

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

RENAN COLUCCI

**Desenvolvimento de um compósito contendo polímero condutor
(PEDOT:PSS) e material *ORMOSIL* (GPTMS) com aplicação na
fabricação de dispositivos eletroluminescentes.**

Orientador: Prof. Dr. Giovani Gozzi
Co-orientador: Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Rio Claro, SP.

2016

RENAN COLUCCI

**Desenvolvimento de um compósito contendo polímero condutor
(PEDOT:PSS) e material *ORMOSIL* (GPTMS) com aplicação na fabricação
de dispositivos eletroluminescentes.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Prof.Dr.Giovani Gozzi

Co-orientador: Prof.Dr. Fábio Simões de Vicente

Rio Claro, SP.
2016

547.87 Colucci, Renan
C725d Desenvolvimento de um compósito contendo polímero condutor (PEDOT:PSS) e material ORMOSIL (GPTMS) com aplicação na fabricação de dispositivos eletroluminescentes. / Renan Colucci. - Rio Claro, 2016
116 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

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

Orientador: Giovani Gozzi

Coorientador: Fábio Simões de Vicente

1. Polímeros. 2. Eletrodo transparente. 3. Filmes insolúveis. 4. VRH-3D. I. Título.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Giovani Fornereto Gozzi (orientador)

Departamento de Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE)
– UNESP/RIO CLARO (SP)

Prof. Dr. Rafael Henriques Longaresi

Centro de Ciências da Natureza – UFSCAR/Buri (SP)

Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos

Departamento de Física do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas
(IBILCE) – UNESP/ São José do Rio Preto (SP)

Rio Claro, SP.
27 de junho de 2016

Resultado: APROVADO

Dedicatória

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Claudio e Vera, que sempre me
apoiaram e me incentivaram durante
a minha vida acadêmica.*

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Giovani Gozzi, pela sugestão do tema, pelas discussões, pelos conselhos e principalmente pela confiança a mim conferida.

Agradeço ao Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia por me recepcionar na UNESP e me apresentar ao Prof. Dr. Giovani Gozzi.

Agradeço ao Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente pela gentileza de emprestar o espectrômetro UV-Vis, ao Prof. Dr. Ervino Carlos Ziemath por disponibilizar o microscópio óptico e ao Grupo de Polímeros do IFSC-USP (São Carlos) pela gentileza de emprestar o perfilômetro.

Agradeço aos técnicos Geraldo Ap. de Lima Sobrinho, Leandro Xavier Moreno e André Paganotti Faber que sempre estiveram disponíveis para eventuais assistências.

Agradeço aos colegas de laboratório Cleber Alexandre Amorim, Alisson Henrique Ferreira Marques, Lucas Augusto Moisés, Flávio Feres e Denis Expedito Martins que, sempre que necessário, me ajudaram durante a realização dos experimentos e análise de dados. Em especial gostaria de agradecer ao colega Mateus Henrique Quadros que gentilmente me guiou durante os meus primeiros passos no laboratório.

Aos meus pais e irmão agradeço pelo apoio constante em todas as minhas decisões. Também agradeço pela confiança que depositaram em mim durante esses dois anos, que sempre me serviu de incentivo para prosseguir mesmo diante das dificuldades. Agradeço a minha namorada pelo apoio, incentivo e principalmente pela paciência e tolerância em relação à ausência e falta de tempo durante esses dois anos. Agradeço aos amigos da minha cidade natal que mesmo a distância sempre me apoiaram e incentivaram.

Por fim, agradeço a CAPES pela bolsa concedida.

Sumário

| | |
|--|-------------|
| LISTA DE FIGURAS..... | I |
| LISTA DE TABELAS | V |
| LISTA DE ABREVIACÕES | VI |
| LISTA DE SÍMBOLOS | VIII |
| RESUMO..... | XI |
| ABSTRACT..... | XII |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. Dispositivos Eletroluminescentes | 1 |
| 1.2. Divisão do Trabalho | 4 |
| 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... | 5 |
| 2.1. ORMOSIL..... | 5 |
| 2.2. Polímeros | 6 |
| 2.2.1. Polímeros Condutores | 7 |
| 2.3. Transporte de Cargas em Materiais Desordenados | 12 |
| 2.4. Compósitos | 14 |
| 2.5. Teoria de Percolação | 15 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS | 18 |
| 3.1. Materiais..... | 18 |
| 3.1.1. Polímero condutor: PEDOT:PSS | 18 |
| 3.1.2. ORMOSIL: GPMTS | 19 |
| 3.1.3. Material Luminescente: Zn ₂ SiO ₄ :Mn | 19 |
| 3.2. Métodos Experimentais | 20 |
| 3.2.1. Produção dos Filmes de PEDOT:PSS/GPTMS | 20 |
| 3.2.2. Produção dos Dispositivos Eletroluminescentes..... | 23 |
| 3.2.3. Caracterização Morfológica | 24 |
| 3.2.4. Caracterização Óptica | 25 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2.5. Teste de Solubilidade | 26 |
| 3.2.6. Caracterização Elétrica DC (I vs.V) | 27 |
| 3.2.7. Caracterização dos Dispositivos Eletroluminescentes | 29 |
| 4. RESULTADOS | 35 |
| 4.1. Caracterização Morfológica | 35 |
| 4.2. Caracterização Óptica | 38 |
| 4.3. Teste de Solubilidade | 40 |
| 4.4. Caracterização Elétrica DC (I vs. V) | 41 |
| 5. DISCUSSÕES | 45 |
| 6. APLICAÇÕES | 53 |
| 6.1. Eletrodo Transparente..... | 53 |
| 6.2. Dispositivo Eletroluminescente | 55 |
| 6.2.1. Eletrodo transparente de ITO | 55 |
| 6.2.2. Eletrodo transparente de PEDOT:PSS/GPTMS (50/50) | 58 |
| 6.2.3. Folha de Níquel | 59 |
| 7. CONCLUSÃO..... | 60 |
| 8. BIBLIOGRAFIA | 63 |
| APÊNDICES | 69 |
| APÊNDICE A: Teoria Quântica de Feynman para Ligação Química Covalente..... | 69 |
| APÊNDICE B: Transporte de Carga em Materiais Desordenados..... | 71 |
| ANEXOS..... | 82 |
| ANEXO A: Resultados de microscopia óptica | 82 |
| ANEXO B: Gráficos da resistência em função da razão de aspecto..... | 84 |
| ANEXO C: Gráficos da resistência de folha em função da espessura..... | 86 |
| ANEXO D: Gráficos da condutividade elétrica em função da temperatura segundo o modelo <i>Variable Range Hopping</i> (VRH) | 88 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1: (a) Material polimérico totalmente amorfo. (b) Material polimérico parcialmente amorfo. Imagem retirada da referência [18]. | 6 |
| Figura 2.2: Estrutura química dos principais polímeros condutores com suas respectivas condutividade. Imagem retirada da referência [20]. | 7 |
| Figura 2.3: Energias dos orbitais moleculares obtidas através do efeito fotoelétrico com incidência de raios X para os alcanos CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₅ H ₁₂ , C ₉ H ₂₀ e C ₁₃ H ₂₈ . Imagem retirada e modificada da referência [21]. | 8 |
| Figura 2.4: Ligação π e σ formadas pela sobreposição dos orbitais p_z e sp^2 , respectivamente. Imagem retirada da referência [23]. | 9 |
| Figura 2.5: (a) Diagrama de energia dos orbitais moleculares ligante e antiligante, mostrando que o orbital π está totalmente preenchido e orbital π^* está totalmente vazio. As setas representam os elétrons com spin opostos. (b) Representação das bandas contínuas de energia formadas pelas sucessivas ligações π e π^* da cadeia polimérica. | 10 |
| Figura 2.6: Estrutura química do PEDOT:PSS com a ilustração da reação de oxido-redução. Imagem retirada e modificada da referência [27]. | 11 |
| Figura 2.7: Configuração dos estados localizados em um material desordenado. Imagem retirada e modificada da referência [27]. | 12 |
| Figura 2.8: (a) Sistema não percolado. (b) Sistema percolado com um único “caminho ligado”. (c) Sistema percolado com vários “caminhos ligados”. | 15 |
| Figura 3.1: Estrutura química de uma molécula de 3-glicidoxipropil-trimetoxissilano (GPTMS). | 19 |
| Figura 3.2: (a) Kit Aerógrafo da marca <i>Western</i> . (b) Máscara de acrílico. (c) Chapa aquecida. | 22 |
| Figura 3.3: Fotografia de um filme de PEDOT:PSS/GPTMS com os eletrodos de ouro. | 23 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.4: Esquema de montagem do aparato experimental para medidas (I vs. V) DC..... | 27 |
| Figura 3.5: Esquema de montagem do aparato experimental para medidas de L_v e I vs. V... | 30 |
| Figura 3.6: Diagrama de Cromaticidade..... | 33 |
| Figura 3.7: Exemplo de utilização do diagrama CIE..... | 33 |
| Figura 4.1: Imagens de microscopia óptica obtidas durante a caracterização morfológica do filme de PEDOT:PSS/GPTMS (60/40) na condição de luz refletida. (a) Imagem da borda do filme (magnificação de 50 x). (b), (c) e (d) Imagens da região central do filme obtidas com diferentes magnificações: (b) 50 x; (c) 100 x e (d) 200 x..... | 36 |
| Figura 4.2: Imagens de microscopia óptica obtidas durante a caracterização morfológica do filme de PEDOT:PSS/GPTMS (60/40) na condição de luz transmitida. (a) Imagem da região central do filme (magnificação de 100 x) e (b) Imagem da região central do filme (magnificação de 200 x). | 36 |
| Figura 4.3: Topografia de um filme composto por PEDOT:PSS puro..... | 38 |
| Figura 4.4: Gráfico de α vs. λ dos filmes compostos por PEDOT:PSS/GPTMS..... | 39 |
| Figura 4.5: Gráfico de α vs. $C_{\text{PEDOT:PSS}}$ para as cores primárias definidas pelo padrão RGB. . | 39 |
| Figura 4.6: Gráfico de Absorbância normalizada vs. Tempo para os filmes compostos de PEDOT:PSS/GPTMS com proporção de (30/70); (50/50); (70/30) e (90/10). Os resultados foram obtidos para o comprimento de onda de 900 nm. | 40 |
| Figura 4.7: (a) Gráfico de I vs. V para o filme composto por PEDOT:PSS/GPTMS (50/50). (b) Gráfico de R vs. n. O coeficiente angular da curva R vs. n fornece a resistência de folha do filme..... | 41 |
| Figura 4.8: Gráfico de R_s vs. $1/\omega$ para o filme composto por PEDOT:PSS/GPTMS (50/50). | 42 |
| Figura 4.9: Gráfico de σ vs. $C_{\text{PEDOT:PSS}}$. (a) Escala logarítmica. (b) Escala linear. | 43 |
| Figura 4.10: Gráfico de I vs. V em diferentes temperaturas para um filme composto por PEDOT:PSS/GPTMS (50/50). | 44 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.11: Gráfico de σ vs. T para o filme composto por PEDOT:PSS/GPTMS (50/50). ... | 44 |
| Figura 5.1: Gráfico de $\ln(\sigma)$ vs. $T^{-1/(1+D)}$ do filme composto por PEDOT:PSS/GPTMS (50/50). (a) Caso 1D. (b) Caso 2D. (c) Caso 3D. | 46 |
| Figura 5.2: Gráfico do Coef. de Determinação vs. $C_{\text{PEDOT:PSS}}$. (a) Temperatura > P. Inflexão. (b) Temperatura < P. Inflexão. | 47 |
| Figura 5.3: Gráfico do P. Inflexão vs. $C_{\text{PEDOT:PSS}}$ | 49 |
| Figura 5.4: Gráfico de $T_0^{1/4}$ vs. $(C_{\text{PEDOT:PSS}})^{-1/4}$ | 49 |
| Figura 5.5: (a) Gráfico de $\ln(\sigma)$ vs. $C^{-1/4}$ com o ajuste teórico segundo o VRH 3-D para os filmes com concentração de PEDOT:PSS menores que 40 %. (b) Gráfico de σ vs. C com o ajuste teórico linear para os filmes com concentração de PEDOT:PSS maiores que 40 %. | 50 |
| Figura 5.6: Gráfico de σ vs. $C_{\text{PEDOT:PSS}}$ com os ajuste teóricos obtidos para concentrações maiores e menores que a concentração de percolação. | 51 |
| Figura 6.1: Gráfico de t vs. $1/R_S$ (figura de mérito) para a cor verde (555 nm), contendo o custo para a produção de eletrodo transparente. | 53 |
| Figura 6.2: Fotografia de um filme de PEDOT:PSS (50/50) sendo utilizado como parte de um circuito. | 54 |
| Figura 6.3: Arquiteturas dos dispositivos que foram fabricados utilizando o compósito proposto no presente estudo. | 55 |
| Figura 6.4: Fotografia do dispositivo EL em funcionamento (PEDOT:PSS/GPTMS/ Zn_2SiO_4 :Mn) em um ambiente iluminado. | 56 |
| Figura 6.5: (a) Gráfico de L_V e I vs. V do dispositivo composto por PEDOT:PSS/GPTMS/ Zn_2SiO_4 :Mn. (b) Gráfico da E_1 vs. V do dispositivo composto por PEDOT:PSS/GPTMS/ Zn_2SiO_4 :Mn. | 57 |
| Figura 6.6: Espectro de emissão do dispositivo EL composto por PEDOT:PSS/GPTMS/ Zn_2SiO_4 :Mn. <i>Inset</i> : Diagrama de cromaticidade CIE do dispositivo EL. | 57 |

Figura 6.7: Gráfico de L_V e I vs. V do dispositivo composto por PEDOT:PSS/GPTMS/ Zn_2SiO_4 :Mn construído sobre um substrato contendo PEDOT:PSS/GPTMS (50/50) como eletrodo transparente. (b) Gráfico da E_1 vs. V do dispositivo composto por PEDOT:PSS/GPTMS/ Zn_2SiO_4 :Mn..... 58

Figura 6.8: Gráfico de L_V e I vs. V do dispositivo composto por PEDOT:PSS/GPTMS/ Zn_2SiO_4 :Mn construído sobre uma folha de níquel..... 59

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 4.1: Espessuras dos filmes compostos por PEDOT:PSS/GPTMS obtidas a partir da perfilometria. | 37 |
| Tabela 4.2: Resistência de folha e condutividade elétrica dos filmes compostos por PEDOT:PSS/GPTMS. | 42 |
| Tabela 5.1: Valores obtidos realizando a média dos coeficientes de determinação. | 47 |
| Tabela 5.2: Tabela com os valores das temperaturas de <i>hopping</i> (T_0) para os filmes compostos por PEDOT:PSS/GPTMS. | 48 |

LISTA DE ABREVIACÕES

| | |
|------------------|--|
| ACFTEL | Dispositivo eletroluminescente de filme fino operado em corrente alternada (<i>Alternated current thin film electroluminescent device</i>) |
| APTS | 3-Aminopropil-trietoxisilano |
| CIE | Comissão Internacional de Iluminação (<i>Comission Internationale d l'Eclairage</i>) |
| CRT | Tubo de raios catódicos |
| DC | Corrente contínua |
| EL | Eletroluminescente |
| FPD | Painel de exibição plano (<i>Flats painel display</i>) |
| GPTMS | 3-Glicidoxipropil-trimetilsilano |
| HNO ₃ | Ácido nítrico |
| H ₂ O | Água |
| ITO | Óxido de estanho e índio (<i>Indium tin oxide</i>) |
| ORMOSIL | Silicatos orgânicos modificados (<i>Organic modified silicate</i>) |
| PEDOT:PSS | Poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poliestireno sulfonado |

| | |
|--------------------------------------|---|
| PLED | Diodo polimérico emissor de luz (<i>Polymer light emitting diode</i>) |
| POMA | Poli(<i>o</i> -metoxianilina) |
| P(VDF-TrFe) | Poli(fluoreto de vinilideno-co-trifluoretileno) |
| SnO ₂ | Dióxido de estanho |
| Sol | <i>Solids on liquids</i> |
| TEOS | Tetraetilortosilicato |
| TMOS | Tetrametilortosilicato |
| UV-Vis | Ultra violeta-visível |
| VRH | <i>Variable range hopping</i> |
| VTES | Vinil-trietoxisilano |
| ZnS | Sulfeto de zinco |
| Zn ₂ SiO ₄ :Mn | Silicato de zinco dopado com manganês |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|-----------------|---|
| E | Energia (eV) |
| k | Número de onda (m^{-1}) |
| b | Distância entre átomos em uma molécula (m) |
| F | Constante relacionada a superposição dos orbitais moleculares |
| λ | Comprimento de onda (nm) |
| E_i | Energia do i -enésimo estado localizado (eV) |
| Ps_{ij} | Probabilidade de salto entre dois estados localizados |
| L | Distância entre dois estados localizados (nm) |
| ξ | Comprimento de localização do portador de carga (nm) |
| ΔE_{ij} | Diferença de energia entre dois estados localizados (eV) |
| K_B | Constante de Boltzmann (eV/K) |
| T | Temperatura (K) |
| T_0 | Temperatura de <i>hopping</i> (K) |
| D | Dimensionalidade |
| σ | Condutividade elétrica (S/cm) |

| | |
|--------------|--|
| σ_0 | Condutividade elétrica máxima (S/cm) |
| $N(E_f)$ | Densidade de estados localizados próximos ao nível de Fermi (eV.nm ³) ⁻¹ |
| $N_0(E_f)$ | Densidade de estados localizados do PEDOT:PSS próximos ao nível de Fermi (eV.cm ³) ⁻¹ |
| C | Concentração de PEDOT:PSS (%) |
| t | Transmitância |
| I_t | Intensidade de luz transmitida (u.a.) |
| I_{t0} | Intensidade de luz incidente (u.a.) |
| α | Coefficiente de absorção óptico (cm ⁻¹) |
| ω | Espessura (nm) |
| A | Absorbância (u.a.) |
| $S(\lambda)$ | Espectro de emissão luz |
| P_c | Pureza de cor (%) |
| I | Corrente elétrica (A) |
| V | Diferença de potencial (V) |
| R | Resistencia elétrica (Ω) |

| | |
|--------------------|---|
| R_S | Resistencia de Folha (Ω/Sq) |
| ρ | Resistividade ($\Omega.cm$) |
| h | Dimensão da amostra (cm) |
| L_f | Corrente elétrica gerada pelo fotodiodo (A) |
| L_v | Luminância (cd/m^2) |
| E_l | Eficiência luminosa (cd/A) |
| a | Área de seção transversal (cm) |
| Ω | Ângulo sólido (sr) |
| $F_D(\lambda)$ | Responsividade do fotodiodo |
| $R_{Fot}(\lambda)$ | Responsividade fotóptica do olho humano |
| n | Razão de aspecto |

RESUMO

Atualmente é possível fabricar dispositivos eletroluminescentes (EL) utilizando como material ativo uma dispersão de um pó eletroluminescente inorgânico em uma matriz polimérica condutora. Entretanto, esses materiais são quimicamente instáveis, o que impede a deposição de alguns materiais solúveis sobre eles, como por exemplo, eletrodos de tinta prata. Para solucionar este problema, desenvolvemos uma matriz condutora e quimicamente estável formada pelo polímero condutor poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS) e pelo material sílica-orgânico 3-glicidoxipropil trimetilsilano (GPTMS). Foram produzidos compósitos de PEDOT:PSS/GPTMS com diversas concentrações de PEDOT:PSS, com os quais foram produzidos filmes uniformes, insolúveis e com condutividade elétrica entre 2 S/cm e 400 S/cm. A dependência da condutividade elétrica destes materiais em função da temperatura e da concentração de PEDOT:PSS foi descrita pelo modelo de transporte de cargas *variable range hopping* (VRH-3D). Adicionando-se o material eletroluminescente (EL) inorgânico silicato de zinco dopado com manganês ($Zn_2SiO_4:Mn$) à matriz condutora de PEDOT:PSS/GPTMS foi obtido um compósito para a produção de dispositivos EL. Depositando-se este compósito EL sobre substratos de vidro contendo eletrodos transparentes de óxido de estanho e índio, foram obtidos dispositivos EL com tensão de operação de 30 V e eficiência luminosa de 1,3 cd/A. Além disso, a transmitância óptica e a resistência de folha de filmes do compósito condutor (PEDOT:PSS/GPTMS) foram avaliadas, demonstrando que este material apresenta propriedades compatíveis com a aplicação como eletrodo transparente. Por fim, foram produzidos dispositivos EL utilizando o compósito condutor PEDOT:PSS/GPTMS como eletrodos e o compósito EL PEDOT:PSS/GPTMS/ $Zn_2SiO_4:Mn$ como material ativo. Com este experimento, foi demonstrada a possibilidade de fabricar dispositivos EL por rota líquida, onde o compósito PEDOT:PSS/GPTMS foi utilizado tanto para a fabricação dos eletrodos como para a produção do material ativo do dispositivo.

Palavras chave: Compósito. Material Condutor. Eletrodo Transparente. Dispositivo Eletroluminescente. VRH-3D.

ABSTRACT

It is possible to fabricate light-emitting (LE) devices with LE composites as active material. These light-emitting composites are produced with a LE inorganic powder dispersed into a conducting polymer matrix. However, these composites are chemically unstable, limiting the deposition of soluble materials over it. To overcome this problem we developed a high-stability conductive matrix comprising the conductive polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) and the organic-silicate 3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane (GPTMS). Composites PEDOT:PSS/GPTMS with diverse weight concentrations of PEDOT:PSS were produced and used to fabricate high-stability films with electrical conductivity from 2 S/cm up to 400 S/cm. The charge transport in these conductive composites were studied as function of the temperature, as well as of the PEDOT:PSS concentration, and described by the 3D variable range hopping model. A light-emitting composite was produced adding to this conductive composite the inorganic electroluminescent powder Mn-doped zinc silicate ($Zn_2SiO_4:Mn$). Light-emitting devices, with turn-on voltage of 30 V and luminous efficacy of 1.3 cd/A, were produced with a coating of the developed LE composite done over glass substrates containing indium tin oxide transparent electrodes. Additionally, the optical transmittance and sheet resistance of films produced with the conductive composite PEDOT:PSS/GPTMS were evaluated showing that this material is suitable to fabricate transparent electrodes. Finally, were produced light-emitting devices employing the conductive composite PEDOT:PSS/GPTMS as electrodes and the light-emitting composite PEDOT:PSS/GPTMS/ $Zn_2SiO_4:Mn$ as active material. This experiment has shown the fabrication of solution-processed light-emitting devices using the composite PEDOT:PSS/GPTMS as transparent electrode and as component of the active material.

Keywords: Composite. Conducting Material. Transparent Electrode, Electroluminescent Device. VRH-3D.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a demanda por dispositivos emissores de luz cresceu acentuadamente devido a sua grande aplicabilidade. Esses dispositivos são indispensáveis para a produção de *displays* empregados na fabricação de televisões, celulares, computadores e também são utilizados em iluminação ambiente, mostradores visuais, entre outros.

1.1. Dispositivos Eletroluminescentes

Existe uma classe de dispositivos emissores de luz conhecida como dispositivo eletroluminescente (EL), no qual o princípio de funcionamento é a conversão de energia elétrica em luminosa. Os dispositivos ELs podem ser divididos em três categorias, de acordo com o material ativo (aquele que promove a conversão de energia elétrica em luz), os compostos por materiais inorgânicos, os compostos por materiais orgânicos poliméricos e os que utilizam um composto orgânico polimérico/inorgânico. As duas últimas categorias, devido à estrutura desordenada dos materiais orgânicos poliméricos, permite a produção de dispositivos ELs por rota líquida, possibilitando a fabricação a partir de técnicas de impressão gráfica, que são técnicas de baixo custo de implantação e compatíveis com a produção em larga escala [1].

O primeiro nome relacionado ao fenômeno de eletroluminescência é Destraiu, no ano de 1936 a partir de um experimento com partículas de sulfeto de zinco (ZnS), pó inorgânico, dispersas em óleo de mamona, ele observou que essa mistura emitiria luz sob campos elétricos intensos [2], [3]. Porém, sua descoberta enfrentava alguns problemas, o principal era que na época não havia eletrodos transparentes. Como problemas secundários havia a instabilidade do dispositivo, baixo brilho e seu curto tempo de vida. Mesmo com o surgimento dos eletrodos condutores e transparentes feitos de dióxido de estanho (SnO₂) em 1950, a produção dos dispositivos ELs ainda se deparava com os problemas secundários. No ano de 1974 estes problemas foram solucionados com o surgimento de um novo dispositivo EL desenvolvido por Inoguchi *et al.*. Este novo dispositivo, conhecido como *alternated*

current thin film electroluminescent device (ACTFEL), foi produzido com uma camada ativa de ZnS:Mn²⁺ disposta como intermediária a duas camadas isolantes [4], além dos eletrodos. Este tipo de dispositivo apresenta bom desempenho, entretanto este é construído com uma estrutura de multicamadas complexa, obtida com a deposição dos materiais por evaporação. Além disto, a estrutura ACTFEL opera apenas com tensão alternada.

Em 1988 foi desenvolvido o primeiro dispositivo EL utilizando um material orgânico polimérico, este dispositivo ficou conhecido como *Polymer Light Emitting Diode* (PLED) [5]. Essa classe de dispositivos apresenta como limitação tecnológica a necessidade de ser construído com camada ativa com espessura nanométrica (filmes ultrafinos), o que demanda a produção dos dispositivos em ambientes altamente controlados (salas-limpa). Outra limitação é a necessidade de utilização de um metal com função trabalho de aproximadamente 2,0 eV como catodo, porque metais com esta característica são altamente reativos com oxigênio e umidade, e devem ser depositados por evaporação térmica em alto-vácuo [6]. Finalmente, a solubilidade dos materiais semicondutores poliméricos em solventes, como por exemplo, água, dimetilformamida, n-metil pirrolidona e acetona, que possibilita o processamento por rota líquida, limita a deposição de outros materiais solúveis sobre a camada ativa do dispositivo. Pois, ao sobrepor camadas de materiais que possuem o mesmo solvente há a possibilidade de ocorrer à dissolução da camada já depositada. Na prática, embora o material ativo de PLEDs possa ser processado por rota líquida, isto não viabiliza a produção de dispositivos em larga escala por técnicas de impressão gráfica. A principal origem desta limitação técnica está na necessidade de produzir múltiplas camadas ultrafinas uniformes e de empregar eletrodos metálicos altamente reativos e eletrodo transparente e condutor composto por óxido de estanho e índio (ITO - *Indium Tin Oxide*). Tanto o eletrodo de ITO como o eletrodo metálico, em geral, não podem ser processados por rota líquida. Por este motivo, mesmo que a camada ativa e demais camadas intermediárias do PLED sejam processadas por técnicas de impressão gráfica (com baixo custo) os eletrodos deverão ser produzidos por técnicas de alto custo e baixa produtividade.

No ano de 2007 surgiu o primeiro dispositivo EL utilizando um compósito orgânico polimérico/inorgânico, ele foi desenvolvido por Chinaglia *et al.* [7]. Os materiais poliméricos utilizados foram a poli(o-metoxianilina) (POMA) e o copolímero poli(fluoreto de vinilideno-co-trifluoretileno) P(VDF-TrFE) e o material inorgânico foi o

silicato de zinco dopado com manganês ($Zn_2SiO_4:Mn$). Este novo material combina as propriedades elétricas e a solubilidade dos materiais eletrônicos poliméricos com a eletroluminescência dos materiais inorgânicos ELs. Neste estudo, foi construído um dispositivo processado com o material ativo em solução e depositado sobre um substrato de vidro contendo o eletrodo transparente e condutor de ITO. Dispositivos produzidos com este material ativo não demandam um elevado controle da espessura da camada ativa (aproximadamente micrométrica) e o uso de um eletrodo reativo. Porém por utilizar materiais solúveis, esta tecnologia não permite o uso de eletrodos processados em solução, tais como eletrodos de tinta prata. Por este motivo, foram utilizados eletrodos depositados por evaporação térmica em alto-vácuo, o que é incompatível com a produção em larga escala e com baixo custo.

A caracterização do dispositivo desenvolvido por Clinaglia *et al.* demonstrou que para uma tensão de 100 V sua luminância foi de aproximadamente 100 cd/m^2 com 90,4 % de pureza na luz verde. A emissão de luz foi estável, durante 13 h de atividade em corrente contínua (DC) houve uma variação de 20% da luminescência [7]. Atualmente existem algumas empresas que fornecem materiais similares para a produção de dispositivos ELs, como por exemplo, a *Dupont*, cujos materiais apresentam luminância na faixa de $33 - 89 \text{ cd/m}^2$ quando operado em uma tensão de 100 V [8], *Metalor* cujos materiais apresentam luminância inicial na faixa de $39 - 145 \text{ cd/m}^2$ quando operado em uma tensão de 110 V [9].

O presente estudo teve como objetivo solucionar o problema enfrentado pelo dispositivo EL compostos por materiais orgânicos poliméricos/inorgânicos desenvolvido por Chinaglia *et al.*. Para este fim, foi proposto o desenvolvimento de um novo compósito contendo o polímero condutor poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poli(estireno sulfonado) (PEDOT:PSS) e o material *ORMOSIL* (Organic Modified Silicate) transparente e com elevada estabilidade química 3-glicidoxipropil-trimetilsilano (GPTMS). A esta composição foi adicionado o material inorgânico eletroluminescente $Zn_2SiO_4:Mn$, formando assim o material ativo que foi utilizado na fabricação dos dispositivos eletroluminescentes.

Com esta nova composição buscou-se a combinação de propriedades vantajosas dos dois materiais empregados. O PEDOT:PSS apresenta propriedades vantajosas, tais como elevada condutividade elétrica, podendo atingir valores de 1000 S/cm , e também boa transparência a luz visível. Já o GPTMS, além da elevada transmitância na região do visível, apresenta-se como um material processado em

solução que se torna insolúvel em inúmeros solventes após a formação de filmes. Essas vantagens possibilitaram a produção de compósitos com elevada condutividade elétrica, transparência e estabilidade química.

No presente trabalho foram produzidos e caracterizados compósitos de PEDOT:PSS/GPTMS quanto as suas propriedades morfológicas, ópticas e elétricas para duas aplicações distintas: como eletrodo transparente e como matriz condutora de compósitos ELs.

1.2. Divisão do Trabalho

No Capítulo 2 está apresentado a fundamentação teórica em que está embasada esta dissertação. Nela é apresentada uma revisão sobre material *ORMOSIL*, polímeros e compósitos, bem como aspectos básicos sobre a estrutura eletrônica de polímeros condutores e sobre o transporte de carga em materiais desordenados.

No Capítulo 3 estão apresentados os materiais utilizados durante a realização do estudo, bem como os métodos de produção e de caracterização dos filmes de PEDOT:PSS/GPTMS e dos dispositivos ELs.

No Capítulo 4 estão apresentados os resultados obtidos durante a realização deste estudo, iniciando com a apresentação dos dados de caracterização morfológica, seguindo com dados de caracterização óptica e elétrica do compósito proposto.

No Capítulo 5 está apresentada a análise e discussão dos dados obtidos com base nas teorias apresentadas no Capítulo 2.

No Capítulo 6 estão apresentadas duas possíveis aplicações para o compósito quimicamente estável produzido com PEDOT:PSS e GPTMS: para a produção de eletrodos transparentes e para a fabricação de compósitos ELs.

Por fim, no Capítulo 7 estão apresentadas as conclusões obtidas com o presente estudo.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. ORMOSIL

Os ORMOSILs são materiais híbridos inorgânico/orgânico com características vítreas e vítreas cerâmicas, eles possuem aplicações em: sensores químicos, materiais ópticos não lineares [10], revestimentos ópticos, filmes eletrônicos, protetores de filmes [11], biosensores [12], biomedicina [13], entre outros. Os ORMOSILs são obtidos a partir do processo sol-gel. Processo *sol-gel* é o nome dado a qualquer reação onde um sol (*solids on liquids*) sofre uma transição para gel. *Sol* é uma dispersão de partículas coloidais, com diâmetros de 1-100 nm, em um líquido. *Gel* é uma rede interconectada, rígida e insolúvel com poros de dimensões submicrométrica e cadeias poliméricas com comprimento médio maior que um micrômetro [14 – 15]. Esse processo permite a formação de materiais insolúveis com formas variadas e é realizado em baixas temperaturas de processamento [14].

A transição da fase sol para a fase gel pode ser dividida em duas etapas: hidrólise e condensação [14]. Durante o processo (de hidrólise e condensação) a fase *sol* se torna gradualmente mais viscosa até tornar-se rígida e porosa (*gel*) [16]. Para dar início a reação de hidrólise é necessário o uso de agentes homogeneizantes, tais como o álcool ou acetona, pois os precursores são imiscíveis com a água. Para que as reações de hidrólise e condensação sejam completas é necessário à utilização de um catalisador ácido [11]. Alguns dos precursores utilizados são: os alcoóxidos de silício, como o tetraetilortosilicato (TEOS) e o tetrametilortosilicato (TMOS), os alcoóxidos do tipo epóxi-silicatos, como por exemplo, o GPTMS, do tipo vinil-silicatos (vinil-trietoxisilano (VTES)) e do tipo amino-silicatos (3-aminopropil-trietoxisilano (APTS)) [14 – 17]. Os precursores podem ser utilizados individualmente ou em conjunto, no presente trabalho foi utilizado apenas o precursor GPTMS.

2.2. Polímeros

Os polímeros são formados por unidades químicas denominadas meros que se repetem inúmeras vezes por toda a cadeia. A reação química que conduz a formação de polímeros é chamada de polimerização [18]. Eles são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares. As interações intramoleculares em polímeros são dadas por ligações do tipo covalente e elas são responsáveis pelas ligações entre os átomos que formam as moléculas. Idealmente, as cadeias poliméricas podem ser consideradas arranjos cristalinos unidimensionais que apresentam estrutura eletrônica similar a de um cristal 1-D [19].

As interações intermoleculares, entre cadeias poliméricas, podem gerar um material polimérico com estrutura amorfa ou parcialmente amorfa, como mostra a Figura 2.1. Essa configuração confere elasticidade e fluidez a estes materiais, possibilitando a produção de materiais flexíveis. Também, devido à fraca atração entre as moléculas, os materiais poliméricos são altamente solúveis em solventes orgânicos e água, dependendo da polaridade da cadeia polimérica [19].

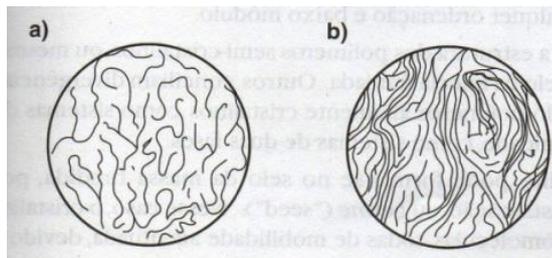


Figura 2.1: (a) Material polimérico totalmente amorfo. (b) Material polimérico parcialmente amorfo. Imagem retirada da referência [18].

A solubilidade desta categoria de materiais possibilita o processamento por rota líquida. As metodologias de processamento por rota líquida, como gotejamento, imersão, *spray-coating*, serigrafia (*silk-screen*), entre outras, são amplamente utilizadas pela indústria gráfica em processos contínuos conhecidos como *roll-to-roll* [1]. Este processo possibilita a produção em larga escala, com baixo custo e de dispositivos com grandes áreas. Por esta razão, os materiais processados por rota líquida são de grande interesse industrial, o que motiva as pesquisas acadêmicas e tecnológicas na área dos polímeros com propriedades eletrônicas [19], como polímeros condutores.

2.2.1. Polímeros Condutores

A descoberta dos polímeros condutores foi feita sob a liderança do pesquisador Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio, 1976, durante a tentativa de sintetizar o poliacetileno. Em 1977, Shirakawa, trabalhando em colaboração com MacDiarmid e Heeger na Universidade da Pensilvânia, EUA, verificou que após o contato do poliacetileno com iodo, sua condutividade elétrica era sensivelmente aumentada [20]. Os polímeros condutores possuem em sua estrutura química alternância entre ligações simples e duplas entre os carbonos adjacentes da cadeia polimérica principal. Devido a essa característica, estes materiais são chamados de polímeros conjugados, os mais comuns estão apresentados na Figura 2.2 junto com o valor de sua condutividade elétrica [20].

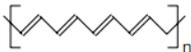
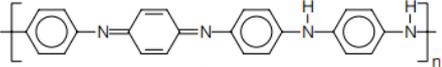
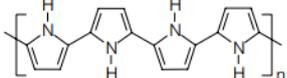
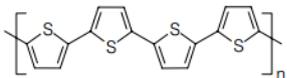
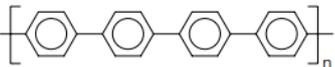
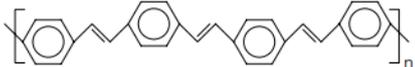
| Polímero condutor | Condutividade / S cm ⁻¹ |
|--|------------------------------------|
|  Poliacetileno | 10 ³ a 10 ⁶ |
|  Polianilina | 10 a 10 ³ |
|  Polipirrol | 600 |
|  Polítiofeno | 200 |
|  Poli(p-fenileno) | 500 |
|  Poli(p-fenileno vinileno) | 1 |

Figura 2.2: Estrutura química dos principais polímeros condutores com suas respectivas condutividade. Imagem retirada da referência [20].

A configuração atômica do carbono em seu estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$, o que permite o carbono fazer apenas duas ligações. Porém, através do processo de hibridização o átomo de carbono adquire a configuração atômica $2s, 2p_x, 2p_y$ e $2p_z$, que explica sua tetra valência. Para um átomo de carbono isolado os elétrons ocupam orbitais atômicos com níveis de energia bem definidos, onde cada orbital

pode receber até dois elétrons com spins opostos, para que o princípio de exclusão de Pauli seja respeitado. Porém, para moléculas maiores, como é o caso dos polímeros, os orbitais atômicos começam a se sobrepor, transformando os níveis de energia discretos e bem definidos em um intervalo praticamente contínuo de energia. Esse intervalo de energia recebe o nome de banda de energia. O efeito de formação dessas bandas em polímeros foi demonstrado através do efeito fotoelétrico com incidência de raios X por Pireaux e Caudano [21], alguns dos resultados estão apresentados na Figura 2.3.

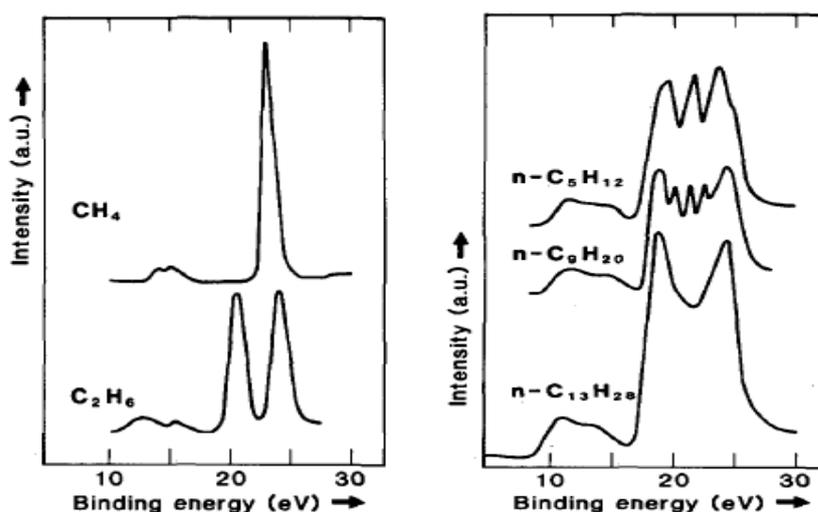


Figura 2.3: Energias dos orbitais moleculares obtidas através do efeito fotoelétrico com incidência de raios X para os alcanos CH_4 , C_2H_6 , C_5H_{12} , C_9H_{20} e $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$. Imagem retirada e modificada da referência [21].

É possível observar na Figura 2.3 que com o aumento do número de carbonos ligados ocorre o surgimento de novos picos em torno da região de energia com 23 eV. Os picos representam a densidade de estados ocupados com determinada energia. A cada nova ligação entre carbonos há o desdobramento do nível de energia e surgimento de um novo pico. Para moléculas que possuem 13 ou mais carbonos ligados em cadeia os picos estão muito próximos um do outro e tornam-se quase indistinguíveis por isso passam a ser representados pela banda de energia, a qual pode ser matematicamente descrita pela equação (2.1).

$$E = E_0 - 2F \cos kb \quad (2.1)$$

onde F é uma constante relacionada à superposição dos orbitais atômicos, k é o número de onda do elétron e b é a distância entre os átomos. Os cálculos

necessários para chegar a essa equação estão desenvolvidos no Apêndice A, onde se apresenta o modelo de Feynman para ligação química covalente.

Para uma cadeia polimérica que possui apenas ligações simples, como o polietileno, a cadeia principal é formada apenas por ligações σ , oriundas do orbital sp^3 dos átomos de carbono. Como cada um desses orbitais comportam dois elétrons com spin distintos, a sobreposição dos orbitais da origem a uma banda totalmente preenchida resultando em um material isolante. Para uma cadeia polimérica que possui ligações duplas e simples alternadas, como os polímeros conjugados, a configuração eletrônica de menor energia será aquela onde o carbono apresenta três orbitais híbridos sp^2 , que acomodam três elétrons ao todo, e um orbital p_z localizado perpendicularmente ao plano que contém os orbitais sp^2 . Em uma ligação dupla entre dois átomos de carbono os orbitais híbridos sp^2 se sobrepõem frontalmente formando uma ligação σ e os orbitais p_z , que se aproximam lateralmente, se sobrepõem formando uma ligação π (ligante) e uma ligação π^* (anti-ligante) (Figura 2.4) [19], [22 – 23].

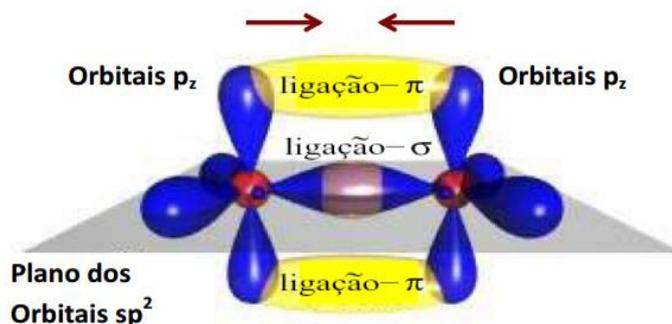


Figura 2.4: Ligação π e σ formadas pela sobreposição dos orbitais p_z e sp^2 , respectivamente. Imagem retirada da referência [23].

Para a molécula no estado fundamental as ligações π formam um orbital molecular totalmente preenchido e as ligações π^* formam um orbital totalmente vazio (Figura 2.5 (a)). Para moléculas muito longas, como os polímeros, a existência de varias ligações π e π^* geram duas bandas de energia, conhecidas como banda de valência e banda de condução, respectivamente. O orbital molecular de mais alta energia na banda de valência recebe o nome de HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e orbital molecular de mais baixa energia na banda de condução recebe o

nome de LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). A diferença de energia entre HOMO e LUMO é o valor da banda de energia proibida do material, também chamada de energia de *gap* (E_g) (Figura 2.5 (b)). O valor da banda proibida é sempre menor que 3 eV o que confere propriedades semicondutoras aos polímeros conjugados [19], [24 – 25].

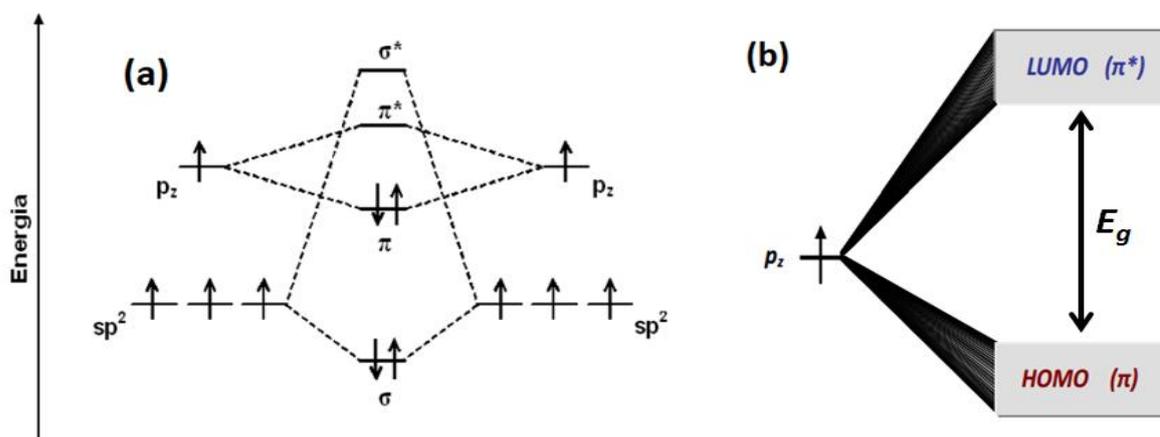


Figura 2.5: (a) Diagrama de energia dos orbitais moleculares ligante e antiligante, mostrando que o orbital π está totalmente preenchido e orbital π^* está totalmente vazio. As setas representam os elétrons com spin opostos. (b) Representação das bandas contínuas de energia formadas pelas sucessivas ligações π e π^* da cadeia polimérica.

Assim como em semicondutores inorgânicos, a condutividade elétrica dos materiais semicondutores poliméricos pode ser aumentada através da dopagem. Para o caso dos materiais orgânicos, pode-se realizar dopagem redox, fotodopagem e a dopagem por injeção de cargas, que podem ocorrer por via química ou eletroquímica. Há também a dopagem não redox conhecida como protonação [26]. O processo de dopagem redox ocorre através de uma reação de oxidação ou de redução do polímero semicondutor, onde o material perde elétrons (oxidação) e se torna um condutor do tipo-p ou ganha elétrons (redução) e se torna um condutor do tipo-n.

Quando um polímero semicondutor está sob ação de agentes oxidantes ou redutores um elétron do orbital π é retirado ou um elétron é introduzido no orbital π^* . A carga eletrônica líquida é compensada pelo contra-íon dopante (espécie doadora ou receptora), garantindo o surgimento de portadores extrínsecos e a neutralidade do material [24]. Na condição de dopagem tipo-p (tipo-n) a banda de valência (condução) do polímero semicondutor encontra-se parcialmente preenchida, conferindo um aumento na condutividade elétrica do material.

No presente trabalho o polímero condutor utilizado é o PEDOT:PSS, onde o polímero conjugado PEDOT foi dopado por uma reação de oxidação pelo polímero PSS. Quando ocorre a oxidação do PEDOT, este perde elétrons da banda de valência para o PSS (Figura 2.6), ou seja, ele fica com uma banda semipreenchida. Deste modo, ele se torna um condutor do tipo-p.

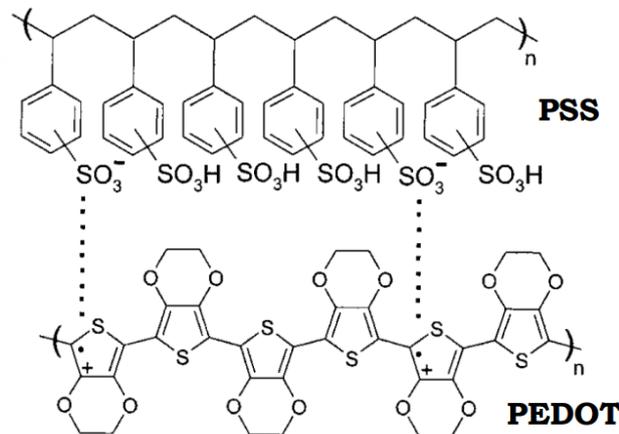


Figura 2.6: Estrutura química do PEDOT:PSS com a ilustração da reação de oxido-redução. Imagem retirada e modificada da referência [27].

O modelo apresentado para a estrutura eletrônica de polímeros semicondutores intrínsecos e extrínsecos descreve os polímeros conjugados como um arranjo cristalino unidimensional. Contudo, como apresentado na Figura 2.1, as cadeias poliméricas podem apresentar cristalização em apenas algumas regiões do material e não linearidades. Estes arranjos estruturais não uniformes conferem localização dos estados eletrônicos e energias dos níveis HOMO e LUMO não uniformes ao longo do material polimérico. Por isso, diversos estados de energia passam a existir em pontos específicos do material, resultando em uma configuração de estados como mostra a Figura 2.7. Nesta figura, apresenta-se o arranjo esquemático de estados eletrônicos em termos de suas energias em uma dada direção do material.

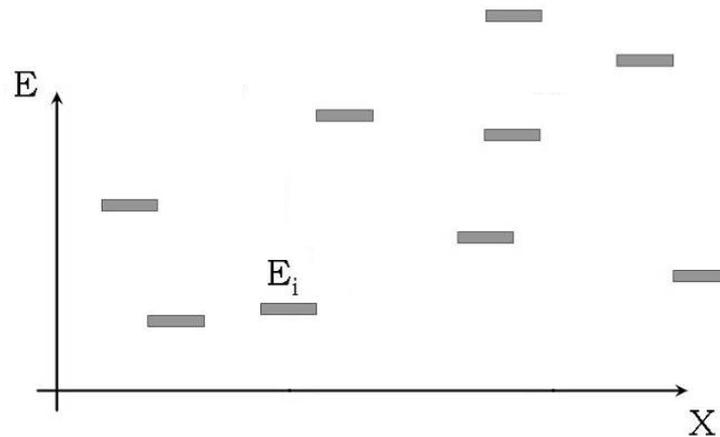


Figura 2.7: Configuração dos estados localizados em um material desordenado. Imagem retirada e modificada da referência [27].

Em função desta desordem estrutural do material, que confere a formação de estados eletrônicos localizados com conseqüente desordem energética, o transporte de cargas no material polimérico é descrito por um modelo de saltos de portadores de cargas de um estado eletrônico localizado para um estado vizinho. Neste caso, a condutividade elétrica do material dependerá da distância entre os estados localizados e também da diferença de energia destes estados.

2.3. Transporte de Cargas em Materiais Desordenados

O modelo que descreve o transporte de cargas em materiais desordenados, como os materiais poliméricos, é conhecido como *variable range hopping* (VRH). Este modelo foi introduzido por Mott, na década de 1960 [28], e sua formulação está apresentada em detalhes no Apêndice BAPÊNDICE B. Esse mecanismo deriva do transporte de cargas através de um tunelamento quântico assistido por fônons, onde o portador de carga salta entre os estados localizados vizinhos (*hopping*), que foi desenvolvido em 1960 por Abrahams e Miller [29].

A probabilidade do elétron que está em um estado de energia E_i saltar para um estado vizinho mais próximo com energia E_j é proporcional à probabilidade de tunelamento e à probabilidade de ativação térmica, descrita pela distribuição Boltzmann [27], como mostra a equação (2.2):

$$P_{S_{ij}} \propto \exp\left(\frac{-2L_{ij}}{\xi} - \frac{\Delta E_{ij}}{K_B T}\right) \quad (2.2)$$

onde, L é a distância entre dois níveis de energia vizinhos, ξ é o comprimento de localização da função de onda do portador de carga, ΔE_{ij} é a diferença energética entre os dois níveis. Portanto, a condutividade pode ser definida como uma constante (σ_0), que representa a condutividade máxima para a probabilidade de salto 1 (100%), vezes a probabilidade de saltos, como descreva a equação (2.3) [28], [30]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-2L_{ij}}{\xi} - \frac{\Delta E_{ij}}{K_B T}\right) \quad (2.3)$$

No entanto, a probabilidade de salto nem sempre é maior para o vizinho mais próximo, visto que o salto depende de uma ativação energética ($K_B T$). Portanto, muitas vezes, o salto para um estado com diferença de energia menor localizado a uma distância maior apresentará maior probabilidade. Sendo assim, o salto ocorrerá da maneira mais provável, seja para o estado mais próximo ou para o estado com menor diferença energética. Essa discussão, bem como a determinação da condição de maximização da probabilidade de saltos, está apresentada de forma detalhada no Apêndice B. Com esse entendimento a equação (2.3) pode ser reescrita na forma da equação (2.4), que é a equação do modelo VRH:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\left[\frac{(D^{1+D} + 1)2^D}{D^D \xi^D \gamma N(E_f) K_B T}\right]^{\frac{1}{D+1}}\right) \quad (2.4)$$

onde, D está relacionado com a geometria do problema, para o caso do transporte de carga tridimensional, 3D, ele é 3, no caso 2D é 2 e no 1D é 1 e $N(E_f)$ densidade de estados localizados com energias próximas à do nível de Fermi do material.

Definindo $T_0 = \frac{(D^{1+D} + 1)2^D}{D^D \xi^D \gamma N(E_f) K_B}$, sendo T_0 conhecido como temperatura de *hopping* e está relacionado com a probabilidade de salto, a equação (2.4) pode ser reescrita como:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\left[\frac{T_0}{T}\right]^{\frac{1}{D+1}}\right) \quad (2.5)$$

Em muitos casos, como no presente trabalho, se utiliza compósitos formados por um material condutor disperso em uma matriz de um material isolante. Portanto, a densidade de estados localizados aos quais o portador de carga pode saltar está ligado a concentração da fase condutora.

2.4. Compósitos

O compósito pode ser considerado um material multifásico que exhibe propriedades de todas as fases constituintes. Os materiais multifásicos (madeira, tijolos de argila reforçada com palha, entre outros) existem há milênios, porém só foram reconhecidos como compósitos na metade do século XX, com a fabricação de polímeros reforçados com fibra de vidro. Os compósitos permitem combinar propriedades que nenhuma liga metálica, cerâmica ou material polimérico conseguiria individualmente [31]. Muitos dos compósitos são fabricados apenas com duas fases, uma denominada de matriz, a qual é contínua e envolve a outra fase, chamada de fase dispersa. Existem várias categorias de compósitos, como: compósitos reforçados com partículas, compósitos reforçados com fibras, compósitos com matriz polimérica, compósitos com matriz metálica, compósitos com matriz cerâmica, entre outros [31].

Um exemplo de compósito aplicado na área de dispositivos ELs é o que foi utilizado no trabalho de Chinaglia *et al.* [7], que era composto pela matriz POMA/P(VDF-TrFE) e pela fase dispersa $Zn_2SiO_4:Mn$. O resultado foi um material com as propriedades elétricas e solubilidade dos materiais eletrônicos poliméricos, e com a eletroluminescência dos materiais ELs inorgânicos.

No presente trabalho foi desenvolvido e caracterizado um compósito formado pelo polímero condutor PEDOT:PSS disperso em uma matriz do material *ORMOSIL* de GPTMS. O polímero condutor irá agregar condutividade elétrica ao material, já que os materiais *ORMOSILs* apresentam condutividade extremamente baixa, da ordem de 10^{-9} S/cm [32], enquanto que o material *ORMOSIL* deve dar alta estabilidade química ao compósito. Como após o processo *sol-gel* o material

ORMOSIL se torna uma rede vítrea porosa, espera-se que o polímero condutor fique disperso dentro dos poros da matriz. Este arranjo morfológico dos materiais que constituem as fases do compósito em questão, pode, dependendo da concentração do material condutor, resultar na formação de ilhas condutoras em uma matriz isolante ou na formação de caminhos condutores percolados.

2.5. Teoria de Percolação

A ideia do modelo de percolação foi proposta pela primeira vez pelo químico Paul Flory no início dos anos 1940 em seu estudo sobre gelificação de polímeros. No entanto, o modelo só foi considerado como uma teoria matemática no ano de 1954, quando o engenheiro Simon Broadbent e o matemático John Hammersley investigaram o fluxo de um fluido através de um meio aleatório estático [33]. A teoria de percolação é um conceito estatístico que descreve a formação de aglomerados infinitos de partículas ou de “caminhos ligados” [34]. Se um sistema possui uma dessas duas formações, significa que existe uma distribuição sequencial de partículas entre as extremidades do sistema, tal que as sucessivas partículas são adjacentes. Pode haver muitos “caminhos ligados” entre as extremidades do sistema, mas se houver pelo menos um que conecte uma extremidade do sistema à outra, o sistema é considerado percolado [35]. A concentração mínima para que ocorra o surgimento do primeiro “caminho ligado” é chamada de concentração de percolação. A Figura 2.8 ilustra a ideia desenvolvida sobre a teoria de percolação a partir de um sistema hipotético formado por células brancas e pretas.

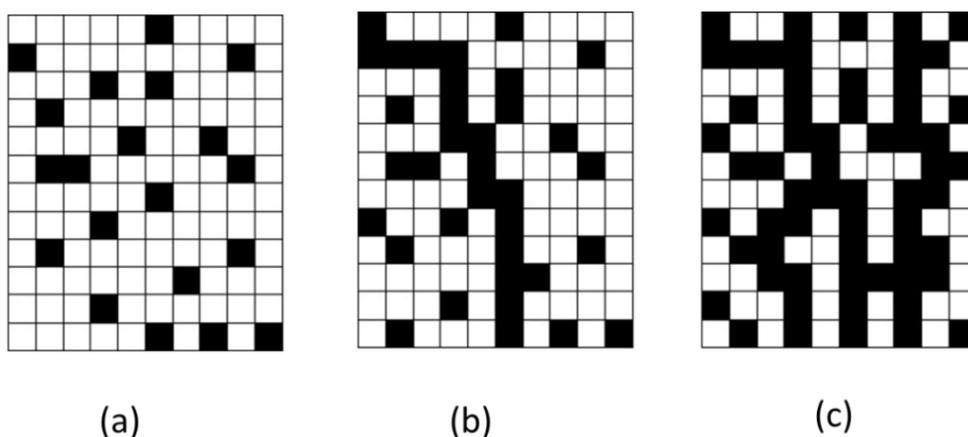


Figura 2.8: (a) Sistema não percolado. (b) Sistema percolado com um único “caminho ligado”. (c) Sistema percolado com vários “caminhos ligados”.

Considerando o sistema hipotético da Figura 2.8 como o compósito que será desenvolvido no presente trabalho, onde as células brancas representam o GPTMS e as células pretas o PEDOT:PSS. Para concentrações menores que a de percolação, o PEDOT:PSS estará espalhado pelo material em forma de aglomerados. Devido a essa configuração, para que ocorra transporte de cargas através do modelo VRH, os portadores devem saltar entre esses aglomerados. Com o aumento da concentração de PEDOT:PSS a distância entre os aglomerados, ou seja, entre os estados localizados, diminui acarretando aumento na probabilidade de ocorrer saltos. A partir da concentração de percolação o aumento da probabilidade não deve apresentar grandes mudanças, pois os portadores de carga não precisam mais saltar de um aglomerado para outro. Sendo assim, é esperado que a partir da concentração de percolação o comportamento da curva condutividade em função da concentração de PEDOT:PSS mude. Devido a dependência entre a concentração de PEDOT:PSS e a distância entre os estados localizados, a partir de agora a densidade de estados será definida pela equação (2.6).

$$N(E_f) = N_0(E_f) C \quad (2.6)$$

onde $N_0(E_f)$ representa a densidade de estados com energias próximas à do nível de Fermi do PEDOT:PSS puro e C a concentração de PEDOT:PSS. Portanto, a temperatura de *hopping* é inversamente proporcional a concentração de PEDOT:PSS ($T_0 \propto C^{-1}$) e a equação (2.4) poderá ser reescrita pela equação (2.7).

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \left[\frac{(D^{1+D} + 1) 2^D}{D^D \xi^D \gamma N_0(E_f) C K_B T} \right]^{\frac{1}{D+1}} \right) = \sigma_0 \exp \left(- \left[\frac{\beta}{TC} \right]^{\frac{1}{D+1}} \right) \quad (2.7)$$

onde $\beta = \frac{(D^{1+D} + 1) 2^D}{D^D \xi^D \gamma N_0(E_f) K_B}$ e conseqüentemente $T_0 = \frac{\beta}{C}$.

A equação (2.7) representa a condutividade para o sistema não percolado. Após atingir a concentração de percolação a condutividade aumentará de forma linear com o aumento da concentração ($\sigma \propto C$). Isso ocorre, pois a distância entre os

estados localizados já alcançou seu mínimo, o aumento da fase condutora a partir desse ponto só acarretará o aumento do número de portadores de carga.

Segundo a teoria da percolação desenvolvida, para concentrações acima à de percolação o material como um todo apresenta propriedades similares à da fase percolada. Por esta razão, a determinação da concentração de percolação é um fator indispensável para o desenvolvimento de compósitos condutores transparentes de baixo custo, assim como, no presente trabalho, onde a matriz do compósito é um material considerado isolante com elevada transparência e a fase dispersa é um material condutor com baixa transparência [34].

3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo apresenta os materiais que foram empregados para a realização do presente estudo (Subcapítulo 3.1) e as metodologias experimentais para a preparação das amostras e sua caracterização (Subcapítulo 3.2).

3.1. Materiais

Este subcapítulo apresenta os materiais que foram empregados para a realização dos experimentos do presente trabalho. Em 3.1.1 apresenta-se o material utilizado como fase condutora de eletricidade para a preparação do compósito proposto, em 3.1.2 o material *ORMOSIL* empregado como matriz transparente e quimicamente estável e em 3.1.3 apresenta-se o material inorgânico emissor de luz, empregado para a produção do novo compósito ELs.

3.1.1. *Polímero condutor: PEDOT:PSS*

O poli(3,4-etileno dioxitiofeno) (PEDOT) é um polímero condutor que pode ser produzido pela polimerização oxidativa do monômero 3,4 etilenodioxitiofeno (EDOT) [36]. Se o EDOT for polimerizado na presença do poli(estireno sulfonado) (PSS) uma dispersão gel particulada polieletrólítica estável é formada, a qual, dependendo da concentração dos componentes pode ser estável por anos. O tamanho das partículas variam entre 20-500 nm, a viscosidade do PEDOT:PSS está entre 10-500 mPas e sua condutividade pode chegar a 1000 S/cm [37]. É possível aplicar o PEDOT:PSS para a fabricação de nano fios elásticos interconectores [38], dispositivos optoeletrônicos orgânicos [39], diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) [40] e células solares orgânicas [41]. No presente trabalho foi utilizado o PEDOT:PSS (Figura 2.6) modelo PH1000 fornecido pela *Heraeus*.

3.1.2. ORMOSIL: GPMTS

O alcóxido 3-glicidoxipropil-trimetilsilano (GPTMS) possui três radicais orgânicos CH₃ hidrolisáveis e um grupo orgânico epóxi (Figura 3.1) que funcionaliza o átomo de silício. Ele apresenta condutividade da ordem de 10⁻⁹ S/cm [32], é transparente na região da luz visível e quimicamente estável. O alcóxido GPTMS possui aplicações na produção de revestimento e também na área de óptica [17] devido a sua elevada transparência. O GPTMS utilizado no presente trabalho foi fornecido pela empresa Σ -Aldrich, código 440167.

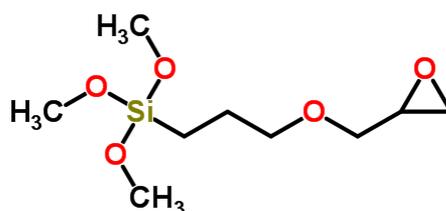


Figura 3.1: Estrutura química de uma molécula de 3-glicidoxipropil-trimetoxissilano (GPTMS).

3.1.3. Material Luminescente: Zn₂SiO₄:Mn

Existe uma classe de materiais eletroluminescentes conhecida usualmente como luminóforos [42], eles são largamente empregados na produção de lâmpadas fluorescentes, tubos de raios catódicos (CRTs), *flats panel display* (FPDs), entre outros [43], [44]. Esses materiais inorgânicos se apresentam na forma de pós policristalinos isolantes, possuindo um gap de energia dentro do intervalo de 3 eV – 6 eV. Além disto, estes materiais são transparentes a luz que eles próprios geram quando excitados [42]. Os materiais luminóforos são constituídos por uma matriz e um centro ativador, as matrizes podem ser óxidos, oxissulfetos, sulfetos e silicatos, e os ativadores mais comuns são os terras-raras e os elementos de transição como, por exemplo, o manganês [42], [44]. Para ocorrer à luminescência, os ativadores são excitados e quando retornam ao estado fundamental emitem radiação característica da transição envolvida. A excitação pode ocorrer através da incidência de luz sobre o material (fotoluminescência), de uma reação química (quimiluminescência), de uma ativação térmica (termoluminescência) ou a partir de um estímulo elétrico (eletroluminescente).

No presente trabalho foi utilizado o material luminescente constituído por uma matriz de silicato de zinco com ativador manganês, silicato de zinco dopado com manganês ($Zn_2SiO_4:Mn$), fornecido pela empresa *Fluka*, produto 02554 [45]. Este material possui banda de emissão centraliza em 520 nm, comprimento de onda característico da cor verde [46].

3.2. Métodos Experimentais

Este subcapítulo apresenta as metodologias experimentais para a preparação das amostras utilizadas no presente trabalho, bem como os métodos utilizados para a caracterização destas amostras. Em 3.2.1 apresenta-se as metodologias para a produção dos compósitos de PEDOT:PSS/GPTMS e para a produção de filmes com este material. Em 3.2.2 apresenta-se as metodologias para a produção de compósitos e dispositivos eletroluminescentes; em 3.2.3 apresenta-se as técnicas de caracterização morfológica utilizadas para caracterizar os filmes de compósito de PEDOT:PSS/GPTMS; em 3.2.4 as técnicas de caracterização óptica; em 3.2.5 a técnica utilizada para testar a solubilidade deste compósito; e em 3.2.6 a metodologia de caracterização elétrica do compósito de PEDOT:PSS/GPTMS. Finalmente, em 3.2.7 apresenta-se as metodologias empregadas para a caracterização dos dispositivos eletroluminescentes.

3.2.1. Produção dos Filmes de PEDOT:PSS/GPTMS

O método de fabricação dos filmes pode ser dividido em quatro etapas: (I) preparação do substrato; (II) preparação da solução de PEDOT:PSS/GPTMS; (III) deposição das soluções e (IV) deposição dos eletrodos metálicos.

(I) Preparação do substrato:

Consiste em realizar uma limpeza de lâminas de vidro para a remoção de impurezas. No presente trabalho foram utilizadas as lâminas para microscopia da PERFECTA, lisa, com dimensões 26 x 76 mm e espessura de 1,2 a 1,4 mm.

Os passos para a realização da limpeza foram:

1. Lavagem em água com detergente com o objetivo de retirar as impurezas mais grosseiras;
2. Banho fervente em água destilada com detergente durante 10 minutos a 80 °C para retirar as gorduras restantes;
3. Cinco banhos sucessivos em água destilada para remoção grosseira do detergente;
4. Banho ultrassônico em água destilada durante 10 minutos para remoção completa do detergente;
5. Banho fervente em acetona durante 10 minutos para remover água residual dos passos anteriores;
6. Banho fervente em isopropanol por 10 minutos para facilitar a secagem da lâmina;
7. Secagem final com ar comprimido seco livre de óleo.

(II) Preparação das soluções de PEDOT:PSS/GPTMS:

Hidrólise do GPTMS: Inicialmente foi preparada uma mistura contendo 20 ml do agente homogeneizante etanol e 54 ml do precursor GPTMS em um balão de vidro conectado a um condensador. A mistura foi agitada em condição de refluxo a uma temperatura de 80 °C durante 30 minutos. A hidrólise da solução foi promovida com a adição de uma solução de 15 ml de água (H₂O) deionizada e 1 ml do catalisador ácido nítrico (HNO₃ 63%). Em seguida a mistura permaneceu sob agitação mecânica em condição de refluxo a uma temperatura de 80 °C por 4 horas [17], [47]. Como resultado foi obtida uma solução de GPTMS hidrolisado.

Produção de composições de PEDOT:PSS com GPTMS: Inicialmente foi adicionado 5% (em volume) de etileno glicol à solução de PEDOT:PSS em um béquer, com o objetivo de aumentar a condutividade elétrica do polímero condutor. Esta solução foi mantida em agitação mecânica por 30 minutos. Após essa etapa foi adicionado à solução de PEDOT:PSS diferentes quantidades do GPTMS hidrolisado, formando soluções com 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 % de PEDOT:PSS em massa. A mistura foi mantida sob agitação constante durante 12 horas visando sua homogeneização.

(III) Deposição das soluções de PEDOT:PSS/GPTMS:

A deposição do PEDOT:PSS/GPTMS foi realizada através do método de *spray-coating* manual utilizando um kit aerógrafo da marca *Western* (Figura 3.2 (a)). Para que os filmes apresentassem a largura desejada foi colocada sobre a lâmina de vidro uma máscara acrílica (Figura 3.2 (b)), permitindo produzir filmes com 9 mm de largura ao longo de todo o substrato. A lâmina de vidro (substrato) já com a máscara foi posicionada sobre uma chapa aquecida (Figura 3.2 (c)) a uma temperatura de 40 °C. Após a deposição, os filmes foram colocados na estufa à temperatura de 80 °C durante 1 hora.

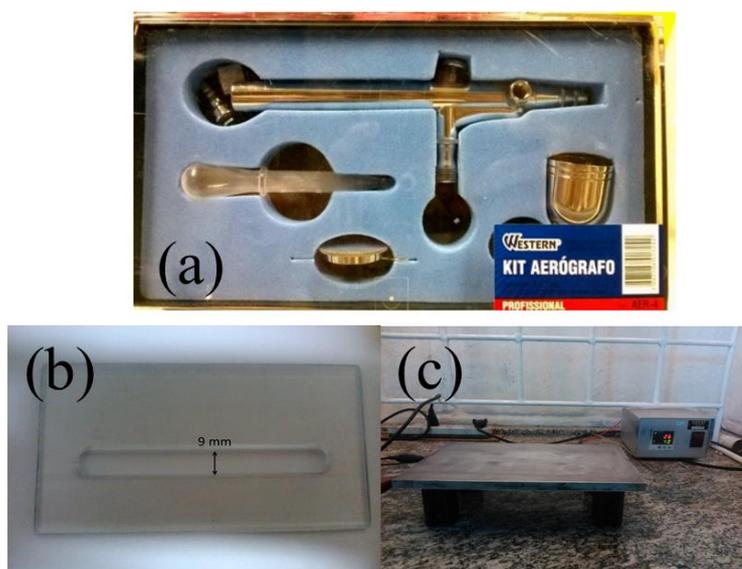


Figura 3.2: (a) Kit Aerógrafo da marca *Western*. (b) Máscara de acrílico. (c) Chapa aquecida.

(IV) Deposição dos eletrodos metálicos:

Sobre o filme de PEDOT:PSS/GPTMS foi realizada a deposição de eletrodos de ouro por evaporação térmica a vácuo. O processo foi realizado utilizando uma evaporadora *Edwards* modelo AUTO 306, que permite criar atmosfera com pressão da ordem de 10^{-6} mBar. A espessura dos eletrodos variou entre 75 nm e 100 nm. Para garantir que a distância entre os eletrodos fosse de 9 mm (mesma dimensão da largura dos filmes), foi colocada sobre os filmes uma máscara mecânica. Ao final deste processo todas as amostras foram constituídas com cinco quadrados idênticos (Figura 3.3). Como um quadrado possui razão de aspecto igual a 1, a geometria

empregada na produção das amostras possibilitou a caracterização dos filmes com diversas razões de aspecto (1, 2, 3, 4 e 5) durante a realização das medidas elétricas.

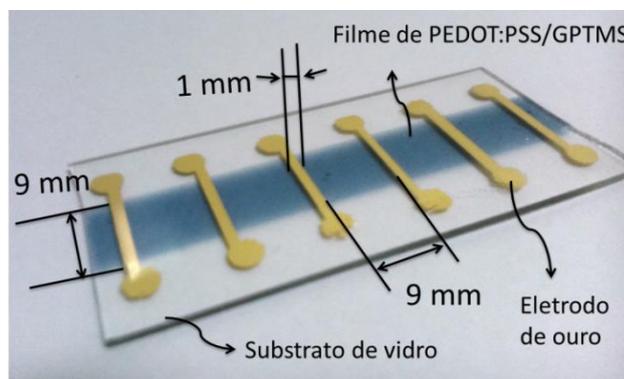


Figura 3.3: Fotografia de um filme de PEDOT:PSS/GPTMS com os eletrodos de ouro.

3.2.2. Produção dos Dispositivos Eletroluminescentes

O método de produção dos dispositivos ELs pode ser dividido em quatro etapas: (I) Limpeza dos substratos; (II) preparação das soluções de PEDOT:PSS/GPTMS/ $Zn_2SiO_4:Mn$; (III) deposição das soluções e (IV) deposição dos eletrodos superiores. Onde a limpeza dos substratos foi realizada com a mesma metodologia empregada para a limpeza das lâminas de vidro sobre as quais depositou-se os filmes de PEDOT:PSS/GPTMS.

(II) Preparação das soluções de PEDOT:PSS/GPTMS/ $Zn_2SiO_4:Mn$:

Inicialmente foram preparadas soluções de PEDOT:PSS, adicionado de 5% (em volume) de etileno glicol, e de GPTMS, hidrolisado, contendo 10 % em massa de PEDOT:PSS e 90 % em massa de GPTMS, essas soluções foram mantidas sob agitação mecânica durante 12 horas visando sua homogeneização. A produção do composto eletroluminescente foi feita adicionando à solução de PEDOT:PSS/GPTMS (10/90) o material luminescente $Zn_2SiO_4:Mn$, de forma que as proporções em massa entre os componentes fossem 0,5 % de PEDOT:PSS, 4,5 % de GPTMS e 95 % de $Zn_2SiO_4:Mn$ (0,005/0,045/0,950). A suspensão resultante foi mantida sob agitação mecânica durante 30 minutos para homogeneização.

(III) Deposição das soluções de PEDOT:PSS/GPTMS/ Zn₂SiO₄:Mn:

As soluções foram depositadas sobre substratos devidamente limpos. Foram utilizados três substratos distintos, um que possuía eletrodo transparente de ITO com dimensão de 25 mm x 5 mm, um que possuía eletrodo transparente produzido com compósito de PEDOT:PSS/GPTMS (50/50) com dimensão de 25 mm x 5 mm e por último o substrato de vidro contendo eletrodo transparente foi substituído por uma folha de níquel com dimensão de 20 mm x 10 mm.

Foi depositado 300 µl de solução através do método de gotejamento (*drop casting*). Após a deposição os dispositivos foram colocados na estufa por 24 horas, em temperatura ambiente, para que o material EL decantasse. Após este procedimento, o aquecimento da estufa foi ligado e a temperatura foi mantida em 80 °C, durante 24 horas, para evaporação dos solventes.

(IV) Deposição dos eletrodos metálicos:

O procedimento para deposição dos eletrodos traseiros nos dispositivos ELs foi análoga à realizada para a deposição de eletrodos sobre os filmes de PEDOT:PSS/GPTMS, descrita no Subcapítulo 3.2.1. A distinção entre os procedimentos ocorre apenas com relação às máscaras mecânicas utilizadas. No caso dos dispositivos ELs foi utilizada uma máscara que possibilitou a fabricação de um único eletrodo com dimensão de 2 x 5 mm.

3.2.3. Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica dos filmes de PEDOT:PSS/GPTMS foi feita utilizando-se as técnicas de microscopia óptica e perfilometria. A microscopia óptica foi realizada utilizando um microscópio óptico Leica. Foram feitas análises dos materiais com aumento de 50, 100, 200 e 500 vezes para o caso de luz refletida e transmitida. Esta caracterização foi efetuada para a verificação da continuidade dos filmes produzidos, buscando a identificação de aglomerados, orifícios e a formação de estruturas circulares típicas de filmes produzidos por pulverização de soluções.

A perfilometria foi realizada com o objetivo de determinar a espessura das amostras, para tal foi utilizado um perfilômetro *Veeco Dektak 150*. Para realizar as

medidas foram feitos riscos nos filmes com um punção de aço, de forma que a profundidade da cavidade formada correspondesse à espessura do filme. A análise foi realizada em quatro pontos diferentes da amostra e a espessura foi dada pela média dessas medidas. Esta metodologia permitiu a aferição da uniformidade da espessura dos filmes produzidos. Além disso, com a finalidade de aferir a uniformidade dos filmes, foram efetuadas perfilometrias ao longo da seção transversal dos filmes.

3.2.4. Caracterização Óptica

A interação da luz com diferentes materiais pode resultar em transmissão, absorção ou reflexão da luz. A absorção da energia luminosa depende da estrutura eletrônica do material, e é a partir dela que os materiais podem ser definidos como transparentes, translúcidos ou opacos. A absorção pode variar com o comprimento de onda da luz que incide no material, ou seja, um material que é transparente no intervalo do comprimento de onda do espectro visível (450 nm – 750 nm) pode ser opaco para o comprimento de onda do ultravioleta, como por exemplo, o vidro [31].

O processo de absorção se inicia quando a luz passa através do material. A quantidade de luz absorvida é a razão entre a intensidade da radiação incidente I_{t0} 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 [24], [48]:

$$t = \frac{I_t}{I_{t0}} \quad (3.1)$$

A transmitância (equação(3.1)) pode ser relacionada com a espessura do material a partir da lei de Lambert-Beer (equação(3.2)):

$$t = \frac{I_t}{I_{t0}} = e^{-\alpha\omega} \quad (3.2)$$

onde α é o coeficiente de absorção óptica e ω é a espessura do meio absorvente.

E por fim a absorbância é dada pela equação (3.3):

$$A = -\ln(t) \quad (3.3)$$

Uma forma de descobrir o espectro de absorção de energia luminosa de um material é realizar a espectroscopia de absorção no UV-Vis. 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 [47].

Para a caracterização óptica dos filmes produzidos no presente trabalho, foi realizada a espectroscopia de absorção UV-Vis utilizando o espectrômetro UV-Vis fabricado pela *Varian*, modelo *Carry 50*. Nesse processo o filme foi atingido por um feixe de luz com comprimento variando de 300 nm até 1000 nm. Após atingir o filme, a parte da luz que transmitida foi detectada pelo aparelho e uma tabela com os resultados foi gerada. Utilizando os dados obtidos durante as medições foi possível calcular o coeficiente de absorção óptica, que é um parâmetro característico do material, ou seja, independe da geometria da amostra. O coeficiente de absorção óptica é dado pela equação (3.4), que foi encontrado a partir da lei de Lambert-Beer (equação (3.2)):

$$\alpha = -\frac{\ln t}{\omega} \quad (3.4)$$

3.2.5. *Teste de Solubilidade*

Para realizar o teste de solubilidade dos compósitos de PEDOT:PSS/GPTMS os filmes foram imersos em água deionizada e posteriormente foi retirado um espectro de absorbância utilizando o espectrômetro UV-Vis fabricado pela *Varian*, modelo *Carry 50*. Após cada medida de absorbância o filme foi novamente imerso em água por um período maior, sendo que o tempo de imersão foi acumulativo, no presente estudo o tempo variou entre 5 segundos e 15 dias.

3.2.6. Caracterização Elétrica DC (I vs. V)

Caracterização em Temperatura Ambiente

Para obtenção desses dados, os eletrodos da amostra foram conectados a uma fonte de tensão e corrente *source/meter Keithley*, modelo 2410, que permite variar a tensão de 0 - 1100 V e efetuar medições de corrente elétrica entre 0 – 20 mA ou de 0 – 1 A dependendo do intervalo de tensão aplicada. A coleta de dados foi feita automaticamente com um computador utilizando-se, para tanto, comunicação GPIB-USB entre o instrumento de medida e o computador (Figura 3.4).

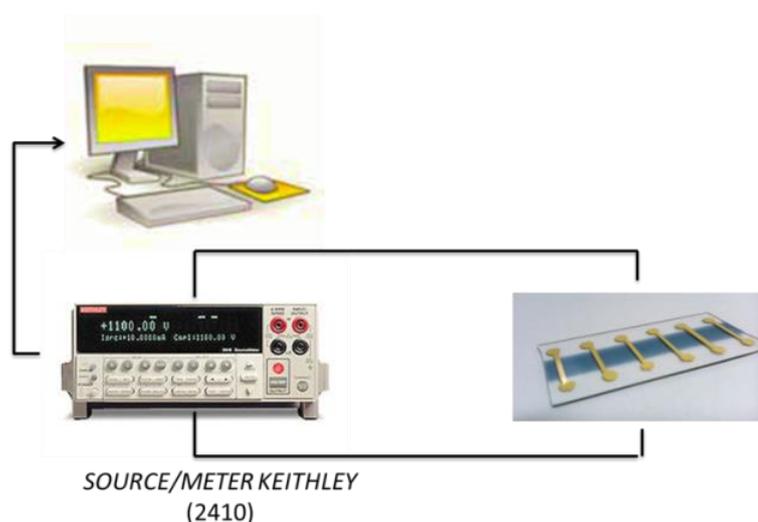


Figura 3.4: Esquema de montagem do aparato experimental para medidas (I vs. V) DC.

Para o presente trabalho foi gerada uma excitação de tensão delimitada no intervalo de 0 a 1 V e de 0 a -1 V e como resposta foi medida a corrente que circula na amostra. O procedimento foi realizado para razões de aspecto iguais a 1, 2, 3, 4 e 5, permitindo determinar a dependência da resistência elétrica dos filmes em função da razão de aspecto. As medidas resultantes dessa técnica forneceram gráficos de I vs. V sendo que, segundo a Lei de Ohm [49] (equação (3.5)), o coeficiente angular desta curva é igual ao inverso da resistência elétrica:

$$V = RI \quad (3.5)$$

onde V é a tensão, R é a resistência e I é a corrente elétrica.

Como as medidas foram realizadas para cinco razões de aspecto, um gráfico da resistência em função da razão de aspecto foi construído. O coeficiente angular desta curva é conhecido como resistência de folha (R_s) que é medido em $\Omega.Sq^{-1}$. Partindo da relação entre resistência e resistividade elétrica definida pela equação (3.6) é possível chegar a uma equação que relaciona a condutividade elétrica com a resistência de folha e a espessura dos filmes

$$R = \rho \frac{L}{a} \quad (3.6)$$

onde ρ é a resistividade do material, L o comprimento e a o valor da área de seção transversal. A área de seção transversal para as amostras produzidas no presente trabalho é igual a ωh , sendo ω a espessura e h a largura do filme (9 mm). Como o filme está dividido em n quadrados com comprimento igual à largura h a equação (3.6) pode ser reescrita como:

$$R = \rho \frac{nh}{\omega h} = n \frac{\rho}{\omega} \quad (3.7)$$

Como $R_s = R/n$, a equação (3.7) pode ser escrita na forma da equação (3.8):

$$\rho = R_s \omega \quad (3.8)$$

Por definição a condutividade elétrica (σ) é igual ao inverso da resistividade [49], portanto a equação (3.8) será reescrita na forma da equação (3.9):

$$\sigma = \frac{1}{R_s \omega} \quad (3.9)$$

A condutividade elétrica é um parâmetro característico do material, ou seja, não depende da geometria da amostra produzida. Essa particularidade é extremamente importante para realizar a análise do comportamento elétrico do novo compósito desenvolvido em função da concentração do polímero condutor, PEDOT:PSS.

Caracterização em Função da Temperatura

Para obtenção desses dados, foi utilizado o circuito da Figura 3.4, porém agora as amostras foram colocadas no interior de um Criostato *Janis* com controlador de temperatura *Lakeshore* modelo 325. Novamente foi gerada uma excitação de tensão delimitada no intervalo de 0 a 1 V e de 0 a -1 V e como resposta foi medida a corrente elétrica que circula na amostra. A temperatura foi variada de 100 K até 300 K com incremento de 20 K, o tempo de espera para que sistema entrasse em equilíbrio térmico foi de 10 minutos. Para essa caracterização foi utilizado apenas razão de aspecto igual a 1. O procedimento forneceu curvas de I vs. V para as diferentes temperaturas. Utilizando o mesmo procedimento da caracterização elétrica em temperatura ambiente, foi possível calcular a condutividade elétrica para cada temperatura e construir o gráfico que descreve a dependência da condutividade elétrica do material em função da temperatura.

3.2.7. Caracterização dos Dispositivos Eletroluminescentes

Intensidade Luminosa

Para medir a luminância dos dispositivos ELs, foi utilizada a montagem experimental da Figura 4.8, ela conta com um fotodiodo fabricado pela *Hamamatsu*, modelo S1133-01. O fotodiodo capta a luz emitida pela amostra e converte em corrente elétrica, que é medida pelo eletrômetro *Keithley*, modelo 6717A. A corrente que passa pelo dispositivo foi medida com uma estação integrada de fonte e medidor de corrente elétrica *soucer/metter Keithley*, modelo 2410. A coleta de dados foi feita automaticamente com um computador utilizando-se, para tanto, comunicação GPIB-USB entre os instrumentos de medida e o computador.

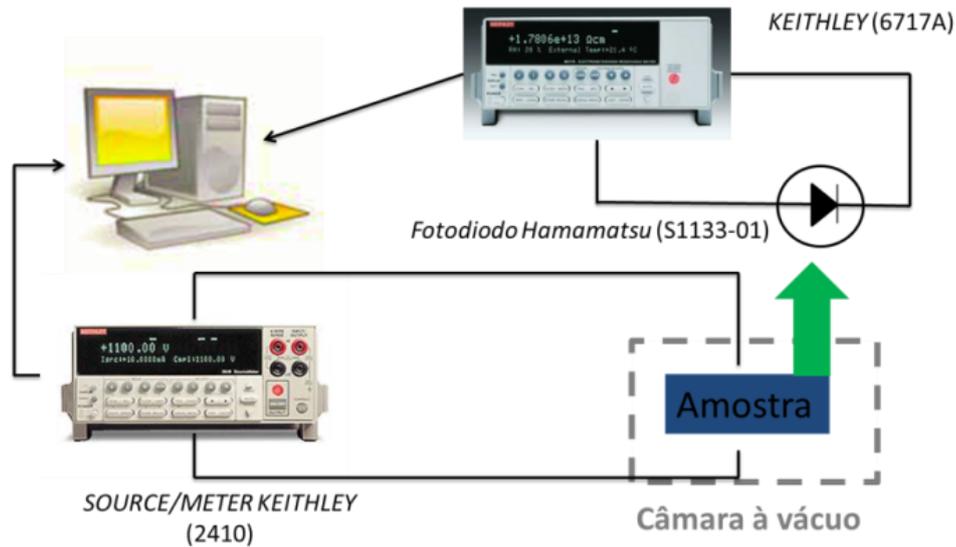


Figura 3.5: Esquema de montagem do aparato experimental para medidas de L_v e I vs. V .

Ao realizar a medida utilizando o aparato experimental descrito, o resultado fornecido é constituído por duas curvas I vs. V : uma é característica das propriedades elétricas do dispositivo e a outra é referente à luz emitida pelo dispositivo. Para converter a corrente elétrica gerada no fotodiodo em luminância do dispositivo é necessário utilizar a equação (3.10) [50]:

$$L_v = \frac{I_f}{A_F * \Omega * \left(\int_0^\infty S(\lambda) * F_D(\lambda) * R_{Fot}(\lambda) d\lambda \right)} \quad (3.10)$$

onde L_v é a luminância medida, I_f é a corrente medida pelo instrumento *Keithley*, modelo 6717A, A_F é área da fonte de luz, Ω é o ângulo sólido subtendido entre a fonte de luz e o detector, $S(\lambda)$ é o espectro de emissão do dispositivo, $F_D(\lambda)$ é a responsividade do fotodiodo e $R_{Fot}(\lambda)$ é a responsividade fotóptica do olho humano. No presente trabalho o fotodiodo foi posicionado diretamente sobre a superfície do dispositivo emissor de luz. Nesta condição, pode-se considerar como aproximação que a área da fonte de luz é aproximadamente igual à do detector (9 mm^2) e o ângulo sólido $2\pi \text{ sr}$.

Efetuada-se a integração da equação (3.10), levando em conta o espectro de emissão do dispositivo construído e a curva de responsividade do fotodiodo utilizado como sensor de luz, pode-se determinar a constante de proporcionalidade

entre a corrente elétrica gerada no fotodiodo e a luminância do dispositivo como aproximadamente $2 \cdot 10^9 \text{ cd m}^{-2}\text{A}^{-1}$, como se apresenta na equação (3.11):

$$L_v = I_f \times 2 \cdot 10^9 \quad [\text{cd m}^{-2}] \quad (3.11)$$

Utilizando o valor de L_v e o valor da corrente que passa pelo dispositivo foi calculada a eficiência luminosa do dispositivo a partir da equação (3.12):

$$E_l = \frac{L_v \times 10^{-4}}{I} \quad [\text{cd A}^{-1}] \quad (3.12)$$

Espectro de luz emitida:

A radiação eletromagnética visível ao ser humano é delimitada pelo intervalo de comprimento de onda de 450 nm – 750 nm. Porém, a sensibilidade do olho humano varia com o comprimento de onda, onde a máxima sensibilidade está em torno de 555 nm, que fica na região correspondente à cor verde [50]. Devido à seletividade da retina, a sensação de brilho que um dispositivo emissor de luz provocará no olho humano irá depender tanto da intensidade do fluxo radiante quanto da distribuição desse fluxo entre os vários comprimentos de onda. Por essa razão se torna conveniente caracterizar a distribuição espectral da luz emitida pelo dispositivo.

Para obter o espectro de luz emitido pelo dispositivo foi empregado um espectrômetro fabricado pela Ocean Optics, modelo HR 4000, que opera de 200 nm a 1100 nm. O circuito empregado para essa medida é similar ao circuito da Figura 3.5, mas neste caso substitui-se o fotodiodo acoplado ao criostato por uma fibra óptica. A fibra óptica leva a luz coletada ao detector HR 4000. Os dados são coletados e armazenados em um computador, empregando-se um programa específico fornecido pelo fabricante.

A partir do espectro de emissão do dispositivo pode-se determinar qual a porcentagem de pureza da cor emitida pelo mesmo. Uma forma de realizar esse cálculo é utilizar as coordenadas de Cromaticidade desenvolvida pela Comissão

Internacional de Iluminação (CIE - Commission Internationale d l'Eclairage) em 1931 [24].

Após obter o espectro de emissão do dispositivo ($S(\lambda)$), é realizada a convolução da distribuição obtida com os dados da tabela do observador padrão CIE 1931 [50 – 51]. Para realizar a convolução das coordenadas X , Y e Z é utilizada as equações (3.13), (3.14) e (3.15):

$$X = \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{X}(\lambda) d\lambda \quad (3.13)$$

$$Y = \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{Y}(\lambda) d\lambda \quad (3.14)$$

$$Z = \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{Z}(\lambda) d\lambda \quad (3.15)$$

As coordenadas de Cromaticidade são os valores normalizados pelas equações (3.16), (3.17) e (3.18):

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (3.16)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (3.17)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (3.18)$$

As coordenadas (x, y) descrevem o contorno do diagrama de Cromaticidade CIE (Figura 3.6), onde o contorno curvo corresponde às cores puras, o ponto central é o branco e a linha reta (denominada linha púrpura), é o lugar da combinação linear das cores vermelho e azul. A coordenada z está relacionada com a luminosidade, ou seja, a percepção de claro e escuro. O ponto referente à cor emitida pelo dispositivo analisado é obtido realizando a somatória das coordenadas X , Y e Z e calculando os valores normalizados para as coordenadas x e y .

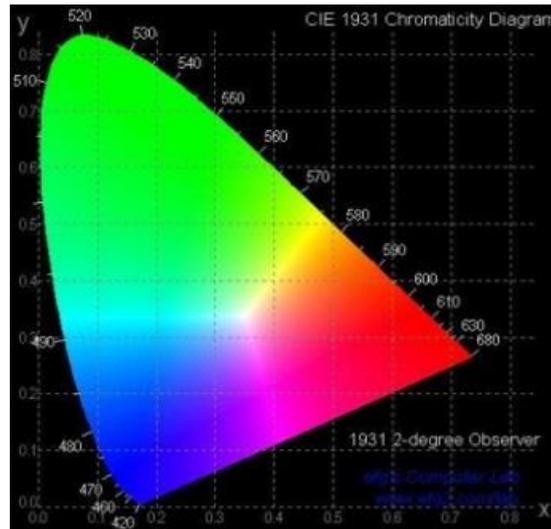


Figura 3.6: Diagrama de Cromaticidade.

Considerando-se uma cor localizada em um ponto A do diagrama de Cromaticidade, existe um único segmento de reta que une o ponto branco (ponto central ou ponto C) com uma cor espectral pura B passando pelo ponto A (Figura 3.7). Como a cor pode ser considerada uma combinação do branco com a cor espectral pura, o comprimento de onda dominante da cor A será a cor B. A pureza de uma cor é definida como sendo a razão entre a distância da cor ao branco pela distância do branco a sua cor dominante.

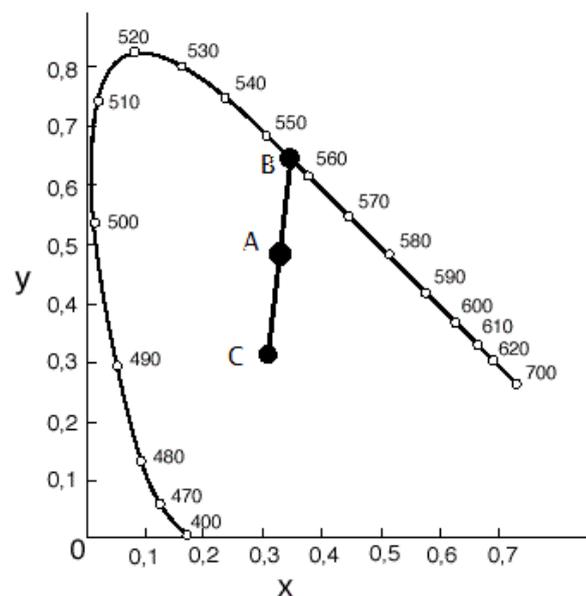


Figura 3.7: Exemplo de utilização do diagrama CIE.

Para o caso da Figura 3.7, a pureza do ponto A pode ser calculada pela equação (3.19).

$$P_c = \frac{\overline{AC}}{\overline{BC}} \quad (3.19)$$

A norma CIE define vários padrões de branco¹ [52], para os cálculos do presente trabalho as coordenadas da cor branca utilizada foi o Iluminante C (0,310;0,316).

¹ 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.

4. RESULTADOS

Esta seção apresenta os resultados obtidos da caracterização de filmes do compósito PEDOT:PSS/GPTMS. Em 4.1 apresenta-se a caracterização morfológica de filmes do compósito PEDOT:PSS/GPTMS, em 4.2 apresenta-se a caracterização óptica destes filmes, em 4.3 apresenta-se os resultados do teste de solubilidade e em 4.4 apresenta-se os resultados da caracterização elétrica dos filmes do compósito PEDOT:PSS/GPTMS.

4.1. Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica foi realizada com o objetivo de avaliar a uniformidade dos filmes produzidos com o compósito de PEDOT:PSS/GPTMS. Pois, durante a deposição pelo método de spray manual pode ocorrer a formação de estruturas circulares, aglomerados e/ou de buracos, impossibilitando a formação de filmes finos contínuos e uniformes [53].

A Figura 4.1 e Figura 4.2 apresentam imagens adquiridas durante a análise para o filme composto por PEDOT:PSS/GPTMS (60/40), sendo estas imagens representativas de todo o conjunto de amostras produzido (ANEXO A). A Figura 4.1 (a) apresenta uma imagem da borda do filme utilizando luz refletida com um aumento de 50 vezes. A Figura 4.1 (b), (c) e (d), apresenta imagens do centro do filme para magnificações de 50, 100 e 200 vezes utilizando luz refletida. A Figura 4.2 (a) e (b) apresenta imagens com magnificações de 100 e 200 vezes da mesma região central do filme observada na Figura 4.1, porém agora é utilizada luz transmitida.

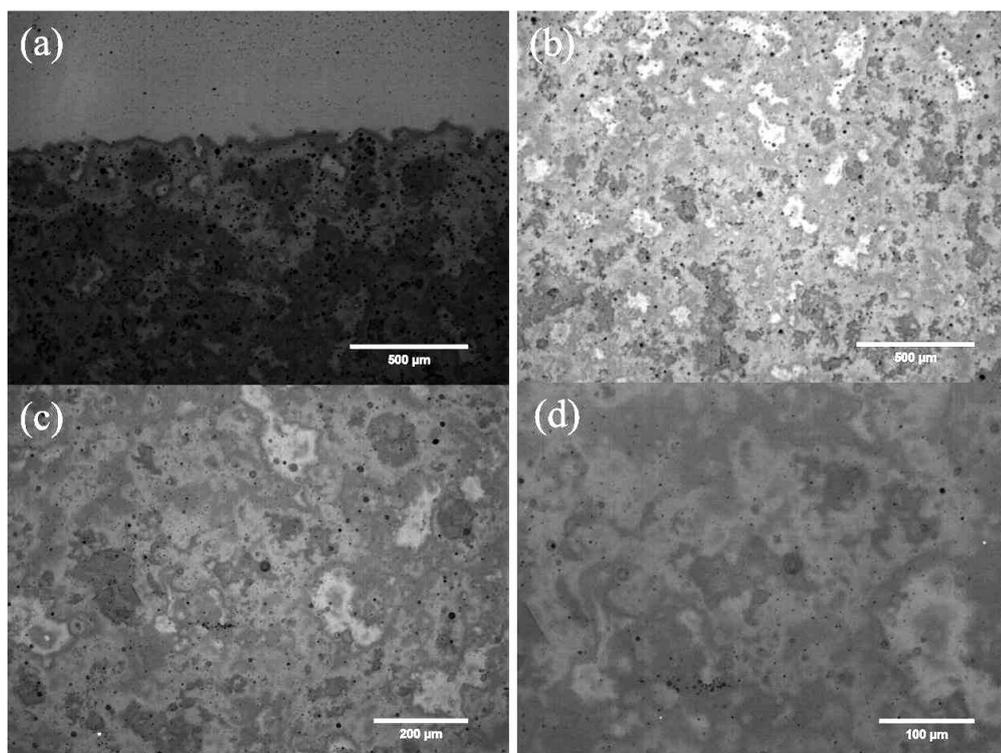


Figura 4.1: Imagens de microscopia óptica obtidas durante a caracterização morfológica do filme de PEDOT:PSS/GPTMS (60/40) na condição de luz refletida. **(a)** Imagem da borda do filme (magnificação de 50 x). **(b)**, **(c)** e **(d)** Imagens da região central do filme obtidas com diferentes magnificações: **(b)** 50 x; **(c)** 100 x e **(d)** 200 x.

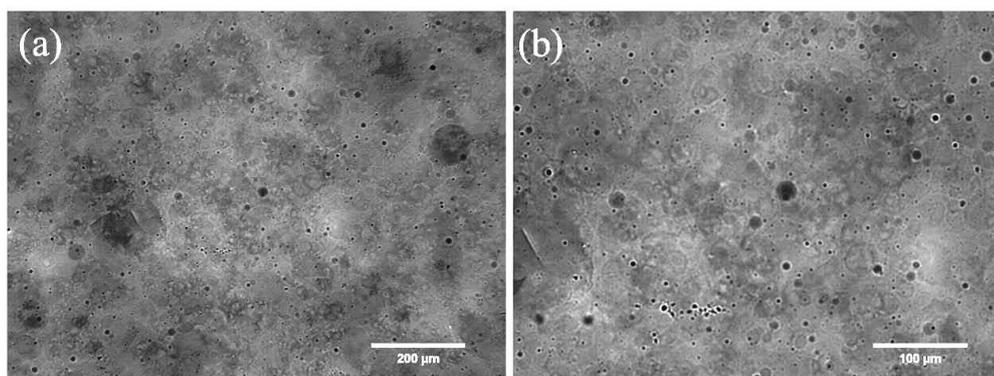


Figura 4.2: Imagens de microscopia óptica obtidas durante a caracterização morfológica do filme de PEDOT:PSS/GPTMS (60/40) na condição de luz transmitida. **(a)** Imagem da região central do filme (magnificação de 100 x) e **(b)** Imagem da região central do filme (magnificação de 200 x).

A imagem da borda do filme de PEDOT:PSS/GPTMS (Figura 4.1 (a)) permite observar que os limites dos filmes ficaram bem definidos, apresentando irregularidades com dimensões de dezenas de micrométricos em um filme com largura de 9 mm. Esta medição demonstra que as variações da largura dos filmes produzidos podem ser desprezadas. As imagens do centro do filme para luz refletida (Figura 4.1 (b), (c) e (d)) apresentam pontos com tonalidades diferentes o que indica que o filme possui uma superfície rugosa, resultado esperado devido ao método de

deposição empregado. Estes pontos encontrados na Figura 4.1 (b), (c) e (d) poderiam indicar a presença de buracos na amostra, porém as imagens da Figura 4.2 descartam essa hipótese. Como os pontos na Figura 4.2 apresentam-se como pontos escuros, isto significa que esses pontos indicam a aglomeração de material. Além disto, pode-se constatar que houve completo revestimento do substrato sem a presença de buracos e, assim, a formação de um filme do material depositado.

A análise de perfilometria foi realizada com o objetivo de determinar as espessuras dos filmes produzidos com o compósito de PEDOT:PSS/GPTMS. A Tabela 4.1 apresenta o valor médio da espessura dos filmes produzidos, esse valor foi obtido a partir dos resultados das medidas de perfilometria. Como para cada amostra foram realizadas 4 medidas o erro apresentado na tabela indica a variação da espessura ao longo do comprimento do filme (76 mm). Uma vez que a técnica de deposição utilizada (*spray*) dificulta o controle da espessura dos filmes durante a deposição, a avaliação deste parâmetro é indispensável e indicou variações entre 5,5 % e 25 %. Embora estas variações sejam consideráveis, considerando-se a deposição manual, os filmes obtidos foram relativamente regulares. Além disto, as variações na espessura dos filmes foram consideradas na determinação das propriedades elétricas e ópticas do material desenvolvido.

Tabela 4.1: Espessuras dos filmes compostos por PEDOT:PSS/GPTMS obtidas a partir da perfilometria.

| Concentração PEDOT:PSS | Espessura (μm) |
|-----------------------------------|---|
| 10 | $1,7 \pm 0,2$ |
| 15 | $0,90 \pm 0,05$ |
| 20 | $0,50 \pm 0,04$ |
| 30 | $0,8 \pm 0,2$ |
| 40 | $0,70 \pm 0,07$ |
| 50 | $0,80 \pm 0,09$ |
| 60 | $0,40 \pm 0,07$ |
| 70 | $0,30 \pm 0,05$ |
| 80 | $0,30 \pm 0,07$ |
| 90 | $0,50 \pm 0,08$ |
| 100 | $0,60 \pm 0,05$ |

A Figura 4.3 apresenta o perfil do filme composto por PEDOT:PSS puro, essa imagem é representativa para todo o conjunto produzido. A partir dela foi possível observar que a superfície apresenta grande rugosidade, porém com espessura média constante ao longo de toda a secção transversal do filme produzido.

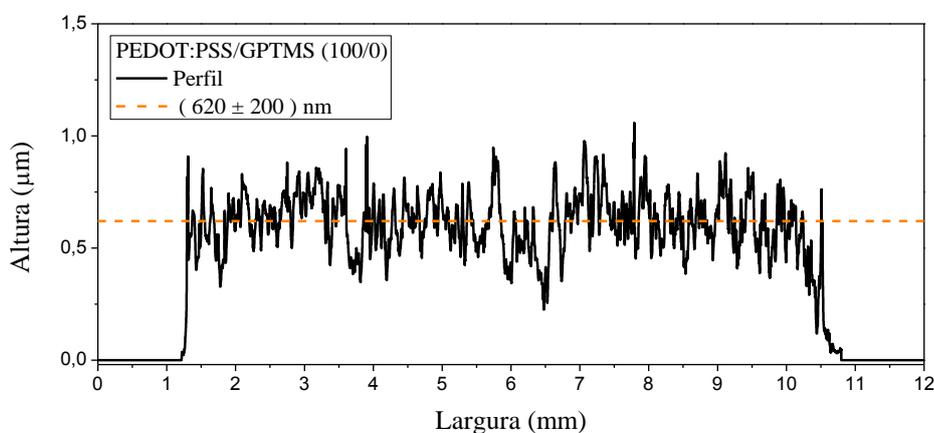


Figura 4.3: Topografia de um filme composto por PEDOT:PSS puro.

Os resultados de caracterização morfológica demonstram que houve a formação de filmes com o material proposto no presente trabalho, sem ocorrer à formação de buracos, embora os filmes produzidos tenham apresentado grande rugosidade. A formação de um filme contínuo é condição suficiente para que seja possível a caracterização elétrica e óptica do material aqui desenvolvido, embora a rugosidade acarrete em um aumento da indeterminação experimental.

4.2. Caracterização Óptica

A caracterização óptica foi empregada para a determinação do coeficiente de absorção óptica ($\alpha(\lambda)$) do compósito produzido e como esta propriedade varia com o aumento da porcentagem de PEDOT:PSS. A Figura 4.4 apresenta os resultados obtidos para o coeficiente de absorção óptica das amostras com diversas concentrações de PEDOT:PSS para a luz incidente com diversos comprimentos de onda.

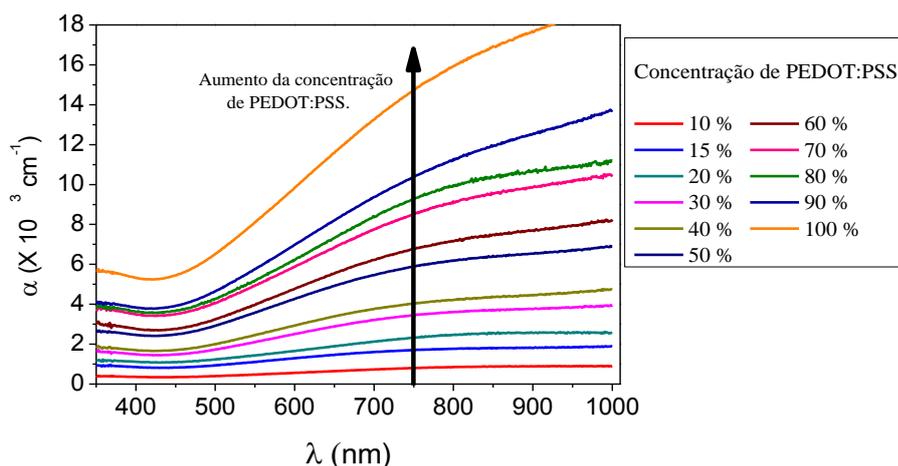


Figura 4.4: Gráfico de α vs. λ dos filmes compostos por PEDOT:PSS/GPTMS.

A partir dos dados apresentados na Figura 4.4 foi possível selecionar o coeficiente de absorção óptica para os comprimentos de onda das cores primárias definidas pelo padrão RGB [50]. Com esses dados foi construído o gráfico apresentado na Figura 4.5 que demonstra um crescimento linear do coeficiente de absorção óptica do compósito com o aumento da concentração de PEDOT:PSS.

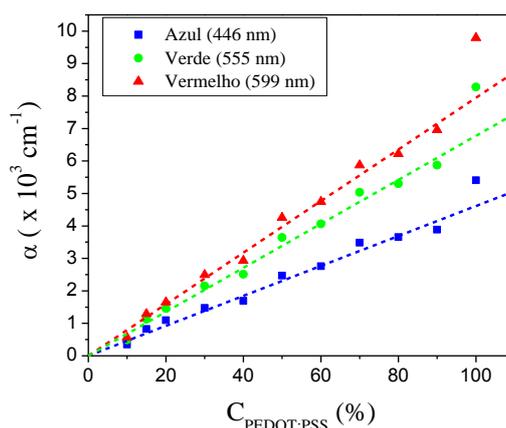


Figura 4.5: Gráfico de α vs. $C_{\text{PEDOT:PSS}}$ para as cores primárias definidas pelo padrão RGB.

Este crescimento linear pode ser verificado apenas para as amostras contendo GPTMS. Para a amostra produzida com PEDOT:PSS puro, o coeficiente de absorção óptica foi obtido como superior à reta de ajuste dos dados. Este fato pode estar associado com um maior empacotamento das moléculas de PEDOT:PSS, as quais absorvem a luz visível, na ausência da fase inorgânica de GPTMS.

4.3. Teste de Solubilidade

O teste de solubilidade foi realizado com o objetivo de observar se ocorre perda de material orgânico, que é solúvel em água, quando os filmes produzidos pelo compósito de PEDOT:PSS/GPTMS entram em contato com a água. O gráfico da Figura 4.6 apresenta o resultado do teste de solubilidade dos filmes compostos por PEDOT:PSS/GPTMS com proporção de (30/70); (50/50); (70/30) e (90/10). Os resultados apresentados foram obtidos a partir da espectroscopia no UV-VIS para o comprimento de onda de 900 nm, região em que o componente PEDOT:PSS absorve luz com grande intensidade.

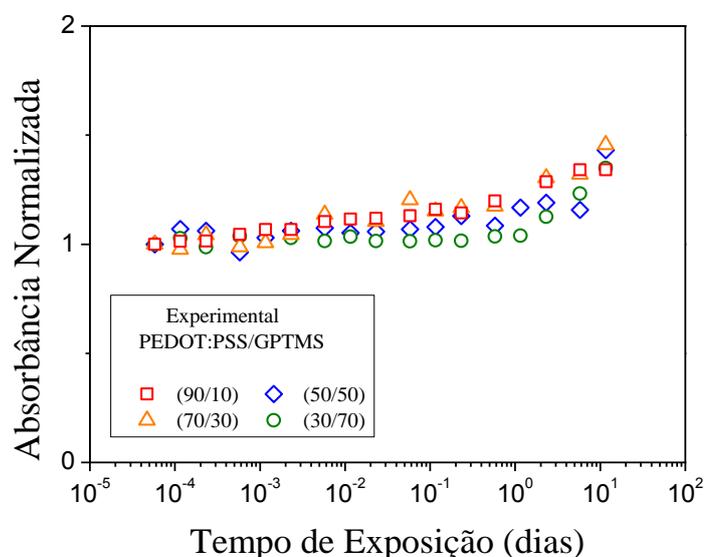


Figura 4.6: Gráfico de Absorbância normalizada vs. Tempo para os filmes compostos de PEDOT:PSS/GPTMS com proporção de (30/70); (50/50); (70/30) e (90/10). Os resultados foram obtidos para o comprimento de onda de 900 nm.

Verifica-se na Figura 4.6 um sensível aumento na absorbância de luz dos filmes quando submersos em água por longa duração. Este resultado é oposto ao esperado para o caso da dissolução da fase orgânica do compósito, que acarretaria em uma redução da absorbância das amostras. Este fato indica que não há remoção da fase orgânica do compósito pelo solvente, mas possivelmente há absorção de água ao material, já que a água apresenta uma intensa absorção da luz na região de 900 nm [54].

4.4. Caracterização Elétrica DC (I vs. V)

A caracterização elétrica DC (I vs. V) em temperatura ambiente foi efetuada para todo o conjunto de amostras produzido, porém aqui será apresentado apenas o resultado do filme composto por PEDOT:PSS/GPTMS (50/50), já que todas as amostras apresentam comportamento análogo (ANEXO B). A Figura 4.7 (a) apresenta as curvas de I vs. V , para todas as razões de aspectos, onde pode ser observado um comportamento ôhmico. A Figura 4.7 (b) apresenta a resistência do filme em função da razão de aspecto para amostra produzida com espessura de $(0,80 \pm 0,09) \mu\text{m}$.

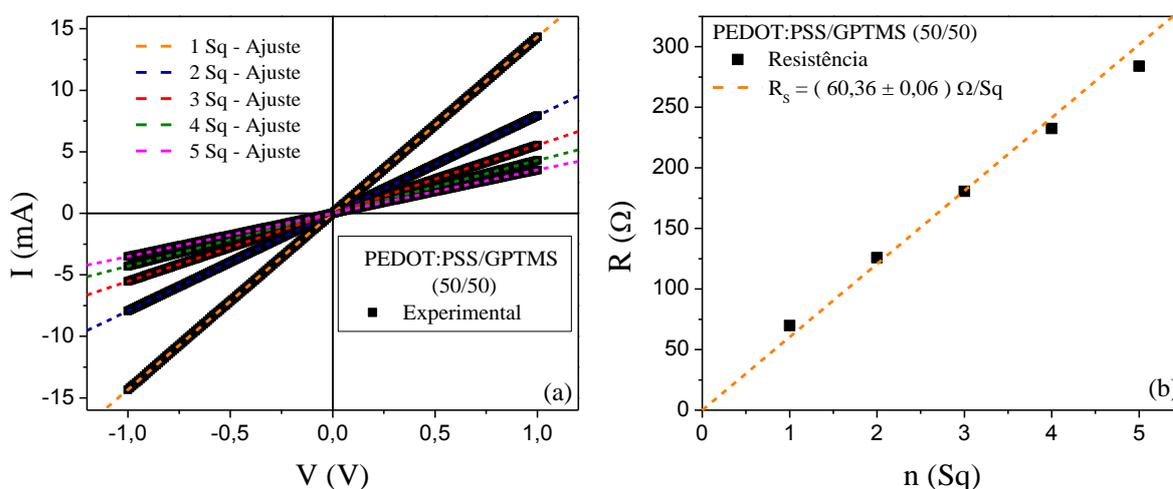


Figura 4.7: (a) Gráfico de I vs. V para o filme composto por PEDOT:PSS/GPTMS (50/50). (b) Gráfico de R vs. n . O coeficiente angular da curva R vs. n fornece a resistência de folha do filme.

A partir do gráfico da Figura 4.7 (b) foi determinada a resistência de folha do filme produzido. Utilizando o valor da resistência de folha, a equação (3.9) e a espessura previamente medida, foi possível calcular a condutividade elétrica do filme. A Tabela 4.2 apresenta os valores da resistência de folha e da condutividade elétrica de todo o conjunto de amostras.

Tabela 4.2: Resistência de folha e condutividade elétrica dos filmes compostos por PEDOT:PSS/GPTMS.

| Concentração de PEDOT:PSS (% massa) | Espessura (μm) | Resistência de folha (Ω/Sq) | Condutividade (S/cm) |
|-------------------------------------|-----------------------------|---|---------------------------------|
| 10 | $1,7 \pm 0,2$ | $2098,46 \pm 0,1$ | $2,8 \pm 0,3$ |
| 15 | $0,90 \pm 0,05$ | 814 ± 8 | $13,3 \pm 0,8$ |
| 20 | $0,50 \pm 0,04$ | $833,03 \pm 0,01$ | 22 ± 2 |
| 30 | $0,8 \pm 0,2$ | $200,17 \pm 0,01$ | 65 ± 20 |
| 40 | $0,70 \pm 0,07$ | $76,83 \pm 0,01$ | 194 ± 20 |
| 50 | $0,80 \pm 0,09$ | $60,36 \pm 0,06$ | 212 ± 30 |
| 60 | $0,40 \pm 0,07$ | $94,23 \pm 0,01$ | 282 ± 60 |
| 70 | $0,30 \pm 0,05$ | $104,3 \pm 0,7$ | 302 ± 50 |
| 80 | $0,30 \pm 0,07$ | $124,45 \pm 0,01$ | 306 ± 90 |
| 90 | $0,50 \pm 0,08$ | 49 ± 2 | 434 ± 70 |
| 100 | $0,60 \pm 0,05$ | $36,40 \pm 0,01$ | 490 ± 50 |

Adicionalmente, a Figura 4.8 apresenta resultados da resistência de folha de filmes compostos por PEDOT:PSS/GPTMS (50/50) e produzidos com diversas espessuras, as demais amostras analisadas estão apresentadas no Anexo C. Nesta figura, os dados são apresentados em termos de um gráfico de R_s vs. $1/\omega$.

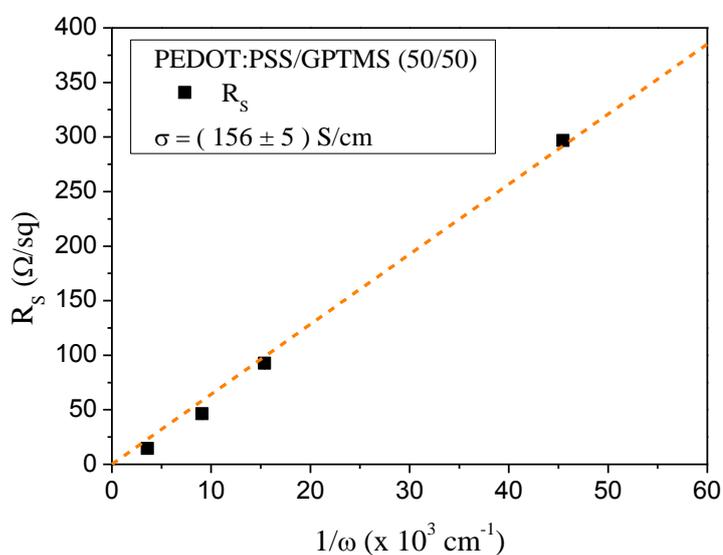


Figura 4.8: Gráfico de R_s vs. $1/\omega$ para o filme composto por PEDOT:PSS/GPTMS (50/50).

A curva (Figura 4.8) demonstra que a resistência de folha do compósito PEDOT:PSS/GPTMS cresce linearmente com o inverso da espessura do filme, resultado já esperado e que corrobora com a equação (3.9). Portanto, este resultado indica que o transporte de cargas se dá através de todo o volume do filme produzido, sendo assim, um transporte de cargas tipicamente tridimensional que ocorre na direção do campo elétrico.

Finalmente, utilizando os dados apresentados na Tabela 4.2 foi construído o gráfico da condutividade elétrica em função da concentração de PEDOT:PSS (Figura 4.9).

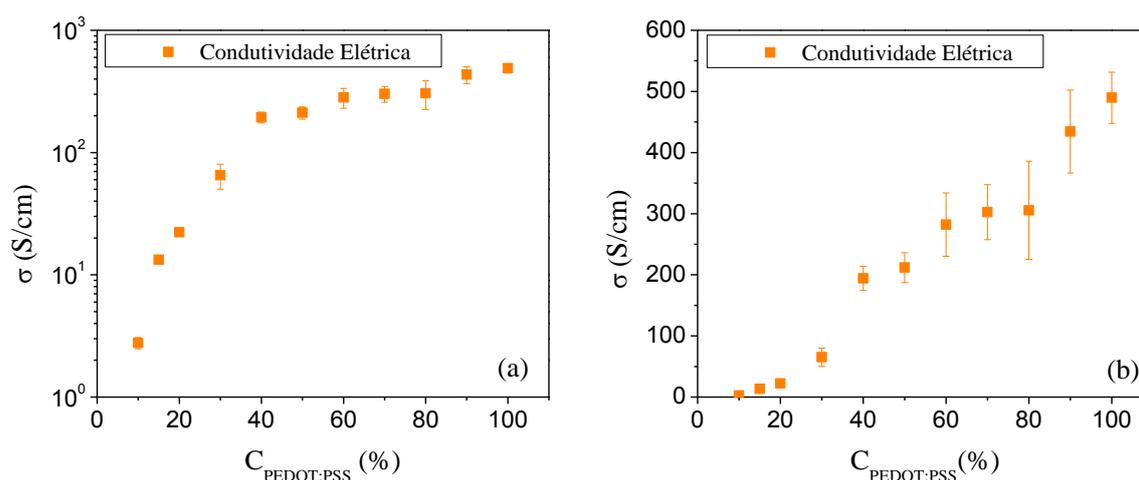


Figura 4.9: Gráfico de σ vs. $C_{\text{PEDOT:PSS}}$. (a) Escala logarítmica. (b) Escala linear.

O gráfico ilustrado na Figura 4.9 (a) apresenta um aumento exponencial da condutividade elétrica até concentrações de PEDOT:PSS próximas de 40 % e o gráfico ilustrado na Figura 4.9 (b) apresenta um crescimento aproximadamente linear a partir da concentração de 40 %. Portanto, o compósito apresenta mudança no comportamento da condutividade elétrica para concentrações em torno de 40 %. Essa mudança é, possivelmente, resultado da percolação da fase condutora no compósito desenvolvido.

A caracterização elétrica DC (I vs. V) em função da temperatura foi empregada para todo o conjunto de amostras produzido, porém aqui está apresentado apenas o resultado do filme compostos por PEDOT:PSS/GPTMS (50/50) (Figura 4.10), já que todas as amostras apresentaram comportamento análogo.

Para cada temperatura foi obtida uma curva da I vs. V , que permitiu observar um comportamento ôhmico em toda a faixa de temperatura analisada (Figura 4.10).

Como a variação da resistência do composto foi muito pequena com a variação da temperatura a Figura 4.10 apresenta apenas parte dos resultados obtidos (100 K e 300 K).

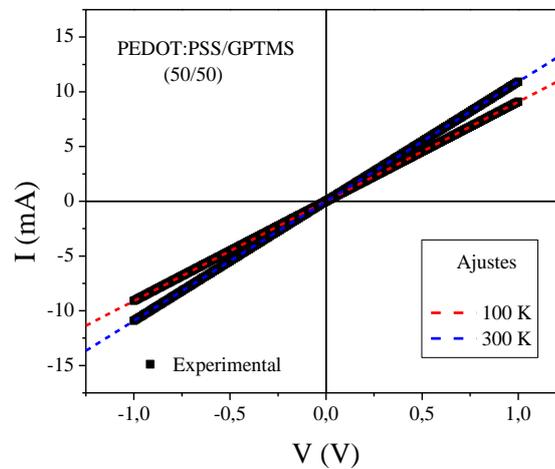


Figura 4.10: Gráfico de I vs. V em diferentes temperaturas para um filme composto por PEDOT:PSS/GPTMS (50/50).

A partir das curvas I vs. V obtidas em diversas condições de temperatura foi determinada a condutividade elétrica do material como função da temperatura, resultado apresentado na Figura 4.11.

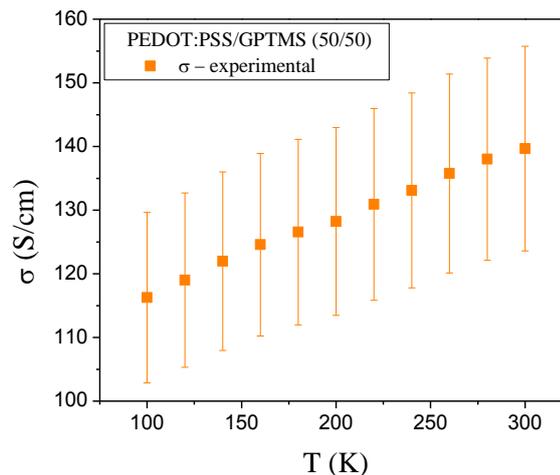


Figura 4.11: Gráfico de σ vs. T para o filme composto por PEDOT:PSS/GPTMS (50/50).

Com esta figura verifica-se uma fraca dependência da condutividade elétrica do material com a temperatura, que é um comportamento típico de um semiconductor dopado. Deste modo, o resultado obtido indica que o transporte de cargas no composto desenvolvido ocorre prioritariamente na fase condutora orgânica do material.

5. DISCUSSÕES

De acordo com a literatura o transporte de cargas no PEDOT:PSS é descrito pelo modelo VRH [27]. Porém, em filmes nanométricos dependendo do seu arranjo molecular, ele pode ser bidimensional (VRH-2D) ou tridimensional (VRH-3D) [27], [55]. Como o presente trabalho estudou as características elétricas de um compósito formado por PEDOT:PSS, foi coerente inferir que o transporte de cargas no compósito desenvolvido ocorre através do mesmo processo. No caso, os resultados apresentados na Figura 4.8 indicam que o transporte de carga nos filmes micrométricos produzidos se dá ao longo de todo o volume do material, ou seja, é tipicamente tridimensional. Contudo, a dimensionalidade, do modelo teórico que melhor descreve os resultados obtidos, foi avaliada com o ajuste dos dados experimentais da caracterização elétrica DC (I vs. V) em função da temperatura para os três casos através da equação (2.5) linearizada.

A Figura 5.1 apresenta os ajustes para os casos 1D (Figura 5.1 (a)), 2D (Figura 5.1 (b)) e 3D (Figura 5.1 (c)) dos resultados obtidos para o filme composto por PEDOT:PSS/GPTMS (50/50), os resultados obtidos para as demais amostras estão apresentados no Anexo D. Analisando a Figura 5.1 foi possível observar que a curva apresenta duas inclinações com ponto de inflexão próximo ao dado experimental obtido em temperatura de 200 K. Portanto, dois ajustes foram realizados, um para temperaturas superiores a 200 K e outro para temperaturas inferiores 200 K.

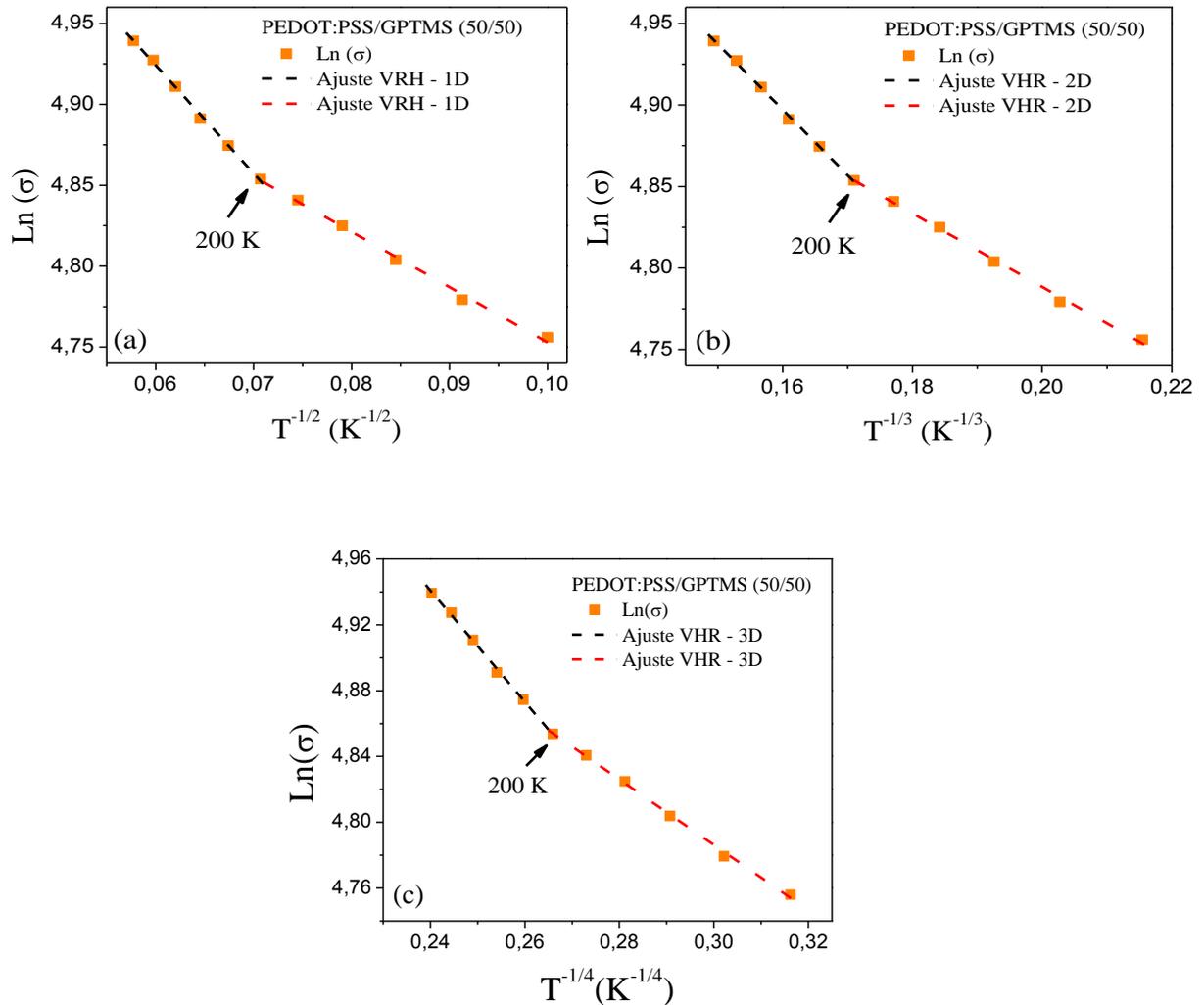


Figura 5.1: Gráfico de $\text{Ln}(\sigma)$ vs. $T^{-1/(1+D)}$ do filme composto por PEDOT:PSS/GPTMS (50/50). (a) Caso 1D. (b) Caso 2D. (c) Caso 3D.

O ajuste segundo a equação (2.5) linearizada foi realizado para todo o conjunto de amostras, o que permitiu determinar o coeficiente de determinação dos ajustes empregando-se os modelos com diferentes dimensionalidades para descrever os dados obtidos de amostras com diversas composições. Este coeficiente foi fornecido pelo programa empregado para a realização das análises dos dados (*OriginPro 8*). A Figura 5.2 apresenta o coeficiente de determinação obtido com os ajustes, quanto mais próximo de 1 o valor deste coeficiente melhor é a representação dos dados experimentais pelo modelo teórico. A Figura 5.2 (a) apresenta o coeficiente de determinação para temperaturas superiores ao ponto de inflexão e a Figura 5.2 (b) traz o coeficiente de determinação para temperaturas inferiores ao ponto de inflexão.

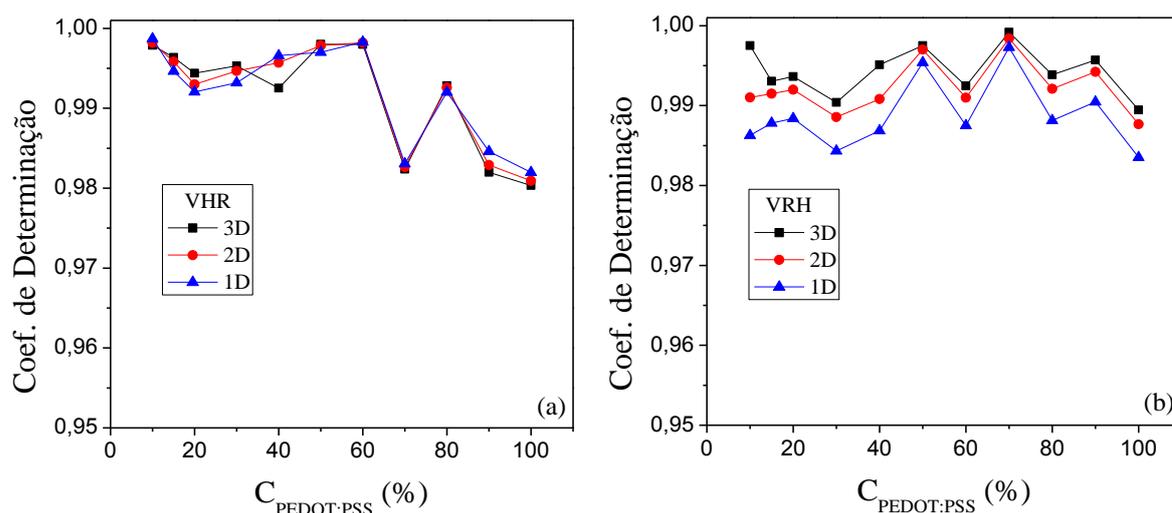


Figura 5.2: Gráfico do Coef. de Determinação vs. $C_{\text{PEDOT:PSS}}$. (a) Temperatura > P. Inflexão. (b) Temperatura < P. Inflexão.

O gráfico ilustrado na Figura 5.2 (a) demonstra que para cada concentração de PEDOT:PSS houve pouca distinção entre a qualidade dos ajustes segundo os modelos teóricos (1D, 2D e 3D). Porém, no gráfico apresentado na Figura 5.2 (b) o modelo 3D apresentou maior concordância com os dados experimentais, resultado que está em acordo com os dados apresentados na Figura 4.8. Para facilitar a avaliação de qual modelo descreve melhor o transporte de cargas no compósito de PEDOT:PSS/GPTMS foi calculada a média do coeficiente de determinação para temperaturas superiores e inferiores ao ponto de inflexão. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Valores obtidos realizando a média dos coeficientes de determinação.

| Modelo VRH | Coef. de Determinação | |
|------------|-----------------------|-------------------|
| | T > P. Inflexão | T < P. Inflexão |
| 1D | $0,992 \pm 0,007$ | $0,990 \pm 0,005$ |
| 2D | $0,992 \pm 0,007$ | $0,992 \pm 0,004$ |
| 3D | $0,992 \pm 0,007$ | $0,994 \pm 0,004$ |

Analisando os resultados apresentados na Tabela 5.1 observa-se que para temperaturas superiores ao ponto de inflexão os três modelos descrevem os dados experimentais igualmente. Porém, para temperaturas inferiores ao ponto de inflexão

o modelo 3D apresentou melhor concordância com os dados experimentais. Além disto, a dependência da resistência de folha dos filmes produzidos com a espessura destes filmes indica que o transporte de cargas é tridimensional. Portanto, para a realização das análises seguintes foi adotado modelo VRH-3D.

Com os ajustes dos dados experimentais segundo a equação (2.5), foram obtidos como coeficientes angulares a temperatura de *hopping* elevada a um quarto ($T_0^{1/4}$). Portanto, a partir destes dados foram obtidas as temperaturas de *hopping* para todos os compósitos produzidos com diversas concentrações de PEDOT:PSS (Tabela 5.2).

Tabela 5.2: Tabela com os valores das temperaturas de *hopping* (T_0) para os filmes compostos por PEDOT:PSS/GPTMS.

| | T_0 (K) | T_0 (K) |
|--------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | T > P. Inflexão | T < P. Inflexão |
| 10 % | $(9 \pm 2) \times 10^4$ | $(8 \pm 2) \times 10^3$ |
| 15 % | $(26 \pm 4) \times 10^3$ | $(16 \pm 4) \times 10^2$ |
| 20 % | $(7 \pm 2) \times 10^3$ | $(11 \pm 3) \times 10^2$ |
| 30 % | $(3 \pm 5) \times 10^3$ | $(23 \pm 5) \times 10$ |
| 40 % | $(9 \pm 2) \times 10$ | 28 ± 5 |
| 50 % | $(13 \pm 2) \times 10$ | 15 ± 2 |
| 60 % | $(13 \pm 2) \times 10$ | 13 ± 3 |
| 70 % | 24 ± 9 | $3,1 \pm 0,2$ |
| 80 % | $(4 \pm 2) \times 10^2$ | 46 ± 7 |
| 90 % | $(7 \pm 3) \times 10$ | 19 ± 3 |
| 100 % | $(6 \pm 2) \times 10^{-1}$ | $(5 \pm 1) \times 10^{-1}$ |

Os valores da temperatura de *hopping* obtidos da amostra com concentração de 100 % de PEDOT:PSS nos diferentes intervalos de temperatura, para temperaturas superiores e inferiores à de inflexão, são iguais dentro do erro experimental, o que indica que ela não apresenta ponto de inflexão. Para os outros filmes, compostos por PEDOT:PSS/GPTMS, foi calculado o ponto de inflexão a partir da interseção das duas retas obtidas com os ajustes lineares. Os pontos de inflexão

estão apresentados na Figura 5.3, eles apresentaram pequenas variações, sendo que a média dos valores encontrados é (200 ± 30) K.

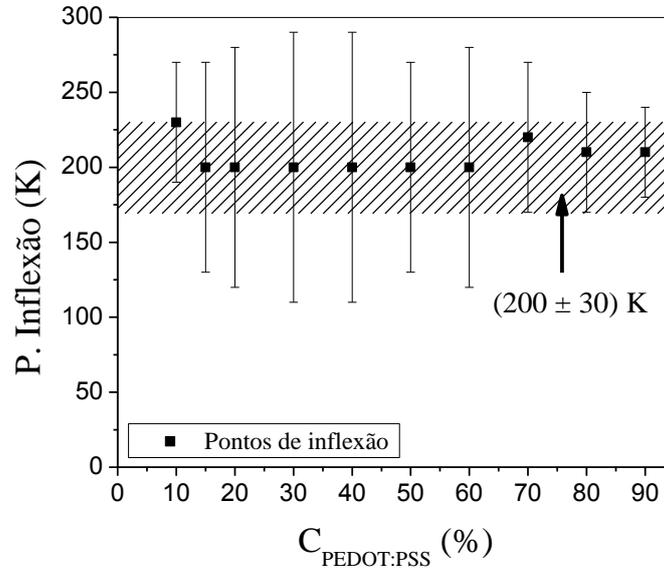


Figura 5.3: Gráfico do P. Inflexão vs. $C_{\text{PEDOT:PSS}}$.

Como foi definido durante o desenvolvimento da teoria de percolação (Subcapítulo 2.5) $t_0 \propto C^{-1}$. Portanto, a análise do comportamento da temperatura de *hopping* foi realizada a partir do gráfico apresentado na Figura 5.4, que apresenta graficamente os dados de $(T_0^{1/4})$ em função de $(C_{\text{PEDOT:PSS}})^{-1/4}$.

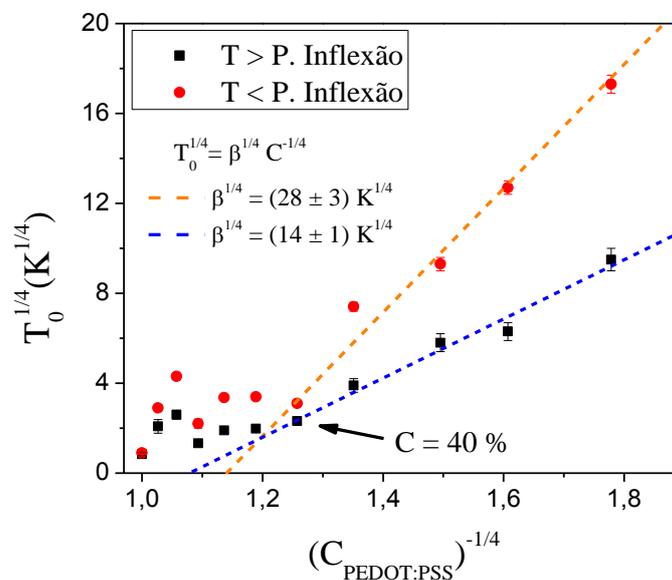


Figura 5.4: Gráfico de $T_0^{1/4}$ vs. $(C_{\text{PEDOT:PSS}})^{-1/4}$.

A Figura 5.4 demonstra que há dois regimes para os quais o transporte de cargas ocorre de maneira distinta, um para concentrações superiores a 40 % e outro para concentrações inferiores a esta. Para concentrações entre 10 % e 40 % a temperatura de *hopping* cresce linearmente com o inverso da concentração de PEDOT:PSS, para concentrações superiores a 40 % a mesma se mantém aproximadamente constante. A mudança de comportamento da temperatura de *hopping* acontece para concentração próxima à encontrada para a mudança de comportamento da curva da condutividade elétrica apresentada na Figura 4.9.

Os dados obtidos com a caracterização DC (I vs. V) em temperatura ambiente (Figura 4.9) foram analisados levando em conta o comportamento da condutividade elétrica do material com a concentração da fase condutora, a teoria da percolação e o modelo de transporte de carga em materiais desordenados 3D VRH. Portanto, foi realizado o ajuste dos dados obtidos de amostras com concentração de PEDOT:PSS até 40 % (Figura 5.5 (a)) utilizando a equação (2.7) linearizada. Para concentrações superiores a 40 % de PEDOT:PSS (Figura 5.5 (b)) os resultados foram ajustados admitindo $\sigma \propto C$, que é consistente com o comportamento do material percolado.

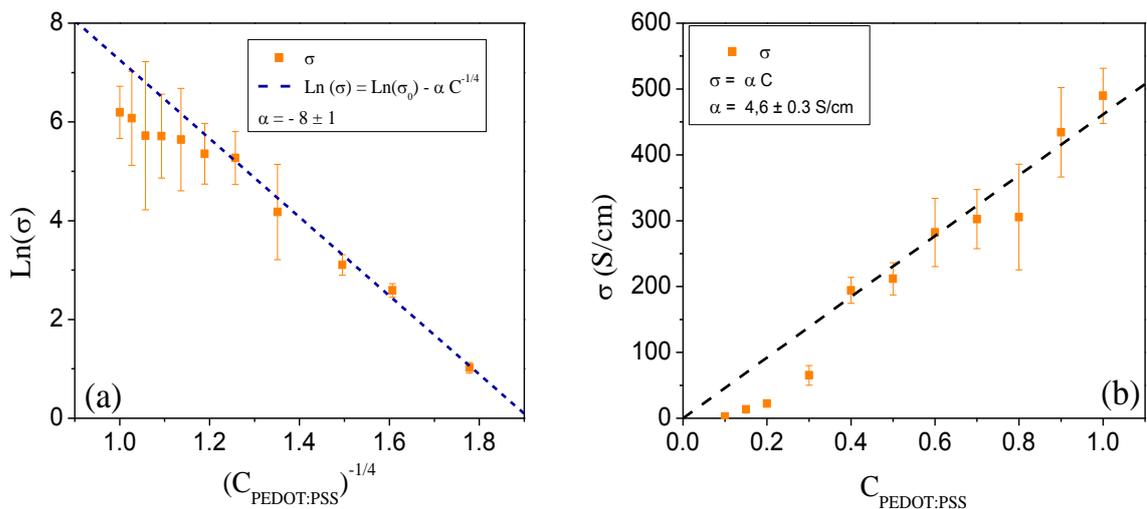


Figura 5.5: (a) Gráfico de $\text{Ln}(\sigma)$ vs. $C^{-1/4}$ com o ajuste teórico segundo o VRH 3-D para os filmes com concentração de PEDOT:PSS menores que 40 %. (b) Gráfico de σ vs. C com o ajuste teórico linear para os filmes com concentração de PEDOT:PSS maiores que 40 %.

O valor de $\beta^{1/4}$ obtido com o ajuste dos dados apresentados na Figura 5.5 (a) com equação (2.7) linearizada resultou em $(33 \pm 4) \text{ K}^{1/4}$, que é valor igual, dentro do erro experimental, ao valor encontrado segundo o ajuste linear realizado para os dados apresentados na Figura 5.4 ($\beta^{1/4} = (28 \pm 3) \text{ K}^{1/4}$). A comparação foi realizada apenas para o valor de $\beta^{1/4}$ encontrado para temperaturas superiores ao ponto de inflexão, pois o valor encontrado na Figura 5.5 (a) é referente à temperatura ambiente (300 K). Utilizando o valor encontrado para β ($(1,2 \pm 0,6) \times 10^6 \text{ K}$) foi possível determinar o comprimento de localização (ξ). Para os cálculos foi considerado que a densidades de estados do PEDOT:PSS ($N_0(E_f)$) era igual a $6,0 \times 10^{22} \text{ (eV cm}^3)^{-1}$ [24], [27]. Realizando os cálculos necessários foi encontrado o valor de $(9,7 \pm 0,7) \text{ nm}$, valor com a mesma ordem de grandeza dos resultados encontrados na literatura [24], [27].

Finalmente, considerando-se os dois ajustes aplicados para descrever o comportamento σ vs. $C_{\text{PEDOT:PSS}}$, para o material percolado e não percolado, como mostra a Figura 5.6, foi possível determinar a concentração de percolação do compósito como $(40 \pm 5) \%$.

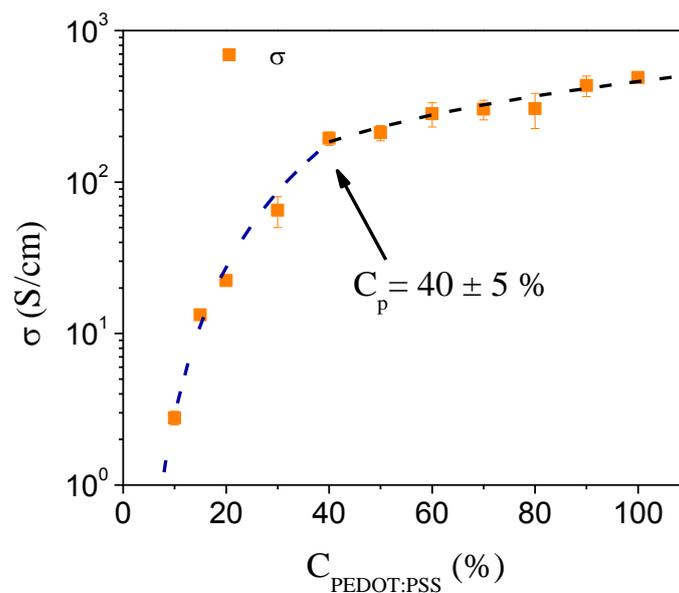


Figura 5.6: Gráfico de σ vs. $C_{\text{PEDOT:PSS}}$ com os ajustes teóricos obtidos para concentrações maiores e menores que a concentração de percolação.

Em resumo, os dados de caracterização elétrica do compósito de PEDOT:PSS/GPTMS demonstram que a percolação na condutividade elétrica ocorre para $40 \pm 5 \%$. Para concentrações inferiores a esta o transporte de cargas foi bem descrito considerando-se saltos de portadores de cargas entre ilhas condutoras, cuja densidade de sítios de salto é proporcional à concentração de material condutor no compósito. Neste caso, a condutividade elétrica do material apresentou dependência com a concentração de PEDOT:PSS segundo $\sigma \propto \exp(-C^{\frac{1}{4}})$ e a temperatura de *hopping* $T_0 \propto C^{-1}$. Para concentrações superiores à de percolação o material apresentou condutividade diretamente proporcional à concentração do material condutor, $\sigma \propto C$ e temperatura de *hopping* fracamente dependente da concentração de material condutor. A partir deste parâmetro foi possível estimar a densidade de estados no PEDOT:PSS como $6,0 \times 10^{22} \text{ (eV cm}^{-3}\text{)}^{-1}$ e $(9,7 \pm 0,7) \text{ nm}$ para o raio de localização eletrônica, que são parâmetros com a mesma ordem de magnitude obtidos em estudos prévios [24], [27].

6. APLICAÇÕES

6.1. Eletrodo Transparente

Para aplicação do composto PEDOT:PSS/GPTMS como eletrodo transparente é preciso estudar a relação entre a resistência de folha e a transmitância com a composição do material e com a espessura do filme que será produzido. Adicionalmente, considerando uma transposição acadêmica tecnológica, pode-se avaliar o custo dos eletrodos em termos da espessura e composição dos filmes. Para relacionar estas três variáveis foi construída uma figura de mérito (Figura 6.1) a partir dos resultados obtidos durante as análises eletro-ópticas dos filmes de PEDOT:GPTMS para o comprimento de onda da cor verde (555 nm).

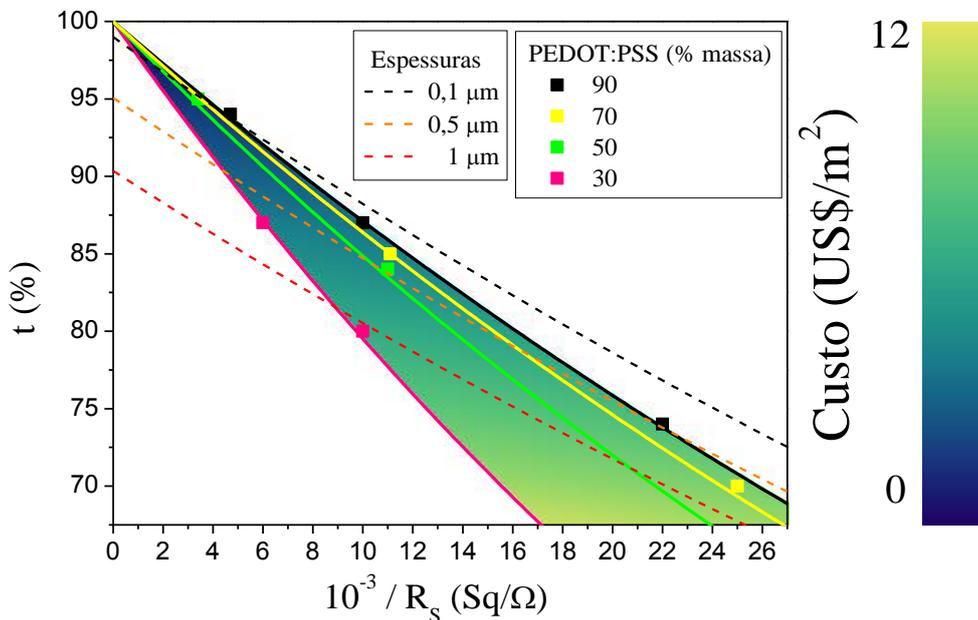


Figura 6.1: Gráfico de t vs. $1/R_s$ (figura de mérito) para a cor verde (555 nm), contendo o custo para a produção de eletrodo transparente.

A Figura 6.1 apresenta a relação entre a transmitância óptica dos filmes e o inverso da resistência de folha. Cada uma das linhas contínuas apresenta esta dependência para uma determinada composição do material com variação da espessura do filme produzido. Cada uma das linhas tracejadas apresenta a dependência para uma determinada espessura de filme e diversas composições do

material. Neste diagrama, o cruzamento entre uma linha contínua e uma linha tracejada define o ponto característico de um filme produzido com determinada composição do material e determinada espessura. Por esta razão pode-se obter do diagrama a transmitância óptica e a resistência de folha deste determinado filme. Adicionalmente, a Figura 6.1 apresenta, com uma escala de cores, o custo, em termos dos custos dos materiais PEDOT:PSS (E\$ 450,00 por litro) e do GPTMS (US\$ 30,00 por litro).

Como referência para a avaliação das propriedades e custo dos filmes foi utilizado o material mais empregado como eletrodo transparente condutor de eletricidade, o ITO. Por exemplo, é possível obter filmes de ITO pela técnica de *sputtering* com resistência de folha de $70 \Omega/\text{Sq}$, 85 % de transmitância e espessura de 200 nm [56], com custo aproximado de 35 US\$/m². Utilizando o compósito desenvolvido no presente trabalho (PEDOT:PSS/GPTMS) é possível produzir eletrodos transparentes com resistência de folha de $45 \Omega/\text{Sq}$, 75 % de transmitância e espessura de 500 nm ao preço de aproximadamente 10 US\$/m². Ou seja, utilizando o compósito de PEDOT:PSS/GPTMS é possível produzir eletrodos transparentes com características similares ao do ITO por um custo menor e com a vantagem de utilizar um processo de fabricação por rota líquida.

A Figura 6.2 apresenta a fotografia de um filme de PEDOT:PSS/GPTMS (50/50) sendo utilizado como parte de um circuito formado por uma lâmpada e uma fonte de tensão. A fotografia permite observar que os filmes produzidos com o compósito de PEDOT:PSS/GPTMS são condutores, transparentes e flexíveis.

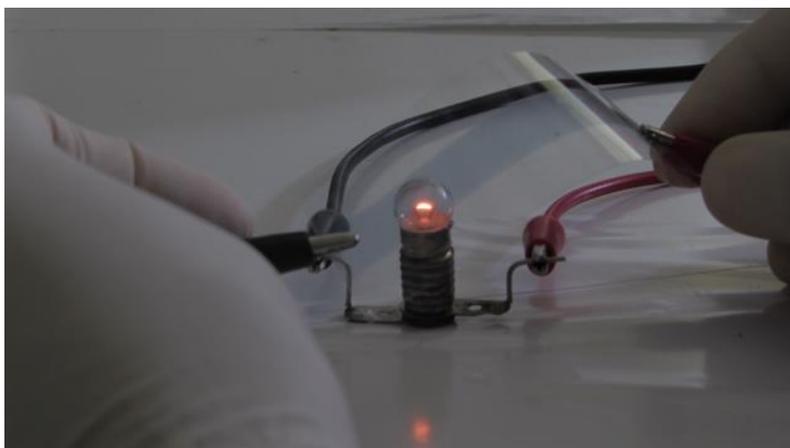


Figura 6.2: Fotografia de um filme de PEDOT:PSS (50/50) sendo utilizado como parte de um circuito.

6.2. Dispositivo Eletroluminescente

Esta seção é destinada a apresentação dos resultados obtidos durante a utilização do compósito PEDOT:PSS/GPTMS para a produção de um material eletroluminescente por meio da adição de um silicato luminescente, $Zn_2SiO_4:Mn$. Este material foi utilizado como camada ativa para a produção de dispositivos emissores de luz, os quais foram construídos sobre três substratos distintos. Sendo que os diferentes substratos permitiram produzir dispositivos ELs com as diferentes arquiteturas que estão ilustradas na Figura 6.3. A arquitetura da Figura 6.3 (a) foi obtida utilizando um substrato de vidro que possuía eletrodo transparente de ITO (Subcapítulo 6.2.1) e um que possuía eletrodo transparente produzido com compósito de PEDOT:PSS/GPTMS (40/60) (Subcapítulo 6.2.2) e a arquitetura da Figura 6.3 (b) foi obtida utilizando uma folha de níquel como substrato e como eletrodo opaco (Subcapítulo 6.2.3).

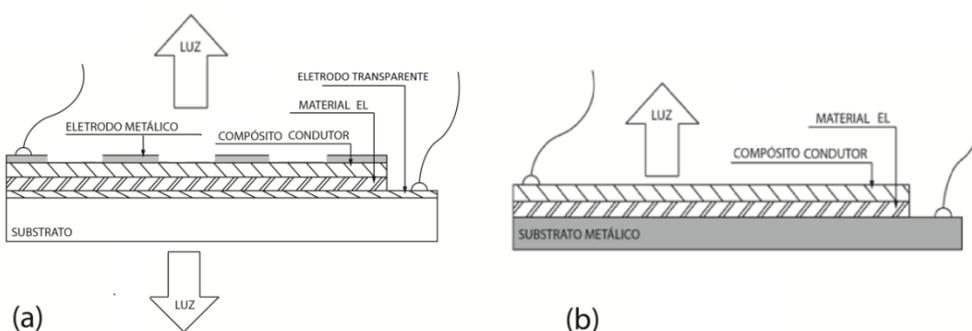


Figura 6.3: Arquiteturas dos dispositivos que foram fabricados utilizando o compósito proposto no presente estudo.

6.2.1. Eletrodo transparente de ITO

Utilizando uma camada ativa de PEDOT:PSS/GPTMS/ $Zn_2SiO_4:Mn$ com proporção de 0,005/0,045/0,950 em massa de seus componentes, foi possível produzir um dispositivo EL. A camada ativa foi depositada sobre um substrato de vidro contendo um eletrodo transparente de ITO com espessura 200 nm e resistência de folha de 50 Ω/Sq . A Figura 6.4 apresenta uma fotografia do dispositivo em funcionamento em um ambiente iluminado. O procedimento de fabricação deste dispositivo permitiu a decantação da fase inorgânica do compósito EL, a qual ficou concentrada na interface com o eletrodo inferior, no caso o eletrodo de ITO. Sobre

esta camada rica em silicato EL ocorreu a formação espontânea de uma camada do composto PEDOT:PSS/GPTMS, a qual operou como eletrodo transparente traseiro, o que explica emissão de luz nas duas faces do dispositivo EL. Este resultado permitiu constatar que não há a necessidade de depositar eletrodos metálicos sobre a camada ativa.



Figura 6.4: Fotografia do dispositivo EL em funcionamento (PEDOT:PSS/GPTMS/ $Zn_2SiO_4:Mn$) em um ambiente iluminado.

A Figura 6.5 apresenta os resultados da caracterização elétrica e óptica do dispositivo. O dispositivo produzido apresentou eletroluminescência para polarização direta (onde o eletrodo de ITO foi polarizado positivamente) e também para polarização reversa (onde o eletrodo de ITO foi polarizado negativamente). A tensão de operação para polarização direta foi de 23,7 V e para polarização reversa foi de -50,0 V. O dispositivo apresentou luminância de 100 cd/m^2 (Figura 6.5 (a)) para polarização direta com 120 V. A máxima eficiência do dispositivo foi obtida como 0,5 cd/A para polarização direta e 1,3 cd/A para polarização reversa (Figura 6.5 (b)), que são valores similares aos apresentados na literatura de dispositivos similares [7], [57].

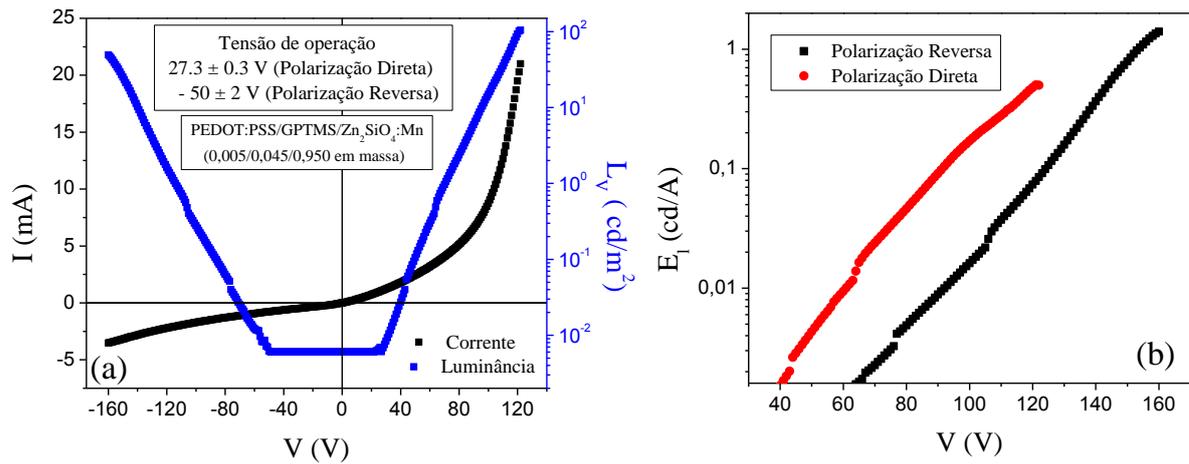


Figura 6.5: (a) Gráfico de L_v e I vs. V do dispositivo composto por PEDOT:PSS/GPTMS/ Zn_2SiO_4 :Mn. (b) Gráfico da E_l vs. V do dispositivo composto por PEDOT:PSS/GPTMS/ Zn_2SiO_4 :Mn.

Durante o estudo do dispositivo EL também foi obtido um espectro de emissão (Figura 6.6), para determinação da pureza de cor emitida (Figura 6.6 (*inset*)). A emissão apresentou um pico em 534 nm e pureza de 83 % para a cor verde, resultados esperados devido à utilização do material luminescente Zn_2SiO_4 :Mn.

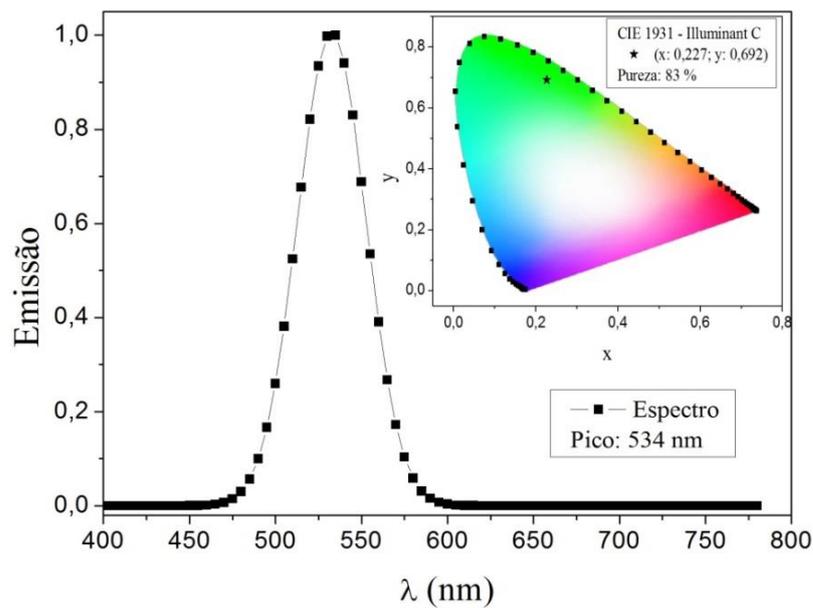


Figura 6.6: Espectro de emissão do dispositivo EL composto por PEDOT:PSS/GPTMS/ Zn_2SiO_4 :Mn. *Inset*: Diagrama de cromaticidade CIE do dispositivo EL.

6.2.2. Eletrodo transparente de PEDOT:PSS/GPTMS (50/50)

A Figura 6.7 apresenta os resultados obtidos durante a caracterização de um dispositivo produzido a partir de uma camada ativa de PEDOT:PSS/GPTMS/ $Zn_2SiO_4:Mn$ com proporção de 0,005/0,045/0,950 em massa de seus componentes. A camada ativa foi depositada sobre um substrato de vidro contendo um filme do compósito de PEDOT:PSS/GPTMS (50/50).

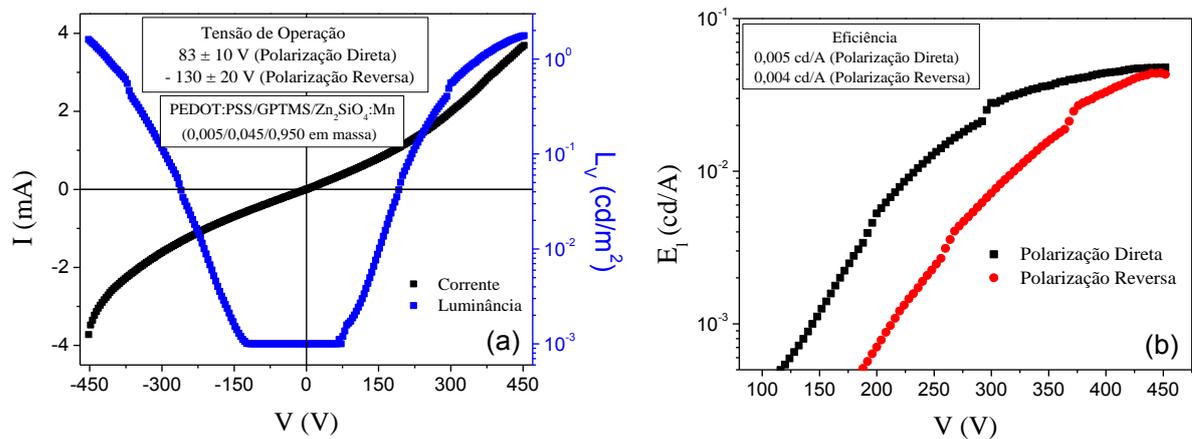


Figura 6.7: Gráfico de L_v e I vs. V do dispositivo composto por PEDOT:PSS/GPTMS/ $Zn_2SiO_4:Mn$ construído sobre um substrato contendo PEDOT:PSS/GPTMS (50/50) como eletrodo transparente. (b) Gráfico da E_l vs. V do dispositivo composto por PEDOT:PSS/GPTMS/ $Zn_2SiO_4:Mn$.

O dispositivo produzido apresentou eletroluminescência para polarização direta (onde o eletrodo de ITO foi polarizado positivamente) e também para polarização reversa (onde o eletrodo de ITO foi polarizado negativamente). A tensão de operação foi de 83 V para polarização direta e de -130,0 V para polarização reversa. O dispositivo apresentou luminância de $2 cd/m^2$ (Figura 6.7 (a)) para polarização direta quando operado a tensão próxima de 450 V. A máxima eficiência do dispositivo foi obtida como $0,005 cd/A$ para polarização direta e $0,004 cd/A$ para polarização reversa (Figura 6.7 (b)).

Apesar de ter sido obtido baixo valor de eficiência luminosa o resultado demonstra que é viável a utilização do compósito de PEDOT:PSS/GPTMS desenvolvido no presente trabalho como eletrodo transparente e como parte da camada ativa utilizada na produção de dispositivo EL. Esta possibilidade está atrelada ao fato de o material proposto se tornar insolúvel após a formação de filmes, o que permitiu a superposição de filmes processados a partir de soluções com o mesmo solvente, no caso, água.

6.2.3. Folha de Níquel

A Figura 6.8 apresenta os resultados obtidos durante a caracterização de um dispositivo produzido a partir de uma camada ativa de PEDOT:PSS/GPTMS/ Zn_2SiO_4 :Mn com proporção de 0,005/0,045/0,950 em massa de seus componentes. A camada ativa foi depositada sobre uma folha de níquel que atuou como eletrodo.

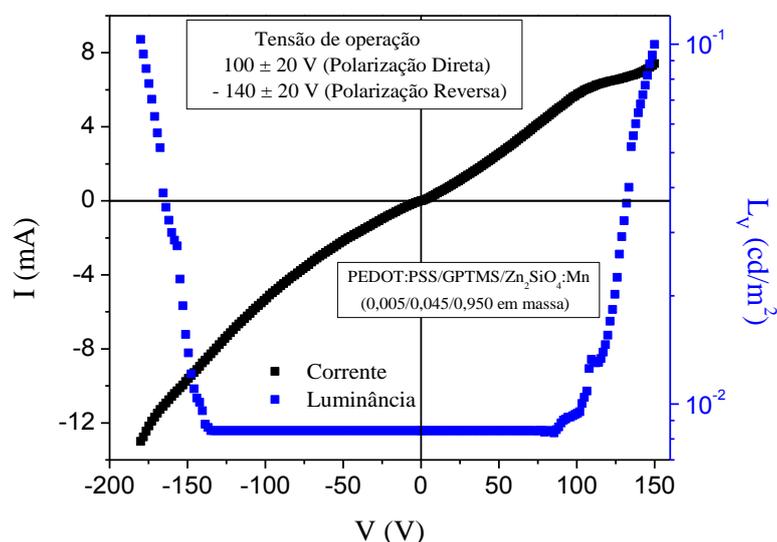


Figura 6.8: Gráfico de L_v e I vs. V do dispositivo composto por PEDOT:PSS/GPTMS/ Zn_2SiO_4 :Mn construído sobre uma folha de níquel.

A tensão de operação deste dispositivo foi de aproximadamente 100 V para polarização direta e -140 V para polarização reversa, a luminância máxima obtida foi de 0,1 cd/m^2 . Apesar de ter sido obtido baixo valor de luminância, o resultado demonstra que é possível, utilizando o compósito proposto no presente trabalho, produzir dispositivos ELs por rota líquida que demanda uma única deposição. Isto é possível, pois durante o processo de produção do dispositivo, precisamente na etapa de decantação, há a formação espontânea de um eletrodo condutor e transparente de PEDOT:PSS/GPTMS.

7. CONCLUSÃO

No presente trabalho foi desenvolvido um compósito contendo o polímero condutor PEDOT:PSS e o material ORMOSIL GPTMS hidrolisado segundo o processo sol-gel. Para realizar a caracterização do compósito foram depositados filmes finos contendo diferentes proporções entre os materiais constituintes através do método de *spray-coating*. A caracterização morfológica destes filmes permitiu constatar que houve a formação de filmes com boa uniformidade e o teste de solubilidade demonstrou que esses filmes se tornam insolúveis após a evaporação dos solventes. A caracterização óptica dos filmes demonstrou que o coeficiente de absorção óptica do compósito cresce linearmente com a concentração de PEDOT:PSS.

A caracterização elétrica DC (I vs. V) para temperatura ambiente e em função da temperatura para os diferentes filmes produzidos demonstrou que o compósito apresenta comportamento ôhmico para toda a faixa de tensão e temperatura analisada (-1 V a 1 V e 100 K – 300 K). Os resultados de caracterização elétrica do material proposto foram interpretados segundo o modelo de transporte de cargas por saltos de portadores (*hopping*) o qual descreve o transporte de cargas em materiais semicondutores desordenado. Foi empregado para a análise de dados o modelo do *hopping* de alcance variável (VRH) tridimensional.

A análise das curvas de condutividade em função da temperatura permitiu determinar o valor das temperaturas de *hopping*. Para concentrações entre 10 % a 40 % a temperatura de *hopping* segue um comportamento do tipo $T_0 \propto C^{-1}$. Para concentrações maiores que 40 % a temperatura de *hopping* apresenta-se como fracamente dependente da concentração de PEDOT:PSS. Para concentrações inferiores a 40 % a condutividade elétrica do material apresentou uma dependência do tipo $\sigma \propto \exp(-C^{\frac{1}{4}})$ com a concentração de PEDOT:PSS, a qual foi modelada considerando-se um material não percolado cuja densidade de sítios de *hopping* (estados localizados) é diretamente proporcional à concentração da fase condutora do compósito. Para concentrações superiores a 40 % o material apresentou uma dependência da condutividade elétrica com a concentração de PEDOT:PSS do tipo $\sigma \propto C$, que é característica de um material percolado.

A interpretação dos dados de caracterização elétrica do compósito proposto por um modelo que levou em conta o transporte de carga em materiais desordenados, bem como a teoria da percolação, permitiu a determinação da concentração de percolação da fase condutora do material como $40 \pm 5 \%$, densidade de estados no PEDOT:PSS como $6,0 \times 10^{22} \text{ (eV cm}^3\text{)}^{-1}$ e $(9,7 \pm 0,7) \text{ nm}$ para o raio de localização eletrônica, que são parâmetros com a mesma ordem de magnitude obtidos em estudos prévios [24], [27].

Do ponto de vista tecnológico, os dados de caracterização elétrica do compósito de PEDOT:PSS/GPTMS demonstraram que é possível controlar a condutividade elétrica deste material dentro do intervalo de $2 \text{ S/cm} - 400 \text{ S/cm}$. O controle da condutividade elétrica possibilita a utilização do compósito como elemento para a produção de dispositivos ELs, desde eletrodos transparentes que necessitam ter alta condutividade elétrica até camadas ativas que requerem baixa condutividade elétrica. Utilizando os dados da caracterização óptica do compósito em conjunto com os obtidos durante as medidas elétricas DC ($I \text{ vs. } V$) em temperatura ambiente, foi construída uma figura de mérito, a qual permite a determinação direta da transmitância óptica, resistência de folha e custo de material para filmes produzidos com determinada espessura e composição. A figura permitiu concluir que é possível produzir eletrodos transparentes, com características similares ao do ITO, utilizando o compósito de PEDOT:PSS/GPTMS, por rota líquida e com custo financeiro cerca de 3 vezes menor.

O compósito de PEDOT:PSS/GPTMS também foi utilizado como matriz para a produção de um compósito eletroluminescente, voltado para a construção de dispositivos ELs. O dispositivo produzido com o material ativo proposto (PEDOT:PSS/GPTMS/ $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$) depositado sobre substrato de vidro contendo um eletrodo transparente de ITO, apresentou luminância da ordem de 100 cd/m^2 para tensão de 120 V , analogamente aos materiais para a produção de dispositivos ACTFEL comerciais. Além disso, este dispositivo apresentou tensão de operação de 28 V e eficiência de $0,5 \text{ cd/A}$ em polarização direta e, respectivamente 50 V e $1,4 \text{ cd/A}$ em polarização reversa, que são valores análogos aos encontrados na literatura para dispositivos similares [7], [57]. Um segundo dispositivo foi construído utilizando o compósito de PEDOT:PSS/GPTMS como eletrodo transparente, este dispositivo apresentou tensão de operação de 83 V , luminância de 2 cd/m^2 (400 V) e eficiência luminosa de $0,005 \text{ cd/A}$. Com estas aplicações foi possível demonstrar

que o compósito de PEDOT:PSS/GPTMS pode ser empregado para a produção de eletrodos transparentes e para a produção de material eletroluminescente. Também foi demonstrado, que devido à formação de filmes insolúveis, pode-se produzir um dispositivo eletroluminescente onde os eletrodos e a camada ativa são produzidos com o mesmo compósito condutor. Como última aplicação do compósito desenvolvido no presente estudo, foi construído um dispositivo EL sobre uma folha de níquel, a qual atuou como eletrodo opaco. Devido à formação espontânea de um eletrodo transparente durante a etapa de decantação não houve necessidade de realizar a deposição de eletrodos condutores transparentes. Com esse resultado foi demonstrado que é possível produzir dispositivos emissores de luz por rota líquida com uma única etapa de deposição utilizando o compósito de PEDOT:PSS/GPTMS.

8. BIBLIOGRAFIA

- [1] HUANG, D. C. A. J.; BRADLEY, D.; CAMPBELL, A. High performance, flexible polymer light-emitting diodes (PLEDs) with gravure contact printed hole injection and light emitting layers. **Organic Electronic**, v. 11, p. 1088–1095, 2010.
- [2] DESTRIAU, M. M. G.; LOUDETTE, G. Phosphorescence. – Influence du champ eletrique sur la forme des bandes d`emissionen electroluminescence. **Comptes Rendus des Seances de L`academie des Sciences**, v. 208, n. 20, p. 5169-1571, 1939.
- [3] DESTRIAU, M. M. G.; PERRIN, M. J. Electroluminescence – Luminescence dans les champs electriques et phenomenes electroniques dans les semi-conducteurs. **Comptes Rendus des Seances de L`academie des Sciences**, v. 208, p. 36-37, 1939.
- [4] RACK, P. H.; HOLLOWAY, P. H. The structure, device physics, and material properties of thin film electroluminescent displays. **Materials Science and Engineering**, v. R21, p. 171 – 219, 1998.
- [5] BURROUGHES, J.; JONES, C.; FRIEND, R. New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors. **Nature**, v. 335, p. 137-141, Setembro 1988.
- [6] PARKER, I. Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diode.. **Journal of Applied Physics**, v. 75, p. 1656–1665, 1994.
- [7] CHINAGLIA, D. L. et al. Fabrication of Novel Light-Emitting Devices Base don Green-Phosphor/Conductive-Polymer Composites. **Philosophical Magazine Letters**, v. 87, p. 403 - 408, 2007.
- [8] [HTTP://WWW2.DUPONT.COM/MCM/EN_US/ASSETS/DOWNLOADS/PRODI_NFO/EL_PROCESSING_GUIDE.PDF](http://www2.dupont.com/MCM/EN_US/ASSETS/DOWNLOADS/PRODI_NFO/EL_PROCESSING_GUIDE.PDF). Acesso em: 14 ago. 2014.
- [9] [HTTP://WWW.METALOR.COM/EN/ADVANCED-COATINGS/A-PROPOS-DE-LA-DIVISION/ELECTROLUMINESCENT-PASTES](http://www.metalor.com/en/advanced-coatings/a-propos-de-la-division/electroluminescent-pastes). Acesso em: 14 ago. 2014.
- [10] COLLISON, M. M. Analytical Applications of Organically Modified Silicates.

- Mikrochimica Acta**, v. 129, n. 3-4, p. 149-165, 1998.
- [11] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. Londres: Academic Press, Inc, v. Único, 1990.
- [12] PENG, H. et al. A novel nanocomposite matrix based on graphene oxide and ferrocene-branched organically modified sol-gel/chitosan for biosensor application. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 18, n. 7, p. 1941-1949, Julho 2014.
- [13] GONCALVES, M. C. et al. Silica/Ormosil SPIONs for Biomedical Applications. **Current Nanoscience**, v. 9, n. 5, p. 599-608, Outubro 2013.
- [14] COLLINSON, M. M. Analytical Applications of Organically Modified Silicates. **MIKROCHIMICA ACTA**, v. 129, n. 3-4, p. 149-165, 1968.
- [15] TRIPATHI, V. S.; KANDIMALLA, V. B.; JU, H. X. Preparation of ormosil and its applications in the immobilizing biomolecules. **Sensors and Actuators B-Chemica**, v. 114, n. 2, p. 1071-1082, Abril 2006.
- [16] KLEIN, L. C. SOL-GEL Processing of Silicates. **Annual Review of Materials Science**, v. 15, p. 227-248, Agosto 1985.
- [17] AWANO, C. M. et al. Structure and Kinetics of Formation of APTS/GPTS-Derived Organic/Inorganic Hybrids. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 34, p. 17839-17844, Agosto 2013.
- [18] MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2ª Edição. ed. [S.l.]: EDGARD BLUCHER LTDA, 1999.
- [19] GOZZI, G. **Estudo das propriedades elétricas de células eletroquímicas emissoras de luz de derivados de polifluoreno**. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 137. 2011.
- [20] FAEZ, R. E. A. Polímeros Condutores. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 11, p. 13-17, Maio 2000.
- [21] PIREAUX, J. J.; CAUDANO, R. Experimental picture of the band structure formation in a solid. **The American Association of Physics Teachers**, v. 52, n. 9, p. 821-826, 1984.
- [22] GOZZI, G. **Fabricação e caracterização de dispositivos poliméricos**

- emissores de luz com camada ativa de poli(2-metóxi, 5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno) (MEH-PPV).** Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos. São Carlos, p. 113. 2008.
- [23] SOUZA, J. F. P. **Transporte de Cargas em Polímeros Semicondutores Para Aplicação em Dispositivos Fotovoltaicos.** Tese (Doutorado) Universidade Federal do Paraná. Curitiba, p. 132. 2014.
- [24] CARR, O. **Caracterização e aplicação da Blenda PEDOT:PSS/PVA na construção de eletrodos transparentes e dispositivos eletroluminescentes.** Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual Paulista (UNESP). Rio Claro, p. 75. 2015.
- [25] KITTEL, C. **Introduction to Solide State Physics.** [S.l.]: [s.n.], 2005.
- [26] MEDEIROS, E. S. et al. Uso de Polímeros Condutores em Sensore. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais Processos**, v. 7,2, p. 62-77, 2012. ISSN 1809-8797.
- [27] NARDES, A. M. . **On the conductivity of PEDOT:PSS thin films.** Technische Universiteit Eindhoven. Eindhoven, p. 132. 2007. Tese desenvolvida no Departamento de engenharia de sistemas eletrônicos e na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- [28] MOTT, N. F.; DAVIS, E. A. **Electronic Processes in Non-Crystalline Materials.** 2. ed. Oxford: [s.n.], 1971.
- [29] VOJE, A. **Non-Ohmic Variable Range Hopping in Lightly Doped Semiconductors.** Dissertação (Mestrado) - Faculty of Mathematics and Natural Sciences University of Oslo. Olso, p. 94. 2009.
- [30] AMORIM, C. A. **Propriedades de transporte em óxidos condutores transparentes (TCOs): In₂O₃,SnO₂ eSnO₂:F.** Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 138. 2014.
- [31] CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.** 8^a. ed. Rio de Janeiro: LTC, v. Único, 2012. 817 p.
- [32] MONTEIRO, D. A. **Propriedades elétricas de materiais híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS-TEOS preparados pelo método sol-gel.** Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual Pauliste (UNESP). Rio Claro. 2015.

- [33] KIRKPATRICK, S. Percolation and Conduction. **Reviews of Modern Physics**, v. 45, n. 4, p. 574-588, Outubro 1973.
- [34] VIGOLO, B. et al. An experimental approach to the percolation of sticky nanotubes. **SCIENCE**, v. 309, n. 5736, p. 920-923, Agosto 2005. ISSN 0036-8075.
- [35] ESSAM, J. W. Percolation theory. **Reports on Progress in Physics**, v. 43, n. 7, p. 833-912, Janeiro 1980. ISSN 0034-4885.
- [36] LOVENICH, W. PEDOT—Properties and Applications. **Polymer Science**, v. 56, n. 1, p. 135–143.
- [37] [HTTP://CLEVIOS.COM/EN/CONDUCTIVEPOLYMERS/PEDOT-PSS-CONDUCTIVE-POLYMERS.ASPX](http://CLEVIOS.COM/EN/CONDUCTIVEPOLYMERS/PEDOT-PSS-CONDUCTIVE-POLYMERS.ASPX). Acesso em: 17 set. 2014.
- [38] KIM, H. J. et al. Conductivity enhancement of stretchable PEDOT:PSS nanowire interconnect fabricated by fountain-pen lithography. **Materials Chemistry and Physics**, p. 1171-1174, 2014.
- [39] POSUDIEVSKY, O. Y. et al. Structure and electronic properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrene sulfonate) prepared under ultrasonic irradiation. **Synthetic Metals**, p. 335 - 339, 2014.
- [40] MATYBA, P. et al. Flexible and metal-free light-emitting electrochemical cells based on graphene and PEDOT-PSS as the electrode materials, *ACS Nano*, v. 5, p. 574 - 580, 2010.
- [41] SHAHIN, S.; GANGOPADHYAY, P.; NORWOOD, R. A. Ultrathin organic bulk heterojunction solar cells: plasmon enhanced performance using Au nanoparticle. **Applied Physics Letters**, 2012. ISSN 053109-053109-4.
- [42] KAZAN, B. Luminescent materials for displays: comments on evolution and present status. **Displays**, v. 6, n. 2, p. 85-94, Abril 1985. ISSN 0141-9382.
- [43] SUN, X. W.; KWOK, H. S. Pulsed laser deposition of silicate phosphor thin films. **Applied Physics A**, v. 69, p. S39–S43, Dezembro 1999.
- [44] YOON, K. H.; KIM, J. H. Optical Properties and Photoluminescent Characteristics of Manganese-doped Zinc Silicate Thin Films. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 58, n. 6, p. 1668-1671, Junho 2011.
- [45] **SIGMA-ALDRICH**. Disponivel em:

- <<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=BR&language=pt&productNumber=02554&brand=SIAL&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fisial%2F02554%3Flang%3Dpt>>. Acesso em: 16 Setembro 2015.
- [46] CHO, T. H.; CHANG, H. J. Preparation and characterizations of Zn₂SiO₄:Mn green phosphors. **Ceramics International**, v. 29, p. 611–618, 2003.
- [47] QUADROS, M. H. **Propriedades Ópticas e Elétricas de Materiais Híbridos de Sílica/Orgânico à base de GPTS:TEOS preparados pelo método sol-gel**. (Trabalho de Conclusão de Curso), Universidade Estadual Paulista (UNESP). Rio Claro, p. 36. 2015.
- [48] ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. ETRATÉGIAS para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, p. 807-812, Julho 2004. ISSN 1678-7064.
- [49] HALLIDAY, D.; RESNICK, R. **Fundamentos de Física: Eletromagnetismo**. 8ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, v. 3, 2009.
- [50] SANTOS, L. F.; PEREIRA, C. J. Composição de cores através da calibração radiométrica e fotométrica de LEDs: teoria e experimento. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 35, n. 2, p. 2314-1 - 2314-8, Junho 2013. ISSN 1806-1117.
- [51] CIE. Disponível em: <<http://www.cie.co.at/>>. Acesso em: 25 / Junho / 2015.
- [52] BISCUOLA, M. A. **Desenvolvimento e Caracterização de Dispositivos Luminescentes Híbridos**. Dissertação (Mestrado) - UNESP. Rio Claro, p. 77. 2006.
- [53] KIM, Y. et al. Controlled electro-spray deposition of highly conductive PEDOT:PSS films. **Solar Energy Materials & Solar Cell**, v. 98, p. 39-45, Março 2012. ISSN 0927-0248.
- [54] PILLING, S. **Introdução à Espectrofotometria e Lei de Lambert-Beer**. Universidade do Vale do Paraíba. São José dos Campos, p. 12.
- [55] SHANTE, V. K. S. Variable-Range Hopping conduction in thin films. **Physics Letters**, v. 43A, n. 3, p. 249-250, 1973.
- [56] DAMIANI, L. R. **Filmes de óxido de índio dopado com estanho depositados por magnetron sputtering**. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da

Universidade de São Paulo. 113 p. 2010.

- [57] LI, J. et al. Single-Layer Light-Emitting Diodes Using Organometal Halide Perovskite/Poly(ethylene oxide) Composite Thin Films. **Advance Materials**, p. 1-7, 2015.
- [58] FEYNMAN, R.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, M. **Física III - Mecânica Quântica**. 1. ed. [S.l.]: [s.n.], v. 3, 1987.
- [59] ANDRADE, N. S. E. A. Investigação teórica e experimental do efeito termiônico. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 35, n. 1, p. 1038, 2013.
- [60] ASHCROFT, W.; MERMIN, N. D. Propriedades Térmicas do Gás de Elétron Livre: A Distribuição de Fermi - Dirac. In: _____ **Física do Estado Sólido**. [S.l.]: [s.n.], Cap. 2.2, p. 38 - 41.
- [61] EISBERG, R.; RESNICK, R. Soluções da equação de Schroendiger independente do tempo - A barreira de potencial. In: EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos e Partículas**. 6. ed. [S.l.]: Campus, Cap. 6, p. 258-265.
- [62] MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades. **Química Nova**, v. 19, p. 388-399, 1996.

APÊNDICES

APÊNDICE A: Teoria Quântica de Feynman para Ligação Química Covalente

Em sua teoria Feynman considera uma rede cristalina unidimensional longa, e que um elétron que está localizado em um nível de energia (ligado a um átomo de carbono), tem probabilidade de saltar apenas para os vizinhos mais próximos.

Levando essas considerações o Hamiltoniano do sistema pode ser escrito como [58]:

$$i\hbar \frac{dC_n(t)}{dt} = E_0 C_n(t) - FC_{n+1}(t) - FC_{n-1}(t) \quad (1)$$

onde E_0 é a energia que o elétron teria se estivesse ligado a um núcleo, F é uma constante relacionada a superposição dos orbitais dos átomos vizinhos e C_n probabilidade do elétron ocupar o orbital correspondente ao n-ésimo átomo.

Resolvendo a equação (1):

$$C_n(t) = a_n e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (2)$$

onde a_n é um numero complexo que está relacionado com a probabilidade de encontrar o elétron ligado ao n-ésimo átomo. Substituindo esse resultado na equação (1), obtém-se a equação (3):

$$Ea_n e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = E_0 a_n e^{-\frac{iEt}{\hbar}} - Fa_{n+1} e^{-\frac{iEt}{\hbar}} - Fa_{n-1} e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (3)$$

Realizando as manipulações matemática adequadas na equação (3) tem-se:

$$Ea_n = E_0 a_n - Fa_{n+1} - Fa_{n-1} \quad (4)$$

Considerando uma molécula como uma rede cristalina unidimensional, a posição do elétron pode ser escrita por: $x_{n+1} = x_n + b$, onde b é a distância entre os átomos.

Portanto, é possível reescrever a equação (2) como:

$$C_n(t) = a(x_n)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (5)$$

Onde $a(x_n)$ descreve a periodicidade do sistema em termos de uma função periódica, como a apresentada na equação (6):

$$a(x_n) = e^{ikx_n} \quad (6)$$

Substituindo a equação (6) na equação (4) é possível obter o resultado apresentado na equação (7):

$$E = E_0 - 2F \cos kb \quad (7)$$

A equação (7) descreve a formação de uma banda de energia em função dos desdobramentos dos níveis energéticos dos orbitais atômicos quando estes se superpõem para formar orbitais moleculares. Este resultado permite determinar o estado com menor e maior energia que o elétron pode ocupar, também é possível, a partir da diferença entre essas energias, descobrir a largura da banda energia, como:

$$E = \begin{cases} E_s = E_0 + 2F, & \text{para } k = \pm \frac{\pi}{b} \\ E_i = E_0 - 2F, & \text{para } k = 0 \end{cases}$$

onde E_s é o maior valor de energia de um estado que o elétron pode ocupar e E_i é o menor valor. Sendo a diferença a largura da banda, $4F$.

APÊNDICE B: Transporte de Carga em Materiais Desordenados

O modelo de saltos de portadores de cargas, *hopping*, foi proposto para descrever sistemas onde os estados eletrônicos que podem ser ocupados por portadores de cargas são localizados espacialmente. Esta é uma característica de materiais desordenados ou policristalinos. Nestes materiais os estados eletrônicos apresentam energias ligeiramente distintas entre si, dependendo do arranjo espacial do material na localidade do estado eletrônico. Levando em conta estas características, considera-se que o salto dos portadores de carga se dá entre estados com energias ligeiramente distintas e espacialmente distantes, como representado na Figura 1. Nesta figura apresenta-se um estado com energia E_i , de onde o portador de carga parte, e um estado com energia E_j , para onde o portador de carga se desloca, onde estes estados estão a uma distância L um do outro. Como simplificação do problema, considera-se uma vacância entre estes estados de maneira que o nível de energia desta vacância corresponde ao nível de vácuo, estabelecido com energia de ligação nula.

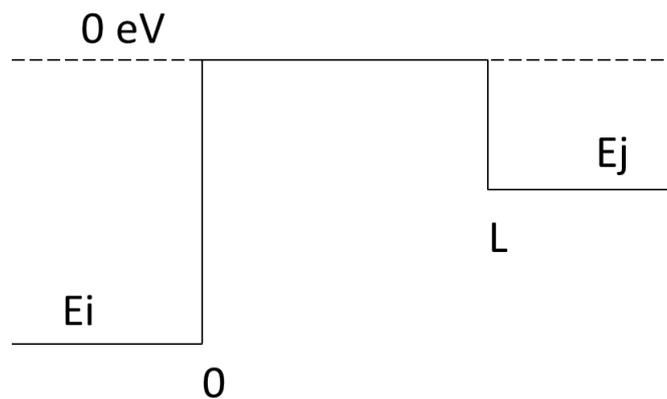


Figura 1: Figura ilustrativa da barreira potencial entre dois estados localizados.

O deslocamento do portador de carga do estado E_i para o estado vizinho E_j pode ocorrer de três maneiras distintas: por excitação térmica, por tunelamento quântico ou por tunelamento quântico assistido por excitação térmica. Onde, cada um destes mecanismos pode ocorrer com uma probabilidade diferente.

Quando um material é aquecido a temperaturas suficientemente altas existe a probabilidade de ocorrer à emissão de elétrons, esse evento recebe o nome de emissão termiônica [59]. Neste caso, o elétron adquire energia térmica suficiente

para se deslocar de um estado localizado para outro, ou seja, este portador de carga possui energia térmica suficiente para superar a barreira de potencial formada entre os estados. É possível chegar à probabilidade de ocorrer à emissão termiônica a partir da equação (1) que descreve a distribuição de Fermi-Dirac.

$$f(\varepsilon_n) = \frac{1}{[\exp(\frac{\varepsilon_n - \mu}{k_B T}) + 1]} \quad (1)$$

onde μ é o potencial químico (função trabalho), k_B é a constante de Boltzmann, T é temperatura e ε_n é a diferença entre dois níveis de energia consecutivos. Essa equação descreve a probabilidade de um elétron ocupar um determinado estado de energia [60]. No caso apresentado na Figura 1 ε_n corresponde à diferença de energia entre o estado de origem do portador de carga e o nível de vácuo E_j .

Ao analisar o gráfico da distribuição de Fermi-Dirac para um estado de origem com energia do nível de Fermi do ouro (Figura 2), que tem função trabalho de aproximadamente 5 eV, verifica-se que é possível com o aumento de temperatura que o portador de carga ocupe estados com energia superior à do nível de Fermi. Para o presente problema, para que o portador supere a barreira de potencial formada pela vacância, é necessário que o elétron obtenha energia de ligação maior ou igual a zero.

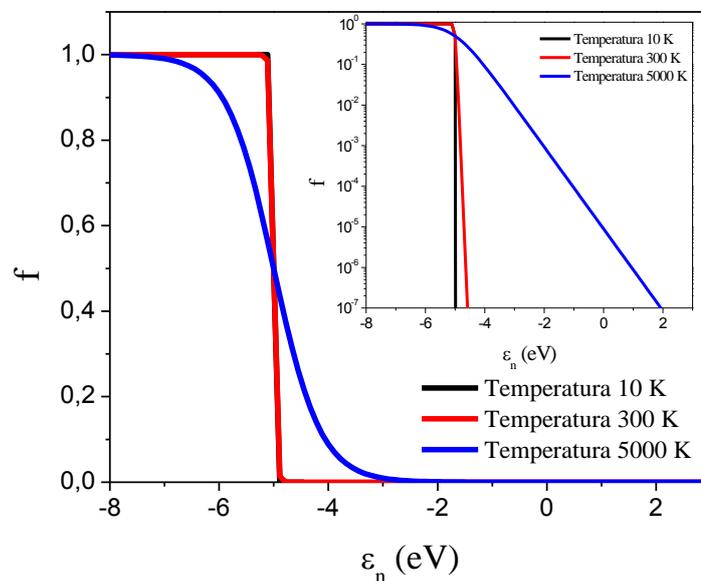


Figura 2: Gráfico ilustrativo da distribuição de Fermi-Dirac. *Inset:* escala logarítmica.

Portanto, para determinar a probabilidade de que ocorra a emissão termiônica devem-se somar todas as probabilidades de encontrar um elétron com energia igual ou superior à zero. Para tanto deve-se integrar a função da distribuição de Fermi-Dirac dentro dos limites de zero a infinito.

$$P = \int_0^{\infty} \frac{1}{\left[\exp\left(\frac{\varepsilon_n - \mu}{k_B T}\right) + 1\right]} d\varepsilon_n = K_B T \ln\left[1 + \exp\left(\frac{E_f}{K_B T}\right)\right] \quad (2)$$

onde E_f é o nível de Fermi, como ele tem o mesmo valor, em módulo, do potencial químico o mesmo foi substituído.

Analisando o gráfico da Figura 3 é possível notar que somente para energias térmicas, $K_B T$, maiores que 0,2 eV a probabilidade apresenta valores significativos. Porém, para alcançar esse valor é necessária temperatura superior a 2000 K, ou seja, temperaturas extremamente altas.

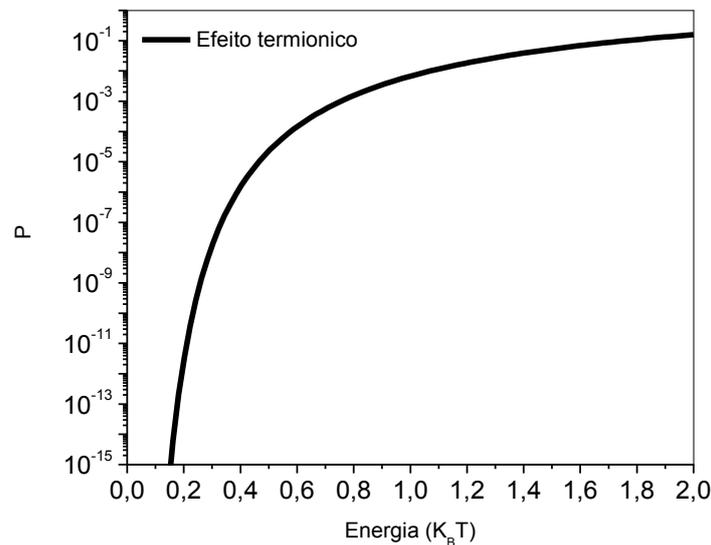


Figura 3:Gráfico representativo da equação (2).

Embora de maneira prática esta temperatura seja elevada o bastante para degradar materiais orgânicos, como foi empregado no presente estudo, ativações térmicas com menores valores de energia são possíveis. Neste limite o termo exponencial da distribuição de Fermi-Dirac se torna muito maior que um, permitindo reescrever a equação como:

$$f_B(\varepsilon_n) = \exp - \left(\frac{\varepsilon_n - \varepsilon_f}{k_B T} \right) \quad (3)$$

Essa equação é conhecida como a distribuição de Boltzmann, ao construir o gráfico dessa função junto à distribuição de Fermi-Dirac para uma mesma temperatura (Figura 4), é possível notar que a partir de um determinado valor de energia as duas se superpõem. Ou seja, no limite em que a energia do elétron se torna suficientemente grande a distribuição de Fermi-Dirac se torna equivalente à distribuição de Boltzmann.

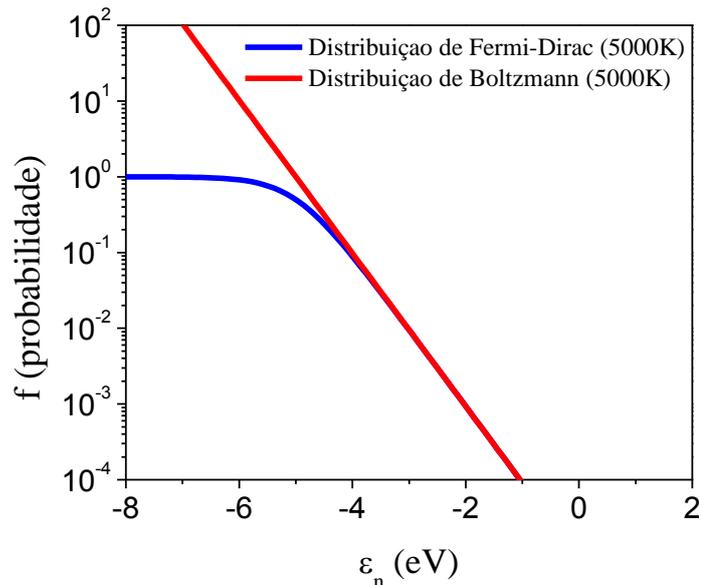


Figura 4: Gráfico da distribuição de Fermi-Dirac e distribuição de Boltzmann.

Portanto, a partir de agora a probabilidade do efeito termiônico será representado pela integral da função (3):

$$P = \int_0^{\infty} \exp - \left(\frac{\varepsilon_n - \mu}{k_B T} \right) d\varepsilon_n = K_B T \exp \left(\frac{E_f}{K_B T} \right) \quad (4)$$

Nesta aproximação caso o termo E_f , que genericamente caracteriza a diferença de energia entre dois estados, apresente valores da ordem de 0,1 eV a probabilidade de injeção termiônica pode ser aproximada pela distribuição de Boltzmann e pode ocorrer a temperaturas relativamente baixas, para as quais não ocorre a degradação do material.

A Figura 5 ilustra o caso que será estudado para descrever o tunelamento quântico, onde um elétron que possui energia E viajando no sentido do eixo x positivo se depara com uma barreira com altura V_0 e largura L .

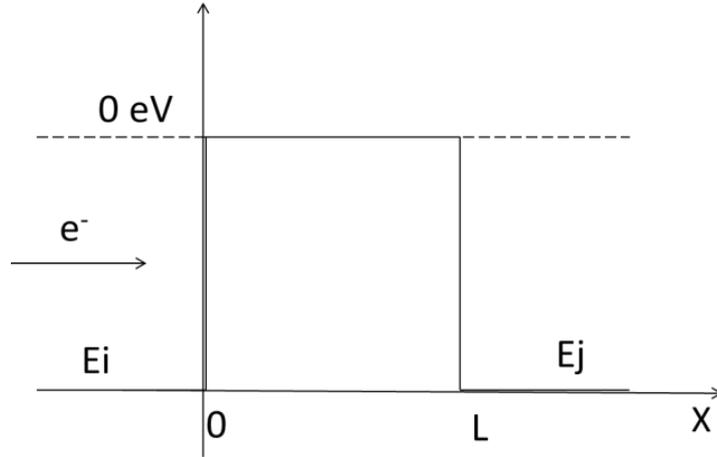


Figura 5: Figura ilustrativa da barreira potencial entre dois estados localizados de mesma energia.

Assumindo as seguintes condições iniciais: $V(x) = \begin{cases} V_0, & 0 < x < L \\ 0, & x < 0 \text{ ou } x > L \end{cases}$

Segundo a mecânica clássica, uma partícula com energia E que incida sobre a barreira irá ser totalmente refletida se $E < V_0$, ou transmitida se $E > V_0$. Porém, a mecânica quântica prevê uma probabilidade da partícula ser transmitida no caso em que E é inferior a V_0 . Este efeito é chamado de tunelamento [61]. Neste caso a função de onda que descreve o portador de carga pode ser determinada segundo a equação de Schrodinger (equação (5)).

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (5)$$

onde \hbar é a constante reduzida de Planck.

As soluções desta equação para cada uma das regiões do espaço podem ser descritas como:

- Antes da barreira: $\Psi(x)_I = Ae^{jK_I x} + Be^{-jK_I x}$
- No interior da barreira: $\Psi(x)_{II} = Fe^{K_{II} x} + Ge^{-K_{II} x}$
- Após a barreira: $\Psi(x)_{III} = Ce^{jK_I x} + De^{-jK_I x}$

$$K_I = \frac{\sqrt{2Em}}{\hbar} \quad K_{II} = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (6)$$

Aplicando as condições de contorno, continuidade da função de onda e de sua derivada, pode-se obter a probabilidade de tunelamento como:

$$P_t = \left(1 + \frac{[\sinh K_{II}L]^2}{4 \frac{E}{V_0} \left[1 - \frac{E}{V_0} \right]} \right)^{-1} \quad (7)$$

Quando $K_{II}L$ é muito grande a probabilidade pode ser aproximada para:

$$P_t = 16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0} \right) \exp(-2K_{II}L) \quad (8)$$

onde $K_{II}L = \sqrt{\frac{2mL^2V_0(1-\frac{E}{V_0})}{\hbar^2}}$

$K_{II}L$ ser muito grande significa uma barreira muito larga, quando isso acontece a probabilidade de tunelamento é muito pequena, como pode ser verificado no gráfico da Figura 6, onde a altura da barreira foi considerada como sendo aproximadamente 5 eV.

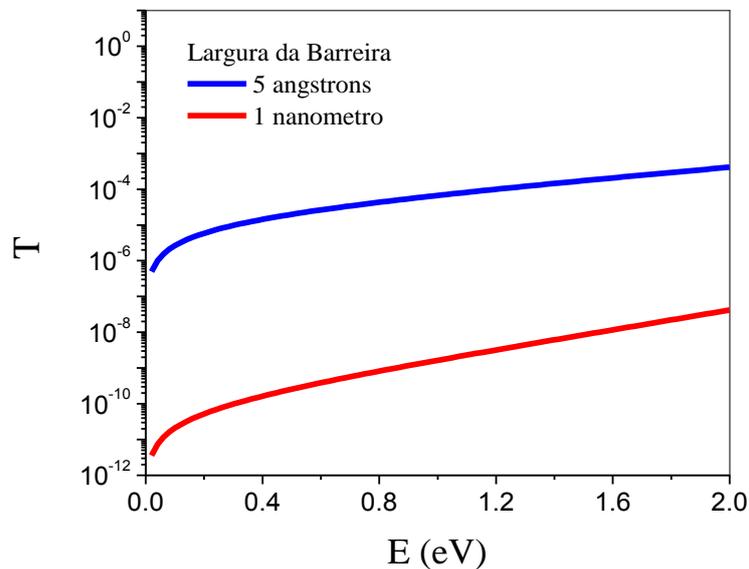


Figura 6: Probabilidade de tunelamento de acordo com a equação (8).

O tunelamento quântico assistido por ativação térmica ocorre em duas partes, primeiro há uma excitação termiônica para que o elétron tenha energia maior ou igual ao do nível de Fermi do estado para o qual ele irá saltar e em seguida ocorre o tunelamento. A excitação termiônica já foi explicada, bem como o tunelamento quântico. Neste caso a probabilidade de ocorrer um tunelamento quântico assistido é dada pelo produto das probabilidades de cada um dos fenômenos ocorrer.

$$P_{pt} = P * P_t = K_B T \exp\left(\frac{E_f}{K_B T}\right) * 16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right) \exp(-2K_{II}L) = P_0 * \exp\left(-\frac{\Delta E}{K_B T} - \frac{2L}{\xi}\right) \quad (9)$$

onde, $\Delta E = E_f$, $P_0 = K_B T * 16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right) e \frac{L}{\xi} = K_{II}L$.

Considerando-se o caso de uma junção entre metais, como por exemplo, ouro ($E_f = -5$ eV) e alumínio ($E_f = -4$ eV) e assumindo $L = 5 \cdot 10^{-10}$ m. Pode-se, apresentar graficamente os valores da probabilidade de tunelamento termicamente assistido como na Figura 7.

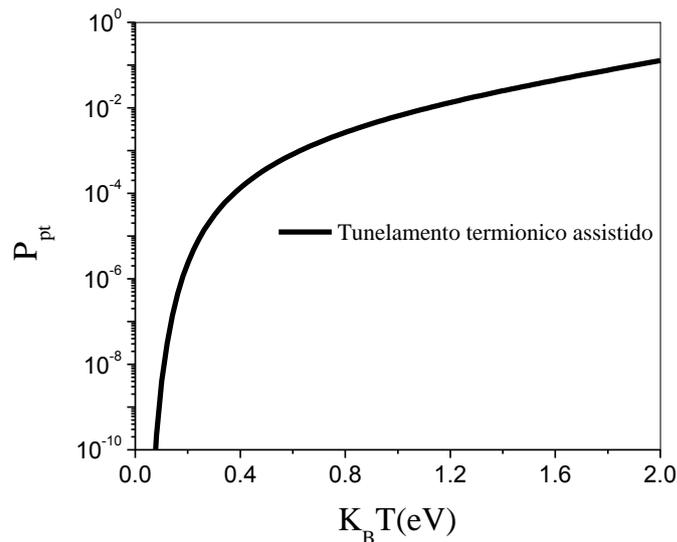


Figura 7: Probabilidade de tunelamento termiônico assistido de acordo com a equação (B.9).

Conclusões

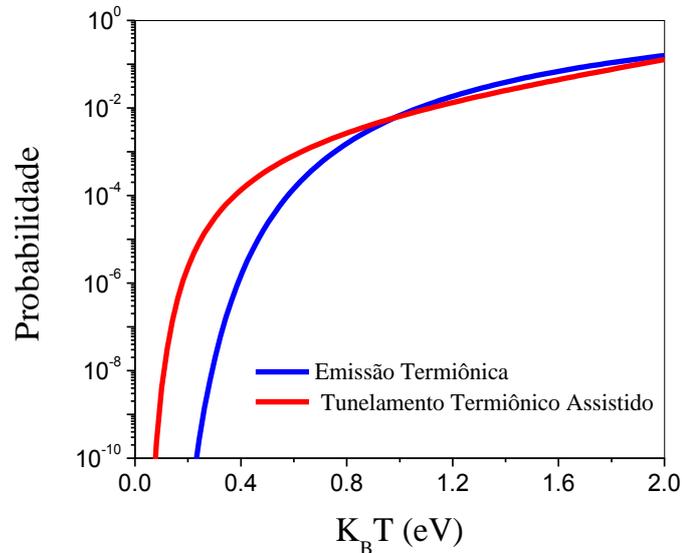


Figura 8: Comparação da probabilidade de efeito termiônico e tunelamento termiônico assistido

A partir da comparação dos gráficos da Figura 8, é possível notar que há maior probabilidade de ocorrer um tunelamento termiônico assistido nas condições de baixas temperaturas. Apenas para temperaturas extremamente altas que o efeito termiônico passa a ter maior probabilidade, porém essas temperaturas são inacessíveis. Mostrando que, em situações aplicadas ao contexto diário (temperaturas ambientes) a injeção de cargas ocorrerá a partir do tunelamento assistido termicamente.

Na literatura o transporte de cargas em materiais desordenados muitas vezes é descrito através de um tunelamento quântico assistido por fônons (modelo do tunelamento assistido termicamente), onde o portador salta entre os estados localizados vizinhos. Esse modelo foi desenvolvido em 1960 por Abrahams e Miller [29]. No entanto, nem sempre o salto ocorre para o estado vizinho mais próximo, muitas vezes a diferença de energia entre os estados interfere no salto do portador de carga, por isso foi desenvolvida uma derivação do modelo *hopping* conhecida como *variable range hopping* (VRH).

Para o modelo *hopping* a probabilidade do portador de carga que está em um nível de energia E_i saltar para um estado de energia vizinho E_j é proporcional a

probabilidade de tunelamento e à probabilidade de excitação térmica obtida da distribuição Boltzmann [27], como mostra a equação (10):

$$P_{s_{ij}} \propto \exp\left(\frac{-2L_{ij}}{\xi} - \frac{\Delta E_{ij}}{K_B T}\right) \quad (10)$$

onde L_{ij} é a distância entre dois níveis de energia vizinhos, ξ é o comprimento de localização da função de onda do portador de carga, ΔE_{ij} é a diferença entre os dois níveis de energia vizinhos que ocorrerá o salto.

Neste modelo a condutividade elétrica do material é igual a uma constante (σ_0), que representa a condutividade máxima, vezes a probabilidade de saltos [28], [30]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-2L_{ij}}{\xi} - \frac{\Delta E_{ij}}{K_B T}\right) \quad (11)$$

Onde a probabilidade de salto será definida de acordo com o balanço entre a probabilidade de tunelamento e excitação termiônica. Para garantir que o salto ocorra para o estado mais provável e não necessariamente para o vizinho mais próximo, existe uma relação entre L , ΔE e a densidade de estados localizados $N(E_f)$ (equação (12)).

$$L^D \Upsilon \Delta E N(E_f) \sim 1 \quad (12)$$

onde o fator Υ está relacionado a geometria do problema, para o caso 3D ele é $\frac{4\pi}{3}$, no caso 2D é π e no 1D é 2 e D também está relacionado com a geometria do problema, para o caso 3D ele é 3, no caso 2D é 2 e no 1D é 1. Sendo satisfeita essa condição define-se a condição mais provável para que ocorram os saltos dos portadores de cargas.

Substituindo a condição descrita (equação (12)) na equação (11) a condutividade passa a levar em conta a condição mais provável de salto, como descreve a equação (13):

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-2L}{\xi} - \frac{1}{\Upsilon L^D N(E_f) K_B T}\right) \quad (13)$$

Calculando a derivada de σ e igualando a zero pode-se obter o valor de L para o qual a condutividade é máxima:

$$\frac{d\sigma}{dL} = -\frac{2}{\xi} - \frac{D}{\gamma L^{D+1} N(E_f) K_B T} = 0 \quad (14)$$

$$\frac{2}{\xi} = \frac{D}{\gamma L^{D+1} N(E_f) K_B T} \quad (15)$$

$$L^{D+1} = \frac{D\xi}{2\gamma N(E_f) K_B T} \quad (16)$$

$$L = \left(\frac{D\xi}{2\gamma N(E_f) K_B T} \right)^{\frac{1}{D+1}} \quad (17)$$

Substituindo esse resultado na equação (13), obtém-se:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(\frac{-2}{\xi} \left[\frac{D\xi}{2\gamma N(E_f) K_B T} \right]^{\frac{1}{D+1}} - \frac{1}{\gamma \left[\frac{D\xi}{2\gamma N(E_f) K_B T} \right]^{\frac{D}{D+1}} N(E_f) K_B T} \right) \quad (18)$$

Realizando algumas manipulações algébricas é possível simplificar a expressão.

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \left[\frac{2^{D+1} D \xi}{\xi^{D+1} 2\gamma N(E_f) K_B T} \right]^{\frac{1}{D+1}} - \left[\frac{2\gamma N(E_f) K_B T}{D\xi \gamma N(E_f) K_B T^{\frac{D+1}{D}}} \right]^{\frac{D}{D+1}} \right) \quad (19)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \left[\frac{2^D D}{\xi^D \gamma N(E_f) K_B T} \right]^{\frac{1}{D+1}} - \left[\frac{2}{D \xi (\gamma N(E_f) K_B T)^{\frac{1}{D}}} \right]^{\frac{D}{D+1}} \right) \quad (20)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \left[\frac{2^D D}{\xi^D \gamma N(E_f) K_B T} \right]^{\frac{1}{D+1}} - \left[\frac{2^D}{(D \xi)^D \gamma N(E_f) K_B T} \right]^{\frac{1}{D+1}} \right) \quad (21)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \left[\frac{2^D}{\xi^D \gamma N(E_f) K_B T} \right]^{\frac{1}{D+1}} \left[D + \frac{1}{D^D} \right]^{\frac{1}{D+1}} \right) \quad (22)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \left[\frac{(D^{1+D} + 1) 2^D}{D^D \xi^D \gamma N(E_f) K_B T} \right]^{\frac{1}{D+1}} \right) \quad (23)$$

Definindo: $T_0 = \frac{(D^{1+D} + 1) 2^D}{D^D \xi^D \gamma N(E_f) K_B}$, sendo T_0 conhecido como temperatura de *hopping* e está relacionado com a probabilidade de salto, então a equação (23) pode ser reescrita como:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \left[\frac{T_0}{T} \right]^{\frac{1}{D+1}} \right) \quad (24)$$

A equação (24) é a expressão que define o modelo VRH introduzido por MOTT em 1968 [28].

ANEXOS

ANEXO A: Resultados de microscopia óptica

Este anexo apresenta imagens de microscopia óptica obtidas durante a caracterização morfológica das amostras compostas de PEDOT:PSS/GPTMS com proporções em massas de seus constituintes de (15/85) e (90/10).

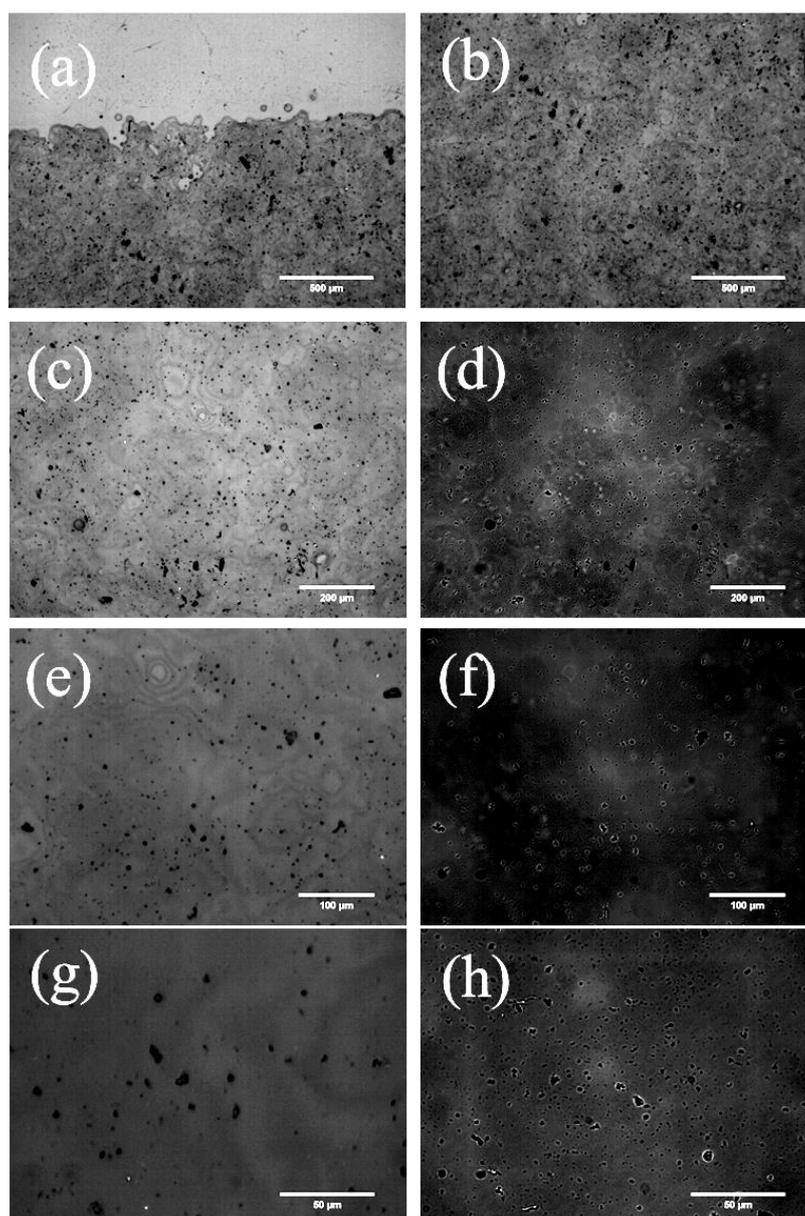


Figura 1: Imagens de microscopia óptica obtidas durante a caracterização morfológica do filme de PEDOT:PSS/GPTMS (15/85). (a) Imagem da borda do filme (magnificação de 50 x e na condição de luz refletida). (b) magnificação de 50 x e na condição de luz refletida. (c) e (d) magnificação de 100 x e na condição de luz refletida e transmitida respectivamente. (e) e (f) magnificação de 100 x e na condição de luz refletida e transmitida respectivamente. (g) e (h) magnificação de 100 x e na condição de luz refletida e transmitida respectivamente.

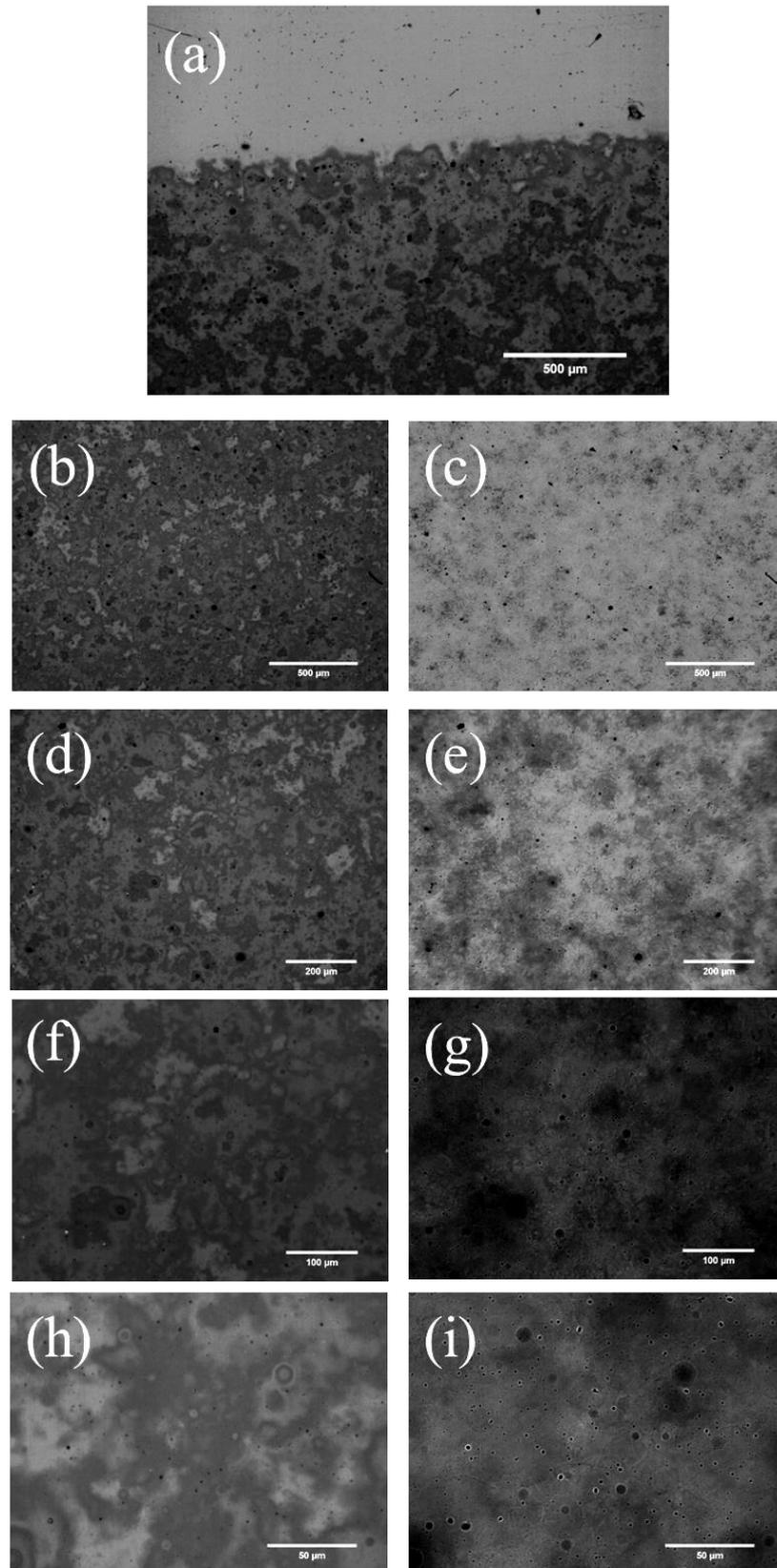
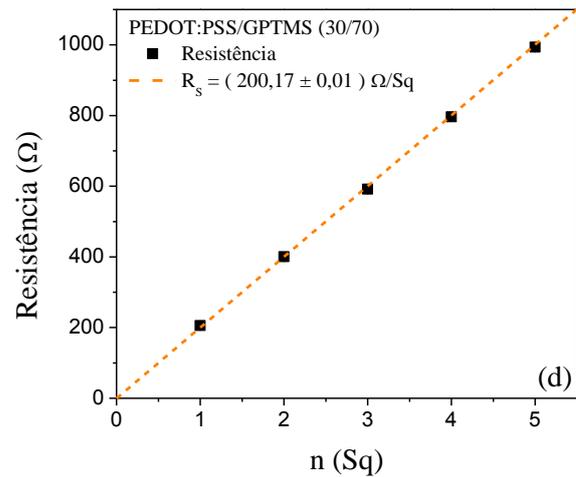
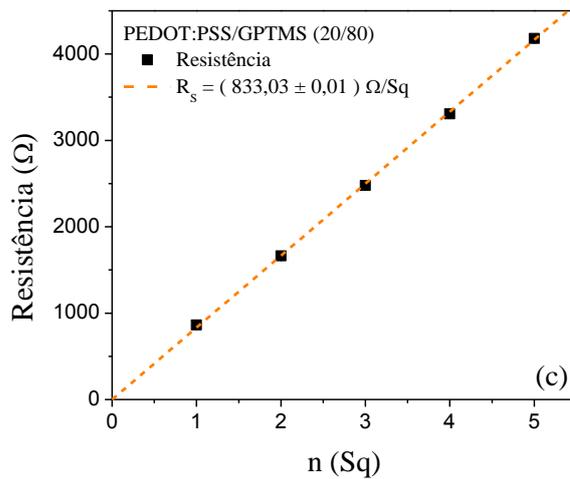
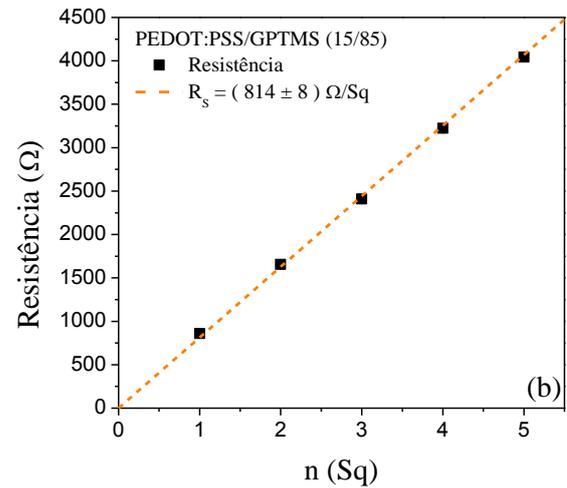
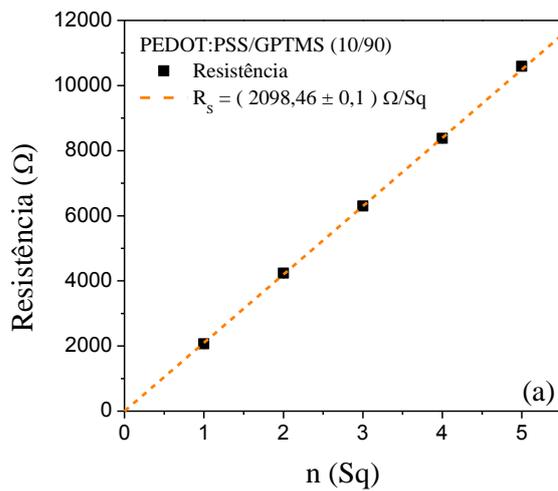


Figura 2: Imagens de microscopia óptica obtidas durante a caracterização morfológica do filme de PEDOT:PSS/GPTMS (90/10). (a) Imagem da borda do filme (magnificação de 50 x e na condição de luz refletida). (b) e (c) magnificação de 50 x e na condição de luz refletida e transmitida respectivamente. (d) e (e) magnificação de 100 x e na condição de luz refletida e transmitida respectivamente. (f) e (g) magnificação de 100 x e na condição de luz refletida e transmitida respectivamente. (h) e (i) magnificação de 100 x e na condição de luz refletida e transmitida respectivamente.

ANEXO B: Gráficos da resistência em função da razão de aspecto

Este anexo apresenta os gráficos de R vs. n obtidos a partir dos dados da caracterização elétrica em temperatura ambiente. Estes gráficos permitiram determinar os valores da resistência de folha, parâmetro que foi utilizado para determinar a condutividade elétrica de cada um dos filmes produzidos.



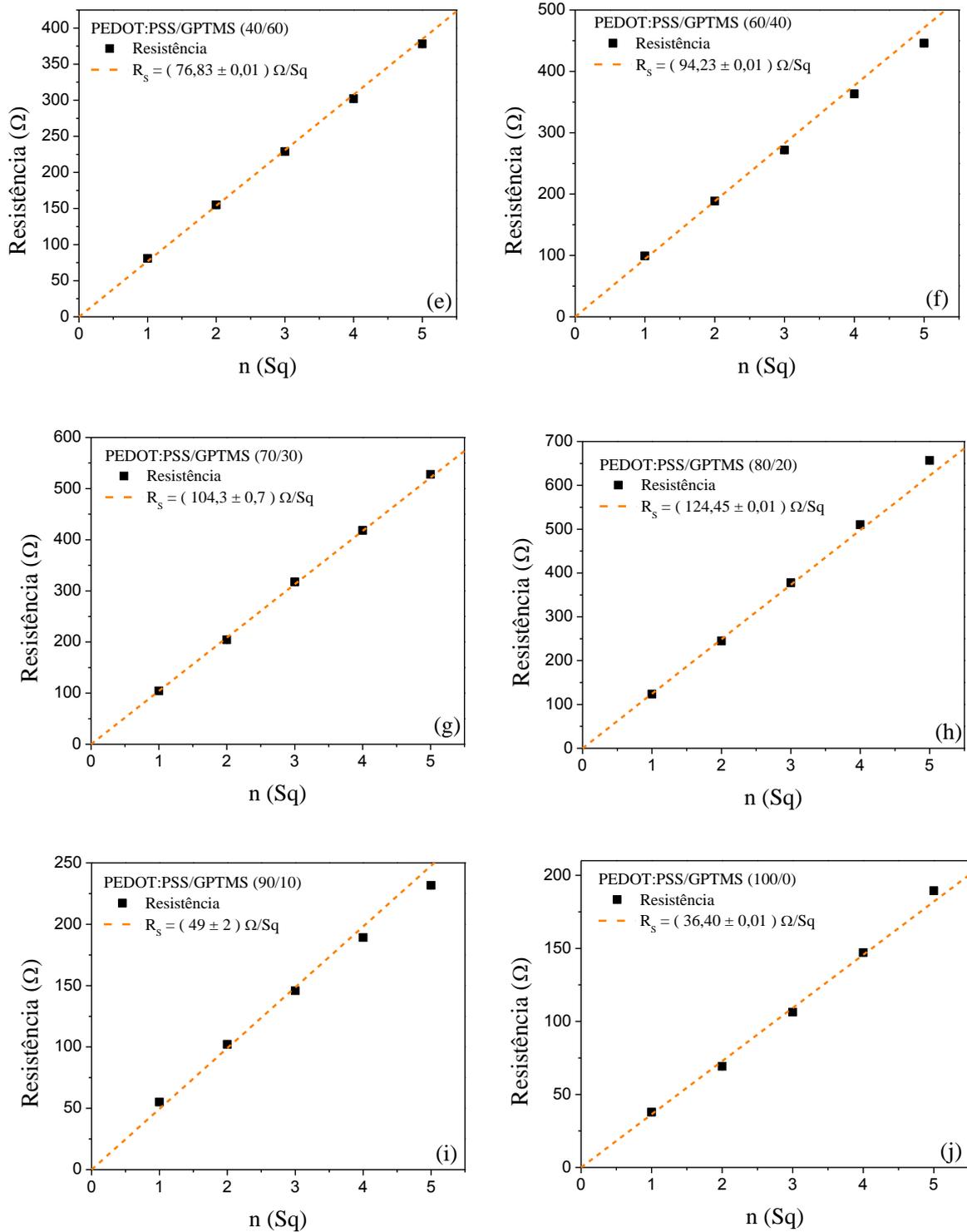


Figura 3: Gráficos de R vs. n dos filmes compostos de PEDOT:PSS/GPTMS: (a) (10/90); (b) (15/85); (c) (20/80); (d) (30/70); (e) (40/60); (f) (60/40); (g) (70/30); (h) (80/20); (i) (90/10); (j) (100/0). O coeficiente angular da curva R vs. n fornece a resistência de folha do filme.

ANEXO C: Gráficos da resistência de folha em função da espessura

Este anexo apresenta os gráficos de R_s vs. $1/\omega$. A análise destes gráficos permitiu comprovar que a equação (3.9) utilizada para determinar a condutividade elétrica está de acordo com o comportamento do compósito de PEDOT:PSS/GPTMS.

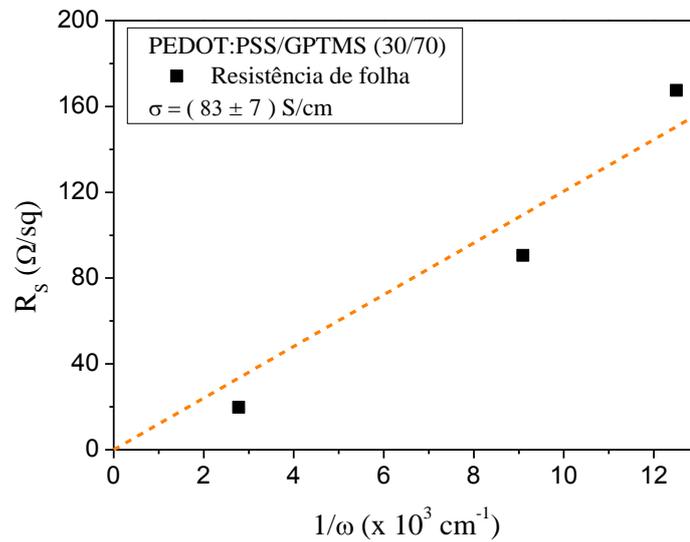


Figura 4: Gráfico de R_s vs. $1/\omega$ para o filme composto por PEDOT:PSS/GPTMS (30/70).

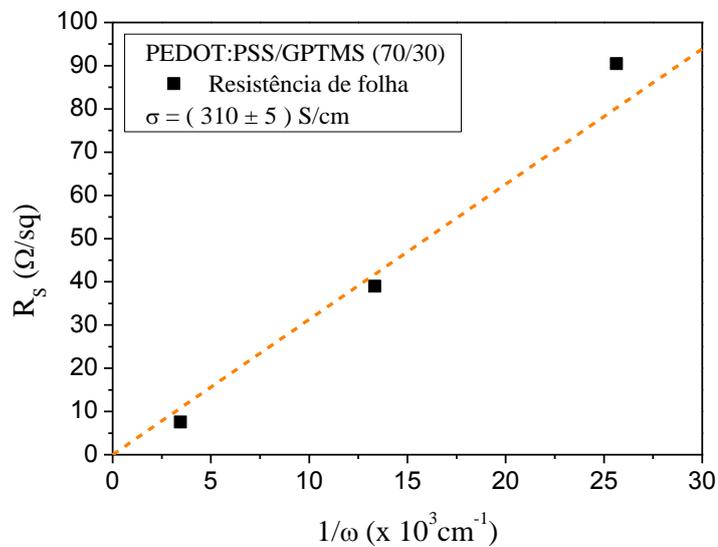


Figura 5: Gráfico de R_s vs. $1/\omega$ para o filme composto por PEDOT:PSS/GPTMS (70/30).

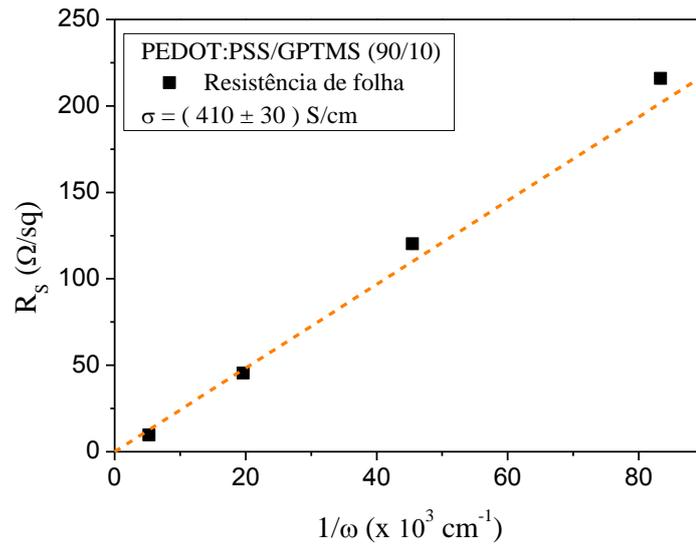


Figura 6: Gráfico de R_s vs. $1/\omega$ para o filme composto por PEDOT:PSS/GPTMS (90/10).

ANEXO D: Gráficos da condutividade elétrica em função da temperatura segundo o modelo *Variable Range Hopping* (VRH)

Este anexo apresenta os gráficos obtidos durante a análise dos dados da caracterização elétrica DC (I vs. V) em função da temperatura utilizando a equação (2.15) linearizada. A análise desses resultados permitiu determinar qual modelo (*Variable Range Hopping*: VRH-1D, VRH-2D ou VRH-3D) apresentava maior concordância com os dados experimentais do presente trabalho, bem como o valor da temperatura de *hopping*.

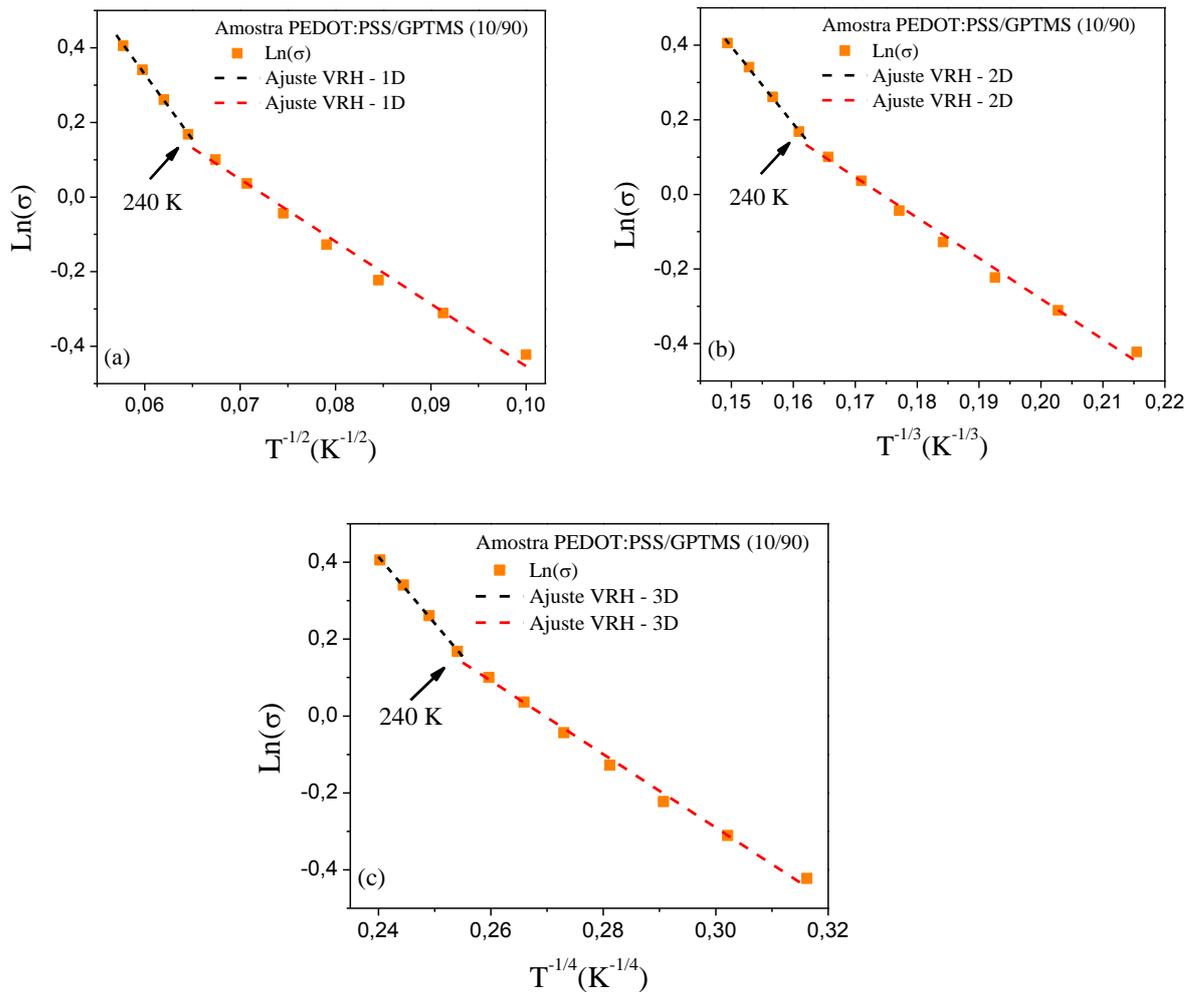


Figura 7: Gráfico de $\text{Ln}(\sigma)$ vs. $T^{-1/(1+D)}$ do filme composto por PEDOT:PSS/GPTMS (10/90). (a) Caso 1D. (b) Caso 2D. (c) Caso 3D.

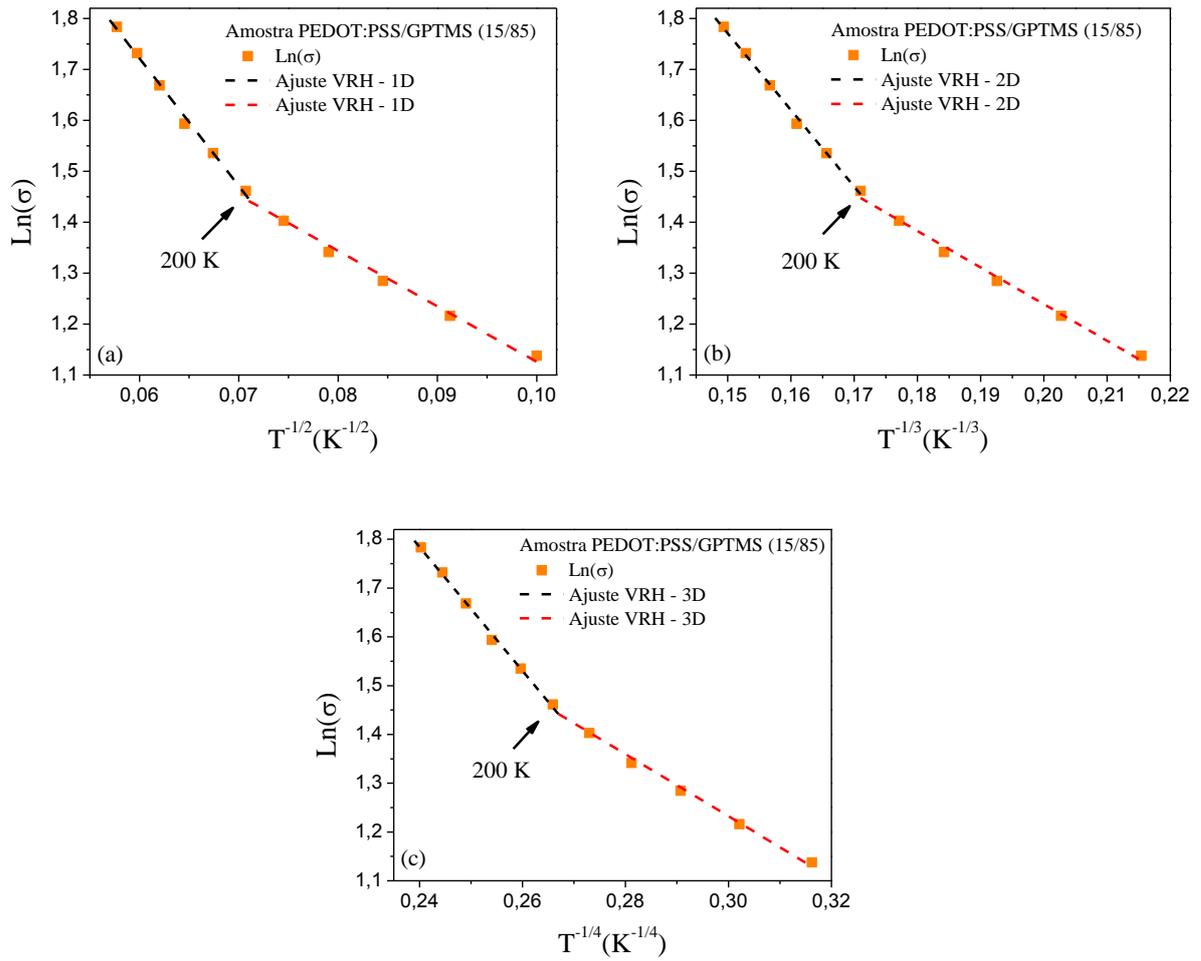


Figura 8: Gráfico de $\text{Ln}(\sigma)$ vs. $T^{-1/(1+D)}$ do filme composto por PEDOT:PSS/GPTMS (15/85). (a) Caso 1D. (b) Caso 2D. (c) Caso 3D.

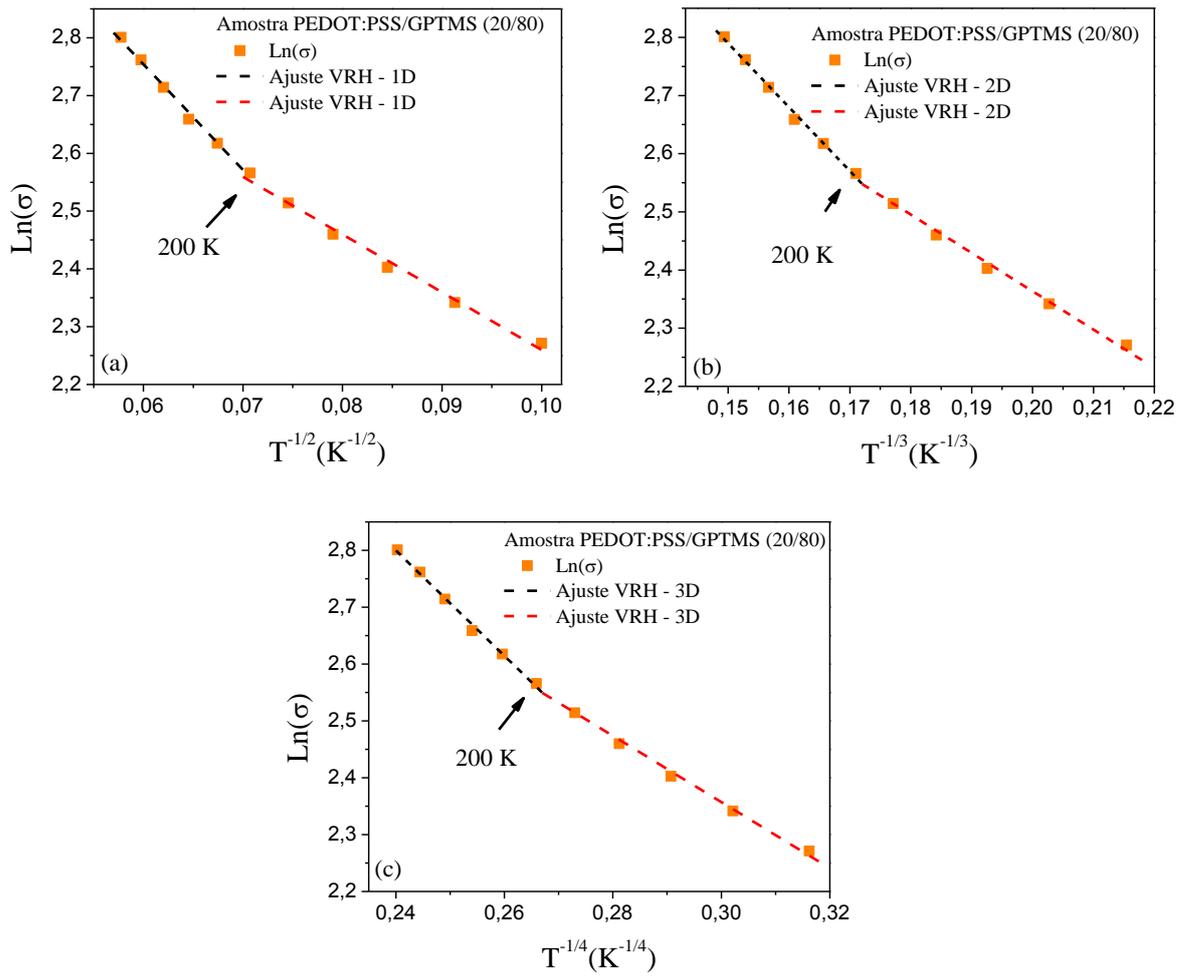


Figura 9: Gráfico de $\text{Ln}(\sigma)$ vs. $T^{-1/(1+D)}$ do filme composto por PEDOT:PSS/GPTMS (20/80). (a) Caso 1D. (b) Caso 2D. (c) Caso 3D.

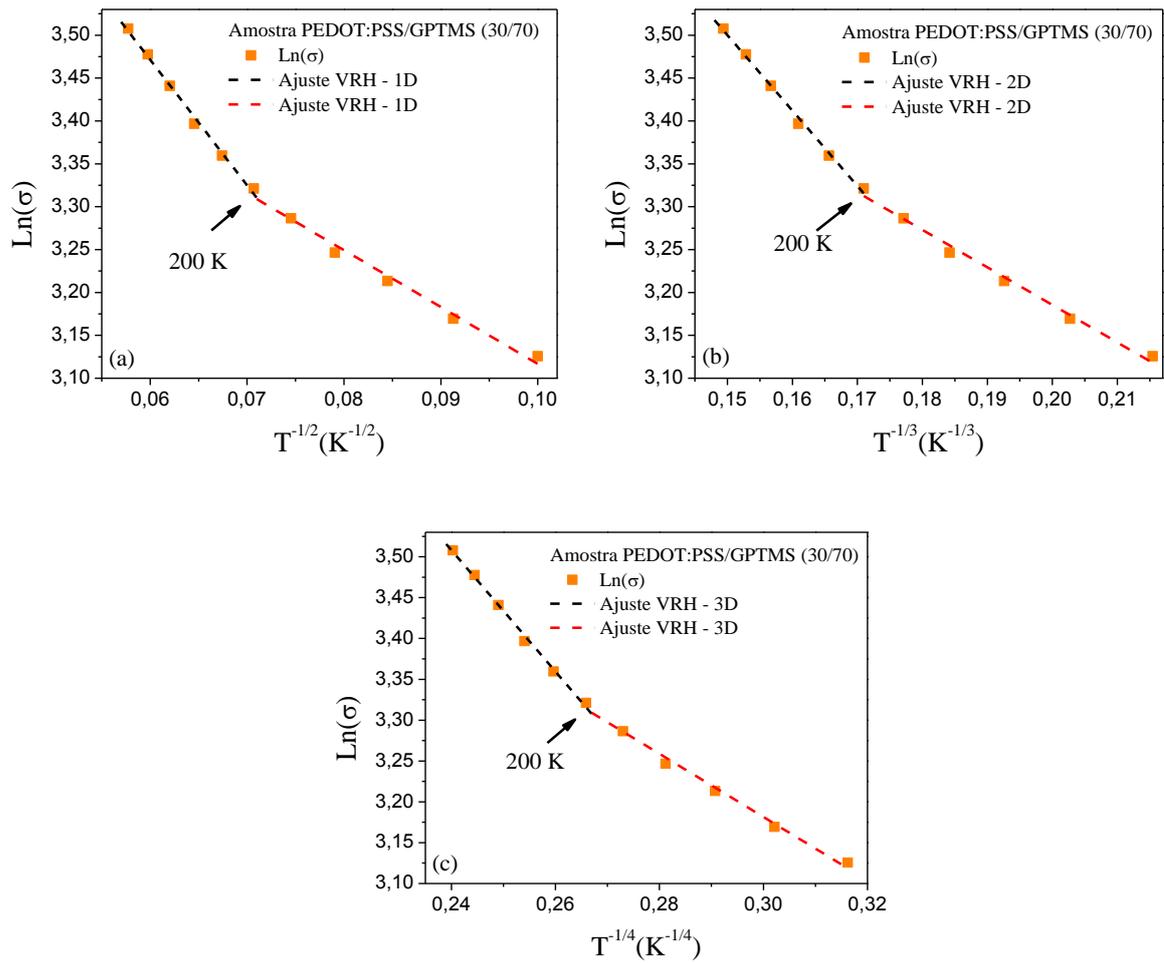


Figura 10: Gráfico de $\text{Ln}(\sigma)$ vs. $T^{-1/(1+D)}$ do filme composto por PEDOT:PSS/GPTMS (30/70). (a) Caso 1D. (b) Caso 2D. (c) Caso 3D.

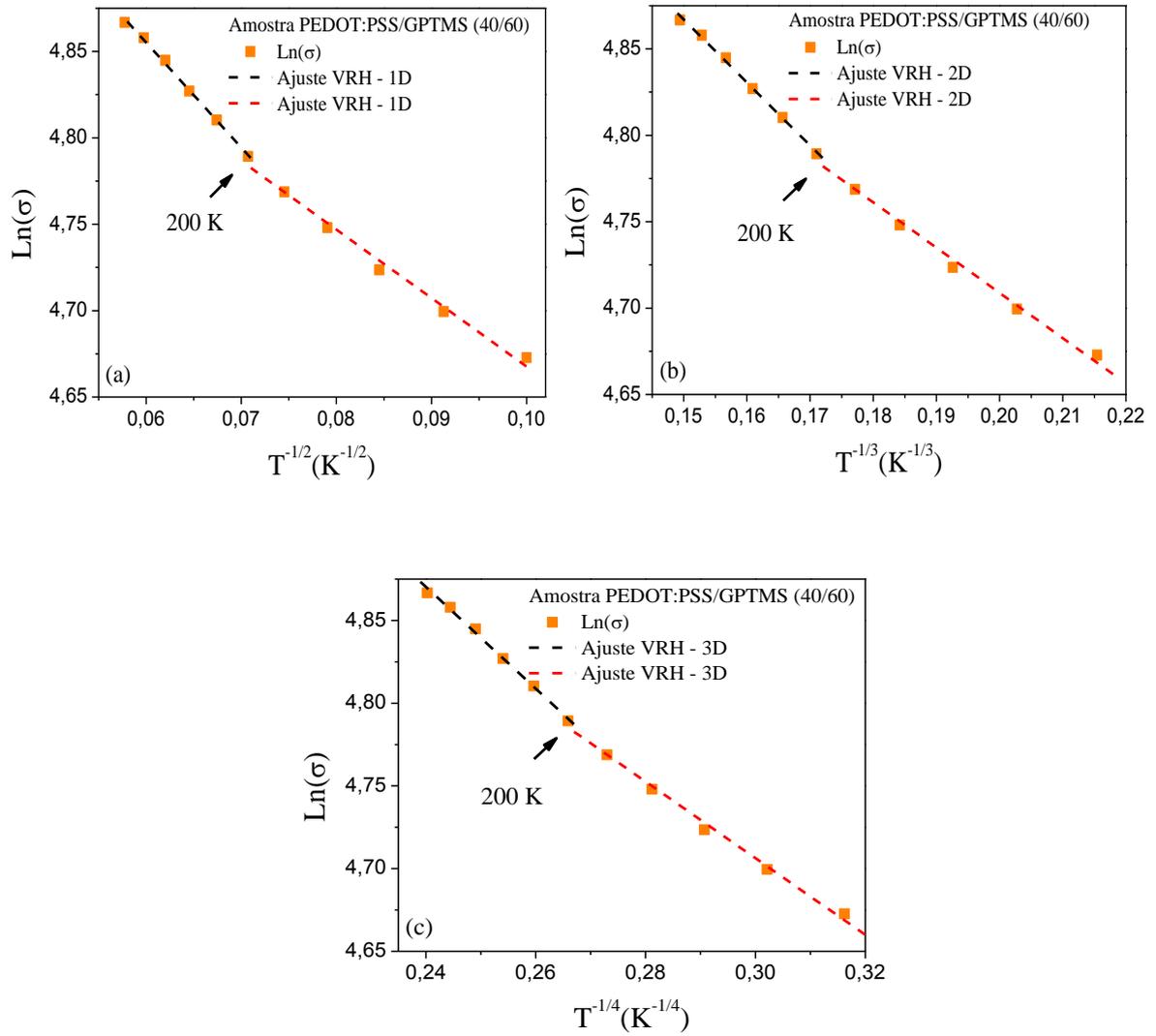


Figura 11: Gráfico de $\text{Ln}(\sigma)$ vs. $T^{-1/(1+D)}$ do filme composto por PEDOT:PSS/GPTMS (40/60). (a) Caso 1D. (b) Caso 2D. (c) Caso 3D.

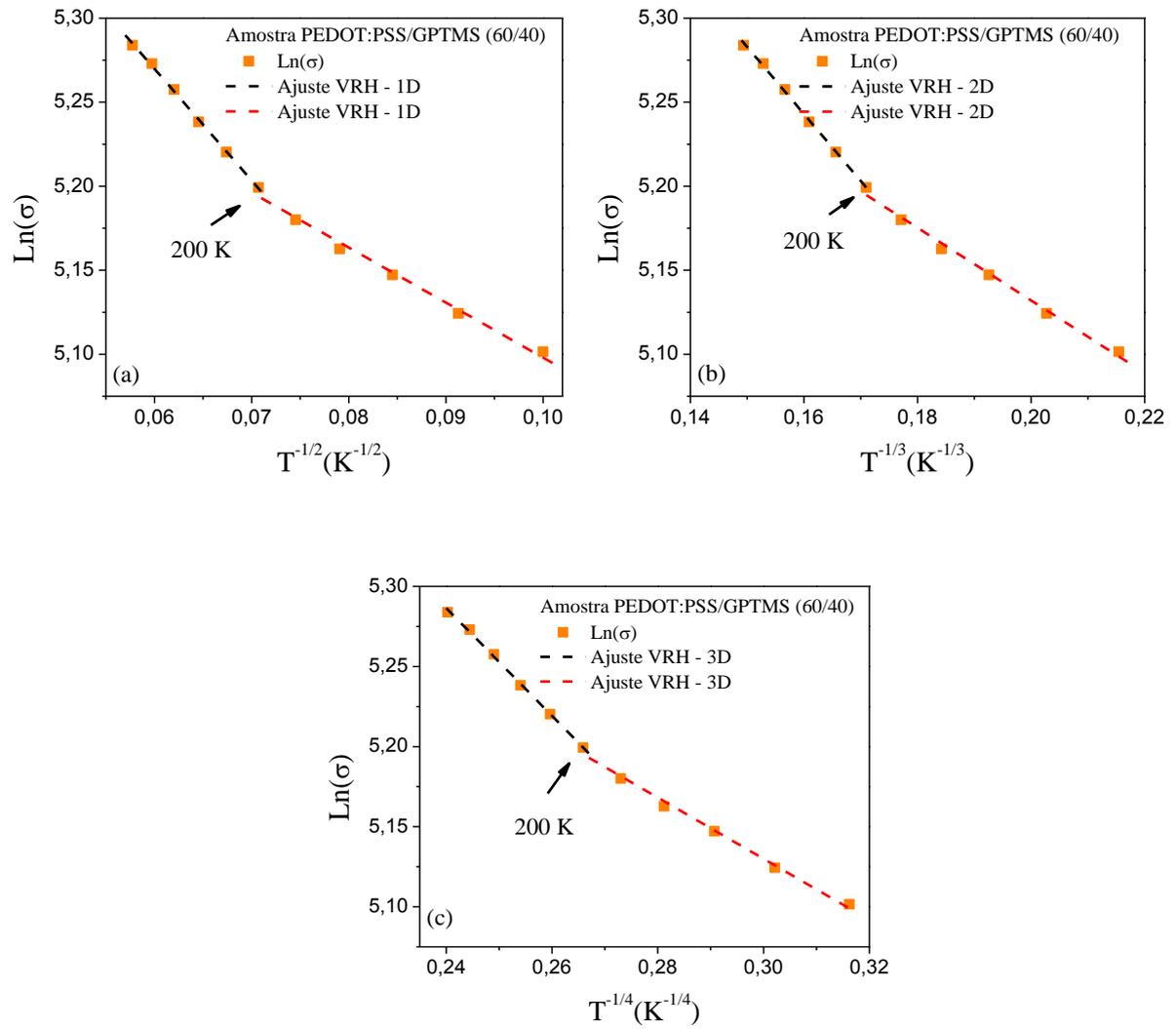


Figura 12: Gráfico de $\text{Ln}(\sigma)$ vs. $T^{-1/(1+D)}$ do filme composto por PEDOT:PSS/GPTMS (60/40). (a) Caso 1D. (b) Caso 2D. (c) Caso 3D.

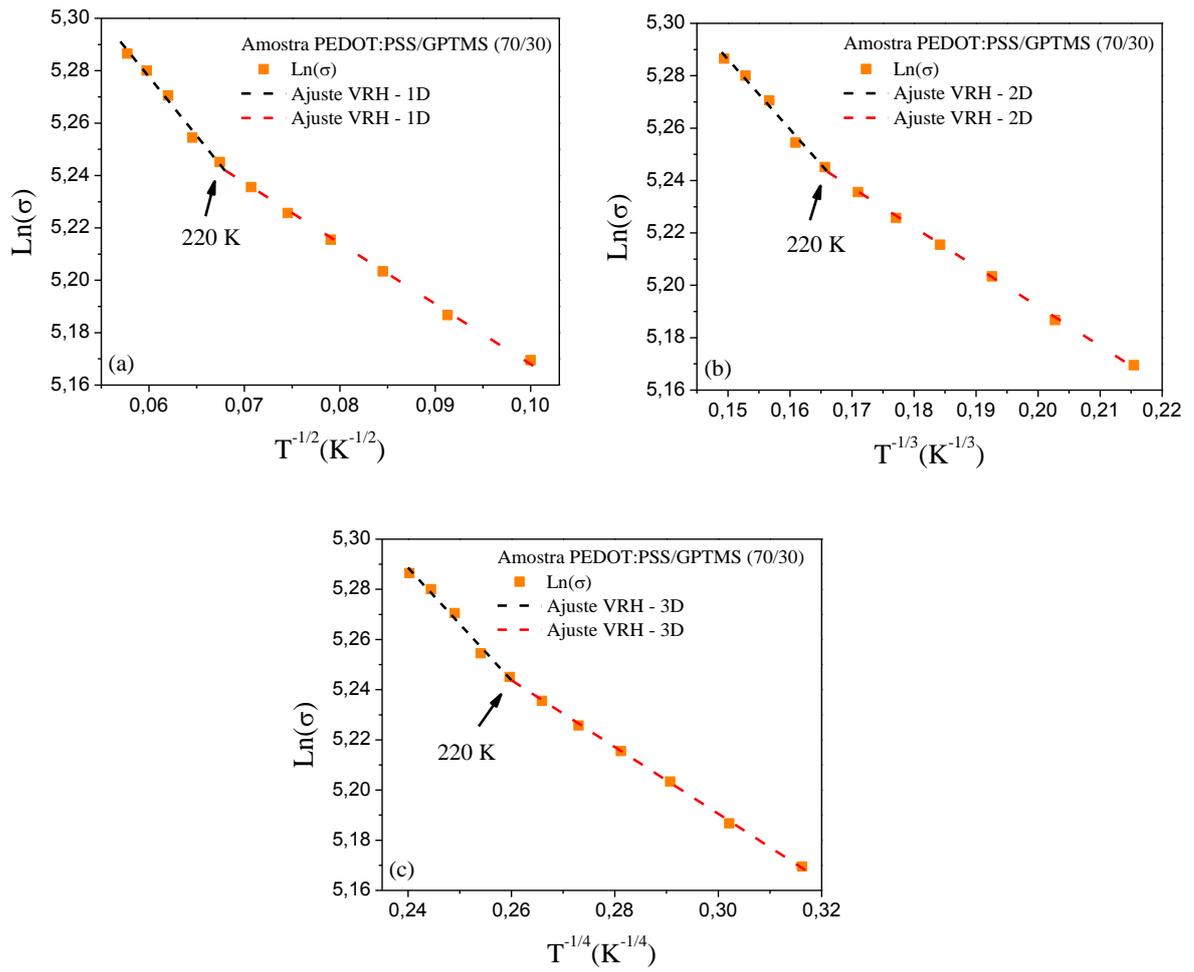


Figura 13: Gráfico de $\text{Ln}(\sigma)$ vs. $T^{-1/(1+D)}$ do filme composto por PEDOT:PSS/GPTMS (70/30). (a) Caso 1D. (b) Caso 2D. (c) Caso 3D.

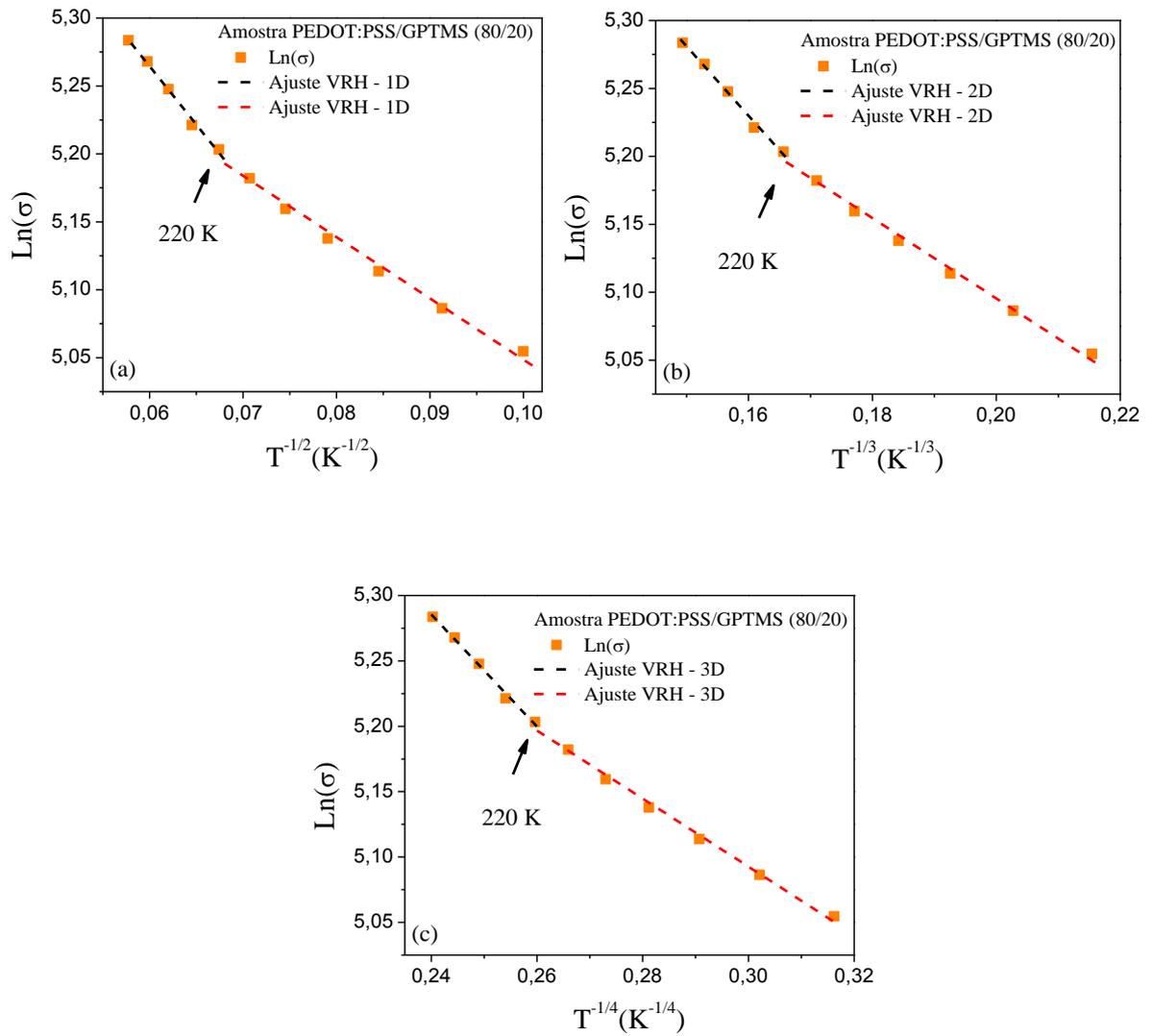


Figura 14: Gráfico de $\text{Ln}(\sigma)$ vs. $T^{-1/(1+D)}$ do filme composto por PEDOT:PSS/GPTMS (80/20). (a) Caso 1D. (b) Caso 2D. (c) Caso 3D.

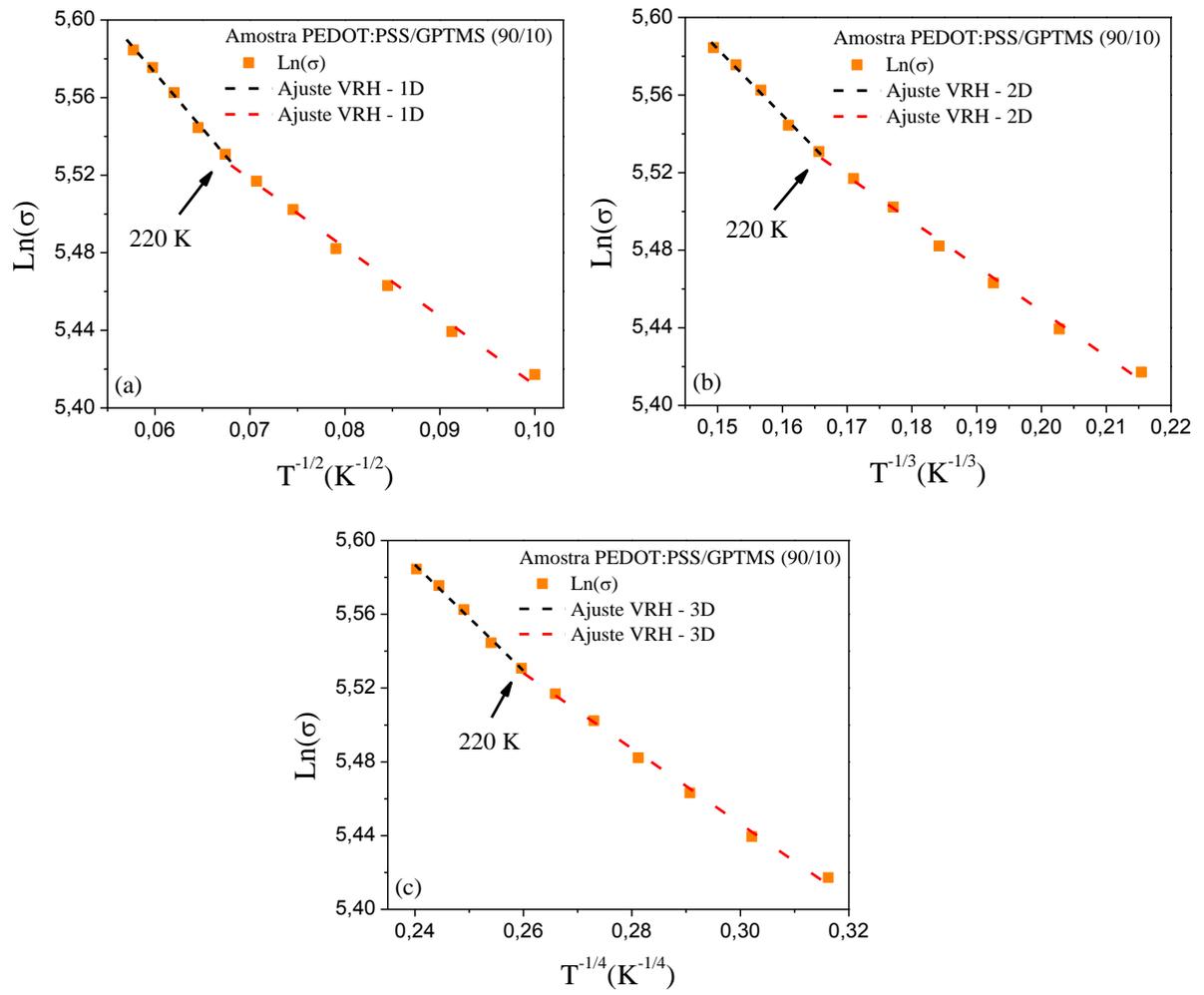


Figura 15: Gráfico de $\text{Ln}(\sigma)$ vs. $T^{-1/(1+D)}$ do filme composto por PEDOT:PSS/GPTMS (90/10). (a) Caso 1D. (b) Caso 2D. (c) Caso 3D.

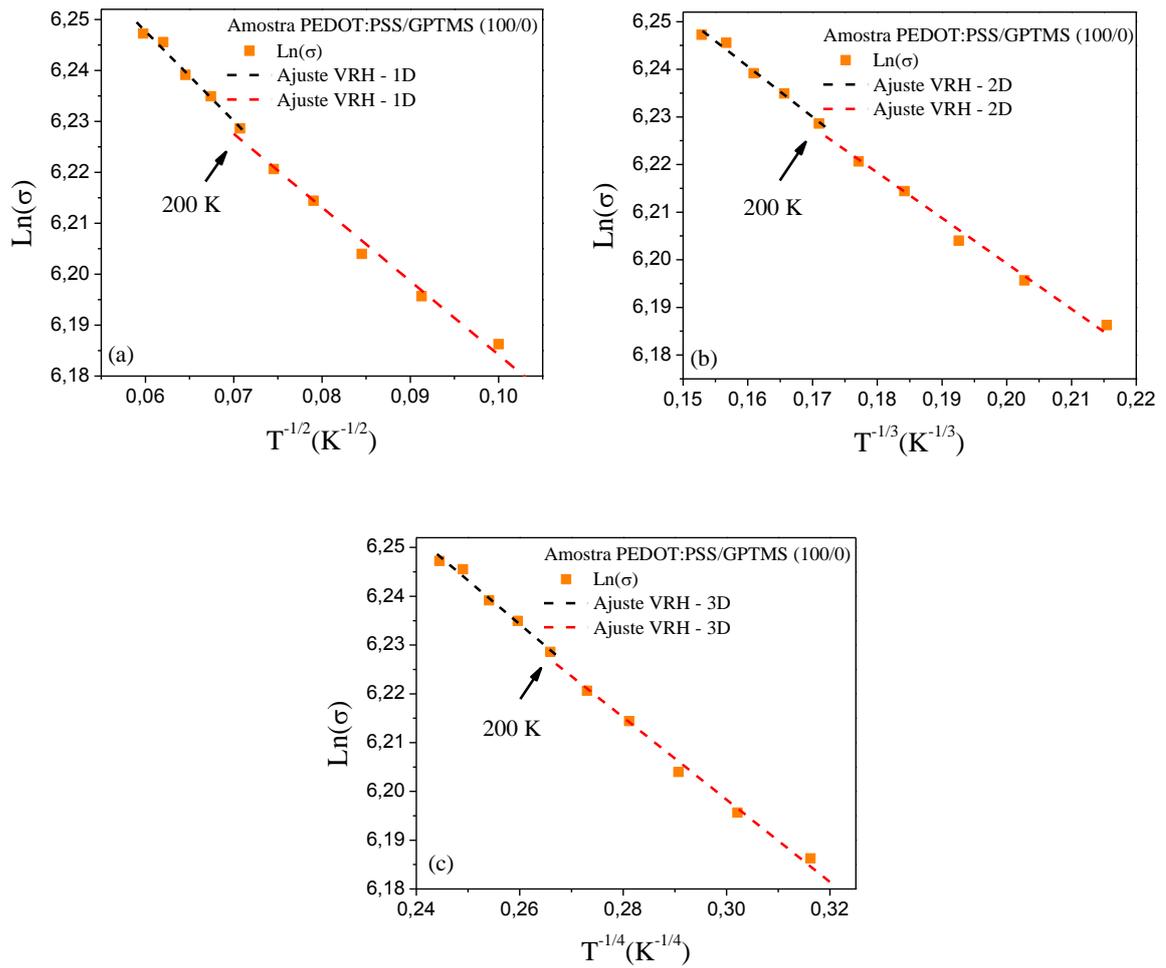


Figura 16: Gráfico de $\text{Ln}(\sigma)$ vs. $T^{-1/(1+D)}$ do filme composto por PEDOT:PSS/GPTMS (100/0). (a) Caso 1D. (b) Caso 2D. (c) Caso 3D.