UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

WASHINGTON DA SILVA SOUSA

**Estudo da relaxação dielétrica de filmes ultrafinos de poliestireno
sulfonado**

São Carlos
2009

WASHINGTON DA SILVA SOUSA

Estudo da relaxação dielétrica de filmes ultrafinos de poliestireno
sulfonado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Física do Instituto de Física de São
Carlos, da Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Mestre em Ciência.

Área de concentração: Física Aplicada.
Orientador: Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

São Carlos
2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Sousa, Washington da Silva

Estudo da relaxação dielétrica de filmes ultrafinos de poliestireno sulfonado./Washington da Silva Sousa; orientador Roberto Mendonça Faria - São Carlos, 2009.

90 p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Física - Área de concentração: Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Poliestireno sulfonado. 2. TSDC. 3. Relaxação dielétrica.
I. Título.

IFSC **UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física de São Carlos

Caixa Postal 369
13560-970 São Carlos, SP
Av. Trabalhador São-carlense, 400
13566-590 - São Carlos, SP

Fone/Fax: (16) 3373. 9777
www.ifsc.usp.br
svposgrad@ifsc.usp.br

FOLHA DE APROVAÇÃO

Washington da Silva Sousa

Dissertação apresentada ao Instituto de Física
de São Carlos da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em Ciências.
Área de Concentração: Física Aplicada.

Aprovado em: 30/06/2009

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Prof. Dr. Maximo Siu Li

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Prof. Dr. Fernando Josepetti Fonseca

Instituição EP/USP

Assinatura

Aos meus pais, João e Francisca,
e irmãos André Wallas e Welder.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço primeiramente a DEUS, pois sem ele nada seria possível;
- Aos meus pais, João e Francisca, pela compreensão, ensinamento, apoio incondicional e valorização da minha educação e de meus irmãos;
- Ao professor Roberto Mendonça Faria pela orientação, confiança e PACIÊNCIA, aos professores Helder e Pimentel da UFPI que participaram efetivamente do início de minha formação acadêmica;
- Aos meus irmãos, André Wallas e Welder, pela boa convivência e pelos bons momentos que já passamos juntos. Evelandi e a minha sobrinha Anne Caroline;
- Aos amigos Alexandre, Geovani, Edivaldo e Gregório pelos momentos de discussões e por ajudarem no desenvolvimento do trabalho.
- A todos os amigos do IFSC pela boa convivência;
- A todos os professores que contribuíram positivamente para minha formação acadêmica e pessoal;
- Aos funcionários do IFSC pela ajuda;
- A estrutura física do IFSC e ao apoio financeiro da CAPES;
- Ao SEFUFPI;

RESUMO

Ionômeros são polímeros carregados que possuem uma variedade de propriedades elétricas e que recentemente vêm sendo aplicados como camadas de transporte em dispositivos poliméricos. Em particular, camadas ultrafinas de ionômeros são depositadas entre o eletrodo e o polímero eletrônico em OLEDs para aumentar a eficiência da injeção de cargas. Entretanto o sucesso desta aplicação envolve fenômenos de armazenamento e mecanismos de transportes de cargas dentro do ionômero que ainda não são claramente entendidos. Neste trabalho foi utilizada a técnica da corrente despolarização termoeestimulada (TSDC) com o propósito de esclarecer alguns efeitos relacionados a esse fenômeno. Nós utilizamos o poliestireno sulfonado (X-SPS) com lítio ($X = \text{Li}$) ou potássio ($X = \text{K}$) como contraíon. Foram obtidos filmes ultrafinos com 50 nm de espessura por *spincoating* obtendo a estrutura metal-polímero-metal para estudo, tendo como metal o alumínio. A técnica de TSDC consiste no aquecimento de uma amostra previamente polarizada a uma taxa de aquecimento constante e a corrente de despolarização é medida em função da temperatura da amostra. Os resultados experimentais mostraram que cada termograma apresenta dois picos, sendo que um dos deles mostrou-se fortemente dependente das condições de polarização, ou seja, dependendo da temperatura de polarização e da intensidade do campo de polarização. Os picos foram estudados através da cinética de primeira ordem para a dinâmica de armazenamento e transporte, e dos ajustes teórico-experimental foram obtidos importantes parâmetros, tal como, a energia de ativação e concentração de espécies ativas.

Palavras chave: 1. Poliestireno sulfonado. 2. TSDC. 3. Relaxação dielétrica.

ABSTRACT

Ionomers are charged polymers that exhibit a great variety of electrical properties and more recently they have been applied as transport layers at polymer devices. In particular, thin films of ionomer have been deposited between the electrodes and the electronic polymers in OLEDs to improve the efficiency of the charge injection. Despite the success of such application, the involved phenomena related to the charge storage and transport mechanisms inside the ionomer thin layer are not clear yet. In this work we used thermal stimulated depolarization current technique (TSDC) with the purpose to elucidate such phenomena. We used for this a sulfonated polystyrene (X-SPS) having lithium ($X = \text{Li}$) or potassium ($X = \text{K}$) as cation counter-ions, and we make structure of metal-polymer-metal in which the polymer is a thin film of SPS, at about 50 nm thick and deposited by spincoating, having aluminum as metal. TSDC technique consists of warm up a previously polarized sample at a constant rate of heating and measure the depolarization current in function of the temperature. The experimental results showed that each thermogram presents two peaks, one of them very dependent on the polarization conditions, i. e., it depends on the polarization temperature and the intensity of the polarization bias. The peaks were studied by considering first order trapping-detrapping (or dipole relaxation) kinetics, from which important parameters, as the activation energy, were obtained.

Key-words: 1. Sulfonated polystyrene. 2. TSDC. 3. Dielectric relaxation.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Variação da temperatura de transição vítrea em função de alguns parâmetros morfológicos.....	21
Tabela 2 Nomenclatura dos polímeros utilizados	55
Tabela 3 Parâmetros utilizados para o ajuste dos resultados experimentais do Li6 em diferentes T_p 's.....	73
Tabela 4 Valores de T_{max} dos picos 1 e 2 oriundos do processo de deconvolução para o Li6.....	74
Tabela 5 Valores dos parâmetros dos ajustes teóricos para $T_p=170^{\circ}\text{C}$ e com diferente V_p , para os filmes de poliestireno sulfonado com lítio.	76
Tabela 6 Valores de T_{max} dos picos 1 e 2 oriundos do processo de deconvolução para o Li6 em diferentes V_p 's.....	77
Tabela 7 Parâmetros utilizados para o ajuste dos resultados experimentais do K6 em diferentes T_p 's.....	79
Tabela 8 Valores de T_{max} com T_p oriundos dos ajustes dos filmes de K6 em diferentes T_p 's.	80
Tabela 9 Valores dos parâmetros dos ajustes teóricos para $T_p=150^{\circ}\text{C}$ e com diferente V_p , para os filmes de K6.	82
Tabela 10 Valores de T_{max} para o picos 1 e 2 em função de V_p dos ajustes para os filmes de K6.	83

LISTA DE ABREVIACÕES

OFET	Organic Field Effect Transistor
OTFT	Organic Thin Film Transistor
OLED	Organic Light Emmiting Device
PSS	Poliestireno sulfonado
TSDC	Thermall stimuled despolarization current
TL	Termolumescncia
T_p	Temperatura de polarização
t_p	Tempo de polarização
T_{max}	Temperatura da intensidade máxima da corrente no pico
E_p	Campo elétrico de polarização
T_g	Transição vítrea
MEK	Metil-etil-cetona
PS	Poliestireno puro
Li6	Poliestireno com 6% de sulfonação tendo como o lítio como contraíon
K6	Poliestireno com 6% de sulfonação tendo como o potássio como contraíon
ITO	Indium tin oxide
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)
T_p	Temperatura de polarização
E_p	Campo de polarização

LISTA DE SÍMBOLOS

k	Constante de Boltzam
T	Temperatura absoluta
E	Energia de ativação
τ	Probabilidade de escape
σ	Condutividade elétrica
Q	Carga elétrica
j	Densidade de corrente
ϵ	Permissividade elétrica do meio
ϵ_0	Permissividade elétrica do vácuo
β	Taxa de aquecimento
n_0	Densidade de portadores previamente armadilhados
n	Densidade instantânea de portadores armadilhados
P_0	Concentração de dipolos elétricos previamente polarizados
D	Espessura do filme
M^+	Contraíon
Li^+	Cátion de lítio
K^+	Cátion de potássio

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Estrutura do OLED com a adição da camada injetora de elétrons e buracos.	16
Figura 1.2 Estrutura básica do transistor de efeito de campo.	17
Figura 1.3 Estrutura química do poliestireno sulfonado	17
Figura 2.1 Mostramos em a) a estrutura cristalina do cloreto de sódio. b) a estrutura amorfa do vidro. c) a estrutura dos materiais poliméricos que podem ser totalmente amorfo ou semicristalina.	20
Figura 2.2 Representação da região de forte interação iônica (multipeto) cercada por uma região de baixa mobilidade para o poliestireno sulfonado.	24
Figura 2.3 Em a) temos um multipeto com a sua região de baixa mobilidade, em b) temos vários multipetos próximos uns dos outros formando uma grande região de baixa mobilidade formando os clusters.	26
Figura 2.4 A região sombreada representa a região de baixa mobilidade, em A) com um concentração pequena B) uma concentração intermediara, em C) uma concentração elevado de grupos iônicos.	27
Figura 2.5 Mostra o gráfico da temperatura de transição vítrea do poliestireno em função da espessura do filme.	29
Figura 3.1 Esquema do procedimento de polarização da amostra.	32
Figura 3.2 Mostra em a) um eletreto antes da polarização, b) durante o processo de polarização. A classificação do eletreto em c) heterocarga e d) homocarga.	33
Figura 3.3 Mostra um eletreto com o sentido do campo de polarização e o sentido da corrente de despolarização para a a) homocarga e b) heterocarga.	34
Figura 3.4 mostra o pico de cinética de primeira ordem em função de a) n_0 , b) β e c) E	37
Figura 3.5 mostra o pico de cinética de segunda ordem em função de a) n_0 , b) β e c) E	39
Figura 3.6 Curva de despolarização com uma distribuição a) quadrada ou b) gaussiana de energia de ativação $F(E)$	42
Figura 4.1 Mostra a) a preparação da solução sulfonante e b) a reação química da preparação da solução sulfonante.	47
Figura 4.2 Mostra a) as etapas do processo de sulfonação do poliestireno e b) a reação química deste processo.	48
Figura 4.3 poliestireno sulfonado em sua forma ácida à esquerda e a direita o poliestireno sulfonado com o cátion metálico desejado.	49

Figura 4.4	Etapas do processo de limpeza das lâminas.....	51
Figura 4.5	Mostra de maneira esquemática todas as etapas do processo de fabricação do dispositivo a ser estudado em a) temos uma lâmina de vidro limpa, b) a lâmina após a metalização do contato metálico inferior, c) após a deposição do polímero a ser estudado e d) finalizando com o contato metálico superior, obtendo a estrutura do tipo vidro/metal/polímero/metal.	52
Figura 4.6	Mostra de forma esquemática todas as etapas do processo de deposição por spin coating, esta figura foi retirada da tese de doutorado de autoria do Bianchi.....	53
Figura 4.7	Mostra a) a estrutura do dispositivo em estudo em perfil e em b) o mesmo dispositivo após o corte separando em quatro amostras iguais.	54
Figura 4.8	Medida da espessura para um filme de poliestireno sulfonado tendo o lítio como contraíon.	55
Figura 4.9	Esquema da medida de TSDC, quando a fonte de tensão está ligada à câmera da amostra a mesma esta sendo polarizada e quando o amperímetro está ligado à câmera pode ser realizada a medida da corrente de despolarização.	56
Figura 4.10	A câmera de isolamento elétrica é mostrada em maiores detalhes, em a) temos a vista externa da câmera, em b) a parte interna superior, em c) a parte interna inferior e em d) os contatos metálicos.	58
Figura 4.11	Esquema da medida de TSDC, em todas as medidas realizadas neste trabalho os valores de β_1 e β_2 foram iguais a 2,5 e 2,0 °C/min, respectivamente.....	59
Figura 5.1	Medidas de TSDC para filmes de poliestireno puro variando a polaridade da tensão de polarização, mantendo $T_p=150^\circ\text{C}$	61
Figura 5.2	Mostra os termogramas do ionômero Li6 mantendo $V_p=3\text{V}$ e variando a temperatura de polarização entre 150, 170 e 200 °C.	63
Figura 5.3	Medidas de TSDC em Li6 alterando a polaridade da tensão de polarização mantendo $T_p=200^\circ\text{C}$	64
Figura 5.4	Medidas de TSDC para filmes de Li6 sobre diferentes tensões de polarização mantendo a) $T_p=170^\circ\text{C}$ e b) $T_p=200^\circ\text{C}$	65
Figura 5.5	Mostra duas medidas de TSDC realizadas nas mesmas condições com a mesma amostra.	66
Figura 5.6	Medidas de TSDC para filmes de K6 para diferentes T_p mantendo $V_p=3\text{V}$	67
Figura 5.7	Medidas de TSDC em filmes de K6 para diferentes tensões de polarização, mantendo $T=150^\circ\text{C}$	68
Figura 5.8	Medidas de TSDC em filmes de K6 sobre as mesmas condições de polarização ($T_p=150^\circ\text{C}$ e $V_p=3\text{V}$) realizadas na mesma amostra.....	69

Figura 6.1 Mostra o resultado da medida (curva em preto), a curva com dependência exponencial em altas temperaturas (curva em vermelha) e a experimental subtraída da contribuição exponencial da condutividade do material resultando na curva real de TSDC (curva em verde) a ser deconvoluído.	70
Figura 6.2 Mostra o resultado experimental dos filmes de Li6 em diferentes temperatura de polarização (curva preta) sendo em a) 150 °C, b) 170 °C e c) 200°C. Também são mostrados os picos 1 (curva vermelha) e 2 (curva verde) deconvoluídos e a somas desses picos (curva amarela).	72
Figura 6.3 picos individualmente utilizados nos ajustes do Li6 para diferentes temperaturas de polarização.	74
Figura 6.4 Mostra o resultado experimental dos filmes de Li6 mantendo $T_p = 170\text{ °C}$ e mudando a tensão de polarização (curva preta) sendo em a) 1 V, b) 3 V e c) 5 V. Também são mostrados os picos 1 (curva vermelha) e 2 (curva verde) deconvoluídos e a somas desses picos (curva amarela).	75
Figura 6.5 Em a) é mostrado o pico 1 em várias V_p enquanto que em a) é mostrado o pico 2 nas mesmas condições para o Li6.	76
Figura 6.6 Mostra o resultado experimental dos filmes de K6 em diferentes temperatura de polarização (curva preta) sendo em a) 120 °C, b) 150 °C e c) 170°C. Também são mostrados os picos 1 (curva vermelha) e 2 (curva verde) deconvoluídos e a somas desses picos (curva amarela).	78
Figura 6.7 picos individualmente utilizados nos ajustes do K6 para diferentes temperaturas de polarização.	80
Figura 6.8 Mostra o resultado experimental dos filmes de K6 mantendo $T_p = 150\text{ °C}$ e mudando a tensão de polarização (curva preta) sendo em a) 1 V, b) 3 V e c) 5 V. Também são mostrados os picos 1 (curva vermelha) e 2 (curva verde) deconvoluídos e a somas desses picos (curva amarela).	81
Figura 6.9 Mostra os picos 1 e 2 deconvoluídos em sobre diferentes T_p para os filmes de K6.	82

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	POLÍMEROS, IONÔMEROS E SUAS CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS	19
2.1	Polímeros	19
2.1.1	Transição vítrea	20
2.2	Ionômero	22
2.2.1	Modelos morfológicos dos ionômeros	23
2.3	Estabilidade de filmes finos	28
2.4	Transição vítrea em filmes finos	28
3	TÉCNICA DE TSDC	30
3.1	Corrente de despolarização termestimulada (TSDC)	31
3.2	Modelos para corrente de despolarização	35
3.2.1	Cinética de primeira ordem	35
3.2.2	Cinética de segunda ordem	38
3.2.3	Despolarização devido à reorientação dipolar	39
3.2.4	Distribuição de tempo de relaxação para a cinética de primeira ordem	41
3.2.5	Despolarização devido a cargas espaciais	43
4	TÉCNICAS EMPREGADAS	46
4.1	Preparação dos ionômeros	46
4.2	Preparação dos filmes de ultrafinos de poliestireno sulfonado (PSS)	49
4.2.1	Preparação da Solução	50
4.2.2	Preparação das amostras Al/PSS/Al	50
4.3	Corrente de despolarização termestimulada TSDC	56
5	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	60
5.1	Medidas obtidas com filmes de poliestireno puro	60
5.2	Filme ultrafino do ionômero de poliestireno com o cátion Li ($e \cong 50\text{nm}$)	61
5.2.1	Medidas em Li6 para diferentes temperaturas de polarização	62
5.2.2	Variando a intensidade da tensão de polarização dos filmes de Li6	64
5.2.3	Analisando a reprodutibilidades das medidas de TSDC nos filmes de Li6	65
5.3	Filme ultrafino do ionômero de poliestireno com o cátion K ($e \cong 50\text{nm}$)	66
5.3.1	Variando a temperatura de polarização do K6.	66
5.3.2	Variando a intensidade da tensão de polarização do K6.	67
5.3.3	Analisando a reprodutibilidade das medidas de TSDC nos filmes de K6	68
6	ANÁLISE DOS RESULTADOS	70
6.1	Ajustes para os filmes de poliestireno sulfonado com o lítio como contraíon	71
6.2	Ajustes para os filmes de poliestireno sulfonado com o potássio como contraíon ..	78
7	CONCLUSÕES	84
	REFERÊNCIAS	86

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são tradicionalmente conhecidos por suas excelentes propriedades dielétricas e por serem maus condutores de eletricidade, ou seja, serem ótimos materiais isolantes. Por isso sua aplicação convencional tem sido no isolamento de condutores metálicos, tanto em fiação de baixa tensão quanto em cobertura de cabos de alta voltagem, esses últimos aplicados principalmente à rede de distribuição de energia elétrica. Mas com a surpreendente descoberta de que o poliacetileno pode conduzir eletricidade tão bem como um metal, quando dopado¹, fez-se nascer uma nova classe de materiais, conhecidos como “*polímeros condutores*”. Essa descoberta rendeu o prêmio Nobel de Química em 2000 aos seus descobridores, prof. A. G. MacDiarmid, prof. A. J. Heeger e prof. H. Shirakawa. Essa nova característica dos polímeros rapidamente chamou a atenção da indústria e de pesquisadores, justamente pelo novo leque de aplicações tecnológicas e pelos fenômenos envolvidos no transporte de carga nestes materiais desordenados. Dentre suas propriedades uma das que mais se destaca é a sua facilidade e versatilidade de processamento. Uma vantagem dos orgânicos reside no fato de que sua deposição pode ser feita em temperatura ambiente e sem a necessidade de ambiente a vácuo. Isso permite, por exemplo, a formação de filmes finos para a construção de *displays* e circuitos integrados sobre substratos plásticos flexíveis, mercado mais acessível aos materiais orgânicos.

Os *metais sintéticos*, como são comumente conhecidos os polímeros condutores, despertam grande interesse na área de aplicação tecnológica, tais como dispositivos fotovoltaicos^{2,3}, OLEDs^{4,5} e OTFTs⁶. Vários estudos teóricos e experimentais têm sido realizados para explicar os mecanismos de condução envolvidos no transporte de portadores de cargas neste tipo de material^{7,8,9,10}.

No caso dos OLEDs, sua estrutura básica é formada por uma fina camada de um polímero eletroluminescente entre dois contatos metálicos que facilitem a injeção de elétrons e buracos em extremidades opostas. Geralmente é utilizado o alumínio e o ITO como injetores de elétrons e buracos, respectivamente. Vários trabalhos mostram que a presença de uma camada intermediária entre o polímero eletroluminescente (PL) e o respectivo eletrodo aumenta a eficiência do dispositivo. Na maioria dos OLEDs estudados é utilizado o *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)* (PEDOT:PSS) como camada intermediária entre o PL e o *Indium tin oxide* (ITO), pois esta camada atua como um injetor de buracos.

Alguns ionômeros também podem ser utilizados entre o PL e o eletrodo e o catodo resultando em um grande da eficiência do dispositivo. Mesmo o ionômero de poliestireno sendo um bom isolante, sua capacidade de injetar elétrons compensa o aumento da resistência elétrica. A **Figura 1.1** mostra a estrutura de um OLED com camadas de injetores em operação quando se aplica uma diferença de potencia (V) entre os eletrodos.

Figura 1.1 Estrutura do OLED com a adição da camada injetora de elétrons e buracos.

Em trabalho recente feito no Grupo de Polímeros Bernhard Gross ¹¹, observou-se um aumento de até três ordens de magnitude na corrente de OLEDs quando se usava em sua estrutura um filme fino de ionômero à base de poliestireno sulfonado como camada transportadora de portadores. O trabalho dessa dissertação é então motivado por esse resultado inesperado e pretende dar uma contribuição ao entendimento do porquê esse aumento ocorreu através de investigações das propriedades elétricas desses ionômeros. Além disso, há hoje uma procura de materiais poliméricos complementares aos semicondutores orgânicos para a confecção de transistores orgânicos aplicados à eletrônica flexível, e os ionômeros se colocam como candidatos potenciais. Os transistores feitos de polímeros conjugados estão entre os mais investigados nos últimos anos. Embora, a condução de corrente elétrica ocorra na camada ativa do material, a eficiência da modulação da mobilidade via efeito de campo em FETs depende fortemente da interface camada ativa/dielétrico. O material dielétrico usado é capaz até de mudar o tipo de portador de carga majoritário, sendo assim de grande importância para o funcionamento de um transistor de efeito de campo.

Figura 1.2 Estrutura básica do transistor de efeito de campo.

Os *ionômeros* se destacam devido às peculiaridades com relação às propriedades de polarização de suas cadeias. Essas propriedades únicas devem-se à presença de grupos iônicos adicionados à sua cadeia principal. Recentemente em nosso laboratório foi realizado um estudo sobre a distribuição dos níveis energéticos dos filmes finos (aproximadamente 20µm) de poliestireno sulfonado¹². Esses níveis energéticos funcionam como armadilhas para portadores de cargas em seu volume. Mas também é importante o mapeamento dessas armadilhas na superfície dos filmes dos ionômeros. O entendimento dessas propriedades e de como elas atuam nas interfaces são de grande importância na construção e operação de dispositivos a base de materiais orgânicos.

A estrutura química do poliestireno sulfonado lítio ou potássio como contraíon, ionômero objeto de estudo, é a mostrada abaixo

Figura 1.3 Estrutura química do poliestireno sulfonado

sendo M^+ é o contraíon que representa em nosso caso o lítio (Li^+) ou potássio (K^+) e n é o numero de monômeros de poliestireno e m é o numero de monômero com o grupo iônico adicionado.

Este trabalho se refere especificamente ao estudo das propriedades elétricas de filmes ultrafinos de ionômeros. A conquista em se obter filmes ultrafinos, na escala nanométrica em espessura, que suportam medidas elétricas é uma das contribuições de destaque desse trabalho. Nos primeiros capítulos serão descritas as propriedades morfológicas dos ionômeros. Por conseguinte, demonstraremos a teoria e os aspectos mais importantes da técnica de corrente despolarização termoestimulados (TSDC) e a construção do dispositivo, com filmes ultrafinos. Em seguida mostraremos os resultados obtidos através da técnica de TSDC para a caracterização dos níveis energéticos.

2 POLÍMEROS, IONÔMEROS E SUAS CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS

2.1 Polímeros

Polímeros são moléculas formadas por uma grande quantidade de unidades repetitivas denominadas de *meros*. Esses meros são ligados por um processo denominado de polimerização formando longas cadeias poliméricas, que eventualmente podem possuir ramificações. Os polímeros são definidos em termos de sua massa molecular, podendo ter entre 10^3 e 10^6 gramas/mol¹³. Suas propriedades físico-químicas dependem de suas características estruturais e morfológicas. A grande variedade de propriedades óticas, elétricas, térmicas e mecânicas faz com que os polímeros tenham um grande potencial de aplicações em nosso dia-a-dia.

Nos polímeros conjugados a propriedade que tem feito desses materiais objeto de intenso estudo está no fato de sua condutividade elétrica poder ser alterada de maneira controlada por um processo denominado de dopagem. Através desse processo esses polímeros têm sua condutividade elétrica alterada por várias ordens de grandeza. Esse efeito foi descoberto na década de 70 por Heeger¹ *et al.* Essa propriedade permite sua aplicação nos mais diversos dispositivos optoeletrônicos, tais como *Organic Light Emminting Diodes*¹⁴ (OLED), *Organic Thin Film Transistors* OTFT^{15,16} e dispositivos fotovoltaicos orgânicos^{3,17}. O grande investimento no desenvolvimento de tecnologia a base desses materiais se deve ao fato de oferecerem baixo custo de produção, baixa temperatura de processamento que permite o uso de substratos flexíveis dentre outras características peculiares aos polímeros.

Não menos importantes, tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico, estão os ionômeros, por suas propriedades isolantes e de polieletrólitos de condutividade controlada. Esses materiais poliméricos se juntam na tecnologia de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos orgânicos, sendo os ionômeros promissores materiais complementares em dispositivos.

2.1.1 Transição vítrea

Os sólidos geralmente apresentam uma estrutura cristalina quando resfriado de maneira lenta, pois seus átomos ocupam essa forma cristalina para minimizar a energia, como por exemplo, o cloreto de sódio mostrado na Figura 2.1.a. Alguns materiais, mesmo com a sua solidificação de maneira lenta, não atingem essa forma totalmente cristalina e organizada, tais como os vidros e polímeros, cuja estruturas são mostradas nas Figura 2.1.b e Figura 2.1.c, respectivamente. Os polímeros justamente por possuírem grandes cadeias restringindo a mobilidade dos átomos pertencentes à cadeia polimérica não conseguem chegar a uma estrutura totalmente cristalina.

Estrutura cristalina do cloreto de sódio

a)

Estrutura do vidro

b)

Polímero de estrutura amorfa

Polímero de estrutura semicristalina

c)

Figura 2.1 Mostramos em a) a estrutura cristalina do cloreto de sódio. b) a estrutura amorfa do vidro. c) a estrutura dos materiais poliméricos que podem ser totalmente amorfo ou semicristalina.

A transição vítrea (T_g) é uma característica dos materiais poliméricos e é definida como a temperatura na qual o “sólido” amorfo passa do estado vítreo para um estado líquido “termoplástico”. Em temperaturas mais elevadas as cadeias poliméricas apresentam altos graus de liberdade, deixando-as muito flexíveis, dando aos materiais poliméricos características plásticas. Ao serem resfriados, esses graus de liberdade são congelados e o material endurece, passando a estado denominado termorrígido. Nessa transição define-se a temperatura vítrea T_g .

Em geral os polímeros são amorfos, mas alguns podem se solidificar formando pequenas regiões cristalinas denominadas de “*cristalitos*”. Os polímeros nunca se cristalizam por completo, ou seja, o polímero é semicristalino[♦]. Abaixo da transição vítrea o material está no seu estado vítreo sendo rígido e altamente desordenado. As interações intercadeia (entre cadeias poliméricas) são responsáveis por essa rigidez. A transição vítrea depende de fatores estruturais e morfológicos da cadeia polimérica, tal como, linearidade, ramificação, polaridade e rigidez da cadeia. A Tabela 1 mostra a estrutura química e a temperatura de transição vítrea para alguns polímeros.

Tabela 1 Variação da temperatura de transição vítrea em função de alguns parâmetros morfológicos.

Características	Polímero	Mero	T_g (°C)
	Polietileno (PE)	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$	-100 a -85
Grupo lateral	Policloreto de vinila (PVC)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	87
	Poliestireno (PS)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$	~100
			continua

[♦] região semicristalina é uma mistura de regiões cristalinas e amorfas.

continuação

Características	Polímero	Mero	T _g (°C)
Rigidez da cadeia	Polietileno Adipado (PEA)		-46
	Polietileno tereftalato (PET)		69

2.2 Ionômero

Os ionômeros, ou polímeros iônicos, são polímeros que apresentam uma cadeia principal apolar com uma pequena quantidade de grupos iônicos ♥ agregados à sua cadeia principal. A presença desses grupos iônicos na sua estrutura química modifica as propriedades físicas e químicas do polímero, tais como transição vítrea, propriedades mecânicas e elétricas. Os ionômeros vêm sendo estudados nas últimas três décadas por apresentarem novas propriedades físicas e químicas devido a tais modificações em suas propriedades. Nesse trabalho foram utilizados os ionômeros tendo como base o poliestireno, no qual foram sulfonados com o cátion de lítio ou de potássio, sendo que a **Figura 1.3** mostra sua estrutura química.

A concentração de grupos iônicos é dada em porcentagem molecular de grupos iônicos na cadeia e é definida como

$$Mol\% = 100 \frac{m}{m+n} , \quad 2.1$$

♥ Nos ionômeros a porcentagem de grupos iônicos geralmente não supera 15%.

onde m é o número de unidades repetitivas com os grupos iônicos adicionadas e n é o número de unidades repetitivas sem a adição de pares iônicos. Os monômeros com e sem a presença dos grupos iônicos são ilustrados na **Figura 1.3**.

Para o entendimento das propriedades dos ionômeros, faz-se necessário conhecer a sua morfologia, pois existe uma relação direta entre suas propriedades físico-químicas e suas características morfológicas. Vários modelos foram propostos a partir das observações experimentais usando medidas de raios-X de baixo ângulo (SAXS), infravermelho (FTIR) ou ressonância magnética nuclear (NMR).

Em todos esses modelos é aceita a idéia de que existe a formação de agregados iônicos, formados pela interação dipolar entre os grupos iônicos. Esses agregados alteraram a mobilidade da cadeia principal em sua proximidade, influenciando assim algumas propriedades físicas do polímero neutro[♦]. Um exemplo disto é a modificação do valor da T_g do polímero quando adicionado grupos iônicos à sua estrutura, ou seja, quando transformado em ionômero. Esta variação no valor da T_g depende do grau de sulfonação e do tipo de cátion utilizado no grupo iônico. O aumento do grau de sulfonação provoca um aumento da interação dipolar entre grupos iônicos e o tipo de cátion altera a capacidade de se formarem agregados, influenciando diretamente na temperatura de transição vítrea do material.

2.2.1 Modelos morfológicos dos ionômeros

O modelo de “Hard-Sphere” foi proposto em 1973 por Marx *et al*¹⁸ e foi formulado a partir da observação do pico nas medidas de SAXS devido aos grupos iônicos. Neste modelo o pico iônico é atribuído à diferença de distribuição eletrônica entre os agregados e os hidrocarbonetos, com as moléculas espalhadoras localizadas em pontos da rede paracristalina. Mais tarde em 1983 Cooper *et al*¹⁹ propôs uma modificação no modelo de “Hard-Sphere” em que os agregados teriam um ordenamento similar ao dos líquidos e que a distância entre os agregados é determinada pela espessura da camada polimérica que circunda a superfície do agregado. Esse modelo obteve bons resultados na interpretação dos picos de SAXS sendo de origem de grupos iônicos (picos iônicos), mas não teve o mesmo sucesso com as análises mecânicas no mesmo material, devido ao modelo supor agregados de tamanho pequeno.

[♦] Polímero sem grupos iônicos aderidos à sua cadeia principal.

Em 1974, MacKnight et al²⁰ propôs um novo modelo que é conhecido por “Core-Shell model” onde ele postula a existência de agregados de tamanho aproximadamente 10 Å de raio, contendo em torno de 50 pares iônicos. Sendo que esses agregados possuem uma casca de hidrocarbonetos com uma espessura de 20 Å. O pico de origem iônica é interpretado como sendo devido a uma característica das distâncias intra-partículas. A formação desses grandes agregados, com vários dipolos elétricos, é responsável pelo aumento da transição vítrea do ionômero.

O modelo EHM, introduzido em 1974 por Eiseberg-Hird-Moore²¹, se baseia na formação dos agregados de pares iônicos. Sendo formado por uma região com forte concentração de dipolos elétricos denominada de multipletto, cercada por uma região de baixa concentração de pares iônicos. A formação do multipletto depende do tamanho do cátion e pela mobilidade da cadeia. Um diferencial desse modelo em relação aos demais é a proposição de uma redução da mobilidade das cadeias poliméricas nas proximidades dos multipletos. Isso pode ser entendido pelo fato que os pares iônicos estão ligados às cadeias poliméricas, e a forte interação entre esses pares iônicos reduz o número de configurações possíveis para a cadeia polimérica em sua proximidade, reduzindo assim sua mobilidade. A região de pares iônicos é circundada por uma camada de cadeias poliméricas de baixa mobilidade, conforme vista na Figura 2.2.

Figura 2.2 Representação da região de forte interação iônica (multipletto) cercada por uma região de baixa mobilidade para o poliestireno sulfonado.

O tamanho dos multipletos e da região de baixa mobilidade depende da flexibilidade da cadeia e do tamanho dos pares iônicos, pois depende da interação entre os dipolos e da capacidade de empacotamento das cadeias poliméricas. A formação desses multipletos com a região de baixa mobilidade é uma explicação para o aumento da transição vítrea do material.

O tamanho desses multipletos é menor que $30\text{\AA}^{22}$ no poliestireno (PS). Com uma pequena concentração de multipletos juntamente com a região de baixa mobilidade da cadeia temos como consequência um aumento da temperatura de transição vítrea em relação ao polímero neutro.

Aumentando a concentração dos multipletos temos a formação de mais dessas regiões dentro do material. Quando esta concentração é suficiente para ter a superposição das regiões de baixa mobilidade, mas não dos multipletos, temos a formação dos *clusters*, que são grandes regiões de baixa mobilidade superposta, sem que haja a superposição dos multipletos, como podemos ver na Figura 2.3.b. Esses clusters possuem uma transição vítrea própria que é maior que a temperatura de transição vítrea do material neutro, assim temos o aparecimento de uma segunda temperatura de transição vítrea. Esses clusters devem ter tamanhos entre 50 e $100\text{\AA}$.

Figura 2.3 Em a) temos um multiplete com a sua região de baixa mobilidade, em b) temos vários multipletos próximos uns dos outros formando uma grande região de baixa mobilidade formando os clusters.

A Figura 2.4 mostra a representação esquemática dos multipletos num dado ionômero, onde os multipletos são representados na figura pela região mais escura e as regiões de baixa mobilidade das cadeias são representadas pela área sombreada. Mostramos três concentrações de multipletos: uma de concentração baixa, uma segunda de concentração intermediária e uma terceira de concentração elevada. Em baixa concentração de multipletos todos estão bem separados sem que haja superposição, como podemos ver na Figura 2.4.a. Uma concentração intermediária é mostrada na Figura 2.4.b, onde já observamos alguma superposição da região de baixa mobilidade levando à formação dos primeiros clusters. Em grandes concentrações temos grandes regiões de baixa mobilidade, como mostra a Figura 2.4.c. Neste caso temos que essa grande região de baixa mobilidade possui uma temperatura de transição vítrea

própria. Para o poliestireno a formação desses clusters ocorre em torno de 6 ou 7% de grupos sulfonados.

Figura 2.4 A região sombreada representa a região de baixa mobilidade, em A) com um concentração pequena B) uma concentração intermediária, em C) uma concentração elevada de grupos iônicos.

A característica principal do modelo EMH é que ele prevê o aparecimento de duas transições vítreas (T_g s) nos ionômeros, sendo que uma está relacionada com a matriz polimérica e os pares iônicos dispersos na cadeia polimérica, e a segunda tem origem nos clusters.

É interessante ressaltar a influência da polaridade do solvente[◇] que o ionômero está em solução, tendo assim uma grande influência de sua constante dielétrica^{23, 24}. Em solventes de baixa polaridade os grupos ionizáveis estão sob a forma de pares iônicos se associando através de interação dipolar, possuindo assim uma baixa viscosidade. Já os solventes polares

[◇] A estrutura química do solvente o centro da densidade de cargas positivas e negativas podem não coincidirem resultando numa estrutura polar.

dissociam os cátions e solvatam os mesmos. Assim as cadeias poliméricas sem seus contraíons se repelem, aumentando a viscosidade da solução.

2.3 Estabilidade de filmes finos

Em uma fina camada líquida ou em filmes finos poliméricos acima de sua temperatura de transição vítrea pode ocorrer o fenômeno denominado de *desmolhamento*. Este fenômeno se torna mais evidente em filmes com espessura menores que 20nm podendo criar buracos e prejudicar a uniformidade dos filmes. O desmolhamento se dá de forma aleatória e pode ocorrer devido a dois motivos: o primeiro é devido à nucleação de buracos gerados por imperfeições no filme que tendem a aumentar em tamanho para minimizar a energia do sistema ²⁵ e o segundo deve-se à ruptura por mecanismos de sipnodal. Esse mecanismo denominado de sipnodal também é responsável pela ampliação das flutuações térmicas, tornando a superfície do filme um tanto rugosa. Nesses filmes as forças intermoleculares passam a ser dominante, tal como a força de Van der Walls, que vão desempenhar um importante papel podendo provocar a ruptura do filme e a aglutinação do mesmo.

2.4 Transição vítrea em filmes finos

Em filmes finos a superfície da amostra começa a influenciar nas propriedades de volume. Nesta situação temos que levar em conta os efeitos de superfície na caracterização do filme. A Figura 2.5 mostra o gráfico da T_g em função da espessura de um filme de poliestireno, sendo que esses resultados foram retirados de um artigo publicado por Jiang e Lang²⁶. Observamos para filmes com espessura maior que 100 nm a T_g independe da espessura, mas para espessuras menores que 100nm a T_g diminui com a diminuição da espessura do filme. A diminuição da T_g do filme pode reduzir a estabilidade do mesmo, pois com o polímero acima da T_g os fenômenos de desmolhamento são facilitados.

Essa diminuição pode ser entendida da seguinte maneira: as cadeias poliméricas possuem maior mobilidade quando estão mais próximas da superfície do material. Com a relação área/volume alta os efeitos de superfície vão influenciar muito nas características do filme com um todo²⁷. Outro fator importante é a interação do filme com o substrato.

Dependendo da interação do filme com o substrato a T_g pode aumentar com a diminuição da espessura, como foi mostrado por Lang²⁶. Um bom exemplo é um filme de material polar depositado sobre um substrato polar. Neste caso, filme e substrato interagem restringindo a mobilidade do filme. No caso dos ionômeros a interação entre os grupos iônicos aumenta a T_g em relação ao polímero neutro. Esse aumento atua como um fator de aumento de estabilidade do filme.

Figura 2.5 Mostra o gráfico da temperatura de transição vítrea do poliestireno em função da espessura do filme.

3 TÉCNICA DE TSDC

Os processos termoestimulados são processos na qual uma grandeza física é monitorada enquanto sua temperatura é alterada. A termoluminescência (TL), a corrente termoestimulada (TSC), a calorimetria de varredura diferencial (DSC) e as correntes de polarização e de despolarização termoestimuladas (TSDC) são exemplos de medidas que se baseiam em processos estimulados termicamente. É interessante ressaltar que apesar desses processos possuírem origens físicas diferentes, os mesmos possuem equações diferenciais muito similares.

A TL baseia-se na medida de corrente gerada via fotoexcitação. Um feixe de radiação (raios x ou γ , feixe de partículas, luz UV, etc.) incide sobre a amostra em baixa temperatura. Uma fração da energia incidente é absorvida pela amostra, e no seu interior podem ocorrer mecanismos de ionização ou excitação eletrônica que ao relaxar, sob aumento de temperatura, emitem radiação. A técnica de TSC, que pode ser relacionada à polarização de uma amostra seja por orientação dipolar ou por separação de portadores, é uma medida capaz de fornecer informações a respeito da energia de ativação desses processos e o perfil energético de armadilhas de portadores. Nesse caso, a grandeza física monitorada durante o aquecimento é a corrente elétrica. Esse fenômeno pode, em determinados casos, ocorrer simultaneamente à TL. Para obter informações sobre as transições de fase morfológicas, usa-se geralmente a técnica de DSC. Nesse trabalho, usamos como técnica principal, medidas de TSDC. Essa técnica é uma variante da TSC, na qual se diferencia por haver uma polarização prévia da amostra e a medida é realizada com a amostra em curto-circuito.

A combinação de várias dessas técnicas permite um maior entendimento das propriedades morfológicas, de transporte de cargas e sobre a distribuição de níveis de energia dentro de sólidos desordenados.

3.1 Corrente de despolarização termestimulada (TSDC)

Nesta seção serão discutidas em mais detalhe as características da técnica de TSDC. Essa técnica consiste em medir a corrente de despolarização de uma amostra que foi previamente polarizada em condições controladas. A corrente registrada está intimamente relacionada com as características morfológicas e estruturais do material, e também de suas propriedades dielétricas. A corrente é medida em função da temperatura, e em geral, a curva obtida, denominada de termograma, apresenta picos de corrente à medida que a temperatura aumenta. Um modelo de análise muito eficiente para ajustar os resultados experimentais de TSDC foi desenvolvido por Bucci *et al*^{28,29}.

Experimentalmente essa técnica consiste em polarizar a amostra por um tempo finito (t_p) quando essa se encontra a uma temperatura relativamente elevada (T_p) e sob campo externo (E_p), o que proporciona maior facilidade de orientação dipolar e/ou separação de cargas. Essa polarização permanece por um tempo determinado, e em seguida a amostra é resfriada ainda sobre a ação do campo elétrico.

Como mencionamos acima a polarização da amostra pode ocorrer devido a vários fatores microscópicos³⁰:

- Deslocamento da nuvem eletrônica de um átomo ou íon, produzindo uma polarização de dipolo induzida, lembrando que nesse tipo de polarização os dipolos induzidos estão sempre na direção paralela ao campo elétrico externo. Esses fenômenos são, em geral, muito rápidos (escala abaixo de nanossegundos);
- Alinhamento de dipolos permanentes, conhecida como polarização dipolar.
- Migração de íons por distâncias maiores que nanômetros dentro da amostra, os quais produzem acúmulos de cargas nas proximidades dos eletrodos.
- Migração de elétrons e buracos pela amostra, podendo chegar próximo dos eletrodos ou ser preso em “armadilhas” no volume do material, bastante similar ao anterior e conhecido como polarização por cargas espaciais.
- Injeção de cargas ou buracos pelos eletrodos na amostra, as quais uma parte fica aprisionada nas interfaces e a outra no volume da amostra.

No estudo de polímeros temos que estar atentos ao valor da temperatura de transição vítrea T_g do material. Em geral, é melhor polarizar a amostra com temperatura de polarização T_p superior à T_g . O procedimento de polarização descrito anteriormente é mostrado de forma ilustrativa na Figura 3.1. Após a polarização, a amostra é colocada em curto-circuito para que sejam eliminadas cargas que estão armazenadas com fraca energia de ligação.

Figura 3.1 Esquema do procedimento de polarização da amostra.

Na **Figura 3.2.a** mostramos um eletreto antes do processo de polarização, no qual possui cargas espaciais e dipolos permanentes distribuídos aleatoriamente em seu interior. Ao aplicarmos um campo elétrico externo a este eletreto temos uma direção preferencial para o movimento de suas cargas espaciais e do direcionamento dos dipolos elétricos devido à interação coulombiana. Com isto as cargas espaciais tentam a se mover para as proximidades do eletrodo com polaridade oposta. Já os dipolos elétricos, em geral apenas giram se orientando conforme o estímulo externo, como mostra a **Figura 3.2.b**. As cargas dos dipolos tendem a se anular, restando apenas as cargas nas proximidades dos eletrodos. Este é um caso especial em que os dipolos elétricos são totalmente polarizados pelo campo externo. Assim as cargas dos dipolos no interior do eletreto se anulam mutuamente (representado pela região dentro do retângulo tracejado nesta figura) restando apenas as cargas desemparelhadas nas proximidades de sua superfície.

O eletreto é classificado segundo o sentido de sua polarização em *heterocargas* e *homocargas*. As heterocargas ocorrem quando a superfície do eletreto carregado com cargas contrária às cargas do eletrodo adjacente, como mostra a **Figura 3.2.c**. Estas heterocargas têm origem na orientação e movimentação dos dipolos e cargas espaciais no interior do eletreto, como citamos no exemplo anterior e ilustrado na **Figura 3.2.b**. A **Figura 3.2.c** é a

representação da **Figura 3.2.b**, onde mostramos apenas as cargas não anuladas. As homocargas ocorrem quando o eletreto é polarizado com carga do mesmo sentido de eletrodo adjacente, como mostra a **Figura 3.2.d**. Este tipo de polarização tem como origem o aprisionamento das cargas injetadas próximo ao eletrodo que as injetou. O efeito de injeção de cargas depende da barreira formada entre a banda de energia do material e da função trabalho dos eletrodos. Assim a injeção de cargas é influenciada por efeitos térmicos e por efeito de campo.

Figura 3.2 Mostra em a) um eletreto antes da polarização, b) durante o processo de polarização. A classificação do eletreto em c) heterocarga e d) homocarga.

Com a classificação do eletreto em homocarga e heterocarga vamos analisar o sentido corrente de despolarização. A corrente de despolarização é medida em função da temperatura

da amostra. Nas proximidades de cada eletrodo temos uma grande concentração de cargas de mesmo sinal, que permanecem nestas posições devido ao fato de estarem aprisionadas em alguma armadilha. A energia térmica faz com que essas cargas ganhem mobilidade e as cargas se espalham devido à interação eletrostática e pelo processo de difusão gerando assim uma corrente de despolarização. Na **Figura 3.3.a** mostra um eletreto carregado por heterocargas com relação ao sentido do campo elétrico externo no momento da polarização. Ao aquecermos esse eletreto, sem a influência do campo elétrico externo, a corrente de despolarização tem sentido oposto ao do campo elétrico de formação do eletreto. No caso das homocargas o sentido da corrente de despolarização tem o mesmo sentido do campo elétrico, como mostra a **Figura 3.3.b**.

Figura 3.3 Mostra um eletreto com o sentido do campo de polarização e o sentido da corrente de despolarização para a) homocarga e b) heterocarga.

3.2 Modelos para corrente de despolarização.

3.2.1 Cinética de primeira ordem

Randall e Wilkins^{31,32} desenvolveram um modelo para termoluminescência que pode ser utilizado para medidas de TSDC. Nesse modelo considera-se que a corrente é devida a portadores liberados de armadilhas por processos térmicos. Esse modelo não leva em conta uma segunda captura dos portadores pelas armadilhas. A segunda suposição reside no fato de que todas as armadilhas possuem a mesma profundidade de energia E . A probabilidade P de um portador de carga escapar de uma armadilha é dada por

$$P = s_0 e^{-\frac{E}{kT}} \quad 3.1$$

onde s_0 é o pré-fator que depende da frequência de fônons, k é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura absoluta. Desta equação é possível concluir que quanto mais profunda é a armadilha, ou menor a temperatura da amostra, menor será a probabilidade de escape do portador nesta armadilha.

A variação da concentração de portadores de cargas armadilhadas depende da concentração inicial e da probabilidade de escape dessa armadilha:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = n(t)P = n(t)s_0 \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\}. \quad 3.2$$

Integrando-se a Equação 3.2 de 0 a t , onde t é um instante de tempo, e assumindo que a taxa de aquecimento é constante e igual a β ($T = T_0 + \beta t$), encontramos que a densidade instantânea de portadores de cargas em função da temperatura obedece à seguinte relação

$$n = n_0 \exp\left\{-\frac{s_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left\{-\frac{E}{k\theta}\right\} d\theta\right\} \quad 3.3$$

onde n_0 é a concentração de portadores de cargas armadilhas em $t = 0$ e θ é uma variável de temperatura. A corrente de despolarização é proporcional à variação da concentração de portadores de cargas $j = -\frac{\partial n}{\partial t}$, e pode ser escrita como

$$j = -\frac{\partial n}{\partial t} = -n(t)s_0 \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\}. \quad 3.4$$

Ao substituir a Equação 3.3 na Equação 3.4, obtém-se a corrente de despolarização desenvolvida por Randall e Wilkins que é dada pela relação:

$$j = s_0 n_0 \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\} \exp\left\{-\frac{s_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left\{-\frac{E}{k\theta}\right\} d\theta\right\}. \quad 3.5$$

O formato do gráfico de j vs T dada pela equação 3.5 é um pico de corrente, onde a temperatura ($T_{\max}$) de corrente máxima é encontrada derivando a equação da corrente em relação à temperatura e igualando a zero. Dessa operação resulta:

$$kT_{\max}^2 = \frac{\beta E}{s_0} \exp\left\{-\frac{E}{kT_{\max}}\right\}. \quad 3.6$$

É interessante notar que a temperatura de polarização e o campo de polarização não alteram a localização do pico. A segunda coisa que é importante notar, é que a intensidade da densidade de corrente é proporcional ao campo de polarização.

A Figura 3.4 mostra como a posição e a intensidade do pico é afetada por alterações nos valores da concentração de portadores armadilhados inicialmente, profundidade da armadilha e pela taxa de aquecimento. Esses resultados foram obtidos de simulação através do software mathematica.

a)

b)

c)

Figura 3.4 mostra o pico de cinética de primeira ordem em função de a) n_0 , b) β e c) E .

É interessante notar que o aumento de n_0 não afeta a posição do pico, mas apenas sua intensidade, já o aumento de β desloca a posição do pico para temperaturas maiores. Para armadilhas mais profundas há um aumento na posição do pico que pode ser entendido pela necessidade de uma energia térmica maior para retirada dos portadores armadilhados.

3.2.2 Cinética de segunda ordem

Para levar em conta a possibilidade do fenômeno de recaptura de portadores, é necessário realizar modificações no modelo Randall e Wilkins, ainda considerando apenas um único nível de energia para as armadilhas. A modificação se expressa na dependência com o quadrado da concentração de portadores armadilhados, ou seja:

$$j = -\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{n^2}{N} P = -\frac{n^2 s_0}{N'} \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\}. \quad 3.7$$

onde N' é a densidade total de carga armadilha e livres.

Realizando o mesmo procedimento anterior, para determinar n^2 e depois substituindo na Equação 3.7 pode-se reescrever a corrente de despolarização para a cinética de segunda ordem como

$$j = n_0^2 s' \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\} \left[1 + \left(\frac{n_0 s'}{\beta} \right) \int_{T_0}^T \exp\left\{-\frac{E}{k\theta}\right\} d\theta \right]^{-2} \quad 3.8$$

onde $s' = -\frac{s_0}{N}$ um fator pré-exponencial efetivo (unidade de $\frac{m^3}{s}$). A **Figura 3.5** mostra como a posição e a intensidade do pico é afetada quando os fatores como energia da armadilha, fator pré-exponencial e taxa de aquecimento são alterados.

Figura 3.5 mostra o pico de cinética de segunda ordem em função de a) n_0 , b) β e c) E .

Na cinética de segunda ordem, n_0 altera a posição do pico diferentemente da cinética de primeira ordem. Já o aumento dos parâmetros β e E deslocam a posição do pico para temperaturas mais elevadas.

3.2.3 Despolarização devido à reorientação dipolar.

Nesta seção será descrito o modelo desenvolvido por Bucci para a corrente de despolarização devido à reorientação dipolar. Em sua primeira suposição o eletreto é formado

por uma baixa concentração dipolos elétricos, isto é, um dipolo não sente a interação com os outros dipolos. A segunda suposição reside no fato de que todos os dipolos possuem a mesma energia de ativação E . O tempo de relaxação dependente da temperatura seguindo a expressão:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E}{kT}} \quad 3.9$$

onde τ^{-1} representa a probabilidade de que ocorra um salto por unidade de tempo.

Inicialmente, na ausência de campo elétrico externo os dipolos elétricos são distribuídos aleatoriamente por não terem motivo para uma orientação privilegiada. Já com o campo elétrico externo aplicado mantendo a temperatura de polarização constante, ocorre uma orientação coletiva dos dipolos sob a ação do campo. A polarização final do sistema nessas condições é dada pela relação de Langevin

$$P(T) = N\mu \left\{ \coth\left(\frac{\mu E}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu E} \right\} \quad 3.10$$

μ é o momento de dipolo. Então, assumindo que $kT_p \leq \mu E_p$, temos que

$$P_0 = \frac{\mu^2 E_p N \alpha}{kT_p} \quad 3.11$$

onde α é um fator que depende da estrutura do material, N é a concentração de dipolo e μ é o momento de dipolo. As equações 3.9 e 3.11 mostram que, quanto maior a temperatura de polarização mais rapidamente o material chega à polarização de saturação. A polarização de saturação é proporcional ao campo elétrico de polarização.

A variação da polarização instantânea no tempo pode ser escrita como

$$-\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{P}{\tau(T)} = -\frac{P}{\tau_0} \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\} \quad 3.12$$

onde P é a polarização instantânea. A densidade de corrente de despolarização é dada por

$$j = -\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{P}{\tau_0} e^{\frac{-E}{kT}} \quad 3.13$$

e podemos reescrever esta relação como

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{P}{\tau_0} e^{\frac{-E}{kT}}. \quad 3.14$$

Resolvendo a equação diferencial 3.14 para uma taxa de aquecimento constante e igual a β , encontramos que a polarização instantânea em função da temperatura obedece a seguinte relação

$$P = P_0 \exp \left\{ \frac{-1}{\beta \tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left\{ -\frac{E}{k\theta} \right\} d\theta \right\} \quad 3.15$$

Substituindo a Equação 3.15 na Eq. 3.13, temos que a corrente de despolarização desenvolvida por Bucci é dada por:

$$j(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp \left\{ -\frac{E}{kT} \right\} \exp \left\{ \frac{-1}{\beta \tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left\{ -\frac{E}{k\theta} \right\} d\theta \right\} \quad 3.16$$

Observamos que a 3.16 é idêntica à equação 3.6 com origem em cargas armadilhadas, tendo assim o mesmo comportamento, ainda que, o pico tenha origem física diferente.

3.2.4 Distribuição de tempo de relaxação para a cinética de primeira ordem.

O modelo de reorientação dipolar desenvolvido por Bucci apresenta apenas uma energia de ativação e, portanto, um tipo de fator pré-exponencial. Outra característica desse modelo reside no fato de não haver interação entre os dipolos resultando numa cinética de primeira ordem. A cinética de despolarização, entretanto, é alterada quando levamos em conta a interação entre os dipolos elétricos, levando o processo à cinética de ordem superior.

Para adicionar esses outros efeitos no modelo é preciso realizar modificações no modelo previamente explicado, por exemplo, assumido uma distribuição de energias de ativação. Um tratamento como esse é comum quando a amostra é de materiais poliméricos, como é mostrado nos trabalhos de Van Turnhout³³, Vanderschueren³⁴, e por Fischler e Röhl³⁵. No modelo de segunda ordem a forma do pico e a temperatura de corrente máxima dependem fortemente dos fatores de formação do eletreto, tal como temperatura de polarização (T_p) e do tempo de polarização (t_p). A Equação 3.17 mostra a corrente de despolarização para o caso de uma distribuição de energia de ativação, lembrando que esta equação é derivada da 3.16 sendo reescrita como

$$j = n_0 s_0 \int_0^\infty F(E) \exp \left\{ -\frac{E}{kT} - \frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left\{ -\frac{E}{k\theta} \right\} d\theta \right\} dE \quad 3.17$$

onde $F(E)$ é uma função distribuição de energia. O modelo de Randall e Wilkins é recuperado quando a distribuição de energia é igual à função delta de Dirac.

A Figura 3.6 mostra como as curvas de despolarização se modificam quando se tem uma distribuição de energias de ativação quadrada (Figura 3.6.a) ou Gaussiana (Figura 3.6.b). É observado que quando maior largura da distribuição Gaussiana maior será a largura da corrente de despolarização. Lareto *et al*³⁶ utilizaram esta relação para sua curva de despolarização utilizando uma distribuição Gaussiana como $F(E)$.

Figura 3.6 Curva de despolarização com uma distribuição a) quadrada ou b) gaussiana de energia de ativação $F(E)$.

Assumindo a distribuição contínua no fator pré-exponencial, a corrente de despolarização é dada por

$$j = n_0 \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\} \int_0^\infty s_0 \eta(E) \exp\left\{-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left\{-\frac{E}{k\theta}\right\} d\theta\right\} ds \quad 3.18$$

onde $\eta(E)$ é a função distribuição para o fator pré-exponencial. Da mesma forma que na equação anterior recuperamos o modelo de Bucci, fazendo a função distribuição igual à função de Dirac.

3.2.5 Despolarização devido a cargas espaciais.

Os picos de despolarização relacionados a cargas espaciais (eletrônica ou iônica) têm, em geral, energias de ativação maiores do que os relacionados aos dipolos elétricos. Após a polarização as cargas espaciais, em muitos casos, se localizam nas proximidades dos eletrodos. Após o processo de polarização os portadores de cargas permanecem *presos*, devido ao resfriamento da amostra. Pois em baixa temperatura o tempo de relaxação do material é elevado. Algumas características desse tipo de despolarização.

- A temperatura do pico da corrente não é bem definida.
- A área do gráfico do pico da corrente não é linear com o campo elétrico de polarização.
- A energia de ativação não é bem definida pela forma do pico.

O modelo de despolarização por cargas espaciais assume que exista uma distribuição de cargas não uniforme, possuindo assim uma densidade de carga Q dentro do material e

próximo aos eletrodos. Assim da primeira equação de Maxwell*, vemos que o campo elétrico na amostra é dado por

$$E(t) = \frac{Q(t)}{\epsilon\epsilon_0} \quad 3.19$$

onde a densidade de corrente é dada por

$$j = -\frac{\partial Q}{\partial t} \quad 3.20$$

A lei de ohm nos diz que

$$j = -\sigma(t)E \quad 3.21$$

Novamente assumindo um único tipo de defeito ou armadilha, a condutividade pode ser expressa como

$$\sigma = -\sigma_0 \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\} \quad 3.22$$

.

Agora com as equações anteriores podemos reescrever a corrente da seguinte maneira

$$j = -\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{\sigma_0}{\epsilon\epsilon_0} Q \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\} \quad 3.23$$

Assumindo que a taxa de aquecimento é constante e igual a β , temos que integrando a equação acima encontraremos a carga Q em função da temperatura, que pode ser escrita como

* Primeira equação de Maxwell também conhecida como lei de gauss $\oint E da = -\frac{Q(t)}{\epsilon\epsilon_0}$.

$$Q = Q_0 \exp \left\{ \frac{\sigma_0}{\varepsilon \varepsilon_0 \beta} \int_{T_0}^T \exp \left\{ \frac{-E}{K\theta} \right\} d\theta \right\} \quad 3.24$$

Substituindo a carga encontrada na Equação 3.23, temos que a corrente de despolarização para cargas espaciais é dada por:

$$j(T) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon \varepsilon_0} Q_0 \exp \left\{ \frac{-E}{KT} \right\} \exp \left\{ \frac{\sigma_0}{\varepsilon \varepsilon_0 \beta} \int_{T_0}^T \exp \left\{ \frac{-E}{K\theta} \right\} d\theta \right\}. \quad 3.25$$

É interessante ressaltar que essa equação é inteiramente análoga à Equação 3.18 para a corrente de despolarização dipolar com cinética de despolarização de primeira ordem. Então mesmo com origens diferentes temos equações similares para a corrente de despolarização.

4 TÉCNICAS EMPREGADAS

Neste capítulo serão descritos em detalhe toda a parte experimental desse trabalho, que consistiu desde a preparação dos ionômeros, até o procedimento das medidas experimentais. O polímero matriz a ser usado foi o poliestireno, e no processo de sulfonação tivemos a contribuição do prof. Antonio J. F. de Carvalho da Universidade Federal de São Carlos. É importante frisar que uma das conquistas desse trabalho foi a de desenvolver a técnica preparação de filmes muito finos de poliestireno e de ionômeros bem uniformes e que suportaram uma série de medidas elétricas sem se danificarem (rompimento do filme). Para isso, foram gastos muitos meses até o desenvolvimento e domínio total da técnica. O interesse em filmes ultrafinos reside no fato que, nos dispositivos orgânicos a camada de ionômero possui uma espessura ultrafina (dezenas de nanômetros).

4.1 Preparação dos ionômeros

O poliestireno sulfonado utilizado foi obtido através da reação de ataque eletrolítico do anel aromático, utilizando como agente sulfonante o sulfato de acetila. Nessa reação o polímero não sofre grandes mudanças em sua forma estrutural e em sua massa molar. Nesse tipo de síntese os grupos sulfonados se distribuem aleatoriamente ao longo das cadeias de poliestireno^{37,38}. A solução sulfonante foi preparada com a mistura de anidrido acético com 1,2 dicloroetano, e esta solução foi resfriada a 10 °C. Em seguida foi adicionado o ácido sulfúrico concentrado, produzindo assim a solução sulfonante de sulfato de acetila com concentração de 1mol/L, como mostra a Figura 4.1. Sabendo que essa solução reage com o poliestireno com uma razão de 1 molar de solução sulfonante para 1 molar de poliestireno, é fácil calcular a quantidade de sulfato de acetila e de poliestireno para se conseguir o grau de sulfonação desejado.

Figura 4.1 Mostra a) a preparação da solução sulfonante e b) a reação química da preparação da solução sulfonante.

Para obter o poliestireno sulfonado, primeiramente o poliestireno foi dissolvido em 1,2 dicloroetano obtendo uma concentração de 100mg/ml. O polímero dissolvido foi resfriado a 10 °C e mantido sob agitação e purga de nitrogênio, enquanto a solução sulfonante é adicionada lentamente. Essa mistura foi mantida em agitação em temperatura entre 40 e 45 °C por pelo menos 12 horas, como mostra a Figura 4.2. Ao final deste processo deixamos a mistura num frasco com jato de nitrogênio sobre sua superfície para acelerar o processo de evaporação do solvente. O produto foi uma massa viscosa que foi lavada em etanol 95%, e após essa lavagem obteve-se um material branco e quebradiço.

Figura 4.2 Mostra a) as etapas do processo de sulfonação do poliestireno e b) a reação química deste processo.

Assim foi obtido o poliestireno em sua forma ácida e o cátion de hidrogênio pode ser trocado pelo cátion metálico desejado. Para isto, o ionômero na sua forma ácida, obtido como um material esbranquiçado e quebradiço encontrado na etapa anterior é dissolvido em THF/H₂O na razão de 1/1, e a solução é neutralizada pela a adição de uma solução básica de concentração 0,1 Molar. Essa base depende do metal desejado para fazer a ligação com o grupo sulfônico SO₃⁻. Para caso do K ou Li a base utilizada é o hidróxido de potássio ou

hidróxido de lítio, respectivamente. Após esse processo de neutralização o polímero resultante é precipitado em etanol anidro e encontrado na forma de pó. Esse pó é lavado primeiramente em etanol 95% e em seguida em etanol anidro. O produto do processo é colocado para secar em uma estufa a 70 °C por pelo menos 24 horas. Para evitar aglomerações, o polímero foi mantido a 70 °C por mais 3 horas.

Nós obtivemos, por esse processo, polímeros sulfonados com 6 % de sulfonação, sendo que os cátions metálicos foram Li e K, cuja estrutura química pode ser vista na figura a Figura 4.3.

Figura 4.3 poliestireno sulfonado em sua forma ácida à esquerda e a direita o poliestireno sulfonado com o cátion metálico desejado.

4.2 Preparação dos filmes de ultrafinos de poliestireno sulfonado (PSS)

Nas próximas seções será mostrado todo o procedimento para fabricação das amostras usadas nas medidas elétricas estimuladas termicamente. O processo inicia-se na etapa de limpeza do material utilizado, passando pelas etapas de deposição do polímero e pelo processo de metalização para fazer os contatos elétricos.

4.2.1 Preparação da Solução

Para a obtenção de filmes ultrafinos de ionômero é necessário dissolvê-los num solvente adequado, e o solvente a ser escolhido precisa em primeiro lugar dissolver muito bem o poliestireno sulfonado e propiciar uma solução que mostre boa aderência ao substrato, propiciando assim uma boa molhabilidade. Neste trabalho foi utilizado o metil-etil-cetona (MEK) como solvente para o PSS, pois o mesmo cumpre as exigências anteriores e permite a obtenção de filmes homogêneos. Foi preparada uma solução de 5 mg/ml, misturando o PSS com o MEK em um béquer previamente limpo e a solução foi mantida sob agitação por algumas horas. Mesmo após o período de agitação ainda verificou-se a existência de aglomerados de ionômero na solução. Para evitar isso, a solução foi filtrada em um filtro com poros de 0.45 μm , pois grandes aglomerados prejudicam a homogeneidade dos filmes formados.

4.2.2 Preparação das amostras Al/PSS/Al.

Lâminas de vidro foram utilizadas como substrato para a preparação das amostras. A limpeza de cada lâmina de vidro foi realizada colocando-as em uma solução com detergente e água destilada da razão de $\frac{1}{4}$ de água para $\frac{3}{4}$ de detergente, o detergente utilizado nesta limpeza foi o EXTRAN 02, essa solução foi aquecida. Em seguida as lâminas foram enxaguadas em uma corrente de água destilada e colocadas numa solução KOH de concentração de 2% em massa e colocada no ultrassom por 10 minutos. Depois foram novamente lavadas numa corrente de água destilada. Após esse procedimento as lâminas foram cobertas por água destilada e colocadas no ultra-som por 5 minutos removendo assim qualquer vestígio de solução básica que ainda permanecesse na superfície do vidro. As lâminas são cobertas por acetona e aquecidas por 5 minutos, em seguida por mais 5 minutos em álcool isopropílico aquecido. Depois cada lâmina foi seca em jato de nitrogênio. Essas etapas são mostradas na Figura 4.4.

Figura 4.4 Etapas do processo de limpeza das lâminas.

Após a limpeza das lâminas fizemos o contato elétrico inferior utilizando o alumínio (Al). Para isso, as lâminas foram colocadas sob uma máscara metálica e a evaporação do alumínio foi feita sob alto-vácuo numa evaporadora de disco girante. É bom frisar de que o alumínio pode ser evaporado diretamente sobre o vidro. A Figura 4.5.b mostra como fica uma lâmina após a metalização sobre o vidro. A espessura do contato elétrico de alumínio é estimado em cerca de 100 nm.

Figura 4.5 Mostra de maneira esquemática todas as etapas do processo de fabricação do dispositivo a ser estudado em a) temos uma lâmina de vidro limpa, b) a lâmina após a metalização do contato metálico inferior, c) após a deposição do polímero a ser estudado e d) finalizando com o contato metálico superior, obtendo a estrutura do tipo vidro/metal/polímero/metal.

Com o contato metálico inferior podemos depositar o polímero sobre a lâmina. Para a deposição de filmes podemos usar as técnicas de deposição *casting* ou *spincoating*³⁹. Na deposição por *casting* a solução do polímero desejado é depositada sobre a lâmina e colocado para secagem do solvente, neste método os filmes formados são mais rugosos do que os filmes formados por *spincoating*, além de serem mais espessos. A vantagem é que há um menor desperdício de material.

A Figura 4.5.c mostra o perfil do dispositivo após a deposição do filme polimérico. Foi escolhida a técnica de *spincoating* por ser mais adequada para obtenção de filmes bem finos e homogêneos. Neste processo a lâmina onde vai ser depositado o filme polimérico é colocada para girar com uma velocidade angular constante (com velocidade de alguns milhares de rotações por minuto), então a solução polimérica preparada previamente é gotejada sobre a lâmina que está girando. Esse movimento giratório provoca a expulsão do excesso de solução, e após a secagem do solvente utilizado permanece apenas uma fina camada do polímero. Todas as etapas do processo são mostradas na Figura 4.6. O filme preparado por esta técnica tem como característica ser homogêneo e ainda permite a obtenção de filmes ultrafinos, da ordem de dezenas ou centenas de nanômetros. Tem como desvantagem o desperdício de material na preparação. A espessura do filme formado depende

de fatores como rotação, viscosidade da solução polimérica, umidade relativa do meio onde os filmes são preparados. Os filmes foram depositados em atmosfera inerte dentro de uma glove box pertencente ao grupo de polímeros do IFSC. Após esta deposição, os filmes foram deixados à temperatura ambiente 12 horas para a secagem.

Figura 4.6 Mostra de forma esquemática todas as etapas do processo de deposição por spin coating, esta figura foi retirada da tese de doutorado de autoria do Bianchi³⁹.

Para finalizar o processo de preparação do dispositivo, sobre os filmes foram evaporados filmes de alumínio que servem como contato elétrico superior, por procedimento semelhante ao da primeira evaporação. Assim foram obtidas estruturas tipo vidro/metal/polímero/metal, ou seja, o polímero fica sanduichado entre os contatos metálicos numa estrutura tipo capacitor de placas planas e paralelas, como mostram as Figura 4.5.d e Figura 4.7.a.

Podemos, com esse procedimento, preparar lotes de até quatro amostras, que são separadas por corte do vidro com o auxílio de uma caneta de ponta de diamante. Obtém-se assim quatro amostras idênticas como mostra a Figura 4.7.b

Figura 4.7 Mostra a) a estrutura do dispositivo em estudo em perfil e em b) o mesmo dispositivo após o corte separando em quatro amostras iguais.

A **Figura 4.8** mostra a medida de espessura para um filme de poliestireno sulfonado tendo o lítio como contraíon. As medidas de espessura foram realizadas através de perfilometria mecânica usando um perfilômetro modelo Dektak 150 da Veeco. Para produção deste filme o ionômero foi dissolvido em meti-etil-centona numa concentração de 5 mg/ml, esta solução foi depositada pela técnica de *spin-coating* (1000 rpm e por 90s) em atmosfera inerte de nitrogênio dentro de uma caixa de atmosfera controlada (glove box). Obseva-se que o perfil do filme após ser riscado revela uma espessura de aproximadamente 50 nm.

Figura 4.8 Medida da espessura para um filme de poliestireno sulfonado tendo o lítio como contraíon.

Para uma maior facilidade no desenvolvimento do trabalho preferimos fazer uma nomenclatura de todos os polímeros e ionômeros utilizados no decorrer desse trabalho, sendo mostrado na **Tabela 2**.

Tabela 2 Nomenclatura dos polímeros utilizados

Sigla	Polímeros
PS	Poliestireno puro
Li6	Poliestireno com 6% de sulfonação tendo como o lítio como contraíon
K6	Poliestireno com 6% de sulfonação tendo como o potássio como contraíon

4.3 Corrente de despolarização termoestimulada TSDC

A medida de TSDC consiste na obtenção da corrente de despolarização em função da temperatura amostra durante o aquecimento a um taxa de aquecimento constante. Para a medida de corrente é necessária a utilização de um eletrômetro sensível, pois em geral correntes desse tipo de medida são muito baixas, podendo está na escala do picoampere ou escala menores de corrente. A Figura 4.9 mostra o esquema para a montagem do equipamento para este tipo de medida. As linhas tracejadas indicam que a câmera pode ser ligada diretamente no eletrômetro ou diretamente na fonte tensão para a medida de corrente elétrica ou polarização da amostra, respectivamente. Utilizamos um eletrômetro modelo 617 da Keithley, e o controlador de temperatura utilizado foi o modelo 3300 da empresa Gefran com termopar do tipo Kromel-alumel, a fonte de tensão utilizada foi uma fonte modelo 238 da Keithley, podendo aplicar tensão de +100 V a -100 V.

Figura 4.9 Esquema da medida de TSDC, quando a fonte de tensão está ligada à câmera da amostra a mesma esta sendo polarizada e quando o amperímetro está ligado à câmera pode ser realizada a medida da corrente de despolarização.

A amostra em estudo foi colocada em uma câmera metálica que pode ser aquecida controladamente, a qual é aterrada para que variações dos campos elétricos externos não causem ruídos durante as medidas. Todo o sistema foi ligado a um computador através do

qual foi feita a aquisição dos dados por um software da empresa Agilent. Foi usada uma placa GPIB para as aquisições dos dados.

A **Figura 4.10** mostra algumas fotos que detalham a câmara onde o filme ultrafino é colocado para a realização das medidas elétricas. Em a) é mostrado exterior da câmara que possui duas entradas na sua parte superior, sendo uma dessas entradas ligada a uma bomba de vácuo e outra utilizada para a quebra do vácuo quando necessário. Com essa câmara é possível realizar medidas em atmosfera de nitrogênio ou outro tipo de gás, mas todas as medidas realizadas neste trabalho foram realizadas sob vácuo. Em b) é mostrada a parte interior superior da câmara, onde vemos o *o-ring* usado para a vedação do sistema e a resistência interna utilizada para o aquecimento da câmara. Em c) é mostrada a parte inferior da câmara com o termopar que é utilizado para a medida da temperatura dentro da câmara e os contatos elétricos que é realizado através de duas pontas metálicas; esses contatos elétrico ficam melhor visualizados em d).

a)

b)

c)

d)

Figura 4.10 A câmara de isolamento elétrica é mostrada em maiores detalhes, em a) temos a vista externa da câmara, em b) a parte interna superior, em c) a parte interna inferior e em d) os contatos metálicos.

A técnica de corrente de despolarização termestimulada consiste em polarizar a amostra e em seguida medir a corrente de despolarização sobre uma taxa de aquecimento controlada e constante. Para polarizar a amostra o mesmo é aquecido a uma taxa de aquecimento β_I até a temperatura de polarização (T_p), ao se atingir esta temperatura é aplicado um campo elétrico de polarização (E_p) constante sobre a amostra. A temperatura permanece constante por um tempo de polarização (t_p) e a amostra é resfriada com uma taxa de

resfriamento β_1 constante até próximo da temperatura inicial mantendo ainda o campo aplicado.

Com o aquecimento temos um aumento da mobilidade dos dipolos ou liberação de portadores de carga previamente armadilhadas no interior do material. Sob campo, dipolos se orientam, cargas previamente existentes no material se separam, ou ainda cargas são injetadas pelos eletrodos no interior da amostra. Após o resfriamento o campo elétrico é desligado e a amostra, agora polarizada, é posta em curto-circuito por um determinado tempo denominado de tempo de espera (t_e). Então, amostra em curto-circuito é aquecida com uma taxa de aquecimento β_2 controlada, e a medida de corrente termoestimulada é registrada pelo sistema de medida, ficando, como veremos mais adiante, na ordem de picoampères. Todas essas etapas são mostradas na Figura 4.11, onde os valores de β_1 , β_2 , t_p , t_e , T_0 e T_f , utilizados neste trabalho foram fixos em 2,5 °C/min, 2,0 °C/min, 20 min, 30 min, 25 °C, 30 °C, respectivamente. Já os valores de T_p e E_p foram alterados conforme veremos no capítulo de resultados. Esses valores foram utilizados com base na T_g do ionômero e que a taxa de aquecimento deve ser lenta para uma melhor visualização dos processos de despolarização.

Figura 4.11 Esquema da medida de TSDC, em todas as medidas realizadas neste trabalho os valores de β_1 e β_2 foram iguais a 2,5 e 2,0 °C/min, respectivamente.

5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos pela técnica de corrente termoestimulada (TSDC) dos filmes ultrafinos dos ionômeros descritos no capítulo 4. Através desta técnica são investigados os processos de relaxação dielétrica desses filmes, que envolvem fenômenos dipolares e de cargas armazenadas em armadilhas. Como será visto abaixo, as curvas de TSDC nesses materiais apresentam em geral mais de um pico, os quais para serem estudados de maneira adequada precisam passar por um processo de deconvolução. O primeiro passo realizado para a análise de cada pico, já deconvoluído, é o da identificação da ordem da cinética envolvida, para assim aplicar a equação de ajuste mais adequada. Esse capítulo, e o seguinte, tratarão, portanto, da identificação dos mecanismos físicos responsável por cada pico e a obtenção de parâmetros como a energia de ativação relacionada às despolarizações e concentração das espécies geradoras das correntes estimuladas. Para isso, serão usadas as equações apresentadas no capítulo 3.

5.1 Medidas obtidas com filmes de poliestireno puro

Apresentaremos em primeiro lugar algumas medidas feitas com filmes de poliestireno ($D \sim 50$ nm) que serão referências para as análises das medidas obtidas com os ionômeros, uma vez que estes têm o PS como matriz polimérica. A **Figura 5.1** mostra medidas de TSDC obtidas em duas amostras virgens (amostra nunca antes utilizada) de poliestireno puro. O procedimento para essas medidas, e todas as outras ao longo desse capítulo, obedecem ao procedimento descrito na figura **Figura 4.11** do capítulo 4. Na **Figura 5.1** são apresentadas duas medidas em que as amostras foram preparadas de um mesmo lote, o que nos dá uma garantia de que são muito semelhantes. Uma das amostras foi polarizada a + 3 V e outra a - 3 V, ambas com temperatura de polarização de (T_p) 150°C. A medida polarizada positivamente apresentou um pico com máximo um pouco acima de 160 °C, e nesse máximo a corrente

registrada foi de aproximadamente 2 pA. Entretanto, à medida que a temperatura aumentou, a corrente decresceu acentuadamente, invertendo sua direção. Já em valores negativos, observou-se um “ombro” na curva em torno de 220 °C. A medida obtida com a voltagem de polarização inversa foi praticamente idêntica fora da região do pico mencionado na polarização positiva, e nela ficou evidente a presença de um pico em torno de 220 °C, mas o pico em torno de 160 °C não ficou muito acentuado como na medida anterior. Podemos concluir que há um pico em torno de 220 °C, o qual sempre se dá no sentido concordante com o da polarização positiva, portanto, independente do sinal da tensão de polarização. O pico em torno de 160 °C, acompanha o sentido da tensão de polarização. É importante ressaltar ainda que o pico de mais baixa temperatura, nesse caso, ocorreu próximo à temperatura de polarização.

Figura 5.1 Medidas de TSDC para filmes de poliestireno puro variando a polaridade da tensão de polarização, mantendo $T_p=150^\circ\text{C}$.

5.2 Filme ultrafino do ionômero de poliestireno com o cátion Li ($e \cong 50\text{nm}$).

Os filmes de ionômero de poliestireno sulfonado tendo lítio como contraíon foram obtidos seguindo o procedimento descrito no Capítulo 4. As medidas foram obtidas com

amostras virgens, exceto quando se fez necessário analisar o efeito de medidas consecutivas numa mesma amostra. A preferência pela medida em amostras virgens deve-se ao fato que esta fina camada quando empregada em dispositivos poliméricos não será aquecida a temperatura tão elevadas quanto as temperatura utilizadas durante o procedimento de medida.

5.2.1 Medidas em Li6 para diferentes temperaturas de polarização

A **Figura 5.2** apresenta três medidas de TSDC obtidas em três amostras virgens de Li6 de um mesmo lote, todas polarizadas com $V_p=3V$, mas com temperaturas de polarização T_p diferentes: 150, 170 e 200 °C. As correntes ficam numa escala de picoampère. Todas as três medidas registram um pico relativamente intenso, o qual parece acompanhar T_p , e aumenta sua intensidade quanto maior o valor de T_p . Além disso, nas medidas com T_p de 150 °C e 170 °C, é visível a superposição de um segundo pico com máximo ligeiramente acima do anterior; esse segundo pico não é visível na medida com T_p de 200 °C. Diferentemente das medidas obtidas com PS puro, para os ionômeros Li6, a corrente medida em temperaturas além dos picos cresce no sentido positivo, nesse caso concordante com o da tensão de polarização. Na **Figura 5.3**, vemos que essa corrente mantém seu sentido mesmo quando a tensão de polarização é invertida. A dependência da localização de um dos picos com a temperatura de polarização foi interpretada por um aumento da energia de ativação desse processo, justificando a utilização do nosso modelo de cinética de segunda ordem para esses processos de despolarização, como será mostrado em maior detalhe no próximo capítulo.

Figura 5.2 Mostra os termogramas do ionômero Li6 mantendo $V_p=3V$ e variando a temperatura de polarização entre 150, 170 e 200 °C.

As medidas mostradas na Figura 5.3 foram obtidas em três amostras virgens de Li6 do mesmo lote. Nesta série de medidas a temperatura de polarização foi mantida em 200 °C, enquanto a tensão de polarização utilizada foi de -3, 0 e 3 V nas medidas 1, 2 e 3, respectivamente. A medida 1 ($V_p = -3 V$) apresentou um pico localizado em aproximadamente 190 °C e com I_{max} em torno de -4,0 pA. Na medida 2 (curto-circuito) o pico de corrente é quase imperceptível. A medida 3 ($V_p = 3 V$) mostrou um pico localizado em torno de 205°C com I_{max} próximo a 8,0 pA. É importante ressaltar que o pico inverte de sentido acompanhando o sentido da tensão de polarização e este mesmo pico tende a desaparecer quando a amostra é “polarizada” em curto-circuito ($V_p = 0 V$). Também nesse conjunto de medidas, fica evidente que a corrente aumenta sempre no sentido positivo à medida que a temperatura sobe, sendo esse sinal independente do sinal da tensão de polarização. Realizamos também uma série de medidas com uma só amostra, onde a primeira medida foi feita com V_p positiva e a segunda com V_p negativa, e vice-versa numa segunda amostra, e os resultados mostraram que sempre o pico de TSDC acompanha o sentido de V_p .

Figura 5.3 Medidas de TSDC em Li6 alterando a polaridade da tensão de polarização mantendo $T_p=200^\circ\text{C}$.

5.2.2 Variando a intensidade da tensão de polarização dos filmes de Li6

A **Figura 5.4** mostra duas sequências de medidas de TSDC, cada uma delas obtidas em três amostras de Li6 virgens e do mesmo lote, uma delas polarizadas a $T_p = 170^\circ\text{C}$ (**Figura 5.4.a**) e a outra a $T_p = 200^\circ\text{C}$ (**Figura 5.4.b**). Em a) as diferenças em cada uma dessas medidas ficam por conta da intensidade da voltagem de polarização 1, 3 e 5 V, respectivamente, para as medidas 1, 2 e 3. Todas essas medidas mostram um pico mais intenso em torno de 180°C , e nas amostras polarizadas com 3 e 5 V, fica claro a existência de um segundo pico em torno de 200°C . Ambos os picos parecem aumentar com a intensidade de V_p . Na **Figura 5.4.b**, aparentemente só existe um pico, o qual claramente aumenta de intensidade com V_p .

Figura 5.4 Medidas de TSDC para filmes de Li6 sobre diferentes tensões de polarização mantendo a) $T_p = 170^\circ\text{C}$ e b) $T_p = 200^\circ\text{C}$.

5.2.3 Analisando a reprodutibilidades das medidas de TSDC nos filmes de Li6

A **Figura 5.5** mostra duas medidas feitas com uma mesma amostra Li6. As duas medidas foram obtidas com a amostra polarizada nas seguintes condições: $T_p = 150^\circ\text{C}$ e $V_p = 3\text{ V}$. Sendo que a primeira medida foi realizada em uma amostra virgem, enquanto que a segunda medida foi realizada na mesma amostra após um período de 15 horas em curto-circuito. O aquecimento da amostra a temperatura de 250°C na realização da medida de TSDC na primeira medida pode ter destruído os multipletos fazendo com que o pico localizado em temperatura inferior praticamente desapareça na segunda medida. Já o pico o situado em temperatura superior não se dissipou por inteiro, como será discutido mais adiante este pico pode ter grande influência do contraíon (íons de Li^+ ou K^+). A curva verde é resultado da diferença das duas medidas.

Figura 5.5 Mostra duas medidas de TSDC realizadas nas mesmas condições com a mesma amostra.

5.3 Filme ultrafino do ionômero de poliestireno com o cátion K ($e \cong 50\text{nm}$).

Os filmes de ionômero de poliestireno sulfonado tendo K como contraíon foram obtidos da mesma forma que os filmes de poliestireno sulfonado com o Li como contraíon. As medidas foram obtidas com amostras virgens, exceto quando se fez necessário analisar o efeito de medidas consecutivas numa mesma amostra. Os motivos para a utilização desse procedimento são as mesmas para o lítio como contraíon.

5.3.1 Variando a temperatura de polarização do K6.

A **Figura 5.6** mostra três medidas de TSDC realizadas em filmes de poliestireno sulfonado tendo o potássio como contraíon. Foi utilizada três diferentes T_p : 120, 150 e 170 °C, mantendo $V_p=3\text{V}$. Todas as medidas apresentaram dois picos. Sendo que o segundo pico,

localizado em temperaturas maiores, possui uma intensidade de corrente maior, diferentemente do poliestireno sulfonado com o lítio como contraíon, no qual apenas o pico localizado em menor temperatura tende a acompanhar T_p . Neste caso os dois picos tendem a acompanhar T_p . O pico de menor intensidade (localizado em temperatura menor) aparentemente se desloca mais rapidamente que o outro pico sob a influência da T_p .

Figura 5.6 Medidas de TSDC para filmes de K6 para diferentes T_p mantendo $V_p=3V$.

5.3.2 Variando a intensidade da tensão de polarização do K6.

A **Figura 5.7** mostra as medidas de TSDC obtidas de três amostras virgens de K6 mantendo a temperatura de polarização igual a 150°C, sendo que a diferença entre as medidas ficou por conta da tensão de polarização: 1, 3 e 5 V. Todas as medidas apresentam dois picos de corrente. A medida com $V_p=1V$ apresenta seus dois picos em temperaturas ligeiramente superior aos picos com tensão de polarização iguais a 3 e 5 V. Sendo que estes dois últimos picos estão aparentemente na mesma posição. Para o pico de mais baixa temperatura sua intensidade aumenta com o aumento de V_p . Já o pico localizado em mais alta temperatura aumenta a intensidade quando V_p passa de 1 para 3 V e permanece praticamente inalterado a partir de então. Observa-se que a medida com $V_p = 5 V$ apresentou uma inversão

de corrente após os picos de TSDC, efeito não observados nas outras medidas com ionômeros, mas sempre presente em medidas com poliestireno puro.

Figura 5.7 Medidas de TSDC em filmes de K6 para diferentes tensões de polarização, mantendo $T=150^{\circ}\text{C}$.

5.3.3 Analisando a reprodutibilidade das medidas de TSDC nos filmes de K6.

A **Figura 5.8** mostra medidas de TSDC sobre as mesmas condições de polarização ($T_p=150^{\circ}\text{C}$ e $V_p=3\text{V}$) realizadas na mesma amostra de K6 sendo que na primeira medida a amostra foi realizada em uma amostra virgem e a segunda medida foi em uma amostra que foi aquecida a 250°C devido à primeira medida de TSDC. Observa-se que o pico localizado em temperatura mais alta praticamente não se altera na segunda medida, enquanto que o segundo pico localizado em temperatura mais baixa, praticamente desaparece.

Ao compararmos esta figura com a **Figura 5.5** temos uma situação parecida ao ocorrido para o filme de Li6. De maneira similar o pico localizado em baixa temperatura se dissipa nos dois casos e a diferença entre os dois ionômeros fica por conta do pico localizado em temperatura superior. Enquanto o pico de alta temperatura para o Li6 apresenta uma grande redução em sua intensidade, este pico praticamente não se altera para o K6.

Figura 5.8 Medidas de TSDC em filmes de K6 sobre as mesmas condições de polarização ($T_p=150^\circ\text{C}$ e $V_p=3\text{V}$) realizadas na mesma amostra.

6 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Nesse capítulo vamos fazer uma análise quantitativa dos resultados mostrados no capítulo anterior. Para isso, o primeiro passo será deconvoluir as curvas para obter os picos de TSDC, e então ajustá-los segundo sua identificação: cinética de primeira ou segunda ordem. A deconvolução é feita na curva de TSDC obtida após a subtração da corrente oriunda do aumento da condutividade da amostra com a temperatura, corrente essa que obedece a um aumento próximo a uma exponencial (**Figura 6.1**). A corrente a ser subtraída foi obtida por uma função da temperatura ajustada para valores mais altos de T , e extrapolada para temperaturas mais baixas. O gráfico abaixo mostra a curva medida (curva preta), a curva de corrente obtida por extrapolação (curva vermelha) e a diferença cujo resultado é a curva real de TSDC (curva verde) a ser analisada pelos modelos cinéticos.

Figura 6.1 Mostra o resultado da medida (curva em preto), a curva com dependência exponencial em altas temperaturas (curva em vermelha) e a experimental subtraída da contribuição exponencial da condutividade do material resultando na curva real de TSDC (curva em verde) a ser deconvoluído.

6.1 Ajustes para os filmes de poliestireno sulfonado com o lítio como contraíon

A **Figura 6.2** mostra os ajustes para os resultados previamente mostrados na **Figura 5.2** para os filmes de Li6 para diferentes T_p . As curvas foram deconvoluídas em dois picos e ambos foram ajustados pela equação cinética de despolarização de primeira ordem pelas equações 3.5 e 3.16 de origem do processo de captura de portadores de cargas e de relaxação dipolar, respectivamente. A cinética de primeira ordem foi escolhida pela semelhança da curva deconvoluída com as curvas simuladas, as quais apresentam uma assimetria bem visível. Outro fato que justifica a utilização da cinética de primeira ordem é fato da estrutura do material a ser estudado ter uma pequena concentração de grupos iônicos justificando a suposição dos dipolos serem não interagentes para esta cinética. Nessa figura são mostrados os dois picos deconvoluídos juntamente com a soma dos dois picos e o resultado experimental utilizado para o ajuste.

Figura 6.2 Mostra o resultado experimental dos filmes de Li6 em diferentes temperatura de polarização (curva preta) sendo em a) 150 °C, b) 170 °C e c) 200°C. Também são mostrados os picos 1 (curva vermelha) e 2 (curva verde) deconvoluídos e a somas desses picos (curva amarela).

Classificamos os dois picos oriundos do processo de deconvolução como pico 1 e 2, sendo o pico 2 o que apresenta máximo na temperatura menor em T_p s mais baixas (representado na cor verde), enquanto que o pico 1 localiza-se em temperatura superiores (na cor vermelha). Há, entretanto, uma troca de posições para $T_p=200^\circ\text{C}$. As **Figura 6.2 a, b e c** mostram os picos teóricos 1 e 2, a soma dos picos e o resultado experimental a ser ajustado. Os valores dos parâmetros utilizados nestes ajustes são mostrados na **Tabela 3**. A soma das curvas teóricas é o envelope representado pela curva contínua (de cor amarela) a qual se ajusta ao resultado experimental. As medidas foram feitas com voltagem de polarização de 3 V e temperaturas de polarização 150, 170 e 200°C. Observa-se que o início da subida do pico

2 não está bem ajustado, indicando algum efeito adicional, embora pequeno, que não está sendo levado em conta pelo modelo.

Ambos os picos apresentam energias de ativação semelhantes e bastantes elevadas. A energia de ativação do pico 1 ficou em torno de 1,35 eV, e o pico 2 teve valor de 1,27 eV para as medida com $T_p=150$ °C e esse valor aumentou com T_p , chegando a 1,4 eV para $T_p=200$ °C. Para os dois picos é observado um aumento na densidade de espécies contribuintes à polarização à medida que T_p aumenta.

Tabela 3 Parâmetros utilizados para o ajuste dos resultados experimentais do Li6 em diferentes T_p 's.

Vp=3V	Temperatura de polarização (°C)	150	170	200
Pico 1	$s_0 (10^{12} \text{ s}^{-1})$	1,0	1,0	1,0
	$n_0(10^{-9})$	1,4	2,2	4,7
	E(eV)	1,35	1,35	1,345
Pico 2	$s_0 (10^{12} \text{ s}^{-1})$	1,0	1,0	1,0
	$P_0(10^{-9})$	2,4	3,1	4,5
	E(eV)	1,27	1,3	1,4

A **Figura 6.3** mostra os três picos do tipo 1 (da **Figura 6.2**) em um só gráfico e o mesmo com o pico do tipo 2. Vemos que em ambos a intensidade dos picos aumenta quanto maior é T_p . Além disso, o pico 2 se desloca acompanhando T_p , efeito que praticamente não ocorre com o pico 1. Observa-se que o pico 1 é praticamente independente da temperatura de polarização sendo localizado em aproximadamente 192 °C, enquanto que a posição do pico 2 varia de 165 a 208 °C com o aumento de T_p . Sendo que para $T_p= 200$ °C os dois picos são quase que totalmente superpostos e a presença dos dois picos é denunciada pelo alargamento do pico resultante e pela medida com T_p menor.

Figura 6.3 picos individualmente utilizados nos ajustes do Li6 para diferentes temperaturas de polarização.

A **Tabela 4** mostra a dependência de $T_{\max}$ com T_p para os picos 1 e 2, oriundos da **Figura 6.2**. Para o pico 1 o valor de $T_{\max}$ permanece constante com T_p , enquanto para o pico 2 T_m aumenta com T_p .

Tabela 4 Valores de $T_{\max}$ dos picos 1 e 2 oriundos do processo de deconvolução para o Li6.

V _p =3V	Temperatura de polarização (°C)	150	170	200
Pico 1	$T_{\max}$ (°C)	193	193	193
Pico 2	$T_{\max}$ (°C)	166	177	210

A **Figura 6.4** mostra os ajustes para os resultados mostrados na **Figura 5.4.a** realizados para diferentes tensões de polarização mantendo $T_p=170^{\circ}\text{C}$. As curvas foram desconvoluídas em dois picos de maneira semelhante ao processo anterior. Além dos dois picos, também é mostrada a soma desses picos e o resultado experimental.

Figura 6.4 Mostra o resultado experimental dos filmes de Li6 mantendo $T_p = 170$ °C e mudando a tensão de polarização (curva preta) sendo em a) 1 V, b) 3 V e c) 5 V. Também são mostrados os picos 1 (curva vermelha) e 2 (curva verde) deconvoluídos e a soma desses picos (curva amarela).

Os picos 1 e 2 são classificados da mesma maneira descrita anteriormente. As **Figura 6.4 a, b e c** mostram os picos teóricos 1 e 2, e sua soma, que como anteriormente descrito é a curva contínua que ajusta ao resultado experimental. As medidas foram feitas a $T_p = 170$ °C e tensão de polarização 1, 3 e 5 V. Os resultados dos parâmetros utilizados para este ajuste são mostrados na **Tabela 5**. Observa-se que o modelo não conseguiu se ajustar muito bem para o pico 2. Os picos 1 e 2 apresentam energia de ativação elevadas e semelhantes. A energia de ativação não é alterada sob influência de V_p , permanecendo constante em 1,31 e 1,37 para os picos 1 e 2, respectivamente. Também é observado um aumento na densidade de espécies contribuintes à polarização à medida que V_p aumenta.

Tabela 5 Valores dos parâmetros dos ajustes teóricos para $T_p=170^\circ\text{C}$ e com diferente V_p , para os filmes de poliestireno sulfonado com lítio.

$T_p=170^\circ\text{C}$	Tensão de polarização	1V	3V	5V
Pico 1	$s_0 (10^{12} \text{ s}^{-1})$	1,0	1,0	1,0
	$n_0(10^{-9})$	0,4	0,5	1,2
	$E(\text{eV})$	1,37	1,38	1,38
Pico 2	$s_0 (10^{12} \text{ s}^{-1})$	1,0	1,0	1,0
	$P_0 (10^{-9})$	0,8	1,2	2,0
	$E (\text{eV})$	1,305	1,312	1,305

A Figura 6.5, a e b, agrupam os picos 1 e 2 ajustados para as diferentes valores de V_p . Em ambos os picos observam-se que a intensidade dos picos aumenta com V_p , mas nenhum deslocamento na temperatura foi observado.

Figura 6.5 Em a) é mostrado o pico 1 em várias V_p enquanto que em a) é mostrado o pico 2 nas mesmas condições para o Li6.

Através das figuras anteriores foram obtidos os valores para a temperatura em que ocorre o máximo (T_{max}) em função da temperatura de polarização para o pico e 1 e 2 utilizados nos ajustes anteriores e mostrados na **Tabela 6**.

Tabela 6 Valores de $T_{\max}$ dos picos 1 e 2 oriundos do processo de deconvolução para o Li6 em diferentes V_p 's.

Tp=170°C Tensão de polarização (V)		1	3	5
Pico 1	$T_{\max}$ (°C)	201	203	203
Pico 2	$T_{\max}$ (°C)	178	178	178

O pico 1, muito provavelmente é devido a cargas que são capturadas por armadilhas durante o processo de polarização, e delas liberadas quando a amostra é aquecida em curto-circuito. O fato de que há um aumento na intensidade do pico tanto devido ao maior valor de V_p quanto de T_p , leva a supor que esses portadores sejam injetados pelos eletrodos durante o processo de polarização, processo esse que deve respeitar o mecanismo de injeção de Schottky, devido ao aumento de cargas injetadas com o aumento de T_p (aumento de n_0 , ver **Tabela 3**), e o mecanismo de tunelamento, devido ao aumento de cargas com V_p (**Tabela 5**). Portanto, é possível, nesse caso haver uma combinação de ambos, já que a tensão de polarização gera um campo elevado, compatível com o mecanismo de tunelamento. Já o pico 2, mostra um efeito mais compatível com o de orientação e relaxação dipolar. O aumento da intensidade do pico com V_p indica uma maior orientação média dos dipolos, que é induzida pelo campo elétrico local gerado por V_p . Já o deslocamento em temperatura, e o aumento da intensidade do pico, com T_p , indicam que acima da T_g , quanto maior a temperatura, menos viscosa fica a estrutura do material, facilitando a orientação das espécies polares. Ao se resfriar a amostra, no entanto, o congelamento das espécies orientadas fica mais “fora do equilíbrio” quanto mais orientadas foram durante o processo de polarização. Ao serem aquecidas, tanto a energia de ativação quanto a intensidade dos picos devem aumentar.

6.2 Ajustes para os filmes de poliestireno sulfonado com o potássio como contraíon

Na **Figura 6.6** são mostrados os ajustes para os resultados já apresentados na **Figura 5.6** em filmes de K6 para diferentes temperaturas de polarização. As curvas experimentais a serem ajustadas foram obtidas seguindo o mesmo processo descrito para os filmes de Li6. Novamente o modelo que mais se ajusta aos resultados experimentais foram os modelos de cinética de primeira.

Figura 6.6 Mostra o resultado experimental dos filmes de K6 em diferentes temperatura de polarização (curva preta) sendo em a) 120 °C, b) 150 °C e c) 170°C. Também são mostrados os picos 1 (curva vermelha) e 2 (curva verde) deconvoluídos e a somas desses picos (curva amarela).

Os picos são aqui classificados seguindo mesmo critério que para as amostras Li6. O pico 1 é representado pela cor vermelha e o 2 pela cor verde. As medidas foram realizadas com tensão de polarização 3V e temperaturas de polarização 120, 150 e 170°C. Nas **Figura 6.6. a, b e c**, mostram os picos 1 e 2, respectivamente, oriundas dos picos teóricos 1 e 2 e sua soma que é a curva teórica a ser comparada com o resultado experimental. Como ocorrido nos casos anteriores o modelo não consegue ajustar o início da curva de TSDC para o pico 2. Os valores dos parâmetros utilizados para os picos teóricos 1 e 2 são mostrados na Tabela 7. O valor da energia de ativação para o este caso (K6) são compatíveis com os valores obtidos para o Li6. O valor da energia de ativação para o pico 1 foi próximo de 1,31 eV para pico 2 seu valor foi de 1,20 eV, para T=120°C. Estes valores aumentam para 1,4 e 1,33 eV para os picos 1 e 2, respectivamente, para T_p=170°C.

Tabela 7 Parâmetros utilizados para o ajuste dos resultados experimentais do K6 em diferentes T_p's.

V _p =3V	Temperatura de polarização (°C)	120	150	170
Pico 1	s ₀ (10 ¹² s ⁻¹)	0,5	0,5	0,5
	n ₀ (10 ⁻⁹)	1,5	2,1	2,4
	E(eV)	1,31	1,34	1,4
Pico 2	s ₀ (10 ¹² s ⁻¹)	1,0	1,0	1,0
	P ₀ (10 ⁻⁹)	0,9	1,2	1,5
	E(eV)	1,2	1,27	1,33

A Figura 6.7 a e b mostram, respectivamente, os picos 1 e 2 (da **Figura 6.6**) agrupados em um mesmo gráfico. Neles, vê-se com clareza que a intensidade e a posição do pico em relação à temperatura de ambos aumentam com T_p.

Figura 6.7 picos individualmente utilizados nos ajustes do K6 para diferentes temperaturas de polarização.

A **Tabela 8** mostra a dependência de $T_{\max}$ com T_p para os picos 1 e 2. Para os dois picos é observado o aumento de $T_{\max}$ com T_p .

Tabela 8 Valores de $T_{\max}$ com T_p oriundos dos ajustes dos filmes de K6 em diferentes T_p 's.

$V_p=3V$		120	150	170
Temperatura de polarização (°C)				
Pico 1	$T_{\max}$ (°C)	188	197	219
Pico 2	$T_{\max}$ (°C)	142	165	185

A Figura 6.8 mostra os ajustes para os resultados da **Figura 5.7**, sendo que as medidas foram realizadas com temperatura de polarização de 170°C e tensões de polarização 1, 3 e 5 V. As curvas de TSDC foram deconvoluídas em dois picos seguindo o mesmo procedimento adotado anteriormente. Também é mostrada a soma dos dois picos e o resultado experimental a ser ajustado.

Figura 6.8 Mostra o resultado experimental dos filmes de K6 mantendo $T_p = 150^\circ\text{C}$ e mudando a tensão de polarização (curva preta) sendo em a) 1 V, b) 3 V e c) 5 V. Também são mostrados os picos 1 (curva vermelha) e 2 (curva verde) deconvoluídos e a soma desses picos (curva amarela).

Os picos 1 e 2 são classificados da mesma maneira que anteriormente, e os valores dos parâmetros desses picos teóricos são mostrados na Tabela 9. As **Figura 6.8 a, b e c** mostram os picos 1 e 2, sua soma e resultado experimental a ser ajustado. A energia de ativação do pico 1 teve valor de aproximadamente 1,37 eV, e 1,27 eV para o pico 2, sendo portanto independentes da tensão de polarização.

Tabela 9 Valores dos parâmetros dos ajustes teóricos para $T_p=150^\circ\text{C}$ e com diferente V_p , para os filmes de K6.

$T_p=150^\circ\text{C}$	Tensão de polarização (V)	1	3	5
Pico 1	$s_{01} (10^{12} \text{ s}^{-1})$	0,5	0,5	0,5
	$n_{01}(10^{-9})$	0,35	0,70	1,0
	$E1(\text{eV})$	1,4	1,36	1,35
Pico 2	$s_{02} (10^{12} \text{ s}^{-1})$	1,0	1,0	1,0
	$P_{02}(10^{-9})$	0,20	0,85	1,5
	$E2(\text{eV})$	1,28	1,27	1,27

A Figura 6.9, a e b, agrupam os picos 1 e 2 ajustados para diferentes valores de V_p (da **Figura 6.8**). Nas amostras de Li6 não se observou deslocamento do pico 1 para diferentes valores V_p , mas para as amostras de K6, o pico da amostra polarizada com 1 V se deu em temperatura superior aos picos polarizados com 3 e 5 V, os quais foram praticamente idênticos. Já o pico 2 foi coerente aos resultados obtidos com Li6, em que não houve deslocamento em temperatura e a intensidade aumentou com V_p .

Figura 6.9 Mostra os picos 1 e 2 deconvoluídos em sobre diferentes T_p para os filmes de K6.

Na Tabela 10 é mostrado os valor de $T_{\max}$ obtido dos picos 1 e 2 oriundos do processo de deconvolução mostrado na figura anterior. Isto para uma melhor análise do que acontece com estas grandezas para cada pico quando o valor de V_p é alterado. Sendo que $T_{\max}$ diminui com o aumento de V_p para o primeiro pico, enquanto para o pico 2 $T_{\max}$ permanece praticamente independente de V_p .

Tabela 10 Valores de $T_{\max}$ para o picos 1 e 2 em função de V_p dos ajustes para os filmes de K6.

Tp=150°C Tensão de polarização (V)		1	3	5
Pico 1	T_m (°C)	220	206	202
Pico 2	T_m (°C)	167	167	168

Em comparação aos resultados obtidos com as amostras de Li6 vemos que o pico 2 das amostras de K6 mostram comportamento muito semelhantes. Com isso, podemos atribuir a eles origem dipolar e as explicações de seu comportamento com T_p e com V_p são as mesmas. Entretanto, há algumas diferenças de comportamento relativas ao pico 1. O fato de o pico 1 agora variar com T_p pode sugerir que nesse pico, tanto para K6 como Li6, deve haver alguma influência dos portadores iônicos, devido a mobilidade do Li^+ ser maior que a do K^+ . A alta mobilidade do lítio pode causar um bloqueio de carga espacial nos eletrodos fazendo com que portadores eletrônicos injetados sejam capturados próximos aos eletrodos, e com isso mantendo sempre a mesma energia de ativação. Esse fenômeno, sendo menor nas amostras de K6, permite que haja uma migração maior para o interior do material quanto maior a T_p , o que explicaria a variação da energia de ativação com T_p .

7 CONCLUSÕES

Estudamos as propriedades elétricas de filmes ultrafinos, aproximadamente 50 nm, de ionômeros de poliestireno sulfonados tendo o lítio ou o potássio como contraíon. Tendo como objetivo identificar os níveis de energia do material em estudo, e com isso contribuir ao entendimento do porquê do aumento da eficiência dos OLEDs quando se tem uma fina camada do ionômero em sua estrutura. Gostaríamos de destacar que o domínio da fabricação dos filmes finos, poucas dezenas de nanômetros, com reprodutibilidade muito boa, e da realização de várias medidas elétricas com uma mesma amostra, foi uma conquista desse trabalho e abre perspectivas para muitos outros estudos de propriedades elétricas de filmes poliméricos ultrafinos.

Através da técnica de TSDC conseguimos identificar a presença de dois picos em seus termogramas, sendo que os mesmos possuem uma cinética de primeira ordem, que pode estar ligada a processos de captura-liberação de portadores de cargas por armadilhas. Classificamos os picos como 1 e 2 para os dois tipos de ionômeros que estudamos: poliestireno com 6 % de sulfonação e lítio como contraíon (amostra Li6), e potássio como contraíon (K6). As medidas de TSDC foram subtraídas da curva de condutividade em função da temperatura, e a curva restante foi deconvoluída em duas de TSDC, que foram denominadas de 1 e 2. Realizamos para os dois ionômeros duas séries de medidas: uma onde a amostra foi previamente polarizada em três tensões de polarização distintas sob a mesma temperatura de polarização, e outra em que se manteve a mesma tensão de polarização e preparou-se a amostra em três temperaturas de polarização distintas.

Os ajustes teórico-experimental revelaram que todas as curvas de TSDC obedeceram a cinética de primeira ordem, mas o pico 1 foi identificado como de origem de liberação de portadores que foram capturados durante o processo de polarização. Esses portadores, muito provavelmente, tiveram origem pela injeção pelos eletrodos. Houve, entretanto uma pequena discrepância entre o comportamento dos picos 1 para Li6 e K6, sendo que nossa explicação se manteve mais coerente ao analisar os resultados da amostra Li6. No entanto, há que ressaltar que não há uma análise mais detalhada do papel dos contraíons Li^+ e K^+ nesses processos. Esse trabalho, nesse sentido, se coloca como o primeiro em filmes ultrafinos de ionômeros, e trabalhos posteriores serão realizados procurando levar em conta em detalhe a contribuição dos íons positivos, variando-se a concentração dos grupos sulfonados na cadeia.

O pico 2 foi explicado como sendo de origem polar. É sabido que em concentrações relativamente baixas do grupo sulfonado, há a formação de multipletos, como descritos no Capítulo 2, mas não chegando a formar grandes aglomerados (*clusters*). Esses multipletos são polarizados sob elevado campo de polarização, que em nosso caso fica entre 2×10^5 V/cm e 10^6 V/cm. Quanto maior o campo aplicado ou a temperatura de polarização, maior será a polarização da amostra. A análise de cinética de primeira ordem de origem polar foi consistente com essa análise, assim como os valores de energia de ativação.

Esse trabalho, como já mencionado acima, é o primeiro em filmes ultrafinos de ionômeros, e abre assim perspectivas de aplicar esses materiais em dispositivos optoeletrônicos orgânicos (diodos emissores de luz – OLEDs, e diodos fotovoltaicos – OPVs), além de aplicá-los como camada dielétrica em transistores orgânicos de filmes finos (OTFTs). O trabalho pretende ser continuado dentro do Grupo de Polímeros Bernhard Gross, tanto na análise mais detalhada de suas propriedades elétricas, quanto no de suas aplicações em dispositivos orgânicos.

REFERÊNCIAS

-
- ¹ CHIANG, C.K. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letter**, v. 39, n. 17, p. 1098-1101, 1977.
- ² COAKLEY, K.M.; MCGEHEE, M.D. Conjugated polymer photovoltaic cells. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 23, p. 4533-4542, 2004.
- ³ SHAHEEN, S.E. et al. 2.5% Efficient organic plastic solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 6, p. 841-843, 2001.
- ⁴ KIM, S.H. et al. Impedance spectroscopy of single- and double-layer polymer light-emitting diode. **Journal of Applied Physics**, v.87, n.2, p. 882-888, 2000.
- ⁵ LEE, H.M. et al. Use of ionomer as an electron injecting and hole blocking material for polymer light-emitting diode. **Applied Physics Letters**, v.72, n.19, p. 2382-2384, 1998.
- ⁶ HOROWITZ, G. Organic thin film transistors: from theory to real devices. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 7, p. 1946-1962, 2004.
- ⁷ SU, W.P.; SCHRIEFFER J.R.; HEEGER, A.J. Soliton excitations in polyacetylene. **Physical Review B**, v.22, n. 4, p. 2099-211, 1980.
- ⁸ DYRE, J. C. The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids. **Journal of Applied Physics**, v. 64, n. 5, p. 2456-2468, 1988.
- ⁹ KIVELSON, S. Electron hopping conduction in the soliton model of polyacetylene. **Physical Review Letters**, v.46, n. 20, p. 1344-1448, 1981.
- ¹⁰ KUWABARA, M.; ABE, S.; ONO, Y. Interchain hopping of solitons and polarons in polyacetylene. **Synthetic Metals**, v. 85, n. 1-3, p. 1109-1110, 1997.
- ¹¹ OLIVATI, C.A. et al. Electrical properties of polymer/metal interface in polymer light-emitting devices: electron injection barrier suppression. **Journal of Materials Science**, v.41, n. 10, p. 2767-2770, 2006.

-
- ¹² VIANA, V. G. F. **Estudos de transporte elétrico em filmes finos de ionômeros de poliestireno sulfonado**. 2006. 118p. Tese (Doutorado) Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- ¹³ CANEVAROLO JUNIOR, S.V. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber, 2002.
- ¹⁴ BURROUGHES, J.H.; et al. Light-emitting-diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, n. 6293, p. 539-541, 1990.
- ¹⁵ BURROUGHES, J.H.; JONES, C.A.; FRIEND, R. H. New semiconductor device physics in polymer diodes and transistor. **Nature**, v. 335, n. 8, p. 137-141, 1988.
- ¹⁶ SIRRINGHAUS, H.; TESSLER, N; FRIEND, R.H. Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers. **Science**, v. 280, n. 5370, p. 1741-1744, 1998.
- ¹⁷ COAKLEY, K.M.; MCGEHEE, M.D. Conjugated polymer photovoltaic cells. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 23, p. 4533-4542, 2004.
- ¹⁸ MARX, C.L.; CAUFIELD, D.F.; COOPER, S.L. Morphology of ionomers. **Macromolecules**, v.6, n.3, p.344-353, 1973.
- ¹⁹ YARUSSO, D.J.; COOPER, S.L. Microstructure of ionomers - Interpretation of small-angle X-ray-scattering data. **Macromolecules**, v.16, n.12, p.1871- 1880,1983.
- ²⁰ ROCHE, E.J. Deformation studies of a polyethylene ionomer. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 176, p.120-120, 1978.
- ²¹ EISENBERG, A.; HIRD, B.; MOORE, R.B. A New multiplet-cluster model for the morphology of random ionomers. **Macromolecules**, v.23, n.18, p. 4098-4107, 1990.
- ²² KIM, J.S.; EISENBERG, A. Ion aggregation and its effect on ionomer properties. In: SCHLICK, Shulamith.(Ed.) **Ionomer**: characterization, theory, and applications. NewYork :CRC Press Boca Raton, 1995. cap. 2, p. 7-34.
- ²³ HARA, M.; WU, J.; LEE, A. H Solution properties of ionomers.1. counterion effect. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, v. 25, n. 7, p. 1407-1418, 1987.
- ²⁴ HARA, M.; WU, J.; LEE, A. H. Solution properties of ionomers. 2. simple salt effect. **Macromolecules**, v. 22, n.2, p. 754-757, 1989.

-
- ²⁵ VRIJ, A.; OVERBEEK, J.T. Rupture of thin liquid films due to spontaneous fluctuations in thickness. **Journal of the American Chemical Society**, v. 90, n. 12, p. 3074-3078, 1968.
- ²⁶ JIANG, Q.; LANG, X.Y. Glass transition of low-dimensional polystyrene. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, n. 7, p. 825-828. 2004.
- ²⁷ Forest, J. A.; et al. Effect of Free Surfaces on the Glass Transition Temperature of Thin Polymer Films. **Physical Review Letters**. v. 77, n. 10 , p. 2002-2005, 1996.
- ²⁸ BUCCI, C.; FIESCHI, R.; GUIDI, G. Ionic thermocurrents in dielectrics. **Physical Review**, v.148, n.2, p. 816-823, 1966.
- ²⁹ BUCCI, C., R. FIESCHI, R. Ionic thermoconductivity. Method for the investigation of polarization in insulators. **Physical Review Letters**, v. 12, n. 1, p. 16-19, 1964.
- ³⁰ CHEN, R.; KIRSH, Y. **Analysis of thermally stimulated processes**. Oxford.: Pergamon Press, 1981. (International series on the science of the solid state, v. 15).
- ³¹ RANDALL, J. T.; WILKINS M. H. F. Phosphorescence and electron traps .1; the study of trap distributions. **Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences**, v. 184, n. 999, p. 366-389, 1945.
- ³² RANDALL, J. T.; WILKINS M. H. F. Phosphorescence and electron traps .2.:the interpretation of long-Period phosphorescence. **Proceedings of The Royal Society of London Series A-Mathematical And Physical Sciences**, v. 184, n. 999, p. 390-407, 1945.
- ³³ VAN TURNHOUT, J. Thermally stimulated discharge of electrets. In: SESSLER, G.M.(Ed.) **Electrets**. Berlin: Springer-Verlag, 1978.
- ³⁴ VANDERSCHUEREN, J. General properties of secondary relaxations in polymers as determined by thermally stimulated current method. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, v. 15, n.5, p. 873-880, 1977.
- ³⁵ FISCHER, P.; RÖHL, P. Relaxation time spectrum of dipolar reorientation in low-density polyethylene, **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, v. 14, n. 3, p. 543-554, 1976.
- ³⁶ LAREDO, E. et al. Comparison of analyzing procedures for determining the relaxation parameters from itc curves. **Physica Status Solidi A-Applied Research**, v. 121, n. 2, p. K235-K238, 1990.

³⁷ TSONOS, C. et al. Electrical and dielectric behavior in blends of polyurethane-based ionomers. **Solid State Ionics**, v.143, n.1, p.229-249, 2001.

³⁸ CARVALHO, A.J.F.; CURVELO, A.A.S. Effect of sulfonation level on solubility and viscosity behavior of low to medium charged sulfonated polystyrenes. **Macromolecules**, v.36, n. 14, p.5304-5310, 2003.

³⁹ BIANCHI, R. F. **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes finos e dispositivos poliméricos**. 2002. 158 p. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.