (FTO) e o HOMO do PPV ser da ordem de apenas 0,4eV. (Figura 2.24)

Lembrando que o dispositivo possui 24 interdigitados ligados em paralelo e iguais (Figura 3.8), dividiremos o valor da resistência equivalente por 24 para encontrar o valor da resistência em cada canal. Lembrando ainda que na aproximação ôhmica a resistividade seja dada por:

$$\rho = \frac{A}{d} \times R \quad (4.3)$$

onde ρ é a resistividade, A é a área da secção reta do canal e d é largura do canal e considerando o número de pares w , a equação 4.2 pode ser reescrita como:

$$\rho = \frac{A}{d} \times \frac{R}{w} \quad (4.4)$$

A partir do layout dado anteriormente na Figura 3.6, $A = L \times e = 4,5 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ e $d = 3,0 \times 10^{-4} \text{ m}$ e sabendo que a condutividade é o inverso da resistividade, os valores de σ das medidas antes e após irradiação com radiação gama são listados nas Tabela 7.

Na Figura 4.24 temos as curvas de tensão em função da corrente para os filmes *LbL* de PPV/DBS com 20 camadas depositados sobre interdigitados, em amostras não irradiadas, irradiadas com dose de 0,02 Gy e dose de 100 Gy. O gráfico de PPV irradiado com alta dose apresenta um aumento na condutividade de cerca de quatro ordens de grandeza (Tabela 9) em relação ao PPV não irradiado.

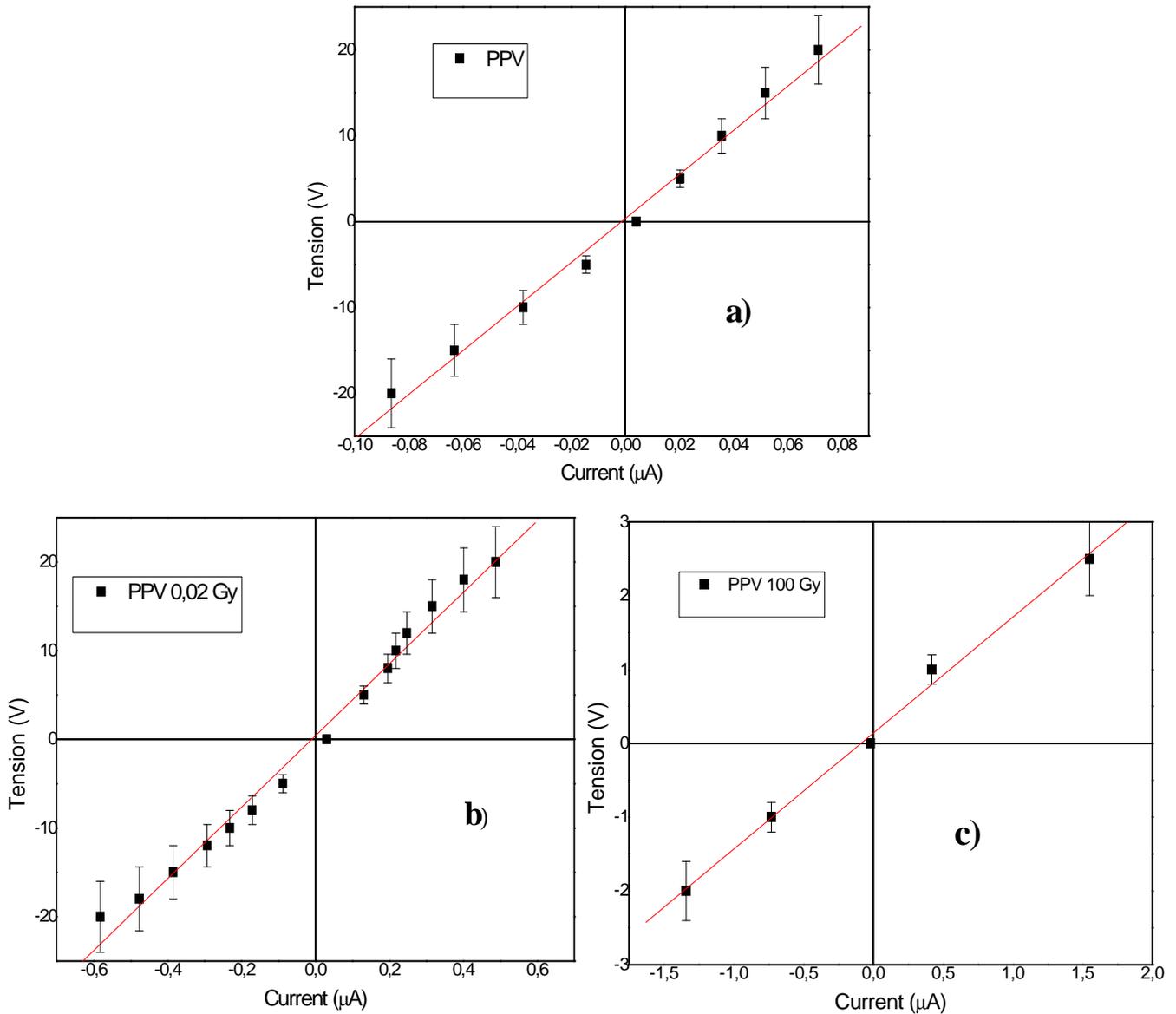


Figura 4.24. Gráficos de V vs I a) PPV não irradiado b), irradiado com 0,02 Gy c) PPV irradiado com 100 Gy.

Utilizando a equação (4.4), foi calculada a condutividade do PPV/DBS e apresentada na tabela abaixo. Significativamente, este parâmetro teve aumento com a dose de radiação, sendo mais efetivo na alta dose com o aumento de 4 ordens de grandeza. Neste caso, a condutividade apresenta-se como parâmetro interessante para estudos futuros como possível grandeza dosimétrica, uma vez que estas medidas, além de não apresentarem dificuldades técnicas, são menos onerosas do que, por exemplo, processos termoluminescentes. Não há ainda publicado ou patenteado, pelo menos pelo levantamento este autor, nenhum dosímetro semiconductor orgânico utilizando a condutividade como grandeza dosimétrica.

Tabela 7. Valores de condutividade para os filmes de PPV irradiados com 0,02 Gy e dose de 100 Gy.

Dispositivo	σ (S/m)
PPV	$6,4 \cdot 10^{-3}$
PPV(0,02 Gy)	$3,7 \cdot 10^{-2}$
PPV(100 Gy)	$1,54 \cdot 10^1$

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho apresentou-se um estudo e propriedades ópticas de filmes de PPV sob influencia da radiação Gama nas doses de 2 Gy e 100 Gy em função dos seguintes parâmetros: processo de conversão do PPV, espessura dos filmes, modo de preparação pelas técnicas *casting* e LbL, interface com substrato de Quartzo e FTO, influencia do íon de Fluor e do contra-íon DBS do polímero precursor do PPV e caracterização elétrica DC, medida de condutividade, de filmes finos de LbL de PPV/DBS depositados sobre substratos transparentes de FTO na geometria *Fingers* (interdigitados). O objetivo deste estudo foi de verificar mudanças nestas propriedades físicas do material com certas doses de radiação ionizante. Uma possível aplicação como camada ativa em um dispositivo eletro-óptico para detector ou mesmo mensurar a radiação Gama necessitará vários estudos futuros, mas os resultados aqui se mostraram promissores.

Baseados no modelo físico da distribuição de segmentos conjugados de PPV e dos processos de relaxação eletrônica após a excitação do material foi explicar o efeito da radiação sobre a estrutura eletrônica do polímero. Em todos os sistemas estudados nas faixas de doses estudadas, há degradação do polímero. Além disso, observou-se que o polímero precursor do PPV, o PTHHT, apesar de apresentar alterações interessantes depois de irradiado, devido a sua conversão espontânea à temperatura ambiente, ou seja, instabilidade térmica, não teve continuidade neste estudo.

Em relação à utilização de polímeros conjugados como sensor de raios Gama, poucos trabalhos são relatados na literatura, principalmente, na forma de filmes. Relato utilizando o derivado do PPV, o MEH-PPV, em solução [76], mostra que o efeito da radiação ionizante é o de degradação ou, em outras palavras, a quebra de conjugação do polímero. Este resultado foi obtido apenas analisando os espectros de Absorção Óptica para doses da ordem de 10 Gy. Deste modo, se os efeitos forem pequenos a baixas doses de irradiação (<1 Gy) não são perceptíveis por esta técnica. Entretanto, nesta dissertação foi introduzida uma nova metodologia de análise baseada nos parâmetros físicos da emissão do PPV, que podem ser aplicadas a outros polímeros emissores de luz. Os espectros de PL apresentam mais informações devido a sua seletividade. Esta seletividade se deve ao fato de que a emissão ocorre preferencialmente nos segmentos de PPV de grande grau de conjugação após

processos de relaxação de energia do material excitado; isto é válido para todos os polímeros conjugados, em geral. Como só um tamanho de segmento participa da emissão os espectros são mais definidos devido à menor dispersão de energia de *gap*. Parâmetros como o de acoplamento elétron-fônon que estão relacionados à interação entre - cadeias e o tamanho do segmento conjugado, intensidade da PL que se relaciona a probabilidade de emissão (ou aos canais radiativos) e eficiência quântica de emissão que mede a eficiência na conversão de portadores excitados em luz, puderam ser obtidos e analisados do ponto de vista a fornecer indícios das mudanças estruturais do material. Aparentemente, esses indícios, não são observados em vários sistemas através do experimento de AO. Os resultados deste trabalho mostram que, por exemplo, a intensidade da PL pode ser relacionada com a dose de radiação Gama.

Em relação à camada ativa estudada, o PPV, observou-se que, mesmo a baixas doses de radiação Gama, há degradação do polímero do tipo oxidativo. Neste caso em particular tem-se um aumento da concentração de defeitos estruturais ao longo das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, um aumento acentuado dos canais não radiativos, ou armadilhas (*traps*). A conseqüência disso é que a intensidade da PL diminui bruscamente em alguns casos, cerca de 70%. Após a irradiação, verificou-se que a interface com o substrato é fundamental desde que haja a presença de átomos pesados com secção de choque para os raios Gama alta dose. Assim, os substratos de FTO com a presença do flúor se mostraram convenientes para este efeito quando comparados ao Quartzo. Ao final do estudo, verificou-se que o sistema que melhor apresenta variações nos espectros de absorção é o LbL de 20 camadas de PPV/DBS convertidos a 110°C sobre FTO e na caracterização da emissão, o filme LbL de 20 camadas de PPV/DBS convertidos a 200°C sobre FTO. Neste último caso a termo oxidação do PPV com aumento da concentração de oxigênio (C=O) é a provável causa da diminuição da intensidade da PL de ~74% e diminuição da eficiência de emissão de 4,16 vezes. Esta hipótese ainda será confirmada com medidas estruturais do sistema via espectroscopia Raman. Finalmente, através do estudo apresentado é claro que a junção dos seguintes fatores: filmes-finos e homogêneos, substrato adequado e a presença de íons na matriz são necessárias para observar uma maior interação da radiação ionizante com o polímero. No presente trabalho estes fatores foram obtidos utilizando a técnica LbL, o substrato FTO e o contraíon DBS, respectivamente.

As medidas DC mostraram uma grande variação da condutividade do material na forma de filmes ultrafinos. Contrariando o previsto, a degradação do PPV causa um aumento da condutividade de 4 ordens de grandeza. A geometria aqui empregada na forma do layout

de eletrodos interdigitados sobre substratos de FTO deve ser também destacada. Este layout permitiu a análise do PPV intrínseco com uma melhora considerável da relação sinal/ruído devido ao fator multiplicativo dos pares de eletrodos dispostos em uma configuração de circuito equivalente paralelo. A miniaturização deste sistema pode fornecer resultados ainda melhores aumentando o sinal de corrente, o que deve facilitar sua detecção. Mostrando-se, assim, um sistema bastante promissor no desenvolvimento do sensor de radiação ionizante.

6 REFERÊNCIAS

- [1] FERRARINE, FRANCISCO O.C., Polímeros condutores. Grupo de química geral. Disponível em: <www.inorgan221.iq.unesp.br/quimgeral/respostas/polim_cond.htm>. Acesso em 30 maio 2006.
- [2] FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P.S. de; KOSIMA, O.K.; RUGGERI, G. e DE PAOLI, M.-A. **Polímeros condutores**. *Química Nova na Escola*, n. 11, p. 13-18, 2000.
- [3] Burroughes J.H. *et al.* **Light-Emitting-Diodes Based On Conjugated Polymers**, *Nature* **347**, 539 (1990).
- [4] Akcelrud, L., **Eletroluminescent Polymers**, *Progress Polymer Science*, 28, p.875-962, 2003.
- [5] CASSEMIRO S.M., **Síntese e caracterização de copolímeros em bloco com segmentos conjugados não conjugados contendo unidades fenileno-vinileno**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, 112p. (2008).
- [6] HEEGER, A.J., MOSES, D. **Photoconductivity in semiconducting polymers. Conjugated oligomers, polymers, and dendrimers: from polyacetylene to DNA**. Proceedings of fourth Francqui colloquium. Ed. Jean-luc Brédas, DeBoeck Université, Brussels, 1 (1998).
- [7] COSSIELLO R. DI F., **Fotofísica de Polímeros Emissores de Luz: MEH-PPV**. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 112 p.(2003).
- [8] GREENHAM, N.C.; FRIEND R.H. **Semiconductor devices physics of conjugated polymer**. *Sol. State Phys.* v. 49, n. 1 (1995).
- [9] MARLETTA, A., **Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz**, Tese de Doutorado, IFSC, 182 p. (2001).
- [10] CAMPOS, K. R. de, **Caracterização óptica e estrutural de filmes automontados de poma/ppv**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, 121p.(2008).

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

[12] FERNANDES, M.R., **Síntese e caracterização espectroscópica de materiais orgânicos para eletrônica molecular**, Tese de Doutorado, USP - São Carlos, 136 p. (2002).

[13] D. D. C. Bradley, **J. Phys. D: Appl.Phys.** **20**, 1389 (1987).

[14] RIBEIRO, RODRIGO P.; **Efeito da radiação gama no comportamento in vitro de um copolímero bioabsorvível**, Dissertação de mestrado, Instituto Militar de Engenharia, 116p. (2006).

[15] MONTES, PAULO J.R.; **Produção de Filmes finos e Cerâmicas de Y2O3 e Y2O3:Nd3+ para aplicação em Cintiladores ou Dosímetros de Radiação**, Dissertação de mestrado, IFS, 103p.(2004).

[16] PRORAD. **Dosimetria Pessoal**. Disponível em < <http://www.prorad.com.br/DOSIMETRIA.htm>>. Acesso em janeiro 2009.

[17] SANTOS H.A., **Preparação por inkjet e caracterização de dosímetros poliméricos para radiação UV-Azul**. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, 96p. (2008).

[18] BIANCHI, RODRIGO.,**Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos**.Universidade de São Paulo.2002 141p.Tese de doutorado.

[19] CASTRO, F.A. de., **Aplicações de semicondutores orgânicos: de células solares nanoestruturadas a dosímetros de radiação ionizante**, Tese de Doutorado, USP-Ribeirão Preto,136 p.(2007).

[20] MANO, ELOÍSA B., **Introdução a polímeros, cap.1, Editora Edgard Blucher, SãoPaulo , Brasil (1994)**.

[21] FAVARIM, H.R., **Estudo dos processos fotofísicos em heteroestruturas orgânicas que utilizam chaveamento de luz por fotoalinhamento molecular**, Dissertação de mestrado, IFSC, 127 p.(2006).

[22] Historia dos plásticos translúcidos. Disponível em: <<http://www.usp.br/fau/deptecnologia/docs/bancovidros/histplast.htm>>. Acesso em janeiro 2008.

[23] INZELT, G., M. PIRENI, J.W. SCHULTZE AND M.A. VOROTYNSTEV, "**Electron and proton conducting polymers: recent development and prospects**", *Electrochim. Acta*, 45, 2403- 2421(2000).

[24] **H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang and A.J. Heeger**, *J Chem Soc Chem Comm* (1977) 579.

[25] Página da Fundação Nobel disponível em <http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/>. Acesso em janeiro 2009.

[26] Pakbaz, K. et al. *Nature of the primary photoexcitations in poly(arylenevinylenes)*, **Synth. Metals** 64, 295 (1994).

[27] PEIERLS R.E., *Quantum theory of solids*, Clar. Press, Oxford (1995).

[28] CAREY, F.A. **Organic Chemistry**. 4^o ed. 2001: McGraw-Hill.

[29] GROVA, I.R., **Síntese e caracterização Estrutural e eletro-óptica do poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodivínileno-alt-2,5-tiofeno)**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, 85p.(2007).

[30] POSSAGNO, R., **Transistores de efeito de campo e dispositivos de memória baseados em polímeros e compósitos de polímeros e nanotubos de carbono**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, 77p.(2005).

[31] CANESTRARO, C.D.; **Electrical and optical properties of thin film SnO₂:F-Transparent electrodes in organic photovoltaics**, Royal Institute of Technology, Sweden.2008, 86p. Licenciante Thesis in Materials Science.

[32] BORGES, CELIO A.M.; **Efeitos de interface sobre as propriedades ópticas de polímeros conjugados** .USP/São Carlos.2005 166p.Tese de doutorado.

[33] KIESS, H.G. (1992). **Conjugated conducting polymers**. Berlin, Springer-Verlag.

[34] FRIEND, R.H. (1984). **Electronic properties of conjugated polymers**. In: Physics and chemistry of electrons and ions in condensed matter. D. Reidel Publishing Company.

[35] Gazeta de Física. **O que é e para que serve a teoria do funcional da densidade**. Disponível em < http://nautilus.fis.uc.pt/gazeta/revistas/29_4/vol29_4_Art02.pdf> Acesso em dezembro de 2008.

[36] LEVINE, I.N., **Physical Chemistry**, 4th Ed., NY, Mcgraw-Hill, cap. 10, 1995.

[37] BRÉDAS, J.L., SILBEY, R., BOUDREAUX, D.S.E., CHANCE, R.R., Chain-Length Dependence of Electronic and Electrochemical Properties of Conjugated Systems, **Journal of Americal Chemical Society**, 105, p.6555-6559, 1983.

[38] V. Fock, Z. Physik. 61 (1930) 126.

[39] D. R. Hartree, Proc. Cam. Phil. Soc. 24 (1928) 89.

[40] D. R. Hartree, Proc. Cam. Phil. Soc. 24 (1928) 111.

[41] D. R. Hartree, Proc. Cam. Phil. Soc. 24 (1928) 426.

[42] Bredas J. L.; Street G.B., **Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers**. *Acc. Chem. Res.*, 1985, 18 (10), pp 309–315.

[43] SU, W.P.; SCHEIFER, J.R.; HEEGER, A.J., **Solitons in polyacetylene**. *Phys. Rev. Lett.* 42, 1698 (1979).

[44] TAGER, A., **Physical Chemistry of polymers**. Trad. De D. Sobolev, Rússia, Mr. Publishers Moscovi, 18-19, 1968.

[45] BERTON, ALESSANDRA N.B., **Eletropolimerização do 0-aminofenol e caracterização de filmes formados**, Universidade Federal do Paraná. 2005 167p. Tese de doutorado.

[46] DEICHMANN, VITOR A.F.; **Comportamento de íons Eu(III) ligados a poli(Bipiridil-alt-1,4-Dihexiloxi-benzeno)DIIL, e em misturas com o poli (Vinilcarbazol)**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná,, 123p. (2005).

- [47] R.G. PARR, **Quantum Theory of Molecular Electronic Structure**, Benjamin, (1963).
- [48] MARLETTA, A. et al. **Controlling the absorption and emission properties of poly(paraphenylenevinylene) films**. Journal of non-Crystalline Solids/ELSEVIER, v.354, p.4856, 14 september 2008.
- [49] VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications. 2002**: Wiley-VCH Verlag GmbH.
- [50] ANDRADE, M. L.,) **Estudo fotofísico em blendas parcialmente miscíveis de Poli(metacrilato de alquila-co-estireno Poliestireno**, Tese de doutorado. Unicamp. 128p. (2003).
- [51] FOSTER, T., 10th Spiers Memorial Lecture. **Transfer mechanisms of electronic excitation**. Discussions of the Faraday Society, v. 27, p.7, abr.1959.
- [52] LAKOWICZ, J.R., **Principles of fluorescence spectroscopy**.2nd ed, 1999: Kluwer academy/Plenum Publishers, New York.
- [53] LEVINE, Ira N. **Molecular Spectroscopy**. New York: John Wiley & Sons, 1975.
- [54] GLOGAUER, A., **Síntese e caracterização fotofísica de dois copolímeros eletroluminescentes: um completamente conjugado e outro multibloco tendo como unidade cromofórica o fluoreno-vinileno-fenileno**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná,105p.(2004).
- [55] **A. Beer, Ann. Physik (Poggendorf) 86 (1952) 78.**
- [56] ROTHMAN L.D.; CROUCH S.R.; INGLE J.D., **Theoretical and experimental investigation of factors affecting precision in molecular absorption spectrophotometry**. Analytical Chemistry, Washington, v. 47, n. 8, p.1226-1233, jul. 1975.
- [57] Wolf, H. C. **Electronic Excitation and Interaction Processes**. Organic Molecular Aggregates, Ed. P. Reineker, H. Haken and H.C. Wolf, Spring Series in Solid-State Sciences 49, 2, Spring-Verlag Berlin Heidelberg, Munich, Germany (1983).
- [58] ATKINS, P; DE PAULA, J. **Físico-Química, 2002, 7ª Ed, v 2, Oxford University Press. 2004; Tradução Clemente da Silva et al, LTC.**

[59] SOUZA, N., FARAG, A. N., **Dosimetric studies based on radiation induced of sudan blue dyes in organic solutions**, Int. J. Appl. Radat. Isotopes **41** (8), 739(1990).

[60] UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. **Introdução à física da radioterapia**. Disponível em: <<http://www.fsc.ufsc.br/~canzian/intrort/dosimetria.html>>. Acesso em: set. 2008.

[61] H.E. Johns; J.R. Canninghan (1983), **“The Physics of Radiology”**, Ed. Charles C. Thomas, 4ª Ed., Springfield.

[62] BIGGIN, H.C. **An Introduction to radiation Units and Measurement. In: Irradiation Effects on Polymers**, Clegg, D.: Collyer, A. A. Eds New York: Elsevier Science Publisher, 1991. Cap. 1. P. 2-39.

[63] SCHRODER, DIETER K., **Semiconductor material and device characterization**, John Wiley & Sons, Inc / distribuído por Ômega- distribuidora de livros científicos.

[64] MACEDO, A.G.; **Dispositivos emissores de luz com base em silício poroso tendo como eletrodo transparente o óxido de estanho dopado com flúor**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná,, 123p. (2006).

[65] CHIACCHIO R.S.; **Montagem e caracterização de um dispositivo eletrônico usando polímero condutor**, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 102p. (2004).

[66] COELHO, I.J.S.; **Injeção e transporte de portadores em dispositivos optoeletrônicos orgânicos e inorgânicos**, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 154 p. (2005).

[67] BENEDETTI, J.E.; **Desenvolvimento de compósitos poliméricos visando aplicação em supercondutores**, Dissertação de mestrado, Universidade São Francisco, 87p. (2006).

[68] R. H. FRIEND, R. W. GYMER, A. B. HOLMES, J. H. BURROUGHES, R. N. MARKS, C. TALIANI, D. D. C. BRADLEY, D. A. DOS SANTOS, J. L. BREÃO DAS, M. LOÈ GDLUND & W. R. SALANECK., **Electroluminescence in conjugated polymers**, Nature, vol 397, 14 january 1999.

[69] Lâminas de vidro recobertas com filme condutor transparente. Disponível em: <www.Flexitec.com.br/produtos.php>. Acesso em 24 agosto 2006.

[70] PATERNO, L. G. *Quím. Nova* vol.24 no.2 São Paulo Mar./Apr. 2001.

[71] DECHER, G., **Fuzzy nanoassembles: Toward layered polymeric multicomposites science.** 277(5330): p. 1232-1237, 1997.

[72] Chang, R. et al. **Experimental and theoretical investigations of absorption and emission spectra of the light-emitting polymer MEH-PPV in solution,** *Chem. Phys. Lett.* 317, 142 (2000).

[73] ERICK PIOVESAN ET AL. **Quimica Nova,** Vol. 29, No. 5, 916-921, 2006.

[74] MULAZZI, E. et al. **Theoretical and experimental investigation of absorption and Raman spectra of poly(paraphenylene vinylene).** *Phys.Rev.B.* v.60, n.24. p.16.519-16.525. 1999.

[75] Rakovic, D. et al. **Theoretical study of the vibrational spectra in poly(p-phenylene vinylene),** *Phys. Rew. B* 41, 10744 (1990-II).

[76] **E. A. B. Silva e colaboradores** *Appl. Phys. Lett.* 86, 131902 (2005).

7 APÊNDICES

APÊNDICE A. Espectros de PL das amostras irradiadas com dose 2 Gy de radiação Gama.

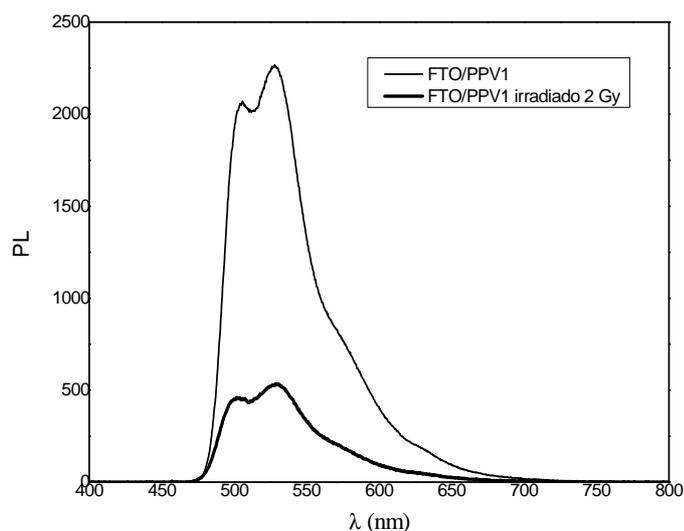


Figura 7.1. Espectro de PL do filme de FTO/PPV antes e após irradiação com dose de 2 Gy.

$$\frac{PL_{NI} - PL_{IR}}{PL_{NI}} \times 100 = 75\% \quad \text{e} \quad \frac{\eta_{NI}}{\eta_{IR}} = 4,1$$

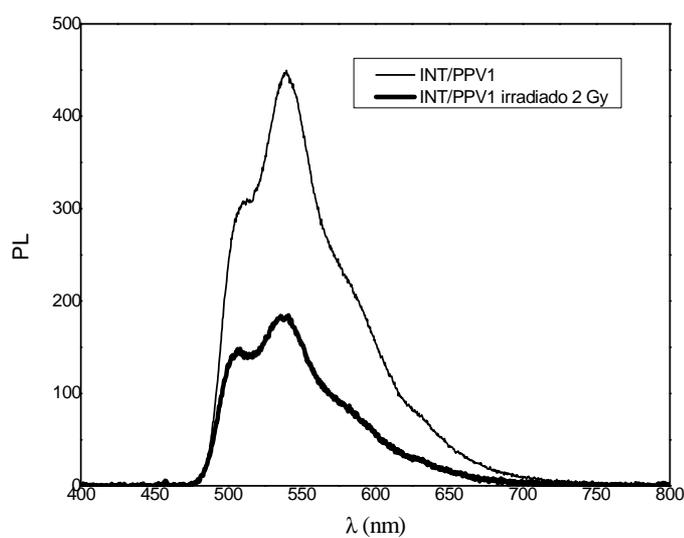


Figura 7.2. . Espectro de PL do filme de Interdigitado/PPV antes e após irradiação com dose de 2 Gy.

$$\frac{PL_{NI} - PL_{IR}}{PL_{NI}} \times 100 = 58\%$$

e

$$\frac{\eta_{NI}}{\eta_{IR}} = 2,42$$

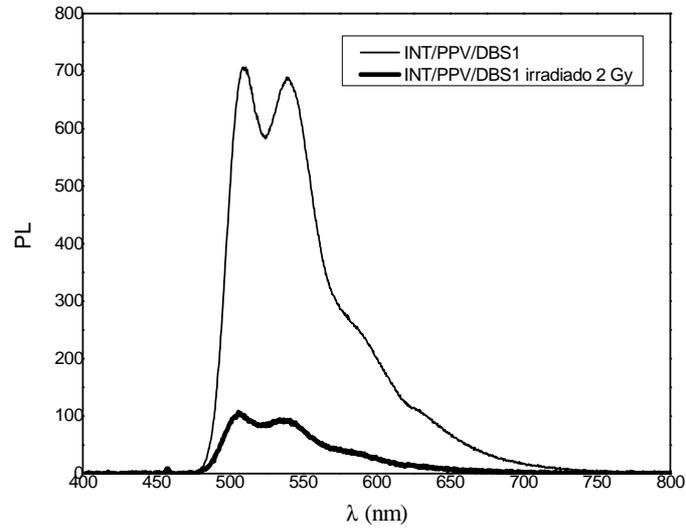


Figura 7.3. . Espectro de PL do filme de interdigitado/PPV/DBS antes e após irradiação com dose de 2 Gy.

$$\frac{PL_{NI} - PL_{IR}}{PL_{NI}} \times 100 = 85\%$$

e

$$\frac{\eta_{NI}}{\eta_{IR}} = 6,3$$

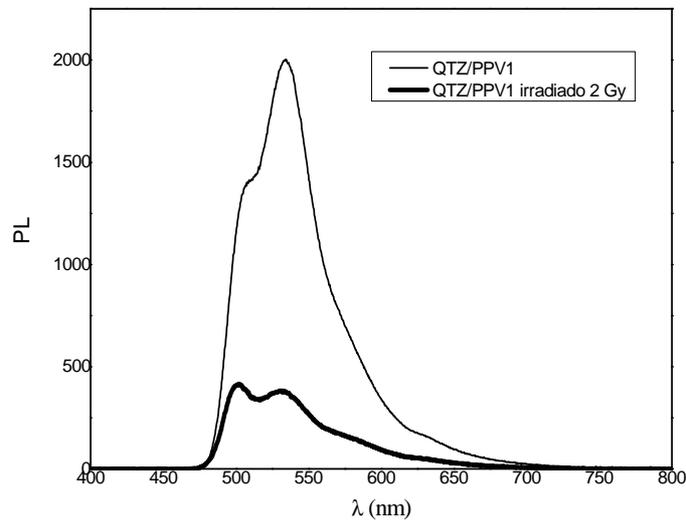


Figura 7.4. . Espectro de PL do filme de QUARTZO/PPV antes e após irradiação com dose de 2 Gy.

$$\frac{PL_{NI} - PL_{IR}}{PL_{NI}} \times 100 = 76\% \quad \text{e} \quad \frac{\eta_{NI}}{\eta_{IR}} = 4,1$$

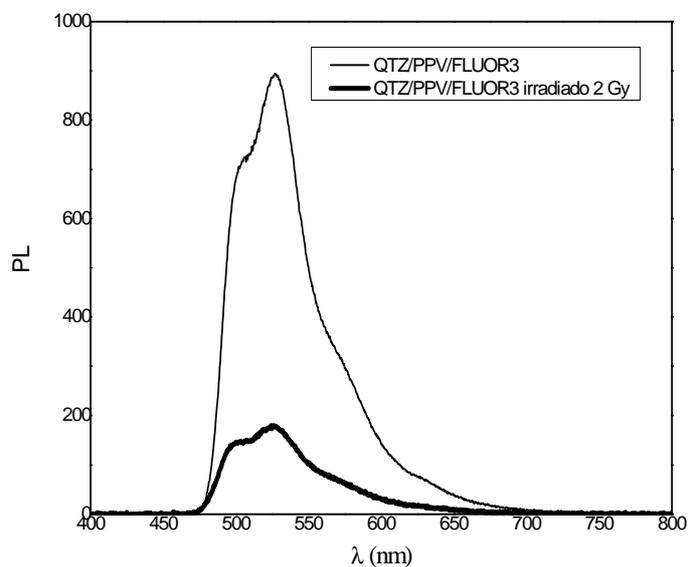


Figura 7.5. . Espectro de PL do filme de QUARTZO/PPV/FLUÓR antes e após irradiação com dose de 2 Gy.

$$\frac{PL_{NI} - PL_{IR}}{PL_{NI}} \times 100 = 78\% \quad \text{e} \quad \frac{\eta_{NI}}{\eta_{IR}} = 3,79$$

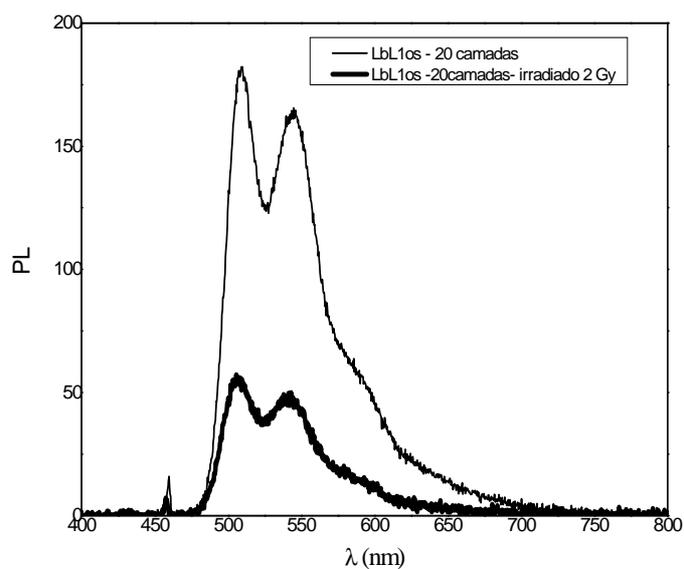


Figura 7.6. Espectro de PL do filme *LbL* de PPV 20 camadas antes e após irradiação com dose de 2 Gy.

$$\frac{PLI_{NI} - PLI_{IR}}{PLI_{NI}} \times 100 = 71\% \quad \text{e} \quad \frac{\eta_{NI}}{\eta_{IR}} = 2,87$$

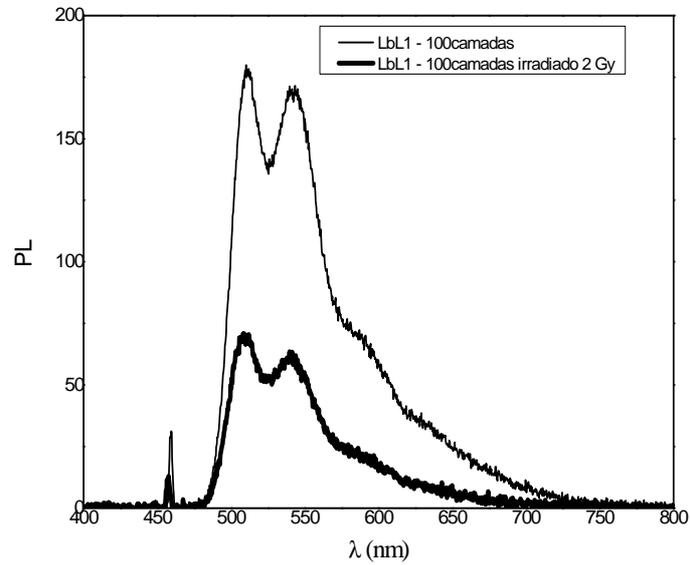


Figura 7.7. Espectro de PL do filme *LbL* de PPV 100 camadas antes e após irradiação com dose de 2 Gy.

$$\frac{PLI_{NI} - PLI_{IR}}{PLI_{NI}} \times 100 = 65\% \quad \text{e} \quad \frac{\eta_{NI}}{\eta_{IR}} = 2,49$$

ONDE,

PLI=Fotoluminescência integrada.

NI= Não irradiada.

IR= Irradiada.

Tabela 8. Valores de eficiência quântica, Huang-Rhys e intensidade de PL para os filmes de PPV irradiados com dose de 2 Gy.

Amostra	η	S	PL (Integrada)
LbL1os (20cam-200° C)	30510,43	0,91	14424,42
LbL1os (20cam-200° C) irradiado	10644,23	0,84	4156,18
LbL1(100cam-200° C)	19837,86	0,95	15852,25
LbL1(100cam-200° C) irradiado	7975,38	0,89	5572,4
FTO/PPV1 (200° C)/Cast.	198264,13	1,10	170387,25
FTO/PPV1 (200° C)/Cast. irradiado	48251,09	1,17	41772,1
INT/PPV1(200° C)/Cast.	39330,37	1,45	38295,88
INT/PPV1(200° C)/Cast. irradiado	16251,91	1,45	15949,29
INT/PPV/DBS1(200° C)/Cast.	71764,11	0,9	60391,99
INT/PPV/DBS1(200° C)/Cast. irradiado	11430,23	0,8	8525,84
QTZ/PPV1(200° C)/Cast.	145661,26	1,42	142467,19
QTZ/PPV1(200° C)/Cast. irradiado	35648,89	0,93	34223,13
QTZ/PPV/FLUOR3 (200° C)/Cast.	153039,73	1,25	65177,1
QTZ/PPV/FLUOR3 (200° C)/Cast. irradiado	40360,1	1,24	13878,0

8 ANEXOS

A. Dedução da Lei de Beer-Lambert

A derivação da lei de Beer-Lambert em uma escala molecular é mais interessante que a derivação clássica (indicando que a fração da luz absorvida é proporcional ao número de moléculas absorventes) [49]. Cada molécula tem associada uma área de captura do fóton, chamada de seção transversal de absorção molecular σ , que depende do comprimento de onda. Considere uma camada fina de largura $d\ell$, contendo dN moléculas. Seja S a área de seção transversal do feixe incidente, logo o volume compreendido por esta área S e uma espessura $d\ell$ é $S d\ell$, se esta solução tiver uma concentração c , então o número de moles compreendido neste volume é $c S d\ell$, e o número dN de moléculas será dado por:

$$dN = N_a c S d\ell \quad (\text{A.1})$$

,onde N_a é o número de Avogadro.

A seção transversal de absorção total é a soma de todas as seções transversais moleculares, isto é, σdN . A probabilidade do fóton a ser capturado é então $\sigma dN/S$ que é simplesmente igual a fração da luz absorvida ($-dI/I$) por esta camada fina:

$$-\frac{dI}{I} = \frac{\sigma dN}{S} \quad (\text{A.2})$$

Substituindo (A.1) em (A.2) obtém-se:

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_{\ell} \frac{\sigma N_a c S d\ell}{S} \quad (\text{A.3})$$

resolvendo a integração acima obtém-se:

$$\ln\left(\frac{I}{I_o}\right) = N_a \sigma c \ell \quad (\text{A.4})$$

ou ainda:

$$\log\left(\frac{I}{I_o}\right) = \frac{1}{2,303} N_a \sigma c \ell \quad (\text{A.5})$$

onde ℓ é a largura da solução. Esta equação é formalmente idêntica à equação (2.4) com

$$\varepsilon = \frac{N_a \sigma}{2,303} \quad (\text{A.6})$$

O uso prático da lei de Beer-Lambert merece atenção. Em geral, a amostra é uma cubeta que contém uma solução, ou um filme em um substrato. A absorvância deve ser característica apenas da espécie absorvente. Conseqüentemente, é importante para notar que I_o na lei de Beer-Lambert é a intensidade do feixe que incorpora na solução, mas não do feixe incidente I_i na cubeta ou no substrato, e I é a intensidade do feixe que deixa a solução, mas não do feixe que está saindo da cubeta ou do substrato. De fato, existe algumas reflexões nas paredes da cubeta e estas paredes podem também absorver a luz ligeiramente. Além disso, o solvente é suposto para não ter nenhuma contribuição, mas também pode ser parcialmente responsável por uma diminuição na intensidade, por causa do espalhamento e de uma possível absorção.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)