

Fabricação e caracterização de filmes finos de OC₈OC₈-PPV aplicados em dispositivos sensores de umidade

DOI: 10.30609/JETI.2018-1.5270

Vinícius J. R. de Oliveira^{1*}, Edilene A. da Silva¹,

Clarissa A. Olivati¹

¹ Laboratório de Optoeletrônica e Filmes Finos, Departamento de Física, Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNESP. Rua Roberto Simonsen, 305, Presidente Prudente, SP, 19060-900, Brasil

Resumo

Os filmes finos de derivados do poli(p-fenilenovinileno) podem ser usados em vários dispositivos, tais como os sensores e fotovoltaicos, principalmente devido à facilidade de síntese e solubilidade em solventes orgânicos. Dentro deste contexto, filmes finos de poli(2,5-dihexiloxi-1,4-fenilenovinileno) estudados foram depositados por meio das técnicas de Langmuir-Blodgett e Langmuir-Schaefer. Para tanto, foram utilizadas soluções do polímero puro e misto com ácido esteárico em clorofórmio. Estes filmes foram depositados em eletrodos de ouro interdigitados e caracterizados em corrente contínua, com medidas de corrente versus tensão aplicada para análise da condutividade elétrica intrínseca e corrente por tempo para caracterização sensorial das amostras quando submetidos ao fluxo contínuo de vapor de água. Estes dispositivos revelaram detecção ao vapor de água e reversibilidade no processo.

Key words: Poli(p-fenilenovinileno), Langmuir, Condutividade Elétrica, Sensores.

1.- Introdução

Materiais como o poli(p-fenilenovinileno) (PPV) e seus derivados são polímeros orgânicos semicondutores, que possuem características interessantes quanto a sua utilização, desde sua facilidade de síntese, que possibilita alterações em suas cadeias e seus níveis energéticos π - π^* , como sua solubilidade em vários solventes orgânicos [1]. Este polímero possui diversas aplicações, tais como: sensores [2][3], diodos emissores de luz (*Light Emitting Diodes* – LEDs) [4], e dispositivos fotovoltaicos [5][6]. Além do mais, a maioria dos derivados do PPV podem ser processados através de diferentes métodos e técnicas de deposição de filmes existentes, como por exemplo, a técnica de *Spin-coating* utilizando soluções altamente concentradas [7], ou técnicas como as de Langmuir produzindo filmes finos organizados, e que necessitam de baixas concentrações do material em questão [8].

Dentre as aplicações tecnológicas, está sua utilização como camada ativa em sensores químicos [2]. Neste tipo de aplicação, pode-se afirmar que as características condutoras destes polímeros podem ser alteradas por fenômenos redox ou de dopagem sofrida pela interação com vapores orgânicos [3] constituindo, desta forma, materiais propícios para este fim. O propósito destes sensores é o monitoramento e controle do ar, seja na detecção de vapores tóxicos prejudiciais à saúde ou do nível de umidade em ambientes onde esse controle é de extrema importância.

Nas últimas décadas, os registros de problemas relacionados a doenças respiratórias tem aumentado significativamente, seja devido a gases nocivos ou a níveis muito altos ou baixos de umidade [9][3]. A utilização de sensores de baixo custo, constitui uma maneira ideal de identificar essas modificações ambientais e posteriormente informar de maneira quantificada esses dados de modo a prevenir eventuais danos à saúde. Desta forma, este trabalho buscou se amparar na ideia, de confeccionar sensores de vapor de água, utilizando um material polimérico processado e depositado pela técnica de Langmuir, que possibilita alta economia de material e dispositivos nanoestruturados.

2.- Materiais e Métodos

2.1.- Materiais

O polímero semicondutor orgânico, o poli(2,5-dihexiloxi-1,4-fenilenovinileno) (OC₈OC₈-PPV), a Figura 1 a) e a molécula anfifílica de ácido esteárico (AE) (Figura 1b) foram adquiridas comercialmente da Sigma Aldrich, com códigos de produto MFCD03703227 e S4751, respectivamente. Como solvente destes materiais, puros e misturados, foi utilizado clorofórmio adquirido da empresa Synth. Os eletrodos interdigitados de ouro, que pode ser visto na Figura 1c) em substratos de vidro foram fornecidos pelo Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano).

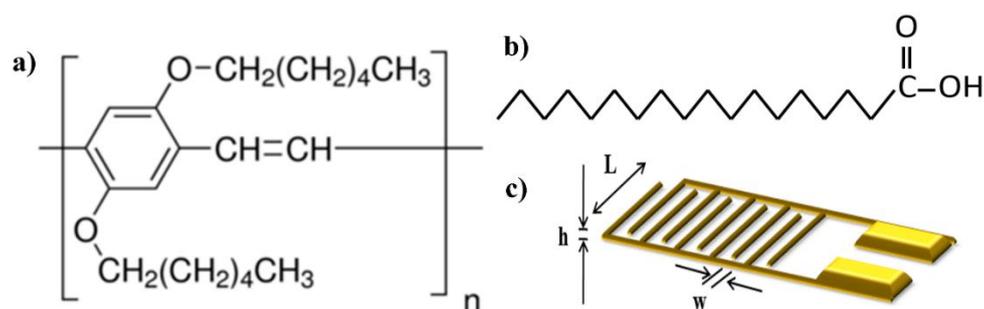


Figura 1: a) Ilustração da estrutura do polímero poli[2,5-bis(octiloxi)-1,4-fenilenovinileno; b) Estrutura da molécula de ácido esteárico; c) Representação esquemática de um eletrodo interdigitado de ouro com N= 10 dígitos, sendo h a altura, L o comprimento dos dígitos e w largura dos dígitos.

2.2.- Fabricação de filmes de Langmuir Blodgett e Langmuir Schaefer

O polímero puro OC₈OC₈-PPV e sua mistura com ácido esteárico (OC₈OC₈-PPV:AE) foram dissolvidos em clorofórmio para produzir soluções de 0,2 e 0,3 mg/ml (43% em massa de AE), respectivamente. O ácido esteárico foi adicionado para auxiliar na deposição do filme utilizando a técnica Langmuir Blodgett (LB), por ser uma molécula anfifílica (constituída de uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica) bem definida, molécula padrão para esta técnica. Cada solução foi espalhada gota a gota, utilizando uma microsseringa, na superfície da subfase aquosa formada por água ultrapura obtida a partir de um sistema Millipore com

resistividade de 18,2 M Ω cm e tensão superficial de 72,8 mN/m. Depois de espalhar a solução, permitiu-se um intervalo de 15 minutos para a evaporação total do solvente, na sequência foi iniciada a compressão dos filmes com duas barreiras móveis a uma velocidade de 10 mm/min. Este processo deu origem aos filmes de Langmuir, normalmente denominados monocamadas. Os gráficos de pressão superficial *versus* a área molecular média (π -A) foram obtidos usando uma placa *Wilhelmy* (placa fina utilizada para medir a tensão superficial em uma interface ar-líquido) a 23 ° C em uma cuba de Langmuir KSV modelo 5000.

As monocamadas de OC₈OC₈-PPV e OC₈OC₈-PPV:AE foram transferidas para substratos sólidos, previamente limpos com acetona e álcool isopropílico, ambos adquiridos comercialmente da *Synth*. A pressão superficial escolhida para as deposições foi a correspondente à fase condensada dos filmes de Langmuir encontrados através das isotermas π -A (Figura 2), esta fase representa o maior grau de organização alcançado nesses filmes [10] [8]. Para os filmes LS, os suportes sólidos tocam horizontalmente as monocamadas e são, posteriormente elevados (Figura 3a). Enquanto que para obter filmes LB, os filmes comprimidos de Langmuir foram transferidos pelo levantamento perpendicular do substrato (Figura 3b) [11].

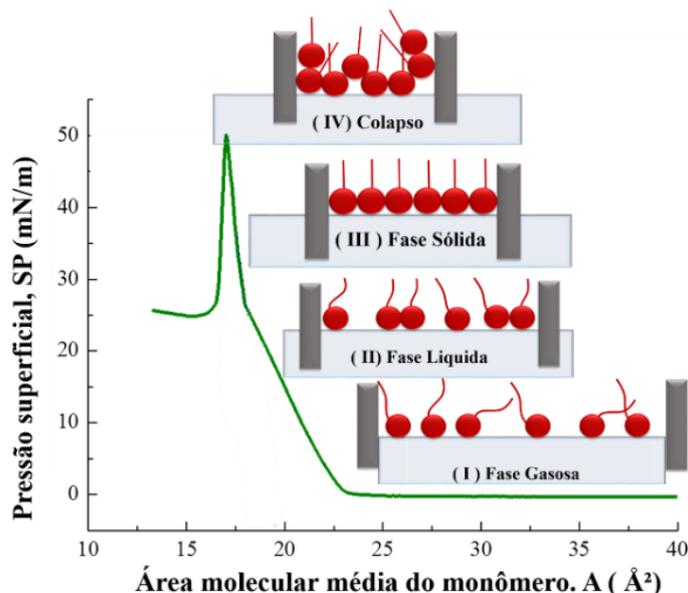


Figura 2: Isoterma (π -A) de uma molécula anfifílica ideal obtida para o ácido esteárico, e suas fases de organização.

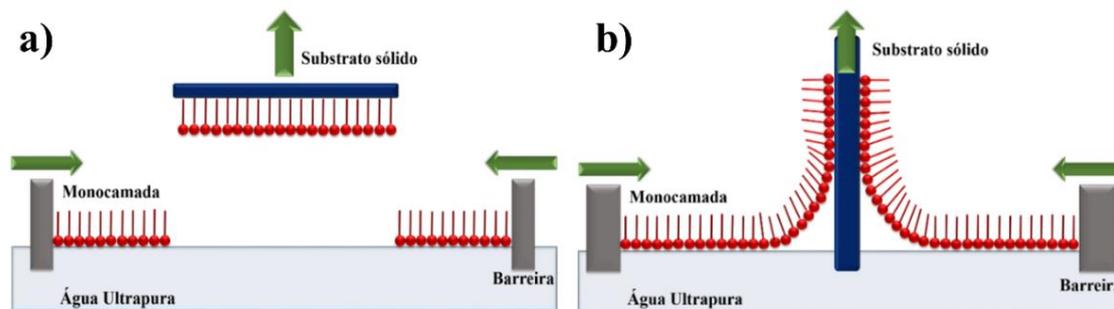


Figura 3: Técnica de deposição para moléculas anfífilas, a) com substrato horizontal denominada técnica de Langmuir-Schaefer (LS); b) técnica de deposição com substrato posicionado de modo vertical denominada Langmuir-Blodgett (LB).

2.3.- Caracterização elétrica em corrente contínua

Após o processamento do material na forma de filmes finos por meio das técnicas LB e LS, foi então realizada a caracterização elétrica de tais amostras com uma fonte de corrente contínua Keithley SMU 238. Os filmes dos polímeros e suas misturas com ácido esteárico depositados sobre os eletrodos interdigitados de ouro foram submetidos a medidas de corrente por tensão, que constitui um modo de analisar os filmes finos como camada condutora de eletricidade. A faixa de tensão aplicada nestas medidas foi de 0 a 10V e detectadas as respectivas correntes elétricas, com os resultados obtidos por meio desta medida, e levando em consideração os fatores geométricos dos eletrodos, foram determinadas as condutividades elétricas dos filmes depositados sobre o substrato sólido.

2.4.- Medidas dos sensores de umidade

Os filmes LB e LS depositados sobre os eletrodos foram utilizados para avaliar a sua capacidade de detecção de umidade. Foram realizadas medidas de corrente versus tempo (I vs t), com uma tensão aplicada fixa de 5V, para poder detectar as alterações ocorridas nos dispositivos como resposta ao vapor de água. Uma vez que a interação entre as moléculas de água e o material orgânico sensível (filme polimérico depositado) podem causar um desequilíbrio na superfície da amostra, levando a uma alteração na condutividade elétrica registrada pelo software [12] [13]. Para tanto, estes dispositivos foram primeiramente mantidos sob um fluxo constante de N_2 durante 15 minutos até a estabilização da amostra

nesta atmosfera inerte, a fim de estabelecer a linha de base. Subsequentemente, o N_2 é liberado no caminho que arrasta o vapor de água na amostra por aproximadamente 15 minutos. Ao final deste tempo, o fluxo do vapor de água cessa e apenas o fluxo de N_2 passa através da amostra. Houve um controle do fluxo para a passagem tanto no N_2 como do vapor de água, e com o uso de um fluxímetro foi regulado o valor de 60NL/h (normal litro por hora, que é a unidade de medida da vazão para os gases, na condição padrão, para pressão de 1 atm e temperatura de 0° C). O processo foi repetido até se observar um padrão de comportamento de resposta elétrica do sensor, este sistema pode ser visto na Figura 4.

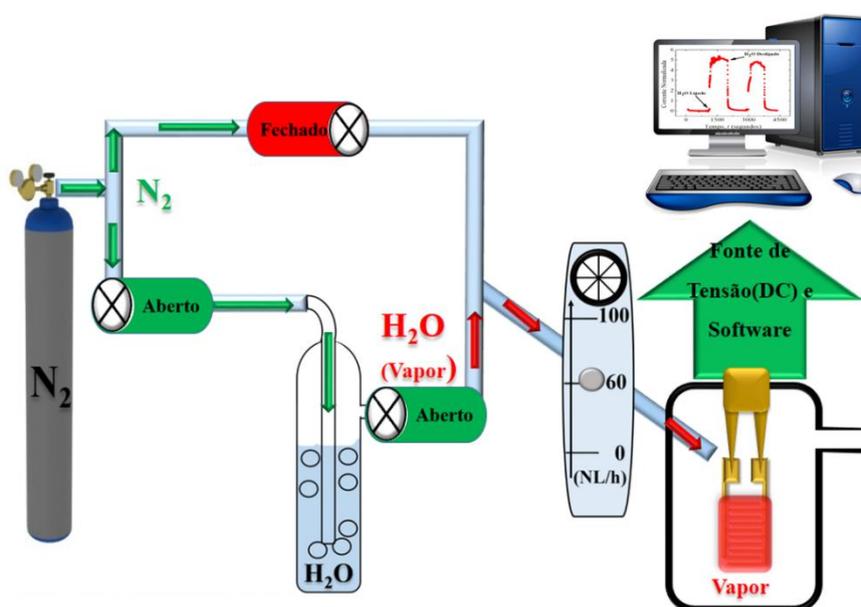


Figura 4: Representação esquemática do sistema montado para o controle das medidas com vapores de nitrogênio, e água, sobre o filme fino como sensor de umidade.

3.- Resultados e Discussões

3.1.- Filmes de Langmuir, LB e LS

As isotermas (π -A) podem exibir os estados de organização bem como fornecer uma indicação da conformação intra e intermolecular do OC_8OC_8 -PPV, do OC_8OC_8 -PPV:AE e do AE quando comprimidos na cuba de Langmuir. Analisando as isotermas apresentadas na Figura 5, é possível observar as transições de fase (gás,

líquido e condensado) através das mudanças de inclinação do gráfico. A isoterma do ácido esteárico (verde), como esperado, tem as transições bem definidas, enquanto que a isoterma do polímero puro (vermelha) já não revela essas transições nítidas, e na mistura (azul) é possível já notar que em torno de 10 mN/m há, claramente, uma reorganização na monocamada, demonstrando como a adição do AE e sua interação intermolecular muda o comportamento do OC₈OC₈-PPV espalhado na cuba de Langmuir.

A curva de ácido esteárico é uma isoterma padrão de uma molécula anfifílica e sua área molecular calculada teórica para quando a molécula encontra-se de modo perpendicular à superfície da água é de 22 Å², e pela extrapolação da fase condensada de isoterma já foram relatados valores de 19-24 Å² [10]–[12], neste estudo a área encontrada foi de cerca de 20 Å². Para o derivado de PPV, a área por monômero é de aproximadamente 38 Å², enquanto que para o PPV misturado com AE, essa área era de cerca de 27 Å².

A isoterma de ácido esteárico revelou um resultado dentro do esperado, como demonstrado pelas referências. A área encontrada por unidade repetitiva na isoterma de OC₈OC₈-PPV é maior que a área encontrada para o polímero orientado perpendicularmente [13] à subfase aquosa, indicando que este polímero está com seus anéis aromáticos orientados de maneira inclinada na superfície da água. Finalmente, a análise da área por molécula da mistura OC₈OC₈-PPV:AE parece indicar que o polímero se localiza em cima de uma monocamada do ácido esteárico, que por sua vez, encontra-se com a cabeça anfifílica voltada para a água, isto é concluído em virtude da área encontrada para estes materiais juntos estar muito próxima a do ácido esteárico, e a natureza anfifílica deste material ser maior que a dos monômeros do polímero.

Após obtidas as isotermas de pressão ocorreu a deposição de 25 camadas desses filmes por LB e LS, a solução pura não pôde ser transferida para um substrato sólido no modo vertical (LB) devido a rigidez da monocamada do polímero puro, e por isso ele foi depositado puro somente via técnica LS. Enquanto que o filme de OC₈OC₈-PPV:AE foi transferido utilizando as duas técnicas, com o intuito de comparar se a organização provida pela forma de deposição poderia interferir no resultado final.

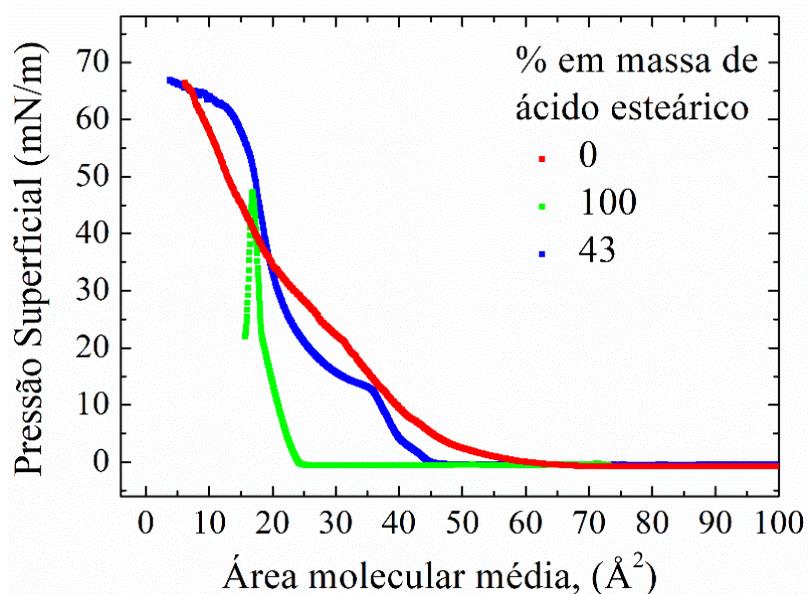


Figura 5: Isotermas de pressão por área (π -A) do ácido esteárico, do polímero OC₈OC₈-PPV puro e misto com ácido esteárico.

3.2.- Caracterização elétrica em corrente contínua

A caracterização elétrica foi realizada utilizando 25 camadas dos filmes depositados sobre eletrodos interdigitados de ouro. A Figura 6 apresenta as curvas características I vs. V realizadas nos filmes LB e LS puros e mistos. As medidas revelaram um comportamento linear, devido a estrutura ôhmica dos dispositivos que ocorre pela ausência de uma barreira de potencial contra os portadores livres. Desta forma, a condutividade, σ , foi determinada usando a equação $\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A}$, onde $1/R$ (inverso da resistência) é obtido por meio da inclinação dos gráficos, e l/A é o parâmetro geométrico relacionado aos eletrodos, neste trabalho este valor é $5,1 \text{ m}^{-1}$ [14].

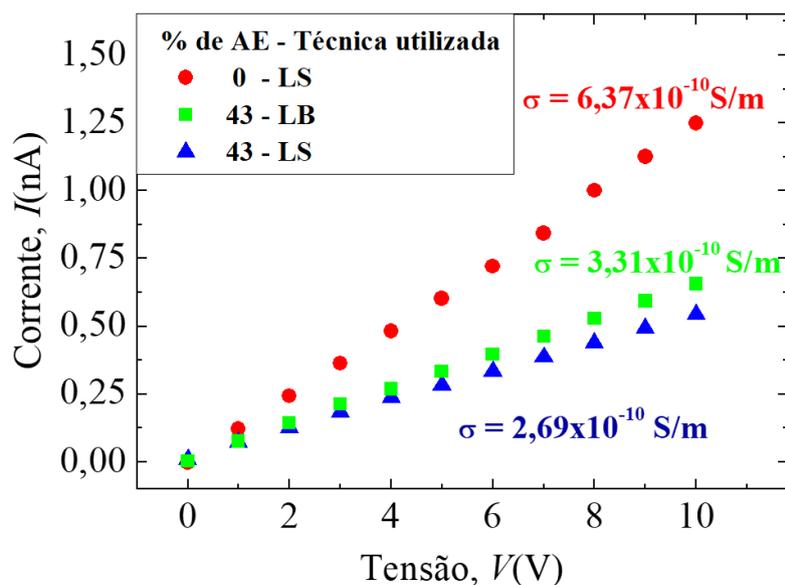


Figura 6: Medidas de corrente por tensão (I vs. V) para os filmes de OC₈OC₈-PPV puro depositado por LS, misto com ácido esteárico depositado por LB, e misto com ácido esteárico depositado por LS.

O cálculo da condutividade proveniente do gráfico apresentado na Figura 6 teve como resultado $3,31 \cdot 10^{-10}$ S/m (LB - OC₈OC₈-PPV:AE, e $6,37 \cdot 10^{-10}$ S/m (LS - OC₈OC₈-PPV) e $2,69 \cdot 10^{-10}$ S/m (LS - OC₈OC₈-PPV:AE). Com estes resultados pode-se afirmar que os filmes, de maneira geral, apresentam uma condutividade bastante aproximada, e que a organização proveniente da técnica dos filmes pouco interferiu neste aspecto o que pode ser visto no resultado dos filmes mistos. A principal característica que pode ser constatada é que o material puro apresentou um resultado maior comparativamente, sugerindo que a adição do ácido esteárico impôs seu caráter isolante diminuindo o transporte dos portadores de cargas livres na camada fina de polímero [15], e conseqüentemente, ocasionou um decréscimo no valor da condutividade elétrica da amostra.

3.3.- Sensores de umidade

Os resultados obtidos com a passagem do vapor de água sobre os sensores podem ser vistos nas Figuras 7. Os gráficos normalizados [16] mostram que conforme a maior condutividade intrínseca dos dispositivos, sua resposta elétrica ao vapor de água também foi maior. Sendo assim, o sensor com camada ativa do OC₈OC₈-PPV/LS puro apresentou maior resposta a umidade. Adicionalmente, o

tempo de resposta também se mostrou mais rápido, para este filme, quando em contato com o vapor de água. Entretanto, de qualquer forma, todos os dispositivos revelaram uma resposta rápida tanto à inserção como à retirada do vapor de água. Outro aspecto importante visto nestes gráficos é a reversibilidade do processo, indicando a possibilidade de reutilização dos sensores [17].

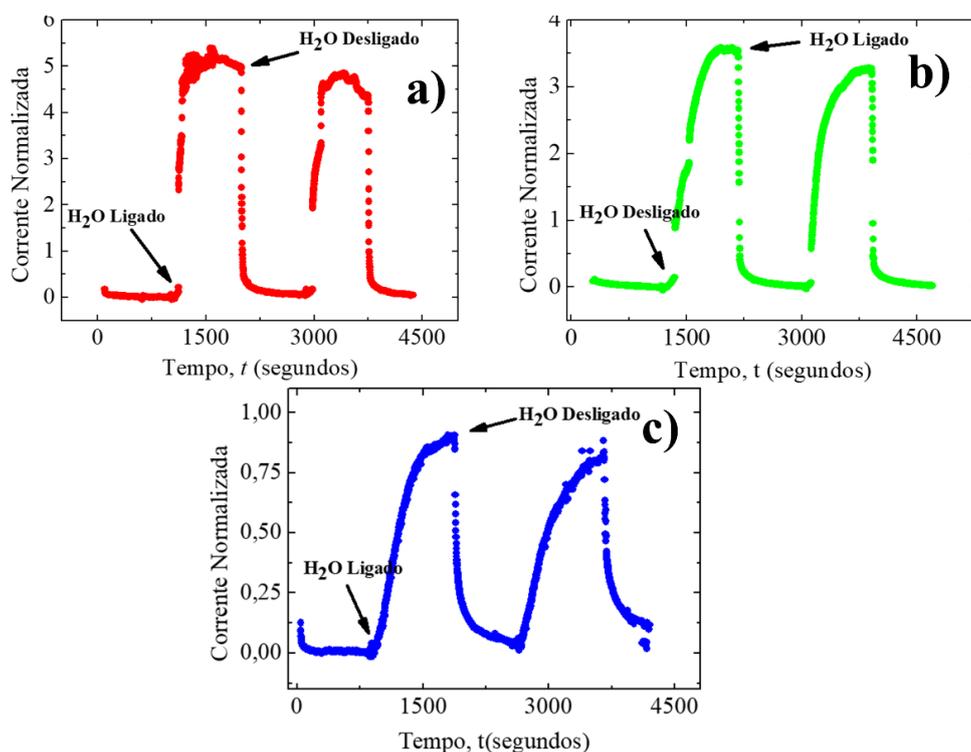


Figura 7: Respostas de correntes normalizadas para os diferentes filmes testados em função do tempo, na presença de vapor de água. Sensores de: a) OC₈OC₈-PPV puro (LS), b) OC₈OC₈-PPV / SA (LS), c) OC₈OC₈-PPV / SA (LS).

Estes filmes de derivados do PPV apresentaram boa interação com vapor de água, fato que se deve a uma provável relação com o dipolo elétrico da água, que quando em contato com o polímero pode aumentar sua condutividade alterando a formação de cargas originais na camada ativa do sensor. Uma outra hipótese seria uma adsorção das moléculas dos vapores de água na cadeia polimérica, produzindo uma alteração na conformação de suas cadeias, especialmente, entre as ligações π - π^* (duplas e simples) [3] responsáveis pelo transporte principal das cargas [18][19].

4.- Conclusões

Os filmes depositados por LB puderam apenas ser processados na forma de filmes finos em substrato sólido, com o auxílio do ácido esteárico, que aparentemente diminuiu a rigidez da monocamada formada na cuba de Langmuir. Para a modalidade de deposição horizontal foi possível a deposição do polímero puro e misto. O efeito do ácido esteárico, que possui comportamento isolante, pode ser visto nas medidas de condutividade elétrica realizada sobre as amostras que apresentaram diminuição desta unidade, e isso deve ao fato da amostra ter seu valor de mobilidade dos portadores reduzido. Desta forma, os filmes produzidos por LS puro revelaram maior resposta condutiva e alta sensibilidade à presença do vapor de água. De maneira geral, independentemente das diferentes respostas apresentadas, todos os dispositivos foram sensíveis ao vapor de água e mostraram reversibilidade no processo sensorial.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES), da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO), e ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) pela fabricação dos eletros interdigitados de ouro.

5.- Bibliografia

- 1 R. Li, Y. Mo, R. Shi, P. Li, and C. Li, "Synthesis and properties of poly (p - phenylene vinylene) derivatives with hyperbranched structure and containing a nitro substituent," **Monast. Chem**, vol. 145, pp. 85–90, 2014.
- 2 J. K. W. A. Fink, "Chapter 3 - Poly(arylene vinylene)s," in **High Performance Polymers**, 2014, p. 440.

- 3 F. Babudri *et al.*, "Deposition and application in gas sensors of thin films of a bridged chain dialkoxy PPV derivative," **Mater. Sci. Eng.**, vol. 22, pp. 445–448, 2002.
- 4 S. Hameed and P. Predeep, "POLYMER LIGHT EMITTING DIODES - A REVIEW ON," **Adv. Mater.Sci**, vol. 26, pp. 30–42, 2010.
- 5 A. Facchetti, "Polymer donor – polymer acceptor (all-polymer) solar cells," **Mater. Today**, vol. 16, no. 4, pp. 123–132, 2013.
- 6 F. Silvestri and A. Marrocchi, "Acetylene-Based Materials in Organic Photovoltaics," **Int. J. Mol. Sci**, vol. 11, pp. 1471–1508, 2010.
- 7 B. Parija and S. Panigrahi, "Fundamental understanding and modeling of spin coating process : A review," **Indian. J. Phys**, vol. 83, pp. 493–502, 2009.
- 8 L. Films and P. Applicat, "Langmuir-Blodgett Films - Properties," **Brazilian J. Phys**, vol. 22, no. 2, pp. 60–69, 1992.
- 9 T. M. Ma *et al.*, "Cold temperature and low humidity are associated with increased occurrence of respiratory tract," **Respir. Med.**, vol. 103, pp. 456–462, 2009.
- 10 A. Chyla, S. Kucharski, R. Janik, J. Sworakowski, and M. Bieńkowski, "Two-component Langmuir and Langmuir-Blodgett films containing monomeric and polymeric alkylheteroaromates: surface plasmon resonance and electrical conductivity," **Thin Solid Films**, vol. 284–285, no. 95, pp. 496–499, Sep. 1996.
- 11 M. Rikukawa, M. Nakagawa, H. Abe, K. Ishida, and K. Sanui, "High conducting Langmuir-Blodgett films comprising head-to-tail poly (3-hexylthiophene)," vol. 273, pp. 240–244, 1996.
- 12 E. A. da Silva, L. Caseli, and C. de A. Olivati, "Organization of polythiophenes at ultrathin films mixed with stearic acid investigated with polarization-modulation infrared reflection–absorption spectroscopy," **Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.**, vol. 529, no. March, pp. 628–633, 2017.
- 13 M. Ferreira *et al.*, "Langmuir and Langmuir-Blodgett Films of Poly[2-methoxy-5-(n-hexyloxy)-p-phenylenevinylene]," **Langmuir**, vol. 19, no. 21, pp. 8835–8842, 2003.

- 14 W. Olthuis, W. Streekstra, and P. Bergveld, "Theoretical and experimental determination of cell constants of planar-interdigitated electrolyte conductivity sensors," **Sensors Actuators B**, vol. 25, pp. 252–256, 1995.
- 15 M. Spohner, "A study of the properties of electrical insulation oils and of the components of natural oils," **Acta Polytech.**, vol. 52, pp. 100–105, 2012.
- 16 K. Arshak *et al.*, "Sensor Review Emerald Article : A review of gas sensors employed in electronic nose applications A review of gas sensors employed in electronic nose applications," **Sensors Rev.**, vol. 24, pp. 181–198, 2005.
- 17 V. A. Online, Z. Ahmad, and K. Sulaiman, "RSC Advances," **RSC Advances**, pp. 1–17, 2016.
- 18 A. Stolarczyk, "Study of Poly (3-hexylthiophene) Polymer Sensing Properties in Nerve Agent Simulant (DMMP)," **Proceedings**, vol. 1, pp. 2–5, 2017.
- 19 M. R. Cavallari *et al.*, "Enhanced Sensitivity of Gas Sensor Based on Poly(3-hexylthiophene) Thin-Film Transistors for Disease Diagnosis and Environment Monitoring. Sensors 2015, 15, 9592-9609," **Sensors**, vol. 15, pp. 1–9, 2015.

Abstract

Thin films of poly (p-phenylene vinylene) derivatives can be used in several devices, such among them sensors and photovoltaics, mainly because of the ease of synthesis and solubility in organic solvents. Within this context, thin films of poly(2,5-dihexyloxy-1,4-phenylenevinylene) studied were deposited by Langmuir-Blodgett and Langmuir-Schaefer techniques. To this end, solutions of the pristine polymer and its mixture with stearic acid in chloroform were used. These films were deposited onto gold interdigitated electrodes and characterized in direct current, obtaining current versus applied voltage measurements for analysis of the films intrinsic conductivity and electrical current versus time for sensory characterization of the samples when they were under the continuous flow of water vapor. These devices revealed water vapor detection and reversibility in the process irradiance.

Key words: Poly(p-phenylene-vinylene), Langmuir, Electrical conductivity, Sensors.