

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

**Caracterização e aplicação da Blenda PEDOT:PSS/PVA na  
construção de eletrodos transparentes e dispositivos  
eletroluminescentes.**

**Olivia Carr**

Orientador: Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia

Dissertação de Mestrado elaborada junto ao Programa de Pós-Graduação em Física – Área de Concentração em Física Aplicada, para obtenção do Título de Mestre em Física Aplicada.

Rio Claro - SP

2015

530 Carr, Olivia

C312c Caracterização e aplicação da Blenda PEDOT : PSS na construção de eletrodos transparentes e dispositivos eletroluminescentes / Olivia Carr. - Rio Claro, 2015  
75 f. : il., figs., tabs., fots

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Orientador: Dante Luis Chinaglia

1. Física. 2. PVA. 3. Eletrodo transparente. 4. Dispositivos eletroluminescentes. I. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JULIO DE MESQUITA FILHO"  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
Seção Técnica de Pós-Graduação



98ª DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DO PROGRAMA DE  
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

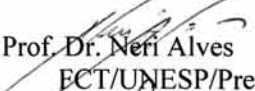
Data: 18/02/2015

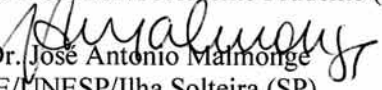
Candidato(a): OLIVIA CARR

Título: "Caracterização e aplicação da Blenda PEDOT:PSS/PVA na construção de eletrodos transparentes e dispositivos eletroluminescentes"

Membros da Comissão Examinadora:

  
1. Prof. Dr. Dante Luís Chinaglia (Orientador)  
IGCE/UNESP/Rio Claro (SP)

  
2. Prof. Dr. Neri Alves  
ECT/UNESP/Presidente Prudente (SP)

  
3. Prof. Dr. José Antonio Malmonge  
FE/UNESP/Ilha Solteira (SP)

## Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais,  
Edson Carr e Siomara Rosa Carr e a  
minha irmã Joyce Carr pelo apoio e  
compreensão em todos os momentos  
deste trabalho.

## Agradecimentos

- À Deus.
- Ao Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia, que propôs o tema deste trabalho e que, além de orientador tornou-se um grande amigo, me incentivando a dar continuidade aos estudos em física.
- Ao Prof. Dr. Giovani Gozzi, pela ajuda nas medidas e pelas discussões sobre os ajustes das mesmas e também do trabalho.
- Ao Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente, pela gentileza em nos emprestar o equipamento UV-Vis.
- Ao Grupo de Polímeros do IFSC-USP (São Carlos) pela gentileza de emprestar o impedanciômetro, usado na caracterização elétrica AC.
- Ao Dr. Cleber Alexandre Amorim, pela ajuda nas discussões dos resultados e estudos teóricos.
- Ao Prof. Dr. Ervino Carlos Ziemath, em nos emprestar o microscópio óptico.
- A todos os professores do departamento de Física da Unesp de Rio Claro.
- Aos amigos Alisson Henrique Ferreira Marques (Obama), Emily Caroline Coelho dos Santos, Lucas Augusto Moisés, Matheus Henrique Quadros pela amizade e companheirismo de laboratório.
- Enfim, agradeço a todos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.
- A FAPESP pelo apoio financeiro (Auxílio Regular, Processo número 2012/01624-5).
- A CAPES, pela bolsa concedida.

## Sumário

LISTA DE FIGURAS .....	i
LISTA DE TABELAS .....	iv
LISTA DE ABREVIACÕES .....	v
LISTA DE SÍMBOLOS .....	vi
RESUMO .....	viii
ABSTRACT .....	ix
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
2.1 Polímeros Condutores .....	5
2.2 Transporte de carga em materiais desordenados: <i>Variable Range Hopping</i> (VRH) .....	9
2.3 Teoria de Percolação .....	11
2.4 Espectroscopia de Impedância .....	13
2.5 Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) .....	15
2.6 Coordenadas CIE de Cromaticidade.....	16
2.6.1 Utilização do Diagrama CIE .....	18
3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS .....	20
3.1 Materiais.....	20
3.1.1 (PEDOT:PSS) Poli(3,4-etilenodioxítiofeno):Poli(estirenosulfonado).....	20
3.1.2 Poli(álcool vinílico) (PVA) .....	21
3.1.3 Materiais Eletroluminescentes Inorgânicos .....	22
3.2 Métodos Experimentais.....	24
3.2.1 Preparação da Blenda.....	24
3.2.2 Preparação do Compósito .....	25
3.2.3 Construção do Dispositivo .....	25
3.2.4 Caracterização Morfológica da blenda PEDOT:PSS/PVA.....	26
3.2.5 Medida de Absorção UV-Vis .....	27

3.2.6	Medida da Intensidade Luminosa dos Dispositivos .....	27
3.2.7	Medida do Espectro da Luz Emitida.....	28
3.2.8	Medidas Elébricas .....	28
3.2.8.1	Corrente vs. Tensão (I vs. V) .....	29
3.2.8.2	Corrente Alternada (AC).....	29
4	RESULTADOS (BLENDA PEDOT:PSS/PVA).....	31
4.1	Caracterização Morfológica da Blenda.....	31
4.2	Caracterização Elétrica (DC) da blenda PEDOT:PSS/PVA .....	35
4.2.1	Caracterização Elétrica DC em Temperatura Ambiente.....	35
4.2.2	Caracterização Elétrica DC com Diferentes Temperaturas .....	39
4.3	Caracterização Elétrica (AC) da blenda PEDOT:PSS/PVA .....	44
4.3.1	Caracterização Elétrica AC em Temperatura Ambiente.....	44
4.3.2	Caracterização Elétrica AC em Diferentes Temperaturas .....	47
4.4	Discussão dos Resultados da Caracterização Elétrica DC e AC.....	50
5	APLICAÇÕES.....	56
5.1	Como Eletrodo para Dispositivos Opto-eletrônico.....	56
5.2	Na Produção de Compósito Eletroluminescente .....	59
6	CONCLUSÃO.....	65
7	REFERÊNCIAS .....	67

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1:</b> Fórmula estrutural química de alguns dos tipos mais comuns de polímeros conjugados. Figura adaptada da referência [11].	6
<b>Figura 2.2:</b> Ligação $\pi$ e $\sigma$ formadas pela sobreposição dos orbitais $p_z$ e $sp^2$ , respectivamente. Figura adaptada da referência [15].	7
<b>Figura 2.3:</b> (a) Estruturas degeneradas A e B do <i>trans</i> -poliacetileno; (b) e (c) representações do sóliton ( $\bullet$ ) no <i>trans</i> -poliacetileno; (d) configurações não degeneradas A e B do <i>cis</i> -poliacetileno. Figura extraída da referência [11].	8
<b>Figura 2.4:</b> Densidade de estados próximo ao nível de Fermi, segundo a suposição de Mott.	9
<b>Figura 2.5:</b> (a) Configuração típica de uma percolação por sítio. Sítios ocupados são representados por círculos pretos. Os sítios primeiros vizinhos ocupados pertencem ao mesmo agrupamento. (b) Ilustração do problema de ligação na percolação onde um agrupamento infinito toma forma numa rede quadrada no limiar de percolação. Figura adaptada da referência [28].	12
<b>Figura 2.6:</b> Diagrama de cromaticidade CIE. Figura retirada da referência [37].	17
<b>Figura 2.7:</b> Exemplo de utilização do diagrama de coordenadas CIE. Figura retirada da Referência [37].	19
<b>Figura 3.1:</b> Fórmula estrutural química do PEDOT:PSS. Figura retirada da referência [42].	21
<b>Figura 3.2:</b> Reação de formação do Poli(álcool vinílico) a partir do Acetato de vinila. Figura retirada da referência [47].	22
<b>Figura 3.3:</b> Diagrama de banda de energia do $Zn_2SiO_4:Mn$ .	23
<b>Figura 3.4:</b> Fotografia de uma amostra fabricada para a caracterização elétrica de blendas de PEDOT:PSS/PVA.	25
<b>Figura 3.5:</b> Arquitetura do dispositivo eletroluminescente.	26
<b>Figura 3.6:</b> Esquema da montagem experimental utilizada para medida DC da intensidade luminosa.	28
<b>Figura 3.7:</b> Esquema da montagem experimental utilizado para medida DC.	29
<b>Figura 3.8:</b> Esquema da montagem experimental utilizado para medida AC.	30
<b>Figura 4.1:</b> Imagens de microscopia óptica obtidas de filmes de PEDOT:PSS (a), (b) e da blenda PEDOT:PSS/PVA (40/60) (c), (d) obtidas com diferentes magnificações, (a) e (c) 50 x; (b) e (d) 500 x.	32



<b>Figura 4.2:</b> Imagens de microscopia de força atômica obtidas de amostras compostas por PEDOT:PSS (100 %) (a) e (d); da blenda PEDOT:PSS/PVA (40/60) (b) e (e); da blenda PEDOT:PSS/PVA (10/90) (c) e (f). As figuras (a), (b) e (c) são imagens da topografia dos filmes poliméricos enquanto as figuras (d), (e) e (f) são imagens de fase viscoelástica e ângulos de fase ( $\phi$ ). .....	33
<b>Figura 4.3:</b> Distribuição dos ângulos de fase obtidos com experimentos de AFM em amostras de blenda contendo 10 % (■), 40 % (●) e 100 % de PEDOT:PSS (▲).....	34
<b>Figura 4.4:</b> Curva característica da corrente elétrica vs. tensão obtidas de um filme de blenda PEDOT:PSS/PVA (a) (20/80), (b) (40/60) e (c) PEDOT:PSS puro; Curva da resistência elétrica vs. razão de aspecto (número de quadrados) obtidas de um filme de blenda PEDOT:PSS/PVA (d) (20/80), (e) (40/60) e (f) PEDOT:PSS puro. ....	37
<b>Figura 4.5:</b> Curva da condutividade elétrica das blendas de PEDOT:PSS como função da concentração de polímero condutor. ....	38
<b>Figura 4.6:</b> Curva da condutividade elétrica das blendas de PEDOT:PSS como função da temperatura (K), (a) 20/80, (b) 40/60 e (c) PEDOT:PSS puro.....	40
<b>Figura 4.7:</b> Curva do desvio padrão como função da concentração de polímero condutor....	41
<b>Figura 4.8:</b> Curva do $\ln \sigma$ vs. $1/T^{1/4}$ para blendas (20/80)(a), (40/60) (b) e PEDOT:PSS puro (c) ajustadas pelo modelo VHR-3D, equação (2.6).....	42
<b>Figura 4.9:</b> Temperatura de <i>hopping</i> como função da concentração de polímero condutor...	43
<b>Figura 4.10:</b> Espectros da condutividade elétrica complexa como função da frequência do sinal de excitação obtidos de filmes de blenda com diferentes concentrações de PEDOT:PSS: (a) 10 %, (b) 40 % e (c) 100 %.....	45
<b>Figura 4.11:</b> Curva da condutividade elétrica das blendas de PEDOT:PSS como função da concentração de polímero condutor, obtida dos espectros de impedância.....	46
<b>Figura 4.12:</b> Espectros da condutividade elétrica complexa como função da frequência, obtidos em temperatura ambiente e em baixa temperatura: (a) de blenda contendo 10 % de PEDOT:PSS, (b) de blenda contendo 40 % de PEDOT:PSS e (c) de uma amostra de PEDOT:PSS puro. ....	47
<b>Figura 4.13:</b> Diagrama do logaritmo da condutividade vs. inverso da temperatura, obtidos da componente real da condutividade elétrica no limite DC, em 1 Hz, ajustadas pelo modelo VHR-3D, equação (2.3). ....	49
<b>Figura 4.14:</b> Temperatura de <i>hopping</i> como função da concentração de PEDOT:PSS, obtidas das medidas DC e AC. ....	50

<b>Figura 4.15:</b> Curva da condutividade elétrica das blendas de PEDOT:PSS como função do inverso da concentração elevado a 1/4. A linha tracejada corresponde ao ajuste teórico.....	53
<b>Figura 4.16:</b> Curva da condutividade elétrica das blendas de PEDOT:PSS como função concentração de polímero condutor. A linha tracejada corresponde ao ajuste teórico.....	54
<b>Figura 4.17:</b> Curva da condutividade elétrica das blendas de PEDOT:PSS como função da concentração de polímero condutor. As linhas tracejadas correspondem aos ajustes teóricos.....	55
<b>Figura 5.1:</b> (a) Coeficiente de absorção óptico das blendas PEDOT:PSS/PVA com diferentes concentrações de PEDOT:PSS como função do comprimento de onda da luz incidente, (b) coeficiente de absorção da luz vermelha, verde e azul como função da concentração de PEDOT:PSS e (c) produto da resistividade elétrica pelo coeficiente de absorção das blendas como função da concentração de PEDOT:PSS. ....	57
<b>Figura 5.2:</b> Diagramas da transmitância vs. inverso da resistência de folha nas regiões do espectro visível: (a) azul, (b) verde, (c) vermelho. ....	58
<b>Figura 5.3:</b> Curvas I vs. V e L vs. V de um dispositivo produzido com material contendo 95% de silicato e blenda contendo 10% de polímero condutor.....	60
<b>Figura 5.4:</b> Curvas de caracterização DC de dispositivos produzidos com camada ativa contendo 90 % de silicato e blenda composta com 5 % (a) e 10 % (b) de PEDOT:PSS.....	61
<b>Figura 5.5:</b> (a) Espectro de emissão do dispositivo fabricado com o material emissor de luz $Zn_2SiO_4:Mn$ , (b) diagrama de cromaticidade CIE do dispositivo eletroluminescente .....	62
<b>Figura 5.6:</b> (a) Curvas I-V e L-V de um dispositivo fabricado com o material emissor de luz azul $ZnS:Ag$ . (b) espectro de emissão do dispositivo. ....	63
<b>Figura 5.7:</b> Diagrama de cromaticidade CIE do dispositivo eletroluminescente produzido com $ZnS:Ag$ .....	64

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Valores da espessura, resistência de folha e condutividade para amostras de blenda PEDOT:PSS/PVA, com diferentes concentrações em massa do polímero condutor. ....	39
<b>Tabela 2:</b> Tabela com valores da temperatura de <i>hopping</i> , obtidos com o ajuste do modelo de “ <i>Variable Range Hopping</i> ”, para amostras com diferentes concentrações em massa de PEDOT:PSS na blenda.....	42

## LISTA DE ABREVIACOES

AC	Corrente Alternada
AFM	Microscopia de Força Atômica ( <i>Atomic force microscopy</i> )
CIE	Comissão Internacional de Iluminao ( <i>Comission Internationale d l'Eclairage</i> )
DC	Corrente Contínua
DMSO	Dimetil Sulfóxido
EL	Eletroluminescente
FTO	xido de Estanho dopado com Flúor ( <i>Fluorine Tin Oxide</i> )
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia ( <i>highest occupied molecular orbital</i> )
LUMO	Orbital Molecular Ocupado de Menor Energia ( <i>lowest occupied molecular orbital</i> )
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno):Poli(estirenosulfonado)
PVA	Poli(lcool vinílico)
VRH	Salto de alcance variável ( <i>Variable Range Hopping</i> )
UV-Vis	Espectroscopia no ultravioleta visível
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn	Silicato de Zinco dopado com Manganês

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\sigma$	Orbital ligante da ligação química simples frontal
$\pi$	Orbital ligante de uma ligação dupla
$\pi^*$	Orbital anti-ligante de uma ligação dupla
$\lambda$	Comprimento de onda (nm)
$k_B$	Constante de Boltzmann (eV/K)
T	Temperatura (K)
$T_0$	Temperatura de salto ( <i>hopping</i> ) (K)
q	Carga do elétron (C)
E	Energia (eV)
$E_0$	Energia de salto ( <i>hopping</i> ) (eV)
$N(E)$	Densidade de estados (eV.cm <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>
$N_0(E)$	Densidade de estados do PEDOT:PSS (eV.cm <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>
V	Diferença de potencial (V)
I	Corrente elétrica (A)
$\omega$	Frequência angular (Hz)
$Z^*$	Impedância elétrica complexa ( $\Omega$ )
$Z'$	Componente real da Impedância elétrica ( $\Omega$ )

$Z''$	Componente imaginária da Impedância elétrica ( $\Omega$ )
$\sigma'$	Condutividade elétrica real (S/cm)
$\sigma''$	Condutividade elétrica imaginária (S/cm)
$\theta$	Ângulo de fase entre a corrente e a tensão (rad)
D	Dimensionalidade
$\beta$	Constante (adimensional)
$\xi$	Comprimento de localização (nm)
$\sigma$	Condutividade elétrica (S/cm)
$\sigma_0$	Condutividade elétrica quando $T \rightarrow \infty$ (S/cm)
$\rho$	Resistividade elétrica ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
$\phi$	Ângulo de fase ( $^\circ$ )
$R_s$	Resistência de folha ( $\Omega$ )
R	Resistência elétrica ( $\Omega$ )
w	Espessura (nm)
A	Absorbância
T	Transmitância
$I_t$	Intensidade da luz transmitida
$I_0$	Intensidade da luz incidente (U.A.)
$\alpha$	Coefficiente da absorção ( $\mu\text{m}$ ) <sup>-1</sup>
C	Concentração do polímero condutor (g/ml)

## RESUMO

Desde a descoberta das propriedades eletrônicas de materiais poliméricos orgânicos sintéticos, várias pesquisas foram feitas a fim de desenvolver dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, como transistores de efeito de campo, diodos emissores de luz, células eletroquímicas emissoras de luz, células solares e sensores. A motivação para essas pesquisas tem sido algumas características específicas dos materiais orgânicos como a flexibilidade, dispositivos de espessura ultra-finos, baixo custo e fácil processamento. Este trabalho teve como objetivo estudar e caracterizar a blenda polimérica formada pelo polímero condutor Poli(3,4-etilenodioxitiofeno):Poli(estirenosulfonado) (PEDOT:PSS) e o polímero isolante Poli(álcool vinílico) (PVA). As amostras foram caracterizadas por técnicas espectroscópicas (UV-Vis), morfológicas (AFM) e medidas elétricas AC e DC. A blenda (PEDOT:PSS/PVA) composta por (40/60), respectivamente, apresentou um material percolado, na qual a condutividade cresce linearmente com a concentração do polímero condutor. Os resultados mostraram que o transporte de carga nas blendas pode ser bem descrito pelo modelo *Variable Range Hopping* (VRH-3D). Amostras com concentrações inferiores a 10% em massa de PEDOT:PSS na blenda apresentaram separação de fase entre os polímeros constituintes, levando a dois processos de condução elétrica distintos, um predominante através da matriz isolante (PVA) e outro através de ilhas constituídas pelo polímero condutor (PEDOT:PSS). Da caracterização óptica da blenda, para aplicações como eletrodo transparente, obteve-se filmes com alta condutividade elétrica e baixo coeficiente de absorção óptico, para concentrações próximas a 30% de PEDOT:PSS. A composição da blenda (PEDOT:PSS/PVA) com as micro partículas de  $Zn_2SiO_4:Mn$ , para aplicação em dispositivos EL, resultou em dispositivos emissores de luz com pico de emissão em 530 nm e pureza de cor de 88%.

**Palavra chave:** PEDOT:PSS, PVA, Blenda, Eletrodo transparente, Dispositivos Eletroluminescentes.

## ABSTRACT

Since the discovery of the electronic properties of synthetic organic polymeric materials, several studies have been made to develop electronic and opto-electronics devices such as field effect transistors, light emitting diodes, light emitting electrochemical cells, solar cells and sensors. The motivation for this research was some specific features of organic materials such as flexibility, ultra-thin thickness, low cost and easy processing for application as transparent electrode in organic devices. This work aimed to study and characterize the polymer blend formed by the conductive polymer poly (3,4-ethylenedioxythiophene): poly (estirenosulfonado) (PEDOT:PSS) and the insulating polymer poly (vinyl alcohol) (PVA). The samples were characterized by spectroscopic techniques (UV-Vis), morphological (AFM) and electrical measurements AC and DC. The blend (PEDOT:PSS/PVA) containing (40/60), respectively, resulted in a percolated material, wherein the conductivity increases linearly with the concentration of conductive polymer. The results showed that the charge transport in the blends can be well described by the Variable Range Hopping (VRH-3D) model. Samples with concentrations below 10% by weight of PEDOT:PSS in the blend showed phase separation of the constituent polymers, resulting in two distinct electrical conduction processes, a predominant via the insulating matrix (PVA) and a second via islands formed by the polymer conductor (PEDOT:PSS). Optical characterization of the blend, for applications as transparent electrode, reveals that high electrical conductivity and low coefficient of optical absorption is obtained for concentrations close to 30% of PEDOT:PSS. The composition of the blend (PEDOT:PSS/PVA) with micro particles of  $Zn_2SiO_4:Mn$ , results in light emitting devices with emission peak at 530 nm and color purity of 88%.

**Key Word:** PEDOT:PSS, PVA, Blend, Transparent electrode, Electroluminescent devices.



## Capítulo I

### 1 INTRODUÇÃO

Por quase um século os tubos de raios catódico (CRT) foram utilizados, nas mais diversas aplicações, como telas para visualização de imagens e informações. Inventado em 1897 pelo cientista alemão Ferdinand Braun [1], teve sua primeira aplicação, como mostrador de formas geométricas simples, feita pelo cientista russo Boris Rosing em 1907 [2, 3, 4].

O desenvolvimento destes mostradores, inicialmente monocromáticos, possibilitou o avanço das áreas militar, da pesquisa científica e principalmente da comunicação em massa com a introdução dos televisores em 1934 pela Telefunken. No entanto, foi somente na década de 1960 que os CRTs de imagens coloridas se tornaram populares, abrindo com isso, um leque de possibilidades em termos de fidelidade das imagens e realce das informações, quando utilizados como monitores de computadores.

Nessa mesma época, da década de 1960, outras tecnologias passaram a se tornar competitivas aos CRTs. Dentre elas, se destacavam os mostradores de cristal líquido e os painéis de Plasma [5]. Estas novas tecnologias foram ganhando espaço devido principalmente aos baixos custos de produção, baixo consumo de energia e a possibilidade de construção de telas planas de baixa espessura e de grandes áreas.

Finalmente, nos anos 2000-2010 foram introduzidas as tecnologias mais recentes com telas extremamente finas e de alta definição compostas por LEDs inorgânicos e as compostas por LEDs orgânicos, OLEDs.

Paralelamente ao desenvolvimento mencionado acima, uma tecnologia menos evidente vinha sendo desenvolvida para a construção de painéis emissores de luz. Nessa tecnologia, que foi introduzida por Destriau em 1936 [6], a eletroluminescência era obtida pela aplicação de intensos campos elétricos em materiais inorgânicos como, por exemplo, partículas de ZnS (Sulfeto de Zinco), dispersas em óleo de mamona, mantidas sob dois eletrodos metálicos, nos quais uma voltagem AC era aplicada. Passados alguns anos, dessa descoberta inicial e com a descoberta de eletrodos transparentes, este tipo de dispositivo ganhou destaque por possibilitar a construção de telas muito finas e de construção relativamente simples, se comparada aos CRTs disponíveis na época. Apesar disso, devido as dificuldades de se obter alta luminância e estabilidade de operação no tempo, este tipo de tela acabou perdendo interesse científico e comercial. Somente entre os anos de 1950 e início de

1960, foram retomados os estudos com vista a aplicação das propriedades eletroluminescentes (EL) de pós-inorgânicos, sob voltagem AC em painéis de luz plano e principalmente para luz de fundo em telas de LCD e também para sinalização e iluminação ambiente.

Seguindo essa linha de pesquisa, em 2006, Chinaglia *et.al.* construíram um dispositivo eletroluminescente composto de um polímero condutor poli(*o*-metoxi anilina) (POMA), um copolímero isolante poli(fluoreto de vinilideno-co-triflúoretileno (PVDF-TrFE) e um material eletroluminescente inorgânico, Silicato de Zinco dopado com Manganês ( $Zn_2SiO_4:Mn$ ) [7] para operação por tensão DC. A escolha da POMA, como polímero condutor, se deu ao fato deste ser facilmente sintetizado e posteriormente processado, visando a obtenção de blendas usadas como base polimérica para a formação de um composto com uma fase inorgânica micro particulada.

Estudos apontavam que para obter dispositivos com alta emissão de luz, a fase micro particulada inorgânica deveria formar uma fina camada. Para viabilizar a construção de dispositivos com essa arquitetura foi introduzido o método de decantação do material EL em soluções menos viscosas da blenda polimérica composta pela POMA/P(VDF-TrFE). Com a decantação, foi possível a formação de uma fina camada do compósito blenda/fase inorgânica, contendo alta concentração da fase inorgânica.

Além da concentração do campo elétrico sob a fase inorgânica, outro fator relevante a ser ajustado é a condutividade elétrica da blenda e do dispositivo como um todo. Para tanto, a condutividade elétrica da blenda era ajustada pela relação entre as massas da POMA, em sua dopagem máxima, e o P(VDF-TrFE).

No decorrer dessas pesquisas, notou-se que a dopagem da POMA não se mantinha constante durante os vários processos necessários para a fabricação dos dispositivos ELs. Com isso, vários dos dispositivos produzidos não apresentavam EL.

Outra característica negativa dos dispositivos produzidos com o compósito POMA/P(VDF-TrFE)/ $Zn_2SiO_4:Mn$  era a baixa aderência deste aos substratos de ITO ou FTO. Várias tentativas, de limpeza e tratamento da superfície destes substratos foram realizadas e ainda assim, a camada ativa do compósito se soltava da superfície após alguns dias. Assim, foi proposto para esse trabalho a utilização de uma nova blenda polimérica, com possibilidades para solucionar os problemas enfrentados anteriormente. Para tanto, foi escolhido como polímero condutor o PEDOT:PSS (poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poli(estirenosulfonado)) que possui alta condutividade elétrica, da ordem de  $10^2$  S/cm [8] e, por ser solúvel em água, é um material de fácil processamento. Além do fácil

processamento este material já é fornecido em sua dopagem máxima, apresentando ainda, maior condutividade e estabilidade se comparado a POMA. Sua alta condutividade elétrica resulta na necessidade de adição de menores quantidades do polímero condutor na blenda polimérica, reduzindo com isso o seu custo elevado se comparado com a POMA. Finalmente, uma propriedade interessante deste polímero, comparativamente a POMA é sua baixa absorção óptica no visível. Essa característica possibilita a fabricação de dispositivos com diferentes materiais inorgânicos ou composição destes, para emissão nas mais diversas cores, sem que a luz gerada seja absorvida internamente ao dispositivo, pela blenda.

Apesar de bastante indicado para a aplicação que desejávamos, passou não ser mais possível sintetizar o polímero condutor em nossos laboratórios, tendo o mesmo sido adquirido da empresa *Clevios*.

Para controlar a condutividade elétrica e a transparência o material condutor, foi acrescentado ao polímero isolante PVA (álcool polivinílico). A característica interessante deste polímero isolante é a de possuir, como o PEDOT:PSS, a água como solvente. Com isso, blendas destes dois polímeros ficam mais fáceis de ser obtidas.

Portanto, este trabalho tem como objetivo caracterizar a blenda (PEDOT:PSS/PVA) quanto as suas propriedades morfológicas, elétricas e ópticas para aplicação como eletrodo transparente e como camada ativa nos dispositivos ELs que vem sendo desenvolvidos no grupo de polímeros da UNESP de Rio Claro.

No geral, este trabalho está dividido da seguinte forma:

No **Capítulo II** é abordada a fundamentação teórica em que está embasada esta dissertação. Nesse capítulo é apresentada uma revisão sobre polímeros condutores, transporte de carga em materiais desordenados e outros fundamentos para melhor compreensão do trabalho.

No **Capítulo III** são apresentados os materiais utilizados para a confecção das amostras, montagem experimentais e equipamentos utilizados na caracterização morfológica, elétrica e óptica da blenda (PEDOT:PSS/PVA) e dos dispositivos eletroluminescentes

No **capítulo IV** são apresentados os resultados, se iniciando pelas análises morfológicas, seguido das medidas elétricas para a blenda (PEDOT:PSS/PVA), tendo como base os fundamentos teóricos abordados por esta dissertação.

No **Capítulo VI** são apresentados dois exemplos de aplicações da blenda (PEDOT:PSS/PVA) como eletrodo transparente e em dispositivos eletroluminescentes.

Por fim, no **Capítulo VII** são apresentadas as conclusões desta dissertação.

## Capítulo II

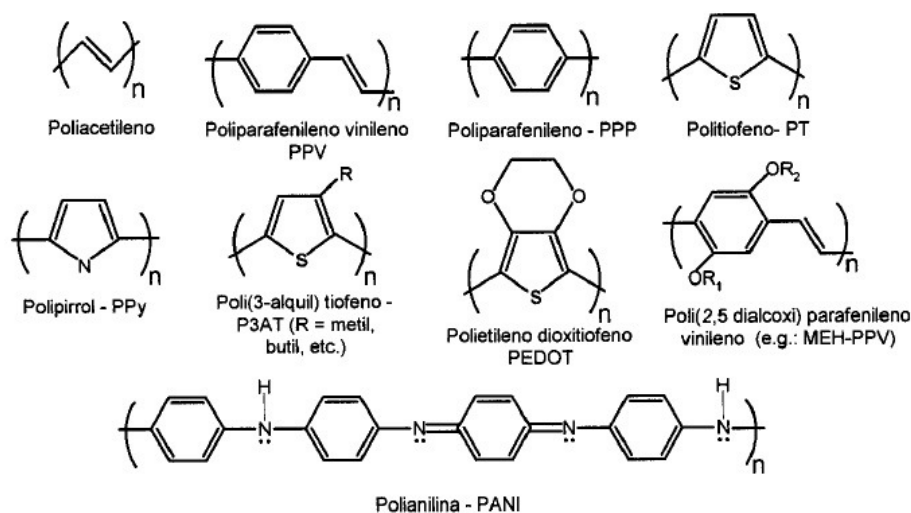
### 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão sobre polímeros condutores e o modelo teórico de transporte de carga em materiais desordenados: “*Variable Range Hopping*” (VRH) e da teoria de percolação. Também serão apresentados os métodos de espectroscopia de impedância e espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) empregados na interpretação dos resultados da caracterização elétrica em corrente alternada e os resultados da caracterização ótica, respectivamente. Para caracterização da cor emitida pelos dispositivos ELs será apresentando o sistema de coordenadas CIE.

#### 2.1 Polímeros Condutores

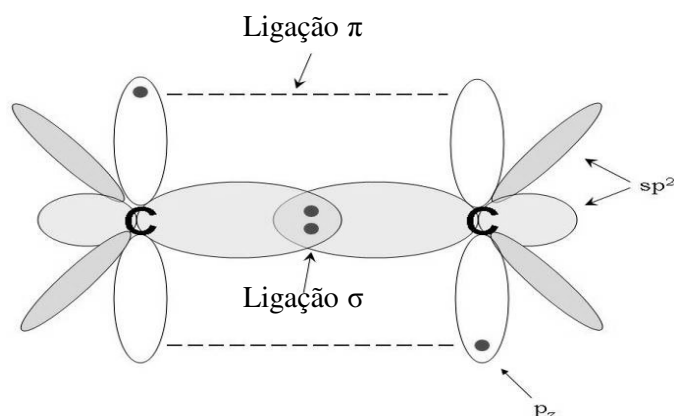
Os materiais orgânicos condutores são conhecidos desde a metade do século XX, porém só na década de 70 foram descobertas as propriedades de condução em polímeros. Esses polímeros condutores começaram a receber maior atenção a partir de 1977 com o trabalho de Shirakawa, MacDiarmid e Heeger mostrando ser possível aumentar a condutividade elétrica do poliacetileno de  $10^{-5}$  S/cm para  $10^2$  S/cm pela exposição deste a vapores de iodo [9].

Polímeros condutores contêm em sua estrutura alternância de ligações simples e duplas entre carbonos na cadeia polimérica. Por essa característica estes materiais são chamados de polímeros conjugados. Alguns polímeros conjugados mais comuns são: o poli(*p*-fenilenovinileno), poli(*p*-fenileno), politiofeno, polipirrol, polietileno dioxitiofeno e a polianilina, entre outros [10]. A **Figura 2.1** ilustra a fórmula estrutural química de alguns dos polímeros conjugados citados [11].



**Figura 2.1:** Fórmula estrutural química de alguns dos tipos mais comuns de polímeros conjugados. Figura adaptada da referência [11].

As propriedades eletrônicas desses materiais baseiam-se principalmente aos polímeros conjugados. Essas propriedades podem ser descritas em termos da sobreposição dos orbitais  $sp^2$  que formam a ligação simples entre os carbonos, chamada de  $\sigma$ , é uma ligação frontal e quimicamente forte. Nos carbonos com dupla ligação, uma é a ligação  $\sigma$  e a outra é ligação  $\pi$  (**Figura 2.2**). A ligação  $\pi$  é dita lateral, pois envolve a “torção” dos orbitais eletrônicos sendo, portanto uma ligação mais fraca [12]. Essa ligação origina os orbitais ocupados  $\pi$  e os orbitais vazios  $\pi^*$ , que se abrem segundo a instabilidade de Peierls (ligações C-C são mais longas que ligações C=C) [13]. A existência de vários orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  em uma molécula origina uma estrutura de bandas. O orbital molecular de mais baixa energia na banda de condução recebe o nome de LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) e orbital molecular de mais alta energia na banda de valência recebe o nome de HOMO (*highest occupied molecular orbital*). A diferença de energia entre esses níveis é chamada de *gap*. Assim, por exemplo, para um material semiconductor a energia de *gap* situa-se entre 1,5 e 4,0 eV [14].



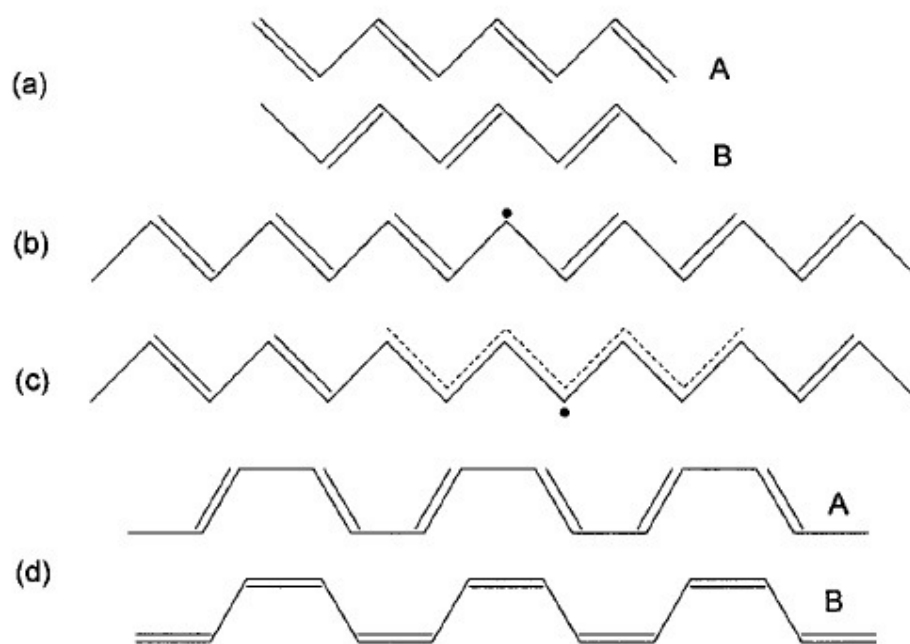
**Figura 2.2:** Ligação  $\pi$  e  $\sigma$  formadas pela sobreposição dos orbitais  $p_z$  e  $sp^2$ , respectivamente. Figura adaptada da referência [15].

Um aspecto importante nas propriedades dos polímeros conjugados é a forma como ocorrem os processos de formação e de transporte de espécies carregadas dentro da cadeia polimérica. O interesse inicial nas propriedades dos polímeros conjugados se originou da característica do poliacetileno, sob ação de agentes oxidantes ou redutores como iodo ou sódio [9, 16], apresentar altos valores de condutividade elétrica, em um processo denominado dopagem química. Esses agentes agem retirando um elétron do orbital  $\pi$ , ou introduzindo um elétron no orbital  $\pi^*$ . Isso faz com que a cadeia adquira uma carga eletrônica líquida, compensada pelo contra-íon formado pela espécie doadora ou receptora. Assim, as reações de transferência de carga (oxidação e redução) podem gerar espécies carregadas em polímeros conjugados. A formação dessas espécies carregadas necessariamente envolve uma relaxação estrutural do sistema, o que leva a certa localização de densidade de carga eletrônica [11].

O *trans*-poliacetileno (*t*-PA) é o polímero conjugado que apresenta estrutura química mais simples e por isso é usado como base para o estudo das propriedades eletrônicas desses materiais [17]. Esse polímero é o único polímero que possui um estado fundamental degenerado [18], isto é, duas estruturas geométricas diferentes correspondem exatamente a mesma energia. Essas estruturas diferem uma da outra pela troca das ligações simples e duplas entre os carbonos [19]. A **Figura 2.3a** ilustra as duas estruturas geométricas possíveis do *trans*-poliacetileno denotadas por A e B.

No entanto, um defeito estrutural na formação da molécula do *trans*-poliacetileno, pelas duas estruturas A e B, produz uma “barreira” na junção dessas estruturas que é definido como sóliton. Sua representação pode ser vista na **Figura 2.3b**, onde apesar da cadeia

permanecer eletricamente neutra, apresenta o elétron  $\pi$  do carbono assinalado ( $\bullet$ ) desemparelhado. Esse defeito, que é isolado e neutro, leva a formação de um estado no meio do *gap* [11]. Além de neutro, com spin eletrônico  $\frac{1}{2}$ , podem existir sólitons eletricamente carregados, que podem surgir quando espécies doadoras ou receptoras são adicionadas à cadeia. Esses sólitons carregados não apresentam spin eletrônico e a formação deles é responsável pelo aumento da condutividade elétrica desses materiais, pois eles podem se mover na cadeia carregando consigo tanto carga elétrica quanto a deformação da cadeia [11, 14, 17].



**Figura 2.3:** (a) Estruturas degeneradas A e B do *trans*-poliacetileno; (b) e (c) representações do sóliton ( $\bullet$ ) no *trans*-poliacetileno; (d) configurações não degeneradas A e B do *cis*-poliacetileno. Figura extraída da referência [11].

Outra característica em polímeros condutores é a existência de defeitos estruturais de natureza contrária aos sólitons, designados por antisólitons [20], com o qual eles podem se recombinar, resultando no aniquilamento mútuo das duas espécies iniciais ou mesmo na criação de uma terceira espécie distinta. A existência de pares sóliton-antisóliton garante a conservação do número total de sólitons em um processo de dopagem, ou mesmo de

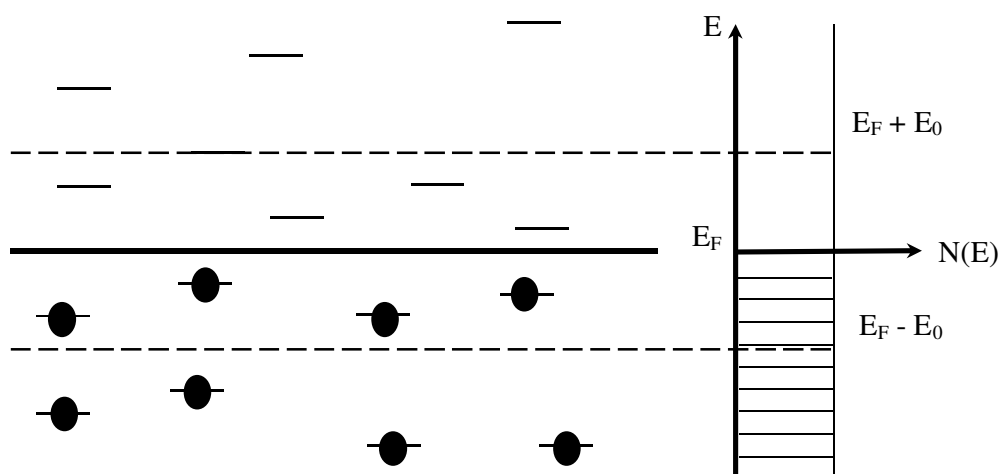


fotoexcitação, de maneira análoga à que ocorre com pares elétron-buraco em cristais inorgânicos.

Embora o caso degenerado do *trans*-poliacetileno seja um exemplo bastante instrutivo do ponto de vista teórico, a grande maioria dos polímeros conjugados atualmente estudados possuem duas configurações estruturais estáveis equivalentes, mas que são energeticamente distintas (que é o caso das fases A e B do *cis*-poliacetileno na **Figura 2.3d**) e da maioria dos polímeros apresentados na **Figura 2.1**. Nesses materiais, a criação de defeitos estruturais na cadeia dão origem a um estado fundamental eletrônico não-degenerado. A consequência disso é que, para que os estados excitados e os portadores de carga sejam estáveis é necessária a formação de pares sóliton-antisólon confinados. Esses defeitos estruturais são comumente designados por pólarons ou bipólarons [20].

## 2.2 Transporte de carga em materiais desordenados: *Variable Range Hopping (VRH)*

Materiais com defeitos fornecem portadores que contribuem para a condutividade. No entanto, esses defeitos quebram a periodicidade do material, causando desordem. Essa desordem forma estados localizados que aprisionam cargas. Na **Figura 2.4** está ilustrado o diagrama de bandas de energia de sólidos desordenados, com a energia de Fermi localizada no meio do *gap* e a presença de estados localizados acima e abaixo da energia de Fermi.



**Figura 2.4:** Densidade de estados próximo ao nível de Fermi, segundo a suposição de Mott.

O termo *hopping* é utilizado como abreviação/sinônimo ao mecanismo de tunelamento quântico assistido por fônons, que consiste no salto do portador de carga de um determinado estado localizado a outro por meio da absorção ou emissão de fônons [21]. O mecanismo *hopping* foi primeiramente descrito por Abrahams e Miller (1960) [22] em sua teoria da condução de impurezas. Eles propuseram um modelo para explicar o comportamento elétrico de semicondutores dopados considerando um semicondutor tipo n com baixa concentração de impurezas. Eles supuseram que os elétrons, em estados localizados ocupados, poderiam saltar para estados localizados desocupados com uma probabilidade dada pela equação (2.1)

$$P \propto \exp\left(-\frac{2L}{\xi} - \frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

onde,  $\xi$  é o comprimento de localização,  $L$  é a distância entre os estados localizados,  $\Delta E$  a diferença de energia entre os estados,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura. O primeiro termo da equação (2.1) é o termo referente ao processo de tunelamento (*tunneling*), enquanto o segundo se refere ao processo *hopping* [23].

O termo  $\exp\left(-\frac{2L}{\xi}\right)$  representa o decaimento exponencial das funções de onda dos portadores de carga à medida que a distância  $L$  aumenta, sendo que, de acordo com o trabalho de Abrahams e Miller, como o semicondutor apresenta uma baixa concentração de impurezas de forma que não há superposição das funções de onda de estados vizinhos, então este termo pode ser desprezado. Assim, segundo este trabalho é sempre esperado que os portadores de carga saltem para estados localizados vazios mais próximos, fenômeno conhecido como *nearest-neighbour-hopping* ou “saltos entre vizinhos mais próximos”, e que a condutividade elétrica tenha um comportamento em função da temperatura descrito como:

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

onde  $A$  é uma constante que depende da concentração de impurezas,  $E$  é a diferença de energia entre os estados,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura.

No entanto, para temperaturas suficientemente baixas, Mott [24] observou que a condutividade elétrica não seguia o comportamento proporcional a  $T^{-1}$  e que o processo de saltos dos portadores de carga não era para os sítios vizinhos mais próximos. Segundo ele, no

caso de funções de onda fracamente localizadas e a baixas temperaturas, espera-se o fenômeno de *Variable Range Hopping* (VRH) (saltos de alcance variável).

A diminuição da temperatura promove uma diminuição dos fônons e consequentemente poucos estados permanecem dentro da faixa de energia permitida, de forma que o portador salta para sítios (estados localizados) mais distantes, mas com uma diferença de energia menor. Este processo está ilustrado na **Figura 2.6** e apresenta uma probabilidade de saltos dada também pela equação (2.1). Assim, a condutividade elétrica é descrita pelo fenômeno de VRH em função da temperatura como [24]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{1/(1+D)} \quad (2.3)$$

onde

$$T_0 = \frac{\beta}{N(E_F)\xi^D k_B} \quad (2.4)$$

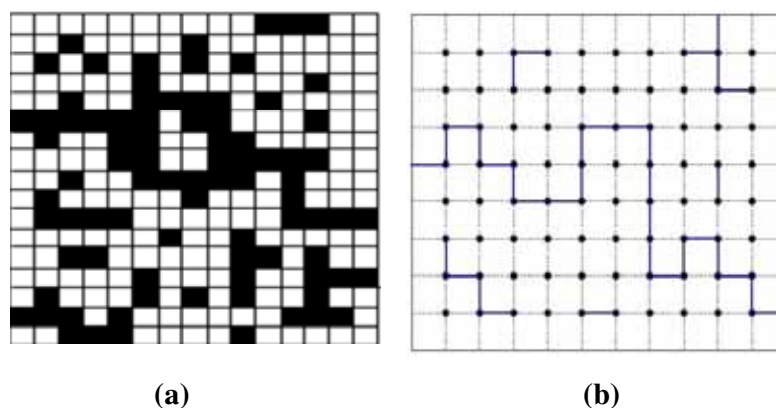
onde  $\sigma_0$  é condutividade para temperaturas infinitas,  $D$  é a dimensionalidade que está relacionado com processo de transporte, sendo  $D = 1, 2$  ou  $3$ ,  $T_0$  é a temperatura de *hopping* que está relacionada com a densidade de estados localizados próximo ao nível de Fermi e com o inverso do comprimento de localização e  $\beta$  é uma constante que segundo a literatura possui o valor de 21,2 para sistema 3D e 13,8 em sistema 2D [25].

## 2.3 Teoria de Percolação

A teoria de percolação foi introduzida na década de 1950 por Broadbent e Hammersley para investigar o fluxo de um fluido através de ligações, conectando sítios em uma rede qualquer [26]. A característica principal do modelo consistiu na influência das propriedades aleatórias do “meio” considerando na percolação do fluido que o atravessa. Desde então, a teoria de percolação tem sido uma das técnicas teóricas mais utilizadas para se tratar das propriedades físicas de sistemas com elevada desordem ou de sistemas que apresentam uma geometria estocástica [21].

Nessa teoria as considerações estatísticas mais comuns são conhecidas como problema de percolação por sítio e percolação por ligação [27]. Na percolação por sítio uma fração  $p$  dos sítios da rede é aleatoriamente ocupada e supõe-se a existência de uma ligação

entre qualquer par de sítios primeiros vizinhos ocupados, conforme mostra a **Figura 2.5a**. Na percolação por ligação uma fração  $p$  de ligações é aleatoriamente distribuída na rede entre sítios vizinhos, conforme a **Figura 2.5b**. Desta forma, um agrupamento corresponde a um grupo de sítios conectados.



**Figura 2.5:** (a) Configuração típica de uma percolação por sítio. Sítios ocupados são representados por círculos pretos. Os sítios primeiros vizinhos ocupados pertencem ao mesmo agrupamento. (b) Ilustração do problema de ligação na percolação onde um agrupamento infinito toma forma numa rede quadrada no limiar de percolação Figura adaptada da referência [28].

Assim, a teoria de percolação estuda o número e as propriedades destes agrupamentos, de tal forma que diferentes redes irão apresentar agrupamentos com diferentes tamanhos e formas [29]. Quando um primeiro agrupamento conectar um lado a outro da rede, diz-se que o sistema está percolado. A concentração para o qual esse agrupamento é formado chama-se concentração crítica ou limiar de percolação ( $p_c$ ) e é caracterizada por uma transição de fase no material. O limiar de percolação por ligações de uma rede quadrada ( $p_c = 0,50$ ), cerca de 50% das ligações estão no agrupamento que percola [30]. Já para o limiar de percolação por sítios ( $p_c = 0,59$ ), cerca de 59% dos sítios estão no agrupamento [30].

Portanto, pode-se dizer de uma forma resumida que a teoria da percolação trata da quantidade de interconexões presentes em redes discretas, sendo que a principal característica deste modelo corresponde à presença de uma transição de fase, para a qual ocorre o aparecimento de uma conectividade de longa distância na rede [21].

## 2.4 Espectroscopia de Impedância

Um método muito empregado para caracterização elétrica dos materiais e suas interfaces com eletrodos é a espectroscopia de impedância. Esse método pode ser usado em vários tipos de materiais, sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores e em dielétricos) [31].

Para realizar a medida de impedância aplica-se uma tensão alternada do tipo senoidal e mede-se uma corrente-resposta e o ângulo de fase ( $\theta$ ) entre estas duas. A partir desses dados determinam-se as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência. Com o espectro de impedância pode-se obter parâmetros que podem ser divididos em duas categorias: a) parâmetros pertinentes ao material, como condutividade, constante dielétrica, mobilidade de portadores de cargas, concentração de equilíbrio de cargas, taxa de geração/recombinação de cargas; b) parâmetros referentes a interface material/eletrodo, como a capacitância da região interfacial, coeficiente de difusão, injeção e acumulação de cargas [32]

O potencial aplicado entre os eletrodos da amostra é do tipo:

$$V = V_m \exp(j\omega t) \quad (2.5)$$

A corrente-resposta obtida é:

$$I = I_m \exp(j\omega t + \theta) \quad (2.6)$$

onde  $V_m$  e  $I_m$  são as amplitudes da tensão e da corrente, respectivamente,  $j = \sqrt{-1}$ ,  $\omega = 2\pi f$ , onde  $f$  é a frequência,  $\theta$  é a ângulo de fase entre o sinal aplicado e o sinal resposta e  $t$  é o tempo. Quando se tem um comportamento puramente resistivo a diferença de fase é zero [31].

O potencial aplicado pode ser reescrito na notação complexa:

$$V^* = V' + jV'' \quad (2.7)$$

A corrente da mesma forma pode ser reescrita:

$$I^* = I' + jI'' \quad (2.8)$$

Pela lei de Ohm, a impedância complexa é a razão entre a tensão e a corrente complexa:

$$Z^* = \frac{V' + jV''}{I' + jI''} \quad (2.9)$$

Portanto, quanto maior for a resistência a passagem da corrente, maior será a impedância.

A análise dos dados resultantes de medidas de espectroscopia de impedância pode ser realizada empregando-se circuitos elétricos equivalentes que simulam o sistema físico real. Esses circuitos equivalentes costumam combinar resistores, capacitores e indutores em série e/ou paralelo. Essa associação facilita o entendimento dos processos de condução e de polarização elétrica que ocorrem durante a aplicação de uma tensão alternada [33].

Para avaliar principalmente a relaxação dielétrica dos materiais existem alguns modelos e equações. O modelo mais simples é o modelo de Debye que considera um único tempo de relaxação para os dipolos elétricos [34]. O modelo de Debye pode ser resumido pela equação abaixo, que em última análise equivale a impedância de um circuito RC paralelo.

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{1+j\omega RC} \quad (2.10)$$

Da equação (2.10) é possível separar a parte real e imaginária da impedância:

$$Z'(\omega) = \text{Re}[Z^*(\omega)] = \frac{R}{1+(\omega RC)^2} \quad (2.11)$$

$$Z''(\omega) = -\text{Im}[Z^*(\omega)] = \frac{\omega CR^2}{1+(\omega RC)^2} \quad (2.12)$$

A condutividade elétrica pode ser escrita em função da impedância como mostra a equação (2.13):

$$\sigma^* = \frac{L}{A} \left( \frac{1}{Z^*} \right) \quad (2.13)$$

na qual L é espessura e A é a área da amostra.

Neste modelo existe uma frequência característica que pode ser calculada quando  $Z'(\omega_c) = Z''(\omega_c)$ , e é dada por:

$$\omega_c = \frac{1}{RC} = \frac{1}{\tau_c} \quad (2.14)$$

na qual  $\tau_c$  é o tempo de relaxação do sistema.

## 2.5 Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A absorção de energia luminosa depende da estrutura eletrônica da molécula, e por isso a espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis tem ampla aplicação na caracterização de uma série de propriedades em diversos materiais orgânicos e inorgânicos [35].

O processo de absorção se inicia quando a luz passa através da amostra. A quantidade de luz absorvida é a diferença entre a intensidade da radiação incidente  $I_0$  e a radiação transmitida  $I_t$ . A quantidade de luz transmitida pode ser expressa tanto em transmitância como em absorbância. A transmitância é definida como:

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (2.15)$$

e a absorbância relaciona-se com a transmitância da seguinte forma:

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} = -\log T \quad (2.16)$$

Uma expressão mais conveniente para a intensidade da luz, neste caso, é obtida por meio da lei de Lambert-Beer, que diz que a fração da luz absorvida por cada elemento infinitesimal da amostra é a mesma. Ou seja, estabelece que absorbância é diretamente proporcional ao caminho (b) que a luz percorre na amostra, à concentração (c) e à absortividade (a):

$$A = a \cdot b \cdot c = \log \frac{I_0}{I_t} \quad (2.17)$$

A lei explica que há uma relação exponencial entre a transmissão de luz e a espessura da amostra que a luz atravessa. Conhecendo a espessura  $w$ , o coeficiente de absorção  $\alpha$ , pode ser determinada a transmitância:

$$I_t = I_0 e^{-\alpha w} \quad (2.18)$$

$$T = e^{-\alpha w} \quad (2.19)$$

Portanto a absorbância pode ser reescrita como:

$$A = -\log(e^{-\alpha w}) \quad (2.20)$$

Da equação (2.20) pode-se obter o coeficiente de absorção:

$$\alpha \cong \frac{A}{w \log e} \cong 2,303 \frac{A}{w} \quad (2.21)$$

## 2.6 Coordenadas CIE de Cromaticidade

Devido a diferença de percepção de cada indivíduo (idiossincrasias) a Comissão Internacional de Iluminação, CIE, definiu em 1924 um observador padrão para a caracterização da visão fotóptica e, em 1951, um observador padrão para a visão escotóptica. As teorias de tricromaticidade propostas por Young-Helmholtz em 1896 formam os fundamentos básicos para os processos de avaliação da cor. Diferentes cores podem ser obtidas por processos combinatórios, aditivos ou subtrativos, que obedecem aos seguintes postulados propostos por Grassmann em 1853:

- i) Qualquer cor pode ser obtida pela combinação linear de três cores primárias, desde que nenhuma delas possa ser obtida pela combinação das outras duas,
- ii) Cores idênticas, porém com distribuições espectrais distintas (metâmeros), produzem o mesmo efeito num processo de combinação aditivo de cores,
- iii) Duas cores mantêm sua equivalência, independentemente dos níveis de luminância, desde que respeitados os limites da visão fotóptica.

Para a iluminação são adotados modelos elaborados pela CIE [36] que representam a cor por um sistema de coordenadas de cromaticidade. A especificação deste sistema de coordenadas foi elaborada em 1931, pela CIE (CIE observer 1931) para um observador padrão, obtido pela média de grupos de 15 a 20 indivíduos adultos, com visão de cor considerada normal. Nos procedimentos de padronização adotados, cada candidato observava uma tela branca (100% de refletância) através de uma fenda. Numa das metades dessa tela, era projetada uma cor espectral (comprimento de onda bem definido). Na outra metade, a pessoa tentava obter a mesma cor, pelo ajuste da intensidade de três lâmpadas monocromáticas de mesma potência emitindo comprimentos de onda de  $\lambda_R = 700,0$  nm (vermelho),  $\lambda_G = 546,1$  nm (verde) e  $\lambda_B = 435,0$  nm (azul). O procedimento foi repetido para comprimentos de onda entre 380 nm a 780 nm em intervalos de 5 nm. Este mesmo experimento foi refeito em 1964, aumentando-se o campo de visão do observador de 2° para 10° (CIE observer 1964).



Deste modo, para a determinação da cor de uma fonte luminosa realiza-se a convolução da distribuição espectral  $S(\lambda)$  da fonte luminosa com os dados do observador padrão, determinados pela CIE observer 1931 ou observer 1964. Para isso emprega-se as seguintes expressões:

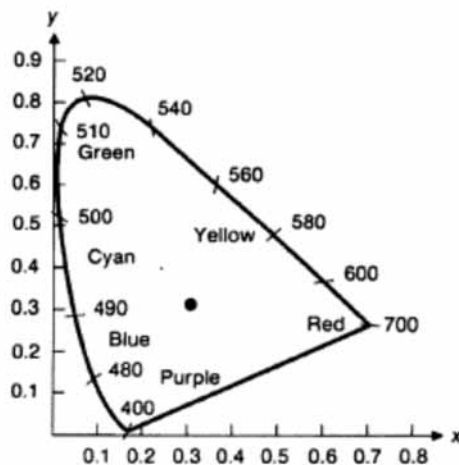
$$X = \int_{380}^{780} S(\lambda) \cdot \bar{X}(\lambda) \cdot d\lambda; \quad Y = \int_{380}^{780} S(\lambda) \cdot \bar{Y}(\lambda) \cdot d\lambda; \quad Z = \int_{380}^{780} S(\lambda) \cdot \bar{Z}(\lambda) \cdot d\lambda \quad (2.22)$$

As coordenadas de cromaticidade são os valores normalizados pelas expressões:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}; \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z}; \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (2.23)$$

A cor é especificada pela tripla  $(x,y,Y)$ , onde  $(x,y)$  são coordenadas de cromaticidade, que estão relacionadas as matrizes de saturação, e  $Y$ , é a luminância, que está associada a luminosidade, ou seja, percepção de claro e escuro.

Na **Figura 2.6** está representado o diagrama de cromaticidade CIE.



**Figura 2.6:** Diagrama de cromaticidade CIE. Figura retira da referência [37].

Neste diagrama o contorno curvo corresponde às cores espectrais puras. A linha reta do diagrama, denominada linha púrpura, corresponde à combinação linear das cores vermelho e azul. O ponto central refere-se ao branco.

Existem outros modelos empregados para a definição de cores como o RGB, e o CMY. Este último, que utiliza as cores complementares azul (Cyan), magenta (Magenta) e amarelo (Yellow), é também chamado de modelo subtrativo, sendo empregado para impressão a cores em papel branco.

### 2.6.1 Utilização do Diagrama CIE

Considere uma cor A localizada no diagrama de cromaticidade em algum ponto do segmento de reta que une o ponto de branco com uma cor espectral pura B, **Figura 2.7** (a). A cor A pode ser considerada uma combinação do branco com a cor espectral pura B, denominado Comprimento de Onda Dominante da cor A. Para algumas cores púrpuras e magentas não é possível definir o comprimento de onda dominante, já que o prolongamento da reta que a une ao branco levaria à linha púrpura. Na **Figura 2.7** (a), toma-se como exemplo a cor F. Neste caso, utiliza-se o comprimento de onda complementar, obtido pelo prolongamento do segmento de reta  $\overline{AF}$  até a curva das cores espectrais puras.

Define-se ainda a pureza de uma cor como sendo a razão entre a distância da cor ao branco pela distância do branco à sua cor dominante. No caso do ponto A, a pureza da cor é dada por  $P_c = \frac{\overline{AC}}{\overline{BC}}$ .

Cores complementares são duas cores que podem produzir o branco de referência<sup>1</sup> ao serem combinadas. Na **Figura 2.7** (a) tome como exemplo as cores D e E.

No caso de dispositivos que emitam no RGB, é importante salientar que dadas as coordenadas das cores primitivas verde, vermelho e azul, a gama de cores que o dispositivo consegue reproduzir é referente àquelas internas à área formada por essas coordenadas no diagrama CIE, **Figura 2.7** (b).

---

<sup>1</sup> A norma CIE define vários padrões de branco: Iluminante A (0,448;0,408), lâmpada de tungstênio avermelhada – Iluminante B (0,349;0,3452), luz solar ao meio dia – Iluminante C (0,310;0,316) luz solar difusa de céu nublado ao meio dia (Padrão NTSC) – Iluminante (E) (0,333;0,333) e Iluminante D6500 (0,313;0,329), radiação de corpo negro a 6500 °C.

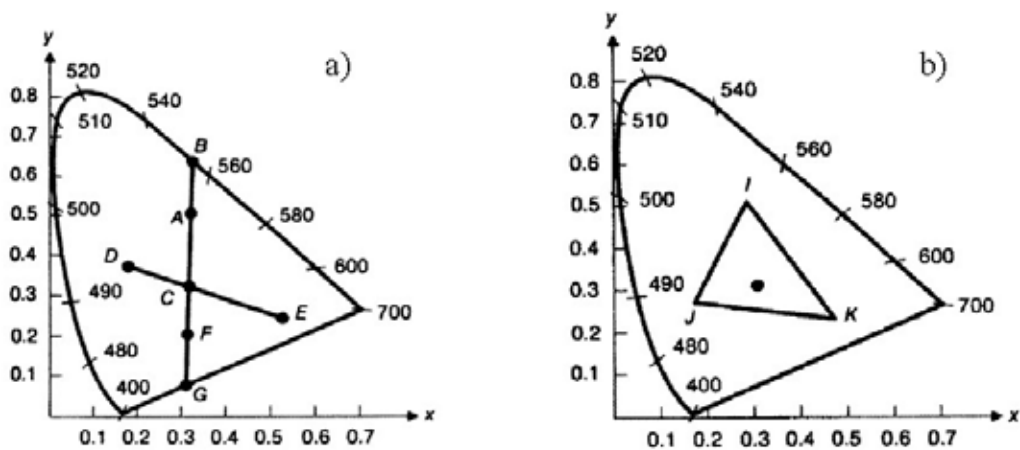


Figura 2.7: Exemplo de utilização do diagrama de coordenadas CIE. Figura retirada da Referência [37].

## Capítulo III

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Será apresentado neste capítulo os materiais utilizados para a produção de blendas poliméricas e compósitos orgânico/inorgânicos, assim como os procedimentos para obtenção dos filmes empregados na fabricação de dispositivos eletroluminescentes. Além disso, descreve as técnicas para caracterização morfológica, elétrica e ópticas da blenda e dos dispositivos produzidos.

#### 3.1 Materiais

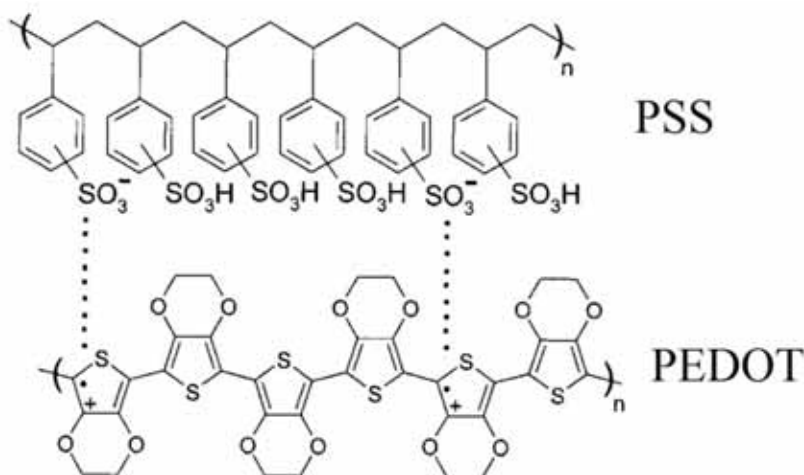
##### 3.1.1 (PEDOT:PSS)

###### *Poli(3,4-etilenodioxitiofeno):Poli(estirenosulfonado)*

O PEDOT:PSS possui algumas aplicações como eletrodos para capacitores ou fotodiodos, camada de eletrodo em dispositivos orgânicos emissores de luz e displays flexíveis, OLEDs, células fotovoltaicas, sensores, etc [38]. O poli(3,4-etilenodioxitiofeno), chamado PEDOT, tem sido um dos mais interessantes materiais semicondutores orgânicos. Ele possui alta estabilidade e habilidade de chaveamento eletroquímico entre os estados condutor (“doped”) e isolante (“dedoped”) [39]. Sendo um dos muitos derivados dos ‘tiofenos’ é caracterizado como um polímero conjugado formado por monômeros de etilenodioxitiofeno (EDOT) [38].

A função trabalho do material está entre 4,8 e 5,2 eV. Já o seu *bandgap* está em torno de 1,6 eV [40]. Além disso, como o PEDOT é insolúvel, sua síntese é feita como um composto complexo de PEDOT e PSS (poli(estirenosulfonato)) com uma proporção fixa de 1:2,5, formando assim um material solúvel em água. Infelizmente, o composto PEDOT:PSS (**Figura 3.1**) é menos condutivo que o PEDOT puro, porém, para facilitar a manipulação do material e a sua incorporação nos processos de fabricação, a mistura torna-se necessária. Portanto, para aumentar a condutividade emprega-se a adição de 5% (volume) de dimetil sulfóxido (DMSO). As cadeias policatiônicas de PEDOT são incorporadas à matriz PSS

polianiônica para compensação das cargas e, com essa dopagem de PSS, o PEDOT torna-se condutor de buracos na eletrônica orgânica é utilizado como injetor dos mesmos. [41].



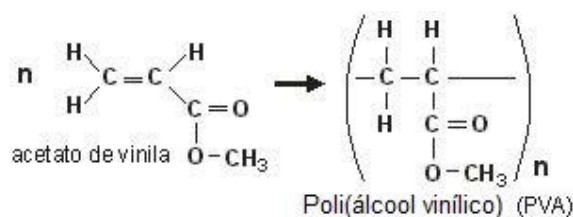
**Figura 3.1:** Fórmula estrutural química do PEDOT:PSS. Figura retirada da referência [42].

### 3.1.2 Poli(álcool vinílico) (PVA)

O poli(álcool vinílico) (PVA) foi sintetizado pela primeira vez em 1924, por Herman e Haehnel, por meio da hidrólise do poli(acetato de vinila) (**Figura 3.2**) [43]. A função do PVA neste trabalho foi controlar a transparência, a condutividade e manter a estabilidade mecânica dos filmes de blenda (PEDOT:PSS/PVA), esse polímero foi escolhido também por possuir mesmo solvente que o PEDOT:PSS (água). As propriedades básicas do PVA dependem do grau de polimerização e do grau de hidrólise. O grau de hidrólise revela a quantidade de poli(acetato de vinila) que é convertida em poli(álcool vinílico) o que pode modificar as propriedades do PVA, como solubilidade, solvatação, viscosidade, flexibilidade, entre outras [44].

O PVA é um polímero sintético, hidrofílico semicristalino solúvel em água e com boa estabilidade química, térmica apresentando condutividade elétrica de  $10^{-5}$  S/cm [45]. Por suas excelentes propriedades, o PVA tem sido utilizado em um grande número de aplicações industriais. Este polímero é um excelente adesivo, possui boa resistência a solventes, óleos, graxas e sua resistência a difusão de oxigênio é superior a de qualquer polímero conhecido

[43]. É um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água com boas características interfaciais e mecânicas. O PVA tem sido usado em processamento de papel e fibras e como estabilizante de emulsão, além de ser importante como matéria-prima para filmes. Estudos para obtenção de PVA vêm sendo desenvolvidos para controle da cristalinidade e, pela introdução de diferentes grupos funcionais, para melhorar ou conferir propriedades específicas, como solubilidade [41,46].



**Figura 3.2:** Reação de formação do Poli(álcool vinílico) a partir do Acetato de vinila. Figura retirada da referência [47].

### 3.1.3 Materiais Eletroluminescentes Inorgânicos

Em 1888, Wiedemann foi o primeiro a utilizar o termo luminescência. Luminescência é a emissão de luz por uma substância quando submetida a algum estímulo, como por exemplo, com a incidência de luz (fotoluminescência), reação química (quimiluminescência) ou térmica (termoluminescência) e eletroluminescente.

A luminescência ocorre devido a três diferentes processos: excitação, absorção e conversão. No primeiro processo, a excitação pode ser decorrente de uma fonte de raios-X, elétrons, luz ultravioleta-visível (UV-Vis) ou infravermelho (IV). O segundo processo que consiste na absorção da energia de excitação e por último, no processo de conversão, no qual a energia absorvida pode ser convertida em uma ou mais das seguintes formas: energia luminosa, emissão de elétrons, processos térmicos, modificações químicas e estruturais.

Sólidos luminescentes inorgânicos geralmente são atribuídos a denominação de fósforos. A luminescência pode ocorrer em materiais orgânicos ou inorgânicos, que apresentam arranjos cristalinos ou amorfos, materiais condensados ou não [48].

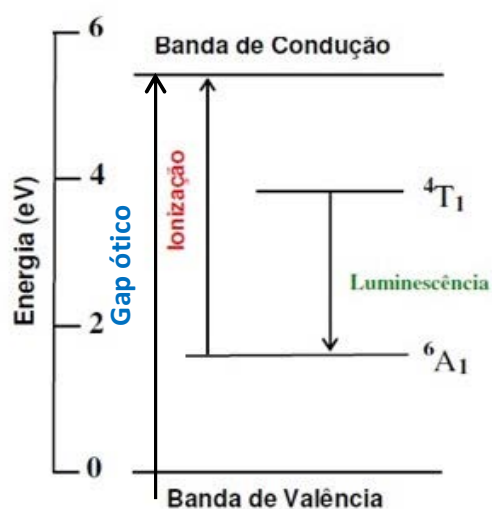
Os fósforos apresentam em sua composição uma matriz e um ativador. As matrizes podem ser óxidos, oxissulfetos, sulfetos e silicatos. Como ativadores são mais comuns as terras-raras e os elementos de transição como, por exemplo, o manganês [49]. Para ocorrer

luminescência, os ativadores são excitados e quando retornam ao estado fundamental emitem radiação característica da transição envolvida. Em alguns fósforos existe a presença de sensibilizadores que cooperam para a absorção na excitação de luz.

No processo de luminescência o ativador pode ser excitado de duas formas: na primeira pode absorver diretamente a excitação e na segunda o ativador pode ser excitado indiretamente pelo sensibilizador e/ou pela matriz. Nesta segunda forma o sensibilizador e/ou a matriz recebe a excitação e a transfere para o ativador através de mecanismo de interações diversas ou, se não houver transferência para o ativador, ambos podem decair em processos radiativos ou não [50].

O Silicato de Zinco dopado com Manganês ( $Zn_2SiO_4:Mn$ ) tem sido usado desde 1930 [51]. Esse material é um emissor de luz no verde muito usado em painéis de plasma (Plasma Display Panel) (PDP), tubos de raios catódicos (CRT) e lâmpadas fluorescentes. Sua banda de emissão está centralizada em 520 nm, apresentando alta eficiência e persistência relativamente longa [52, 53].

A **Figura 3.3** ilustra o diagrama de banda de energia do  $Zn_2SiO_4:Mn$ , no qual o estado fundamental e o excitado do  $Mn^{+2}$  são representados por  ${}^6A_1$  e  ${}^4T_1$ , respectivamente. O *gap* óptico do Silicato de Zinco é aproximadamente 5,5 eV, na qual a menor energia que um fóton precisa para excitar um elétron do nível  ${}^6A_1$  para a banda de condução do silicato de zinco é 3,9 eV. O estado  ${}^6A_1$  do  $Mn^{+2}$  localiza-se a aproximadamente 1,6 eV acima da banda de valência de Zinco, enquanto que o estado  ${}^4T_1$  do  $Mn^{+2}$  localiza-se a 2,38 eV acima do estado  ${}^6A_1$  do  $Mn^{+2}$ .



**Figura 3.3:** Diagrama de banda de energia do  $Zn_2SiO_4:Mn$ .

Quando um fóton possui energia maior que 3,9 eV, ele é absorvido pelo íon de  $Mn^{+2}$  no nível  $d^5$  sendo excitado para a banda de condução do Silicato de Zinco. Esses elétrons excitados passam pelo processo de relaxação em diferentes centros da rede cristalina, alguns se recombinam imediatamente com os centros ionizados do  $Mn^{+3}$ , produzindo inicialmente uma população excitada dos centros do  $Mn^{+2}$  no estado excitado  $^4T_1$ . Quando os elétrons do estado excitado relaxam para o estado fundamental, ocorre a emissão de fótons. Quanto aos elétrons restantes na banda de condução são capturados em armadilhas do retículo cristalino [53].

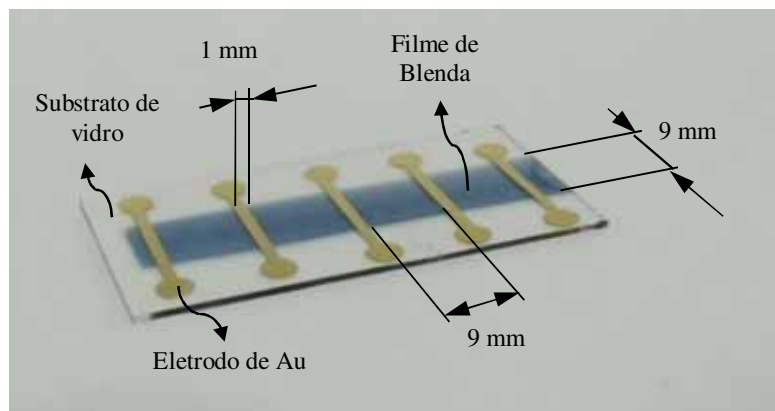
## 3.2 Métodos Experimentais

### 3.2.1 Preparação da Blenda

O primeiro passo para a obtenção da blenda foi dissolver o PVA (polímero isolante) fornecido pela  $\Sigma$ -Aldrich, código 341584, em um béquer, usando como solvente água destilada. Mantendo este sob agitação magnética por 24h, a temperatura ambiente. A concentração usada foi de 0,03 g/ml. Posteriormente foi adicionado a solução de PVA o PEDOT:PSS, que é uma solução fornecida pela *Clevios*, código VH1000, com concentração de 0,03 g/ml. A solução de blenda ficou sob agitação constante por 24 h a temperatura ambiente. Foram usadas proporções de 5%, 10%, 15%, 20%, 30% até 90% em massa de cada polímero.

Para a caracterização morfológica, elétrica e óptica da blenda, foram produzidos filmes pela técnica de deposição por *spray*, utilizando-se um aerógrafo fabricado pela *Western*. A solução foi depositada utilizando máscaras mecânicas sobre um substrato de vidro aquecido a 60 °C. Empregando esse método foi obtido filmes poliméricos com 50 mm de comprimento, 9 mm de largura e espessuras variadas. Sobre estes filmes foram depositados, por evaporação térmica, eletrodos de Au de espessura 50 nm e 1 mm de largura espaçados de 9 mm uns dos outros, como representado na **Figura 3.4**.





**Figura 3.4:** Fotografia de uma amostra fabricada para a caracterização elétrica de blendas de PEDOT:PSS/PVA.

### 3.2.2 Preparação do Compósito

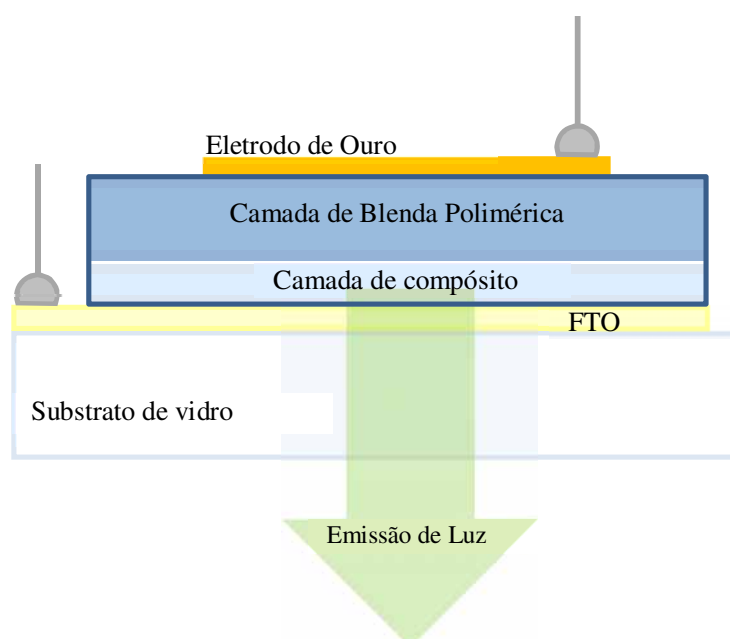
Para formar o compósito é adicionado a blenda de PEDOT:PSS/PVA uma fase inorgânica micro-particulada, o Silicato de Zinco dopado com Manganês ( $Zn_2SiO_4:Mn$ ), fornecido pela empresa *Fluka*, código 02554 ou ZnS:Ag, fornecido pela *Phosphor-Technology*. Estes silicatos são um pó branco em seu estado natural, eletricamente isolante, com partículas de forma irregular e de tamanho entre 0,2 e 7,0  $\mu m$ . Depois de acrescentadas as micro-partículas à solução da blenda, a mistura é deixada sob agitação magnética em temperatura ambiente por 24 h. Várias proporções entre os constituintes foram testadas. A que se apresentou mais adequada para a construção do dispositivo, ou seja, com melhores propriedades elétricas foi a de 5/95, que corresponde a 5% em massa de blenda e 95% em massa de  $Zn_2SiO_4:Mn$ . Essa blenda é formada com 10% em massa de PEDOT:PSS e 90% em massa de PVA. O produto final é um coloide, onde partículas de  $Zn_2SiO_4:Mn$  ou ZnS:Ag estão dispersas.

### 3.2.3 Construção do Dispositivo

Após a preparação do compósito na forma de coloide, este foi depositado por “*drop-casting*” sobre um substrato de Óxido de estanho dopado com Flúor (FTO). A quantidade de solução coloidal colocada sobre o substrato foi 100  $\mu l/cm^2$ . Os filmes foram colocados na

estufa ventilada, marca *Fanem*, modelo 315SE, por 24 h para que o material EL decantasse. Depois deste tempo de 24 h, o aquecimento da estufa foi ligado e a temperatura foi mantida em 80 °C, durante 24 h.

A última etapa da construção dos dispositivos consiste na evaporação térmica de eletrodos de ouro sobre o filme do compósito, com espessura entre 50 nm a 100 nm, a uma pressão de trabalho da ordem de  $10^{-6}$  Torr. Para isso, emprega-se uma evaporadora de metais *Edwards* modelo AUTO 306. Neste trabalho foram usados eletrodos metálicos de Au com área de aproximadamente 0,28 cm<sup>2</sup>. A **Figura 3.5** mostra a arquitetura do dispositivo utilizada neste estudo.



**Figura 3.5:** Arquitetura do dispositivo eletroluminescente.

#### 3.2.4 Caracterização Morfológica da blenda PEDOT:PSS/PVA

A caracterização morfológica dos filmes da blenda de PEDOT:PSS/PVA depositados por *spray* foram caracterizados por microscopia óptica utilizando um microscópio óptico *Leica* e por microscopia de força atômica (AFM), utilizando-se um microscópio *Nanoscope* modelo 120-3A. As imagens foram obtidas com o microscópio AFM operando no modo intermitente, na qual a ponta de prova é excitada de forma a operar oscilando, isto é, aproximando-se e afastando-se da amostra em análise. Neste modo de operação, a interação

da ponta de prova com o material a ser analisado gera uma defasagem ( $\phi$ ) entre o sinal que promove a oscilação da ponta de prova e o modo de oscilação desta. Esta defasagem está associada com a viscoelasticidade do material analisado. Desta forma, foi possível verificar a heterogeneidade apresentada pelos materiais em nível microscópico. Além disso, estes filmes foram caracterizados por perfilometria usando um perfilômetro *Veeco*, modelo *DekTak-150* com o qual determinamos a espessura e rugosidade (RMS) dos filmes produzidos.

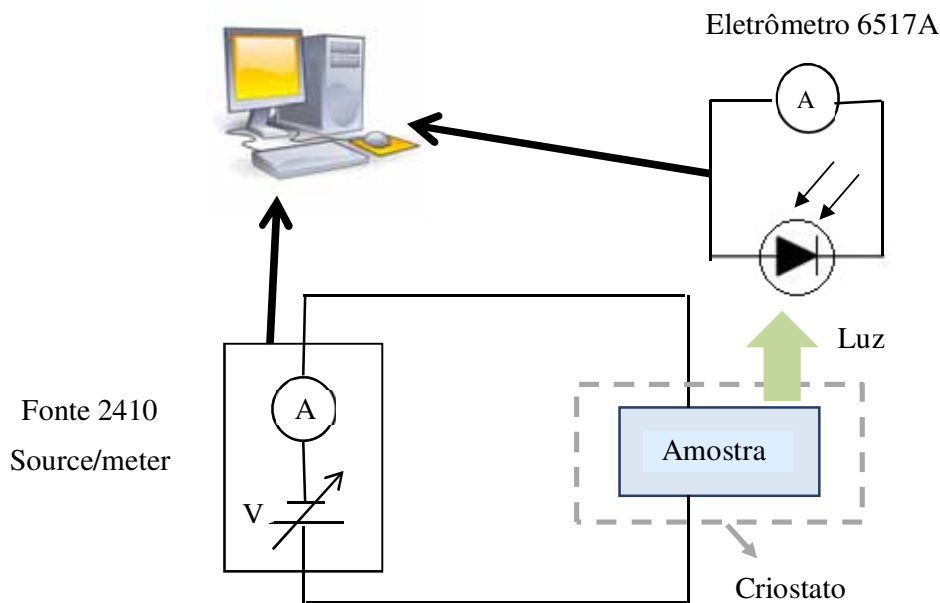
### 3.2.5 Medida de Absorção UV-Vis

Os espectrômetros de ultravioleta-visível, comumente usado, medem a absorção de luz na região ultravioleta, sendo seu princípio de medição bastante simples. Consiste de uma fonte de luz que é filtrada por um seletor de comprimento de onda. Esse seletor pode ser um filtro ou um monocromador. Um feixe de luz de comprimento de onda selecionado é então obtido o qual atravessa a amostra. Uma parte da energia é absorvida pela amostra, outra parte é transmitida e a última parte é refletida. O fotodetector capta a energia que é transmitida. Conhecendo a energia incidente e a transmitida, obtém-se assim a quantidade de energia que foi absorvida pela amostra.

Os filmes de blenda (PEDOT:PSS/PVA) foram caracterizados utilizando um espectrômetro UV-Vis fabricado pela *Varian*, modelo *Carry 50*, no intervalo de comprimento de onda entre 300 e 1000 nm. Os espectros de absorção foram obtidos em temperatura ambiente.

### 3.2.6 Medida da Intensidade Luminosa dos Dispositivos

Para a medida de intensidade luminosa foi empregado um fotodiodo fabricado pela *Hamamatsu*, modelo S1133-01. As características deste fotodiodo são a sua alta sensibilidade e linearidade da resposta de corrente com a intensidade da luz incidente, para a região do visível e ainda baixíssima corrente de escuro (menor que  $10^{-12}$  A). As medidas de corrente do fotodiodo foram realizadas com um eletrômetro *Keithley*, modelo 6717A. A corrente elétrica que passa pela amostra foi medida pelo *source/meter Keithley*, modelo 2410, conectados a um computador via interface GPIB-USB para a aquisição dos dados (**Figura 3.6**).



**Figura 3.6:** Esquema da montagem experimental utilizada para medida DC da intensidade luminosa.

### 3.2.7 Medida do Espectro da Luz Emitida

Para obter o espectro de luz emitida pelo dispositivo foi empregado um espectrômetro fabricado pela *Ocean Optics*, modelo HR 4000, que opera de 200 a 1100 nm. O circuito empregado para essa medida é similar ao circuito da **Figura 3.6**, mas neste caso substituiu-se o fotodiodo acoplado ao criostato por uma fibra ótica que tem a finalidade de levar a luz coletada ao detector HR 4000. Os dados são coletados e armazenados em um computador, empregando-se um programa específico fornecido pelo fabricante.

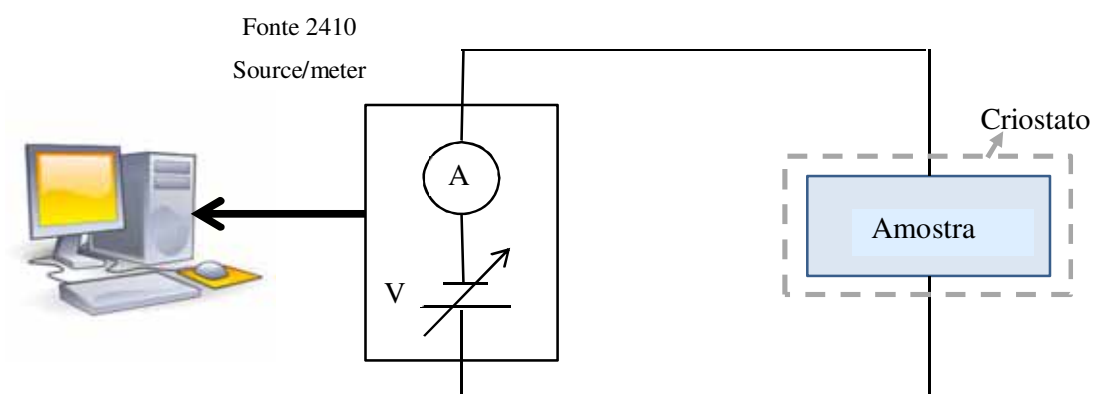
### 3.2.8 Medidas Elétricas

As medidas elétricas DC e AC foram realizadas no interior de um criostato com baixa pressão, da ordem de  $10^{-2}$  mbar. Ambas as medidas foram realizadas com temperatura controlada em um intervalo de 80 K a 300 K (ou  $-193$  °C a  $26$  °C) e em temperatura ambiente.

### 3.2.8.1 Corrente vs. Tensão ( $I$ vs. $V$ )

As caracterizações elétricas com corrente contínua (DC) foram realizadas no interior de um criostato conectado a uma bomba de vácuo mecânica de duplo estágio, fabricada pela *Edwards*, modelo RV3. A corrente elétrica foi medida pelo *source/meter Keithley*, modelo 2410, conectados a um computador via interface GPIB-USB para a aquisição dos dados (**Figura 3.7**).

Para a caracterização elétrica em função da temperatura foi empregado um criostato *Janis* modelo VPF 100, com controle de temperatura feita por um controlador *Lake Shore* modelo 325.

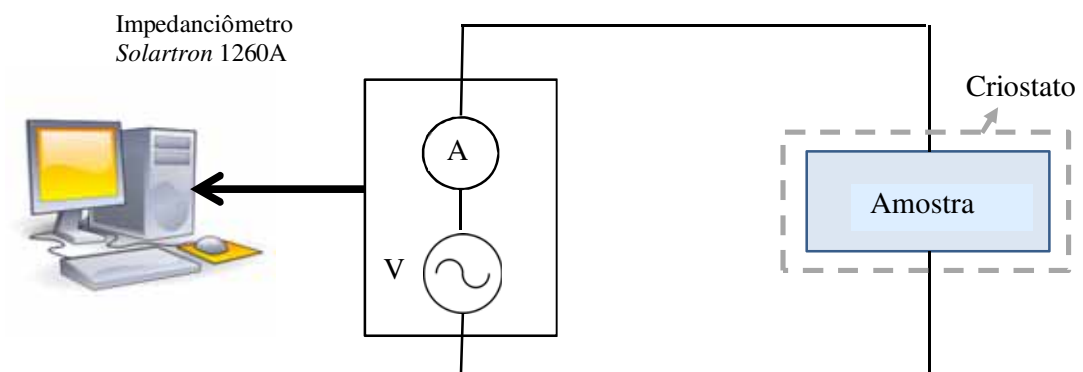


**Figura 3.7:** Esquema da montagem experimental utilizado para medida DC.

### 3.2.8.2 Corrente Alternada (AC)

A caracterização AC foi feita empregando-se um impedanciômetro *Solartron* modelo 1260A, que permite aplicação de uma amplitude de tensão de 0 a 3 V em um intervalo de frequência de 100 mHz a 2 MHz (**Figura 3.8**).

A temperatura foi variada usando um criostato de ciclo fechado de He fabricado pela *Jannys Cryognics* e um compressor de He (*APD Instruments*). Para o controle da temperatura foi usado um controlador de temperatura modelo 9600-1 da *Scientific Instruments*.



**Figura 3.8:** Esquema da montagem experimental utilizado para medida AC.

## Capítulo IV

### 4 RESULTADOS (BLENDA PEDOT:PSS/PVA)

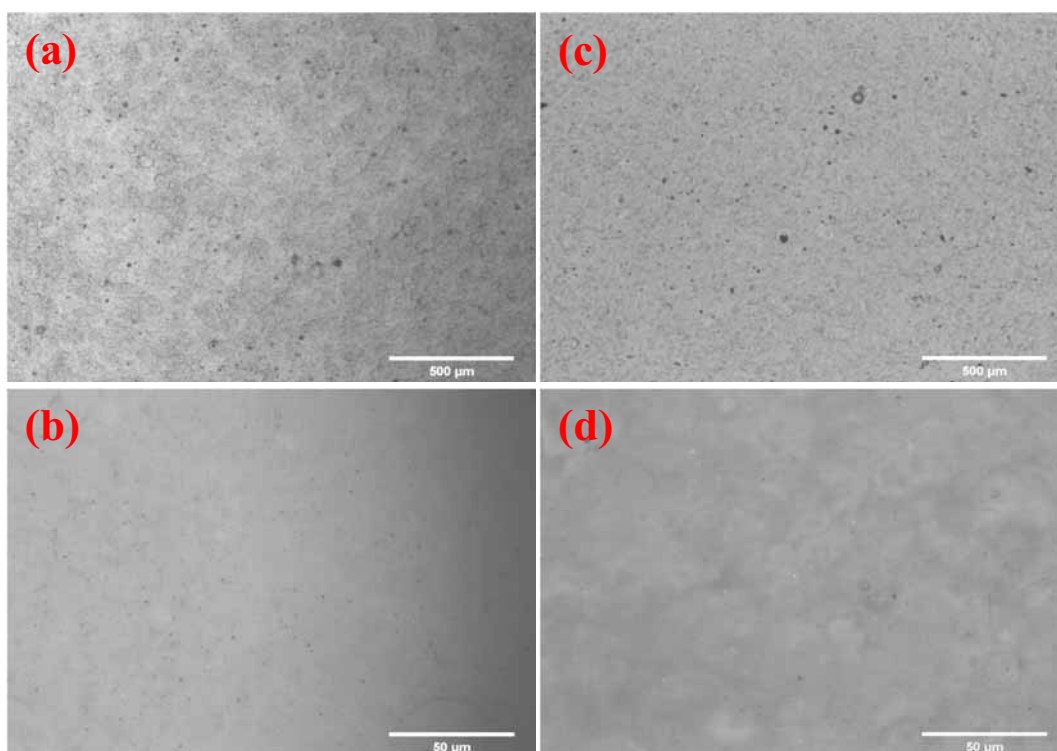
Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos de filmes da blenda de PEDOT:PSS/PVA. A seção 4.1 apresenta a caracterização morfológica dos filmes de blenda com diferentes concentrações dos polímeros componentes. A seção 4.2 e 4.3 apresentam os resultados da caracterização elétrica destes filmes obtidos com as técnicas de caracterização DC e AC, respectivamente. A seção 4.4 apresenta discussões dos resultados.

#### 4.1 Caracterização Morfológica da Blenda

Esta seção tem como objetivo analisar a uniformidade e homogeneidade dos filmes da blenda polimérica de PEDOT:PSS/PVA com diferentes concentrações desse polímeros, em diferentes filmes produzidos pelo método de *spray*. A microscopia ótica foi empregada para observar a uniformidade dos filmes enquanto por meio da Microscopia de Força Atômica (AFM) estudou-se a homogeneidade dos mesmos filmes em nível microscópico.

Segundo estudos feitos por Kim *et. al.*, em filmes depositados pelo método de *spray*, pode existir formação de microestruturas circulares semelhante a pequenas ilhas, que impedem a formação dos filmes [54]. A **Figura 4.1** apresenta imagens de microscopia ótica de filmes contendo apenas solução de PEDOT:PSS e filmes contendo blenda de PEDOT:PSS/PVA com 40% em massa do polímero condutor. Essas imagens são representativas do conjunto de amostras contendo diferentes concentrações do polímero condutor na blenda para as quais obteve-se resultados análogos. Nas imagens com aumento de 50 vezes (**Figura 4.1 a e c**) pode-se notar que embora existam alguns defeitos nos filmes, vistos como pontos escuros, não houve formação das estruturas circulares, como descrito na referência [54]. Para que não houvesse a formação das estruturas circulares, foi feito um estudo da influência da temperatura do substrato durante a deposição da solução de blenda na morfologia dos filmes produzidos. Os resultados deste estudo preliminar não estão apresentados nesta dissertação, contudo demonstram que para temperaturas superiores a 60 °C ocorre a formação das estruturas circulares em decorrência da rápida evaporação do solvente. Para temperaturas inferiores a evaporação do solvente é lenta o bastante para formar

aglomerados não permitindo formar filmes homogêneos. Deste modo, a temperatura de 60 °C foi obtida como a mais indicada para efetuar-se a deposição por *spray-coating* das blendas poliméricas estudadas no presente projeto. Não havendo a formação das estruturas circulares, os defeitos observados nos filmes produzidos podem ser atribuídos as impurezas contidas na superfície do substrato antes da deposição da solução de blenda ou impurezas depositadas sobre os filmes durante as etapas de secagem das amostras. As imagens com aumento de 500 vezes, demonstraram que os filmes são mais uniformes em regiões mais localizadas.



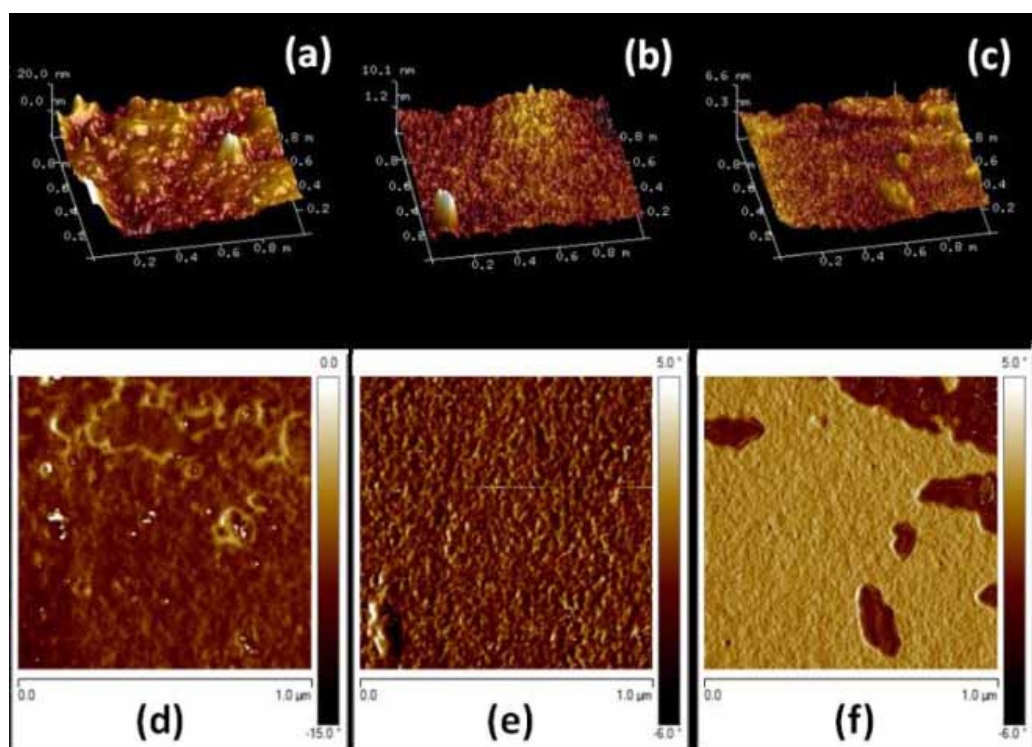
**Figura 4.1:** Imagens de microscopia óptica obtidas de filmes de PEDOT:PSS (a), (b) e da blenda PEDOT:PSS/PVA (40/60) (c), (d) obtidas com diferentes magnificações, (a) e (c) 50 x; (b) e (d) 500 x.

Na **Figura 4.2** são apresentadas imagens de regiões ainda mais localizadas dos filmes produzidos, obtidas com a técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) para as blendas com concentração em massa de PEDOT:PSS de 10%, 40% e 100%. As micrografias dos filmes (**Figura 4.2 a-c**) mostram que as blendas contendo 10% e 40% de PEDOT:PSS possuem menor rugosidade comparado com o filme contendo apenas solução de PEDOT:PSS. A **Figura 4.2d-f**, mostra o diagrama de fase da medida de AFM. Este diagrama apresenta



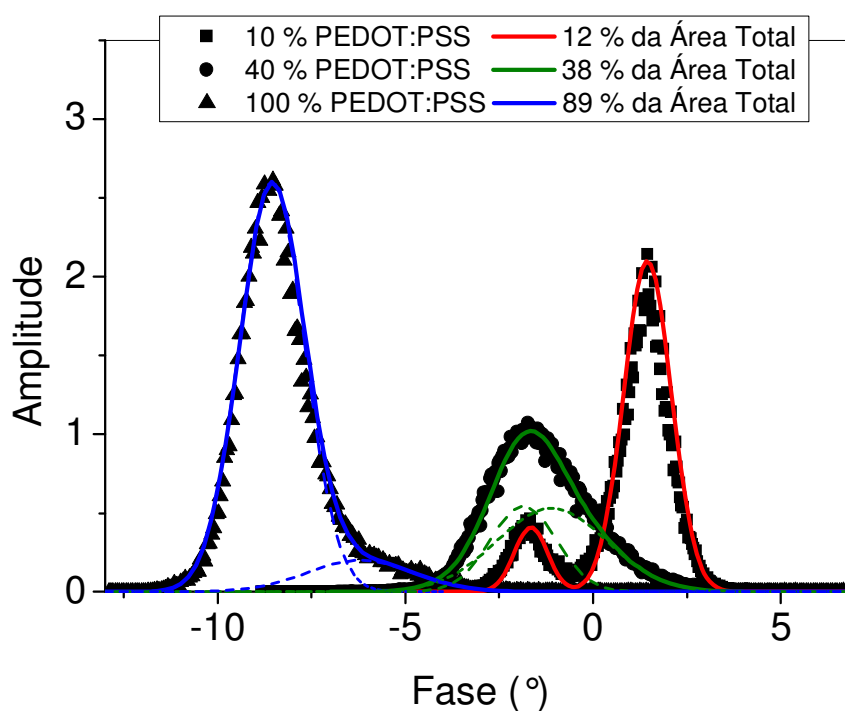
imagens correspondentes às diferentes viscoelasticidades obtidas ao longo da superfície das amostras. Com esta medida pode-se identificar regiões da amostra mais ricas em PEDOT:PSS ou PVA. O diagrama de viscoelasticidade da amostra contendo 100% de PEDOT:PSS (**Figura 4.2d**), demonstra regiões muito distintas. Esta heterogeneidade pode ser atribuída por este material ser uma blenda de PEDOT com PSS, podendo assim haver diferenças nas concentrações destes componentes em diferentes regiões microscópicas. Independente da região analisada, a fase associada a este material apresenta valores inferiores a zero.

A blenda contendo 10% de PEDOT:PSS apresentou duas fases viscoelástica bem definidas, como mostra a **Figura 4.2 f**. Esta composição da blenda apresenta ilhas de um material cujo ângulo de fase ( $\phi$ ) associado é inferior a zero em uma matriz composta por material com ângulo de fase associado superior a zero. Neste caso é razoável supor que o material contendo 10% de PEDOT:PSS apresenta ilhas ricas em PEDOT:PSS em uma matriz de composto predominante por PVA. A blenda contendo 40% de PEDOT:PSS apresentou uma distribuição uniforme de regiões ricas em PEDOT:PSS e PVA, como mostra a **Figura 4.2e**.



**Figura 4.2:** Imagens de microscopia de força atômica obtidas de amostras compostas por PEDOT:PSS (100 %) (a) e (d); da blenda PEDOT:PSS/PVA (40/60) (b) e (e); da blenda PEDOT:PSS/PVA (10/90) (c) e (f). As figuras (a), (b) e (c) são imagens da topografia dos filmes poliméricos enquanto as figuras (d), (e) e (f) são imagens de fase viscoelástica e ângulos de fase ( $\phi$ ).

A **Figura 4.3** apresenta a distribuição estatística dos ângulos de fase obtidos das medidas de AFM para as três amostras em discussão. As distribuições de ângulos de fase ( $\phi$ ) revelam que a amostra de PEDOT:PSS puro apresenta distribuição de ângulos de fase que pode ser representada pela convolução de duas distribuições gaussianas. Uma destas distribuições, com máximo em  $-8.6^\circ$ , corresponde a 89% da amostra, já a segunda distribuição gaussiana, com máximo em  $-6,2^\circ$ , corresponde a 11% da amostra. Estas duas distribuições estão associadas a heterogeneidade do PEDOT:PSS discutida anteriormente. Contudo, os ângulos de fase compreendidos em ambas as distribuições apresentaram valores inferiores a zero.



**Figura 4.3:** Distribuição dos ângulos de fase obtidos com experimentos de AFM em amostras de blenda contendo 10 % (■), 40 % (●) e 100 % de PEDOT:PSS (▲).

A distribuição de ângulos de fase obtidos da blenda contendo 10% de PEDOT:PSS também foi descrito por duas distribuições gaussianas com picos em de  $-1,7^\circ$  e  $1,5^\circ$  (**Figura 4.3**). A distribuição com ângulo de fase negativa foi atribuída a uma fase do material rica em PEDOT:PSS, enquanto que a distribuição com ângulo de fase positivo foi atribuída a uma fase do material rica em PVA. Neste caso as regiões com ângulos de fase pertencentes à distribuição com máximo em  $-1,7^\circ$  ( $1,5^\circ$ ) foi de 12% (88%), que é um valor próximo a

concentração em massa de PEDOT:PSS (PVA) no material. Essa determinação numérica corrobora com a idéia de que o material composto com 10% em massa de PEDOT:PSS é constituído por ilhas ricas em PEDOT:PSS dispostas em uma matriz rica em PVA.

A distribuição de ângulos de fase obtidas da blenda contendo 40 % de PEDOT:PSS foi descrita por duas distribuições gaussianas, uma com máximo em  $-1,9^\circ$  e outra com máximo em  $-1,1^\circ$ . Neste caso também atribuímos à distribuição de ângulos de fase negativos regiões ricas em PEDOT:PSS e à com ângulos de fase positivos regiões ricas em PVA. Nesta amostra, as regiões ricas em PEDOT:PSS ocuparam cerca de 38% do material, enquanto que as regiões ricas em PVA ocuparam cerca de 62% do material em acordo com a concentração em massa destes componentes no material. Contudo, os ângulos de fase que caracterizam as regiões ricas em PEDOT:PSS e rica em PVA apresentaram valores bastante próximos, indicando a formação de um filme mais homogêneo, onde as regiões com diferentes composições são distribuídas de maneira mais uniforme ao longo do material e apresentam composições mais próximas.

Em linhas gerais, a caracterização morfológica dos filmes de blendas com diferentes composições demonstrou que os filmes depositados pela técnica de *spray-coating* apresentaram boa uniformidade, sem a formação de microestruturas circulares. Além disso, foi verificado que as blendas apresentam separação de fase entre os materiais que as constituem, havendo a formação de “ilhas” ricas em PEDOT:PSS em uma matriz rica em PVA. Para a blenda contendo 10% de PEDOT:PSS observa-se ilhas maiores e mais espaçadas, diminuindo em tamanho e espaçamento a medida que a concentração de PEDOT:PSS aumenta. Por esta razão pode-se dizer que a blenda contendo 10% de PEDOT:PSS apresentou maior separação de fase que a blenda contendo 40 % de PEDOT:PSS e assim sucessivamente.

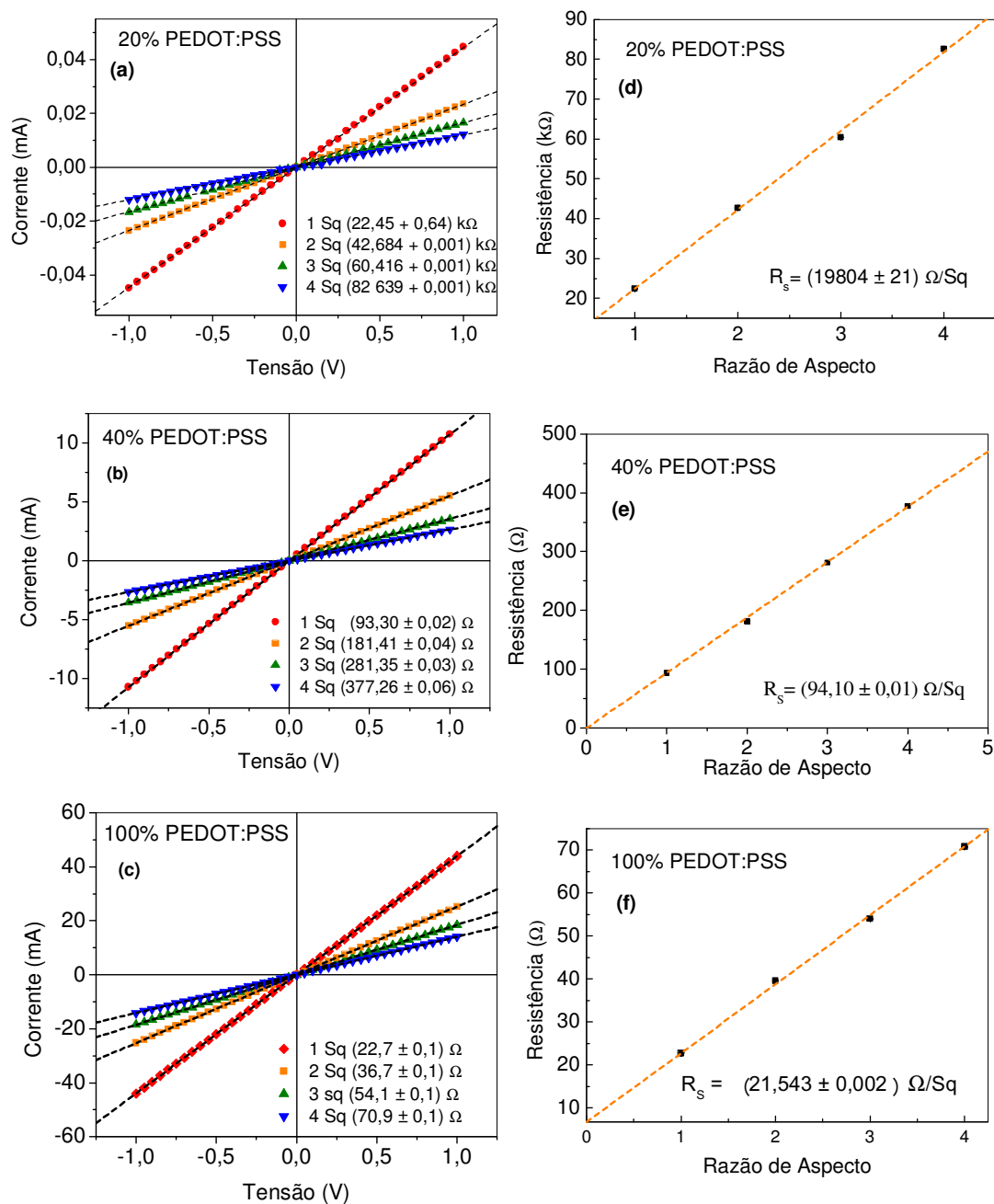
## **4.2 Caracterização Elétrica (DC) da blenda PEDOT:PSS/PVA**

### *4.2.1 Caracterização Elétrica DC em Temperatura Ambiente*

Nesta seção são apresentados os resultados da caracterização elétrica DC realizadas em temperatura ambiente, para filmes de blenda constituídos pelos polímeros PEDOT:PSS e PVA, com diferentes concentrações em massa de seus componentes. Embora tenhamos efetuado a caracterização elétrica de filmes das blendas com concentrações de 5%, 10%, 15%,

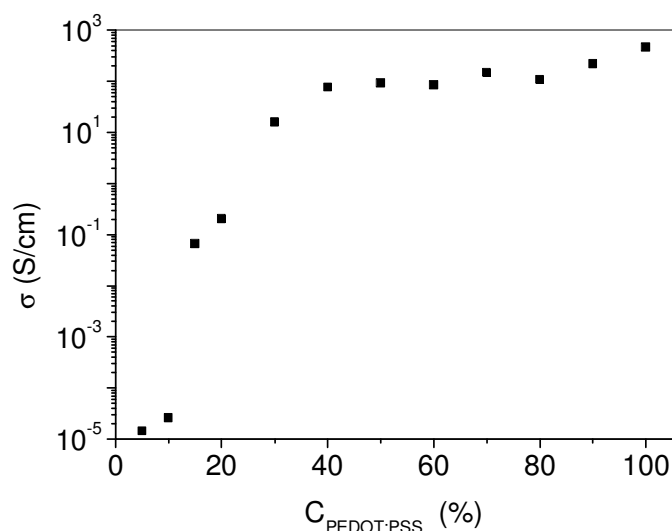
20%, 30% até 100%, a **Figura 4.4** apresenta apenas os resultados da caracterização DC para blendas PEDOT:PSS/PVA com concentração de 20%, 40% 100% de PEDOT:PSS. Os resultados não apresentados são análogos, sendo assim a **Figura 4.4** é representativa do conjunto total de resultados. Nas **Figura 4.4a-c** são apresentadas as curvas características de corrente vs. tensão, na qual pode ser observado um comportamento ôhmico. Estas curvas foram obtidas a partir de eletrodos posicionados um relativamente ao outro com diferentes distâncias. Deste modo foi estabelecida uma área superficial dos filmes com razão de aspecto de 1, 2, 3 e 4 quadrados.

Nas **Figura 4.4d-f** foram obtidos as resistências elétrica a partir do ajuste linear dos resultados apresentados nas **Figura 4.4a-c** como função da razão de aspecto. Portanto, com o ajuste linear destes dados, obteve-se a resistência de folha (medida em  $\Omega/\text{Sq}$ , Ohms por quadrado). A reta de ajustes dos dados apresentados nas **Figura 4.4d-f** intercepta a origem do gráfico. Este fato significa que a estratégia de empregar a arquitetura representada na **Figura 3.4** resultou em uma resistência de contato desprezível em relação a dos filmes poliméricos.



**Figura 4.4:** Curva característica da corrente elétrica vs. tensão obtidas de um filme de blenda PEDOT:PSS/PVA (a) (20/80), (b) (40/60) e (c) PEDOT:PSS puro; Curva da resistência elétrica vs. razão de aspecto (número de quadrados) obtidas de um filme de blenda PEDOT:PSS/PVA (d) (20/80), (e) (40/60) e (f) PEDOT:PSS puro.

A partir da resistência de folha dos filmes produzidos com diferentes concentrações de PEDOT:PSS foi determinada a condutividade elétrica das diferentes blendas empregando a relação  $\sigma = 1/(R_s w)$ , onde  $R_s$  é a resistência de folha do filme e  $w$  a espessura do filme. Na **Figura 4.5** está representada a condutividade elétrica das blendas de PEDOT:PSS/PVA como função da concentração de polímero condutor. Nessa figura verifica-se que para concentrações de PEDOT:PSS inferiores a 10% a condutividade elétrica sofre uma pequena influência da concentração de polímero condutor, apresentando valor em torno de  $2 \times 10^{-5}$  S/cm. Para o intervalo de concentração entre 10% e 30% de PEDOT:PSS, a condutividade elétrica cresce exponencialmente com o aumento da concentração do polímero condutor. A condutividade elétrica para o intervalo de concentração de PEDOT:PSS entre 40% e 90% apresentou pouca variação com valores em torno de 470 S/cm para a amostra produzida com PEDOT:PSS puro. Este valor é próximo ao encontrado na literatura [55] para amostras de PEDOT:PSS com adição de 5% (Vol.) de dimetil sulfóxido (DMSO) e sem tratamento térmico.



**Figura 4.5:** Curva da condutividade elétrica das blendas de PEDOT:PSS como função da concentração de polímero condutor.

A **Tabela 1** mostra os valores obtidos do ajuste da curva  $I$  vs.  $V$ , como a resistência de folha, a espessura e a condutividade das amostras com diferentes concentrações de PEDOT:PSS/PVA.

**Tabela 1:** Valores da espessura, resistência de folha e condutividade para amostras de blenda PEDOT:PSS/PVA, com diferentes concentrações em massa do polímero condutor.

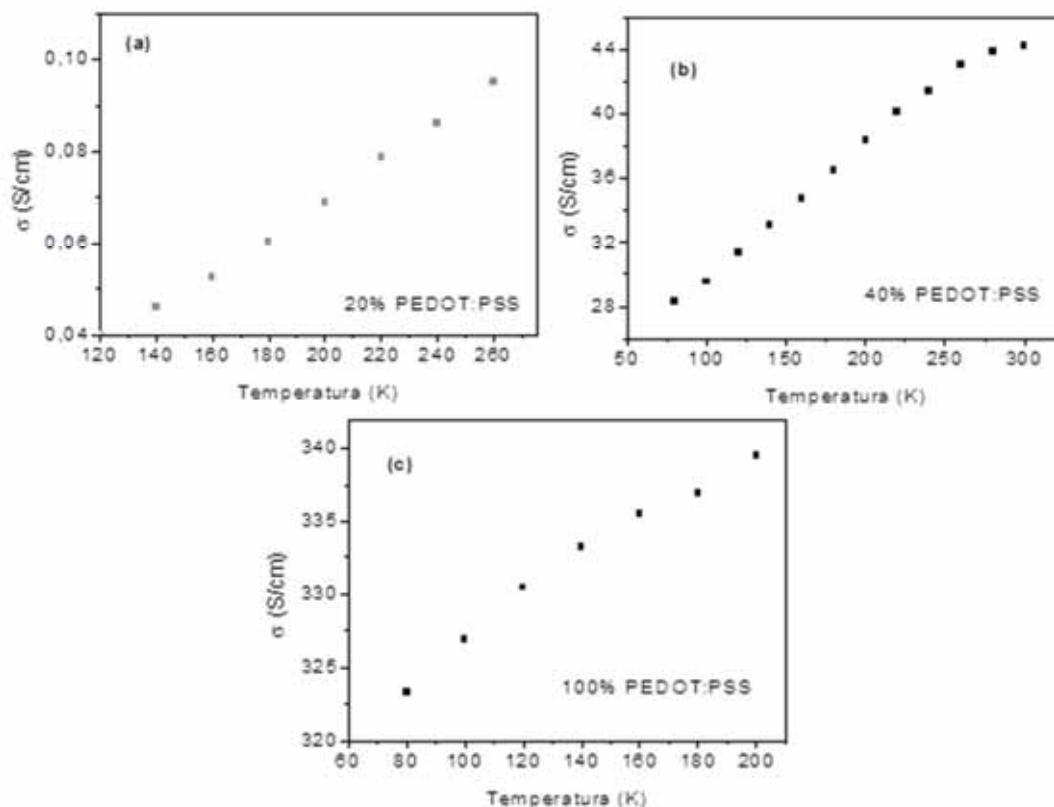
Concentração de PEDOT:PSS (%)	Espessura (nm)	Resistência de Folha ( $\Omega/\text{Sq}$ )	Condutividade (S/cm)
5	1350 $\pm$ 600	(5,196 $\times 10^8$ ) $\pm$ 0,001	1,42 $\times 10^{-5}$ $\pm$ 0,44
10	2100 $\pm$ 900	(1,86 $\times 10^8$ ) $\pm$ 0,01	2,56 $\times 10^{-5}$ $\pm$ 0,42
15	1480 $\pm$ 600	107.454 $\pm$ 38	0,07 $\pm$ 0,41
20	2520 $\pm$ 900	19.804 $\pm$ 21	0,20 $\pm$ 0,36
30	1300 $\pm$ 300	478,14 $\pm$ 0,05	16,02 $\pm$ 0,23
40	1300 $\pm$ 200	94,10 $\pm$ 0,01	75,98 $\pm$ 0,33
50	600 $\pm$ 200	179,67 $\pm$ 0,04	92,59 $\pm$ 0,15
60	2280 $\pm$ 600	52,620 $\pm$ 0,002	84,50 $\pm$ 0,26
70	1480 $\pm$ 500	46,842 $\pm$ 0,002	147,36 $\pm$ 0,34
80	950 $\pm$ 200	97,357 $\pm$ 0,003	108,07 $\pm$ 0,21
90	1970 $\pm$ 200	23,3405 $\pm$ 0,0004	220,1 $\pm$ 0,1
100	1000 $\pm$ 200	21,543 $\pm$ 0,002	464,18 $\pm$ 0,02

Em síntese os resultados apresentados nessa seção demonstram que a condutividade elétrica DC das blendas em função da concentração de polímero condutor apresenta valores da ordem de  $10^{-5}$  S/cm, para concentrações de PEDOT:PSS inferiores a 10%. Para concentrações de PEDOT:PSS entre 10% e 40% a condutividade elétrica cresce exponencialmente atingindo valores da ordem de  $10^2$  S/cm. Finalmente, a condutividade elétrica obtida para o PEDOT:PSS puro apresentou valor de aproximadamente 464,18  $\pm$  0,02 S/cm, que é um valor próximo ao descrito na literatura científica [55].

#### 4.2.2 Caracterização Elétrica DC com Diferentes Temperaturas

Nessa seção são apresentados os resultados da caracterização elétrica DC, para as amostras de PEDOT:PSS/PVA com diferentes concentrações do polímero condutor, realizadas em diferentes temperaturas. A **Figura 4.6** mostra o comportamento da

condutividade para o intervalo de temperaturas entre 80 K e 300 K. É possível observar que a condutividade aumenta com o aumento da temperatura em todo o intervalo medido.

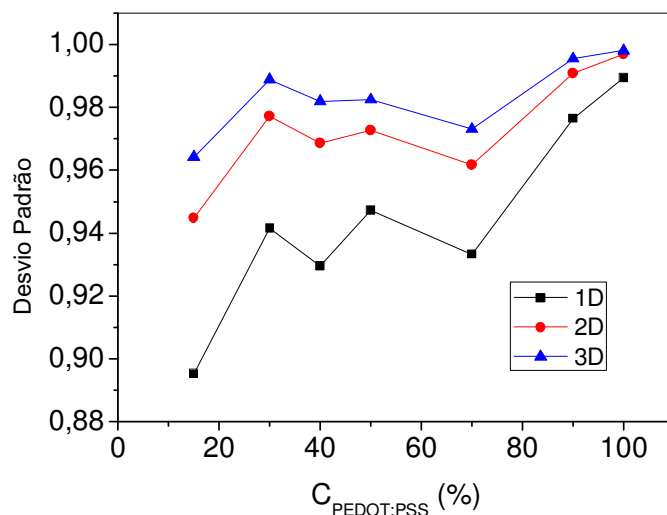


**Figura 4.6:** Curva da condutividade elétrica das blendas de PEDOT:PSS como função da temperatura (K), (a) 20/80, (b) 40/60 e (c) PEDOT:PSS puro.

Segundo a literatura científica, o transporte de carga no PEDOT:PSS é descrito pelo processo de saltos de alcance variável (*Variable Range Hopping* - VRH) [42]. Contudo, dependendo do arranjo molecular da amostra o transporte pode ser do tipo bidimensional (VRH-2D) ou tridimensional (VRH-3D) [56]. Para verificarmos qual o modelo VRH que melhor descreve o transporte de cargas nas amostras estudadas no presente trabalho, efetuamos os ajustes de todos os dados experimentais pelos três possíveis modelos de VRH, ou seja, VHR-1D, VHR-2D e VHR-3D utilizando a equação (2.3). A **Figura 4.7** apresenta o desvio padrão desses ajustes como função da concentração de polímero condutor nas blendas. Pode-se verificar nessa figura que o ajuste dos dados pelo modelo VHR-1D apresenta menor

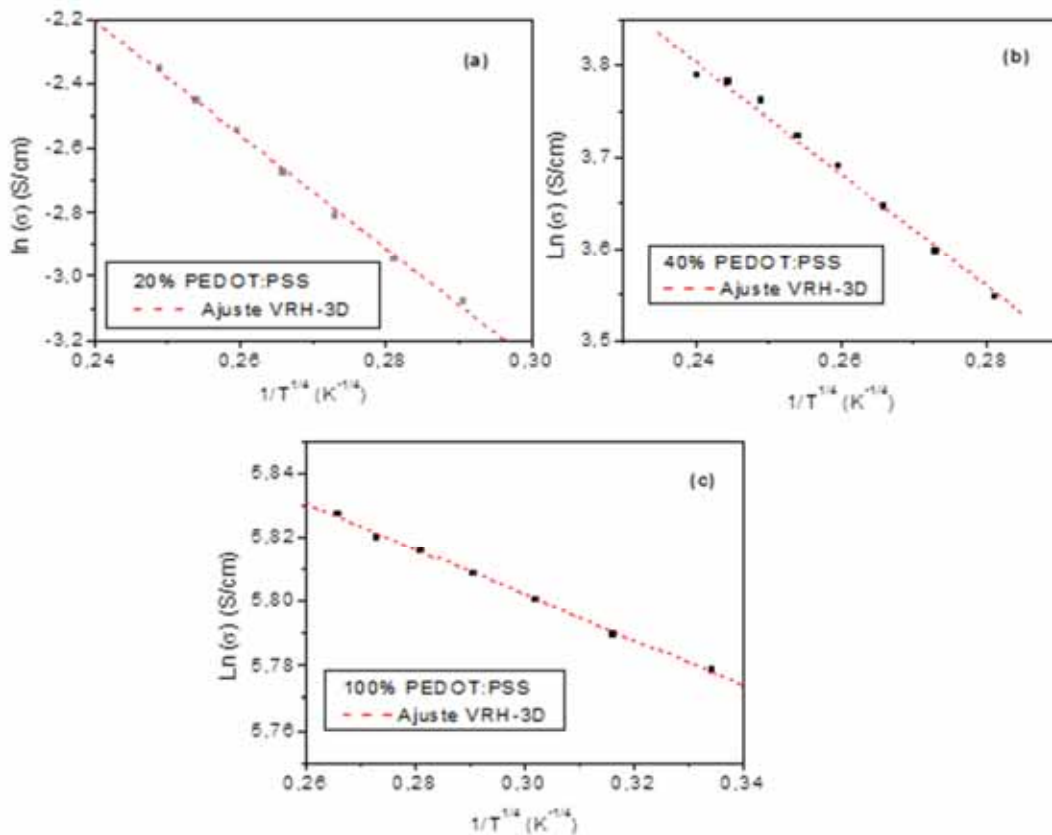


correspondência entre o modelo e os dados experimentais, isto é, valores inferiores a unidade. Já os ajustes com os modelos VHR-2D e VHR-3D apresentaram maior correlação com os dados experimentais (valores mais próximo da unidade), sendo o VRH-3D o que melhor descreve os dados experimentais.



**Figura 4.7:** Curva do desvio padrão como função da concentração de polímero condutor.

A **Figura 4.8** mostra o ajuste feito usando o modelo de *Variable Range Hopping* em 3 dimensões (VRH-3D), para as amostras de 20%, 40% e 100% em massa de PEDOT:PSS. O ajuste de VRH-3D efetuado com a equação (2.3) forneceu valores da temperatura de *hopping*,  $T_0$ , os quais estão apresentados na **Tabela 2** e **Figura 4.9**, e que dependem fortemente da concentração do polímero condutor.

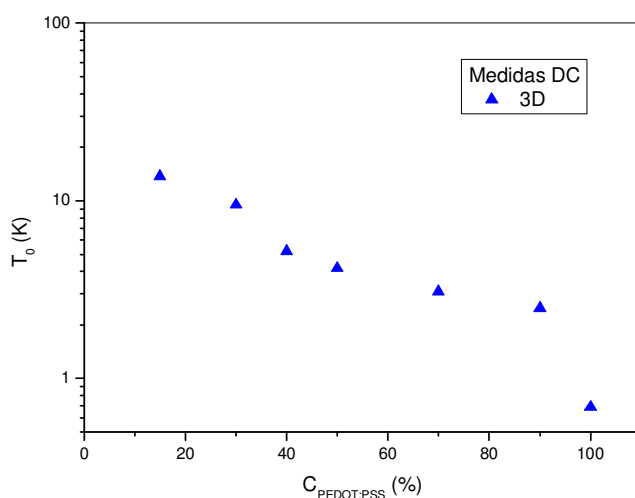


**Figura 4.8:** Curva do  $\text{Ln } \sigma$  vs.  $1/T^{1/4}$  para blendas (20/80)(a), (40/60) (b) e PEDOT:PSS puro (c) ajustadas pelo modelo VHR-3D, equação (2.6).

**Tabela 2:** Tabela com valores da temperatura de *hopping*, obtidos com o ajuste do modelo de “*Variable Range Hopping*”, para amostras com diferentes concentrações em massa de PEDOT:PSS na blenda.

Concentração de PEDOT:PSS (%)	Temperatura de <i>hopping</i> $T_0$ (K)
5	$16 \pm 1$
15	$17,9 \pm 0,5$
20	$18,3 \pm 0,4$
30	$10,5 \pm 0,3$
40	$6,1 \pm 0,2$
50	$4,5 \pm 0,3$
60	$4,27 \pm 0,14$
70	$3,7 \pm 0,3$
90	$2,54 \pm 0,07$
100	$0,71 \pm 0,02$

A **Figura 4.9** apresenta a temperatura de *hopping* em função da concentração de PEDOT:PSS, mostrando que  $T_0$  diminui ao aumentarmos a concentração do PEDOT:PSS. Isso ocorre devido ao aumento da quantidade de sítios do polímero condutor, ou seja, diminui a distância entre os sítios e assim a temperatura de *hopping* que é inversamente proporcional a densidade de estados (diretamente proporcional a distância entre os sítios).



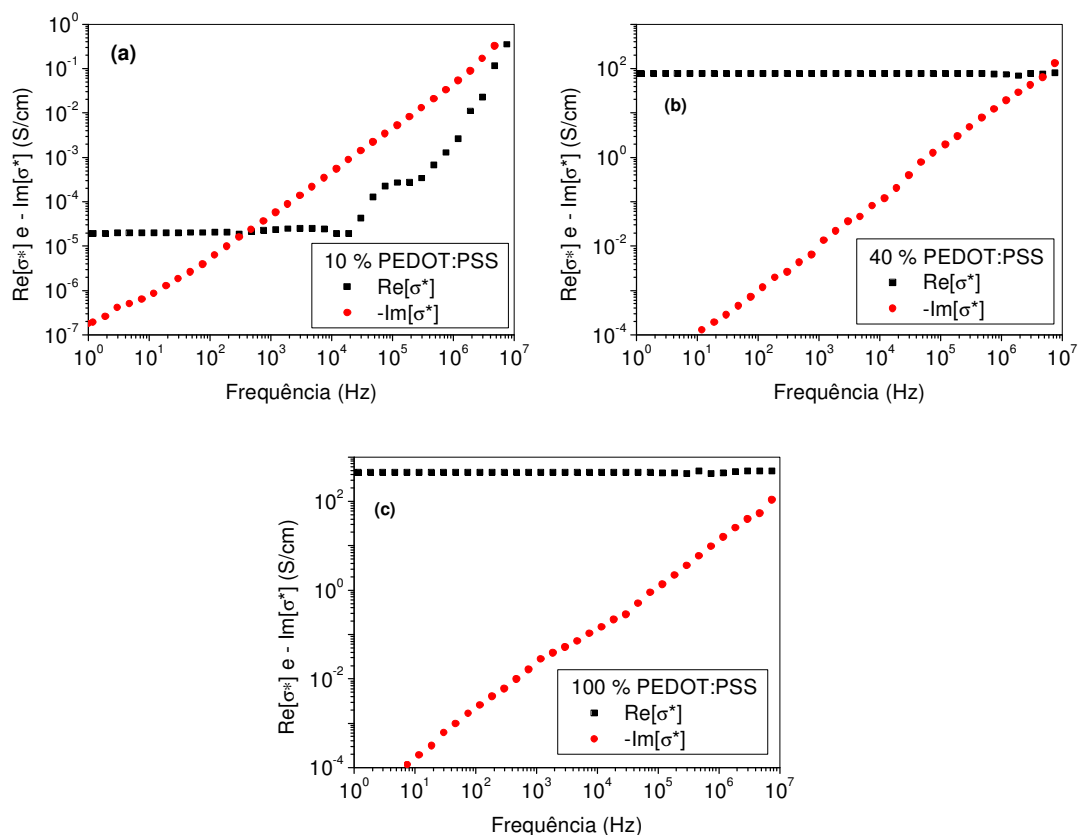
**Figura 4.9:** Temperatura de *hopping* como função da concentração de polímero condutor.

Os resultados apresentados nessa seção demonstram que o transporte de cargas nas blendas de PEDOT:PSS com PVA pode ser bem descrito pelo modelo VRH-3D. Com o ajuste dos dados experimentais pela equação (2.3) (VHR-3D) obteve-se a temperatura de *hopping* para o transporte de cargas em blendas com diferentes composições. Verifica-se que a temperatura de *hopping* decresce com o aumento da concentração de PEDOT:PSS, fato este atribuído a temperatura de *hopping* ser inversamente proporcional a densidade de estados disponíveis para o transporte de cargas.

## 4.3 Caracterização Elétrica (AC) da blenda PEDOT:PSS/PVA

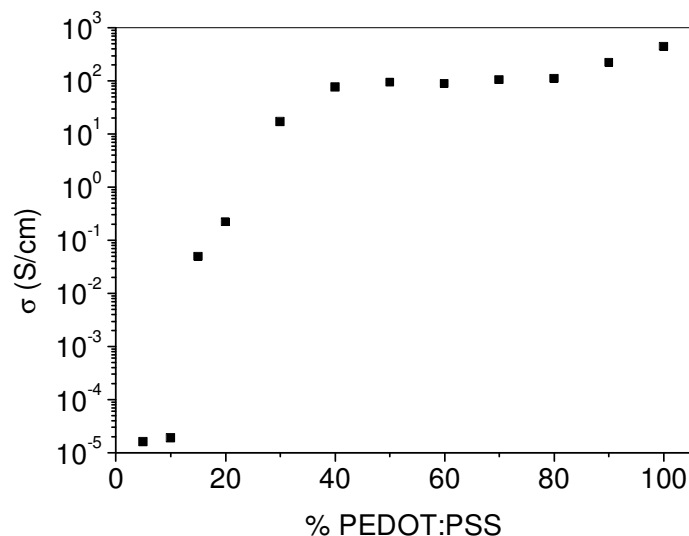
### 4.3.1 Caracterização Elétrica AC em Temperatura Ambiente

Nesta seção são apresentados os resultados de espectroscopia de impedância, no intervalo de frequência de 1 Hz a 10 MHz, obtidos de amostras com diferentes concentrações de PEDOT:PSS e PVA em temperatura ambiente. A **Figura 4.10** apresenta o espectro da condutividade elétrica complexa como função da frequência do sinal de excitação obtidos da blenda com concentrações de 10%, 40% e 100% de PEDOT:PSS. A amostra contendo 5% e 10% (**Figura 4.10a**) do polímero condutor apresentaram um espectro típico de um material mau condutor de eletricidade, com frequência característica ( $\sigma'(\omega) = \sigma''(\omega)$ ) da ordem de centenas de Hertz, além disso o transporte de carga nesse material apresentou dois processos de condução distintos, ambos caracterizados por regiões onde a componente real da condutividade não varia com a frequência do sinal de excitação. Um desses processos de condução elétrica é verificado para frequências inferiores a 10 kHz e outro para frequências superiores a 100 kHz. As blendas com concentração entre 20% de PEDOT:PSS a 90% de PEDOT:PSS apresentaram espectros similares a de 40% (**Figura 4.10b**), com frequência característica da ordem de MHz, que também caracteriza um bom condutor de eletricidade. Esse material apresentou um espectro de impedância típico de um material condutor de eletricidade, onde a componente real da condutividade elétrica é muito maior que a componente imaginária em todo o espectro de frequência, indicando que a corrente de condução no material é muito superior à corrente de deslocamento elétrico. Além disso, a componente real da condutividade apresentou-se independente da frequência de excitação enquanto a componente imaginária apresentou-se diretamente proporcional à frequência de excitação, como se espera de materiais condutores, como é o caso do PEDOT:PSS que é um semicondutor dopado tipo-p. A **Figura 4.10c** apresenta os espectro de impedância da amostra produzida com PEDOT:PSS puro, semelhante ao espectro de impedância da blenda contendo 40% de PEDOT:PSS.



**Figura 4.10:** Espectros da condutividade elétrica complexa como função da frequência do sinal de excitação obtidos de filmes de blenda com diferentes concentrações de PEDOT:PSS: (a) 10 %, (b) 40 % e (c) 100 %.

Em todos os casos, para blendas produzidas com diferentes concentrações de PEDOT:PSS, a componente real da condutividade elétrica não apresenta dependência com a frequência do sinal de excitação. Por esta razão é possível efetuar a aproximação que a condutividade DC do material apresenta mesma intensidade que a componente real da condutividade AC no limite de baixas frequências (1 Hz). Assim, a **Figura 4.11** apresenta a curva da condutividade elétrica no limite DC, como função da concentração de PEDOT:PSS, obtida das curvas de caracterização AC.



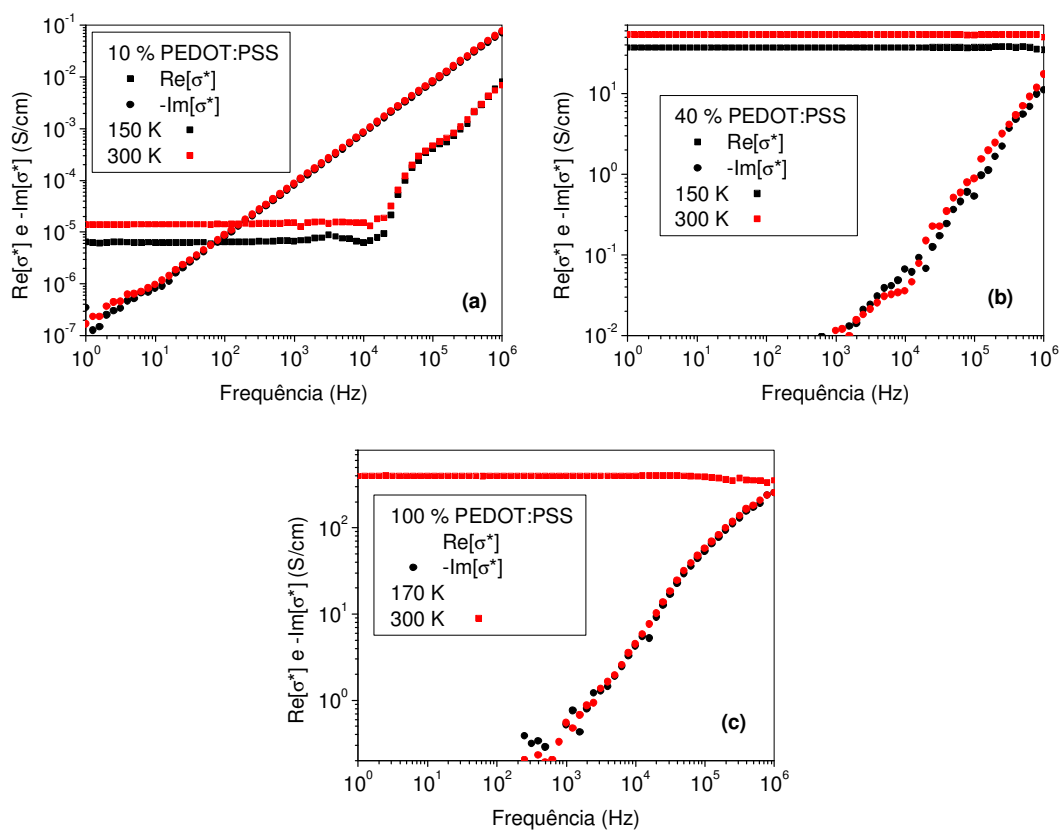
**Figura 4.11:** Curva da condutividade elétrica das blendas de PEDOT:PSS como função da concentração de polímero condutor, obtida dos espectros de impedância.

A curva da componente real da condutividade elétrica, no limite de baixas frequências, como função da concentração de polímero condutor apresenta a mesma dependência obtida com o experimento de caracterização DC (**Figura 4.5**). Além disso, os valores de condutividade determinados com os dois experimentos, DC e AC, são muito próximos indicando que de fato a condutividade elétrica AC no limite de baixas frequências corresponde à condutividade DC.

Em síntese, os resultados apresentados nesta seção demonstram que as amostras com elevada concentração de PEDOT:PSS, superior a 20%, apresentam transporte de cargas típico de materiais condutores de eletricidade, com frequência característica da ordem de MHz ou superior, como é o caso do PEDOT:PSS, que é um semicondutor dopado tipo-p. Os materiais contendo concentrações de polímero condutor inferior a 10% apresentaram transporte de carga típico de mal condutor de eletricidade, com frequência característica da ordem de centenas de Hz. Além disso, esses materiais apresentaram dois processos de condução distintos, um observado em baixas frequências, inferiores a 10 kHz, e outro observado em altas frequências superiores a 100 kHz.

### 4.3.2 Caracterização Elétrica AC em Diferentes Temperaturas

A **Figura 4.12** apresenta os espectros de impedância obtidos das amostras produzidas com blendas contendo 10%, 40% e 100% de PEDOT:PSS como dados representativos do conjunto de amostras com diversas concentrações. Estes dados estão apresentados em termos dos espectros de impedância (no caso da condutividade) em duas condições de temperatura distintas, entretanto foram obtidos dados em diversas condições de temperatura entre 150 K e 300 K. Na **Figura 4.12**, verifica-se que com a redução da temperatura os espectros da condutividade elétrica são alterados em termos da magnitude da condutividade, entretanto a dependência da condutividade complexa com a variação da frequência não é alterada com a variação da temperatura.

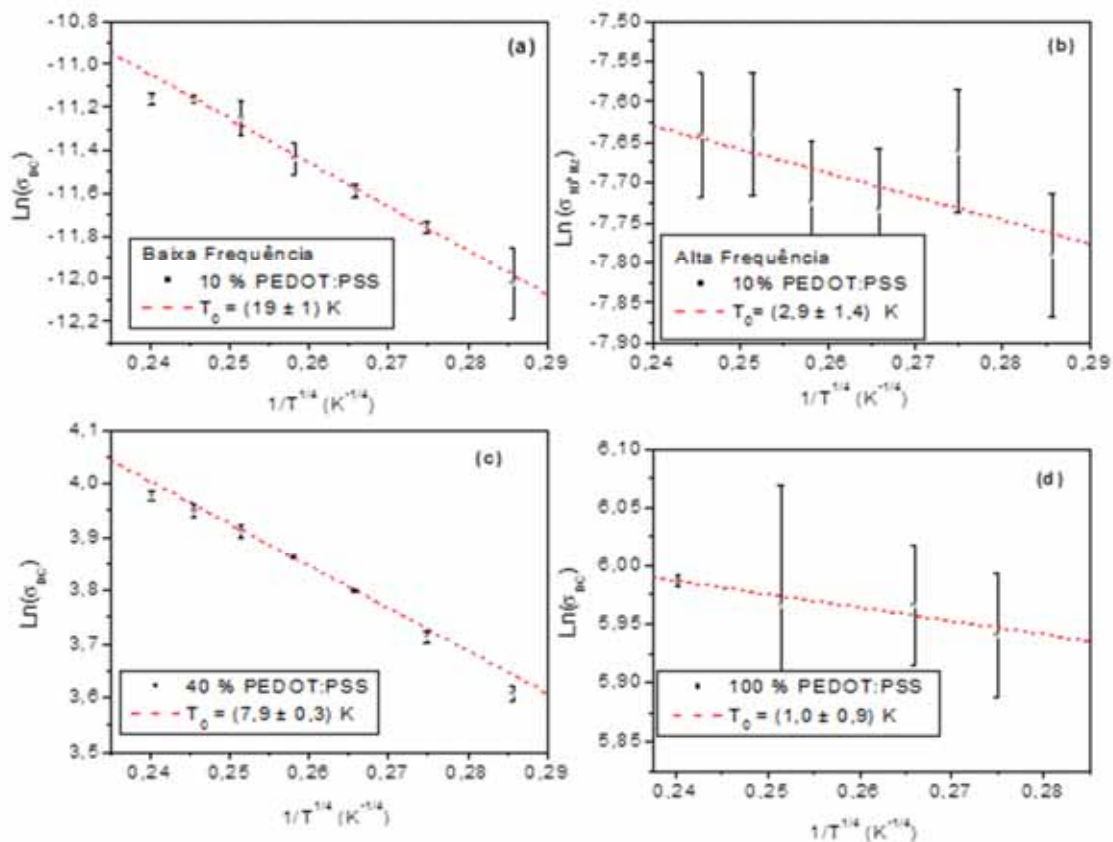


**Figura 4.12:** Espectros da condutividade elétrica complexa como função da frequência, obtidos em temperatura ambiente e em baixa temperatura: (a) de blenda contendo 10 % de PEDOT:PSS, (b) de blenda contendo 40 % de PEDOT:PSS e (c) de uma amostra de PEDOT:PSS puro.

A amostra produzida com a blenda contendo 5% e 10% (**Figura 4.12a**) de PEDOT:PSS a condutividade elétrica no limite de baixas frequências apresentou a maior dependência com a temperatura dentre os materiais estudados. Contudo, para o processo de condução verificado em altas frequências, superiores a 100 kHz, verifica-se uma fraca dependência com a temperatura. Os dados obtidos da amostra produzida com a blenda contendo 40% de PEDOT:PSS (**Figura 4.12b**) apresenta uma dependência da condutividade elétrica com a temperatura, assim como foi determinado com a metodologia de caracterização DC. Em acordo com os dados de caracterização DC, a dependência da condutividade elétrica com a temperatura é elevada conforme a concentração de PEDOT:PSS na blenda é reduzida. A **Figura 4.12c** demonstra que a amostra produzida com 100% de PEDOT:PSS apresenta condutividade elétrica com fraca dependência da temperatura, como se espera para um semicondutor fortemente dopado [57]. Estes dados estão em acordo com os dados obtidos da caracterização DC, onde obteve-se para esta amostra uma temperatura de *hopping* de  $0,71 \pm 0,02$  K, que indica uma fraca dependência da condutividade elétrica do material com a temperatura.

Para efetuar uma análise quantitativa da dependência da condutividade elétrica AC das amostras produzidas com blendas com diversas composições em função da temperatura efetuou-se o ajuste dos dados experimentais pelo modelo VHR-3D (equação 2.3) como mostra a **Figura 4.13**. Para efetuar esta análise foram efetuados gráficos do logaritmo natural da condutividade em função da temperatura elevada a menos um quarto, em outras palavras, a condutividade elétrica foi apresentada em um diagrama onde a expressão do VRH-3D é linearizada. Os dados de condutividade apresentados foram obtidos da componente real da condutividade elétrica no limite DC, em 1 Hz. Contudo, para a análise dos dados obtidos das amostras produzidas com blendas contendo 5% e 10% de PEDOT:PSS, que apresentam dois processos elétricos, além da componente real da condutividade elétrica no limite DC foram efetuados diagramas da condutividade elétrica obtida em frequência de  $10^5$  Hz.



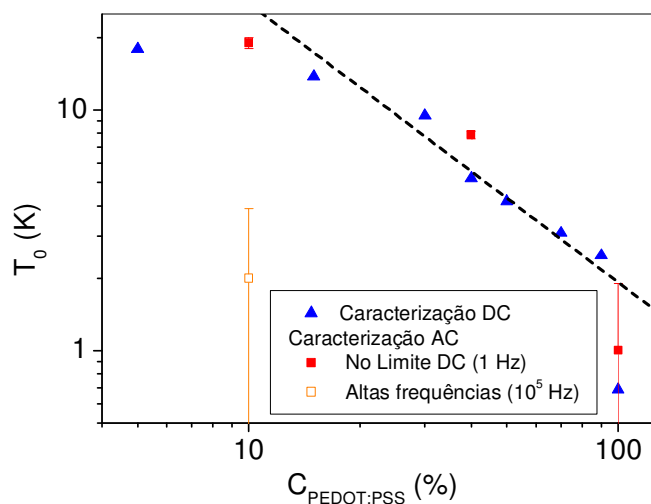


**Figura 4.13:** Diagrama do logaritmo da condutividade vs. inverso da temperatura, obtidos da componente real da condutividade elétrica no limite DC, em 1 Hz, ajustadas pelo modelo VHR-3D, equação (2.3).

As temperaturas de *hopping* obtidas para a componente real da condutividade no limite DC estão em acordo com os dados obtidos da caracterização DC. Já os dados obtidos da amostra produzida com blenda contendo 10% de PEDOT:PSS em altas frequências mostram que este processo de condução apresenta aproximadamente a mesma dependência com a temperatura que a amostra produzida com PEDOT:PSS puro no limite DC. Em síntese, os dados apresentados nessa seção revelam que a condutividade elétrica AC das blendas obtidas no limite DC apresentam a mesma dependência com a temperatura que foi obtida com os experimentos de caracterização DC. Além disso, para o processo de condução em alta frequência, verificado em amostras produzidas com blendas contendo 5% e 10% de PEDOT:PSS, apresentam dependência com a temperatura aproximadamente igual à obtida para amostra produzida com PEDOT:PSS puro.

## 4.4 Discussão dos Resultados da Caracterização Elétrica DC e AC

Os resultados apresentados no presente trabalho revelam que o transporte de cargas em blendas de PEDOT:PSS com PVA pode ser representado pelo modelo de saltos conhecido como VRH-3D. Com o ajuste dos dados experimentais por tal modelo foi obtida a temperatura de *hopping*, que depende da densidade de estados, da diferença energética entre os sítios de *hopping* e do comprimento de localização do portador de carga. Este parâmetro foi obtido tanto pela metodologia de caracterização DC como de caracterização AC, como mostra a **Figura 4.14**. Os dados obtidos com a caracterização AC apresentam coerência com os obtidos com a caracterização DC. Contudo as amostras produzidas com blendas contendo 5% e 10% de PEDOT:PSS apresentaram dois processos de condução distintos. Nesse caso, os dados obtidos no limite DC apresentaram-se coerentes com os dados obtidos da caracterização DC, enquanto que os dados obtidos em altas frequências apresentaram-se coerentes com o transporte de cargas em amostras de PEDOT:PSS puro.



**Figura 4.14:** Temperatura de *hopping* como função da concentração de PEDOT:PSS, obtidas das medidas DC e AC.

Considerando-se que a densidade do material PVA é aproximadamente igual a do material PEDOT:PSS e que os estados disponíveis para o transporte de cargas estão presentes

apenas em moléculas ou arranjos moleculares de PEDOT:PSS, pode-se em aproximação considerar que a densidade de estados é proporcional a concentração em massa do PEDOT:PSS, como representado na equação (4.1).

$$N(E) \cong N_0(E) C \quad (4.1)$$

Onde  $N_0(E)$  representa a densidade de estados do PEDOT:PSS puro e  $C$  a concentração de PEDOT:PSS com valores entre zero e um. Adotando esta aproximação a temperatura de *hopping* será dependente da concentração de PEDOT:PSS como segue na equação (4.2).

$$T_0(C) \cong \frac{\beta}{N_0(E)\xi^3 k_B} C^{-1} \quad (4.2)$$

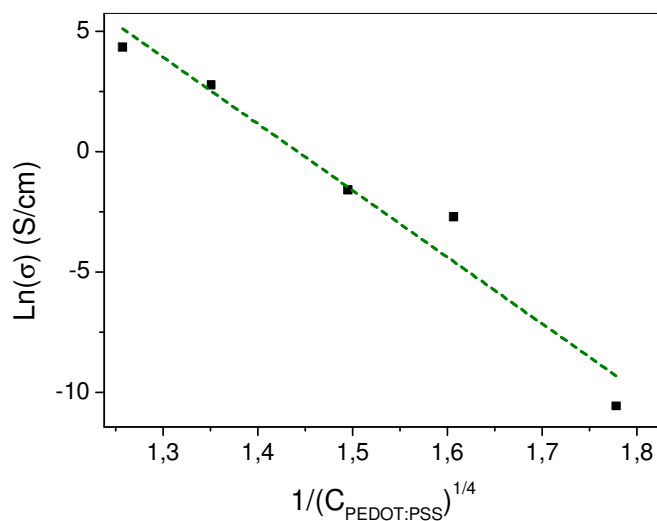
Na **Figura 4.14** pode-se observar que a equação (4.2) representa quantitativamente os resultados obtidos para o intervalo de concentração entre 20% e 90% de PEDOT:PSS. Nesse intervalo, o expoente de  $C$  obtida com o ajuste foi de  $-1,1 \pm 0,2$  e considerando a densidade de estados sendo  $6,0 \times 10^{22} \text{ (eV.cm}^3\text{)}^{-1}$  [15] pode-se determinar o comprimento de localização 2,6 nm. Para concentrações de PEDOT:PSS inferiores ou igual a 10% a temperatura de *hopping* é aproximadamente independente da concentração de PEDOT:PSS. Nesta condição a condutividade elétrica AC indica que o material é tipicamente isolante. Além disso, estes materiais apresentam dois processos de transporte de cargas. Nesse caso, é razoável supor que o transporte de cargas não ocorra da mesma maneira que em blendas com concentrações de PEDOT:PSS superiores.

A caracterização morfológica das amostras contendo 10% de PEDOT:PSS revela que há formação de ilhas ricas em PEDOT:PSS dispersas em uma matriz rica em PVA, enquanto que em amostras com concentrações de PEDOT:PSS superiores ocorre uma distribuição mais uniforme do material condutor. Esse fato indica que para concentrações de PEDOT:PSS de 5% e 10% o material condutor não está formando canais de percolação na blenda, enquanto que para concentrações iguais a 20% ou superiores o material condutor está percolado na blenda. Este fato corrobora a hipótese de que para elevadas concentrações de PEDOT:PSS (superiores ou iguais a 20%) ocorre apenas um processo de transporte de cargas típico de um material condutor, onde a fase condutora está percolada. No caso das blendas com concentrações inferiores a 20%, onde o material condutor não está percolado, verifica-se

condutividade elétrica AC característica de um mau de condutor de eletricidade com dois processos de transporte de cargas. O processo em alta frequência, onde o trânsito de portadores de cargas ocorre em regiões bem localizadas do material, apresenta características, como temperatura de *hopping*, análogas à do transporte de cargas no PEDOT:PSS puro. Por esta razão, é razoável supor, que nesse caso, o trânsito de cargas ocorre localizado nas ilhas ricas em PEDOT:PSS. Já o processo em baixas frequências, onde o transporte de cargas ocorre ao longo de todo o material, onde o material condutor é disposto em forma de ilhas isoladas, a temperatura de *hopping* é elevada e correspondente ao trânsito em um material predominantemente isolante, rico em PVA. Por essa razão, pode-se justificar o fato de a temperatura de *hopping* não depender da concentração de PEDOT:PSS, por o material condutor não estar percolado e o transporte se dar predominantemente na fase isolante da blenda.

A discrepância verificada para a amostra de PEDOT:PSS puro pode ser explicada considerando que o arranjo molecular desse material é mais empacotado do que ocorre nas blendas acarretando em uma maior densidade de estados e, em consequência, uma menor temperatura de *hopping*. Esta hipótese pode ser corroborada pelo fato de que o ângulo de fase ( $\phi$ ) obtida na caracterização morfológica com a técnica de AFM intermitente é muito menor que a obtida para as blendas, demonstrando uma viscoelasticidade distinta em consequência de um arranjo molecular também distinto.

Analogamente a dependência da temperatura de *hopping* com a concentração de PEDOT:PSS na blenda, a curva de condutividade elétrica em função da concentração de PEDOT:PSS obtidas com a metodologia de caracterização DC e de caracterização AC no limite DC apresentam resultados próximos.

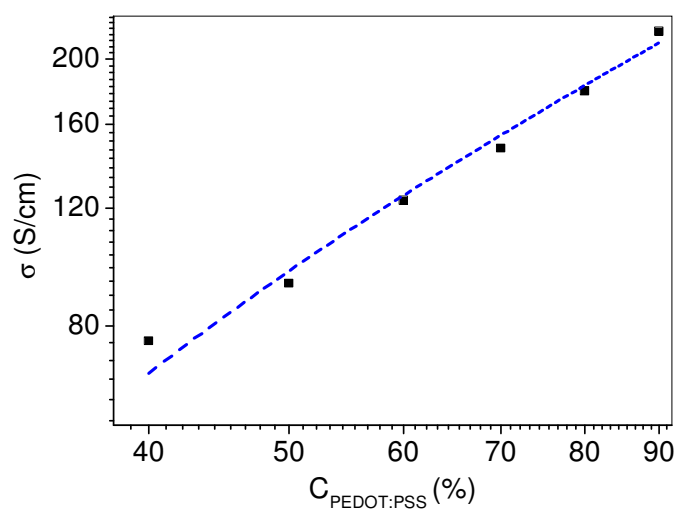


**Figura 4.15:** Curva da condutividade elétrica das blendas de PEDOT:PSS como função do inverso da concentração elevado a 1/4. A linha tracejada corresponde ao ajuste teórico.

Para concentrações de PEDOT:PSS entre 20% e 40% verifica-se um crescimento exponencial da condutividade elétrica. Este regime pode ser representado pelo modelo VRH-3D considerando o fato de que a temperatura de *hopping* depende da concentração de PEDOT:PSS, como descreve a equação (4.3).

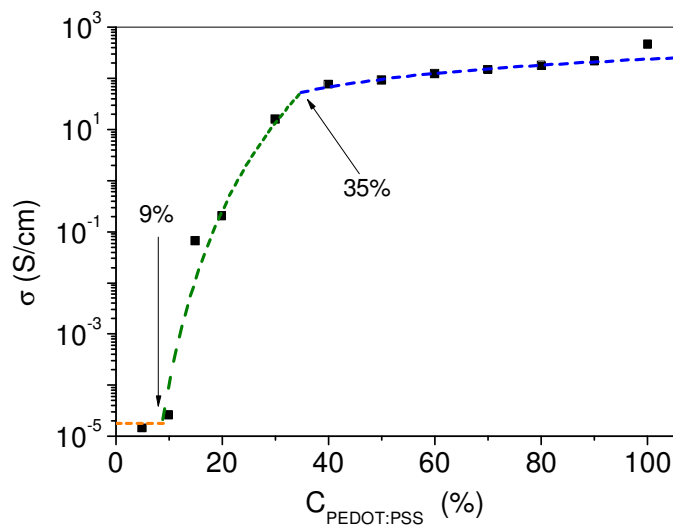
$$\sigma(C) \cong \sigma_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0(C)}{T} \right)^{1/4} \right] \quad (4.3)$$

O ajuste dos dados experimentais por este modelo está apresentado na **Figura 4.15** e **Figura 4.16** e o comprimento de localização do portador de carga neste caso foi obtido como 5,2 nm em bom acordo com o obtido pelo ajuste da temperatura de *hopping* pelo mesmo modelo.



**Figura 4.16:** Curva da condutividade elétrica das blendas de PEDOT:PSS como função concentração de polímero condutor. A linha tracejada corresponde ao ajuste teórico.

Finalmente para concentrações de PEDOT:PSS superiores a 40 % o material condutor encontra-se amplamente percolado. Nesta condição a condutividade elétrica do material deve ser proporcional a concentração de material condutor, como discutido na seção 2.3. O ajuste dos dados experimentais neste regime está apresentado na **Figura 4.16**, onde o expoente da concentração obtido foi  $1,1 \pm 0,4$ , em bom acordo com um crescimento linear da condutividade com a concentração de polímero condutor.



**Figura 4.17:** Curva da condutividade elétrica das blendas de PEDOT:PSS como função da concentração de polímero condutor. As linhas tracejadas correspondem aos ajustes teóricos.

O ajuste dos dados experimentais, considerando os três intervalos de concentração discutidos, está apresentado na **Figura 4.17**. Em síntese, a caracterização das blendas de PEDOT:PSS e PVA efetuada no presente trabalho revela que para concentrações de PEDOT:PSS igual ou inferior a 9% o material condutor se concentra em ilhas dispersas em uma matriz isolante, isto é, o material condutor não está percolado por sítio. Nesses materiais, em condições de excitação com sinais de tensão com elevada frequência, o transporte de cargas se dá de maneira localizada nas ilhas condutoras, enquanto que com excitação DC o transporte de cargas se dá predominantemente na matriz isolante, assim, apresentando baixa condutividade elétrica, aproximadamente  $2 \times 10^{-5}$  S/cm em acordo com a condutividade elétrica do PVA puro [58]. Para concentrações acima de 9% o material condutor encontra-se uniformemente distribuído na blanda e a densidade de estados disponíveis para o transporte de cargas cresce proporcionalmente a concentração de PEDOT:PSS. Com o aumento da densidade de estados a condutividade elétrica do material cresce até centenas de S/cm no intervalo de concentração de 10% a 35% enquanto que a temperatura de *hopping* decresce da ordem de dezenas até a ordem das unidades no mesmo intervalo de concentração. A partir da concentração de PEDOT:PSS de 35% a percolação é atingida e a condutividade elétrica do material cresce proporcionalmente à concentração de polímero condutor.

## Capítulo V

### 5 APLICAÇÕES

#### 5.1 Como Eletrodo para Dispositivos Opto-eletrônico

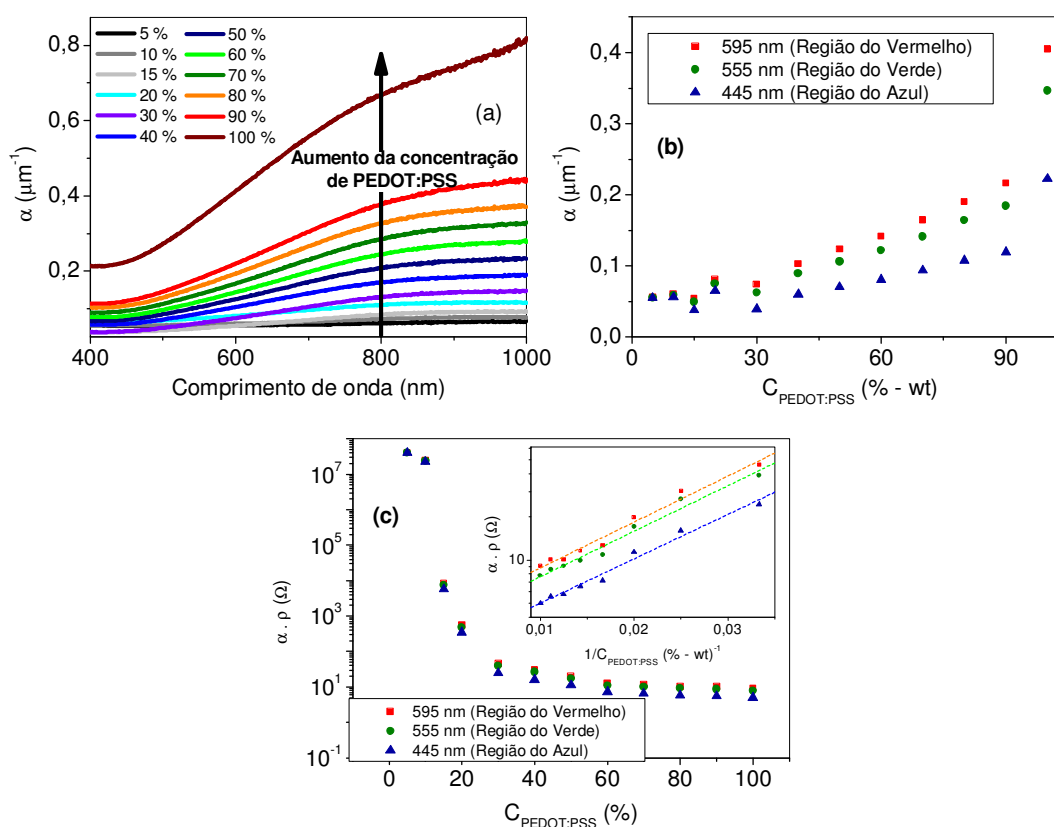
Nessa seção serão apresentados os resultados da caracterização óptica feitas em filmes de blenda de PEDOT:PSS/PVA com diferentes concentrações dos seus componentes. Esta caracterização foi feita pela técnica de espectroscopia UV-Vis com a qual obtivemos os espectros de absorção dos filmes fabricados. Obtivemos os coeficientes de absorção dos materiais dividindo a absorbância dos filmes pelas respectivas espessuras. Os coeficientes de absorção óptica são parâmetros importantes, pois a partir deles podemos inferir a respeito das possíveis cores que a fase polimérica pode reabsorver. Esse parâmetro é muito importante, pois a luz produzida pelo dispositivo pode ser absorvida em seu interior, diminuindo com isso a emissão efetiva.

Os coeficientes de absorção como funções do comprimento de onda da luz incidente estão apresentados na **Figura 5.1a**. Nessa figura observa-se que os espectros da absorção de cada material se assemelham com o do PEDOT:PSS puro [59]. Contudo, a absorbância das blendas se torna cada vez menor com o aumento da concentração de PVA, que é transparente no visível.

A **Figura 5.1b** apresenta o coeficiente de absorção da luz incidente em função da concentração de PEDOT:PSS nas blendas. Os comprimentos de onda selecionados para tal análise correspondem aos máximos de absorção de luz vermelha, verde e azul pelo olho humano [60]. Observa-se que para concentrações de PVA abaixo de 30%, encontrou-se um coeficiente de absorção bastante reduzido, em torno de  $0,05 \mu\text{m}^{-1}$ . Para concentrações superiores a 30% o coeficiente de absorção cresce linearmente com a concentração de PEDOT:PSS, com exceção da amostra produzida com PEDOT:PSS puro. Esse comportamento linear está relacionado ao fato de que o número de moléculas de PEDOT:PSS, as quais absorvem a luz, ser linearmente proporcional a concentração desse componente na blenda. No caso da amostra fabricada com o PEDOT:PSS puro, o coeficiente de absorção apresenta valor superior ao esperado. Isso se deve, pelo fato deste material apresentar arranjo molecular distinto do observado quando imerso na blenda. O coeficiente de absorção, que foi obtido através da razão entre a absorbância e a espessura da amostra, sendo



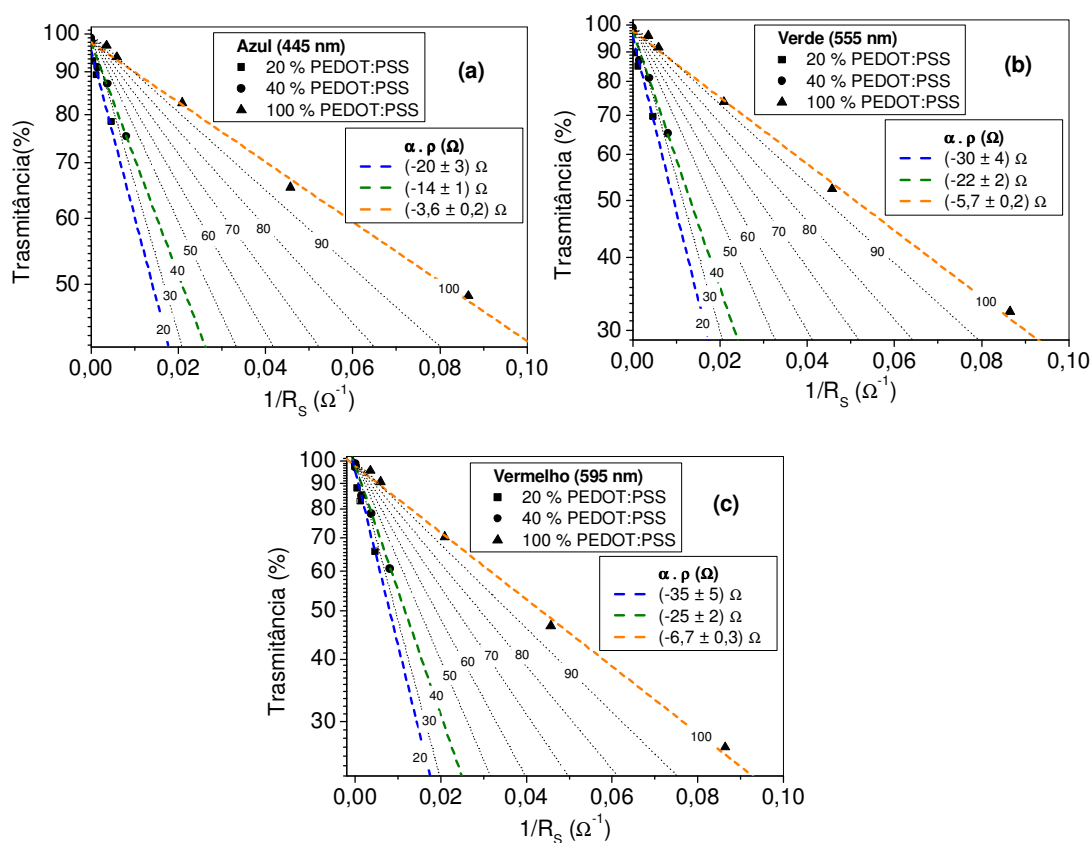
assim uma propriedade intrínseca do material, deve ser maior quanto mais denso for o material. Isso ocorre, pois em um material mais denso, mais moléculas que absorvem a luz incidente estão presentes em um determinado volume. A condutividade elétrica da amostra produzida com PEDOT:PSS puro também se mostrou superior ao padrão demonstrado pelas blendas, sugerindo um arranjo molecular mais compacto.



**Figura 5.1:** (a) Coeficiente de absorção óptica das blendas PEDOT:PSS/PVA com diferentes concentrações de PEDOT:PSS como função do comprimento de onda da luz incidente, (b) coeficiente de absorção da luz vermelha, verde e azul como função da concentração de PEDOT:PSS e (c) produto da resistividade elétrica pelo coeficiente de absorção das blendas como função da concentração de PEDOT:PSS.

A aplicação destas blendas de PEDOT:PSS/PVA como eletrodo transparente, requer a máxima condutividade elétrica e minimização do coeficiente de absorção. As **Figura 4.5** e **Figura 4.11** mostraram que para concentrações de PEDOT:PSS superiores ou igual a 40 %, a condutividade elétrica do material depende fracamente da concentração de polímero condutor. Contudo, a absorção de luz cresce linearmente com a concentração de tal componente. Deste

modo, na **Figura 5.1c** estão apresentados gráficos do produto da resistividade elétrica pelo coeficiente de absorção das blendas, em função da concentração de PEDOT:PSS. Desses resultados verifica-se a não ocorrência de uma concentração que minimize o produto da resistividade elétrica pelo coeficiente de absorção, mas verifica-se um decaimento assintótico do tipo  $\alpha \cdot \rho \propto \frac{1}{c_{PEDOT:PSS}}$  para concentrações de PEDOT:PSS superiores a 30%. Para concentrações de PEDOT:PSS inferiores a 30% verifica-se que o produto  $\alpha \cdot \rho$  cresce drasticamente conforme a concentração de PEDOT:PSS é reduzida. Isso ocorre devido a grande variação de condutividade elétrica observada para tal intervalo de concentrações.



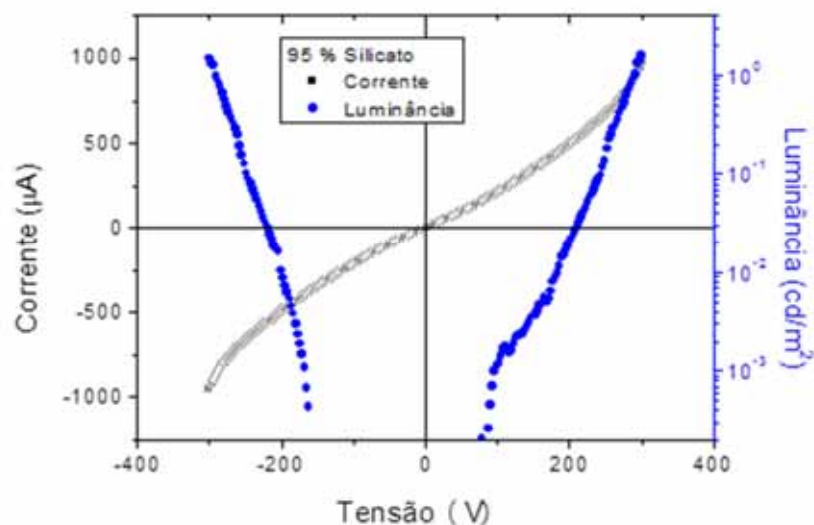
**Figura 5.2:** Diagramas da transmitância vs. inverso da resistência de folha nas regiões do espectro visível: (a) azul, (b) verde, (c) vermelho.

Assim, blendas com concentrações de PEDOT:PSS superiores a 30% associam alta condutividade elétrica e boa transparência, sendo contudo, a transparência maior para

menores concentrações de PEDOT:PSS. Desse modo, a **Figura 5.2** apresenta diagramas da transmitância vs. inverso da resistência de folha obtidos de filmes de PEDOT:PSS com diferentes concentrações e espessuras. Nesse diagrama, a inclinação das retas é dada pelo produto  $-\alpha \cdot \rho$ , assim apresentamos as retas correspondentes às demais concentrações de PEDOT:PSS, cujas inclinações foram determinadas utilizando os parâmetros extraídos da **Figura 5.1c**. Os diagramas apresentados na **Figura 5.2** possibilitam, caso estabelecida a transmitância e resistência de folha, determinar a melhor composição da blenda que atende a tais características. Assim, por exemplo, supondo que se queria construir um filme contendo 80% em massa de PEDOT:PSS (linha tracejada 80 da **Figura 5.2a**) com transmitância de 70%, então obterá  $1/R_s$  de  $0,03 \Omega^{-1}$ , que corresponde a uma resistência de folha de  $33,3 \Omega$  para luz incidente na região do azul.

## 5.2 Na Produção de Compósito Eletroluminescente

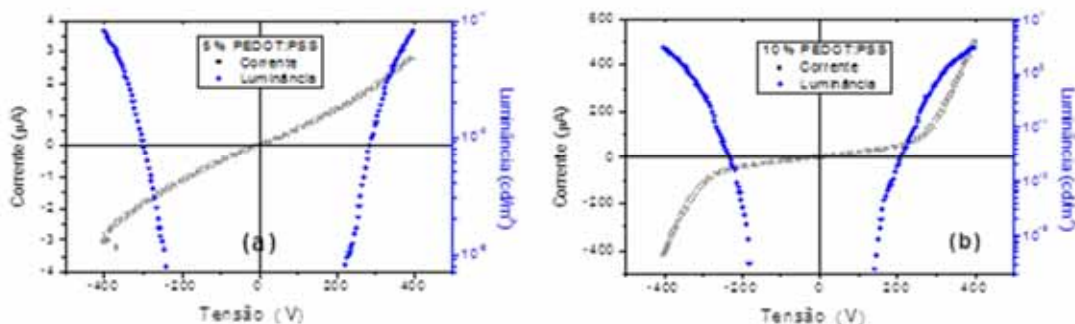
Nessa seção são apresentados os resultados do compósito (blenda/ $Zn_2SiO_4:Mn$ ) para aplicação em dispositivos eletroluminescente (EL). Para construção dos dispositivos foi empregado o material inorgânico, Silicato de Zinco dopado com Manganês ( $Zn_2SiO_4:Mn$ ). Este compósito foi produzido a partir da blenda polimérica (PEDOT:PSS/PVA). Os dispositivos foram construídos com diferentes concentrações do polímero condutor na blenda e diferentes concentrações do material inorgânico ( $Zn_2SiO_4:Mn$ ). Estes dispositivos foram caracterizados em modo de operação DC. A partir dessas amostras, obtivemos os melhores resultados de luminância para amostra contendo 5% e 10% em massa de polímero condutor na blenda, 90% e 95% de  $Zn_2SiO_4:Mn$  em massa no compósito. O resultado obtido do dispositivo contendo 95% de silicato está representado na **Figura 5.3**.



**Figura 5.3:** Curvas I vs. V e L vs. V de um dispositivo produzido com material contendo 95% de silicato e blenda contendo 10% de polímero condutor.

A blenda empregada na produção desse material foi composta por 10% de PEDOT:PSS e 90% de PVA, cuja condutividade elétrica é da ordem de  $10^{-5}$  S/cm, como apresentam as **Figura 4.5** e **Figura 4.11**. Contudo, os resultados apresentados nessas figuras revelam que é possível controlar a condutividade elétrica da blenda entre  $10^{-5}$  S/cm e  $10^2$  S/cm apenas variando a concentração de PEDOT:PSS de 5 % até 40 %.

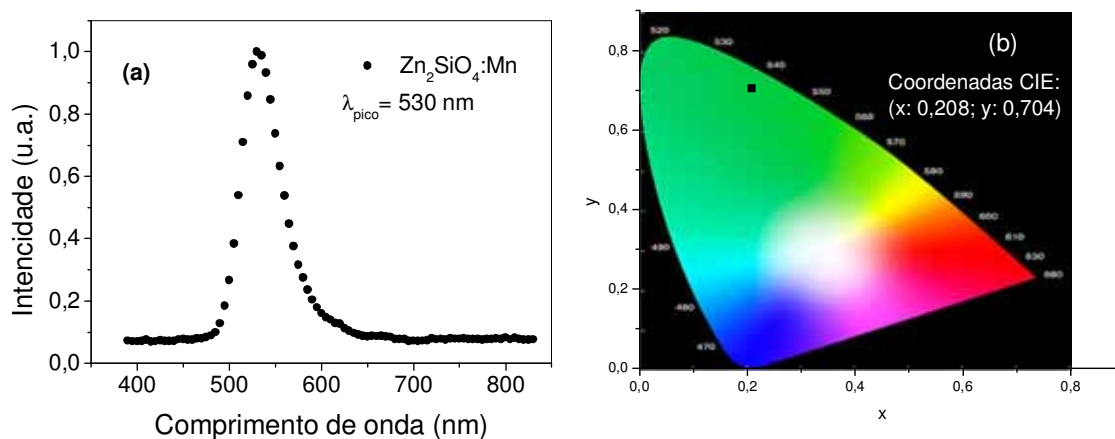
Nesse sentido, produzimos dispositivos EL com material contendo 95% de silicato e blendas contendo 5%, 10%, 15%, 20% e 40% de PEDOT:PSS. Desses dispositivos apenas os produzidos com camada ativa composta com as blendas contendo 5% e 10% de PEDOT:PSS apresentaram eletroluminescência. Os resultados da caracterização DC destes dispositivos estão apresentados na **Figura 5.4**. Ambas as blendas apresentam condutividade elétrica da ordem de  $10^{-5}$  S/cm, sendo a produzida com 10% de PEDOT:PSS ligeiramente mais condutiva.



**Figura 5.4:** Curvas de caracterização DC de dispositivos produzidos com camada ativa contendo 90 % de silicato e blenda composta com 5 % (a) e 10 % (b) de PEDOT:PSS.

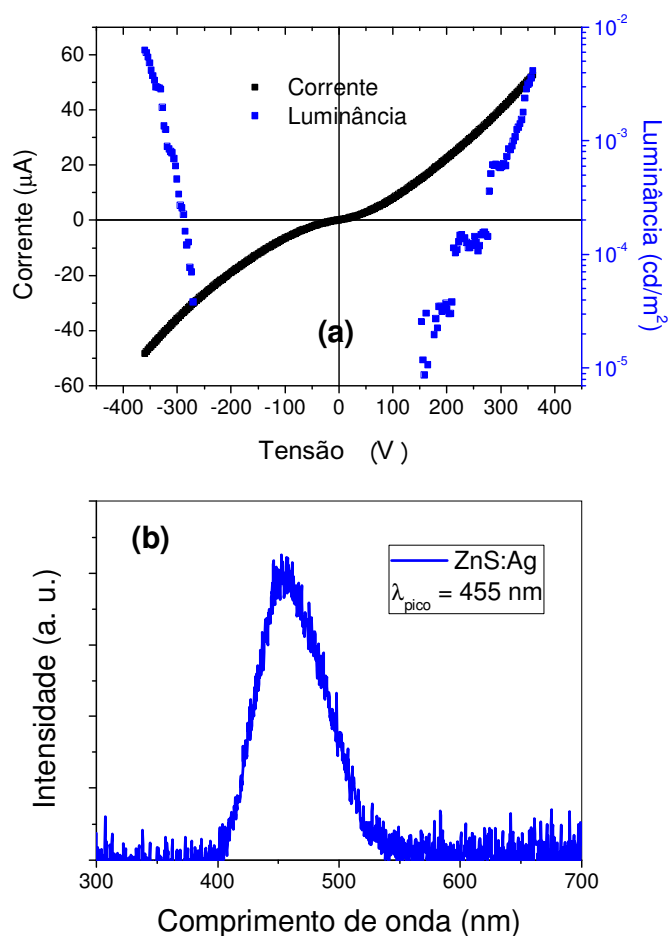
O dispositivo produzido com a blenda contendo 5% de PEDOT:PSS apresentou luminância máxima inferior a  $0,1 \text{ cd/m}^2$  enquanto que o produzido com a blenda contendo 10% de PEDOT:PSS apresentou luminância máxima de aproximadamente  $3 \text{ cd/m}^2$ . Além disso, a tensão de operação do dispositivo produzido com material contendo 10% de PEDOT:PSS apresentou menor tensão para o início emissão de luz (tensão de *onset*). Desse modo, concluímos que a melhor composição para a camada ativa dos dispositivos eletroluminescente é a que emprega blenda contendo 10% de PEDOT:PSS e 90% de PVA. Além disso, a composição ótima foi definida como contendo 95% de silicato e 5% de blenda.

A **Figura 5.5a** apresenta o espectro da luz emitida pelo dispositivo, com a intensidade máxima em  $\lambda = 530 \text{ nm}$ . A **Figura 5.5b** ilustra o estímulo de cor gerada pelo dispositivo expresso em um diagrama de cromaticidade CIE. O ponto corresponde a coordenada CIE obtida para o dispositivo empregado nas medidas da **Figura 5.5a**. A cor dominante encontra-se em  $x = 0,208$  e  $y = 0,704$ , com pureza de cor de 88%.



**Figura 5.5:** (a) Espectro de emissão do dispositivo fabricado com o material emissor de luz Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn, (b) diagrama de cromaticidade CIE do dispositivo eletroluminescente

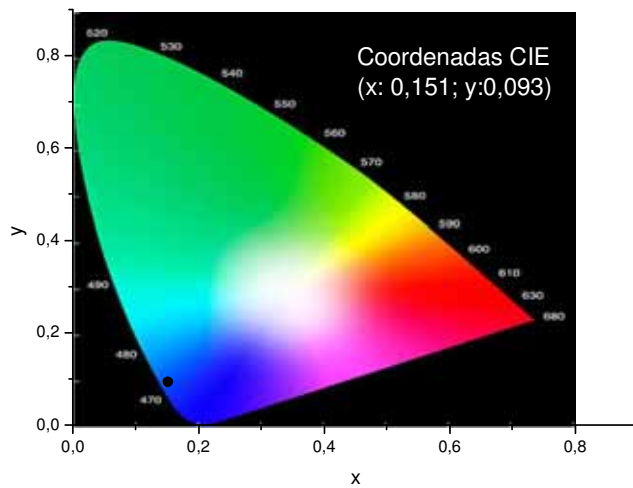
Sabendo qual a melhor composição para a fabricação dos dispositivos eletroluminescentes, usamos outros materiais emissores de luz azul e vermelha, fabricados pela *Phosphor-Technology*, ZnS:Ag (Azul), Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu (Vermelho), Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce (Azul). Estes materiais foram empregados para a formulação de compósitos utilizados como material ativo na fabricação dos dispositivos. Nessa etapa, foi possível obter o espectro da luz emitida apenas dos dispositivos produzidos com o material ZnS:Ag. As **Figura 5.6** apresentam os resultados obtidos do dispositivo emissor de luz azul. A **Figura 5.6a** mostra as curvas características de corrente elétrica vs. tensão (I-V) e de luminância vs. tensão (L-V), na qual teve uma luminância de 4,1 mcd/m<sup>2</sup>. A **Figura 5.6b** apresenta o espectro da luz emitida pelo dispositivo.



**Figura 5.6:** (a) Curvas I-V e L-V de um dispositivo fabricado com o material emissor de luz azul ZnS:Ag. (b) espectro de emissão do dispositivo.

Uma vez que pretendemos a fabricação de dispositivos com características similares aos emissores de luz verde, este primeiro resultado já demonstra a possibilidade de fabricação de tais dispositivos com composto orgânico/inorgânico a base de ZnS:Ag como material ativo. O espectro de eletroluminescência desse dispositivo foi obtido e com este pode-se verificar a emissão máxima de luz com comprimento de onda em 455 nm. Este comprimento de onda em que ocorre a máxima emissão de luz é aproximadamente igual ao de emissão do ZnS:Ag informado pelo fabricante (450 nm) [61]. A **Figura 5.7** ilustra o estímulo de cor gerada pelo dispositivo expresso em um diagrama de cromaticidade CIE. O ponto

corresponde a coordenada CIE obtida para o dispositivo empregado nas medidas da **Figura 5.6b**. Este dispositivo teve uma pureza de cor de 93%.



**Figura 5.7:** Diagrama de cromaticidade CIE do dispositivo eletroluminescente produzido com ZnS:Ag.



## Capítulo VI

### 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades morfológicas, elétricas e ópticas da blenda constituída de PEDOT:PSS e PVA e foi possível construir dispositivos EL. Os filmes foram construídos pelo método de *spray coating*, com diferentes concentrações do polímero condutor. A caracterização morfológica dos filmes de blendas com diferentes composições apresentaram boa uniformidade, sem a formação de microestruturas circulares. Além disso, foi observado que a blenda com concentração de 10% de PEDOT:PSS apresentou ilhas condutoras maiores e mais dispersas que a blenda contendo 40% PEDOT:PSS. Para a blenda contendo 40% de PEDOT:PSS as regiões ricas em PEDOT:PSS e PVA apresentaram maior similaridade de composição e distribuíram-se uniformemente ao longo do material.

Os resultados apresentados na caracterização elétrica demonstraram que a condutividade elétrica DC das blendas em função da concentração de polímero condutor apresenta valores da ordem de  $10^{-5}$  S/cm, para concentrações de PEDOT:PSS inferiores a 10%. Para concentrações de PEDOT:PSS entre 10% e 40% a condutividade elétrica cresce exponencialmente atingindo valores da ordem de  $10^2$  S/cm. A partir da concentração de PEDOT:PSS de 40% a percolação é plenamente atingida e condutividade elétrica do material cresce linearmente com a concentração de polímero condutor.

O transporte de cargas nas blendas de PEDOT:PSS com PVA pode ser bem descrito pelo modelo VRH-3D. Verificou-se que a temperatura de *hopping* decresce com o aumento da concentração de PEDOT:PSS, fato este atribuído à temperatura de *hopping* ser inversamente proporcional à densidade de estados disponíveis para o transporte de cargas como já citado anteriormente.

A caracterização elétrica com corrente alternada, mostrou que o transporte de cargas típico de materiais condutores de eletricidade, com frequência característica da ordem de MHz ou superior, como é o caso do PEDOT:PSS. Os materiais contendo concentrações de polímero condutor inferior a 10% apresentaram transporte de cargas típico de um isolante, com frequência característica da ordem de centenas de Hz. Além disso, esses materiais apresentaram dois mecanismos de transporte de cargas, um observado em baixas frequências, inferiores a 10 kHz, e outro observado em altas frequências superiores a 100 kHz.

Os dados obtidos em altas frequências para amostra produzida com blenda contendo 10% de PEDOT:PSS mostraram que o mecanismo de *hopping* apresentou aproximadamente a mesma dependência com a temperatura que a amostra produzida com PEDOT:PSS puro no limite DC. Portanto, esses dados revelaram que a condutividade elétrica AC das blendas obtidas no limite DC apresentaram a mesma dependência com a temperatura que foi obtida com os experimentos de caracterização DC. Além disso, para o processo de condução em alta frequência, verificado em amostras produzidas com blendas contendo 5% e 10% de PEDOT:PSS, apresenta dependência com a temperatura aproximadamente igual à obtida de amostra produzida com PEDOT:PSS puro.

A caracterização óptica dos filmes de blenda com diferentes concentrações do polímero condutor apresentou espectro de absorção semelhante com o do PEDOT:PSS puro e quanto maior a concentração de PEDOT:PSS menor a transparência. Assim, blendas com concentrações de PEDOT:PSS próximas a 30% associam alta condutividade elétrica e boa transparência. Para melhor determinar a composição da blenda, que atende a uma necessidade específica, foi construído um diagrama que associa transmitância e resistência de folha com as possíveis concentrações dos polímeros constituintes da blenda.

Foi possível utilizar essa blenda na construção de dispositivo EL, composto por um material eletroluminescente inorgânico. Construímos dispositivos utilizando  $Zn_2SiO_4:Mn$ , que apresenta emissão de luz verde. Este dispositivo apresentou um pico de emissão em 430 nm, pureza de 88% na cor, coordenada CIE  $x = 0,208$  e  $y = 0,704$ . Também construímos dispositivos com  $ZnS:Ag$ , com emissão de luz azul, na qual apresentou máxima emissão em 455 nm, pureza de cor de 95% e coordenada CIE  $x = 0,151$  e  $y = 0,093$ .

## 7 REFERÊNCIAS

1. BRAUN, F. **On a process for the display and study of the course in time of variable currents**. 3. ed. [S.l.]: Annalen der Physik und Chemie, v. 60, 1897.
2. ROSING, B. **Method for the electrical transmission of images over a distance**. 18076, 25 July 1907.
3. ROSING, B. **Method for the electrical transmission of imagens**. 209320, 26 November 1907.
4. ROSING, B. **New or improved method of electrically transmitting to a distance real optical images and apparatus therefor**. 276570, 13 December 1907.
5. ADMIN, A. Television History and Facts – Electromechanical TV to 3D TV – CRT, LCD, LED, Plasma, HDTV and 3D TV History and Facts. **AIT pro**, 2010. Disponível em: <<http://www.ait-pro.com/aitpro-blog/tag/crt-television-history-and-facts/>>. Acesso em: Janeiro 2015.
6. YEN, W. M.; SHIONOYA, S.; YAMAMOTO, H. **Practical Applications of Phosphors**. [S.l.]: CRC Press Taylor & Francis Group, 2006.
7. CHINAGLIA, D. L. et al. Fabrication of novel light-emitting devices based on green-phosphor/conductive-polymer composites. **Philosophical Magazine Letters**, 2006. 403-408, v. 87, n. 6.
8. STOCHER, T.; KOHLER, R. Why does the electrical conductivity in PEDOT:PSS decrease with PSS content? A study combining thermoelectric measurements with impedance spectroscopy. **Polymer Physics**, 2012. 976-983, n. 50.
9. CHIANG, C. K. et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, p. 1098-1101, 1977.
10. FAEZ, R. E. A. Polímeros Condutores. **Química Nova na Escola**, São PAULO, v. 11, p. 13-17, 2000.

11. SANTOS, L. F. **Estudo de processos de transporte em dispositivos poliméricos emissores de luz.** Tese (Doutorado), Instituto de Física, Universidade de São Paulo. São Carlos. 2003.
12. ALVARES, D. A. **Estudo da Influencia da morfologia sobre as propriedades elétricas da blenda de PANI com EPDM desvulcanizado por microondas, proveniente de descarte da indústria de autopeças.** Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 100. 2008.
13. PEIERLS, R. E. **Quantum theory of solids.** Oxford, Clarendon Press. [S.l.]. 1955.
14. BIANCHI, R. F. **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos.** Tese (Doutorado) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 141. 2002.
15. NARDES, A. M. **On the conductivity of PEDOT:PSS thin films.** Technische Universiteit Eindhoven. Eindhoven. 2007.
16. WUDL, F.; SRDANOV, G. **Conducting Polymer Formed of Poly(2-methoxy,5-(2ethylhexloxy)p-phenylene).** US 5. [S.l.], p. 189, 136. 1993.
17. SKOTHEIM, T. A. **Handbook of Conducting Polymers.** New York: [s.n.], v. II, 1986.
18. SU, W. P.; SCRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Solitons in polyacetylene. **Physical Review Letters**, p. 1698-1701, 1979.
19. BENDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons and solitons in conducting polymers. **ACC. Chem. Res.**, Washington, v. 18, p. 309-315, 1985.
20. HEEGER, A. J.; KIVELSON, S.; SCHRIEFFER, J. R. . S. W. Solitons in conducting Polymers. **Reviews of Modern Physics**, v. 60, n. 3, p. 781-850, 1988.
21. ZALLEN, R. **The physics of amorphous solids.** 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 304 p., 1998.
22. ABRAHAMS, E.; MILLER, A. Impurity conduction at low concentrations. **Physical**

- Review**, v. 120, p. 745-755, 1960.
23. HILL, R. M.; JONSCHER, A. K. DC and AC conductivity in hopping electronic systems. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 32, p. 53-69, 1979.
24. MOTT, N. F. **Electronic Process in Non-Crystalline Materials**. 2. ed. Oxford: Clarendon, 1987.
25. SHKLOVSKII, B. I.; EFROS, A. L. **Electronic processes in doped semiconductors**. [S.l.]: Springer-Verlag, 1984.
26. KIRKPATRICK, S. Percolation and conduction. **Reviews of Modern Physics**, v. 45, p. 574-588, 1973.
27. BÖTTGER, H.; BRYKSIN, V. V. **Hopping conduction in solids**. Berlin: Akademie-Verlag, 1985.
28. NAGASHIMA, H. N. **Simulação de condutividade alternada em sistemas poliméricos e aplicações em polímeros condutivos**. Tese (Doutorado), Instituto de Física de São Carlos. São Carlos, p. 116. 2000.
29. STAUFFER, D. A. A. **Introduction to percolation theory**. Grã-Bratânia: Taylor & Francis, 181 p., 2003.
30. STAUFFER, D.; AHARONY, A. **Indroduction to percolation theory**. [S.l.]: Taylor&Francis, 1994.
31. MACDONALD, J. R.; BARSOUKOV, E. **Impedance spectroscopy theory, experimental anda applcations**. 2<sup>a</sup>. ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005.
32. CHINAGLIA, D. L. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, p. 4504-1-4504-9, 2008.
33. TERUYA, M. Y. **Espectroscopia de impedância em soluções iônicas e mistura de etanol/água**. Tese (Doutorado), Universidade Estadual Paulista. Presidente Prudente. 2008.

34. COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics. I. Alternating current characteristics. **Journal of Chemistry Physics**, v. 9, p. 341-351, 1941.
35. SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. **Principles of Instrumental Analysis**. Orlando: Saunders College Publishing, 1992.
36. GRUM, F. B. C. J. Optical Radiation Measurement. **Academic Press**, New York, 1980. v. 2.
37. BISCUOLA, M. A. **Desenvolvimento e Caracterização de Dispositivos Luminescentes Híbridos**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, p. 94. 2006.
38. WANG, Y. **Research progress on a novel conductive polymer-poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)**. Symposia D, E and F from MRS International Materials Research Conference. [S.l.]. 2009. (012023).
39. GUOQUIN, J.; BABA, A.; ADVINCULA, R. Nanopatterning and fabrication of memory devices from Layer-by-Layer poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate) ultrathin films. **Langmuir**, v. 23, p. 817-825, 2007.
40. SCHWEIZER, T. M. **Electrical characterization and investigation of piezoresistive effect of PEDOT:PSS thin films**. Georgia Institute of Technology. Georgia. 2005.
41. KUS; MAHMUT; OKUR, S. Electrical characterization of PEDOT:PSS beyond humidity saturation. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 143, p. 177-181, 2009.
42. NARDES, A. M. et al. Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT:PSS thin films treated with sorbitol. **Organic Electronics**, v. 9, n. 5, p. 727-734, 2008.
43. MARTEN, F. L. **"Vinyl alcohol polymers"**, in: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: Overberger & Menges, v. 17, 1985.
44. MARANGON, A. A. S. **Compósitos de PVA/Caulinita e PVA/ Caulinita Funcionalizada**. Dissertação (Mestrado), Engenharia e Ciência de Materiais,

Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2008. (Dissertação (Mestrado)).

45. ZEYTUNCU, B. et al. Preparation and characterization of UV-Cured Hybrid polyvinyl Alcohol nanofiber membranes by electrospinninnig. **Materials Research**, v. 17, n. 3, p. 565-569, 2014.
46. ARANHA, I. B.; LUCAS, E. F. Poli(Ácool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocabônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 174-181, n. 4, 2001.
47. FOGAÇA, J. R. V. Química. **Alunos Online**. Disponível em: <<http://www.alunosonline.com.br/quimica/pva.html>>. Acesso em: Novembro 2014.
48. PIRES, A. M. **Obtenção, caracterização e estudo espectroscópico de ortossilicato de bário e zinco dopado com európio e manganês**. Dissertação (Mestrado), Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista. Araquara. 1995.
49. YOON, K. H.; KIM, J. H. Optical proprieties and photoluminescent characteristics of Manganese-doped Zinc Silicate thin film. **Journal of the Korean Physics Society**, v. 58, n. 6, p. 1668-1671, 2011.
50. YEN, W. M.; SHIONOYA, S.; YAMAMOTO, H. **Fundamentals of Phosphors**. [S.l.]: CRC Press Taylor&Francis Group, 2007.
51. TAKESUE, M. E. A. Formation mechanism and luminescence and appearance of Mn-doped zinc silicate particles synthesized in supercritical water. **Journal pf Solid State Chemistry**, v. 181, p. 1307-1313, 2008.
52. CHO, T. H.; CHANG, H. J. Preparation and characterizations of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn green phosphors. **Ceramics Internacional**, v. 29, p. 611-618, 2003.
53. SUN, X.. W.; KWOK, H. S. Pulsed laser deposition of silicate phosphor thin films. **Appl. Phys. A**, Berlin, v. 69, p. S39-S43, 1999.
54. KIM, Y. et al. Controlled electro-spray deposition of highly conductive PEDOT:PSS films. **Solar Energy Materials & Solar Cell**, v. 98, p. 39-45, 2012.

55. PO, R. et al. Polymer- and carbon-based electrodes for polymer solar cells: Toward low-cost, continuous fabrication over large area. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 2012. 97-114, v. 100.
56. SHANTE, V. K. S. Variable-Range Hopping conduction in thin films. **Physics Letters**, v. 43A, n.3, p. 249-250, 1973.
57. SANTOS, M. D. C. **Preparação e caracterização elétrica de filmes ultrafinos de polianilina/poli(vinil sulfato de sódio) (PANI/PVS)**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Ouro Preto, p. 106. 2009.
58. COELHO, P. R. D. C. **“Utilização de filme a base de blenda de polianilina e poli(álcool vinílico) com a finalidade de blindagem eletromagnética**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 142. 2008.
59. HAM, Y. K. et al. Improved performance of polymer solar cells featuring one-dimensional PEDOT nanorods in a modified buffer layer. **Journal of Electrochemical Society**, v. 158, n.3, p. K88-K93, 2011.
60. HUNT, Y. W. **Measuring colour**. 3<sup>a</sup>. ed. England: Fountain Press, 1998.
61. PHOSPHORS, F. Disponível em: <<http://www.phosphor-technology.com/products/fed.htm>>. Acesso em: 07 Julho 2014.
62. MOTT, N. F. Conduction in non-crystalline materials, localized states in a pseudogap and near extremities of conduction and valence bandson crystalline materials, localized states. **Philosophical Magazine**, v. 19, p. 835-852, 1969.
63. ODAGAKI, T.; LAX, M. Coherent-medium approximation in the stochastic transport theory of random media. **Physics Review B**, v. 24, p. 5284-5294, 1981.
64. DICKMAN, A. G.; DICKMAN, R.; BARBOSA, F. A. Transição de fase sem termodinâmica. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, p. 23-33, 2006. ISSN 1.
65. VOJE, A. **Non-Ohmic Variable Range Hopping**. Faculty of Mathematics and Natural Sciences. Oslo. 2009.



66. SCHWEIZER, T. M. **Electrical characterization and investigation of the piezoresistive effect of PEDOT:PSS thin films**. Georgia Institute of Technology. Georgia. 2005.
67. KIM, J. Y. et al. Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonato) by a change of solvents. **Synthetic Metals**, v. 126, p. 311-316, 2002.
68. LAVARDA, F. C. **Transição Isolante-Metal em polímeros condutores**. Tese (Doutorado), Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 1994.
69. BIANCHI, R. F. **Aplicações do modelo de distribuição aleatório de barreiras de energia livre em mecanismos de condução iônico e eletrônico em sistemas desordenados: polianilinas, ormolytes e perovskitas tipo SrTi (1-x)**. Dissertação (Mestrado), Instituto de Física, Universidade de São Paulo. São Carlos. 1997.
70. CHAMBOULEYRON, J. M. M. A. C. M. A. M. M. Retrieval of optical constants and thickness of thin films from transmission spectra. **APPLIED OPTICS**, v. 36, n. 31, p. 8238-8247, 1997.
71. CUENTAS-GALLEGOS, A.; RICÓN, M.; OROZCO-GAMBOA, G. Physical and electrochemical characterization of nanostructured composites formed by TiO<sub>2</sub> templates and PEDOT:PSS films. **Electrochimica acta.**, v. 51, n. 18, p. 3794-3801, 2006.
72. DICKMAN, A. G.; DICKMAN, R.; BARBOSA, F. Transições de fase termodinâmica. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, n. 1, p. 23-33, 2006.
73. GHOSH, S.; INAGANÄS, O. Conducting polymer hydrogels as 3D electrodes: applications for supercapacitors. **Advanced Materials**, v. 11, n. 14, p. 1214-1218, 1999.
74. HUNT, A. E. R. **Percolation theory for flow in porous media**. 2<sup>a</sup>. ed. New Your: Springer, 2008.
75. JUNIOR, G. D. C. F. **Propriedades piezo, piroelétrica e dielétrica de compósitos cerâmica ferroelétricapolímero dopados com polianilina**. Tese (Doutorado), Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" Faculdade de Engenharia (Campus de Ilha Solteira). Ilha Solteira, p. 111 f. 2011.

76. MATTOSO, L. H. C. Polianelina: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 4, p. 388-398, 1996.
77. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5ª. ed. [S.l.]: LTC.
78. WANG, T. et al. Effects of poly (ethylene glycol) on electrical conductivity of poly (3,4-ethylenedioxythiophene)-poly (styrenesulfonic acid) film. **Applied Surface Science**, v. 250, n. 1, p. 188-194, 2005.
79. MOTT, N. F. **Conduction in non-crystalline Materials**. Oxford University Press. Cambridge. 1993.
80. MOTT, N.; DAVIS, E. A. **Electronic Process in Non-Crystalline Materials**. Oxford: Clarendon Press, 1979.
81. HEEGER, A. J. Semiconducting and metallic polymers: The Fourth generation of polymeric materials. **Synthetic Metals**, v. 125, p. 23-42, 2002.
82. MOTT, N. F. Conduction in glasses containing transition metal ions. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 1, n.1, p. 1-17, 1968.
83. MANO, L. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blusher, 2004.
84. GOZZI, G. et al. Electric characterization of a hybrid composite based on POMA/P(VDF-TrFE)/Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn using impedance spectroscopy. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 2006. 3888–3894, v. 39, n. 17.
85. BIANCHI, R. F. et al. Alternating electrical conductivity of polyaniline. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, p. 4602-4607, 1999.
86. AHONEN, H. J.; LUKKARI, J.; KANKARE, J. n- and p-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Two electronically conducting states of the polymer. **Macromolecules**, v. 33, p. 6787-6793, 2000.

87. DYRE, J. C.; SCHRODER, T. B. Universality of ac conduction in disordered solids. **Rer. Mod. Phys.**, v. 72, n. 3, p. 873-892, 2000.
88. GREENHAM, N. C.; FRIEND, R. H. Semiconductor device physics of conjugates polymers. **Sol. Stat. Phys.**, v. 49, n.1, p. 5-7, 1995.
89. AMBEGAOKAR, V.; HALPERIN, B. I.; LANGER, J. S. Hopping Conductivity in Disordered Systems. **Physical Review B**, v. 4, p. 2612-2620, 1971.