**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA**

SATORU YOSHIDA

**Sistemas poliméricos à base de PEDOT:PSS para aplicação como circuitos e
eletrodos de dispositivos**

**São Paulo
2015**

SATORU YOSHIDA

Sistemas poliméricos à base de PEDOT:PSS para aplicação como circuitos e eletrodos de dispositivos

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

**São Paulo
2015**

SATORU YOSHIDA

Sistemas poliméricos à base de PEDOT:PSS para aplicação como circuitos e eletrodos de dispositivos

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientadora: Prof^a Dr^a Wang Shu Hui

**São Paulo
2015**

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Yoshida, Satoru

Sistemas poliméricos à base de PEDOT:PSS para aplicação como circuitos e eletrodos de dispositivos / S. Yoshida -- versão corr. -- São Paulo, 2015.

122 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Polímero condutor 2. Tratamentos 3. Resistividade elétrica 4. Eletrodo de dispositivos I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Haruo (in memorian) e Akiko (in memorian) e aos meus filhos Leonardo (in memorian) e Natássia.

AGRADECIMENTOS

À Prof.^a Dr.^a Wang Shu Hui, pela paciência, apoio, dedicação e orientações importantes na elaboração e realização deste trabalho;

Aos colegas do grupo: Dr. Emerson Roberto Santos, MSc. Herick Garcia Takimoto, MSc. Aurianny Lima Ângulo, mestrando Daniel José da Silva, Dr. Mauro Francisco Pinheiro da Silva, Dra. Marina Sparvoli pelas discussões, sugestões e auxílio no desenvolvimento deste trabalho;

Ao técnico Veríssimo pelas imagens realizadas no MEV do Departamento de Metalurgia e de Materiais.

Ao Prof. Dr. Fernando Josepetti Fonseca e ao Prof. Dr. Roberto Koji Onmori por permitirem a utilização da infraestrutura do Laboratório de Microeletrônica (LME) e do Grupo de Eletrônica Molecular (GEM) para caracterização dos filmes.

À Prof.^a Dra. Maria Cecília Salvadori do Laboratório de Filmes Finos (LFF) do Instituto de Física – USP, pelas caracterizações de Microscopia de Força Atômica (AFM).

À Sra. Teresa Fumiyo Mori, técnica do Laboratório de Microeletrônica (LME) pelas medições de espessura.

E a todos que colaboraram direta ou indiretamente, o meu grandioso agradecimento.

A CAPES-PROEX pelo suporte financeiro durante o Mestrado.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo estudar filmes finos de polímeros semicondutores preparados a partir de dispersões coloidais de poli(3,4-etilenodioxítiofeno)/poli(estirenosulfonato de sódio) (PEDOT:PSS), submetidos a tratamentos físico-químicos para alterar as suas características morfológicas e estruturais, melhorando a condutividade elétrica e mantendo um bom nível de transmitância óptica na faixa de comprimento de onda da luz visível. Foram utilizadas no estudo duas dispersões coloidais comerciais de PEDOT:PSS, identificadas como P1 e P2. O P1 descrito pelo fornecedor como de grau condutivo (1 S.cm^{-1}) e P2 de grau altamente condutivo ($<100 \text{ }\Omega/\square$). Foram produzidos filmes finos em três procedimentos diferentes e realizadas medidas de resistência elétrica e transmitância óptica. Na primeira série, os filmes foram preparados por *spin-coating* da dispersão coloidal original de PEDOT:PSS e seguidos pelo recozimento na estufa. Na segunda série, foi adicionado à dispersão coloidal original de PEDOT:PSS um solvente orgânico polar, o dimetilsulfóxido (DMSO), após a centrifugação, a dispersão sobrenadante foi depositada para a preparação de filmes finos como descrito na etapa anterior. Na terceira série, à parte sobrenadante da dispersão coloidal de PEDOT:PSS preparada na segunda série, foi adicionada uma solução precursora de nanopartículas de prata (Tinta Reativa de Prata) (TRP2) e a dispersão coloidal foi depositada para formar filmes finos como descrito anteriormente. As resistividades elétricas com os valores mais significativos foram de filmes de P1 e de P2 depositados a 2000 rpm. Para P1 foram observadas resistividades de $1,37 \text{ }\Omega.\text{cm}$, $0,34 \text{ }\Omega.\text{cm}$ e $0,18 \text{ }\Omega.\text{cm}$, para as dispersões coloidais P1 original, P1 tratado com DMSO e P1 tratado com DMSO/TRP2, respectivamente, correspondendo a uma redução de 87% do valor da resistência elétrica da primeira para a terceira série. A transmitância óptica dos filmes a 550 nm se manteve entre 80~90% para todas as séries, nas análises por espectroscopia no UV-Vis. Para os filmes de P2, depositadas a 2000 rpm, as resistividades elétricas nos filmes foram de $0,76 \text{ }\Omega.\text{cm}$, $0,015 \text{ }\Omega.\text{cm}$ e $0,0012 \text{ }\Omega.\text{cm}$, para P2 original, P2 tratado com DMSO e P2 tratado com DMSO/TRP2, respectivamente, correspondendo a uma redução de 99,8% do valor da resistência elétrica da primeira para a terceira série. O valor da transmitância óptica dos filmes a 550 nm manteve-se entre 85~90% na primeira e segunda série, entretanto para os filmes da terceira série, devido à presença da fase prata grosseira, reduziu-se para o intervalo entre 40~60%.

Palavras-chave: PEDOT:PSS, resistência elétrica, DMSO e TRP2.

ABSTRACT

This work aims to study thin films of semiconducting polymers prepared from colloidal dispersions of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) (PEDOT: PSS), submitted to physicochemical treatments in order to change their microstructural features and improve their electrical conductivity, while maintaining a good level of optical transmittance in the visible wavelength range. Two types of commercial colloidal dispersions of PEDOT:PSS were used in the study, named as P1 and P2. The P1 is described as a conductive grade ($250 \Omega/\square$) and P2, highly conductive grade ($<100 \Omega/\square$). Thin films were produced from colloidal dispersions through three different procedures and their electrical resistance and optical transmittance were measured. In the first series, films were prepared by spin-coating of the PEDOT: PSS pristine colloidal dispersion, followed by annealing in the oven. In the second series, to the pristine colloidal dispersion of PEDOT:PSS a polar organic solvent dimethylsulfoxide (DMSO) was added, then after centrifugation, the supernatant colloidal dispersion was deposited to form thin films as described previously. In the third series, to the supernatant colloidal dispersion of PEDOT:PSS prepared in the second series, a silver nanoparticle precursor solution (Reactive Silver Ink) (TRP2) was added and the colloidal dispersion was deposited to form thin films as described previously. Electrical resistivity with the most significant values from P1 and P2 films deposited at 2000 rpm. For the films from P1, $1.37 \Omega\cdot\text{cm}$, $0.34 \Omega\cdot\text{cm}$ and $0.18 \Omega\cdot\text{cm}$ were observed, for pristine colloidal dispersion, with DMSO and with DMSO and TRP2, respectively; corresponding to a reduction of 87% of the electrical resistance from the first to the third series. The optical transmittance of films at 550 nm, as measured by UV-Vis spectroscopy, was maintained in the range 80~90% for all series. For the films from P2, the electrical resistances were observed to vary from $0.76 \Omega\cdot\text{cm}$ to $0.015 \Omega\cdot\text{cm}$ and $0.0012 \Omega\cdot\text{cm}$, for pristine P2 colloidal dispersion, after DMSO addition and with DMSO and TRP2, respectively, corresponding to a reduction of 99.8% in the electrical resistance from the first series to the third one. The optical transmittance of films at 550 nm was observed to remain in the range 85~90% for the first and second series, while the third series, due to the massive presence of a coarse silver phase, dropped to the range 40~60%.

Key words: PEDOT:PSS, electrical resistance, DMSO and TRP2.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Tela flexível (<i>display</i>) de OLED da Sony.....	2
Figura 1.2	Estrutura química do PEDOT:PSS.....	3
Figura 3.1	Bandas de energia nos materiais: isolante, semicondutor e condutor ...	9
Figura 3.2	Representação gráfica da ligação dupla <i>sigma</i> e <i>pi</i> entre carbonos....	10
Figura 3.3	(A) Estrutura do trans-poliacetileno e (B) trans-poliacetileno em ressonância.....	11
Figura 3.4	Esquema de distribuição de energia na formação de orbitais moleculares da ligação dupla entre carbonos sp^2	12
Figura 3.5	Cadeia degenerada de t-PA (A e B) com um defeito <i>soliton</i> e os níveis de energia de um <i>soliton</i>	12
Figura 3.6	Cadeia de poli(<i>para</i> -fenileno) com um defeito <i>polaron</i> positivo e os níveis de energia de um <i>polaron</i>	13
Figura 3.7	Estrutura em forma de “colar” com o PSS envolvendo o PEDOT.....	14
Figura 3.8	Esquema de medição de resistência entre os pontos A e B.....	16
Figura 3.9	Esquema comparativo entre: (a) condutor polimérico e (b) condutor metálico.....	17
Figura 3.10	Esquema de medição com o método de Quatro Pontas.....	18
Figura 3.11	Aparato experimental para medidas elétricas: (1) mola, (2) placa de bronze, (3) placa de alumínio, (4) lamina de mica, (5) amostra de filme fino, (6) quatro contatos planos, (7) eletrodos de contato e (8) base de alumínio.....	20
Figura 3.12	Esquema de absorção e transmissão da radiação incidente sobre uma amostra.....	21
Figura 3.13	Gráfico da relação linear da absorbância e a concentração molar.....	22
Figura 4.1	Estrutura química do DMSO.....	24
Figura 4.2	Equipamento de banho ultrassônico.....	26
Figura 4.3	Irradiação de UV-Ozônio: (a) vista interna: lâmpada de vapor de mercúrio a alta pressão e ventilação forçada e (b) vista externa: aparato de UV-Ozônio.....	26
Figura 4.4	Equação estequiométrica da TRP1 pelo processo <i>Tollens</i> modificado.....	27

Figura 4.5	Fotografia da solução TRP1 após a filtração.....	28
Figura 4.6	Medidor de condutividade elétrica CDR-870 em solução.....	28
Figura 4.7	Equipamento de centrifugação	29
Figura 4.8	Efeito da centrifugação da dispersão coloidal de P1N: (a) filme formado com a dispersão original P1N e (b) filme formado com a dispersão centrifugada sobrenadante P1CS.....	30
Figura 4.9	<i>Spin-coater</i> com dois estágios de rotação.....	31
Figura 4.10	(a) Perfilômetro <i>ALPHA STEP</i> e (b) esquema de preparação do degrau na amostra.....	32
Figura 4.11	(a) Espectrofotômetro de UV-Vis <i>CARY 50</i> e (b) fotografia do porta-amostra.....	33
Figura 4.12	(a) Sistema com o dispositivo de quatro contatos planos e multímetro digital para medição de resistência elétrica e (b) fotografia do dispositivo com quatro contatos planos.....	33
Figura 4.13	Esquemas do dispositivo de quatro contatos planos: (a) dimensões dos contatos e (b) esquema de vistas lateral e superior do fluxo de corrente elétrica, para os dois contatos centrais.....	34
Figura 4.14	Áreas de medição pelo dispositivo de contatos planos: (a) para dois contatos e (b) para quatro contatos.....	35
Figura 4.15	Microscópio Eletrônico de Varredura FEI <i>INSPECT F50</i>	36
Figura 4.16	Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier, <i>Magna IR 560</i>	37
Figura 4.17	Microscópio de força atômica (AFM) <i>BRUKER NanoScope IIIA</i>	38
Figura 5.1	Imagem das amostras: (a) P1N/1000rpm, (b) P1N/1500 rpm, (c) P1N/2000 rpm, (d) P1N/2500 rpm, (e) P1N/3000 rpm, (f) P2N/1000 rpm, (g) P2N/1500 rpm, (h) P2N/2000 rpm, (i) P2N/2500 rpm e (j) P2N/3000 rpm.....	42
Figura 5.2	Detalhe da amostra P1N/1000rpm com os pontos escuros e estrias...	42
Figura 5.3	Curvas dos valores médios da espessura (nm) em função da rotação do <i>spinner</i> (rpm) dos filmes de P1N e P2N.....	43
Figura 5.4.	Curva dos valores médios da resistência elétrica (k Ω) em função da rotação do <i>spinner</i> (rpm) dos filmes de P1N.....	44

Figura 5.5	Curva dos valores médios da resistividade elétrica ($\Omega\cdot\text{cm}$) em função da rotação do <i>spinner</i> (rpm) dos filmes de P1N.....	45
Figura 5.6	Curva dos valores médios da resistência elétrica ($k\Omega$) em função da rotação do <i>spinner</i> (RPM) dos filmes de P2N.....	46
Figura 5.7	Curva dos valores médios da resistividade elétrica ($\Omega\cdot\text{cm}$) em função da rotação do <i>spinner</i> (rpm) dos filmes de P2N.....	47
Figura 5.8	Curvas de transmitância óptica vs. comprimento de onda, dos filmes de P1N depositados em cinco rotações entre 1000-3000 rpm (gráfico inserido com a curva de transmitância óptica vs. rotação para o comprimento de onda de 550 nm).....	48
Figura 5.9	Curvas de transmitância óptica vs. comprimento de onda, dos filmes de P2N depositados em cinco rotações entre 1000-3000 rpm (gráfico inserido com a curva de transmitância óptica vs. rotação para o comprimento de onda de 550 nm).....	49
Figura 5.10	Imagens de MEV (a) P1N e (b) P2N.....	50
Figura 5.11	Imagem de MEV (10000x) com detalhe da estrutura do filme P1N.....	51
Figura 5.12	Imagem de MEV (30000x) com detalhe da estrutura do filme P2N.....	51
Figura 5.13	Espectro de absorção de IR das ligações dos compostos presentes no filme de P1N na faixa de número de ondas de 500-4000 cm^{-1}	53
Figura 5.14	Espectro de absorção de IR das ligações dos compostos presentes no filme de P2N na faixa de número de ondas de 500-4000 cm^{-1}	54
Figura 5.15	Espectro de absorção de IR das ligações dos compostos presentes no filme de PSS na faixa de número de ondas de 500-4000 cm^{-1}	55
Figura 5.16	Imagens de AFM dos filmes depositados em substratos de mica: (a) P1N e (b) P2N.....	56
Figura 5.17	Imagens das amostras: (a) P1CS, (b) P1D10CS, (c) P1D20CS, (d) P1D30CS, (e) P2CS, (f) P2D10CS, (g) P2D20CS e (h) P2D30CS.....	57
Figura 5.18	Esquema apresentando a interação do DMSO com o PEDOT:PSS mostrando o estiramento dos polímeros.....	58

Figura 5.19	Curvas dos valores médios das espessuras dos filmes de P1DCS e P2DCS em função do volume de DMSO utilizado no tratamento.....	59
Figura 5.20.	Resistência elétrica dos filmes de P1DCS em função do volume de DMSO utilizado no tratamento.....	60
Figura 5.21	Resistividade elétrica dos filmes de P1DCS em função do volume de DMSO utilizado no tratamento.....	61
Figura 5.22	Resistência elétrica dos filmes de P2DCS em função do volume de DMSO utilizado no tratamento.....	62
Figura 5.23	Resistividade elétrica dos filmes de P2DCS em função do volume de DMSO utilizado no tratamento.....	63
Figura 5.24	Curvas de transmitância óptica vs. comprimento de onda, dos filmes de P1DCS após o tratamento com três diferentes volumes de DMSO (gráfico inserido com a curva de transmitância óptica vs.volume de DMSO para o comprimento de onda de 550 nm).....	64
Figura 5.25	Curvas de transmitância óptica vs. comprimento de onda, dos filmes de P2DCS após o tratamento com três diferentes volumes de DMSO (gráfico inserido com a curva de transmitância óptica vs.volume de DMSO para o comprimento de onda de 550 nm).....	65
Figura 5.26	Imagens de MEV (50000x) dos filmes: (a) P1N, (b) P1D20CS, (c) P2N e (d) P2D20CS.....	67
Figura 5.27	Espectro de absorção de IR das ligações dos compostos presentes no filme de P1D20CS na faixa de número de ondas de 500-4000 cm^{-1}	69
Figura 5.28	Espectro de absorção de IR das ligações dos compostos presentes no filme de P2D20CS na faixa de número de ondas de 500-4000 cm^{-1}	70
Figura 5.29	Imagens de AFM: (a) P1D20CS e (b) P2D20CS.....	71
Figura 5.30	Imagens das amostras com TRP2: (a) P1D20CS, (b) P1D20CST2%, (c) P1D20CST3%, (d) P1D20CST4%, (e) P2D20CS, (f) P2D20CST2%, (g) P2D20CST3% e (h) P2D20CST4%.....	72
Figura 5.31	Curvas dos valores médios das espessuras dos filmes de P1D20CST e P2D20CST em função do volume de TRP2 utilizado no tratamento....	74
Figura 5.32	Resistência elétrica dos filmes de P1D20CST em função do volume de TRP2 utilizado no tratamento.....	75

Figura 5.33	Resistividade elétrica dos filmes de P1D20CST em função do volume de TRP2 utilizado no tratamento.....	76
Figura 5.34	Resistência elétrica dos filmes de P2D20CST em função do volume de TRP2 utilizado no tratamento.....	77
Figura 5.35	Resistividade elétrica dos filmes de P2D20CST em função do volume de TRP2 utilizado no tratamento.....	78
Figura 5.36	Esquema de distribuição da prata sólida na estrutura do filme.....	79
Figura 5.37	Curvas de transmitância óptica vs. comprimento de onda, dos filmes de P1D20CST após o tratamento com três diferentes volumes de TRP2 (gráfico inserido com a curva de transmitância óptica vs.volume de TRP2 para o comprimento de onda de 550 nm).....	80
Figura 5.38	Curvas de transmitância óptica vs. comprimento de onda, dos filmes de P2D20CST após o tratamento com três diferentes volumes de TRP2 (gráfico inserido com a curva de transmitância óptica vs.volume de TRP2 para o comprimento de onda de 550 nm).....	81
Figura 5.39	Espectros de densidade óptica em função do comprimento de onda, de nanopartículas de prata com diâmetros variando entre 10-100 nm em concentrações maciças de 0,02 mg / mL (dispersão + absorção).....	82
Figura 5.40	Imagens de MEV (50000x) dos filmes: (a) P1N, (b) P2N, (c) P1D20CS, (d) P2D20CS, (e) P1D20CST3%.e (f) P2D20CST3%.....	83
Figura 5.41.	Imagem de MEV (80x) (a) P1D20CST10% e (b) Análise EDX da prata.....	84
Figura 5.42	Espectro de absorção de IR das ligações dos compostos presentes no filme de P1D20CST3% na faixa de número de ondas de 500-4000 cm^{-1}	86
Figura 5.43	Espectro de absorção de IR das ligações dos compostos presentes no filme de P2D20CST3% na faixa de número de ondas de 500-4000 cm^{-1}	87
Figura 5.44	Imagens de AFM: (a) P1D20CST3% e (b) P2D20CST3%.....	88
Figura 5.45	Gráficos da resistividade elétrica com os tratamentos: (a) P1N e (b) P2N.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Tabela de condutividade eletrolítica das dispersões coloidais de P1N e P2N no estado original e centrifugado sobrenadante.....	40
Tabela 2.	Concentração mássica (%) das dispersões coloidais P1N e P2N: dados de fabrica, normal e centrifugada sobrenadante.....	41
Tabela 3.	Tabela de espessura, resistência elétrica, resistividade elétrica e condutividade elétrica do filme de P1N por rotação de deposição.....	45
Tabela 4.	Tabela de espessura, resistência elétrica, resistividade elétrica e condutividade elétrica do filme de P2N por rotação de deposição.....	46
Tabela 5.	Tabela de absorções de IR das ligações nas moléculas orgânicas do filme de P1N.....	52
Tabela 6.	Tabela de absorções de IR das ligações nas moléculas orgânicas do filme de P2N.....	54
Tabela 7.	Tabela de absorções de IR das ligações nas moléculas orgânicas do filme de PSS.....	55
Tabela 8.	Tabela de espessura, resistência elétrica, resistividade elétrica e condutividade elétrica do filme de P1DCS por volume de DMSO.....	60
Tabela 9.	Tabela de espessura, resistência elétrica, resistividade elétrica e condutividade elétrica do filme de P2DCS por volume de DMSO.....	62
Tabela 10.	Tabela de absorções de IR das ligações nas moléculas orgânicas do filme de P1D20CS.....	68
Tabela 11.	Tabela de absorções de IR das ligações nas moléculas orgânicas do filme de P2D20CS.....	70
Tabela 12.	Massa de prata (Ag) na TRP2 (%) por 1mL de solução.....	72
Tabela 13.	Tabela de espessura, resistência elétrica, resistividade elétrica e condutividade elétrica do filme de P1D20CST por volume de TRP2 (%).....	75
Tabela 14.	Tabela de espessura, resistência elétrica, resistividade elétrica e condutividade elétrica do filme de P2D20CST por volume de TRP2 (%).....	77
Tabela 15.	Tabela de absorções de IR das ligações nas moléculas orgânicas do filme de P1D20CST3%.....	85

Tabela 16.	Tabela de absorções de IR das ligações nas moléculas orgânicas do filme de P2D20CST3%.....	87
Tabela 17.	Resistividade elétrica dos filmes de P1 e P2 em cada etapa de tratamento.....	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

OLED	<i>Organic Light Emitting Diode</i> (diodo organic emissor de luz)
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> (óxido de índio e estanho)
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poli(4-estireno sulfonato de sódio)
LEM	Laboratório de Engenharia de Macromolécula
PMT	Poli Materiais
LME	Laboratório de microeletrônica
USP	Universidade de São Paulo
<i>t</i> -PA	trans-poliacetileno
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (orbital molecular desocupado mais baixo)
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (orbital molecular ocupado mais alto)
PPP	Poli(para-fenileno)
PSSH	Poli(4-estireno sulfonato de sódio)Hidrogênio
DC	<i>Direct Current</i> (corrente contínua)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> (microscópio de força atômica)
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier)
IR	<i>Infrared Radiation</i> (radiação infravermelha)
EDX	<i>Energy Dispersive X-Ray</i> (raio-X de energia dispersiva)
DMSO	Dimetilsulfóxido
TRP1	Tinta Reativa de Prata por processo <i>Tollens</i> modificado
TRP2	TRP1 modificado com 10% de 2,3-butanodiol e 50% de solução de ácido cítrico a 0,03 g.mol ⁻¹
P.A	Para Análise
UV	Radiação Ultravioleta
UV-Ozônio	Ozônio produzido pela radiação Ultravioleta e geração de radicais livres de oxigênio
UV-Vis	Radiação Ultravioleta-Visível (180 a 900 nm)
P1	PEDOT:PSS <i>Sigma Aldrich</i> código 483095

P2	PEDOT:PSS Sigma Aldrich código 739332
P1N	P1 puro
P2N	P2 puro
P1NCS	A parte sobrenadante de P1N após centrifugação
P2NCS	A parte sobrenadante de P2N após centrifugação
P1DCS	A parte sobrenadante de P1N contendo DMSO após centrifugação
P2DCS	A parte sobrenadante de P2N contendo DMSO após centrifugação
P1DCST	A parte sobrenadante de P1N contendo DMSO após centrifugação com TRP2
P2DCS T	A parte sobrenadante de P2N contendo DMSO após centrifugação com TRP2
P1D10CS	A parte sobrenadante de P1N com 10% DMSO após centrifugação
P1D20CS	A parte sobrenadante de P1N com 20% DMSO após centrifugação
P1D30CS	A parte sobrenadante de P1N com 30% DMSO após centrifugação
P2D10CS	A parte sobrenadante de P2N com 10% DMSO após centrifugação
P2D20CS	A parte sobrenadante de P2N com 20% DMSO após centrifugação
P2D30CS	A parte sobrenadante de P2N com 30% DMSO após centrifugação
P1D20CST	A parte sobrenadante de P1N com 20% DMSO após centrifugação contendo TRP2
P2D20CST	A parte sobrenadante de P2N com 20% DMSO após centrifugação contendo TRP2
P1D20CST2%	A parte sobrenadante de P1N com 20% DMSO após centrifugação contendo 2% TRP2
P1D20CST3%	A parte sobrenadante de P1N com 20% DMSO após centrifugação contendo 3% TRP2

- P1D20CST4% A parte sobrenadante de P1N com 20% DMSO após centrifugação contendo 4% TRP2
- P2D20CST2% A parte sobrenadante de P2N com 20% DMSO após centrifugação contendo 2% TRP2
- P2D20CST3% A parte sobrenadante de P2N com 20% DMSO após centrifugação contendo 3% TRP2
- P2D20CST4% A parte sobrenadante de P2N com 20% DMSO após centrifugação contendo 4% TRP2

LISTA DE SÍMBOLOS

Ω	<i>Ohm</i>
$k\Omega$	Quilo <i>Ohms</i>
$\Omega.\text{cm}$	<i>Ohm</i> centímetro
$\Omega/\square$	<i>Ohm</i> por quadrado
$k\Omega/\square$	Quilo <i>Ohms</i> por quadrado
nm	Nanômetro
cm	Centímetro
cm^{-1}	Por centímetro
mm	Milímetro
mm^2	Milímetro quadrado
mm^3	Milímetro cúbico
μm	Micrômetro
mS	Mili <i>Siemens</i>
$\text{mS}.\text{cm}^{-1}$	Mili <i>Siemens</i> por centímetro
$\text{S}.\text{cm}^{-1}$	<i>Siemens</i> por centímetro
eV	Elétron- <i>Volt</i>
kV	Quilo <i>Volts</i>
g	Grama
mg	Miligramas
$\text{g}.\text{mol}^{-1}$	Gramas por mol
$\text{g}.\text{mL}^{-1}$	Gramas por mililitro
$\text{L}.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	Litros por mol por centímetro
$\text{mol}.\text{L}^{-1}$	Mol por litro
mL	Mililitro
μL	Microlitro
kHz	Quilo <i>Hertz</i>
W	<i>Watts</i> (unidade de potência elétrica)
$^{\circ}\text{C}$	Graus <i>Celsius</i>
$\%$	Por cento
rpm	Rotações por minuto
p/v	Peso por volume

v/v	Volume por volume
M	Molar
MM	Massa molar
cP	<i>Centi Poise</i>
pH	Potencial hidrogeniônico
s	Orbital s
p	Orbital p
sp	Orbitais hibridizados sp
sp ²	Dois orbitais hibridizados sp
p _z	Orbital p no eixo z
x	Eixo x do plano cartesiano
y	Eixo y do plano cartesiano
z	Eixo z do plano cartesiano
σ	Orbital ligante σ
σ*	Orbital anti-ligante σ*
π	Orbital ligante π
π*	Orbital antiligante π*
s ⁰	Portador de carga neutro
s ⁺	Portador de carga positivo
s ⁻	Portador de carga negativo
p ⁺	<i>Polaron</i> positivo
p ⁻	<i>Polaron</i> negativo
ρ	Resistividade elétrica (Ω.cm)
R	Resistência elétrica (Ω)
V	Tensão elétrica (V)
I	Corrente elétrica (A)
S	Área transversal (mm ²)
l	Comprimento entre os pontos de medição (cm)
w	Largura transversal (mm)
t	Espessura (nm)
σ	Condutividade elétrica (S.cm ⁻¹)
R _f	Resistência de folha (Ω/□)
s	Espaçamento entre contatos no quatro pontas (mm)

s_1	Espaçamento entre contatos 1 e 2 no quatro pontas (mm)
s_2	Espaçamento entre contatos 2 e 3 no quatro pontas (mm)
s_3	Espaçamento entre contatos 3 e 4 no quatro pontas (mm)
F	Fator de correção geométrico ($\pi/\ln 2$)
F_1	Fator de correção de proximidade de borda (adimensional)
F_2	Fator de correção da espessura fina (adimensional)
F_3	Fator de correção da posição das pontas (adimensional)
P_0	Radiação incidente
P	Radiação transmitida
T	Transmitância
A	Absorbância
α	Coeficiente angular da reta $a.b$
a	Absortividade molar ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
b	Caminho óptico (cm)
c	Concentração (mol.L^{-1})
C	Carbono
C-C	Ligação simples carbono-carbono
C=C	Ligação dupla carbono-carbono
C-H	Ligação carbono-hidrogênio
C-O-C	Ligação carbono-oxigênio-carbono
$\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$	Dimetilsulfóxido (DMSO)
NH_4OH	Hidróxido de amônio
$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Acetato de prata
CH_2O_2	Ácido fórmico
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	2,3-Butanodiol
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Ácido cítrico
H_2O	Água
SO_3H	Ácido sulfônico
Ag	Prata
O_3	Ozônio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	5
2.1 Descrição da Dissertação	6
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
3.1 Condutividade elétrica dos materiais	8
3.2 Polímeros Semicondutores	10
3.3 Blenda Polimérica PEDOT:PSS	14
3.4 Medidas de Resistência Elétrica em Corrente Contínua (DC)	15
3.4.1 Método de Duas Pontas	16
3.4.2 Método de Quatro Pontas	18
3.5 Absorbância e Transmitância (Lei de <i>Lambert-Beer</i>)	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1 Materiais	23
4.2 Métodos	25
4.2.1 Limpeza de substratos	25
4.2.2 Preparação da Tinta Reativa de Prata (TRP1)	27
4.2.3 Medida de condutividade elétrica em dispersão coloidal	28
4.2.4 Centrifugação das dispersões coloidais de PEDOT:PSS	29
4.2.5 Tratamento das dispersões coloidais de P1N e P2N com o solvente orgânico DMSO	30
4.2.6 Adição de TRP2 nas dispersões coloidais P1DCS e P2DCS	30
4.2.7 Deposição dos filmes finos de PEDOT:PSS pela técnica de <i>spin-coating</i>	31
4.2.8 Medidas de espessura dos filmes finos	32
4.2.9 Espectroscopia de UV-Vis. dos filmes finos	32
4.2.10 Medidas de resistência elétrica dos filmes finos	33
4.2.11 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes	35
4.2.12 Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	36
4.2.13 Microscopia de força atômica (AFM – <i>Atomic Force Microscopy</i>)	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 Resultados obtidos para as dispersões coloidais P1N e P2N	39
5.1.1 Medidas de condutividade das dispersões coloidais P1N e P2N	39
5.1.2 Deposição de filmes de P1N e P2N pela técnica de <i>spin-coating</i>	41

5.1.3	Medidas de espessura dos filmes de P1N e P2N	43
5.1.4	Medidas de resistência elétrica dos filmes de P1N e P2N	44
5.1.5	Medidas de transmitância óptica dos filmes de P1N e P2N	48
5.1.6	Imagens de MEV dos filmes de P1N e P2N.....	50
5.1.7	Espectros de absorção de IR das amostras de P1N e P2N (FTIR)	52
5.1.8	Imagens de microscopia de força atômica (AFM) dos filmes de P1N e P2N ...	56
5.2	Resultados e discussões para as dispersões coloidais de P1DCS e P2DCS ..	56
5.2.1	Deposição de filmes de P1DCS e P2DCS pela técnica de <i>spin coating</i>	56
5.2.2	Medidas de espessura dos filmes de P1DCS e P2DCS	58
5.2.3	Medidas de resistência elétrica dos filmes de P1DCS e P2DCS	59
5.2.4	Medidas de transmitância óptica dos filmes de P1DCS e P2DCS	64
5.2.5	Imagens de MEV dos filmes de P1DCS e P2DCS.....	66
5.2.6	Espectros de absorção de infravermelho das amostras de P1D20CS e P2D20CS (FTIR)	67
5.2.7	Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de P1D20CS e P2D20CS	71
5.3	Resultados e discussão para as dispersões coloidais de P1D20CST e P2D20CST	71
5.3.1	Deposição de filmes de P1D20CST e P2D20CST pela técnica de <i>spin coating</i>	71
5.3.2	Medidas de espessura dos filmes de P1D20CST e P2D20CST	73
5.3.3	Medidas de resistência elétrica dos filmes de P1D20CST e P2D20CST	74
5.3.4	Medidas de transmitância óptica dos filmes de P1D20CST e P2D20CST	79
5.3.5	Imagens de MEV dos filmes de P1D20CST e P2D20CST	82
5.3.6	Espectros de absorção de infravermelho das amostras de P1D20CST e P2D20CST (FTIR)	84
5.3.7	Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de P1D20CST e P2D20CST.....	88
5.3.8	Comparativo da resistência elétrica com os tratamentos de P1 e P2.....	88
6.	CONCLUSÕES	90
7.	TRABALHOS PUBLICADOS	92
8.	REFERÊNCIAS	94
9.	APÊNDICE A	98
10.	APÊNDICE B	99

1. INTRODUÇÃO

A microeletrônica vem evoluindo em uma nova área, com o desenvolvimento dos polímeros condutores em suas aplicações, denominada “eletrônica de plástico”, em crescimento desde o início da década de 70. Os pesquisadores *Shirakawa* e *Ikeda*, da Universidade de *Tsukuba*, Japão, estudando, então, o poliacetileno^{1,2}, obtiveram acidentalmente o primeiro polímero semicondutor, que mostrou significativo aumento na condutividade elétrica com dopagem com iodo. Em 1977, *Shirakawa* em conjunto com a equipe da Universidade da Pensilvânia, liderada por *MacDiarmid*, descobriu que o poliacetileno quando dopado com quantidades controladas de halogênios, cloro, bromo ou iodo e com pentafluoreto de arsênio, alcançava condutividades superiores em até sete ordens de grandeza^{3,4} (de $4,4 \cdot 10^{-5}$ para 38 S.cm^{-1}), em relação ao polímero inicial. Este resultado de grande importância possibilitou o desenvolvimento da pesquisa em polímeros semicondutores e seus dispositivos, na qual se destaca o grupo de pesquisa liderado por *Heeger*, Universidade da Califórnia, em Santa Bárbara. Em reconhecimento às suas contribuições, *Shirakawa*, *MacDiarmid* e *Heeger* foram laureados com o Prêmio Nobel de Química, em 2000.

O transporte de cargas nos materiais orgânicos ocorre através de ligações conjugadas entre os átomos de carbono. Pela alternância de ligações químicas simples e duplas, esta característica confere ao polímero conjugado as propriedades semicondutoras⁵. Isoladamente, a presença de ligações conjugadas, não torna o material orgânico condutor, havendo, frequentemente, a necessidade de efetuar a adição de grupos doadores ou aceptores de elétrons, que aumenta o número de portadores de carga no material orgânico⁶. Devido à sua estrutura peculiar, a excitação eletrônica nos materiais orgânicos, requer uma energia maior, comparado aos materiais semicondutores inorgânicos. A movimentação das cargas nos materiais orgânicos ocorre por saltos (*hopping*)⁷ entre as cadeias poliméricas dos seus estados localizados de carga, justificando a baixa mobilidade eletrônica.

Muitos trabalhos têm sido publicados na área de sínteses de novos materiais orgânicos poliméricos com as propriedades elétricas e ópticas próximas dos semicondutores inorgânicos. Eles apresentam vantagens da flexibilidade dos plásticos e facilidade de moldagem e impressão em dispositivos, bem como, da

síntese de estruturas químicas variadas e custos de produção mais reduzidos. Apesar dos progressos nas pesquisas, esses sistemas ainda apresentam desvantagens como, menor tempo de vida útil do material, devido à instabilidade química dos polímeros de fácil degradação e a janela de absorção espectral da luz solar mais estreita, em comparação aos materiais inorgânicos.

Os polímeros condutores vêm sendo utilizados em uma variedade de aplicações, destacando-se os dispositivos optoeletrônicos como os diodos emissores de luz⁸, células solares⁹, monitores de telas de toque¹⁰, *lasers*¹¹, detectores e sensores¹², entre outros. Entretanto, existe a dificuldade de processamento dos polímeros condutores pela sua insolubilidade em solventes mais comuns e dificuldade na evaporação destes¹³, o que demanda novas pesquisas para sua ampla utilização.

Pela necessidade de se ter, pelo menos, um dos eletrodos transparente nos dispositivos optoeletrônicos, que permita a passagem da luz, o ITO (*indium tin oxide* – óxido de índio e estanho) tem sido o material inorgânico mais utilizado como catodo. Entretanto, a crescente demanda na produção de telas eletrônicas finas, a elevação do custo devido à escassez do elemento índio na crosta terrestre, além da sua baixa flexibilidade mecânica, tem promovido as pesquisas em busca de um material polimérico de condutividade elevada, que possibilite a utilização em dispositivos flexíveis. Na Figura 1.1, é mostrada uma tela flexível (*display*) de OLED da Sony¹⁴, apresentada em 2010, enrolada até um diâmetro de 8 mm.

Figura 1.1 Tela flexível (*display*) de OLED da Sony.

Fonte: <http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press/201005/10-070E/>.

Dentre os materiais poliméricos mais pesquisados, está o PEDOT:PSS [poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(4-estirenosulfonato de sódio)], com a estrutura química mostrada na Figura 1.2, uma blenda polimérica produzida comercialmente que apresenta-se como dispersão coloidal aquosa. O PEDOT:PSS por ser uma blenda polimérica condutiva, tem sido sugerido para utilização como eletrodo por ser de fácil aplicabilidade, onde os filmes são depositados por *spin-coating* possuem as características de alta transparência à luz visível, boa estabilidade térmica, alta flexibilidade mecânica e por ser um material de baixo custo.

Figura 1.2 Estrutura química do PEDOT:PSS.

Fonte: J. OUYANG, *Elsevier Displays* (2013), vol. 34¹³.

O PEDOT:PSS na sua forma normalmente comercializada, apresenta uma baixa condutividade ($<1 \text{ S.cm}^{-1}$)¹³, muito aquém da condutividade dos filmes de ITO (3000 S.cm^{-1})¹³. Melhorar a condutividade elétrica desta blenda polimérica tem sido a meta de muitos pesquisadores, cujas publicações apresentam diversos tratamentos físico-químicos, alguns apresentando resultados próximos à condutividade dos filmes de ITO.

Como tratamentos químicos ainda em dispersão coloidal, anteriores à deposição dos filmes, são reportados tratamentos com diversos tipos de cosolventes e solventes orgânicos polares com o objetivo de diminuir a interação eletrostática entre o PEDOT e o PSS, para tirar proveito da característica mais condutiva do PEDOT. São também reportados tratamentos com a mistura de sais na dispersão

coloidal com o objetivo de introduzir cargas iônicas para aumentar a densidade de portadores de carga^{13,15,16,17,18}.

Como tratamentos físicos ainda em dispersão coloidal, são reportados tratamentos: com a adição de particulados metálicos¹⁹ para aumentar a densidade e a mobilidade dos portadores de carga; a centrifugação das dispersões coloidais para separação dos polímeros por densidade mássica¹⁷ visando obter maior uniformidade na morfologia dos filmes; e os tratamentos térmicos^{15,16,18} em diferentes temperaturas na fase de formação dos filmes para evaporação dos solventes e definição de características estruturais. No processo de deposição pela técnica de *spin coating*, com a variação da velocidade de rotação são obtidas as diferentes espessuras dos filmes que alteram as características de condutividade elétrica e transmitância óptica.

Como tratamentos químicos posteriores à formação dos filmes, são reportados tratamentos: com solventes orgânicos, cosolventes orgânicos e ácidos aplicados sobre os filmes para separar o PEDOT do PSS ou mesmo remover o PSS dos filmes^{13,15, 20,21,22,23}, com a mesma finalidade descrita nos tratamentos ainda em solução; e tratamentos com a difusão de sais na superfície dos filmes para introduzir cargas iônicas, para aumentar a densidade de portadores de carga em sua estrutura¹⁵.

2. OBJETIVO

O objetivo desse trabalho é o estudo para redução da resistividade elétrica e a caracterização física e morfológica de filmes finos poliméricos que apresentem a possibilidade de aplicação na construção de circuitos e eletrodos em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. No estudo, foram analisadas as características de condução elétrica em filmes finos da blenda polimérica PEDOT:PSS, submetida a alterações na sua microestrutura em função de tratamentos físico-químicos. Para estudar as condições em que ocorre o aumento da condutividade elétrica dos filmes de PEDOT:PSS foi utilizada uma combinação de materiais, processos e tratamentos, descritos a seguir:

(1) Utilização de dois tipos de PEDOT:PSS com diferentes características de condutividade elétrica, adquiridos comercialmente.

(2) Tratamentos do PEDOT:PSS com a adição de um solvente orgânico polar, no estudo da sua influência na melhoria da condutividade elétrica^{13,15,16,17,18}.

(3) Processo de centrifugação da dispersão coloidal para obter soluções com maior uniformidade de tamanho das cadeias moleculares ou fase dispersa e estudo da morfologia resultante do filme depositado¹⁷.

(4) Estudo da variação da espessura na deposição do filme em diferentes rotações pela técnica de *spin-coating*, processo adotado na construção de OLEDs.

(5) Estudo da adição de precursores de prata nas dispersões coloidais de PEDOT:PSS anteriormente tratadas, com a finalidade de aumentar a densidade e a mobilidade dos portadores de carga¹⁹.

A utilização da blenda polimérica PEDOT:PSS foi definida por se tratar do material polimérico mais reportado em publicações, com a finalidade de produção de filmes condutores orgânicos para utilização como eletrodos. O uso dos processos e tratamentos citados visa produzir filmes com uma estrutura molecular e morfologia mais uniforme, tirando proveito das características mais condutivas do PEDOT, além disso, adotou-se a adição de particulados metálicos para aumentar a densidade de portadores de carga e reduzir o *gap* de energia na condutividade do sistema.

A morfologia original dos filmes do PEDOT:PSS possui características altamente irregulares que resultam em elevada resistência ao movimento de cargas elétricas. O sistema PEDOT:PSS apresenta-se como um polieletrólito; as cadeias de

PEDOT e PSS interagem por forças Coulombianas, formando uma estrutura espiralada como conchas onde a cadeia mais longa de PSS isola o PEDOT do contato com o meio dispersante aquoso¹³ e esta morfologia persiste após a remoção simples da água por evaporação. Os tratamentos físico-químicos visam alterar a disposição relativa das cadeias de PEDOT e PSS e a morfologia do sistema, na tentativa de alcançar uma conformação mais uniformemente estruturada e ao mesmo tempo, introduzir alterações na composição que permitam melhorar o fluxo dos portadores de carga.

A obtenção de filmes finos poliméricos mais condutivos abre caminho para a substituição dos filmes de ITO em dispositivos optoeletrônicos ou aplicações em circuitos eletrônicos, com a facilidade de deposição e impressões (*roll print e inkjet*) sobre diversas superfícies e com boa flexibilidade. As caracterizações elétricas e ópticas dos filmes produzidos foram realizadas para compreensão do mecanismo de melhoria da condutividade.

Os trabalhos foram realizados no Laboratório de Engenharia de Macromoléculas (LEM) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) e no Laboratório de Microeletrônica (LME) do Departamento de Engenharia Elétrica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP).

2.1 Descrição da Dissertação

Este trabalho foi dividido em oito capítulos descritos a seguir:

No Capítulo 1 é apresentada a introdução com uma breve descrição do estado da arte, dos conceitos relativos aos polímeros conjugados, as características de preparação, propriedades do PEDOT:PSS e as teorias envolvidas na caracterização da resistividade elétrica em materiais. No Capítulo 2 é apresentado o objetivo desta pesquisa e a descrição das atividades desenvolvidas em cada capítulo. No Capítulo 3 são apresentadas a revisão bibliográfica dos conceitos relativos aos polímeros conjugados, as características de preparação e propriedades do PEDOT:PSS e as teorias envolvidas na caracterização da resistividade elétrica dos materiais. No Capítulo 4 são apresentados os materiais e métodos utilizados neste trabalho. No Capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos e discussão. No Capítulo 6 são

apresentadas as conclusões dos resultados obtidos. No Capítulo 7 são apresentados os trabalhos publicados até a defesa do mestrado. No Capítulo 8 é apresentada a relação das referências consultadas neste trabalho.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo é apresentada a revisão bibliográfica abordando definições relativas à condutividade elétrica nos materiais (item 3.1), bem como o modelo molecular adotado para polímeros semicondutores e suas características condutivas (item 3.2), as características estruturais e composição da blenda polimérica PEDOT:PSS, utilizada nesse estudo (item 3.3), os métodos de obtenção de medidas elétricas em corrente contínua (item 3.4) e finalmente a absorbância e transmitância óptica segundo a Lei de *Lambert-Beer*.

3.1 Condutividade elétrica dos materiais

Quanto à condutividade elétrica, os materiais são classificados em: condutores, semicondutores e isolantes. Essa classificação se refere ao grau de resistência oferecida pelo material à passagem dos portadores de carga pela sua estrutura atômica. Um material com alta resistência ao fluxo de portadores de carga é chamado de isolante, um material com baixa resistência é chamado de condutor e um material com valor intermediário (entre um material isolante e um condutor) é chamado semicondutor.

Esta diferença nas características de condução das cargas elétricas pode ser compreendida pela análise da estrutura de bandas de energia dos elétrons formadas nos materiais sólidos. Estas bandas, onde se encontram confinados os elétrons, estão separadas por bandas proibidas (*bandgap*), cujos valores de energia não correspondem a nenhum estado ou nível energético dos elétrons no material semicondutor. Com relação à condução elétrica, são analisadas as bandas de energia mais elevadas. No caso dos materiais condutores, a banda de energia mais elevada (banda de valência) encontra-se semipreenchida e permite com aplicação de pouca energia a promoção dos elétrons para estados de energia não-ocupados (banda de condução), portanto, existe uma sobreposição dos estados ocupados e não-ocupados (por elétrons). Os materiais isolantes e semicondutores apresentam banda de energia mais elevada preenchida por elétrons (banda de valência) e níveis

de energia maiores possíveis formam a banda de condução e está vazia. A separação entre o nível de energia mais elevado da banda de valência e o nível mais baixo da banda de condução, define-se como a energia da banda proibida (*bandgap*). A *bandgap* é a energia mínima para que o elétron se desloque entre as bandas de valência e condução. No material isolante, esta diferença é grande, no material condutor, as bandas de valência e de condução estão sobrepostas, não existindo *bandgap* e no material semiconductor, a *bandgap* apresenta usualmente valores menores que 3 eV (Figura 3.1).

Figura 3.1 Bandas de energia nos materiais: isolante, semiconductor e condutor.

Fonte: A. GLOGAUER, Dissertação de Mestrado (2004)²⁴.

Os materiais condutores são geralmente metálicos e possuem valores de condutividade elevados (10^4 a 10^5 S.cm⁻¹)²⁵, sendo muito utilizados como eletrodos em dispositivos. Alguns óxidos metálicos como o ITO, possuem valores de condutividade da mesma ordem dos metais, com a vantagem da transparência, esta combinação de características é essencial na indústria eletrônica.

É fato conhecido que alguns polímeros semicondutores submetidos a tratamentos físico-químicos, como vem sendo praticado com os semicondutores inorgânicos, podem aumentar a sua condutividade elétrica, de modo a alcançar

características próximas dos materiais condutores, com as vantagens de transparência óptica e flexibilidade mecânica e tem sido uma das metas dos pesquisadores desta área.

3.2 Polímeros Semicondutores

Polímeros são macromoléculas formadas por uma repetição de unidades básicas denominadas de meros (em grego, meros = "partes"). Polímeros conjugados são cadeias com estruturas químicas que possuem alternância de ligações simples e duplas entre os átomos da cadeia principal, criando regiões deslocalizadas de carga, conferindo a característica semicondutora ao polímero.

Nos polímeros conjugados a camada de valência dos átomos de carbono ($2s^2 2p^2$) sofre hibridização dos orbitais atômicos no formato $sp^2 + p_z$ e cada átomo de carbono forma quatro ligações. A ligação simples é formada por uma ligação *sigma* (σ), onde um dos três orbitais hibridizados sp^2 no plano xy de cada átomo de carbono se sobrepõe no mesmo alinhamento do eixo que unem os núcleos. Na ligação dupla, além de uma ligação *sigma* (σ), ocorre a aproximação de orbitais p_z , no eixo z em paralelo, resultando na ligação *pi* (π), como mostrado na Figura 3.2.

Figura 3.2 Representação gráfica da ligação dupla *sigma* e *pi* entre carbonos.

Fonte: Teoria da Ligação de Valência, Universidade Federal de Itajubá ²⁶.

O polímero conjugado mais simples existente é o trans-poliacetileno (t-PA), a sua estrutura apresenta uma forma linear de átomos de carbono com ligações alternadas simples e duplas entre eles e completadas com ligações com átomos de hidrogênio, como representado na Figura 3.3.

Figura 3.3 (A) Estrutura do trans-poliacetileno e (B) trans-poliacetileno em ressonância.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Nas ligações atômicas, ocorre uma sobreposição das funções de onda dos orbitais participantes, que podem ser construtiva ou destrutiva, resultando em um orbital ligante ou antiligante, respectivamente. Para o caso da ligação $\pi - \pi^*$ temos o orbital ligante π (ocupado por dois elétrons) e o orbital antiligante π^* (vazio). No polímero conjugado, as ligações simples e duplas entre os carbonos possuem comprimentos diferentes, isto é, as ligações C-C são mais longas que as ligações C=C, originando uma diferença de energia entre elas, como mostrado na Figura 3.4, onde as interações entre os orbitais π ligantes (ocupados) da cadeia polimérica possibilitam que os elétrons mais fracamente ligados fiquem deslocalizados na cadeia, formando uma banda de energia denominada de *HOMO* (*highest occupied molecular orbital*) e as interações entre os orbitais π^* antiligante (desocupados) formam uma banda de energia denominada *LUMO* (*lowest unoccupied molecular orbital*).

Figura 3.4 Esquema de distribuição de energia na formação de orbitais moleculares da ligação dupla entre carbonos sp^2 .

Fonte: F. C. CORREIA, Dissertação de Mestrado (2009)²⁷.

Como pode ser observado na Figura 3.4, o *gap* de energia entre os orbitais $\pi - \pi^*$ são bem menores que nos orbitais $\sigma - \sigma^*$, o que indica que os orbitais $\pi - \pi^*$ determinam as características condutivas nos polímeros conjugados²⁸.

A presença de defeitos de sequência degenerada de ligações simples/dupla e dupla/simples entre os carbonos na cadeia conjugada contribuem para auferir a característica de condutividade elétrica ao material. Na Figura 3.5 é mostrado o defeito característico da cadeia de t-PA denominado *soliton*, é um defeito eletricamente neutro com *spin* eletrônico $\frac{1}{2}$ (s^0), mas podendo-se tornar um portador de carga positiva (s^+), ao perder um elétron e negativa (s^-), ao receber um elétron.

Figura 3.5 Cadeia degenerada de t-PA (A e B) com um defeito *soliton* e os níveis de energia de um *soliton*^{29,30}.

Fonte: R. F. BIANCHI, Tese de Doutorado (2002).

Nos demais polímeros conjugados, a presença na cadeia de duas regiões separadas por um defeito estrutural, pares com *soliton* (defeito) e *anti-soliton* (anti-defeito) que se mantêm em equilíbrio energético, permanecendo a sequência de energia mais alta entre eles, são chamados de *polarons*²⁷. Os *polarons* podem ser carregados positivamente (p^+) pela perda de um elétron ou negativamente (p^-) pelo ganho de um elétron. A presença dos *polarons* no *gap* de energia dos polímeros conjugados induz à formação dos estados ligantes e anti-ligantes. Quando ocorre o encontro de dois *polarons* neutros formam um novo defeito denominado de *bipolaron* e o encontro de um *polaron* positivo com um *polaron* negativo, podem se recombinar formando um defeito chamado de *éxciton* singleto. Na Figura 3.6 é mostrada uma cadeia de poli(*para*-fenileno) (PPP) com um defeito de *polaron* positivo, apresentando a sequência de anéis aromáticos benzenóides, de menor energia, nas extremidades e a sequência de anéis aromáticos quinóides, de maior energia, na parte central.

Figura 3.6 Cadeia de poli(*para*-fenileno) com um defeito *polaron* positivo e os níveis de energia de um *polaron*²⁷.

Fonte: R. F. BIANCHI, Tese de Doutorado (2002)

3.3 Blenda Polimérica PEDOT:PSS

O PEDOT:PSS é uma blenda polimérica, com a sua estrutura química mostrada na Figura 1.2, disponível comercialmente na forma de dispersão coloidal com variados graus de condutividade e concentração, conforme o fabricante, composto por poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (*PEDOT*) (policátion), hidrofóbico, com alta condutividade elétrica, insolúvel na maioria dos solventes, altamente transparente na faixa da luz visível. Para melhorar a sua processabilidade é adicionado o poli(4-estirenosulfonato de sódio) (*PSS*) (poliânion), hidrofílico, com baixa condutividade elétrica atuando como surfactante iônico do PEDOT, possibilitando a sua dispersão em água. A blenda formada de PEDOT:PSS tem a tonalidade azul escuro, com baixa condutividade ($<1 \text{ S.cm}^{-1}$)¹³.

Conforme relatados por *Ouyang et al.*^{13,15}, a maior massa molecular do PSS em relação ao PEDOT e as diferentes interações Coulombianas tendem a formar uma cadeia com estrutura característica. Ocorrem dois tipos de conformações para os segmentos PSS, na primeira os ânions PSS são atraídos pelas cargas positivas do PEDOT e formam segmentos com uma conformação em espiral, criando “bolhas” que isola o contato do PEDOT com a água e na segunda os segmentos de PSSH sem o PEDOT ligado, que se dissociam em ânions PSS e prótons, adotando uma conformação linear como cordas entre as “bolhas”, para minimizar as repulsões entre os ânions PSS, formando uma estrutura similar a um “colar”, como mostrado na Figura 3.7.

Figura 3.7 Estrutura em forma de “colar” com o PSS envolvendo o PEDOT.

Fonte: J. OUYANG, *Elsevier Displays* (2013), vol. 34.

3.4 Medidas de Resistência Elétrica em Corrente Contínua (DC)^{31,32}

A caracterização de um material é o mecanismo para conhecer as suas propriedades físicas e químicas e compreender melhor o seu comportamento, que é fundamental no desenvolvimento de novos materiais. Uma das propriedades físicas mais importantes na caracterização elétrica dos sistemas em estudo é a resistividade elétrica (ρ).

Por definição, a resistência elétrica (R) é a grandeza física que dimensiona o grau de oposição que um portador de carga sofre para atravessar de um ponto a outro, dentro de um material sob a ação de um campo elétrico. Pela Lei de *Ohm*, em materiais isotrópicos, a resistência elétrica é determinada pela tensão elétrica (V) aplicada dividida pela corrente elétrica (I), medida entre os pontos analisados, conforme representado pela expressão:

$$R = \frac{V}{I} = \rho \frac{l}{S} \quad (1)$$

Onde: ρ é a resistividade elétrica, l é a distância entre os dois pontos medidos e S é a área correspondente a um corte transversal no material entre os dois pontos ($S=w.t$), calculado pelo produto entre w (largura transversal do filme em relação ao sentido da corrente) e t (espessura do filme).

A resistividade elétrica (ρ) caracteriza o grau de oposição a um portador de carga em qualquer ponto do material, para uma determinada unidade de comprimento, sendo uma característica intrínseca do material, expressa por:

$$\rho = \frac{V.S}{I.l} \quad (2)$$

A condutividade elétrica (σ), por sua vez, é definida como o inverso da resistividade elétrica, dada pela expressão:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \rightarrow \quad \sigma = \frac{I.l}{V.S} \quad (3)$$

Para medidas de resistência elétrica em filmes com espessura t muito fina, a resistência é analisada em termos de resistência de folha (R_f), que representa um elemento resistivo por uma unidade de comprimento e largura padrão, denominado de *ohm* por quadrado ($\Omega/\square$) e tem correlação com a resistência R , conforme a equação:

$$R = \rho \frac{l}{S} = \rho \frac{l}{w \cdot t} = \frac{\rho}{t} \cdot \frac{l}{w} = R_f \frac{l}{w} \quad (4)$$

Onde: $R_f = \frac{\rho}{t}$ é a resistência de folha.

Os métodos mais comuns para a medida de resistência e resistividade elétricas DC são os métodos de Duas Pontas e o de Quatro Pontas^{31,32}.

3.4.1 Método de Duas Pontas^{31,32}

O método de Duas Pontas utiliza uma fonte de corrente, que injeta uma corrente (I) medida pelo amperímetro (A) e um voltímetro que mede a tensão (V), entre dois pontos A e B mostrados na Figura 3.8, comumente integrados em um único aparelho multitest, no qual a medida de resistência é determinada pela Equação 1.

Figura 3.8 Esquema de medição de resistência entre os pontos A e B.

Fonte: E. M. GIROTTI, I. A. SANTOS, Quim. Nova (2002), vol. 25.

Para o caso específico de um condutor polimérico é apresentado um comparativo com um condutor metálico, como mostrado na Figura 3.9. O filme polimérico é formado por um aglomerado de cadeias poliméricas de tamanhos finitos, acomodadas de forma desordenada e unidos por atração Coulombiana, mostrada na Figura 3.9(a). O portador de carga se desloca de um polo a outro impulsionado pelo campo elétrico aplicado, saltando (*hopping*) de uma cadeia para outra, absorvendo energia para seguir o seu percurso, em consequência do aumento da resistência elétrica dentro do material. Para estabelecer uma comparação, se um condutor metálico fosse cortado em vários segmentos, como mostrado na Figura 3.9(b), surgiria um *gap* entre cada segmento do condutor metálico onde o portador de carga necessitaria saltar de um segmento a outro para seguir o seu percurso, consequentemente um aumento na resistência entre os pontos A e B.

Figura 3.9 Esquema comparativo entre: (a) condutor polimérico e (b) condutor metálico.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

3.4.2 Método de Quatro Pontas^{31,32,33}

O método de medição de Quatro Pontas é utilizado para medir a resistência de folha em filmes finos, onde a espessura do filme é muito menor que a distância entre os contatos. Ele utiliza quatro contatos de pontas colineares e espaçamentos (s_1 , s_2 e s_3) entre eles de dimensões reduzidas, como mostrado na Figura 3.10. Os quatro contatos são encostados na superfície do filme a ser medido, é injetada uma corrente (I) pelos dois contatos externos e em seguida é feita a medição da tensão (V) nos dois contatos internos. Com esse método é eliminada a resistência de contato com o filme, porque entre os contatos internos que medem a tensão não circula nenhuma corrente.

Figura 3.10 Esquema de medição com o método de Quatro Pontas.

Fonte: M. M. OKA, Quatro Pontas.LSI.USP.pdf.

O cálculo da resistividade elétrica no método de Quatro Pontas é simplificado quando temos os três espaçamentos iguais entre as pontas ($s = s_1 = s_2 = s_3$):

$$\rho = 2 \cdot \pi \cdot s \cdot \frac{V}{I} \cdot F \quad (5)$$

Onde: F é um fator de correção geométrico:

$$F = F_1 \cdot F_2 \cdot F_3 \quad (6)$$

Para a Equação 6, F_1 é o fator de correção de proximidade de borda, F_2 , o fator de correção da espessura fina e F_3 o fator de correção da posição das pontas em relação à borda. Para amostras muito finas, isto é, a espessura do filme muito menor que o espaçamento entre as pontas dos contatos ($t \ll s$), pode ser considerado $F_2 \approx 1$ e $F_3 \approx 1$.

Como é conhecida na literatura, a equação para a resistência de folha, levando-se em considerações, o fator geométrico de correção e a espessura dos filmes produzidos, que deve ser finita e bem menor que a distância entre os contatos do medidor³⁴, assim temos:

$$\rho = \frac{\pi \cdot t}{\ln(2)} \frac{V}{I} \quad (7)$$

$$R_f = \frac{\rho}{t} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V}{I} = 4,532 \frac{V}{I} \quad (8)$$

Onde: t é a espessura do filme.

O método de medida de resistência de folha Quatro Pontas é utilizado, geralmente, em filmes finos de materiais sólidos (silício, germânio, ITO, etc) que apresentam uma estrutura interna isotrópica, onde o deslocamento dos portadores de carga ocorre nas mesmas condições em todas as direções do filme fino. No caso dos filmes poliméricos, as cadeias de polímeros formam aglomerados que não apresentam uma estrutura bem definida, resultando em variações significativas nas medidas para cada região do filme. Outro problema decorrente na utilização do Quatro Pontas em filmes poliméricos, é pelo fato do material possuir baixa resistência mecânica e tendo os filmes uma espessura em torno de ≈ 100 nm as pontas dos contatos podem perfurar facilmente a sua superfície alcançando até o substrato. Para tentar minimizar esse problema *Hiremath et al.*³⁵ publicaram um trabalho sobre um aparato de quatro contatos planos (Figura 3.11) para medição das

propriedades elétricas em filmes poliméricos, que foi adotado nesse trabalho e apresentado no Capítulo 4 (item 4.2.10).

Figura 3.11 Aparato experimental para medidas elétricas: (1) mola, (2) placa de bronze, (3) placa de alumínio, (4) lamina de mica, (5) amostra de filme fino, (6) quatro contatos planos, (7) eletrodos de contato e (8) base de alumínio.

Fonte: R. K. HIREMATH et al., *American Institute of Physics* 77-126106 (2006).

3.5 Absorbância e Transmitância (Lei de *Lambert-Beer*)³⁶

Quando um feixe de radiação atravessa um material sólido, líquido ou gás, alguns comprimentos de onda dessa radiação são seletivamente absorvidas, um processo no qual parte da energia eletromagnética é transferida para átomos, íons, moléculas que compõem a amostra e a outra parte é transmitida.

A medida quantitativa da absorbância e da transmitância é obtida incidindo-se um feixe de radiação inicial de intensidade P_0 e efetuando a detecção da radiação transmitida P na saída da amostra, como mostrado na Figura 3.12.

Figura 3.12 Esquema de absorção e transmissão da radiação incidente sobre uma amostra.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

A transmitância T é equacionada como:

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (9)$$

Onde P_0 é a radiação incidente e P é a radiação transmitida.

E a absorbância A é equacionada como:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} \quad (10)$$

A relação entre absorção e concentração foi elaborada pela combinação da observação elaborada por *Johann Heinrich Lambert* (1728-1777), onde a intensidade da luz transmitida por um meio absorvedor era proporcional à espessura do meio pelo qual a luz passava e pela observação de *August Beer* (1825-1863), onde a intensidade da luz transmitida por um meio absorvedor era proporcional à concentração da espécie absorvedora.

Assim a Lei de *Lambert-Beer* foi estabelecida como:

$$A = a \cdot b \cdot c \quad (11)$$

Onde a é a absortividade molar ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

b é o caminho óptico (cm)

c é a concentração ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Então, uma relação linear é estabelecida se as medidas forem efetuadas em uma condição de caminho óptico constante, como mostrado na Figura 3.13.

Figura 3.13 Gráfico da relação linear da absorbância e a concentração molar³⁶.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Como:

$$A = -\log T = a \cdot b \cdot c = \alpha \cdot c \quad (12)$$

Onde $\alpha = a \cdot b$, que é o coeficiente angular da reta.

Assim temos,

$$T = 10^{-\alpha \cdot c} \quad (13)$$

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas a descrição dos materiais utilizados nesse trabalho (item 4.1) e a descrição dos métodos experimentais (item 4.2).

Os métodos experimentais estão divididos em: processos de limpeza dos substratos (item 4.2.1); preparação da tinta reativa de prata para inserir particulados de prata metálica na estrutura do filme (item 4.2.2); medida de condutividade elétrica das dispersões coloidais P1N e P2N (item 4.2.3); centrifugação das dispersões coloidais P1N e P2N para separação da parte sobrenadante (item 4.2.4); tratamento das dispersões coloidais de P1N e P2N com o solvente orgânico polar (DMSO) (item 4.2.5); adição da tinta reativa de prata (TRP2) nas dispersões coloidais de P1DCS e P2DCS para inserir particulados de prata sólida (item 4.2.6); deposição dos filmes finos sobre os substratos de vidro por *spin coating* (item 4.2.7); medidas de espessura dos filmes finos (item 4.2.8); espectroscopia de transmissão no UV-Vis dos filmes finos (item 4.2.9); medidas de resistência elétrica dos filmes finos (item 4.2.10); microscopia eletrônica de varredura (MEV) para obtenção de imagens morfológicas (item 4.2.11); espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) para identificação das composições dos filmes em termos de grupamentos químicos (item 4.2.12); microscopia de força atômica (AFM) para obtenção de imagens morfológicas em relevo (item 4.2.13).

4.1 Materiais

(1) Como substratos (de vidro) foram utilizados lâminas de microscópio da marca *Vision Glass*, cortados em dois tamanhos, e discos de mica da marca *Ted Pella Inc.*:

- Lâminas de vidro de 25x25x1 mm³, para preparação de amostras para medidas de resistência, perfilometria, transmitância e absorbância.
- Lâminas de vidro de 12,5x12,5x1 mm³, para preparação de amostras na obtenção de imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

- Substrato de mica com 9,9 mm de diâmetro, para a preparação de amostras para a microscopia de força atômica (AFM).

(2) Dois tipos de PEDOT:PSS comerciais fornecido pela *Sigma Aldrich* foram utilizados:

- O produto com o código 483095 (P1), grau condutivo, pH 1,0~2,0, densidade 1,0 g/mL, condutividade 1 S.cm⁻¹ e dispersão em água a 1,3 % em p/v. Neste trabalho, no seu estado original recebido do fornecedor, foi denominado de P1N.
- O produto com o código 739332 (P2), grau altamente condutivo (sem surfactante), pH < 2,5, densidade 0,999 g/mL, resistência de folha < 100 Ω/□ e dispersão em água a 1,1 % em p/v. Neste trabalho, no seu estado original recebido do fornecedor, foi denominado de P2N.

(3) O solvente orgânico polar dimetilsulfóxido (DMSO - C₂H₆OS), mostrado na Figura 4.1, utilizado como agente modificador no PEDOT:PSS foi fornecido pela Vetec Química Fina, código 2021, pureza ≥ 99,9% e MM 78,13 g.mol⁻¹.

Figura 4.1 Estrutura química do DMSO.

Fonte: Catálogo de produtos no site da *Sigma-Aldrich*³⁷.

(4) Materiais utilizados na preparação da Tinta Reativa de Prata (TRP1)¹⁹:

- Hidróxido de Amônio (NH₄OH), fornecido pela Caal, código 11993, densidade 0,895 e MM 35,05 g.mol⁻¹.
- Acetato de Prata (AgC₂H₃O₂), fornecido pela Vetec Química Fina, código V00031-25G, pureza ≥ 99% e MM 166,91 g.mol⁻¹.
- Ácido Fórmico (PA) (CH₂O₂), fornecido pela Quimibrás Indústria Química, pureza ≥ 88% e MM 46,03 g.mol⁻¹.

(5) Materiais adicionados à TRP1 para a obtenção de uma solução mais estável (TRP2):

- 2,3-Butanodiol (C₄H₁₀O₂), fornecido pela *Sigma Aldrich*, código B84904-100G, pureza ≥ 98%, densidade 1,002 e MM 90,12 g.mol⁻¹.

- Ácido Cítrico (anidro) ($C_6H_8O_7$), fornecido pela Caal, código 10248 e MM 192,13 g.mol⁻¹.

(6) Materiais utilizados para a limpeza das lâminas:

- Álcool metílico (PA), fornecido pela Caal, código 11481 e MM 32,04 g.mol⁻¹.
- Acetona (PA), fornecido pela *Synth*, código A1017 e MM 58,08 g.mol⁻¹.
- Hidróxido de Amônio (NH_4OH), fornecido pela Caal, código 11993, densidade 0,895 e MM 35,05 g.mol⁻¹.
- Peróxido de Hidrogênio (PA), fornecido pela *Synth*, código P2233.01.BJ lote 177787 e MM 34,01 g.mol⁻¹.

4.2 Métodos

4.2.1 Limpeza de substratos

Todos os substratos passam por um processo de limpeza química antes da deposição dos filmes, seguindo as etapas descritas a seguir:

(1) Na primeira etapa: limpeza inicial com detergente doméstico em água corrente para a remoção de impurezas orgânicas e particulados mais grosseiros da superfície, terminando com enxágue em água deionizada.

(2) Na segunda etapa: as lâminas são colocadas verticalmente em uma cuba de vidro nos encaixes de separação, preenchido com álcool metílico até cobrir as lâminas e levadas ao banho ultrassônico, da marca *Altsonic Clean* (Figura 4.2), modelo 3IA (40 kHz – 60 W) a 30°C por 30 minutos. Em seguida, o processo é repetido substituindo-se o álcool metílico por acetona. Nessa etapa serão removidas as impurezas orgânicas e os particulados que não foram removidos pela limpeza na primeira etapa.

(3) Na terceira etapa: é utilizado o método de hidrofilição em meio básico com hidróxido de amônio, peróxido de hidrogênio e água deionizada, na proporção de 3:1:4, respectivamente, aquecida a 75°C na cuba de vidro, onde as lâminas foram mergulhadas por 15 minutos e enxaguadas em água deionizada. Nessa

etapa são removidas as impurezas orgânicas e os particulados metálicos ainda presentes na superfície da lâmina.

Figura 4.2 Equipamento de banho ultrassônico.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

(4) Na quarta etapa: antes da deposição dos filmes, cada lâmina é submetida a um tratamento por irradiação de UV-Ozônio (O_3) durante 5 minutos, em um aparato desenvolvido no LME³⁸ (Figura 4.3). O tratamento por oxidação da superfície da lâmina eleva a afinidade química da superfície com o polímero a ser depositado, contribuindo para a formação do filme.

Figura 4.3 Irradiação de UV-Ozônio: (a) vista interna: lâmpada de vapor de mercúrio a alta pressão e ventilação forçada e (b) vista externa: aparato de UV-Ozônio.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

4.2.2 Preparação da Tinta Reativa de Prata (TRP1)

(1) TRP1

A preparação da TRP1 foi feita pelo processo *Tollens* modificado¹⁹, apresentada na equação estequiométrica da Figura 4.4.

Figura 4.4 Equação estequiométrica da TRP1 pelo processo *Tollens* modificado.

Fonte: S. B. WALKER, J. A. LEWIS, *J. of the Am. Chem. Soc.* (2012), vol. 134.

Para a preparação da solução TRP1, foram dissolvidos 1 g de acetato de prata ($\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) em 2,5 mL de hidróxido de amônio aquoso ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$), à temperatura ambiente e deixado sob agitação por 15 segundos. A seguir, 0,2 mL de ácido fórmico (CH_2O_2) foi adicionado à solução por gotejamento, durante 60 segundos, sendo a mistura homogeneizada em banho ultrassônico por 5 minutos. A solução obtida é centrifugada a 2500 rpm por 20 minutos e deixada descansando em condições ambientes por um período de 12 horas, resultando em uma solução estável. Finalmente, a solução é filtrada com um filtro de seringa *Whatman* AT 0,2 μm , para a retirada de sólidos particulados de prata formados durante a reação, obtendo-se uma solução límpida, que constitui a TRP1, com concentração nominal de 22% em massa de prata, com boa transparência, como mostrado na Figura 4.5.

(2) TRP2

A preparação da solução TRP2 foi realizada como descrito a seguir: para 1 mL de TRP1, foram adicionados 0,5 mL de solução com concentração $0,03 \text{ g.mL}^{-1}$ de ácido cítrico (anidro) ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) e 0,1 mL de 2,3-Butanodiol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$). A adição destes compostos contribuem na regulação do pH diminuindo a tensão superficial, consequentemente, melhorando a ação umectante sobre o substrato.

Figura 4.5 Fotografia da solução TRP1 após a filtração.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

4.2.3 Medida de condutividade elétrica em dispersão coloidal

As medidas de condutividade elétrica das dispersões coloidais de P1 e P2 nos seus estados originais e nos sobrenadantes das dispersões centrifugadas foram obtidas com o medidor de condutividade, fabricado pela *INSTRUTHERM*, modelo CDR-870, mostrado na Figura 4.6. Os contatos dos eletrodos foram imersos em 2 mL de cada dispersão coloidal em diferentes *beckers*, à temperatura ambiente, obtendo-se a leitura diretamente no *display*.

Figura 4.6 Medidor de condutividade elétrica CDR-870 em solução.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

4.2.4 Centrifugação das dispersões coloidais de PEDOT:PSS

O processo de centrifugação das dispersões coloidais de PEDOT:PSS foi realizado na centrífuga fabricada pela FANEM EXCELSA II, modelo 206 BL, mostrado na Figura 4.7. A rotação utilizada foi de 3500 rpm por 60 minutos. Após a centrifugação foi realizada a retirada da parte sobrenadante, com o auxílio de uma micropipeta, para ser utilizada na deposição dos filmes.

Figura 4.7 Equipamento de centrifugação.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

A parte sobrenadante separada na centrifugação da dispersão coloidal concentra uma quantidade de particulados sólidos com massas moleculares mais uniformes, conseqüentemente, permitindo depositar filmes com a morfologia mais uniforme como mostrado na Figura 4.8.

Figura 4.8 Efeito da centrifugação da dispersão coloidal de P1N: (a) filme formado com a dispersão original P1N e (b) filme formado com a dispersão centrifugada sobrenadante P1CS.

Fonte: YAN H., JO T., OKUZAKI H., yamanashi7PEDOT.pdf (2009)¹⁷.

4.2.5 Tratamento das dispersões coloidais de P1N e P2N com o solvente orgânico DMSO

As dispersões coloidais de P1N e P2N passaram por um processo de tratamento com o solvente orgânico polar DMSO. Para verificar a influência da adição do solvente na condutividade, foram preparadas dispersões coloidais de P1N e P2N com a adição de 10%, 20% e 30% em volume de DMSO, respectivamente, em seguida homogeneizadas em banho ultrassônico por 15 minutos. As dispersões coloidais resultantes foram centrifugadas a 3500 rpm por 60 minutos para a separação da parte sobrenadante, denominadas de P1DCS e P2DCS.

4.2.6 Adição de TRP2 nas dispersões coloidais P1DCS e P2DCS

As dispersões coloidais P1DCS e P2DCS, tratadas com o solvente orgânico DMSO, foram modificadas pela adição de 2%, 3% e 4% em volume de TRP2,

respectivamente. Logo após a adição da TRP2, as dispersões foram homogeneizadas em banho ultrassônico por 15 minutos.

4.2.7 Deposição dos filmes finos de PEDOT:PSS pela técnica de *spin-coating*

As deposições dos filmes finos de PEDOT:PSS sobre os substratos foram realizadas através da técnica de *spin-coating*, utilizando o equipamento fabricado pela *SWIN 4" TABLE TOP ECONOMIC COATER*, modelo EC4 SYN 3S102-0902, que permite o ajuste em dois estágios de rotação, o primeiro estágio espalha o material no substrato em uma rotação mais lenta e no segundo estágio é formado o filme com a velocidade pré-estabelecida. O equipamento é ligado à uma bomba de vácuo, fabricado pela *YUNG-I Co. Ltd.*, modelo T-33, para fixação da amostra na base rotativa. O equipamento é mostrado na Figura 4.9.

Figura 4.9 *Spin-coater* com dois estágios de rotação.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

4.2.8 Medidas de espessura dos filmes finos

As medidas de espessura foram obtidas usando um perfilômetro fabricado pela *ALPHA STEP*, modelo *500 Surface*, do Laboratório de Microeletrônica da Engenharia Elétrica da Escola Politécnica. Os degraus nos filmes depositados foram preparados com a remoção de uma faixa central do filme, inicialmente, passando-se uma haste com algodão umedecido com água e, em seguida, passando-se um palito de dentes para fazer o acabamento, formando os degraus para medição. Na Figura 4.10(a) e (b), são mostrados o perfilômetro e o detalhe esquemático do degrau na amostra, respectivamente.

Figura 4.10 (a) Perfilômetro *ALPHA STEP* e (b) esquema de preparação do degrau na amostra.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

4.2.9 Espectroscopia de UV-Vis. dos filmes finos

As medidas dos espectros de transmitância óptica dos filmes depositados sobre os substratos de vidro foram obtidas no equipamento UV-Vis *Spectrophotometer*, modelo *CARY 50 CONC*, tomando como referência um substrato de vidro equivalente isento de amostra. Na Figura 4.11 são mostrados, o espectrofotômetro e o porta-amostra. São realizadas varreduras na amostra com feixe de luz na faixa de comprimentos de onda de 300 a 800 nm e obtidos os espectros de transmitância.

Figura 4.11 (a) Espectrofotômetro de UV-Vis CARY 50 e (b) fotografia do porta-amostra.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

4.2.10 Medidas de resistência elétrica dos filmes finos

As medidas de resistência elétrica foram obtidas utilizando um multímetro de bancada, fabricado pela *TEKTRONIX*, modelo DMM 4020, em conjunto com um dispositivo artesanal montado neste trabalho. Este dispositivo apresenta quatro contatos elétricos planos retangulares e alinhados, recortado de um circuito impresso reciclado, que permite medidas tomadas diretamente dos contatos sem causar danos ao filme polimérico (Figuras 4.12 e 4.13).

Figura 4.12 (a) Sistema com o dispositivo de quatro contatos planos e multímetro digital para medição de resistência elétrica e (b) fotografia do dispositivo com quatro contatos planos.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

As dimensões dos contatos e o esquema do fluxo de corrente elétrica do aparato são mostrados na Figura 4.13(a) e (b), respectivamente.

Figura 4.13 Esquemas do dispositivo de quatro contatos planos: (a) dimensões dos contatos e (b) esquema de vistas lateral e superior do fluxo de corrente elétrica, para os dois contatos centrais.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Os contatos planos banhados a ouro proporcionam maior área de contato físico sem perfurar o filme depositado no substrato, em comparação com contatos pontuais, possibilitando boa estabilidade e com pouca dispersão no fluxo da corrente elétrica, entre os eletrodos, resultando em uma leitura da resistência elétrica no multímetro sem maiores oscilações. Considerando-se a distância média entre os contatos (distância entre as linhas centrais dos contatos no sentido longitudinal), a espessura do filme e as dimensões dos contatos, calcula-se o valor aproximado da resistividade pela Equação 4 (página 14).

Nesse trabalho as medidas de resistência elétrica foram concentradas numa pequena área (100 mm^2) na região central dos filmes, utilizando apenas os dois contatos centrais do conjunto, cobrindo $18,6 \text{ mm}^2$ de área em cada medição. Devido a não homogeneidade dos filmes formados nas diferentes fases de tratamentos, a leitura com os quatro contatos para obtenção das medidas de resistência de folha, cobrindo $43,8 \text{ mm}^2$ de área, apresentaram leituras com muita instabilidade e as

oscilações impossibilitaram uma leitura consistente. Na Figura 4.14 são mostradas as diferenças das áreas de contato para medições com dois e quatro contatos.

Figura 4.14 Áreas de medição pelo dispositivo de contatos planos: (a) para dois contatos e (b) para quatro contatos.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

4.2.11 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes

As imagens de MEV foram obtidas no Laboratório de Imagens do PMT com o microscópio eletrônico de varredura, fabricado pela *FEI*, modelo *INSPECT F50*, mostrado na Figura 4.15. As imagens de alta resolução da superfície das amostras foram obtidas com a varredura de um feixe de elétrons a uma tensão de 10 kV e aumentos entre 500 a 50.000 vezes. Os filmes poliméricos semicondutores recebem a deposição de uma camada fina de ouro na superfície, antes da análise de imagem, para que não sofra degradação com o acúmulo de cargas estáticas do feixe de elétrons, facilitando a descarga para a terra. A interação entre o feixe de elétrons e a amostra resulta na emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons *Auger*, raios-x característicos, radiação eletromagnética na região do infravermelho, do visível e do ultravioleta, além de causar aquecimento da amostra. Um detector captura parte das emissões secundárias para detalhar o relevo da amostra.

Figura 4.15 Microscópio Eletrônico de Varredura FEI *INSPECT F50*.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

4.2.12 Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR foram obtidos no Laboratório de Macromoléculas do PMT com o espectrofotômetro de infravermelho, fabricado pela *Thermo Fisher Scientific Nicolet*, modelo *Magna IR 560*, mostrado na Figura 4.16.

A espectroscopia no infravermelho se baseia na absorção de energia pelas ligações químicas e respectivos modos vibracionais na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Pelo espectro obtido é possível identificar os números de onda onde ocorrem as absorções de energia e verificar em um banco de dados os tipos de ligações químicas e compostos químicos presentes nas amostras.

Figura 4.16 Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier, *Magna IR 560*.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

4.2.13 Microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*)

As imagens de AFM foram obtidas no Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da USP, com o microscópio de força atômica fabricado pela *BRUKER*, modelo *NanoScope IIIA*, pelo modo de operação *Tapping Mode* (contato intermitente). O equipamento é mostrado na Figura 4.17. As imagens de alta resolução da superfície das amostras foram obtidas pela varredura de um *cantilever* com uma ponta de cerâmica piezoelétrica, onde um laser incidindo sobre o *cantilever* é refletido para um conjunto de foto-detecores. O sinal elétrico obtido é realimentado para o computador, mantendo constante a amplitude de oscilação no modo contato intermitente. As correções na altura z são processadas juntamente com as respectivas posições x e y da amostra, gerando a imagem topográfica da amostra.

Figura 4.17 Microscópio de força atômica (AFM) *BRUKER NanoScope IIIA*.

Fonte: <http://fap.if.usp.br/~lff/spm.html>

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo, são apresentados os resultados obtidos na fase experimental, divididos em três etapas: preparação de filmes utilizando as dispersões coloidais originais P1N e P2N (item 5.1), preparação de filmes utilizando as dispersões coloidais tratadas com o solvente orgânico polar DMSO P1DCS e P2DCS (item 5.2) e preparação de filmes com as dispersões coloidais da segunda etapa tratadas com a tinta reativa de prata (TRP2) P1DCST e P2DCST (item 5.3). Essas três etapas, foram subdivididas nos seguintes processos e caracterizações: medida de condutividade das dispersões coloidais (item 5.1.1), deposição dos filmes sobre o substrato (itens 5.1.2, 5.2.1 e 5.3.1), medidas de espessura (itens 5.1.3, 5.2.2 e 5.3.2), medidas de resistência elétrica (itens 5.1.4, 5.2.3 e 5.3.3), medidas de transmitância óptica (itens 5.1.5, 5.2.4 e 5.3.4), obtenção das imagens morfológica de MEV (itens 5.1.6, 5.2.5 e 5.3.5), espectroscopia de infravermelho (FTIR) (itens 5.1.7, 5.2.6 e 5.3.6) e obtenção de imagens morfológica de AFM (itens 5.1.8, 5.2.7 e 5.3.7).

5.1 Resultados obtidos para as dispersões coloidais P1N e P2N

5.1.1 Medidas de condutividade das dispersões coloidais P1N e P2N

As medidas de condutividade eletrolítica obtidas nas dispersões coloidais originais P1N e P2N, obtidas com o medidor de condutividade CDR870 da *Instrutherm*, apresentaram os seguintes resultados e mostrados na Tabela 1:

- (1) Para o P1N foi obtido o valor de $\sigma = 3,76 \text{ mS.cm}^{-1}$ a 25°C.
- (2) Para o P2N foi obtido o valor de $\sigma = 3,96 \text{ mS.cm}^{-1}$ a 25°C.

As medições foram repetidas com as dispersões coloidais P1N e P2N após passar por um processo de centrifugação quando foram separadas as partes sobrenadantes, denominadas agora de P1NCS e P2NCS.

(3) Para o P1NCS foi obtido o valor de $\sigma = 3,03 \text{ mS.cm}^{-1}$ a 25°C.

(4) Para o P2NCS foi obtido o valor de $\sigma = 3,64 \text{ mS.cm}^{-1}$ a 25°C.

Tabela 1. Tabela de condutividade eletrolítica das dispersões coloidais de P1N e P2N no estado original e centrifugado sobrenadante.

	$\sigma \text{ (mS.cm}^{-1}\text{) a 25}$	
	N	CS
P1	3,76	3,03
P2	3,96	3,64

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Para os valores obtidos nos itens (1) e (2) foi verificada a menor condutividade elétrica do P1N em comparação com o P2N, conforme especificações informadas pelo fabricante como grau condutivo e grau altamente condutivo, respectivamente.

Nas dispersões coloidais centrifugadas, a parte sobrenadante apresenta uma concentração menor de polímeros, verificada pela determinação de teor de sólidos de todas as dispersões. Para isso, um volume de 2 mL foi inicialmente pesado, para cada uma das dispersões coloidais, e após a evaporação do solvente (H₂O) a 100°C em uma estufa, o resíduo sólido resultante foi novamente pesado. A concentração de P1N passou de 1,26% para 1,15% em massa no P1NCS e a concentração de P2N passou de 1,07% para 0,98% em massa no P2NCS (Tabela 2). Observa-se que os itens (3) e (4) apresentaram diminuição da condutividade elétrica em comparação com os itens (1) e (2), o que é atribuído à redução da concentração mássica de polímeros nas dispersões coloidais centrifugadas sobrenadantes.

Tabela 2. Concentração mássica (%) das dispersões coloidais P1N e P2N: dados de fábrica, normal e centrifugada sobrenadante.

PEDOT:PSS	De fábrica	Normal	Centrifugada
P1	1,30%	1,26%	1,15%
P2	1,10%	1,07%	0,98%

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

5.1.2 Deposição de filmes de P1N e P2N pela técnica de *spin-coating*

Para a deposição dos filmes de P1N e P2N, foram preparados cinco substratos de vidro nas dimensões de 25x25x1 mm³, para cada uma das blendas poliméricas. As lâminas passaram pelos processos de limpeza química e tratamento por UV-Ozônio (item 4.2.1), efetuando-se o tratamento por UV-Ozônio individualmente, antes de cada processo de deposição.

O pH das dispersões coloidais P1N e P2N informados pelo fabricante indicam ser < 2,5 e verificados com o papel indicador de pH (Merck) mostraram valores entre 2 e 3, a análise não foi realizada com um pHmetro por ter um volume reduzido de dispersões coloidais restantes até o término dos trabalhos, não podendo ser descartados para análises nesse aparelho.

O *spin-coater* foi ajustado no primeiro estágio para 400 rpm por 10 segundos e no segundo estágio foram utilizadas cinco rotações, mais especificamente, 1000, 1500, 2000, 2500 e 3000 rpm por 60 segundos, em condições ambientes. Com o auxílio de uma micropipeta ajustada para 200 µL, as dispersões coloidais foram espalhadas sobre as superfícies dos substratos, antes do acionamento do *spin-coater*. Após o término das deposições dos filmes de P1N e P2N, as lâminas recobertas foram levadas à estufa, a 80°C por 20 minutos, para secagem dos filmes. As imagens das amostras dos filmes P1N e P2N para cada rotação de deposição no *spinner* são apresentadas na Figura 5.1.

Figura 5.1 Imagem das amostras: (a) P1N/1000rpm, (b) P1N/1500rpm, (c) P1N/2000rpm, (d) P1N/2500rpm, (e) P1N/3000rpm, (f) P2N/1000rpm, (g) P2N/1500rpm, (h) P2N/2000rpm, (i) P2N/2500rpm e (j) P2N/3000rpm.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Observa-se que os filmes obtidos apresentaram-se transparentes e uniformes, embora seja possível notar a presença de pontos mais escuros e estrias suaves (Figura 5.2) na série de (a) até (e), correspondente às deposições a partir da dispersão coloidal original com menor condutividade. Especula-se que os pontos escuros e estrias sejam géis poliméricos, agregados formados por partículas maiores cuja ocorrência pode ser devida a não uniformidade dos tamanhos das cadeias poliméricas presentes, bem como ionização não homogênea do PSS, ocasionando a associação das partículas dispersas.

Figura 5.2 Detalhe da amostra P1N/1000rpm com os pontos escuros e estrias.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

5.1.3 Medidas de espessura dos filmes de P1N e P2N

As medidas de espessura dos filmes obtidas no item 5.1.2, foram realizadas no perfilômetro *ALPHA STEP* do LME, sendo feitas três medições em pontos distribuídos na superfície de cada amostra, os valores médios calculados com os respectivos desvios padrão são mostrados na Figura 5.3.

Figura 5.3 Curvas dos valores médios da espessura (nm) em função da rotação do *spinner* (rpm) dos filmes de P1N e P2N.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

As curvas obtidas mostram espessuras maiores para os filmes da blenda P2N em comparação aos filmes da blenda P1N, para uma mesma rotação de deposição, devido a maior viscosidade da dispersão coloidal P2N (<100 cP a 22°C). Com o aumento da rotação, verifica-se a diminuição da espessura dos filmes, simultaneamente, a melhoria da uniformidade nas deposições, supondo uma melhor interação entre as cadeias poliméricas e pode ser correlacionada com os menores valores dos desvios padrão das médias a partir de 2000 rpm, sendo essa rotação adotada para as demais etapas de deposições.

5.1.4 Medidas de resistência elétrica dos filmes de P1N e P2N

Os filmes depositados no item 5.1.2 foram submetidos à medição da resistência elétrica, com o aparato de quatro contatos planos, em conjunto com o multímetro digital. Foram feitas seis medições de resistência elétrica nos filmes de P1N e P2N, em diferentes regiões do filme e calculados os seus valores médios que estão mostrados nas Figuras 5.4 e 5.6, respectivamente:

Figura 5.4. Curva dos valores médios da resistência elétrica (k Ω) em função da rotação do *spinner* (rpm) dos filmes de P1N.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Os valores médios da resistividade elétrica dos filmes de P1N e P2N foram obtidos utilizando a Equação (4) (página 14). Nas Figuras 5.5 e 5.7 são mostradas as curvas de resistividade elétrica (ρ) dos filmes de P1N e P2N, onde podemos observar as curvas sem grandes variações, indicando uma uniformidade dos valores na região do filme analisado, como mostrados nas Tabelas 3 e 4, respectivamente. Nessas Tabelas também foram colocados os valores médios da condutividade elétrica (σ), calculados pelo valor inverso da resistividade elétrica. Na rotação de 3000 rpm o valor médio da resistividade elétrica apresenta um ligeiro declínio, fora da tendência da curva, provavelmente, a diminuição da espessura mais acentuada

nessa rotação promove uma alteração na morfologia pela reduzida quantidade de material polimérico e redução da área transversal do fluxo das cargas, dificultando o caminho dos portadores de carga.

Tabela 3. Tabela de espessura, resistência elétrica, resistividade elétrica e condutividade elétrica do filme de P1N por rotação de deposição.

Rotação (rpm)	Espessura (nm)	Resistência (k Ω)	Resistividade (Ω .cm)	Condutividade (S.cm ⁻¹)
1000	100,9 $\pm$ 7,3	48,3 $\pm$ 4,1	1,39 $\pm$ 0,12	0,72 $\pm$ 0,06
1500	51,3 $\pm$ 14,7	77,3 $\pm$ 5,7	1,13 $\pm$ 0,09	0,88 $\pm$ 0,07
2000	48,6 $\pm$ 5,0	99,1 $\pm$ 4,1	1,37 $\pm$ 0,06	0,73 $\pm$ 0,03
2500	38,6 $\pm$ 6,0	119,2 $\pm$ 9,3	1,31 $\pm$ 0,11	0,76 $\pm$ 0,06
3000	23,1 $\pm$ 6,0	147,6 $\pm$ 6,1	0,97 $\pm$ 0,04	1,03 $\pm$ 0,05

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Figura 5.5 Curva dos valores médios da resistividade elétrica (Ω .cm) em função da rotação da rotação do *spinner* (rpm) dos filmes de P1N.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Figura 5.6 Curva dos valores médios da resistência elétrica (k Ω) em função da rotação do *spinner* (rpm) dos filmes de P2N.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Tabela 4. Tabela de espessura, resistência elétrica, resistividade elétrica e condutividade elétrica do filme de P2N por rotação de deposição.

Rotação (rpm)	Espessura (nm)	Resistência (k Ω)	Resistividade (Ω .cm)	Condutividade (S.cm ⁻¹)
1000	169,6 $\pm$ 18,6	15,5 $\pm$ 0,8	0,75 $\pm$ 0,04	1,33 $\pm$ 0,07
1500	137,8 $\pm$ 22,3	24,4 $\pm$ 2,9	0,96 $\pm$ 0,11	1,04 $\pm$ 0,13
2000	85,3 $\pm$ 4,7	31,1 $\pm$ 2,5	0,76 $\pm$ 0,06	1,32 $\pm$ 0,11
2500	81,9 $\pm$ 5,7	39,8 $\pm$ 4,3	0,93 $\pm$ 0,10	1,07 $\pm$ 0,12
3000	65,8 $\pm$ 7,9	49,7 $\pm$ 6,7	0,93 $\pm$ 0,13	1,07 $\pm$ 0,15

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Figura 5.7 Curva dos valores médios da resistividade elétrica ($\Omega\cdot\text{cm}$) em função da rotação do *spinner* (rpm) dos filmes de P2N.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Pelos resultados obtidos nas duas blendas poliméricas, são observados:

(1) O crescimento da resistência elétrica com o aumento da rotação de deposição dos filmes, determinado pela diminuição da espessura que é inversamente proporcional ao valor da resistência elétrica, como esperado.

(2) Para os filmes obtidos com as duas blendas P1N e P2N, as curvas da resistência elétrica por rotação de deposição, apresentaram uma variação quase linear, tendo uma variação muito pequena nos valores de resistividade, quase constantes, ficando as diferenças obtidas vinculadas à variação da espessura dos filmes conforme a rotação de deposição.

(3) Os filmes de P2N apresentaram valores menores de resistência elétrica, de aproximadamente 35% em relação aos valores dos filmes de P1N, confirmando a sua melhor condutividade de acordo com as informações do fabricante.

5.1.5 Medidas de transmitância óptica dos filmes de P1N e P2N

Os filmes depositados no item 5.1.2 foram submetidos à medição da transmitância óptica, no espectrofotômetro de UV-Visível ajustado no modo *single beam*. As amostras foram colocadas em um porta-amostra, que apresenta um círculo vazado com diâmetro de 5 mm para a passagem do feixe de luz. A análise foi fixada na faixa de comprimentos de onda de 300 a 800 nm. Inicialmente, foi realizada uma varredura de referência (*baseline*) em uma lâmina de vidro limpa equivalente àquela utilizada para a deposição dos filmes. A curva de transmitância em função do comprimento de onda de cada amostra dos conjuntos correspondentes às duas séries P1N e P2N são apresentados nas Figuras 5.8 e 5.9, respectivamente.

Figura 5.8 Curvas de transmitância óptica vs. comprimento de onda, dos filmes de P1N depositados em cinco rotações entre 1000-3000 rpm (gráfico inserido com a curva de transmitância óptica vs. rotação para o comprimento de onda de 550 nm).

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Todos os filmes de P1N apresentaram boa transparência com valores de transmitância acima dos 80%, na faixa dos comprimentos de onda da luz visível. Na curva inserida de transmitância vs. rotação de deposição dos filmes de P1N, no comprimento de onda de 550 nm, foi verificado o aumento do valor da transmitância

óptica com o aumento da rotação de deposição dos filmes, fato observado pela diminuição da espessura dos filmes (Figura 5.3) e elevando os valores da radiação transmitida nas amostras. Pela Equação 13 (página 20) podemos observar que o coeficiente α que representa o produto da absortividade molar com a distância do caminho óptico, não sofre grandes variações contribuindo para manter a transmitância constante em todos os filmes.

Na faixa de radiação UV de 300 a 370 nm o substrato de vidro absorve grande parte da radiação, onde se observa a curva descendente nesse intervalo. Nessa mesma faixa de comprimento de onda também ocorre absorção por parte dos polímeros conjugados, com a alternância das ligações duplas (C=C) e simples (C-C) entre carbonos que vibram nessa faixa frequência.

Na faixa do comprimento de onda da luz visível, de 370 a 800 nm, o vidro se torna praticamente transparente ao feixe de radiação e o equipamento fornece apenas os dados do filme, com a diferença do conjunto vidro-filme menos o vidro tomado como referência (*baseline*).

Figura 5.9 Curvas de transmitância óptica vs. comprimento de onda, dos filmes de P2N depositados em cinco rotações entre 1000-3000 rpm (gráfico inserido com a curva de transmitância óptica vs. rotação para o comprimento de onda de 550 nm).

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Nos filmes de P2N, apenas o filme produzido a 1000 rpm foi verificado uma transmitância com maior declive, mostrando de 350 a 600 nm acima de 80% e de

600 a 800 nm entre 70% e 80%. Os demais filmes apresentaram transmitâncias acima de 80% na faixa de comprimento de onda da luz visível. A blenda P2N formam filmes mais espessos (66 a 170 nm) que as de P1N (23 a 101 nm) (Figura 5.3), aumentando o bloqueio para a passagem da luz pelo filme, tanto por efeito de absorção, como por espalhamento. Na curva inserida de transmitância vs. rotação de deposição, dos filmes de P2N no comprimento de onda de 550 nm, foi observado o aumento do valor da transmitância óptica com o aumento da rotação de deposição dos filmes, destacando o bloqueio maior da transmitância no filme depositado a 1000 rpm.

5.1.6 Imagens de MEV dos filmes de P1N e P2N

Na Figura 5.10 são mostradas as imagens de MEV dos filmes de P1N, P2N com um aumento de 50000 vezes.

Figura 5.10 Imagens de MEV (a) P1N e (b) P2N.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Foi observada uma irregularidade maior na morfologia do filme de P2N em comparação com o P1N, provavelmente na diferença de preparação das duas blendas, sendo o P1N com utilização de surfactantes e P2N sem surfactante, como descrito no catálogo do fabricante.

Nas imagens das Figuras 5.11 e 5.12 foram observados mais detalhes dos filmes depositados, onde são mostrados os filmes de P1N e P2N depositados na rotação de 2000 rpm, respectivamente, apresentando as estruturas poliméricas dos filmes formados. As amostras foram preparadas após a deposição do filme, efetuando-se uma ruptura do substrato na parte central, com o auxílio de um riscador de vidro fazendo uma incisão no substrato na face oposta ao filme.

Figura 5.11 Imagem de MEV (10000x) com detalhe da estrutura do filme P1N.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Na Figura 5.11, o filme de P1N forma uma franja, devido a um provável estiramento sofrido na ruptura, mostrando uma estrutura de escamas no formato de placas sobrepostas, possivelmente resultante da utilização de surfactante no processo de produção da blenda P1, o qual não é especificado pelo fabricante.

Figura 5.12 Imagem de MEV (30000x) com detalhe da estrutura do filme P2N.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Na Fig. 5.12, o filme P2N mostra uma estrutura diferente para a mesma blenda polimérica PEDOT:PSS, com estruturas menores aglomeradas, provavelmente pela produção da blenda com ausência de surfactante, como informado pelo fabricante.

5.1.7 Espectros de absorção de IR das amostras de P1N e P2N (FTIR)

Os espectros absorção de IR obtidos dos filmes P1N e P2N e também de uma amostra do polímero PSS, no aparelho de espectrofotometria *Magna IR 560*, são apresentados nas Figuras 5.13, 5.14 e 5.15, respectivamente.

O espectro de absorção da radiação infravermelho (FTIR) obtido no filme de P1N, mostrado na Figura 5.13 e os valores de absorção apresentados na Tabela 5, as bandas em 685, 837, e 980 cm^{-1} são referentes ao estiramento da ligação C-S dos anéis quinóides do tiofeno presentes no PEDOT. A banda 1090 cm^{-1} é referente ao estiramento S=O do grupo ácido sulfônico (SO_3) presente no PSS. A banda 1230 cm^{-1} é referente à absorção do estiramento da ligação C-O-C do tiofeno presente no PEDOT. As bandas 1380 e 1540 cm^{-1} são referentes à absorção de estiramento das ligações C-C e C=C presentes nos anéis benzênicos e da estrutura quinoidal do tiofeno. A banda 2370 cm^{-1} é referente à absorção da vibração das ligações O=C=O do gás carbônico (CO_2) presente no ar ambiente infiltradas na amostra. E finalmente, as bandas 2970 e 3670 cm^{-1} são referentes à absorção de estiramento das ligações dos grupos hidroxila (O-H) associados nas bandas intensas e largas centradas ao redor de 3600 cm^{-1} ^{39,40,41}.

Tabela 5. Tabela de absorções de IR das ligações nas moléculas orgânicas do filme de P1N.

Faixa de absorção (cm^{-1})	Tipo de ligação	Comentários
685; 837; 980	C-S	tiofeno
1090	S=O	grupo sulfônico
1230	C-O-C	tiofeno
1380; 1540	C-C; C=C	anel aromático
2370	O=C=O	gás carbônico
2970; 3670	O-H	hidroxilas associados

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Figura 5.13 Espectro de absorção de IR das ligações dos compostos presentes no filme de P1N na faixa de número de ondas de 500-4000 cm^{-1} .

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Assim como no filme de P1N, o espectro de absorção da radiação infravermelho (FTIR) obtidos no filme de P2N, mostradas na Figura 5.14 e os valores de absorção apresentados na Tabela 6, as bandas em 613, 824, e 979 cm^{-1} são referentes ao estiramento da ligação C-S dos anéis quinóides do tiofeno presentes no PEDOT. A banda 1090 cm^{-1} é referente ao estiramento S=O do grupo ácido sulfônico (SO_3) presente no PSS. A banda 1210 cm^{-1} é referente à absorção do estiramento da ligação C-O-C do tiofeno presente no PEDOT. As bandas 1340 e 1510 cm^{-1} são referentes à absorção de estiramento das ligações C-C e C=C presentes nos anéis benzênicos e da estrutura quinoidal do tiofeno. A banda 2360 cm^{-1} é referente à absorção da vibração das ligações O=C=O do gás carbônico (CO_2) presente no ar ambiente infiltradas na amostra. E finalmente, as bandas 3610 cm^{-1} são referentes à absorção de estiramento das ligações dos grupos hidroxila (O-H) associados nas bandas intensas e largas centradas ao redor de 3600 cm^{-1} ^{39,40,41}.

Tabela 6. Tabela de absorções de IR das ligações nas moléculas orgânicas do filme de P2N.

Faixa de absorção (cm ⁻¹)	Tipo de ligação	Comentários
613; 824; 979	C-S	tiofeno
1090	S=O	grupo sulfônico
1210	C-O-C	tiofeno
1340; 1510	C-C; C=C	anel aromático
2360	O=C=O	gás carbônico
3610	O-H	hidroxilas associados

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Figura 5.14 Espectro de absorção de IR das ligações dos compostos presentes no filme de P2N na faixa de número de ondas de 500-4000 cm⁻¹.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

O espectro de absorção da radiação infravermelho do PSS, mostrado na Figura 5.15 e os valores apresentados na Tabela 7, foi adicionado para ajudar na atribuição das absorções observadas nos espectros FTIR de P1N e P2N, e, portanto, os grupos funcionais aromáticos apresentam-se nas respectivas faixas das bandas já analisadas, entretanto, destacam-se as suas bandas de maior intensidade com máximos a 1125 e 1200 cm⁻¹, atribuída ao estiramento S=O do grupo ácido sulfônico (-SO₃H), bem mais intenso aqui em comparação com as bandas a 1230 cm⁻¹ (P1N) e 1210 cm⁻¹ (P2N). Portanto, os espectros observados para P1N e P2N são

essencialmente do PEDOT. Nas bandas 615 e 830 cm^{-1} são referentes à absorção dos grupos C-H do anel aromático presentes no PSS.

Tabela 7. Tabela de absorções de IR das ligações nas moléculas orgânicas do filme de PSS.

Faixa de absorção (cm^{-1})	Tipo de ligação	Comentários
615; 830	C-S	anel aromático
1008; 1125; 1170	S=O	grupo sulfônico
1447; 1600	C-C; C=C	anel aromático
3500	O-H	hidroxilas associados

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Figura 5.15 Espectro de absorção de IR das ligações dos compostos presentes no filme de PSS na faixa de número de ondas de 500-4000 cm^{-1} .

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

5.1.8 Imagens de microscopia de força atômica (AFM) dos filmes de P1N e P2N

Na Figura 5.16 são apresentadas as imagens de microscopia de força atômica (AFM) dos filmes de P1N e P2N, pela técnica de contato intermitente, obtidas no equipamento *NanoScope IIIA*.

Figura 5.16 Imagens de AFM dos filmes depositados em substratos de mica: (a) P1N e (b) P2N.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Pelas imagens da morfologia obtidas no AFM, foram obtidos os valores médios de espessura de 48,9 nm para o P1N e 87,3 nm para o P2N.

5.2 Resultados e discussões para as dispersões coloidais de P1DCS e P2DCS

5.2.1 Deposição de filmes de P1DCS e P2DCS pela técnica de *spin coating*

As dispersões coloidais de P1N e P2N passaram por um processo de tratamento com o solvente orgânico polar DMSO. Para verificar a influência da adição do solvente na condutividade das blendas poliméricas foram preparadas soluções de P1N e P2N com a adição de 10%, 20% e 30% em volume de DMSO, respectivamente, em seguida homogeneizadas em banho ultrassônico por 15

minutos. As soluções resultantes foram centrifugadas a 3500 rpm por 60 minutos. Nos substratos previamente limpos e tratados com o UV-Ozônio, conforme descrito no item 4.2.1, as partes sobrenadantes das soluções centrifugadas foram utilizadas para a deposição dos filmes, com um volume de 200 μ L por filme e o *spin-coater* ajustado para 400 rpm no primeiro estágio e 2000 rpm no segundo estágio, em condições ambientes. Os filmes formados foram levados para recozimento na estufa, nas mesmas condições descritas no item 5.1.2. Estas novas soluções foram denominadas como P1DCS (P1 com DMSO centrifugado sobrenadante) e P2DCS (P2 com DMSO centrifugado sobrenadante). As imagens dos filmes depositados nos substratos de vidro são mostradas nas Figuras 5.17.

Figura 5.17 Imagens das amostras: (a) P1CS, (b) P1D10CS, (c) P1D20CS, (d) P1D30CS, (e) P2CS, (f) P2D10CS, (g) P2D20CS e (h) P2D30CS.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Com a presença do DMSO na composição das soluções é observado o surgimento de estrias no filme. De acordo com *Kim et al.* (2002), a adição de um solvente orgânico polar, proporciona o aumento da condutividade do PEDOT:PSS. O DMSO sendo um composto orgânico polar pode formar uma ligação de hidrogênio com as cadeias de PSS, causando um efeito de blindagem das cadeias de PEDOT pela interação dipolo-dipolo¹⁵, consequentemente, por repulsão eletrostática intramolecular, promove o estiramento das cadeias de PEDOT, antes mais enoveladas. Pelas imagens dos filmes de P2N na Figura 5.17(e)-(h) é observado uma interação maior do DMSO na estrutura do filme com o aumento do volume do

DMSO. Na Figura 5.18 é mostrado um esquema com o efeito da ação de um solvente orgânico polar no estiramento das cadeias de PEDOT e PSS.

Figura 5.18 Esquema apresentando a interação do DMSO com o PEDOT:PSS mostrando o estiramento dos polímeros.

Fonte: Ouyang et al. Elsevier-Polymer, 45 (2004), p. 8443-8450.

5.2.2 Medidas de espessura dos filmes de P1DCS e P2DCS

As medidas de espessura dos filmes de P1DCS e P2DCS foram realizadas com o mesmo procedimento descrito no item 5.1.3 e os valores médios calculados com os respectivos desvios padrão são mostrados na Figura 5.19.

Em comparação com os valores médios na mesma rotação de deposição (2000 rpm) dos filmes de P1N ($48,6 \pm 5,0$ nm) e P2N ($85,3 \pm 4,7$ nm), houve uma diminuição dos valores médios para os dois filmes analisados, fato que pode ser explicado pela utilização da solução tratada com o solvente orgânico DMSO que ocasiona o estiramento da aglomeração dos polímeros e a utilização da parte sobrenadante da solução centrifugada com uma concentração mássica menor.

Figura 5.19 Curvas dos valores médios das espessuras dos filmes de P1DCS e P2DCS em função do volume de DMSO utilizado no tratamento.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

5.2.3 Medidas de resistência elétrica dos filmes de P1DCS e P2DCS

Os filmes depositados no item 5.2.1 foram submetidos à medição da resistência elétrica, com o mesmo procedimento do item 5.1.4. Foram feitas seis medições de resistência elétrica nos filmes de P1DCS e P2DCS, em diferentes regiões do filme e calculados os seus valores médios que estão mostrados nas Figuras 5.20 e 5.22, respectivamente.

Os valores da resistividade elétrica dos filmes de P1DCS e P2DCS foram obtidos utilizando a Equação (4) (página 14). Nas Figuras 5.21 e 5.23 são mostradas as curvas de resistividade (ρ) e nas Tabelas 8 e 9 são apresentados os valores de resistência e resistividade elétrica. Nas Tabelas também foram calculados os valores da condutividade (σ) pelo valor inverso da resistividade.

Figura 5.20. Resistência elétrica dos filmes de P1DCS em função do volume de DMSO utilizado no tratamento.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Tabela 8. Tabela de espessura, resistência elétrica, resistividade elétrica e condutividade elétrica do filme de P1DCS por volume de DMSO.

DMSO (%)	Espessura (nm)	Resistência (kΩ)	Resistividade (Ωcm)	Condutividade (S.cm^{-1})
0	48,6±5,0	99,1±4,1	1,37±0,06	0,73±0,03
10	42,8±6,7	77,2±9,5	0,94±0,12	1,06±0,30
20	39,6±5,3	30,3±8,7	0,34±0,10	2,92±0,97
30	38,9±6,6	45,3±9,3	0,50±0,11	1,99±0,43

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Figura 5.21 Resistividade elétrica dos filmes de P1DCS em função do volume de DMSO utilizado no tratamento.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Pelos resultados obtidos para o P1DCS, foram observados:

(1) O valor da resistência elétrica obtido para o filme de P1N foi de $99,1 \pm 4,1 \text{ k}\Omega$, depositados a 2000 rpm, mas com a simples adição do solvente orgânico polar DMSO, foi observada a diminuição dos valores da resistência elétrica para os filmes de P1DCS, com 20% v/v de DMSO, alcançando o valor mínimo de $30,3 \pm 8,7 \text{ k}\Omega$, correspondendo a aproximadamente 31% do valor inicial (P1N). Com o aumento do volume de DMSO para 30% v/v, foi observado o aumento do valor da resistência elétrica para $45,3 \pm 9,3 \text{ k}\Omega$, revertendo a curva descendente.

(2) As curvas da resistividade elétrica apresentaram uma variação com queda bem acentuada, de $1,37 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ do P1N para $0,34 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ do P1DCS (20% v/v DMSO), caindo para 25% do valor de P1N.

Essas variações estão vinculadas à ação do solvente orgânico na estrutura do filme que diminui a ação de neutralização de cargas do PSS sobre o PEDOT, este sendo um polímero mais condutivo, fica liberado para o aumento da condutividade do filme. A variação estrutural promovida nos filmes pela linearização das cadeias poliméricas, como mostrado no esquema da Figura 5.18, o caminho dos portadores de carga é favorecido por ser menos resistivo. Essa melhoria na condutividade

alcança um limite na proporção do solvente orgânico utilizado, provavelmente ocasionado pela saturação do solvente na mistura passando a atuar de forma mais resistiva, espaçando o contato PEDOT-PEDOT.

Figura 5.22 Resistência elétrica dos filmes de P2DCS em função do volume de DMSO utilizado no tratamento.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Tabela 9. Tabela de espessura, resistência elétrica, resistividade elétrica e condutividade elétrica do filme de P2DCS por volume de DMSO.

DMSO (%)	Espessura (nm)	Resistência (kΩ)	Resistividade (Ω.cm)	Condutividade (S.cm ⁻¹)
0	85,3±4,7	31,1±2,5	0,76±0,06	1,32±0,11
10	79,1±7,7	1,2±0,1	0,027±0,002	37,04±2,76
20	76,9±6,3	0,7±0,06	0,015±0,001	66,67±6,37
30	72,8±4,5	0,9±0,1	0,019±0,002	52,63±5,61

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Figura 5.23 Resistividade elétrica dos filmes de P2DCS em função do volume de DMSO utilizado no tratamento.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Pelos resultados obtidos para o P2DCS, foram observados:

(1) O valor da resistência elétrica obtido para o filme de P2N foi de $31,1 \pm 4,1$ k Ω , depositados a 2000 rpm, mas com a simples adição do DMSO, foi observada uma diminuição significativa da resistência elétrica para os filmes de P2DCS, com 20% v/v de DMSO, alcançando o valor mínimo de $0,7 \pm 0,06$ k Ω , correspondendo a apenas 2,3% do valor inicial. Com o aumento do volume de DMSO para 30% v/v, também foi observado o aumento no valor da resistência elétrica para $0,9 \pm 0,1$ k Ω , revertendo a curva descendente.

(2) As curvas da resistividade elétrica apresentaram uma variação com queda bem mais acentuada que no P1DCS, partindo de $0,76$ $\Omega \cdot \text{cm}$ do P2N para $0,015$ $\Omega \cdot \text{cm}$ do P2DCS (20% v/v DMSO), caindo para 2% do valor de P2N.

Da mesma forma, essas variações estão vinculadas à ação do solvente orgânico na estrutura do filme, sendo que, no caso do P2N a sua estrutura de aglomeração molecular, como mostrados nas Figuras 5.11 e 5.12, causam um efeito de melhoria na condutividade maior que para o P1N.

5.2.4 Medidas de transmitância óptica dos filmes de P1DCS e P2DCS

Os filmes tratados com DMSO no item 5.2.1 foram analisados quanto à transmitância óptica, no espectrofotômetro de UV-Visível ajustado no modo *single beam*, pelos mesmos procedimentos descritos no item 5.1.5. As curvas de transmitância óptica em função do comprimento de onda de cada uma das amostras dos conjuntos correspondentes às duas séries P1DCS e P2DCS são apresentados nas Figuras 5.24 e 5.25, respectivamente.

Figura 5.24 Curvas de transmitância óptica vs. comprimento de onda, dos filmes de P1DCS após o tratamento com três diferentes volumes de DMSO (gráfico inserido com a curva de transmitância óptica vs. volume de DMSO para o comprimento de onda de 550 nm).

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

As curvas obtidas para os filmes produzidos com o P1N tratados com DMSO, em três dosagens diferentes, apresentaram valores de transmitância acima dos 85%, superior ao filme P1N apresentado na Figura 5.24 como referência comparativa e que já apresentava valor acima de 80%, na faixa dos comprimentos de onda da luz visível. O coeficiente α (Equação 13, página 20) não sofre grandes variações contribuindo para manter as curvas de transmitância apenas com um suave declive.

Pode ser observado nas curvas que com a adição do DMSO e a utilização da parte sobrenadante da centrifugação na deposição do filme, há uma diminuição da espessura e consequentemente uma maior transparência do filme, elevando os valores da radiação transmitida na amostra. Na curva inserida de transmitância vs. volume de DMSO, dos filmes de P1DCS no comprimento de onda de 550 nm, foi observado um pequeno aumento do valor da transmitância óptica em função do aumento do volume de DMSO no tratamento dos filmes.

Figura 5.25 Curvas de transmitância óptica vs. comprimento de onda, dos filmes de P2DCS após o tratamento com três diferentes volumes de DMSO (gráfico inserido com a curva de transmitância óptica vs. volume de DMSO para o comprimento de onda de 550 nm).

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

As curvas obtidas para os filmes produzidos com o P2N tratados com DMSO, em três dosagens diferentes, apresentaram valores de transmitância acima dos 80%, superior ao filme P2N apresentado na Figura 5.25 como referência comparativa e que já apresentava valor acima de 80%, na faixa dos comprimentos de onda da luz visível.

Como no caso do P1N, pode ser observado nas curvas que com a adição do DMSO e a utilização da parte sobrenadante da centrifugação na deposição do filme, há uma diminuição da espessura e consequentemente uma maior transparência do filme, elevando os valores da radiação transmitida na amostra. Assim como no caso

do P1DCS, na curva inserida de transmitância vs. volume de DMSO, dos filmes de P2DCS no comprimento de onda de 550 nm, foi observado um pequeno aumento do valor da transmitância óptica em função do aumento do volume de DMSO no tratamento dos filmes.

Pelos resultados obtidos nas medidas de resistência elétrica e transmitância óptica dos filmes produzidos a 2000 rpm, com P1N e P2N tratados com DMSO a 20% em volume do solvente nas soluções, apresentaram os resultados mais significativos, nos dois casos, sendo adotados para utilização na etapa seguinte.

5.2.5 Imagens de MEV dos filmes de P1DCS e P2DCS

Na Figura 5.26 são mostradas as imagens obtidas no MEV dos filmes de P1N, P2N, P1D20CS e P2D20CS, antes e depois do tratamento com o DMSO.

Pelas imagens obtidas no MEV com um aumento de 50000 vezes, podemos observar a alteração na morfologia superficial do filme após o tratamento com o solvente orgânico DMSO. Na Figura 5.26(a) o filme de P1N mostra uma imagem de superfície homogênea, possivelmente pela sua estrutura de sobreposição de placas poliméricas (Figura 5.11) e após o tratamento com o DMSO, na Figura 5.26(b) do filme de P1D20CS, a superfície aparece mais acidentada, provavelmente provocado pelo estiramento das cadeias de PSS. Na Figura 5.26(c) o filme de P2N mostra uma superfície pouco rugosa, possivelmente pela sua estrutura de aglomeração de pequenas estruturas moleculares (Figura 5.12), mas com partículas maiores dispersas e após o tratamento com o DMSO, na Figura 5.26(d), o filme P2D20CS passa a apresentar uma rugosidade discreta sem destaque de partículas, pelos mesmos motivos citados para o P1D20CS.

Figura 5.26 Imagens de MEV (50000x) dos filmes: (a) P1N, (b) P1D20CS, (c) P2N e (d) P2D20CS.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

5.2.6 Espectros de absorção de infravermelho das amostras de P1D20CS e P2D20CS (FTIR)

Os espectros de absorção de IR obtidos dos filmes P1D20CS e P2D20CS, no aparelho de espectrofotometria *Magna IR 560*, são apresentados nas Figuras 5.27 e 5.28, respectivamente.

O espectro de absorção da radiação infravermelho (FTIR) obtido no filme de P1D20CS, mostrado na Figura 5.27 e os valores de absorção apresentados na Tabela 10, as bandas em 685, 837, e 980 cm^{-1} são referentes ao estiramento da

ligação C-S dos anéis quinóides do tiofeno presentes no PEDOT. A banda 1090 cm^{-1} é referente ao estiramento S=O do grupo ácido sulfônico (SO_3) presente no PSS. A banda 1230 cm^{-1} é referente à absorção do estiramento da ligação C-O-C do tiofeno presente no PEDOT. As bandas 1380 e 1540 cm^{-1} são referentes à absorção de estiramento das ligações C-C e C=C presentes nos anéis benzênicos e da estrutura quinoidal do tiofeno. A banda 2370 cm^{-1} é referente à absorção da vibração das ligações O=C=O do gás carbônico (CO_2) presente no ar ambiente infiltradas na amostra. E finalmente, as bandas 2970 e 3670 cm^{-1} são referentes à absorção de estiramento das ligações dos grupos hidroxila (O-H) associados nas bandas intensas e largas centradas ao redor de 3600 cm^{-1} ^{39,40,41}.

Tabela 10. Tabela de absorções de IR das ligações nas moléculas orgânicas do filme de P1D20CS.

Faixa de absorção (cm^{-1})	Tipo de ligação	Comentários
685; 837; 980	C-S	tiofeno
1090	S=O	grupo sulfônico
1230	C-O-C	tiofeno
1380; 1540	C-C; C=C	anel aromático
2370	O=C=O	gás carbônico
2970; 3670	O-H	hidroxilas associados

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Figura 5.27 Espectro de absorção de IR das ligações dos compostos presentes no filme de P1D20CS na faixa de número de ondas de 500-4000 cm^{-1} .

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Assim como no filme de P1D20CS, o espectro de absorção da radiação infravermelho (FTIR) obtidos no filme de P2D20CS, mostradas na Figura 5.28 e os valores de absorção apresentados na Tabela 11, as bandas em 613, 824, e 979 cm^{-1} são referentes ao estiramento da ligação C-S dos anéis quinóides do tiofeno presentes no PEDOT. A banda 1090 cm^{-1} é referente ao estiramento S=O do grupo ácido sulfônico (SO_3) presente no PSS. A banda 1210 cm^{-1} é referente à absorção do estiramento da ligação C-O-C do tiofeno presente no PEDOT. As bandas 1340 e 1510 cm^{-1} são referentes à absorção de estiramento das ligações C-C e C=C presentes nos anéis benzênicos e da estrutura quinoidal do tiofeno. A banda 2360 cm^{-1} é referente à absorção de vibração das ligações O=C=O do gás carbônico (CO_2) presente no ar ambiente infiltradas na amostra em forma de pó. E finalmente, as bandas 3610 cm^{-1} são referentes à absorção de estiramento das ligações dos grupos hidroxila (O-H) associados nas bandas intensas e largas centradas ao redor de 3600 cm^{-1} 39,40,41.

Tabela 11. Tabela de absorções de IR das ligações nas moléculas orgânicas do filme de P2D20CS.

Faixa de absorção (cm ⁻¹)	Tipo de ligação	Comentários
613; 824; 979	C-S	tiofeno
1090	S=O	grupo sulfônico
1210	C-O-C	tiofeno
1340; 1510	C-C; C=C	anel aromático
2360	O=C=O	gás carbônico
3610	O-H	hidroxilas associados

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Figura 5.28 Espectro de absorção de IR das ligações dos compostos presentes no filme de P2D20CS na faixa de número de ondas de 500-4000 cm⁻¹.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Para os espectros de absorção no infravermelho (FTIR) apresentados nos filmes de P1D20CS e P2D20CS pelas Figuras 5.27 e 5.28, seguem a mesma análise apresentada nas Figuras 5.13 e 5.14. Em ambos os casos, são observados nos filmes de P1D20CS e P2D20CS, que os graus de absorção no infravermelho diminuem em comparação às curvas de referência P1N e P2N, provavelmente pela utilização de solução centrifugada sobrenadante com uma menor densidade mássica.

5.2.7 Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de P1D20CS e P2D20CS

Na Figura 5.29 são apresentadas as imagens de microscopia de força atômica (AFM) dos filmes de P1D20CS e P2D20CS, pela técnica de contato intermitente, obtidas no equipamento *NanoScope IIIA*. A análise por AFM revela detalhes das imagens obtidas MEV (Figuras. 5.26(b) e (d)), para o filme P1D20CS estão presentes agregados mais grosseiros em maior quantidade em comparação com o filme P2D20CS, cuja morfologia é mais regular e finamente granulada.

Figura 5.29 Imagens de AFM: (a) P1D20CS e (b) P2D20CS.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Pelas imagens obtidas por AFM, foram determinados os valores médios de espessura de 43,7 nm para o P1D20CS e 71,4 nm para o P2D20CS.

5.3 Resultados e discussão para as dispersões coloidais de P1D20CST e P2D20CST

5.3.1 Deposição de filmes de P1D20CST e P2D20CST pela técnica de *spin coating*

As dispersões coloidais de P1D20CS e P2D20CS foram utilizadas para preparação de três misturas modificadas pela adição de 2%, 3% e 4% em volume de TRP2, respectivamente. As densidades em peso de prata (Ag) por volume de TRP2 são apresentadas na Tabela 12. Após a adição da TRP2 as dispersões coloidais foram homogeneizadas em banho ultrassônico por 15 minutos. Os substratos previamente limpos e tratados com o UV-Ozônio, conforme descrito no item 4.2.1, foram utilizadas para a deposição dos filmes, nas mesmas condições descritas no item 5.2.1. Estas novas dispersões coloidais foram denominadas como P1D20CST e P2D20CST. As imagens dos filmes depositados nos substratos de vidro são mostradas nas Figuras 5.30.

Tabela 12 Massa de prata (Ag) na TRP2 (%) por 1mL de solução.

Volume de TRP2 (%)	Massa de Ag (mg)
2	1,63
3	2,45
4	3,26

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Figura 5.30 Imagens das amostras com TRP2: (a) P1D20CS, (b) P1D20CST2%, (c) P1D20CST3%, (d) P1D20CST4%, (e) P2D20CS, (f) P2D20CST2%, (g) P2D20CST3% e (h) P2D20CST4%.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Com a adição de TRP2 nas soluções foi observado o escurecimento do filme formado, ficando mais acentuado com o aumento do volume de TRP2 na mistura. O

escurecimento se deve à perda de elétrons da prata que se combinam formando sulfeto de prata com o enxofre presentes no PSS ($-\text{SO}_3\text{H}$) e DMSO ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$) e também na formação de óxidos de prata. Após a cura na estufa ficou mais destacada a presença da prata, notado, principalmente, na solução de P2D20CS, com a parte central do filme bem mais escurecida pela maior concentração.

A solução resultante da mistura de P2D20CS com pH em torno de 2,5, e a TRP2 com pH em torno de 11, apresentou aumento da viscosidade, o mesmo não ocorrendo com o P1D20CS. Consequentemente, a região central do substrato onde a velocidade angular de rotação é menor, em comparação com as bordas, no processo de *spin-coating*, dificulta o espalhamento dessa solução mais viscosa, como pode ser visto na Figura 5.30(e)-(h).

Mais uma vez, a diferença no processo de fabricação entre o P1 com surfactante e P2 sem surfactante, pode ser causador desse efeito quando o TRP2 age como um agente redutor.

5.3.2 Medidas de espessura dos filmes de P1D20CST e P2D20CST

As medidas de espessura dos filmes de P1D20CS e P2D20CS foram realizadas com o mesmo procedimento descrito no item 5.1.3 e os valores médios calculados com os respectivos desvios padrão são mostrados na Figura 5.31.

Em comparação com os valores médios na mesma rotação de deposição (2000 rpm) do filme de P1D20CS ($39,6 \pm 5,3$ nm), não houve alteração muito significativa nas medidas da espessura, mas para o P2D20CS ($76,9 \pm 6,3$ nm), houve um crescimento dos valores médios, fato que pode ser explicado pelo aumento da viscosidade da solução tratada com TRP2, que dificultou o espalhamento sobre o substrato, havendo uma maior concentração na parte central do filme. Essa não-uniformidade na morfologia pode ser verificada pelo aumento dos valores do desvio padrão no cálculo da média.

Figura 5.31 Curvas dos valores médios das espessuras dos filmes de P1D20CST e P2D20CST em função do volume de TRP2 utilizado no tratamento.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

5.3.3 Medidas de resistência elétrica dos filmes de P1D20CST e P2D20CST

Os filmes depositados no item 5.3.1 foram submetidos à medição da resistência elétrica, com o mesmo procedimento do item 5.1.4. Foram feitas seis medições de resistência elétrica nos filmes de P1D20CST e P2D20CST, em diferentes regiões do filme e calculados os seus valores médios que estão mostrados nas Figuras 5.32 e 5.34, respectivamente.

Os valores da resistividade elétrica dos filmes de P1D20CST e P2D20CST foram obtidos utilizando a Equação (4) (página 14). Nas Figuras 5.33 e 5.35 são mostradas as curvas de resistividade (ρ) e nas Tabelas 13 e 14 são apresentados os valores de resistência e resistividade elétrica. Nas Tabelas também foram calculados os valores da condutividade (σ) pelo valor inverso da resistividade.

Figura 5.32 Resistência elétrica dos filmes de P1D20CST em função do volume de TRP2 utilizado no tratamento.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Tabela 13. Tabela de espessura, resistência elétrica, resistividade elétrica e condutividade elétrica do filme de P1D20CST por volume de TRP2 (%).

TRP2 (%)	Espessura (nm)	Resistência (kΩ)	Resistividade (Ω.cm)	Condutividade (S.cm ⁻¹)
0	39,6±5,3	30,3±8,7	0,34±0,10	2,92±0,97
2	35,3±6,1	28,2±2,6	0,28±0,03	3,52±0,31
3	36,0±7,9	17,6±1,8	0,18±0,02	5,52±0,63
4	38,8±5,4	23,6±5,1	0,26±0,06	3,84±0,82

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Figura 5.33 Resistividade elétrica dos filmes de P1D20CST em função do volume de TRP2 utilizado no tratamento.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Pelos resultados obtidos para o P1D20CST, foram observados:

(1) O valor da resistência elétrica obtido para o filme de P1D20CS foi de $30,3 \pm 8,7$ k Ω , depositados a 2000 rpm, mas com a adição da tinta reativa de prata TRP2, foi observada nova diminuição dos valores da resistência elétrica para os filmes de P1D20CST, com 3% v/v de TRP2 alcançando o valor mínimo de $17,6 \pm 1,8$ k Ω , correspondendo a aproximadamente 18% do valor inicial (P1N). Com o aumento do volume de TRP2 para 4% v/v, foi também observado o aumento do valor da resistência elétrica para $23,6 \pm 5,1$ k Ω , revertendo-se a curva descendente.

(2) A curva da resistividade elétrica apresentou uma variação de queda, de 1,37 $\Omega \cdot \text{cm}$ do P1N e 0,34 $\Omega \cdot \text{cm}$ do P1D20CS para 0,18 $\Omega \cdot \text{cm}$ com a adição de 3% de TRP2 (P1D20CST3%), caindo para 13% do valor inicial de P1N.

Essas variações de diminuição da resistividade estão vinculadas à presença da prata sólida com partículas micrométricas distribuídas entre as estruturas moleculares do PEDOT:PSS, servindo de “ponte” para a movimentação dos portadores de carga, diminuindo a energia necessária para o *hopping* dos portadores de carga entre as estruturas moleculares.

O aumento do valor da resistência elétrica com a dosagem de TRP2 a 4% se deve aos particulados da prata sólida, não distinguíveis a 3% v/v, apresentarem crescimento de fase cristalina formando estruturas aciculares, aumentando as distâncias entre as fases cristalinas da prata, como mostrado na Figura 5.41.

Figura 5.34 Resistência elétrica dos filmes de P2D20CST em função do volume de TRP2 utilizado no tratamento.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Tabela 14. Tabela de espessura, resistência elétrica, resistividade elétrica e condutividade elétrica do filme de P2D20CST por volume de TRP2 (%).

TRP2 (%)	Espessura (nm)	Resistência (Ω)	Resistividade (Ω.cm)	Condutividade (S.cm ⁻¹)
0	76,9±6,3	700±60	0,015±0,002	65±6
2	86,7±9,9	169,8±10,3	0,0042±0,0003	238±15
3	90,6±8,1	47,3±3,2	0,0012±0,0001	820±57
4	117,4±8,3	125,4±4,9	0,0042±0,0002	238±9

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Figura 5.35 Resistividade elétrica dos filmes de P2D20CST em função do volume de TRP2 utilizado no tratamento.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Para o P2D20CST, foram observados valores diferentes de resistência elétrica em função das condições de preparação dos filmes:

(1) O valor da resistência elétrica obtido para o filme de P2D20CS foi de $700 \pm 60 \, \Omega$, depositados a 2000 rpm, mas com a adição da tinta reativa de prata TRP2, foi observada nova diminuição dos valores da resistência elétrica para os filmes de P2D20CST, com 3% v/v de TRP2 alcançando o valor mínimo de $47,3 \pm 3,2 \, \Omega$, correspondendo a aproximadamente 0,15% do valor inicial de P2N antes dos tratamentos. Com o aumento do volume de TRP2 para 4% v/v, foi também observado o aumento do valor da resistência elétrica para $125,4 \pm 4,9 \, \Omega$, revertendo-se a curva descendente. O aumento da quantidade de prata em excesso, ocasiona o aumento da quantidade de óxidos e sulfetos de prata que são mais resistivos ao fluxo dos portadores de carga e outro problema é a cristalização da prata sólida formando aglomerados maiores e aumentando a distância entre as partículas de prata.

(2) A curva da resistividade elétrica apresentou uma variação de queda, de $0,76 \, \Omega \cdot \text{cm}$ (P2N) e $0,015 \, \Omega \cdot \text{cm}$ (P1D20CS) para $0,0012 \, \Omega \cdot \text{cm}$ com a adição de 3% de TRP2 (P1D20CST3%), caindo para 0,16% do valor inicial de P2N.

Como no caso do P1D20CST, essa diminuição da resistividade está vinculada à presença da prata sólida com partículas micrométricas distribuídas entre as estruturas moleculares do PEDOT:PSS, servindo de “ponte” para a movimentação dos portadores de carga, diminuindo a energia necessária para o *hopping* dos portadores de carga entre as estruturas moleculares, como mostrado no esquema da Figura 5.36.

Figura 5.36 Esquema de distribuição da prata sólida na estrutura do filme.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

5.3.4 Medidas de transmitância óptica dos filmes de P1D20CST e P2D20CST

Os filmes tratados com TRP2 no item 5.3.1 foram analisados quanto à transmitância óptica, usando o espectrofotômetro UV-Visível ajustado no modo *single beam*, seguindo os mesmos procedimentos descritos no item 5.1.5. As curvas de transmitância óptica em função do comprimento de onda de cada uma das amostras dos conjuntos correspondentes às duas séries P1D20CST e P2D20CST são apresentados nas Figuras 5.37 e 5.38, respectivamente.

As curvas obtidas para os filmes produzidos com o P1D20CS tratados com TRP2, em três dosagens diferentes, apresentaram valores de transmitância entre 80-90%, da mesma forma que os filmes P1N e P1D20CS, na faixa dos comprimentos de onda da luz visível. O coeficiente α (Equação 13, página 20) não sofre grandes variações contribuindo para manter as curvas de transmitância apenas com um suave declive.

Figura 5.37 Curvas de transmitância óptica vs. comprimento de onda, dos filmes de P1D20CST após o tratamento com três diferentes volumes de TRP2 (gráfico inserido com a curva de transmitância óptica vs. volume de TRP2 para o comprimento de onda de 550 nm).

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

A ordem das curvas de transmitância dos filmes tratados com TRP (P1D20CST) não apresenta correlação direta com o aumento do volume de TRP2. Como podemos observar nas imagens dos filmes na Figura 5.29(b)-(d), não há muita diferença visual entre os filmes, com regiões mais claras e um pouco mais escuras nos filmes. As diferenças podem ser devidas ao posicionamento das lâminas no porta-amostra do espectrofotômetro. Na curva inserida (Figura 5.37), a transmitância dos filmes de P1D20CST a 550 nm vs. volume de TRP2, foi observada uma flutuação dos valores da transmitância óptica em função do aumento do volume de TRP2 em decorrência presença de estrias nos filmes.

Figura 5.38 Curvas de transmitância óptica vs. comprimento de onda, dos filmes de P2D20CST após o tratamento com três diferentes volumes de TRP2 (gráfico inserido com a curva de transmitância óptica vs. volume de TRP2 para o comprimento de onda de 550 nm).

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

As curvas obtidas para os filmes produzidos com o P2D20CS tratados com TRP2, em três dosagens diferentes, apresentaram valores de transmitância entre 40-60%, bem abaixo da curva dos filmes P2N e P2D20CS. Os três filmes tratados com TRP2, atingem o máximo de 60% em 370 nm e inicia um decaimento até os 500 nm (região do azul) e em seguida começa a aumentar suavemente até atingir novamente os 60% em 800 nm. Pelas imagens dos filmes mostrados na Figura 5.29(f)-(h) é bem nítido o escurecimento dos filmes, como já relatado anteriormente, atribuído à formação de sulfetos e óxidos de prata no filme. Com o aumento do volume de TRP2 o escurecimento fica mais acentuado, explicando o decaimento da transmitância e destacando a ordem de posicionamento das curvas na Figura 5.38. Na curva inserida (Figura 5.38), a transmitância dos filmes de P2D20CST a 550 nm em função do volume de TRP2 adicionado apresenta uma redução contínua, explicado pelo escurecimento dos filmes.

De acordo com a literatura⁴², a análise das propriedades espectrais de nanopartículas de prata em solução mostra que o seu pico da ressonância de *plasmon* muda para comprimentos de onda maiores com o aumento do seu diâmetro,

e pode amplificar-se tornando visível um pico. Pelos espectros observados na Figura 5.38, as curvas com a adição de prata mostram os pontos mínimos de transmitância ao redor de 480 nm, indicando um diâmetro médio das partículas de prata em torno de 70 nm, como mostrado na Figura 5.39⁴².

Figura 5.39 Espectros de densidade óptica em função do comprimento de onda, de nanopartículas de prata com diâmetros variando entre 10-100 nm em concentrações maciças de 0,02 mg / mL (dispersão + absorção).

Fonte: Publicação obtida no site da *Sigma Aldrich*⁴².

5.3.5 Imagens de MEV dos filmes de P1D20CST e P2D20CST

Na Figura 5.40 são mostradas as imagens obtidas por MEV. São apresentadas as imagens dos filmes P1N, P2N, P1D20CS, P2D20CS, P1D20CST3% e P2D20CST3%, ordenadas pela sequência de tratamentos realizados nas soluções de P1N e P2N.

Figura 5.40 Imagens de MEV (50000x) dos filmes: (a) P1N, (b) P2N, (c) P1D20CS, (d) P2D20CS, (e) P1D20CST3%.e (f) P2D20CST3%.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Pelas imagens obtidas no MEV com um aumento de 50000 vezes, podemos observar a alteração na morfologia superficial dos filmes após as sequencias de tratamentos dos filmes P1N, P1DCS, P1DCST, P2N, P2DCS e P2DCST. Na Figura 5.40(e) e (f) os filmes tratados com TRP2, podem ser observados o aparecimento da fase dispersa de particulados de prata sólida (pontos brancos), que possivelmente participam da melhoria de condutividade do filme, como verificado nas Figuras 5.32 e 5.33.

A imagem de MEV da Figura 5.41 mostra a distribuição da fase prata, quando elevamos a dosagem propositalmente para 10% v/v de TRP2. Os particulados da prata sólida, não distinguíveis a 3% v/v, apresentaram crescimento de fase cristalina formando estruturas aciculares, aumentando os espaços entre as fases cristalinas da prata dificultando o percurso dos portadores de carga no filme.

Figura 5.41. Imagem de MEV (80x) (a) P1D20CST10% e (b) Análise EDX da prata.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

5.3.6 Espectros de absorção de infravermelho das amostras de P1D20CST e P2D20CST (FTIR)

Os espectros de absorção de IR obtidos dos filmes P1D20CST3% e P2D20CST3%, no aparelho de espectrofotometria *Magna IR 560*, são apresentados nas Figuras 5.42 e 5.43, respectivamente.

O espectro de absorção da radiação infravermelho (FTIR) obtido no filme de P1D20CST3%, mostrado na Figura 5.42 e os valores de absorção apresentados na Tabela 15, as bandas em 672, 780, 845 e 935 cm^{-1} são referentes ao estiramento da ligação C-S dos anéis quinóides do tiofeno presentes no PEDOT. A banda 1040 cm^{-1} é referente ao estiramento S=O do grupo ácido sulfônico (SO_3) presente no PSS. A banda 1247 cm^{-1} é referente à absorção do estiramento da ligação C-O-C do tiofeno presente no PEDOT. As bandas 1374 e 1550 cm^{-1} são referentes à absorção de estiramento das ligações C-C e C=C presentes nos anéis benzênicos e da estrutura quinoidal do tiofeno. A banda 1723 cm^{-1} é referente à absorção de vibração das ligações C=O do acetato ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$) presente na TRP2. A banda 2340 cm^{-1} é referente à absorção de vibração das ligações O=C=O do gás carbônico (CO_2) presente no ar ambiente infiltradas na amostra. E finalmente, as bandas 2935, 3280 e 3693 cm^{-1} são referentes à absorção de estiramento das ligações dos grupos hidroxila (O-H) associados nas bandas intensas e largas centradas ao redor de 3600 cm^{-1} ^{39,40,41}.

Tabela 15. Tabela de absorções de IR das ligações nas moléculas orgânicas do filme de P1D20CST3%.

Faixa de absorção (cm^{-1})	Tipo de ligação	Comentários
672; 780; 845; 935	C-S	tiofeno
1040	S=O	grupo sulfônico
1247	C-O-C	tiofeno
1374; 1550	C-C; C=C	anel aromático
1723	C=O	acetato
2340	O=C=O	gás carbônico
2935; 3280; 3693	O-H	hidroxilas associados

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Figura 5.42 Espectro de absorção de IR das ligações dos compostos presentes no filme de P1D20CST3% na faixa de número de ondas de 500-4000 cm^{-1} .

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

No espectro de absorção da radiação infravermelho (FTIR) obtido no filme de P2D20CST3%, mostrado na Figura 5.43 e os valores de absorção apresentados na Tabela 16, as bandas em 672, 780, 845 e 935 cm^{-1} são referentes ao estiramento da ligação C-S dos anéis quinóides do tiofeno presentes no PEDOT. A banda 1040 cm^{-1} é referente ao estiramento S=O do grupo ácido sulfônico (SO_3) presente no PSS. A banda 1247 cm^{-1} é referente à absorção do estiramento da ligação C-O-C do tiofeno presente no PEDOT. As bandas 1374 e 1550 cm^{-1} são referentes à absorção de estiramento das ligações C-C e C=C presentes nos anéis benzênicos e da estrutura quinoidal do tiofeno. A banda 1723 cm^{-1} é referente à absorção de vibração das ligações C=O do acetato ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$) presente na TRP2. A banda 2340 cm^{-1} é referente à absorção de vibração das ligações O=C=O do gás carbônico (CO_2) presente no ar ambiente infiltradas na amostra. E finalmente, as bandas 2935, 3280 e 3693 cm^{-1} são referentes à absorção de estiramento das ligações dos grupos hidroxila (O-H) associados nas bandas intensas e largas centradas ao redor de 3600 cm^{-1} ^{39,40,41}.

Tabela 16. Tabela de absorções de IR das ligações nas moléculas orgânicas do filme de P2D20CST3%.

Faixa de absorção (cm ⁻¹)	Tipo de ligação	Comentários
672; 780; 845; 935	C-S	tiofeno
1040	S=O	grupo sulfônico
1247	C-O-C	tiofeno
1374; 1550	C-C; C=C	anel aromático
1723	C=O	acetato
2340	O=C=O	gás carbônico
2935; 3280; 3693	O-H	hidroxilas associados

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Figura 5.43 Espectro de absorção de IR das ligações dos compostos presentes no filme de P2D20CST3% na faixa de número de ondas de 500-4000 cm⁻¹.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Os espectros de infravermelho estão mais relacionados com a identificação das funções orgânicas presentes em um composto ou mistura. Devido à prata ser um metal altamente reflexivo, a sua presença na estrutura do filme dificulta a passagem da radiação do infravermelho, causado pela sua reflexão ou a sua dispersão.

5.3.7 Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de P1D20CST e P2D20CST

Na Figura 5.44 são apresentadas as imagens de microscopia de força atômica (AFM) dos filmes de P1D20CST3% e P2D20CST3%, pela técnica de contato intermitente, obtidas no equipamento *NanoScope IIIA*.

Figura 5.44 Imagens de AFM: (a) P1D20CST3% e (b) P2D20CST3%.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Pelas imagens da morfologia obtidas no AFM, foram obtidos os valores médios de espessura de 48,6 nm para o P1D20CST3% e 95,3 nm para o P2D20CST3%.

5.3.8 Comparativo da resistência elétrica com os tratamentos de P1 e P2

A Tabela 17 apresenta o resumo da evolução da resistividade elétrica dos filmes com os tratamentos aplicados às soluções P1N e P2N e depositados por *spin-coating* na rotação de 2000 rpm, em condições ambientes. A blenda polimérica P1N obteve uma redução da resistividade elétrica em quase uma ordem de grandeza, a partir do filme com o P1 original até o filme final tratado com 20% v/v de DMSO e 3% v/v de TRP2. A blenda polimérica P2, com os mesmos tratamentos do P1, obteve a redução de duas ordens de grandeza.

Tabela 17. Resistividade elétrica dos filmes de P1 e P2 em cada etapa de tratamento.

PEDOT:PSS	Original (N)	D20CS	D20CST3%
P1	1,37 Ω .cm	0,34 Ω .cm	0,18 Ω .cm
P2	0,76 Ω .cm	0,015 Ω .cm	0,0012 Ω .cm

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Pela Figura 5.45(a) pode ser verificada a redução da resistividade de P1, após as três etapas de tratamento, de 87% do valor inicial e na Figura 5.45(b) o P2 passando pelos mesmos tratamentos, chegando a redução de 99,8% do valor inicial.

Figura 5.45 Gráficos da resistividade elétrica com os tratamentos: (a) P1N e (b) P2N.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

6. CONCLUSÕES

A diferença de condutividade elétrica dos dois tipos de PEDOT:PSS, P1 e P2, informada pelo fabricante foi verificada para os filmes obtidos das soluções originais, sem tratamento. As caracterizações de resistência elétrica mostraram um valor menor para o P2, correspondendo a 30% do valor obtido para o P1.

Na deposição do filme pela técnica de *spin coating*, o aumento de velocidade resultou em filmes de espessuras mais finas, mas a diminuição da espessura resultou no aumento da resistividade elétrica, como esperado, por serem inversamente proporcionais. Para os filmes de P1 e P2, a preparação a 2000 rpm representa um ponto médio, de equilíbrio em termos de vantagens e desvantagens, para a espessura e a resistividade elétrica.

O tratamento após a centrifugação com um solvente orgânico, adição de 20% v/v de DMSO, revelou-se como a melhor dosagem, na redução da resistividade elétrica, como relatado na literatura. Para o filme de P1N, houve uma diminuição de quase uma ordem de grandeza na resistividade elétrica e para o de P2, duas ordens de grandeza. A presença do DMSO permite a formação de pontes de hidrogênio com o PSS e diminuindo a sua interação com as cadeias de PEDOT, que assumindo estruturas mais linearizadas permite maior fluxo dos portadores de carga. A parte sobrenadante, após centrifugação, é uma dispersão com menor concentração de polímero, reduzindo a formação de agregados e contribuindo para a formação de filmes mais uniformes.

O tratamento que leva à introdução de prata sólida, em dosagem mais elevada, como a adição de 3% v/v de TRP2, ocasiona redução da resistividade elétrica. P1D20CST3 reduziu para 13% do valor inicial de P1N e a resistividade elétrica de P2D20CST3 reduziu para 0,16% do valor inicial de P2N. A ação da presença de particulados metálicos dispersos entre as cadeias poliméricas é evidenciada pela redução da resistividade elétrica.

Filmes de P2N obtidos em diferentes tratamentos mostraram resistência de folha (Equação 8, página 35), de $89 \text{ k}\Omega/\square$, $2 \text{ k}\Omega/\square$ e finalmente para $132 \Omega/\square$.

A análise da transmitância óptica para os filmes de P1N e P2N apresentaram valores acima de 80% em todas as amostras depositadas acima de 1500 rpm. Todos filmes de P1DCS e P2DCS, tratados com o DMSO em três dosagens

diferentes, apresentaram melhoras na transmitância, ficando acima de 80%, devido à contribuição do DMSO na extensão das cadeias de PEDOT. Os filmes P1D20CST e P2D20CST, que contém particulados de prata metálica, pela adição de TRP2 em três dosagens diferentes, tornaram-se reflexivos, apresentaram redução na transmitância e mostraram escurecimento do filme, especialmente o P2D20DCST com transmitância na faixa 40-60 %, entretanto, destacaram-se pela diminuição significativa da resistividade elétrica.

O método de medição de resistência elétrica utilizada incorpora algumas medidas parasitárias, como a resistência de contato e ajustes de medidas geométricas, mas ao ser testado com uma amostra de valor conhecido de ITO (APÊNDICE A), o processo encontrou valores próximos da faixa de valores informado pelo fabricante. Assim, mesmo que os dados obtidos não expressem um valor exato de resistência elétrica, nem o valor ideal para os dispositivos, percentualmente foi constatada redução progressiva na resistividade, sempre pelo mesmo processo de medição em todas as etapas. Podemos concluir que o objetivo proposto de tratar filmes por diferentes processos para reduzir a resistividade elétrica foi alcançado.

7. TRABALHOS PUBLICADOS

Lista de publicações aceitas e submetidas no período vigente do mestrado

Periódico nacional

Santos, E. R.; Yoshida S.; Burini Jr, E. C.; ONMORI, R. K.; WANG, S. H.. **Comparação de diferentes eletrodos anodos utilizados em dispositivos OLEDs flexíveis.** Revista Lumière (Impresso), v. 15, p. 54-72, 2013.

Eventos: nacional e internacional

Emerson Roberto Santos; **Satoru Yoshida**; Herick Takimoto Garcia; Elvo Calixto Junior; Roberto Koji Onmori; Wang Shu Hui. **Electrical and Optical Characterization for Different ITO Films Deposited on PET Substrates Used in P-OLEDs.** In: XI Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2012, Florianópolis.

Yoshida, Satoru; Wang Shu Hui; Emerson Roberto Santos. **Estudo da Condutividade da Blenda Polimérica PEDOT:PSS Contendo Tinta Reativa de Prata.** In: 12o Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis - SC. A-14 Polímeros para eletroeletrônica, semicondutores, aplicações magnéticas, 2013. v. 6FQP. p. 01-04.

Satoru Yoshida, Renato Hamakawa Ito, Stuart Blackaby, Henrique Kenji Formaggio Noguchi, Herick Garcia Takimoto, Emerson Roberto Santos, Shu Hui Wang. **Reducing the electrical resistance of films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate).** In: XIV SLAP – Latin American Symposium on Polymers, 2014, p.1-4.

Emerson Roberto Santos, Mauro Francisco Pinheiro da Silva, Elvo Calixto Burini Junior, José Igor Balbino de Moares, Herick Garcia Takimoto, Roberto Koji Onmori, Victor Sonnenberg, **Satoru Yoshida**, Wang Shu Hui. **Comparison of anodes electrodes in OLEDs devices**. In: XIII SBPMAT – XIII Encontro da Sociedade Brasileira para a Pesquisa de Materiais, 2014.

Mauro Francisco Pinheiro da Silva, Marina Sparvoli, Emerson Roberto Santos, **Satoru Yoshida**, Wang Shu Hui, Carolina Parente, Maria Pisseta de Oliveira, Guilherme F. B. Lenz e Silva. **Development of transparent electrode based on Ag doped graphene oxide: Initial Studies**. In: XIII SBPMAT – XIII Encontro da Sociedade Brasileira para a Pesquisa de Materiais, 2014.

8. REFERÊNCIAS

-
- ¹ SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S.; **Infrared Spectra of Poly(acetylene)**, *Polymer J.* **1971**, vol.2, n.2, p. 231-244;
- ² ITO, T.; SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S.; **Simultaneous Polymerization and Formation of Poly(acetylene) Film on the Surface of a Concentrated Soluble Ziegler-Type Catalyst Solution**, *J. Polymer Sci., Polymer Chem.* **1974**, vol.12, p. 11-20;
- ³ SHIRAKAWA, H.; LOUIS, J. E.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J.; **Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivates of Poly(acetylene), (CH_x)**, *J. Chem. Soc.: Chem. Commun.* **1977**, p.578-580;
- ⁴ CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R. Jr; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C.; MacDIARMID, A. G.; **Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene**, *Physical Rev. Lett.* **1977**, vol. 39, n.17, p.1098-1101;
- ⁵ FRIEND, R. H.; **Semiconductor Devices Physics with Conjugated Polymers**, *Physica Scripta* **1996**; vol. T-66; p. 9-15;
- ⁶ FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S. de; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; PAOLI, M. A. de; **Polímeros Condutores**, *Química Nova na Escola*, **2000** n. 11, <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc11/v11a03.pdf>;
- ⁷ ALMEIDA, A. L. M. da F.; **Modelização do Transporte de Carga em Polímeros Conjugados**, Tese de Dissertação de Doutorado em Ciências, **2003** Universidade do Minho – Portugal, p. 4-141;
- ⁸ TROADEC, D.; VERIOT, G.; ANTONY, R.; MOLITON, A.; **Organic Light-Emitting Diodes Based on Multilayer Structure**, *Elsevier Synthetic Metals* **2001**, vol. 124, p.49-51;
- ⁹ JINSHENG, S.; CHI, Z.; CUIHONG, L.; WEIWEI, L.; RUIPING, Q.; BINSONG, L.; ZHENGPING, L.; ZHISHAN, B.; **Conjugated Polymers with Broad Absorption: Synthesis and Application in Polymer Solar Cells**, *J. of Polymer Sci.* **2010** Part A: *Polymer Chem.*, vol.48 (12), p.2571-2578;
- ¹⁰ TAKAMATSU, S.; TAKAHATA, T.; MURAKI, M.; IWASE, E.; MATSUMOTO, K.; SHIMOYAMA, I.; **Transparent conductive-polymer Strain Sensor for Touch Input Sheets of Flexible Displays**, *J. Micromechanics and Microengineering*, **2010**, vol.20 (7), p.075017 (6p);
- ¹¹ XINGYUAN, L.; HUIBIN, L.; CHUNYAN, S.; YAQIN, L.; MIAOMIAO, T.; **Microcavity Organic Laser Device Under Electrical Pumping**, *Optics letters*, **2009**, vol.34 (4), p.503-5;

-
- ¹² AIROUDJ, A.; BÊCHE, B.; DEBARNOT, D.; GAVIOT, E.; PONCIN-EPAILLARD, F., **Integrated SU-8 Photonic Gas Sensor Based on PANI Polymer Devices: Comparison Between Metrological Parameters**, *Optics Communications*, **2009**, vol.282 (19), p.3839-3845;
- ¹³ OUYANG, J., **“Secondary Doping” Methods to Significantly Enhance the Conductivity of PEDOT:PSS for Its Application as Transparent Electrode of Optoelectronic Devices**, *Elsevier Displays*, **2013**, vol. 34, p.423-436;
- ¹⁴ SONY Corporate Info <http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press/201005/10-070E/>
- ¹⁵ OUYANG, J.; XU, Q.; CHU, C. W.; YANG, Y.; LI, G.; SHINAR, J.; **On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) film through solvent treatment**, *Elsevier Polymer*, **2004**, vol. 45, p. 8443-8450;
- ¹⁶ XIA, Y.; OUYANG, J., **PEDOT:PSS Films With Significantly Enhanced Conductivities Induced by Preferential Solvation With Cosolvents and Their Application in Polymer Photovoltaic Cells**. *J. Mater. Chem.*, **2011**, vol. 21, p.4927;
- ¹⁷ YAN, H.; JO, T.; OKUZAKI, H.; **Highly Conductive and Transparent Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT/PSS) Thin Films**, *Polymer J.*, **2009**, vol. 41, n. 12, p. 1028-1029;
- ¹⁸ KIM, J. Y.; JUNG, J. H.; LEE, D. E.; JOO, J.; **Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) by change of solvents**, *Elsevier Synthetic Metals*, **2002**, n. 126, p. 311-316;
- ¹⁹ WALKER, S. B.; LEWIS, J. A.; **Reactive Silver Inks for Patterning High-Conductivity Features at Mild Temperature**, *J. of the Am. Chem. Soc.*, **2012**, vol. 134, p. 1419-1421;
- ²⁰ XIA, Y.; OUYANG, J.; **Significant conductivity enhancement of of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) films through a treatment with organic carboxylic acids and inorganic acids**, *ACS Applied Materials*, **2010**, vol. 2, n. 2, p. 474-483;
- ²¹ XIA, Y.; SUN, K.; OUYANG, J.; **Highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) films treated with an amphiphilic fluoro compound as the transparent electrode of polymer solar cells**, *Energy & Environmental Science*, **2012**, 5, p. 5325-5332;
- ²² XIA, Y.; SUN, K.; OUYANG, J.; **Solution-processed metallic conducting polymer films as transparent electrode of optoelectronic devices**, *Advanced Materials*, **2012**, 24, p. 2436-2440;
- ²³ OUYANG, J.; **Solution-processed PEDOT:PSS films with conductivities as Indium Tin Oxide trough a treatment with mild and weak organic acids**, *ACS Applied Materials*, **2013**, 5, p. 13082-13088;

-
- ²⁴ GLOGAUER, A.; **Síntese e caracterização fotofísica de dois copolímeros eletroluminescentes: um completamente conjugado e outro multibloco tendo como unidade cromófora o fluoreno-vinileno-fenileno**. Dissertação de Mestrado; Ciências Exatas – Química, Universidade Federal do Paraná, **2004**;
- ²⁵ FRUETT, F; **Introdução aos Semicondutores – EE530**.
<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~fabiano/EE530/PDF/Texto%20-%20F%EDsica%20dos%20Semicondutores.pdf>;
- ²⁶ **Slides Aula 9; Teoria da Ligação de Valência**, Universidade Federal de Itajubá;
- ²⁷ CORREIA, F. C.; **Copolímeros emissores de luz contendo grupos Fluoreno e Quinolina: preparação, caracterização e montagem de LEDs**. Dissertação de Mestrado; Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, **2009**;
- ²⁸ SKOTHEIM, T. A.; ELSENBÄUMER, R. L.; REYNOLDS, J. R.; **Handbook of Conducting Polymers, First Edition – Marcel-Dekker, Inc.**, 1998;
- ²⁹ BIANCHI, R. F.; **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos**. Tese de Doutorado; Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo; São Carlos – SP; **2002**;
- ³⁰ SCHULER, T. E.; **Síntese e Caracterização de Copolímeros Randômicos Poli[bis-(fenilenvinileno)-stat-(1,8-bis-(2,6-dioximetano-1,4-fenilenvinileno)-dioxioctano)-1,4-fenileno0] e Aplicação em Diodos Emissores de Luz Orgânicos**. Dissertação de Mestrado; Engenharia de Sistemas Eletrônicos, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, **2008**;
- ³¹ RUNYAN, W. R.; **Semiconductor Measurements and Instrumentation, McGraw-Hill Book Co.**, **1975**, Cap. 3, p.65-103;
- ³² GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A.; **Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos: Como Efetuá-las Corretamente**, Quim. Nova, **2002**, vol. 25, n.4, p. 639-647;
- ³³ OKA, M. M.; **Quatro Pontas.LSI.USP.pdf**, Laboratório de Sistemas Integrados, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, **2000**, p. 1-6;
- ³⁴ SANT'ANNA, M. M.; **Resistividade e Resistência de Folha: medidas**; Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro; **2009**, Aula 3, 18 p;
- ³⁵ HIREMATH, R. K.; RABINAL, M. K.; MULIMANI, B. G.; **Simple setup to measure electrical properties of polymeric films**; American Institute of Physics, **2006**, Review of Scientific Instruments 77, 126106;
- ³⁶ SOUSA, R.; **Espectrofotometria no UV-Vis – Parte I**; Aula 4; Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora; Juiz de Fora; **2012**;

³⁷ Imagem obtida no catálogo de produtos da *Sigma-Aldrich* no site <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/d2650?lang=pt®ion=BR>;

³⁸ SANTOS, E. R.; **Estudos de tratamentos superficiais em substratos de óxidos transparentes condutivos para a fabricação de dispositivos poliméricos eletroluminescentes**. Tese de Doutorado; Engenharia Elétrica da Escola Politécnica da USP; São Paulo; **2009**;

³⁹ AUGUSTO, T.; **Síntese química de poli(etilenodioxitiofeno) (PEDOT): novas arquiteturas para diferentes aplicações**. Tese de Doutorado; Instituto de Química da USP; São Paulo; **2012**;

⁴⁰ YIN, H. E.; LEE, C. F.; CHIU, W. Y.; **Preparation of thermally curable conductive films PEDOT:P(SS-NMA) and their performances on weather stability and water resistance**. *Elsevier Polymer* 52, **2011**, p. 5065-5074;

⁴¹ SALSAMENDI, R.; MARCILLA R.; DÖBBELIN M.; MECERREYES D.; POZO-GONZALO C.; POMPOSO J. A.; PACIOS R.; **Simultaneous synthesis of gold nanoparticles and conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) towards optoelectronic nanocomposites**. *Physica Status Solidi (a)* 205, **2008**, No 6 p. 1451-1454;

⁴² Imagem obtida no catálogo de produtos da *Sigma-Aldrich* no site <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html#optical>;

9. APÊNDICE A

Determinação da resistência de folha do ITO da *Displaytec* utilizando o aparato de quatro contatos planos utilizado nesse trabalho.

ITO *Displaytec*: resistência de folha do ensaio do fabricante **$13,1 \pm 0,35 \Omega/\square$**

Tabela A1. Medidas de tensão vs. corrente no ITO utilizando o aparato de quatro contatos planos, para uma varredura de corrente de 0,05-0,40 A com passo de 0,05 A.

Corrente (A)	Tensão (mV)	Resistência de folha ($\Omega/\square$)
0,05	121	10,97
0,1	276	12,51
0,15	375	11,33
0,2	509	11,53
0,25	672	12,18
0,3	771	11,64
0,35	941	12,19
0,4	1031	11,68

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Figura A1. Curva tensão vs. corrente do ITO Displaytec.

Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).

Resistência de folha calculado pela equação (8): $R_f = \frac{\rho}{t} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V}{I} = 4,532 \frac{V}{I}$
 $R_f = 11,76 \pm 0,51 \Omega/\square$, com a margem de erro do valor médio em torno de 10%.

10. APÊNDICE B

Imagens de degraus preparados nos filmes obtidos no AFM, mas resultaram falhas na varredura nos filmes envolvendo o P2.

Figura B1. Imagens de AFM dos degraus nos filmes de P1N e P2N.

Figura B2. Imagens de AFM dos degraus nos filmes de P1D20CS e P2D20CS.

Figura B3. Imagens de AFM dos degraus nos filmes de P1D20CST3 e P2D20CST3.

. Fonte: S. Yoshida, dissertação mestrado (2015).