

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Propriedades Ópticas e Elétricas de Materiais Híbridos de Sílica/Orgânico à base de
GPTS:TEOS preparados pelo método sol-gel

Matheus Henrique Quadros

Prof.Dr. Fábio Simões de Vicente

Rio Claro (SP)

2015

Universidade Estadual Paulista – “Júlio Mesquita Filho”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Departamento de Física

Campus Rio Claro

**Propriedades Ópticas e Elétricas de
Materiais Híbridos de Sílica/Orgânico à base de
GPTS:TEOS preparados pelo método sol-gel**

Autor: Matheus Henrique Quadros

Trabalho de Conclusão do Curso de Bacharelado em Física

Orientador: Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Rio Claro – SP

2015

535.2 Quadros, Matheus Henrique
Q1p Propriedades ópticas e elétricas de materiais híbridos de
sílica/orgânico à base de GPTS : TEOS preparados pelo
método sol-gel / Matheus Henrique Quadros. - Rio Claro,
2015

43 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física) -
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e
Ciências Exatas

Orientador: Fábio Simões de Vicente

Coorientador: Giovani Gozzi

1. Física ótica. 2. PEDOT:PSS. 3. ITO free. I. Título.

Sumário

Lista de Figuras.....	i
Resumo	iii
Abstract.....	iv
1 Introdução.....	1
1.1 O processo sol-gel.....	2
1.2 Propriedades eletrônicas de polímeros condutores	5
1.3 Transporte de cargas em materiais desordenados.....	7
1.4 Introdução a teoria da percolação	8
1.5 Técnica de espectroscopia de absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis)..	10
2 Objetivos	12
3 Materiais e Métodos Experimentais	13
3.1 Preparação dos materiais vítreos.....	13
3.2 Acréscimo do polímero condutor PEDOT:PSS.....	14
3.3 Fabricação dos filmes finos	15
3.4 Caracterização Elétrica	18
3.5 Caracterização Óptica	20
3.6 Teste de solubilidade em água	21
4 Resultados e Discussões.....	22
4.1 Resultados Elétricos.....	22
4.2 Resultados Ópticos	29
4.3 Teste de solubilidade em água	31
4.4 Diagramas que definem as características dos filmes semelhantes ao ITO....	31
5 Conclusão	34

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Diagrama mostrando o processo <i>sol-gel</i> e as configurações possíveis de métodos de deposição.	4
Figura 1.2 - 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS).....	5
Figura 1.3 - Tetraetilortossilicato (TEOS)	5
Figura 1.5 –Escala dos níveis de energia e sua disposição em cada material.....	6
Figura 1.6 - Possíveis estados ocupados e não ocupados em um sistema.	8
Figura 1.7 – Figura mostrando percolação, a esquerda, e não percolação, a direita.....	9
Figura 1.8 – Estruturas com regiões vazias em branco e regiões preenchidas em preto e vermelho.	10
Figura 1.9 - Ilustração de um feixe de luz incidindo em uma amostra.....	11
Figura 3.1– <i>Kit</i> aerógrafo utilizado para aplicação da técnica de “ <i>Spray-Coating</i> ”	16
Figura 3.2– Arranjo para deposição dos filmes com chapa de metal para controle de temperatura.	17
Figura 3.3 – Estufa com controle de vácuo utilizada para manter os filmes à 40°C.	17
Figura 3.4– Filme de G:T/P:P sem eletrodos. A listra azul no centro da imagem representa o filme de GPTS:TEOS/PEDOT:PSS em um substrato de vidro.....	17
Figura 3.5 – Evaporadora de metais. Modelo Auto 306 Coater, fabricante BOC EDWARDS.....	18
Figura 3.6–Filme fino de GPTS:TEOS/PEDOT:PSS com eletrodos de ouro.	18
Figura 3.7 – Fonte de alta tensão/corrente 0 – 1,1 kV fabricado pela Keithley, modelo 2410.	19
Figura 3.8 – Câmara de metal utilizada para isolamento da amostra.	19
Figura 3.9 – a) fio quadrado condutor. b) filme entre eletrodos.	20
Figura 3.10 - Espectrofotômetro de absorção UV-Vis Varian Cary 50.....	21
Figura 4.1 – Gráfico obtido com a medida de I vs. V para 1 filme.	23
Figura 4.2 - Gráfico de R vs. Sq ; coeficiente angular nos fornece a resistência de folha de 1 filme.....	23
Figura 4.3 – Alguns exemplos de resultados para amostras de GPTS:TEOS(1:4)/PEDOT:PSS da medida I vs V e da construção dos gráficos de R vs. Número de Quadrados.	25

Figura 4.4 - Alguns exemplos de resultados para amostras de GPTS:TEOS(1:1)/PEDOT:PSS da medida I vs. V e da construção dos gráficos de R vs. Número de Quadrados.	26
Figura 4.5 - a) mostra dependência exponencial e b) a dependência linear da curva de percolação da condutividade em função da concentração de PEDOT:PSS no material vítreo.	27
Figura 4.6 - Coeficiente de absorção dos filmes de G:T:1/%P:P variando a concentração em massa de PEDOT:PSS.	29
Figura 4.7 - Coeficiente de absorção dos filmes de G:T:4/%P:P variando a concentração em massa de PEDOT:PSS.	30
Figura 4.8 - Coeficientes de absorção óptica dos filmes de G:T:1/P:P e G:T:4/P:P em função da concentração do polímero.	31
Figura 5.1 - Diagrama da transmitância em função do inverso da resistência de folha para filmes com diferentes espessuras e composições do tipo G:T:1/P:P.	32
Figura 5.2 - Diagrama da transmitância em função do inverso da resistência de folha para filmes com diferentes espessuras e composições do tipo G:T:4/P:P.	32

Resumo

A fabricação de dispositivos optoeletrônicos requer o emprego de no mínimo um eletrodo transparente. Normalmente, eletrodos transparentes comerciais são fabricados com óxidos transparentes, sendo o mais comum o óxido de índio-estanho (ITO), e depositados por técnicas como RF-Sputtering, apresentando baixa resistência de folha (menor que $100 \Omega/sq$ (sq = quadrado) e transmitância óptica acima de 75% em 550 nm. O poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS) é um material alternativo solúvel em água para fabricação de eletrodos transparentes que pode alcançar alta condutividade ($\sim 900 S/cm$) quando dopado com etilenoglicol ou dimetil sulfóxido. O PEDOT:PSS apresenta vantagem no processamento de camadas de eletrodos, porém a desvantagem aparece na fabricação de dispositivos que contenham camadas do mesmo solvente, uma vez que estas camadas dissolveriam os eletrodos de PEDOT:PSS. Por outro lado, materiais híbridos de sílica/orgânico preparados por processo *sol-gel* possibilitam a produção de filmes insolúveis em diversos solventes, como a água, apresentando alta estabilidade química. Com o objetivo de obter eletrodos insolúveis em água e transparentes no UV-VIS, uma matriz compreendendo os materiais híbridos de sílica/orgânico foi produzida a partir dos alcóxidos de silício 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) e tetraetilortosilicato (TEOS), onde posteriormente foi acrescentado o polímero condutor PEDOT:PSS. O *sol* de sílica/orgânico foi obtido com duas concentrações diferentes, GPTS:TEOS(1:1) e GPTS:TEOS(1:4). Diferentes quantidades da solução de PEDOT:PSS foram adicionadas ao *sol* de GPTS:TEOS, resultando em blendas com diferentes concentrações em massa do GPTS:TEOS e do polímero. As blendas de GPTS:TEOS/PEDOT:PSS foram depositadas em substratos de vidro pela técnica de *Spray-coating*, formando filmes (G:T:1/P:P e G:T:4/P:P) com espessuras da ordem de um micrometro. As propriedades ópticas e elétricas foram obtidas a partir de medidas de transmitância e corrente vs. tensão. O coeficiente de absorção e a condutividade elétrica dos materiais foram obtidos em função da concentração em massa do PEDOT:PSS. A partir dos resultados obtidos, temos que é possível fabricar um eletrodo de GPTS:TEOS(1:1)/PEDOT:PSS com espessura entre $0,5 - 1,0 \mu m$ e com 45 % de PEDOT:PSS apresentando resistência de folha de $100 \Omega/sq$ e transmitância de 84 % em 550 nm, sendo estas propriedades comparáveis ao ITO comercial.

Abstract

Fabrication of optoelectronic devices requires the employment of at least one transparent electrode. Usually, commercially transparent electrodes have been made by deposition of indium tin oxide (ITO) films by RF-Sputtering technique. These commercial electrodes have sheet resistance of about 100 Ω /sq and optical transmittance of 77% at the wavelength of 550 nm. The poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene-sulfonate (PEDOT:PSS) is an alternative material to fabricate transparent electrodes due to its high conductivity (about 600 S/cm) and solubility in water. Soluble conductive materials exhibits advantages for processing of electrode layers, however there is a disadvantage during devices fabrication once materials with the same solvent of the electrode material cannot be coated one over the other. Alternatively, organic/Silica hybrid materials prepared by sol-gel process allow producing bulks and films with high chemical durability. In order to obtain transparent electrodes with high chemical durability, we introduced a blended material comprising the high UV-VIS transparency of organic/Silica sol-gel material and a high conductivity polymer PEDOT:PSS. The organic/Silica sol was obtained using two different molar concentrations (1:1 and 4:1), of tetraethylorthosilicate (TEOS) and 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTS). Amounts of PEDOT:PSS solutions were added to the sol material, resulting in different weight fractions of sol and polymer. G:T/P:P were deposit onto glass substrates by spray-coating. In order to perform electrical characterization of the blended material, gold electrodes were thermally evaporated onto the films. The electrical characterization was performed using a Keithley 2410 source/meter unity and the optical characterization, using a Cary50 UV-Vis spectrophotometer. The absorption coefficient and electric conductivity of the different compositions blends, as function of the PEDOT:PSS concentration, were obtained using a Varian Cary 50 UV-Vis spectrophotometer. The percolation in the conductivity was reached for PEDOT:PSS concentration of 50 %, above which the conductivity exhibits small variations. Considering our results, it is possible to determine that a film of G:T(1:1)/PEDOT:PSS within 0,5 – 1,0 μ m of thickness produced with the material containing 55% of PEDOT:PSS exhibits 100 Ω /sq and transmittance, in 550 nm region, about 84%, properties compared with the ITO commercial films.

1 Introdução

No atual estágio de desenvolvimento de componentes eletrônicos e optoeletrônicos tem-se buscado a fabricação de dispositivos ultrafinos e processados a partir de materiais solúveis. Estes materiais são processados por técnicas de impressão gráfica, como *ink-jetting printing*, *spin-coating*, *drop-casting*, *slot-dye*, *doctor-blade*, *dip-coating*, *silk-screen* e *spray-coating* [1], que acarretam um menor custo de produção. Embora com o desenvolvimento de materiais semicondutores poliméricos tenha se alcançado a produção de camadas ativas de dispositivos com materiais solúveis, nem todas as camadas para a fabricação dos dispositivos podem ser produzidas a partir de materiais solúveis. Em geral, os eletrodos dos dispositivos são produzidos a partir de metais e de óxidos transparente e condutores, como o óxido de índio e estanho (ITO), os quais não são solúveis.

Os materiais para fabricação de eletrodos são depositados por técnicas como evaporação térmica em alto vácuo, *RF-Sputtering* (*electron beam* – feixe de elétrons), deposição por feixes de íons, entre outras. Estas metodologias requerem elevado controle das condições de deposição, como pressão, atmosfera inerte, controle de temperatura e etc., o que acarreta na necessidade da utilização de instrumentos sofisticados para promover a deposição destes materiais. Atualmente, com o desenvolvimento de materiais orgânicos com propriedades eletrônicas cada vez mais apropriadas ao emprego na fabricação de dispositivos eletrônicos, como é o caso do polímero condutor poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS), do grafeno e nanotubos de carbono, é possível a fabricação de eletrodos a partir da deposição em solução de soluções destes materiais.

No caso do PEDOT:PSS pode-se alcançar condutividade elétrica da ordem de 900 S/cm quando adicionado à solução 5 % de etileno glicol ou dimetil-sulfóxido. Com este material pode-se produzir filmes finos por técnicas de impressão gráfica com grande uniformidade para aplicação em dispositivos optoeletrônicos. Embora este material apresente elevada condutividade elétrica a sua aplicação em dispositivos optoeletrônicos fica limitada por dois principais fatores: por este material apresentar elevada absorção óptica de luz verde e vermelha; e por este material ser solúvel em água. Sendo assim, o PEDOT:PSS pode ser aplicado apropriadamente apenas em dispositivos onde a transmissão de luz azul é requerida e onde os demais materiais dos dispositivos não são solúveis em água.

No intuito de desenvolver um material que possa ser depositado em fase líquida, mas na forma de filme fino seja insolúvel em água, condutor e apresente elevada transparência, propusemos neste trabalho a produção de uma blenda de PEDOT:PSS com materiais híbridos. Estes materiais são produzidos a partir dos alcóxidos de silício GPTS e TEOS. O GPTS:TEOS é um material híbrido de sílica/orgânico fabricado em solução aquosa pelo processo *sol-gel* a partir dos alcóxidos de silício: 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS); e Tetraetilortosilicato (TEOS). Além de apresentar transparência acima de 90% quando filme fino, o GPTS:TEOS é um material vítreo que após formação de filmes se torna um gel insolúvel denominado xerogel, conferindo à blenda condutora e transparente, também, estabilidade química.

Neste capítulo apresentaremos a metodologia de processamento do GPTS:TEOS, conhecida como processo *sol-gel*, e também as principais propriedades deste material. Além disso, será discutida as propriedades eletrônicas de polímeros semicondutores orgânicos, assim como as propriedades do PEDOT:PSS e os conceitos envolvidos no transporte de cargas em materiais desordenados, como é o caso do material proposto neste trabalho.

1.1 O processo sol-gel

O processo Sol-gel teve início em 1846, quando Ebelman [2] observou na atmosfera que um composto conhecido como tetracloreto de silício (SiCl_4) sofria condensação devido à reação de hidrólise provocada pela água presente neste ambiente, tornando-se um gel vítreo [3]. Um pouco depois, em 1864, Graham provou ser possível substituir a água presente nos géis de sílica por compostos orgânicos, apoiando a teoria de que tais géis eram formados por uma rede sólida [4]. Isto se tornou muito importante desde a época da descoberta até hoje, pois até então a fusão entre materiais vítreos e vítreos-cerâmicos era feita somente a altas temperaturas.

Com o passar do tempo esta técnica veio se aprimorando, mas seu uso para preparação de materiais vítreos e cerâmicos só aconteceu após cerca de 100 anos desde a sua descoberta em 1846. Atualmente, esta técnica é conhecida como “processo *sol-gel*” e muito utilizada na produção de materiais vítreos-cerâmicos dopados com materiais orgânicos e inorgânicos. O processo *sol-gel* foi implantado para substituir o método de fusão a altas temperaturas utilizado na fabricação de materiais vítreos e cerâmicos. Além disso, o processo

sol-gel apresenta grandes vantagens em relação a outros processos como *Deposição a Vapor Químico* (“Chemical Vapor Deposition” – CVD) por apresentar baixo custo de produção, boa homogeneidade e fácil aplicação [5].

No processo *sol-gel* é feito primeiramente a preparação do *sol* (*solids on liquids*) que contém partículas coloidais sólidas embebidas numa fase líquida. As interações dominantes nos coloides são forças de curto alcance como a atração de Van der Waals. Quando há uma instabilidade na fase *sol* as partículas interagem entre si e se conectam tornando a solução muito mais viscosa, podendo até tornar-se rígida. Esta instabilidade é gerada pela adição de um catalisador ácido que muda o *pH* e a temperatura da solução, realizando hidrólise e policondensação dos precursores na fase *sol*. Finalmente este material hidrolisado, após evaporação dos solventes recebe o nome de *gel*, e pode ser utilizado de diversas formas, como fabricações de corpinhos rígidos, filmes densos, entre outros (Figura 1.1 - Diagrama mostrando o processo *sol-gel*).

O processo sol-gel e seus produtos

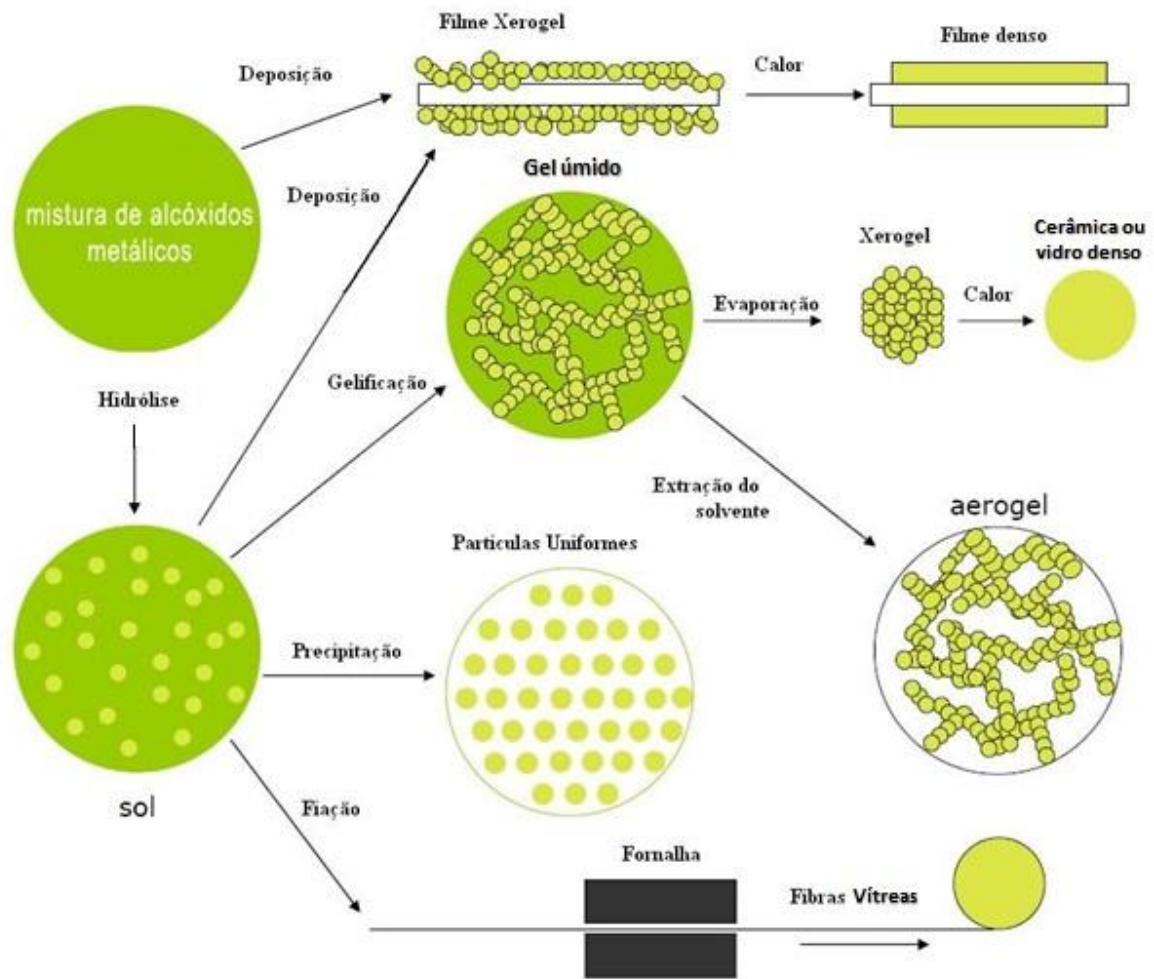


Figura 1.1 - Diagrama mostrando o processo *sol-gel* e as configurações possíveis de métodos de deposição.

Neste trabalho, o processo *sol-gel* foi utilizado na preparação de silicatos modificados organicamente preparados a partir dos alcóxidos de silício TEOS e GPTS (Figura 1.3 e Figura 1.2). Materiais como este são denominados em geral como “ORMOSIL (Organically Modified Silicates)”.

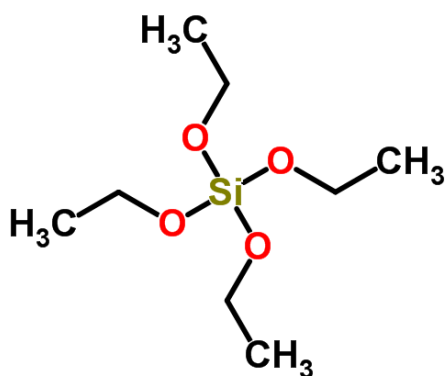


Figura 1.2 - Tetraetilortosilicato (TEOS)

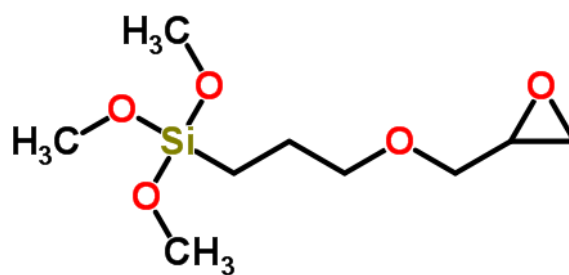


Figura 1.3 - 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS)

O alcóxido GPTS possui três radicais orgânicos CH_3 hidrolisáveis e um grupo orgânico epóxi que funcionaliza o átomo de silício, conferindo propriedades interessantes na matriz final. Após adição do ácido nítrico como catalisador, a mistura de alcóxidos de GPTS:TEOS sofre hidrólise, formando uma nova matriz híbrida de sílica funcionalizada com grupos orgânicos.

1.2 Propriedades eletrônicas de polímeros condutores

A pesquisa em materiais condutores e semicondutores orgânicos teve um aumento exponencial a partir da pesquisa de MacDiarmid, Heeger e Shirakawa [6], onde suas contribuições e avanços na área de estudos da eletrônica orgânica lhes renderam um prêmio Nobel em Química no ano 2000. A área de eletrônica orgânica foi fundada por volta de 1970 com a descoberta de que filmes de poliacetileno poderiam ter sua condutividade aumentada diversas ordens de grandeza com dopagem química.

Atualmente, a pesquisa com materiais orgânicos está se expandindo e suas propriedades eletrônicas se dá através do estudo dos mecanismos de transporte de cargas. Como resultado, são desenvolvidos materiais orgânicos com transportes eletrônicos (tipo-n) e transportes de buracos (tipo-p), visto que suas características eletrônicas são definidas pela diferença no arranjo de carbonos na cadeia principal de cada molécula do polímero [7].

O conceito básico para se tratar de condutividade nos semicondutores está relacionado com os níveis de energia presente no material. Cada átomo possui um nível de energia que, quando postos em uma cadeia onde há interações entre estes átomos, há uma sobreposição dos níveis de energia, formando um aglomerado de níveis de energia muito próximos que

chamamos de bandas de energia. Estas bandas podem ser de três tipos: Bandas de Condução, onde os elétrons se movimentam livremente; Bandas de Valência, onde os elétrons movimentam-se em um espaço delimitado; ou Banda Proibida, onde não há ocupação de elétrons [8]. Para diferenciar um material condutor, semiconductor e isolante de acordo com suas bandas de energia, podemos utilizar a Figura 1.4.

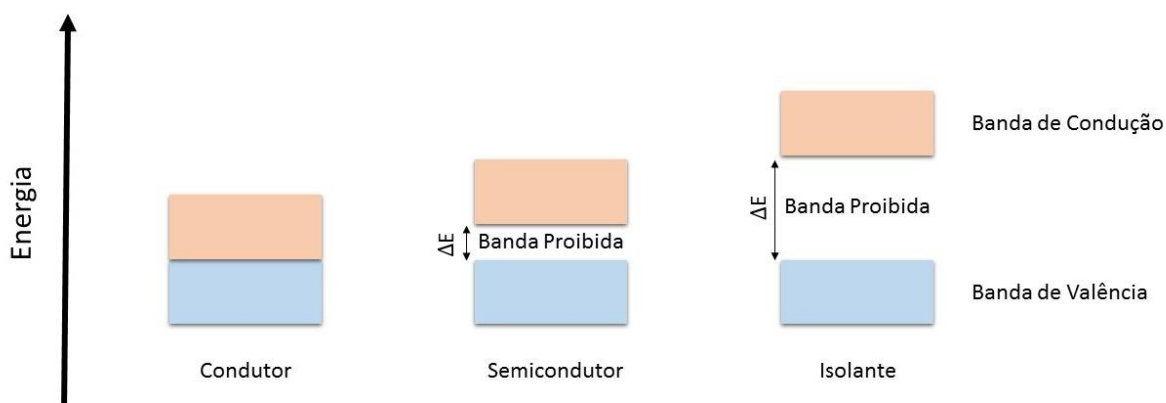


Figura 1.4 –Escala dos níveis de energia e sua disposição em cada material.

Analisando a Figura 1.4, vemos que: um material condutor não possui banda proibida, o que significa dizer que os elétrons saltam da banda de valência para banda de condução espontaneamente, neste caso dizemos que o elétron está livre; um material semiconductor apresenta uma banda proibida que não pode ser ocupada por elétrons, sendo assim, os elétrons necessitam de uma energia equivalente à ΔE para saltar da banda de valência para banda de condução, chamada de Energia de Gap ou de Ativação; num material isolante há também a presença da banda proibida, porém com um ΔE muito maior que num material semiconductor, fazendo com que a probabilidade de um elétron saltar da banda de valência para banda de condução tenda a zero, fazendo com que não haja movimentação de elétrons livres para gerar corrente.

Ao contrário dos metais, a condutividade nos polímeros diminui com o decréscimo da temperatura. A razão pela qual ocorre esta diminuição da condutividade está relacionada com a energia de ativação necessária para um elétron saltar da banda de valência para a banda de condução [9]. O que acontece é que quando a temperatura é baixa, menos energia cinética é fornecida ao sistema, fazendo com que o elétron necessite de mais energia potencial para

realizar o salto e, assim, a probabilidade de um elétron saltar de uma banda para outra diminui [10].

1.3 Transporte de cargas em materiais desordenados

A condutividade ou resistividade de um material é dependente da formação de campo elétrico no interior deste material. Em polímeros, a formação do campo elétrico é desorganizada e não segue o mesmo padrão de um metal. Para materiais desordenados como polímeros, em baixas temperaturas há uma localização de cargas fazendo com que o campo elétrico se torne localizado nas regiões com mais cargas. Neste contexto, o físico britânico Nevill Francis Mott desenvolveu uma teoria muito utilizada atualmente, conhecida como *VRH* - *Variable Range Hopping* (Saltos de Alcance Variável). Neste modelo, o transporte de cargas é descrito por tunelamento [11], onde a carga salta de um estado ocupado para um estado não ocupado com diferente energia (vale ressaltar que aqui estados são espaços localizados). Através da teoria *VRH*, podemos afirmar que o transporte de cargas se dá por uma probabilidade mostrada na equação (1.1), que é dependente do efeito de tunelamento e do fator de Boltzmann.

$$P_{ij} \propto \exp\left(\frac{-2L}{\xi} - \frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}\right) \quad (1.1)$$

Para entender melhor os termos dentro da equação da probabilidade (1.1), analisaremos a Figura 1.5.

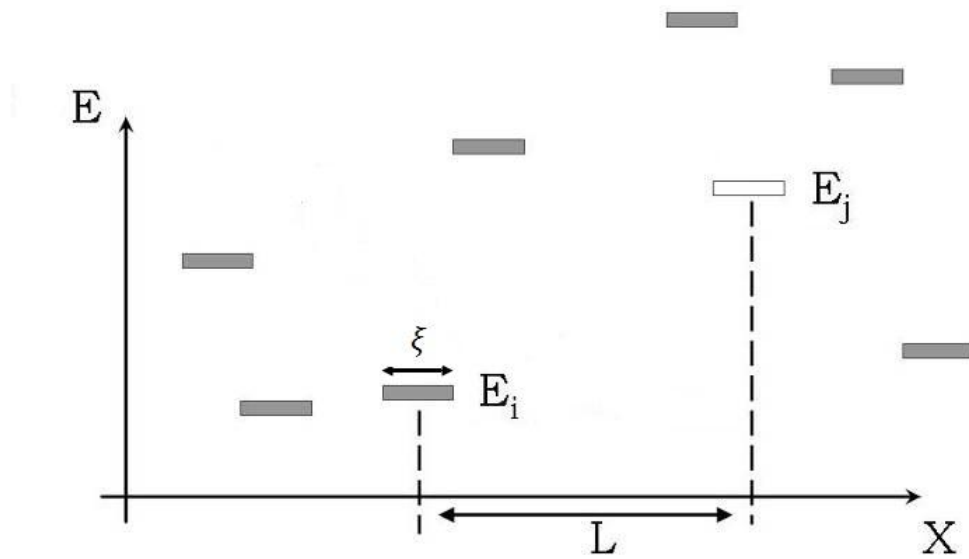


Figura 1.5 - Possíveis estados ocupados e não ocupados em um sistema.

Na Figura 1.5 estão representados diversos estados em um determinado sistema desordenado. A começar pelos eixos, onde o eixo E representa o nível de energia de um estado e X sua localização geográfica no material. Podemos observar que temos diversos estados ocupados (—), ou seja, espaços preenchidos por cargas, e apenas um possível estado não ocupado (□) que possibilita o salto de cargas. Para exemplificar, vamos supor que um elétron deseje saltar do estado com energia E_i para o estado não ocupado com energia E_j . A probabilidade de que isso aconteça se dá pela equação (1.1), onde L é a distância no eixo X entre os estados e ξ o comprimento dos estados. Contudo, até agora estamos tratando somente com o eixo X, ou seja, em uma dimensão. Mas a teoria VRH também nos permite relacionar a distância L e a dimensionalidade do sistema D para encontrar a densidade de estados $N(E_F)$ de acordo com (1.2).

$$L^D \Delta E N(E_F) \sim 1 \quad (1.2)$$

1.4 Introdução a teoria da percolação

A teoria da percolação se mostrou um estudo necessário a ser realizado neste trabalho devido aos resultados obtidos na caracterização elétrica do material fabricado. Por isso, introduziremos alguns conceitos da teoria de percolação.

A teoria da percolação nos fornece um estudo sistemático de como um fluido se arranja geograficamente em um determinado sistema. Esta teoria tem como base as possíveis conexões realizadas entre um mesmo fluido no sistema. Desta forma, se duas porções de espaços estão próximas e ocupadas pelo mesmo fluido, então podemos dizer que os espaços estão conectados entre si, do contrário não há conectividade entre os fluidos. Para haver percolação, um fluido deve estar conectado desde uma extremidade até a outra de um sistema. A Figura 1.6 a) mostra duas regiões ocupadas e conectadas, fazendo assim com que haja percolação; na Figura 1.6 b) notamos duas regiões que não estão conectadas, impedindo a percolação.

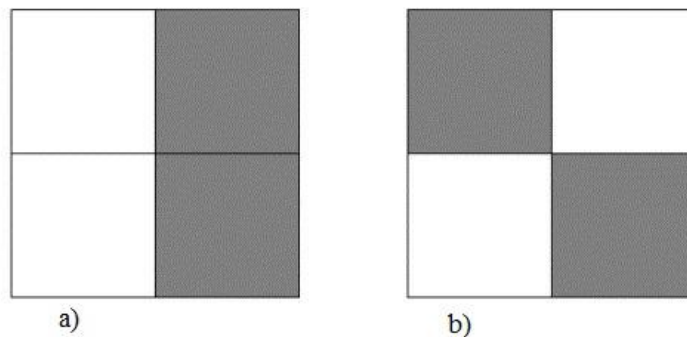


Figura 1.6 – Figura mostrando percolação, a esquerda, e não percolação, a direita.

Porém em um sistema mais próximo do real, temos uma infinidade de regiões a serem ocupadas e conseqüentemente, diversas ligações têm de ser feitas para que haja percolação. A Figura 1.7 mostra o avanço de regiões que vão sendo ocupadas até que haja percolação.

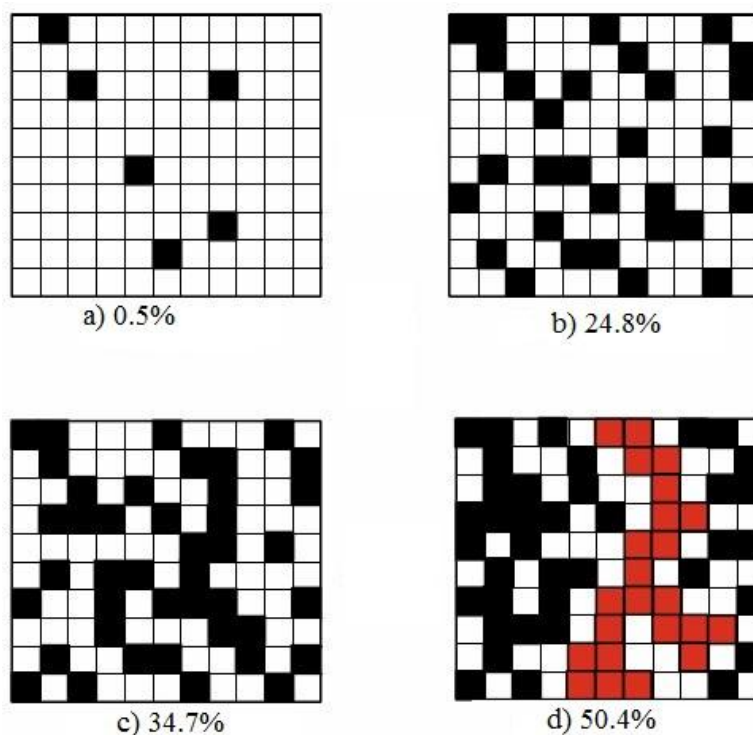


Figura 1.7 – Estruturas com regiões vazias em branco e regiões preenchidas em preto e vermelho.

Na Figura 1.7 a) temos uma estrutura praticamente vazia, com apenas 0.5% de ocupação do fluído, logo em seguida na estrutura b) com 24.8% de ocupação, podemos observar a formação de aglomerados (*cluster*). Na Figura 1.7 c) com ocupação de 34.7%, a estrutura quase atinge a percolação e possui um número significativamente maior que em b). Finalmente em d) com 50.4% de espaços ocupados, podemos observar a percolação destacada em vermelho.

Como nosso estudo sobre percolação tem como foco a caracterização elétrica dos materiais, a teoria da percolação nos diz, em respeito a este tipo de caracterização, que a partir do ponto de percolação a variação da condutividade no sistema se torna linear com o aumento do fluído, havendo pouca alteração, uma vez que o fluído já conecta uma extremidade a outra.

1.5 Técnica de espectroscopia de absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

A espectroscopia de absorção no UV-Vis é um método fácil e rápido para determinar características ópticas de diversos materiais. Este tipo de medida se utiliza da absorção e

transmissão da energia eletromagnética na região de comprimentos de onda que varrem desde o ultravioleta até o visível. Com este tipo de medida, é possível verificar propriedades como densidade óptica e transmitância de filmes finos. O espectrofotômetro, aparelho utilizado para realizar as medidas, utiliza-se da lei de Beer-Lambert (1.3)

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha w} \quad (1.3)$$

onde I é a intensidade da luz transmitida, I_0 a intensidade da luz incidente, α o coeficiente de absorção e w a espessura do meio absorvente. Se fizermos a intensidade da luz transmitida sobre a luz incidente (I/I_0), obtemos a transmitância (T) do meio em análise. Sendo assim:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha w} \quad (1.4)$$

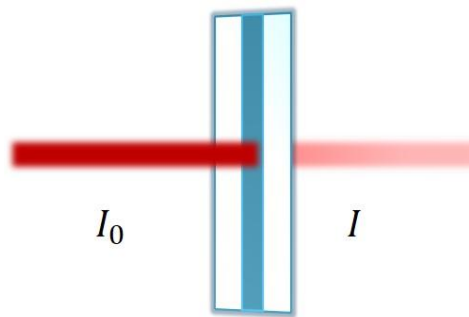


Figura 1.8 - Ilustração de um feixe de luz incidindo em uma amostra

A equação (1.4) é exatamente o que o aparelho nos fornece quando executa medidas de transmitância nos filmes e a Figura 1.8 ilustra um exemplo do que acontece quando uma luz é incidida sobre um filme fino com espessura w .

2 Objetivos

A mistura de sílica com materiais poliméricos orgânicos é de grande interesse neste trabalho por abrir inúmeras opções de blendas a serem fabricadas e estudadas. Sendo assim, pode-se fabricar blendas com características únicas a fim de solucionar um problema em particular. O presente trabalho busca investigar as propriedades ópticas e elétricas de amostras compostas por um material híbrido de sílica/orgânico preparados a partir dos alcóxidos de silício GPTS e TEOS, sendo que posteriormente foi acrescentado o material polimérico orgânico e condutor PEDOT:PSS. O objetivo desta mistura é obter um filme fino transparente, com alta estabilidade química e insolúvel em água, características provenientes dos alcóxidos de sílica. O filme fino também deve ser condutor para que possa ser utilizado como eletrodo, por isso se deve o acréscimo do polímero condutor PEDOT:PSS. Com isso, o objetivo deste trabalho é buscar um material que possa ter as mesmas aplicações do óxido de índio-estanho (Indium Tin Oxide – “ITO”), o qual apresenta resistência de folha de $100 \Omega/\text{sq}$ e transmitância por volta de 77% em 550 nm [12], uma vez que o ITO apresenta elevado custo para aplicações em dispositivos eletrônicos como células solares orgânicas (Organic Photovoltaic – “OPV”) e eletrodos fotoluminescentes.

3 Materiais e Métodos Experimentais

Neste capítulo trataremos primeiramente da preparação do material a base de sílica denominado GPTS:TEOS. Em seguida, indicaremos como foi acrescentado à solução de GPTS:TEOS o material polimérico PEDOT:PSS. Neste capítulo veremos também como os filmes finos foram fabricados e como suas propriedades elétricas e ópticas foram analisadas.

3.1 Preparação dos materiais vítreos

Os materiais híbridos de sílica/orgânico foram preparados a partir da hidrólise dos precursores de sílica GPTS: TEOS através do processo *sol-gel*, o qual foi descrito no capítulo 1.1. Reagentes utilizados na preparação das amostras foram:

- Tetraetilortosilicato (TEOS) (Aldrich, 98%)
- 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) (Aldrich, 98%)
- H₂O (destilada e deionizada)
- Etanol Puro (PA) (Panreac, 99.9%)
- Ácido Nítrico (HNO₃) (0.1 M)

A solução obtida a partir do GPTS:TEOS com razão molar de 1:1 foi produzida conforme as instruções abaixo:

1 – Primeiramente misturamos 60 mL de GPTS e 61 mL de TEOS num frasco de Erlenmeyer com agitação constante.

2 – Foi adicionado à solução anterior 47 mL de etanol e a mesma foi deixada em refluxo à 80°C por 30 minutos para homogeneização.

3 – Uma outra solução foi preparada separadamente com 34 mL de água destilada e 1,35 mL de HNO₃ (70%).

4 – Após o término da homogeneização da solução de GPTS:TEOS(1:1), a solução com o ácido nítrico foi adicionada à solução homogeneizada e deixada em refluxo à 80°C por mais 4 horas para realização da hidrólise.

A solução preparada com os alcóxidos de silício GPTS:TEOS com razão molar de 1:4 foi confeccionada de forma semelhante a solução GPTS:TEOS(1:1), uma vez que é necessário somente ajustar as quantidades dos reagentes para combinar com a razão molar desejada. Com isso, segue as instruções para fabricação da solução de GPTS:TEOS(1:4):

1 – Primeiramente misturamos 6,2mL de GPTS e 25 mL de TEOS num frasco de Erlenmeyer com agitação constante.

2 – Foi adicionado à solução anterior 24,5 mL de etanol e a mesma foi deixada em refluxo à 80°C por 30 minutos para homogeneização.

3 – Uma outra solução foi preparada separadamente com 18 mL de água destilada e 0,65 mL de HNO₃ (70%).

4 – Após o término da homogeneização da solução de GPTS:TEOS(1:4), a solução com ácido nítrico foi adicionada à solução homogeneizada e deixada em refluxo à 80°C por mais 4 horas para realização da hidrólise.

Ao término da etapa 4 da preparação de qualquer solução, tanto a GPTS:TEOS(1:1) quanto a GPTS:TEOS(1:4), estas soluções a base de sílica/orgânico estão prontas e o polímero condutor PEDOT:PSS pode ser adicionado.

3.2 Acréscimo do polímero condutor PEDOT:PSS

Primeiro passo para acrescentar o PEDOT:PSS à solução coloidal à base de GPTS:TEOS, diluímos com água deionizada a solução coloidal à base de GPTS:TEOS(1:1) (densidade de 330 mg/ml) e a solução coloidal à base de GPTS:TEOS(1:4) (densidade de 180 mg/ml) até obtermos uma solução coloidal com 30 mg/ml para só depois acrescentarmos a proporção em massa desejada de PEDOT:PSS (densidade de 30 mg/ml). Esta diluição também se mostrou necessária para que no momento da deposição por *spray-coating*, a solução fluísse pelo aparelho. Para acréscimo do polímero condutor, diversas soluções com proporções em massa diferentes de PEDOT:PSS para cada razão molar de solução coloidal de GPTS:TEOS foram preparadas. As soluções finais contendo GPTS:TEOS/PEDOT:PSS foram preparadas conforme mostra a Tabela 3.1. Nota-se que a Tabela 3.1 mostra somente as quantidades de GPTS:TEOS sem especificar qual razão molar foi utilizada; isso se deve ao fato de que a mesma tabela foi utilizada para as duas concentrações molares diferentes do

GPTS:TEOS, uma vez que queríamos obter as mesmas porcentagens em massa do polímero condutor no material vítreo.

Tabela 3.1 - Valores utilizados para fabricação da solução.

GPTS:TEOS	PEDOT:PSS	Solução Final¹
(ml)	(ml)	(%)
1,9	0,1	5
1,8	0,2	10
1,7	0,3	15
1,6	0,4	20
1,4	0,6	30
1,2	0,8	40
1,0	1,0	50
0,8	1,2	60
0,6	1,4	70
0,8	1,6	80
0,2	1,8	90
0,0	2,0	100

3.3 Fabricação dos filmes finos

A partir de agora, para separar os nomes dos filmes e das soluções, chamaremos **os filmes** como **G:T:1/X%P:P** e **G:T:4/X%P:P** que são produzidos a partir das soluções de GPTS:TEOS(1:1)/PEDOT:PSS e GPTS:TEOS(1:4)/PEDOT:PSS respectivamente e o **X** representa a porcentagem em massa de PEDOT:PSS contida na solução.

Para fabricação dos filmes utilizou-se a mesma técnica de deposição (*spray-coating*) sobre substratos de vidro para todas as amostras. Esta técnica foi aplicada manualmente com o equipamento mostrado na Figura 3.1, o que dificultou o controle das espessuras dos filmes

¹A solução final obtida contém a porcentagem indicada na tabela em **massa** de PEDOT:PSS na solução coloidal à base de GPTS:TEOS, com volume total de 2 ml.

que variaram de 0,2 μm a 1,0 μm . As espessuras das amostras foram medidas com o perfilômetro Veeco Dektak 150 no laboratório do grupo de polímeros da USP de São Carlos. Os filmes foram depositados com os substratos de vidro a uma temperatura de 40°C (Figura 3.2) e deixados numa estufa (Figura 3.3) por 15 minutos. Uma máscara de metal foi posta sobre o substrato no momento da deposição por *spray-coating* para que o filme formasse uma tira no centro do substrato (Figura 3.4)

Após o processo de deposição dos filmes, uma evaporadora térmica de metais (Figura 3.5) foi utilizada para deposição a vácuo (aproximadamente 10^{-6} Torr) dos eletrodos de ouro com espessura de 50 nm. A arquitetura dos eletrodos foi obtida com a aplicação de uma máscara previamente implantada sobre o substrato com filme, permitindo que durante a evaporação o ouro se depositasse na região indicada pela máscara. O resultado final dos filmes (Figura 3.6) possui quatro quadrados entre os eletrodos sendo que cada quadrado possui lados de 90 mm cada.



Figura 3.1– Kit aerógrafo utilizado para aplicação da técnica de “*Spray-Coating*”



Figura 3.2– Arranjo para deposição dos filmes com chapa de metal para controle de temperatura.



Figura 3.3 – Estufa com controle de vácuo utilizada para manter os filmes à 40°C.

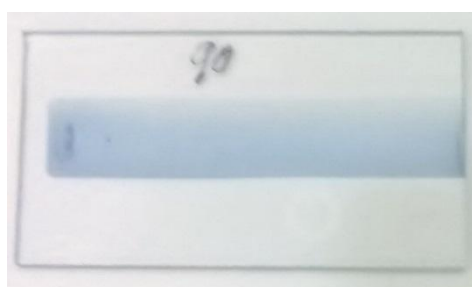


Figura 3.4– Filme de G:T/P:P sem eletrodos. A listra azul no centro da imagem representa o filme de GPTS:TEOS/PEDOT:PSS em um substrato de vidro.



Figura 3.5 – Evaporadora de metais. Modelo Auto 306 Coater, fabricante BOC EDWARDS.

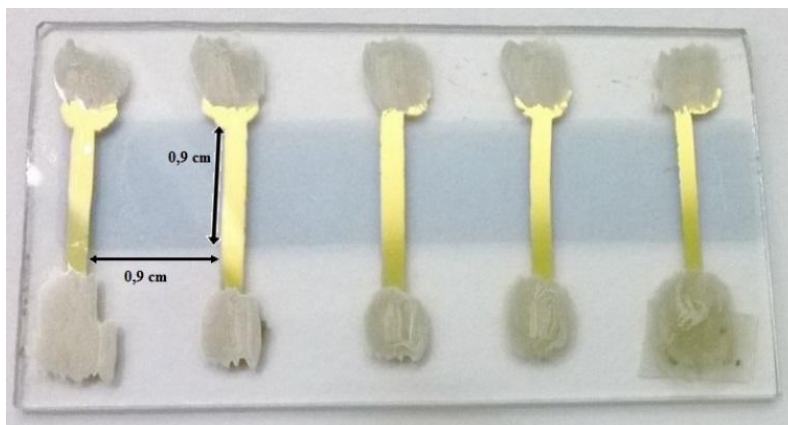


Figura 3.6–Filme fino de GPTS:TEOS/PEDOT:PSS com eletrodos de ouro depositados na superfície.

3.4 Caracterização Elétrica

O método utilizado para obter a caracterização elétrica das amostras foi uma medida da corrente em função da tensão (I vs. V) realizada com o equipamento *source/meter* Keithley, modelo 2410 (Figura 3.7). O ambiente foi controlado utilizando uma câmara de metal (Figura 3.8) para proteção de luz e controle de vácuo. A amostra possui quatro quadrados entre os eletrodos, o procedimento para caracterizar eletricamente as amostras consiste em aplicar a medida I vs. V para um quadrado, em seguida realizar a mesma medida para dois quadrados da mesma amostra e, assim sucessivamente até que a medida tenha sido

efetuada em todos os quatro quadrados, nos fornecendo quatro retas de corrente vs. Tensão em um mesmo gráfico.



Figura 3.7 – Fonte de alta tensão/corrente 0 – 1,1 kV fabricado pela Keithley, modelo 2410.



Figura 3.8 – Câmara de metal utilizada para isolamento da amostra.

Sendo assim, sabemos que cada reta da medida I vs. V representa um comprimento (de 1 a 4 quadrados) do filme e os coeficientes angulares estão inversamente relacionados com a resistência em cada comprimento do filme. Ou seja, as medidas de corrente vs. tensão nos fornecem as resistências em função da razão de aspecto de cada filme. Com isso, uma analogia (Figura 3.9) pode ser feita diretamente com a 2ª Lei de Ohm aplicada em fios (3.1); quanto maior o fio, maior será a resistência à passagem de corrente.

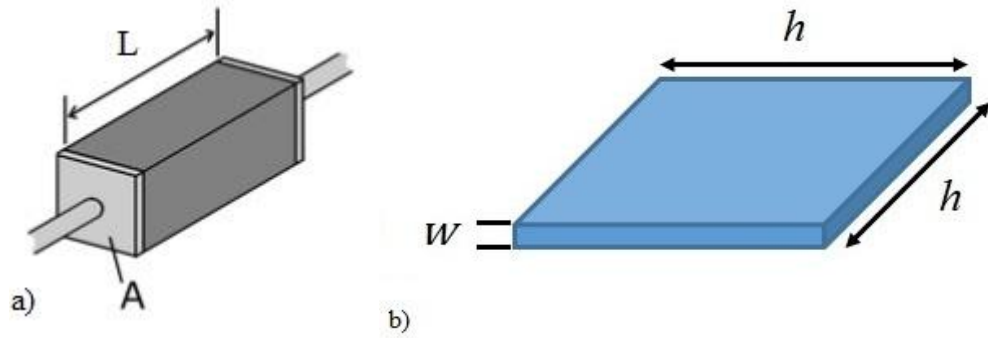


Figura 3.9 – a) fio quadrado condutor. b) filme entre eletrodos.

$$R = \rho \frac{L}{A} = \frac{\rho}{w} \frac{h}{h} \quad (3.1)$$

onde L representa o comprimento, A a área da seção transversal e ρ a resistividade do fio. Na Figura 3.9 b) ρ , w e h representam sua resistividade, espessura e largura/comprimento respectivamente. Obtido a resistência para cada comprimento da amostra, um gráfico de resistência versus número de quadrados (*Sq* – Abreviação do inglês “*square*” de “quadrado” em português) foi confeccionado, onde a resistência de folha (R_s) foi obtida.

É fácil simplificar a equação (3.1) para encontrar a resistência de folha (3.2), uma vez que o comprimento e a largura da amostra são os mesmos. Sabendo a resistência de folha e a espessura de cada filme fino, pode-se obter a condutividade de cada amostra (3.3), um parâmetro característico do material que independe de parâmetros geométricos.

$$R_s = \frac{\rho}{w} \quad (3.2)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.3)$$

3.5 Caracterização Óptica

Para encontrar os resultados ópticos, utilizou-se do espectrofotômetro Varian Cary 50 (Figura 3.10) que permite verificar a transmitância dos filmes de G:T/P:P em função de comprimentos de onda de 350 nm a 1000 nm.



Figura 3.10 - Espectrofotômetro de absorção UV-Vis Varian Cary 50.

Medidas em comprimentos de onda anteriores a 350 nm não foram efetuados pois o substrato de vidro começa a absorver a luz nesta região do espectro. Como referência, a transmitância do substrato de vidro sem filme foi medida como linha de base.

Sabendo a transmitância dos filmes, as propriedades ópticas dos filmes foram analisadas em conjunto com a teoria apresentada na seção 1.5.

3.6 Teste de solubilidade em água

Os testes de solubilidade em água foram realizados em filmes com 50% de PEDOT:PSS. O parâmetro variado neste experimento foi o tempo de submersão do filme em água. Os filmes foram pesados e posteriormente deixados em repouso num béquer com água. Primeiramente o filme foi mergulhado por 1 minuto, seco e pesado em seguida. Se houvesse variação na medida, ou se o filme se dissolvesse, esta amostra seria dada como solúvel em água, caso contrário, o filme era mergulhado novamente seguindo o tempo dado na Tabela 3.2 e o mesmo procedimento de medida era repetido.

Tabela 3.2 - Tempo de mergulho de filmes com 50% de PEDOT:PSS em água

Tempo de Imersão	Tempo Total de Imersão
1 min	1 min
+9 min	10 min
+20 min	30 min
+ 60 min	1h30min
+ 3 dias	3d1h30min

4 Resultados e Discussões

Por este trabalho apresentar um material novo onde misturas de soluções a base de sílica (GPTS:TEOS) com polímeros (PEDOT:PSS), diversas situações tiveram que ser superadas como por exemplo, a dissolução do material híbrido de sílica/orgânico (GPTS:TEOS) em um solvente que também pudesse ser utilizado no material polimérico (PEDOT:PSS), identificar o melhor método de deposição, saber se a amostra resistiria a degradação de solventes e calor, entre outras adversidades. Para dissolução e homogeneização do material, solventes normalmente usados no laboratório como etanol e isopropanol foram testados porém sem sucesso, o problema que ambos apresentavam era a não homogeneização entre o GPTS:TEOS e o PEDOT:PSS. A solução encontrada foi utilizar água deionizada, onde a homogeneização foi imediata. Até conseguirmos bons resultados, mais de 100 amostras tiveram que ser produzidas. Para obter a caracterização elétrica e óptica dos filmes fabricados a partir dos precursores de sílica GPTS:TEOS(1:1) e GPTS:TEOS(1:4) acrescidos com o polímero semicondutor PEDOT:PSS foram necessárias um total de 25 amostras, sendo que foi preciso analisar e realizar um tratamento de dados individualmente para cada amostra. Devido a esta abundância de dados, neste capítulo apresentaremos primeiramente os resultados de caracterização elétrica apenas de 1 das amostras como exemplo, uma vez que a metodologia de análise foi semelhante para todas as 25 amostras. Por fim, demonstraremos os resultados finais com gráficos (Figura 4.5 e Figura 4.8) que combinam os resultados de caracterização elétrica e óptica de todo o conjunto de amostras.

4.1 Resultados Elétricos

A Figura 4.1 mostra os resultados da curva de corrente em função da tensão (I vs. V) do filme de G:T:(1:1)/60%P:P. Podemos perceber que há 4 curvas com diferentes coeficientes angulares. Estas retas nos indicam a resistência do filme em função da razão de aspecto. Pode-se verificar que conforme aumentamos a razão de aspecto o coeficiente angular diminui, o que é esperado, pois o que se observa é a resistência aumentando conforme aumentamos o comprimento do filme.

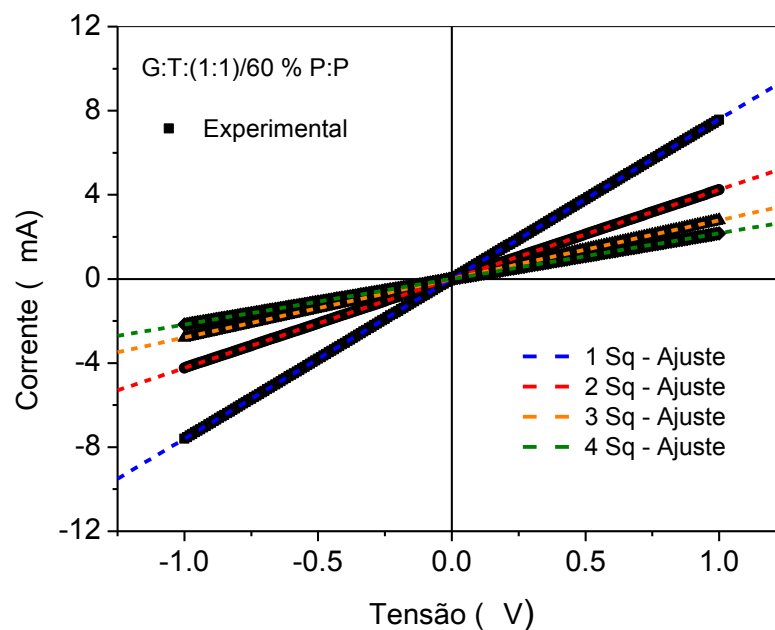


Figura 4.1 – Gráfico obtido com a medida de I vs. V para 1 filme.

Com os valores dos coeficientes angulares da Figura 4.1, isto é, com os valores das resistências, é possível obter um gráfico da resistência em função do número de quadrados (razão de aspecto) do filme (Figura 4.2) a fim de obter um parâmetro chamado de *resistência de folha*.

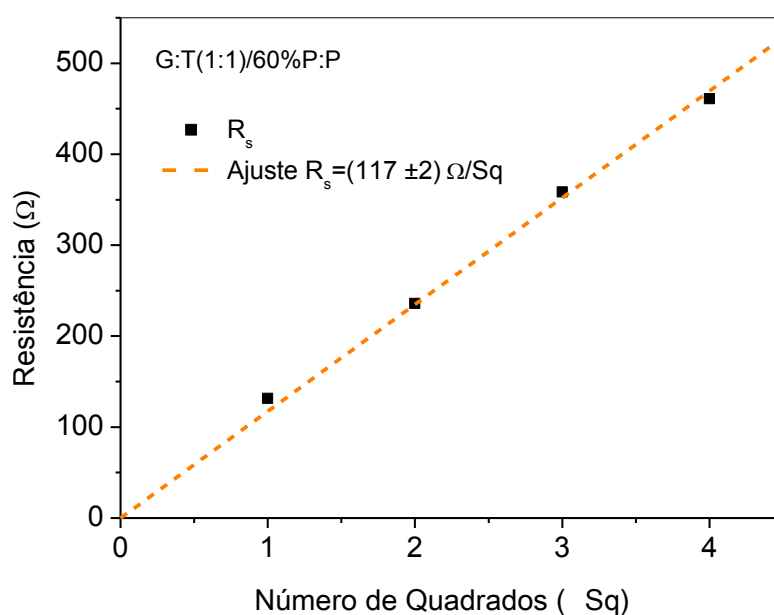


Figura 4.2 - Gráfico de R vs. Sq; coeficiente angular nos fornece a resistência de folha de 1 filme.

Na Figura 4.2, podemos observar que as resistências aumentam linearmente em função do comprimento do filme, indicando um comportamento ôhmico dos filmes. Por isso, o ajuste linear interceptando o zero se adéqua muito bem para obtermos o valor do coeficiente angular, o qual nos fornece a resistência por quadrado (resistência de folha “ R_s ”) do filme. No canto superior esquerdo da figura, podemos verificar que o ajuste nos indica que o filme possui resistência de folha de 117 Ôhms por quadrado.

As figuras 4.3 e 4.4 apresentam o procedimento para obtenção da resistência de folha de alguns dos filmes fabricados.

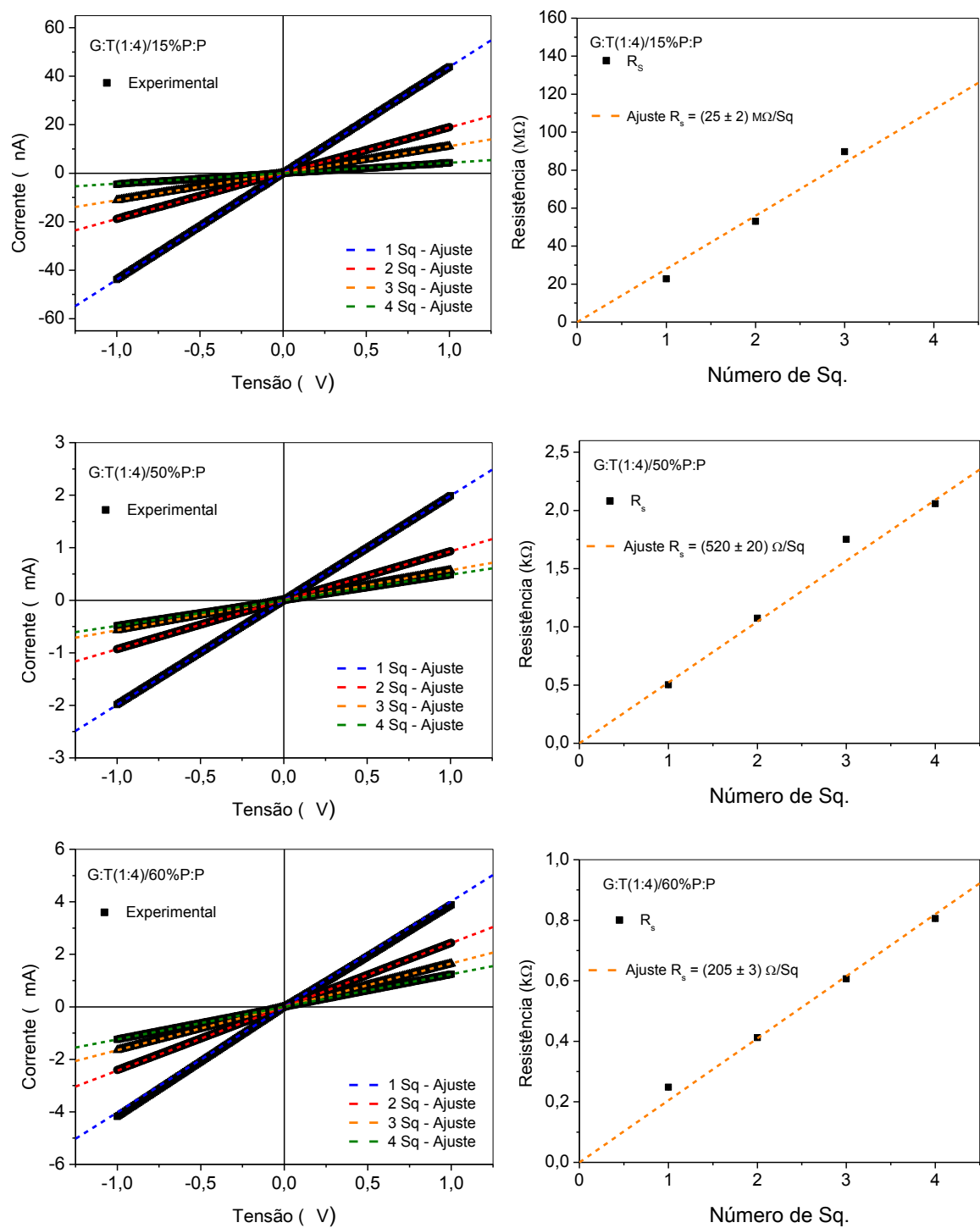


Figura 4.3 – Alguns exemplos de resultados para amostras de GPTS:TEOS(1:4)/PEDOT:PSS da medida I vs V e da construção dos gráficos de R vs. Número de Quadrados.

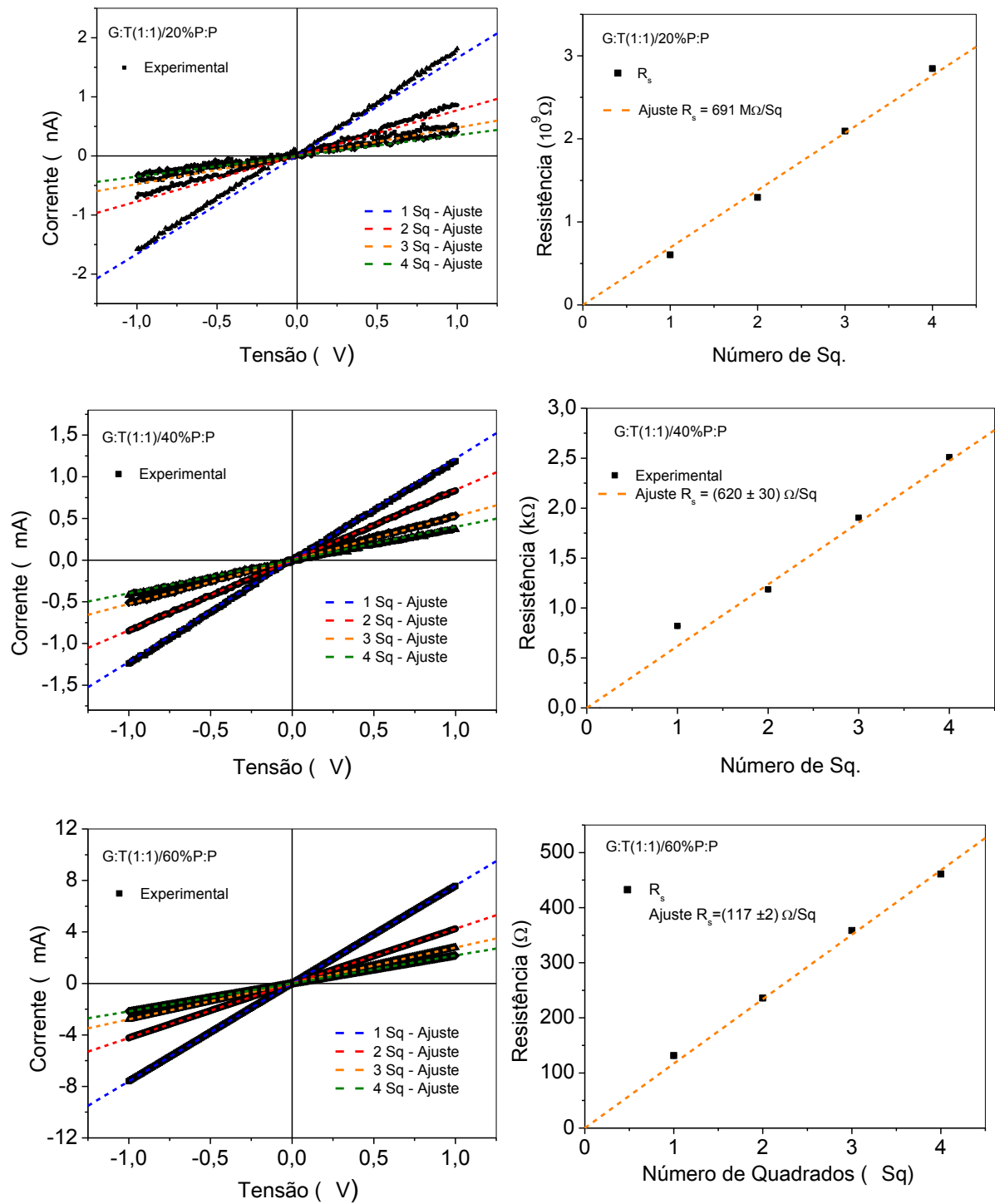


Figura 4.4 - Alguns exemplos de resultados para amostras de GPTS:TEOS(1:1)/PEDOT:PSS da medida I vs. V e da construção dos gráficos de R vs. Número de Quadrados.

Tabela 4.1 - Tabela utilizada para elaboração do gráfico de condutividade em função da concentração de PEDOT:PSS.

Concentração de PEDOT-PSS	Espessura (μm)	Resistência de Folha (Ω/sq)	Resistividade ($\Omega.\text{cm}$)	Condutividade (S/cm)
5	8,00	$2,39 \times 10^8$	$1,91 \times 10^4$	$5,23 \times 10^{-5}$
10	4,20	$3,21 \times 10^7$	$1,35 \times 10^3$	$7,42 \times 10^{-4}$
15	10,00	$2,50 \times 10^7$	$2,5 \times 10^2$	$4,00 \times 10^{-4}$
20	9,30	$1,03 \times 10^6$	95,8	0,01
30	7,00	2980	0,2	4,79
40	9,70	210	$2,04 \times 10^{-2}$	49,09
50	2,60	520	$1,35 \times 10^{-2}$	73,96
60	5,10	205	$1,05 \times 10^{-2}$	95,65
70	3,60	190	$6,84 \times 10^{-3}$	146,20
80	2,30	233	$5,36 \times 10^{-3}$	186,60
90	3,80	100	$3,80 \times 10^{-3}$	263,16
100	3,60	129	$4,64 \times 10^{-3}$	215,33

Uma vez obtido os resultados de resistências de folha e espessuras dos filmes, podemos obter a resistividade e, conseqüentemente, a condutividade como parâmetros que independem da geometria da amostra. A Figura 4.5 é obtida conforme os resultados apresentados na Tabela 4.1.

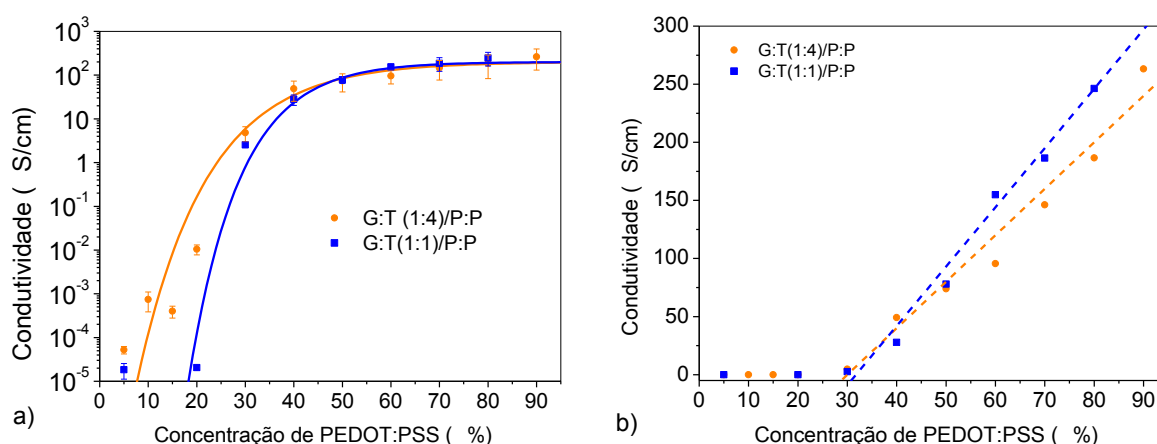


Figura 4.5 - a) mostra dependência exponencial e b) a dependência linear da curva de percolação da condutividade em função da concentração de PEDOT:PSS no material híbrido a base de GPTS:TEOS.

A Figura 4.5 apresenta as curvas de condutividade dos filmes em função da concentração em massa de PEDOT:PSS adicionado às matrizes híbridas de GPTS:TEOS com

as proporções molares de 1:1 (■) e 1:4 (●). Analisando a Figura 4.5 a) pode-se verificar que para concentrações superiores a 40 % do material condutor, as condutividades dos filmes independem da matriz híbrida empregada apresentando pequenas variações conforme o aumento da concentração do material condutor, sendo que em 50 % de polímero condutor a condutividade foi obtida com valor em torno de 90 S/cm e para 100 % foi obtida com aproximadamente 250 S/cm. Para concentrações abaixo de 40% observamos um crescimento exponencial da condutividade, diferente do que ocorre na Figura 4.6 b) onde o crescimento da condutividade segue uma função linear para concentrações acima de 40%. Esta diferença entre o crescimento exponencial para concentrações inferiores a 40% em massa de PEDOT:PSS e o crescimento linear para concentrações acima de 40% pode ser explicada pela teoria *VRH* e da percolação. Uma vez que temos transporte de cargas desordenado através do material polimérico condutor (PEDOT:PSS) espalhado no filme, o *VRH* nos afirma que a condutividade aumenta exponencialmente conforme aumentamos a concentração do PEDOT:PSS, visto que a quantidade de aglomerados do PEDOT:PSS aumenta conforme aumentamos a concentração de PEDOT:PSS tornando maior a probabilidade de ocorrer tunelamento de cargas entre estes aglomerados. Porém, ainda não há um caminho onde as cargas consigam se locomover de um extremo do filme até outro sem realizar saltos quânticos. A necessidade de ter que haver saltos quânticos para fazer com que haja transporte de cargas no filme faz com que a condutividade, apesar de aumentar exponencialmente até 5 ordens de grandeza, seja baixa, menor que 50 S/cm. A partir de 40% de PEDOT:PSS, o filme começa a ter uma condutividade significativa, aumentando linearmente com a concentração de PEDOT:PSS. Este fato nos permite inferir que ocorre percolação do material condutor em aproximadamente 40% em ambas as matrizes híbridas, ou seja, agora os elétrons conseguem se locomover de um extremo a outro através de um caminho de PEDOT:PSS, como um fio, sendo que o número de caminhos também aumenta proporcionalmente à quantidade de PEDOT:PSS no filme. Para concentrações acima da concentração de percolação, os materiais produzidos com as diferentes matrizes híbridas, apresentam valores de condutividade aproximadamente iguais. Para concentrações inferiores a de percolação o material produzido com a matriz de GPTS:TEOS (1:4) apresenta condutividade muito superior à do material produzido com a matriz de GPTS:TEOSS (1:1). Esta diferença pode ser explicada por o material GPTS:TEOS (1:4) ser menos viscoso, permitindo uma maior interconexão da fase condutora do material. Contudo, para concentrações superiores a de percolação a interconexão

da fase condutora ocorre independentemente da viscosidade do material, e assim, os materiais produzidos com as diferentes matrizes híbridas apresentam a mesma condutividade elétrica.

4.2 Resultados Ópticos

Com os valores de transmitância, os coeficientes de absorção em função de comprimentos de onda entre o UV-VIS dos filmes de G:T/P:P foram obtidos (Figura 4.6 e Figura 4.7).

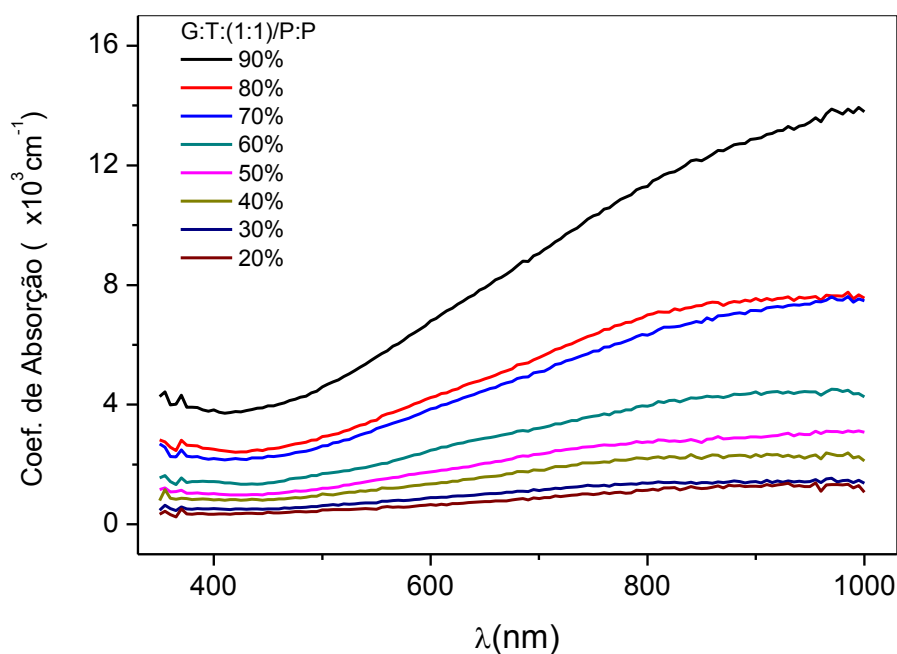


Figura 4.6 - Coeficiente de absorção dos filmes de G:T:(1:1)/%P:P variando a concentração em massa de PEDOT:PSS.

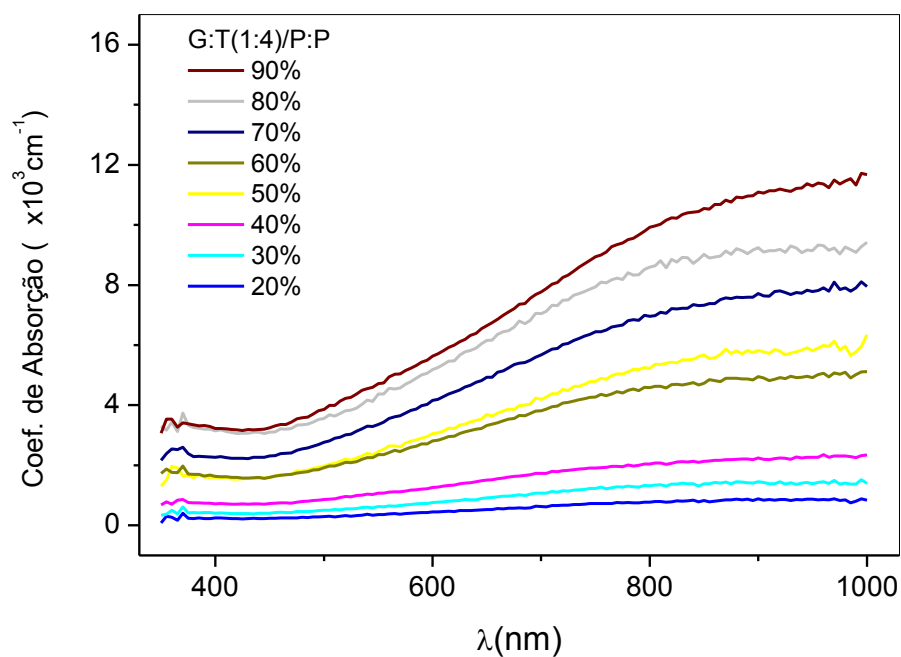


Figura 4.7 - Coeficiente de absorção dos filmes de G:T(1:4)/%P:P variando a concentração em massa de PEDOT:PSS.

Para entender como se dá a absorção de luz dos filmes em função da concentração em massa de PEDOT:PSS, os resultados dos coeficiente de absorção dos filmes foram combinados e analisados em 550 nm (Figura 4.8). Nota-se que para ambas as concentrações molares de GPTS:TEOS os coeficientes de absorção são idênticos, crescendo linearmente a partir de 30% de PEDOT:PSS.

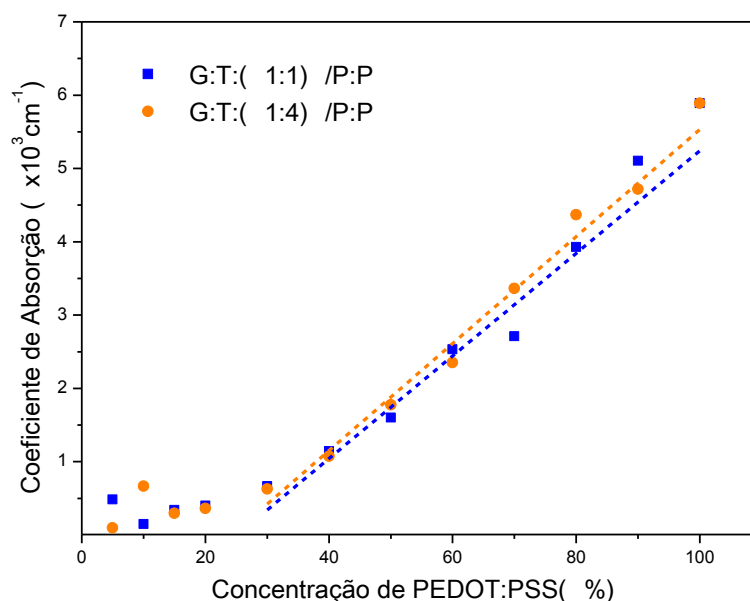


Figura 4.8 - Coeficientes de absorção óptica dos filmes de G:T: (1:1)/P:P e G:T: (1:4)/P:P em função da concentração do polímero.

4.3 Teste de solubilidade em água

Para saber se os filmes produzidos com GPTS:TEOS e PEDOT:PSS dissolviam em água, um teste de solubilidade foi realizado com filmes contendo 50% em massa de PEDOT:PSS. O teste revelou que, mesmo após 3 dias de imersão em água, não houve perda de massa nos filmes.

4.4 Diagramas que definem as características dos filmes semelhantes ao ITO

Com intuito de verificar a qualidade dos filmes como eletrodos transparentes, foram analisadas características ópticas e elétricas dos filmes de GPTS:TEOS(1:1 e 1:4)/PEDOT:PSS (G:T/P:P). Com isso, diagramas de transmitância em função do inverso da resistência de folha foram elaborados (Figura 4.9 e Figura 4.10). Estas figuras nos mostram as configurações das quais pode-se produzir filmes de G:T/P:P, bastando escolher a resistência de folha e transmitância do eletrodo desejado e verificar se esta configuração se adequa entre as linhas pretas pontilhada dos diagramas.

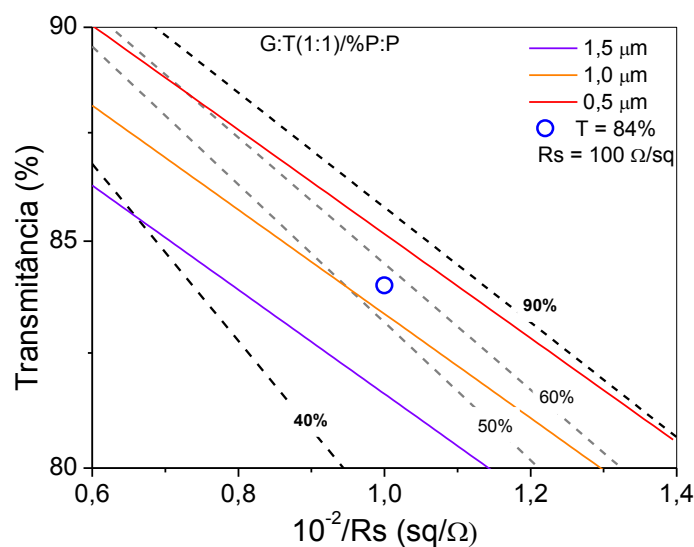


Figura 4.9 - Diagrama da transmitância em função do inverso da resistência de folha para filmes com diferentes espessuras e composições do tipo G:T: (1:1)/P:P.

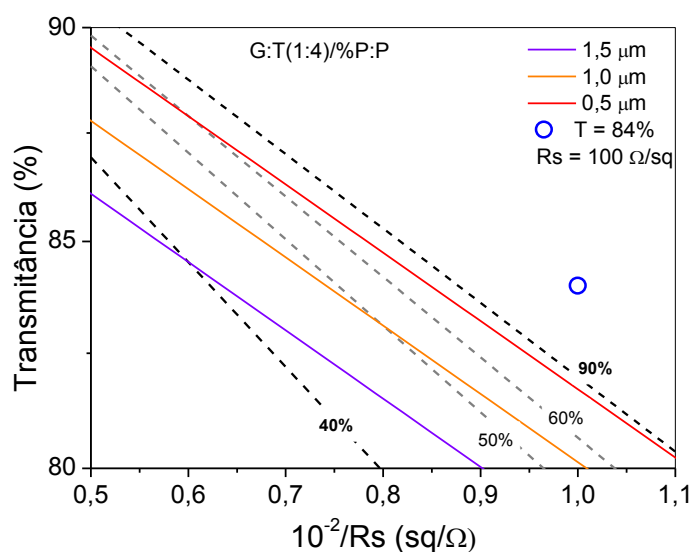


Figura 4.10 - Diagrama da transmitância em função do inverso da resistência de folha para filmes com diferentes espessuras e composições do tipo G:T: (1:4)/P:P.

Nos diagramas das Figuras 5.1 e 5.2, as linhas em azul, laranja e vermelho representam espessuras de 1,5 μm, 1,0 μm e 0,5 μm respectivamente. Com isso, vemos que é possível fabricar eletrodos deste material com espessura de micrometro, resistência de folha em torno de 100 Ω/sq e transmitância entre 75% e 90% ao acrescentar concentrações

superiores a 40% de PEDOT:PSS em qualquer matriz de GPTS:TEOS. Sendo assim, concluímos que estes filmes podem ser utilizados como eletrodos e seus valores são comparáveis ao óxido de índio-estanho (ITO), o material mais comum utilizado atualmente para fabricação de eletrodos transparentes. As características dos filmes de ITO estão representadas nos gráficos com pontos em azul, apresentando transmitância de 77% e resistência de folha de 100 Ω /sq.

5 Conclusão

Silicatos modificados organicamente (*ORMOSIL*) foram produzidos por processo *sol-gel* realizando a hidrólise dos precursores de sílica tetraetilortosilicato (TEOS) e 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS). Na intenção de fabricar eletrodos condutores, transparentes e não solúveis que pudessem ser depositados por técnicas simples e baratas de impressão gráfica, foi acrescentado o polímero condutor poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS) dopado com etilenoglicol aos precursores de sílica após realização da hidrólise. Toda produção deste material foi realizada em solução aquosa para que técnicas de deposição por impressão gráfica, como *spray-coating*, pudesse ser utilizada em substratos de vidro na forma de filme fino. Parâmetros ópticos e elétricos foram mensurados.

Referências

1. AEGERTER, M. A. **Wet Chemical Coating Technologies: An Overview**. Paris. 2012.
2. SCHERER, G. W. Proceeding of the Winter School of Glasses and Ceramics from Gels. **Sol-Gel Science and Technology**, São Paulo, Brazil, p. 81 - 87, 1989.
3. BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. London: Academic Press, Inc., v. único, 1990.
4. GRAHAM, T. **Journal of the Chemical Society**, 17, 1864. 38-327.
5. SECRIST, D. R.; MACKENZIE, J. D. Modern aspectos of the vitreous state, London: Butterworths, v. 3, p. 149, 1964.
6. GOZZI, G. **Estudos das propriedades elétricas de células eletroquímicas emissoras de luz de derivados de polifluoreno**. São Carlos, 2011.
7. NARDES, A. M. **On the conductivity of PEDOT: PSS thin films**. Eindhoven, 2007.
8. CARR, O. **Estudo, Construção e Caracterização de diodos Orgânicos tipo Schottky**, 2012.
9. CALLISTER, J. W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Utah: LTC.
10. KITTEL, C. **Introduction to Solide State Physics**. Berkeley: John Wiley & Sons Inc., 2005.
11. ZOPPEI, R. T. **Polianilina: Síntese, Filmes, Dopagem e Condução DC**. São Carlos - SP, 1999.
12. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/639281?lang=pt®ion=BR>.

13. ETRATÉGIAS para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS.
Quím. Nova, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 807-812, julho 2004.
14. INNOCENZI, P. Dalton Trans, 2009. 9146–9152.