

# 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011  
Campos do Jordão - SP



## FOTOSENSIBILIZADORES NANOESTRUTURADOS POR SISTEMA CAMADA POR CAMADA

Ana C. R. Faria<sup>1</sup>, Frederico D. Menezes<sup>2</sup>, Raquel Milani<sup>2</sup>, Marcelo Pereira<sup>4</sup>, Marcelo Giovanela<sup>1</sup>,  
Giovanna Machado<sup>2,3</sup>, Janaina S. Crespo<sup>1\*</sup>

1 – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul – UCS,  
Caxias do Sul – RS – [jscrespo@ucs.br](mailto:jscrespo@ucs.br)

2 – Departamento de Química Fundamental, UFPE, Recife - PE

3 – Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE, Recife – PE

4 – Instituto de Física, UFRGS, Porto Alegre – RS

Filmes finos automontados por adsorção física, compostos de polímeros condutores e nanopartículas de semicondutores inorgânicos, têm sido utilizados para produzir sistemas de conversão e geração de energia. Este trabalho apresenta a deposição e a caracterização destes filmes através da atração eletrostática de polieletrólitos de cargas opostas utilizando a técnica camada por camada por processo de imersão. O sistema catiônico é formado por soluções aquosas do polication polí(dialil dimetilamônio) e do semicondutor seleneto de cádmio; o sistema aniônico é composto por soluções do poliânion poli(ácido acrílico) e do semicondutor fotoativo óxido de titânio. Quatro condições diferentes de proporções volumétricas das soluções e número de camadas depositadas foram avaliadas. Análises das amostras por perfilometria revelaram que as espessuras dos filmes automontados são da ordem micrométrica; através do espectro de refletância difusa observou-se bandas de absorção na região do ultravioleta próximo e região do visível e, pela microscopia de transmissão de alta resolução, foi possível verificar detalhes microestruturais dos semicondutores.

**Palavras-chave:** *Filmes finos, polieletrólitos, nanopartículas, técnica camada por camada.*

### *Nanostructured Photosensitizers Obtained by Layer-by-Layer Method*

The assemblies of thin films by physical adsorption processes, composed of conducting polymers and nanoparticles inorganic semiconductors, have been used to produce conversion systems and power generation. This work presents a deposition process and characterization of thin films self assembly through electrostatic attraction of oppositely charged polyelectrolyte deposition using the layer-by-layer technique. The cationic system is formed by polycation solution of poly(diallyldimethylammonium chloride) and semiconductor cadmium selenide. The anionic system, on the other hand, is composed of the polyanion solution of poly(acrylic acid) and photoactive semiconductor titanium oxide. Four different combinations of volumetric proportions of solutions and number of layer were evaluated. Analysis of samples by profilometry showed that the thicknesses of the films are in the micrometer order with absorption bands in the regions of near ultraviolet and visible defined through the spectrum of diffuse reflectance. Concerning the high-resolution transmission microscopy analysis, it was possible to verify the microstructural details of semiconductors.

**Keywords:** *Thin films, polyelectrolyte, nanoparticles, layer-by-layer technique.*

### Introdução

As técnicas de fabricação de filmes finos têm apresentado destaque, pois dispositivos a base desses filmes representam economia de material e baixa massa molar. A técnica camada-por-camada (LbL – do inglês *Layer-by-Layer*), possibilita a montagem em sequência de filmes ultrafinos, gerando multicamadas. A mesma baseia-se na adsorção eletrostática alternada de

camadas catiônicas e aniônicas sobre um substrato via interações iônicas, tornando-se muito utilizada para a fabricação de filmes nanoestruturados [1, 2].

O uso de polieletrólitos fracos, como o poli(ácido acrílico) (PAA), carregado negativamente combinado com o hidrocloreto de poli(dialil dimetilamônio) (PDDA) de carga positiva, permite o controle de espessura das camadas e organizações moleculares das cadeias poliméricas adsorvidas pelo simples ajuste do pH da solução de polieletrólito fraco, promovendo a variação de densidade de cargas do polímero [3].

A utilização desses filmes combinados com semicondutores inorgânicos permite a formação de sistemas fotossensíveis que podem ser aplicados em áreas de biodiagnóstico, fotônica e optoeletrônica [4]. Entre estes materiais destacam-se o óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e o compostos binário pertencente a família dos calcogenetos, o seleneto de cádmio ( $\text{CdSe}$ ) por apresentarem propriedades fotocatalíticas, aplicações como trocadores de íons em sensores, dispositivos luminescentes e em células solares [3].

Neste trabalho serão apresentados as análises de propriedades óticas, transições eletrônicas e esturais dos materiais inorgânicos – semicondutores – e a determinação de espessura e morfologia dos filmes finos automontados que visam aplicações em sistemas ativos à luz.

## Experimental

### *Substratos e Soluções*

A deposição dos filmes foi realizada nos substratos: lâmina de vidro comum, vidro condutor (ITO), silício e poliestireno; a limpeza foi realizada por imersão em solução de EXTRAN 5% sob sonificação durante 30 minutos a 70 °C.

Soluções aquosas utilizadas para a formação dos filmes finos: solução do polieletrólito PDDA ( $M_w = \sim 180.000 \text{ g mol}^{-1}$  35 m/V% em  $\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich) e PAA ( $M_w = \sim 90.000$  25 m/V% solução aquosa, Polyscience) ambas com a concentração de 0,01 M, baseada na massa molecular do monômero [5, 6];  $\text{TiO}_2$  (P25 da Degussa,  $M_w = 80 \text{ g mol}^{-1}$ ) de concentração 0,0125 M e solução 2 mmolar  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{CdSe}$ .

### *Deposição das Multicamadas*

Os filmes foram preparados para duas combinações diferentes de proporções volumétricas das soluções e número de deposição das multicamadas, conforme matriz descrita na Tabela 1.

Os filmes finos automontados foram formados no equipamento NanoStracto Sequence, onde os substratos são imersos, inicialmente, no sistema catiônico (soluções aquosas de PDDA e  $\text{CdSe}$ ) por 15 min, após são retirados e secados em condições ambientes por 1 min, enxaguados em água por 30 s e secados novamente em condições ambientes por 30 s, formando assim a primeira

monocamada. Após os substratos são imersos no sistema aniônico (soluções aquosas de PAA e TiO<sub>2</sub>) por 15 min, sendo enxaguado em água durante 1min, 30 s e 30 s, formando a segunda monocamada. Este processo é repetido até a formação do número de camadas desejada.

**Tabela 1:** Apresentação das proporções volumétricas dos sistemas de soluções utilizados para a formação dos filmes finos automontados

<b>Testes</b>
<b>[(PDDA<sub>z</sub> + CdSe (x:y)) / (PAA<sub>z</sub> + TiO<sub>2</sub> (x:y))]i</b>
<b>(a)</b> [(PDDA <sub>7,0</sub> + CdSe (4:1)) + (PAA <sub>6,0</sub> + TiO <sub>2</sub> (1:1))]80
<b>(b)</b> [(PDDA <sub>7,0</sub> + CdSe (4:1)) + (PAA <sub>6,0</sub> + TiO <sub>2</sub> (1:1))]160
<b>(c)</b> [(PDDA <sub>7,0</sub> + CdSe (3:1)) + (PAA <sub>6,0</sub> + TiO <sub>2</sub> (3:1))]80
<b>(d)</b> [(PDDA <sub>7,0</sub> + CdSe (3:1)) + (PAA <sub>6,0</sub> + TiO <sub>2</sub> (3:1))]160

Onde: x = proporção volumétrica das soluções dos polieletrólitos; y = proporção volumétrica das soluções inorgânicas; z = valor do pH das soluções dos polieletrólitos e i = número de multicamadas.

### *Caracterização dos Materiais Semicondutores*

Para as análises de espectroscopia na região do UV-Vis foi utilizado espectrofotômetro de feixe duplo, modelo CARY 500 da Varian na faixa de 300-800 nm. A morfologia e a estrutura das espécies químicas foram verificadas através da análise de raios X, usando o equipamento SHIMADZU XRD-6000, radiação de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). As imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) foram obtidas o microscópio eletrônico FEI, Morgagni 268D, com tensão de aceleração 100 kV.

### *Caracterização dos Filmes Finos Automontados*

A medição da espessura foi realizada em um perfilômetro Ambios Technology, modelo XP2. Para as análises de espectroscopia na região do UV-Vis foi utilizado o equipamento da marca Varian Cary, modelo 500, no modo refletância difusa (RDUV-Vis) com comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm.

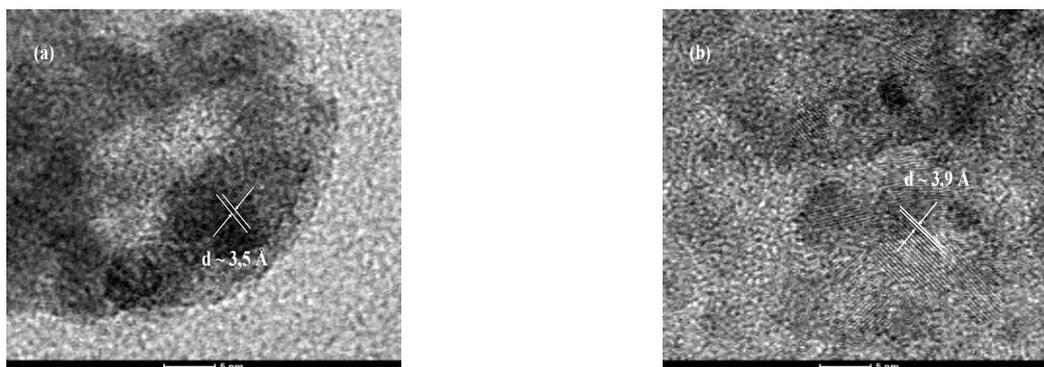
## **Resultados e Discussão**

### *Semicondutores*

O espectro de UV-Vis mostrou as bandas de absorção característica de Cdse em 430 nm e 350 nm referente ao TiO<sub>2</sub>. As fases cristalinas foram identificadas por meio de DRX; o TiO<sub>2</sub> está presente principalmente na forma anatase (2 $\theta$ : 25,3°; 37,8° e 48,0°) segundo a ficha 063711 ICSD (Inorganic Cristal Structure Database) que corresponde aos planos (101), (004) e (200) respectivamente. Observou-se ainda o pico de difração da fase rutilo em 2 $\theta = 27,4^\circ$  que corresponde ao plano (110) (082656 ICSD) [7]. Os padrões de DRX indicam que os cristais de

CdSe apresentam estrutura cúbica, de acordo com ficha cristalográfica 041528 ICSD que indica plano (111) em  $2\theta = 25,3^\circ$  [8].

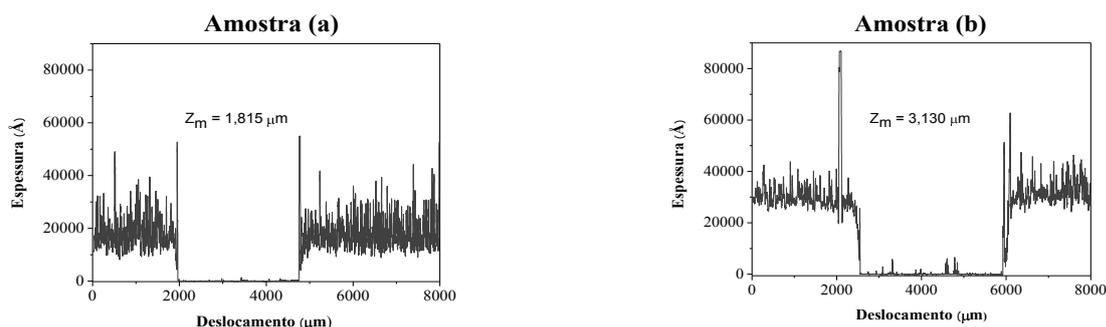
Análises de HRTEM foram realizadas a fim de verificar os detalhes microestruturais dos semicondutores: orientação cristalográfica e distribuição das partículas. Na Figura 1 é possível observar os planos cristalinos das partículas de CdSe e TiO<sub>2</sub>. O software Imagem Tool 3.0 foi utilizado para estimar a distância interplanar dos monocristais inorgânicos. Para o CdSe a distância interplanar foi próxima de 3,5 Å, associada ao plano (111) da fase cúbica do material. Já para o TiO<sub>2</sub>, a distância interplanar foi de aproximadamente 3,9 Å, que corresponde a plano (101) da fase anatase do titanato.

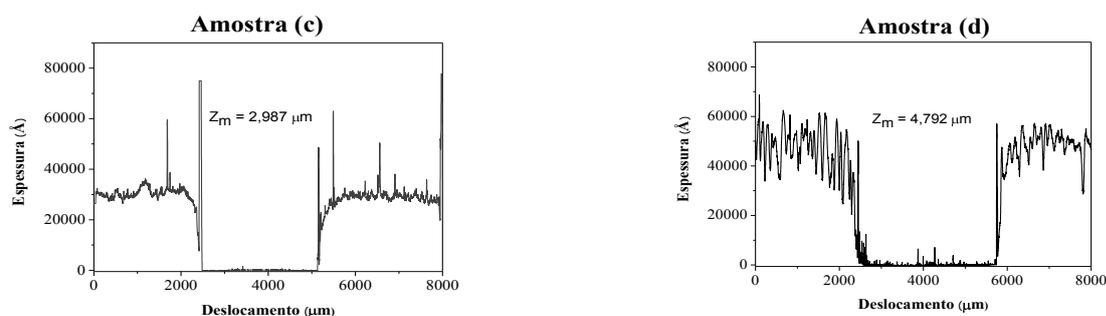


**Figura 2** – Imagens de HRTEM dos semicondutores: (a) CdSe e (b) TiO<sub>2</sub>.

### Filmes Finos Automontados

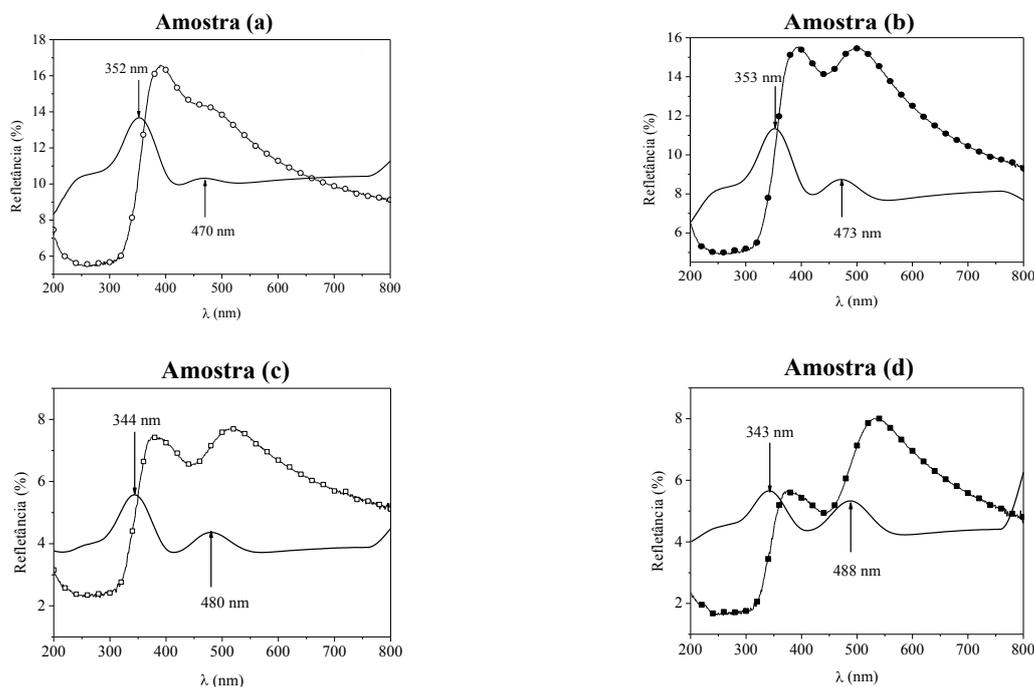
A espessura dos filmes foi determinada por perfilometria. Na Figura 2 observa-se um desnível entre o substrato e o filme depositado que, apesar de não ser homogêneo, permite a determinação da medida da espessura média da amostra ( $Z_m$ ) e análise da rugosidade superficial.





**Figura 2** – Gráficos das medidas das espessuras médias dos filmes descritos na Tabela 1.

Os filmes automontados foram submetidos à análise de RDUV-Vis para a determinação do ponto de inflexão da curva de refletância – Figura 3. O ponto máximo na curva, obtida através da primeira derivada do espectro, proporciona uma estimativa do valor da energia do intervalo de banda proibida energia de *Band Gap* ( $E_{bg}$ ), para um semiconductor. A  $E_{bg}$  é importante parâmetro na caracterização de materiais semicondutores, pois somente fótons com energia igual ao maior a  $E_{bg}$  podem ser absorvidos pelo semiconductor e promover a separação de cargas [8]. Os semicondutores de grande interesse para aplicações em dispositivos eletrônicos, ópticos e sensores são os que absorvem na região de comprimento da cor azul (baixo comprimento de onda ou alto  $E_{bg}$ ).



**Figura 3** – Espectros de RDUV-Vis (linha + símbolo) e a curva da primeira da primeira derivada dos espectros (linha contínua) dos filmes descritos na Tabela 1.

## Conclusões

Os filmes finos foram depositados sobre os substratos utilizando a técnica de automontagem proposta. As análises de DRX e HRTEM confirmaram que as partículas dos semicondutores encontram-se em escala nanométrica. Os dados de espectroscopia revelam a presença de bandas de absorção dos materiais e filmes na faixa de UV-Vis. Com o aumento de deposição do material, ocorre deslocamento da banda de absorção do CdSe devido a maior concentração deste material no filme formado.

### **Agradecimentos**

CAPES, CETENE e IF-UFRGS.

### **Referências Bibliográficas**

1. N. Duran; L. H. C Matosso; P. C. Morais *Nanotecnologia: Introdução, Preparação e Caracterização de Nanomateriais e Exemplos de Aplicação*, São Paulo, 2006.
2. G. Decher; J. B. Schlenoff *Multilayer Thin Films – Sequential Assembly of Nanocomposite Materials*, WILEY-VCH, Weinheim, 2002.
3. J. Choi ; M. F. Rubner *Macromolecules*, 2005, 38, 116.
4. N. Tomczak ; D. Janczewski; M. Han ; G. J. Vancso *Progress in Polymer Science*, 2009, 34, 393-430.
5. N. Kato; P. Schuetz; A. Fery; F. Caruso *Macromolecules*, 2002, 35, 9780.
6. Y. Kim; S. Y. Yang *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 10, 6892.
7. K. Tvrđy; P. Kamat *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113, 3765.
8. D. Partidar; K. S. Rathore; N. S. Saxena; K. Sharma; T. P. Sharma *Chalcogenide Letters*, 2008, 5.2, 21.