

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

MATHEUS COLOVATI SACCARDO

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES TRANSPARENTES CONDUTORES
BASEADOS EM PEDOT**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2017

MATHEUS COLOVATI SACCARDO

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES TRANSPARENTES CONDUTORES
BASEADOS EM PEDOT**

Defesa de trabalho de conclusão de curso 2, apresentado ao departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava

LONDRINA

2017



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais
Coordenação de Engenharia de Materiais



TERMO DE APROVAÇÃO

DESENVOLVIMENTO DE FIMES TRANSPARENTES CONDUTORES BASEADOS EM PEDOT

Por

MATHEUS COLOVATI SACCARDO

Este trabalho de conclusão de curso (TCC) foi apresentado em 29 de maio de 2017 como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais – DAEMA-LD)
Orientador

Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Física – DAFIS-LD)

Prof. Dr. Marco Aurelio Toledo da Silva

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Física – DAFIS-LD)

Profª. Dra. Delia do Carmo Vieira

Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia de Materiais

Obs.: A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Materiais

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por ter me dado saúde e inteligência para conseguir alcançar meus objetivos. Agradeço pela minha família e por colocar pessoas de grande coração no meu caminho.

Agradeço e dedico este trabalho a minha família. Ao meu pai Edécio Antonio Saccardo, a minha mãe Suzana Colovati Saccardo e a minha irmã Beatriz Colovati Saccardo, pessoas que amo muito, que sempre estiveram ao meu lado e forneceram a base para que eu pudesse alcançar meus objetivos com sucesso.

Agradeço ao meu orientador Carlos Eduardo Cava pelo seu tempo, dedicação e paciência. Um excelente professor, com caráter irretocável, inteligente e de boa índole, no qual me espelho.

Agradeço a minha namorada Barbara Guimarães pelo tempo que passamos juntos, pelos conselhos precisos que me fazem ser uma pessoa melhor a cada dia e por estar ao meu lado quando mais preciso.

É difícil agradecer a todas as pessoas que de algum modo, nos momentos bons ou ruins, fizeram parte da minha vida. Mas não posso deixar de agradecer ao Edson Massi, Arthur Rojo e Jonas Chiconi, que são grandes amigos desde o primeiro dia em que vim para Londrina e com quem convivi boa parte da minha vida. Agradeço também aos meus colegas de classe por todos os momentos bons que passamos juntos e horas e mais horas de estudo. Tenho certeza que se tornarão excelentes Engenheiros de Materiais.

Por fim, agradeço ao Lucas Theodoro e Rudge Theodoro, amigos especiais que considero como irmãos e que fazem parte da minha vida desde a infância.

Nossas vidas, nossos sonhos têm o mesmo valor. (ABRÃO, Alexandre Magno, 2001.)

RESUMO

SACCARDO, Matheus C. Desenvolvimento de Filmes Transparentes Condutores Baseados em PEDOT. 2017. 55f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2016.

O polímero condutor poli (3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com ânions de poli (estireno sulfonato) (PEDOT / PSS) é amplamente utilizado em vários dispositivos optoeletrônicos orgânicos como material transportador de buracos. Este polímero, sob certas condições, é transparente, flexível, apresenta boa processabilidade para a formação de filmes, é atóxico e apresenta elevada resistência à degradação. Tem como desvantagem baixa condutividade, sendo, muitas vezes, necessário um tratamento posterior com um material dopante. Neste trabalho, filmes transparentes condutores foram formados pelos métodos de deposição via *Spin Coating* e Rolo por Rolo. Os filmes formados foram tratados com Dimetil Sulfóxido (DMSO) pelos métodos de Imersão e *Spin Coating* com o objetivo de verificar a eficácia de cada método e modificar as características físico-químicas dos filmes formados, visando otimizar sua performance eletroquímica. As propriedades ópticas e morfológicas e a condutividade elétrica são reportadas como função do método de deposição e do tratamento com o solvente. Foi comprovado que os filmes formados por ambos os métodos apresentam elevada transparência no espectro visível, elevada condutividade e características morfológicas adequadas para serem utilizados em dispositivos optoeletrônicos. Além disso, o método de deposição via Rolo por Rolo se mostrou promissor para o desenvolvimento de filmes transparentes condutores em larga escala.

Palavras-chave: Polímeros Condutores, PEDOT:PSS, DMSO, Spin Coating, Rolo por Rolo, Imersão.

ABSTRACT

SACCARDO, Matheus C. Development of Conductive Transparent Films Based on PEDOT. 2017. 55f. Completion of Course Work (Undergraduate) – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2016.

A conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(styrene sulfonate) anions (PEDOT/PSS) is widely used in various organic optoelectronic devices as a hole transport material. This polymer, under certain conditions, is transparent, flexible, has good processability for film formation, is non-toxic and exhibits high resistance to degradation. It has a low conductivity disadvantage, and a subsequent treatment with a dopant material is often necessary. In this work, conductive transparent films were formed by deposition methods via Spin Coating and Roll to Roll. The films were treated with Dimethyl Sulfoxide (DMSO) by Immersion and Spin Coating methods to verify the efficacy of each method and to modify the physicochemical characteristics of the formed films, in order to optimize their electrochemical performance. Optical and morphological properties and electrical conductivity are reported as a function of deposition method and solvent treatment. It has been demonstrated that the films formed by both methods present high transparency in the visible spectrum, high conductivity and morphological characteristics suitable for use in optoelectronic devices. In addition, the Roll to Roll deposition method proved to be promising for the development of large scale conductive transparent films.

Keywords: Conductive polymers, PEDOT:PSS, DMSO, Spin Coating, Roll to Roll, Immersion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura química dos principais polímeros condutores que apresentam ligações conjugadas e sua energia de banda.	18
Figura 2: Ligação em polímeros condutores conjugados. Os orbitais híbridos sp^2 são mostrados em cinza claro e os orbitais não hibridizados p_z em branco. Os dois orbitais hibridizados sp^2 se estendem para dentro e fora do plano da página.	20
Figura 3: Estrutura do Poli (3,4-etileno dióxido-tiofeno):poliestireno-sulfonado (PEDOT:PSS).	22
Figura 4: Método de deposição via <i>Spin Coating</i> , no qual o filme é formado pela rotação do aparelho.	27
Figura 5: Método de deposição via Rolo por Rolo, no qual o filme polimérico é formado através da passagem do cilindro sob o substrato.	28
Figura 6: Tratamento do PEDOT:PSS com DMSO via <i>Spin Coating</i>	29
Figura 7: Tratamento do filme PEDOT:PSS através da imersão em DMSO.	30
Figura 8: Representação da interação entre o DMSO e o PEDOT:PSS, criando caminhos livres para os transportadores de carga na estrutura do filme formado. ...	30
Figura 9: Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas.	33
Figura 10: Transmitância dos filmes de PEDOT com uma (PEDOT 1), duas (PEDOT 2) e três camadas (PEDOT 3) depositados via <i>Spin Coating</i>	39
Figura 11: Variação da resistividade e transmitância com o aumento do número de camadas de PEDOT depositadas via <i>Spin Coating</i> . A transmitância foi observada para um comprimento de onda de 500 nm.	39
Figura 12: Transmitância dos filmes de PEDOT com uma (PEDOT 1), duas (PEDOT 2) e três camadas (PEDOT 3) depositados via Rolo por Rolo.	41
Figura 13: Variação da resistividade e transmitância com o aumento do número de camadas de PEDOT depositadas via Rolo por Rolo. A transmitância foi observada para um comprimento de onda de 500 nm.	41
Figura 14: Variação da resistividade 4 pontas com o tempo de Imersão, sendo que o primeiro ponto representa a amostra sem tratamento com DMSO.	44
Figura 15: Variação da resistividade 4 pontas com o tempo de Imersão, sendo que o primeiro ponto representa a amostra sem tratamento com DMSO.	47

Figura 16: Variação da resistividade 4 pontas das amostras de PEDOT com o tempo.
.....48

Figura 17: Amostras dos filmes de PEDOT depositados via *Spin Coating*. Da esquerda para a direita: Vidro (substrato), Substrato com 1 camada de PEDOT, Substrato com 2 camadas de PEDOT e Substrato com 3 camadas de PEDOT.....50

Figura 18: Amostras dos filmes de PEDOT depositados via Rolo por Rolo. Da esquerda para a direita: Vidro (substrato), Substrato com 1 camada de PEDOT, Substrato com 2 camadas de PEDOT e Substrato com 3 camadas de PEDOT.....50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Medidas de Resistência de folha para as amostras depositadas via Spin Coating e tratadas com DMSO via Spin Coating.....	43
Tabela 2: Medidas de resistência de folha para as amostras depositadas via Spin Coating e tratadas com DMSO via Imersão.	44
Tabela 3: Medidas de resistência de folha para as amostras depositadas via Rolo por Rolo e tratadas com DMSO via <i>Spin Coating</i>	46
Tabela 4: Medidas de resistencia de folha para as amostras depositadas via Rolo por Rolo e tratadas com DMSO via Imersão.	46
Tabela 5: Espessura dos filmes de PEDOT depositados via <i>Spin Coating</i> (Amostras 1, 3 e 5) e via Rolo por Rolo (Amostras 13, 15 e 17).	51
Tabela 6: Rugosidade dos filmes de PEDOT depositados via <i>Spin Coating</i> (Amostras 1 e 12) e via Rolo por Rolo (Amostras 13 e 24) e rugosidade do filme de PEDOT com e sem tratamento com DMSO.	52
Tabela 7: Rugosidade dos filmes de PEDOT depositados via <i>Spin Coating</i> com uma, duas e três camadas e via Rolo por Rolo com uma, duas e três camadas.....	53

LISTA DE ABREVIACÕES

AsF₅:	Pentafluoreto de Arsenio
DMSO:	Dimetil Sulfoxido
H₂SO₄:	cido Sulfúrico
I₂:	Iodo
ITO:	xido de estanho dopado com ndio
LEDs:	Diodos Emissores de Luz
LVDT:	Transformador Diferencial Variável Linear
OLEDs:	Diodos Emissores de Luz Orgânicos
PEDOT:	Poli (3,4-etileno dióxido-tiofeno)
PSS:	Poliestireno-sulfonado
RPM:	Rotações por minuto
UV-Vis:	Ultravioleta e Visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 JUSTIFICATIVA	16
4 REFERENCIAL TEÓRICO	17
4.1 POLÍMEROS CONDUTORES.....	17
4.2 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS POLÍMEROS CONDUTORES	19
4.3 POLI (3,4-ETILENO DIÓXIDO-TIOFENO) (PEDOT)	21
4.4 FILMES TRANSPARENTES CONDUTORES.....	24
5 MATERIAIS E MÉTODOS	26
5.1 LIMPEZA DO SUBSTRATO.....	26
5.2 DEPOSIÇÃO DO PEDOT:PSS VIA <i>SPIN COATING</i>	26
5.3 DEPOSIÇÃO DO PEDOT:PSS VIA <i>ROLO POR ROLO</i>	28
5.4 TRATAMENTO COM DMSO.....	29
5.5 TRATAMENTO TÉRMICO	31
5.6 MEDIDAS DE TRANSMITÂNCIA.....	31
5.7 RESISTIVIDADE 4 PONTAS	32
5.8 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA E RUGOSIDADE	35
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
6.1 TRANSMITÂNCIA	38
6.1.1 Deposição Via <i>Spin Coating</i>	38
6.1.2 Deposição Via Rolo por Rolo	40
6.2 RESISTIVIDADE 4 PONTAS	42
6.2.1 Deposição Via <i>Spin Coating</i> – Tratamento com DMSO via <i>Spin Coating</i>	42
6.2.2 Deposição Via <i>Spin Coating</i> – Tratamento com DMSO via Imersão.....	43
6.2.3 Deposição Via Rolo por Rolo – Tratamento com DMSO via <i>Spin Coating</i>	45
6.2.4 Deposição Via Rolo por Rolo – Tratamento com DMSO via Imersão	46
6.2.5 Estudo de Degradação dos Filmes de PEDOT	48
6.3 ESPESSURA E RUGOSIDADE	49
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	55
8 CONCLUSÕES	57
REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

Materiais que são opticamente transparentes e eletricamente condutivos tem atraído um interesse significativo devido a suas numerosas aplicações, tais como células solares, telas sensíveis ao toque, diodos emissores de luz e células fotovoltaicas. Óxido de estanho dopado com índio (ITO) é o mais utilizado pois apresenta excelente condutividade e transparência. Filmes de ITO estão disponíveis comercialmente com espessura da ordem de 150-200 nm e transmitância acima de 90% no espectro visível com uma resistência inferior a $8 \Omega/\text{m}$ (ARONGGAOWA et al., 2013). Porém, índio é um material escasso e com o passar dos anos se tornará ainda mais caro e raro. O processo de produção do ITO é considerado de alto custo pois necessita de altas temperaturas e alto vácuo. Além disso, não são flexíveis, restringindo sua aplicação. Assim, diferentes materiais estão sendo investigados para substituir o ITO (SALVATIERRA et al., 2013). Polímeros condutores se apresentam como materiais promissores para serem substitutos.

Os polímeros condutores são materiais que combinam propriedades típicas dos polímeros convencionais com propriedades ópticas e elétricas de metais e semicondutores inorgânicos. Estes materiais são amplamente estudados devido ao seu baixo custo, fácil processabilidade, estabilidade mecânica e capacidade de formação de filmes transparentes. Além disso, a condutividade elétrica dos polímeros pode variar de isolante ($<10^{-8} \text{ S/m}$) à metálica (10^7 S/m), permitindo variadas aplicações em dispositivos eletrônicos (QIU et al., 2013). Os polímeros condutores mais comuns são o polipirrol, polianilina, politiofeno e poli-(p-fenileno vinileno)s.

No entanto, estes polímeros apresentam alguns problemas de toxicidade e/ou degradação de suas propriedades físico-químicas em ambiente normal e, conseqüentemente, perda de condutividade. Assim, outros polímeros foram desenvolvidos, como o Poli (3,4-etileno dióxido-tiofeno):poliestireno-sulfonado (PEDOT:PSS). O primeiro componente desta mistura (PEDOT) é um polímero conjugado carregado positivamente. O segundo (PSS) apresenta o grupo sulfonil (SO_3^-), que é carregado negativamente (ZHANG et al., 2016). Este material, sob certas condições, é transparente, flexível, apresenta boa processabilidade para a formação de filmes, é atóxico e apresenta elevada resistência à degradação. Tem

como desvantagem a baixa condutividade (100 S/m), sendo, muitas vezes, necessário um tratamento com solventes para aumentá-la, permitindo uma maior aplicabilidade em dispositivos tecnológicos (HWAN LEE et al., 2014).

O processo de dopagem do PEDOT:PSS é fundamental para a geração de espécies carregadas (solitons, polarons e bipolarons) ao longo da cadeia principal do polímero e gerar modificações morfológicas nas cadeias poliméricas (SALVATIERRA et al., 2013). A dopagem é, geralmente feita, utilizando-se solventes alcoólicos, tais como etanol, metoxietanol, dimetoxietano, etileno glicol e dimetilsulfóxido (DMSO). Após o tratamento, a condutividade do material aumenta consideravelmente (HYUN KIM et al., 2011).

Dessa forma, o PEDOT:PSS é um material promissor para ser empregado nas mais diversas aplicações tecnológicas e o desenvolvimento de filmes transparentes condutores é crucial para a otimização de novos componentes, como em diversos dispositivos eletrônicos, células solares, diodos emissores de luz (LEDs) e diodos emissores de luz orgânicos OLEDs. Além disso, o processo de desenvolvimento desses filmes é determinante para a qualidade e empregabilidade destes materiais, uma vez que caso haja um defeito ou falha durante o processo, estes filmes podem apresentar perda de eficiência em sua área de atuação.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Desenvolver filmes finos condutores e transparentes baseados em PEDOT através de diferentes métodos e verificar a eficácia de cada um.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O trabalho visa os seguintes objetivos:

- Revisar literatura sobre aplicações e desenvolvimento de filmes de PEDOT:PSS;
- Desenvolvimento de filmes finos condutores de PEDOT:PSS;
- Deposição dos filmes por spin coating e rolo por rolo;
- Tratamento térmico dos filmes finos;
- Deposição de DMSO pelos métodos spin coating e método dipping;
- Determinar a resistividade 4 pontas dos filmes;
- Determinar a espessura e rugosidade dos filmes no perfilômetro;
- Determinar a transmitância.

3 JUSTIFICATIVA

Polímeros condutores se apresentam como materiais promissores para diversas aplicações, tais como sensores, células solares e diodos emissores de luz poliméricos (LEDs), devido ao seu baixo custo, fácil processabilidade, estabilidade mecânica e boa formação de filmes. Dessa forma, o trabalho aqui apresentado almeja utilizar os conhecimentos adquiridos ao longo da graduação de engenharia de materiais juntamente com os novos avanços tecnológicos para desenvolver filmes transparentes condutores baseados em PEDOT:PSS, utilizando diferentes técnicas de processamento, que possam ser utilizados em aplicações de elevada tecnologia.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 POLÍMEROS CONDUTORES

Pesquisas com polímeros condutores iniciaram-se em 1973, quando foi observado que o polímero poli(nitrito de enxofre), $[(SN)_x]$, se torna supercondutor a baixas temperaturas. Porém, as maiores descobertas foram feitas por Chiang e Shirakawa em 1977, quando descobriram que filmes de trans-poliacetileno comportavam-se como um semicondutor, apresentando condutividade em torno de 10^5 S/m, após exposição a agentes oxidantes ou redutores, como I_2 ou AsF_5 . Neste período descobriu-se que polímeros que contêm ligações duplas conjugadas (ligações simples e duplas alternadas) podem ser tornar condutores, pois podem ser oxidados ou reduzidos através de seus elétrons π , tornando-se um íon polimérico, sem destruir as ligações σ que são responsáveis em manter a estabilidade da macromolécula (ALMADA, 2007).

Nos semicondutores inorgânicos, a condutividade desejada é alcançada através da inserção de agentes dopantes, que podem doar ou receber elétrons, criando um fluxo de elétrons ou buracos e, conseqüentemente, corrente elétrica (ANDRADE, 2015). Em analogia ao processo de dopagem de semicondutores, a passagem de um polímero do estado isolante para semicondutor ou condutor ocorre através da oxidação (dopagem do tipo p) ou redução (dopagem do tipo n) da cadeia polimérica, que é efetuada por agentes de transferência de carga (acceptores ou doadores de elétrons). Este processo resulta em cargas deslocalizadas (positivas ou negativas) ao longo da cadeia polimérica e são neutralizadas através da entrada e saída de cátions e ânions (ALMADA, 2007).

Devido a possibilidade de combinar as propriedades mecânicas e de processamento dos polímeros com as propriedades óticas e elétricas dos metais, os estudos com polímeros condutores aumentou rapidamente e, ao longo dos anos, muitos polímeros condutores foram desenvolvidos, tais como polianilinas, politiofenos, polipirróis, poli-(p -fenileno vinileno)s e o PEDOT:PSS (AUGUSTO,

2012). A Figura 1 apresenta a estrutura química dos principais polímeros condutores e sua energia de banda (*band gap*).

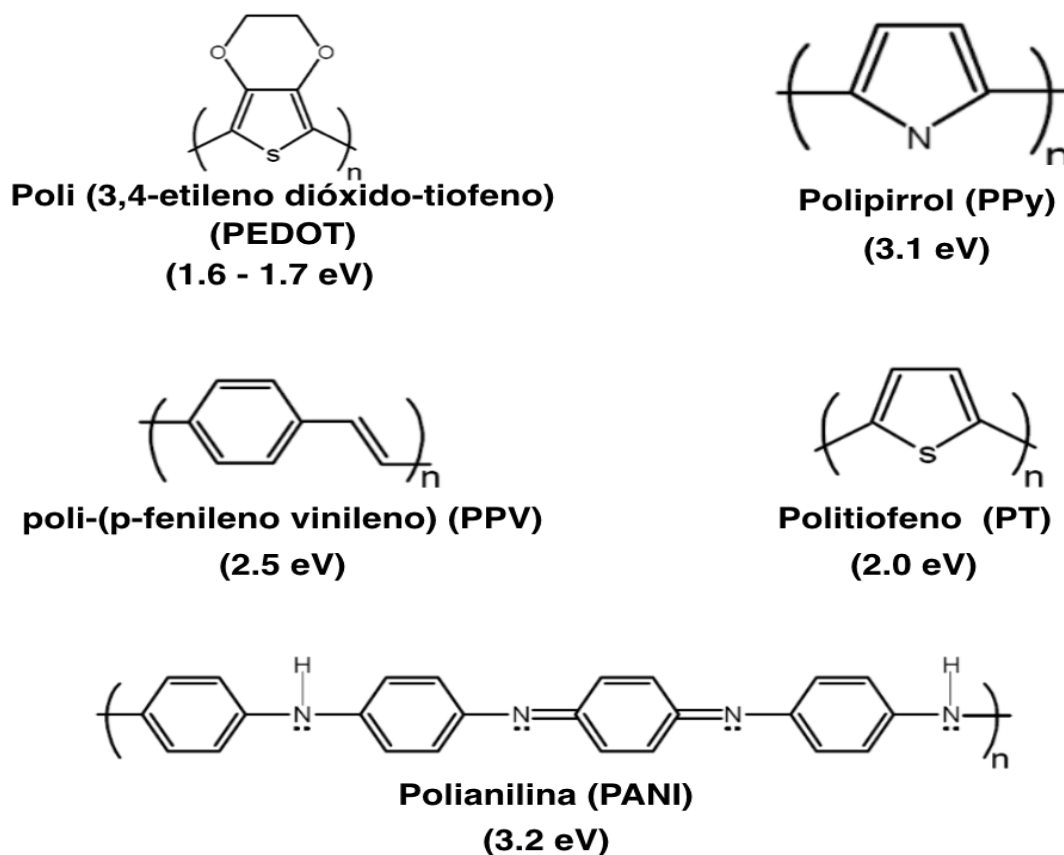


Figura 1: Estrutura química dos principais polímeros condutores que apresentam ligações conjugadas e sua energia de banda.

Fonte: Adaptado de NARDES (2007).

Os polímeros condutores contendo polianilinas apresentam boa processabilidade e baixo custo, porém, quando se degradam, produzem produtos tóxicos (carcinogênicos). Polímeros menos agressivos são obtidos com o politiofeno, polipirrol e poli-(p-fenileno vinileno). No entanto, são insolúveis e infusíveis, ou seja, intratáveis (GROENENDAAL, 2003). Além disso, o maior problema encontrado nestes polímeros é relativo à degradação de suas propriedades físico-químicas em ambiente normal, causando perda de condutividade (ALBUQUERQUE, 1996). O PEDOT foi desenvolvido em 1980 como uma alternativa a estes problemas.

Nos últimos anos, têm sido sintetizados polímeros condutores que possuem condutividade elétrica próxima à dos condutores metálicos, tais como o poliacetileno, polipirrol e polianilina. Foram obtidas condutividades tão elevadas quanto $1,5 \times 10^7$ S/m nesses materiais, que em termos volumétricos, esse valor corresponde a um quarto da condutividade do cobre ou, em termos de peso, a duas vezes a sua condutividade (CALLISTER, 2007). Estima-se que, até o final 2020, o mercado mundial de polímeros condutores movimentará uma soma da ordem de dois bilhões de dólares (ALBUQUERQUE, 1996).

4.2 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS POLÍMEROS CONDUTORES

As características eletrônicas dos polímeros condutores devem-se ao arranjo das ligações dos átomos de carbono na cadeia polimérica. A característica geral destes polímeros é a alternância de ligações duplas e simples (ligações conjugadas) (ANDRADE, 2015). A configuração eletrônica para os seis elétrons em um átomo de carbono no seu estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$. Os elétrons no núcleo dos orbitais não contribuem para as ligações químicas. Assim, os quatro elétrons de valência nas camadas $2s^2 2p^2$ se combinam, formando uma estrutura hibridizada que possibilitam a formação de quatro ligações covalentes. Também, os orbitais s e p se combinam para formar orbitais híbridos (sp^1 , sp^2 e sp^3 , dependendo do número de orbitais que são combinados), dando origem a ligações simples, duplas ou triplas, respectivamente (SOLOMONS, 2007).

Nos polímeros conjugados, um orbital $2s$ se combina com dois orbitais $2p$ para formar três orbitais híbridos sp^2 , deixando um orbital p sem ser hibridizado. Dois dos orbitais sp^2 em cada átomo de carbono formam ligações covalentes com os átomos de carbono vizinhos, enquanto que o terceiro orbital forma ligação com um hidrogênio ou com outro radical. Estas são as ligações denominadas σ , as quais apresentam simetria cilíndrica em torno do eixo internuclear. O orbital que não é hibridizado (p_z) se sobrepõe com outro orbital não hibridizado (p_z) do carbono vizinho, formando as ligações denominadas π , as quais se situam fora do eixo internuclear (NARDES, 2007). A Figura 2 exemplifica a explicação acima.

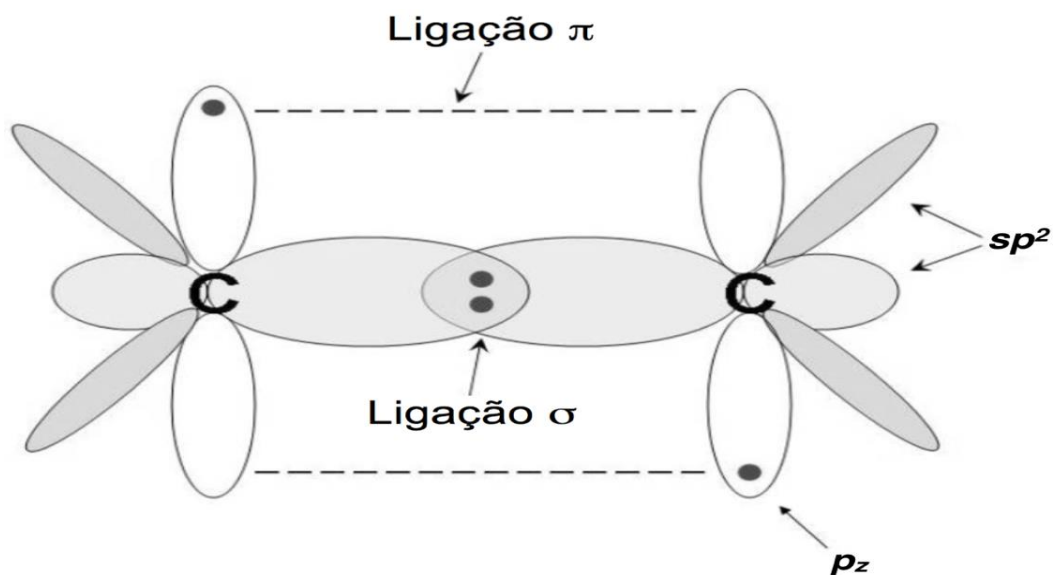


Figura 2: Ligação em polímeros condutores conjugados. Os orbitais híbridos sp^2 são mostrados em cinza claro e os orbitais não híbridos p_z em branco. Os dois orbitais híbridos sp^2 se estendem para dentro e fora do plano da página.

Fonte: Adaptado de NARDES (2007).

Os elétrons presentes nas ligações π estão fracamente ligados, logo são facilmente deslocalizados. Estes elétrons deslocalizados são os elétrons condutores nestes materiais. Em suma, a hibridização sp^2 em polímeros condutores é importante pois permite que um elétron p por átomo forme sua própria banda. Uma vez que as ligações simples e duplas não apresentam o mesmo tamanho, as bandas de energia se dividem em duas sub-bandas, a banda de valência completamente ocupada (HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*) e a banda de condução completamente vazia (LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), separadas por um espaçamento de energia (band gap) (NARDES, 2007).

Através do processo de dopagem, a condutividade dos polímeros conjugados pode ser aumentada consideravelmente, sendo diretamente proporcional ao aumento da quantidade de dopante (SKOTHEIM, 2007). Os dopantes utilizados podem ser tanto do tipo- p , quanto do tipo- n para induzir a transição de isolante para condutor. De forma similar aos semicondutores inorgânicos, estes dopantes removem ou adicionam cargas aos polímeros, mas os detalhes são diferentes. Ao contrário da dopagem em semicondutores, os íons do material dopante se posicionam

intersticialmente entre as cadeias dos polímeros que apresentam ligações π conjugadas e podem doar ou receber cargas da cadeia principal do polímero. Neste caso, os contra íons não formam ligações covalentes com a cadeia principal, mas é atraído por forças de Coulomb (YUE, 1997).

A adição de cargas através da dopagem não preenche a banda de condução de maneira imediata. Isso ocorre porque próximo as cargas dos dopantes acontece uma forte atração entre elétrons e fônons, causando distorções ao comprimento das ligações. Para polímeros com elevada quantidade de dopante e que apresentam o estado fundamental degenerado, as cargas dos dopantes são armazenadas na forma de solitons (SKOTHEIM, 2007). Para sistemas não degenerados as cargas são armazenadas na forma de polarons ou bipolarons (CAMPBELL, 1981).

A condutividade destes polímeros pode ser aumentada em mais de 10 ordens de magnitude através da dopagem (SKOTHEIM, 2007). Devido a este aumento significativo e por apresentarem características similares as dos metais, muitas vezes são chamados de “metais sintéticos”. No entanto, a condutividade dos polímeros condutores com elevada quantidade de dopantes geralmente diminui em baixas temperaturas, indicando que estes materiais não são verdadeiramente metálicos. Este comportamento ocorre, pois, uma alta densidade de elétrons condutores no nível de Fermi se tornam espacialmente localizados em baixas temperaturas, logo, somente transporte de cargas através de saltos quânticos é possível (NARDES, 2007).

4.3 POLI (3,4-ETILENO DIÓXIDO-TIOFENO) (PEDOT)

O PEDOT foi desenvolvido por cientistas do laboratório da Bayer AG na Alemanha em 1980. Apesar de apresentar elevada condutividade e não toxicidade, este polímero apresentava problemas de solubilidade. Assim, foi adicionado um polieletrólito solúvel em água, poli (ácido estireno sulfônico) (PSS), que funciona como dispersante, permitindo um boa formação de filmes e como dopante, equilibrando as cargas durante a polimerização, produzindo o PEDOT:PSS (ANDRADE, 2015).

O primeiro componente desta mistura (PEDOT) é um polímero conjugado carregado positivamente. O segundo (PSS) apresenta o grupo sulfonil (SO_3^-), que é carregado negativamente (ZHANG et al., 2016). Juntos formam a estrutura mostrada na Figura 3. A conexão entre orbitais- p com elétrons deslocalizados confere as propriedades de semicondutor ao PEDOT, enquanto que o PSS age como um dopante tipo- p (HWAN LEE et al., 2014).

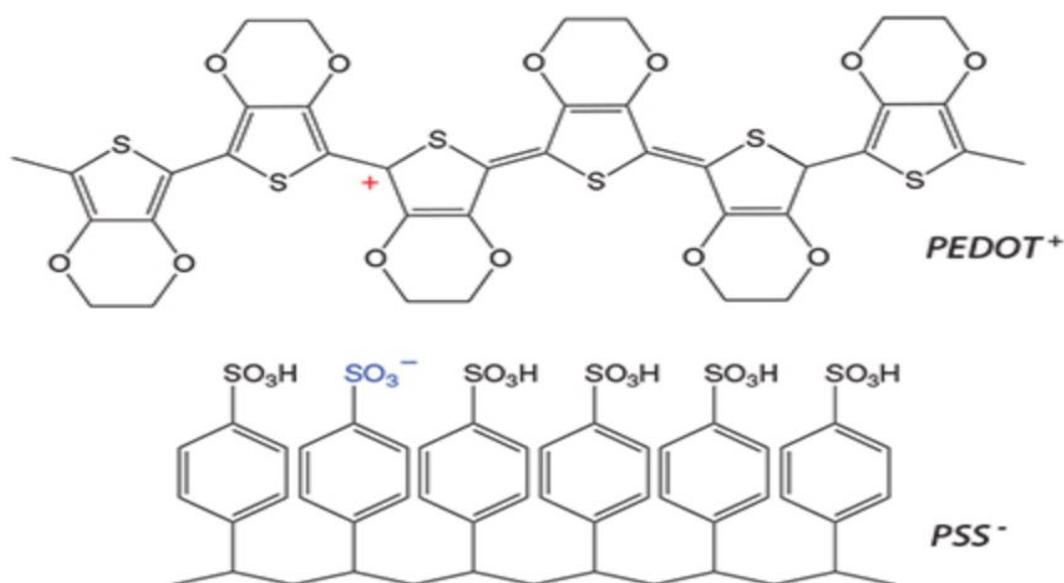


Figura 3: Estrutura do Poli (3,4-etileno dióxido-tiofeno):poliestireno-sulfonado (PEDOT:PSS).

Fonte: Adaptado de ZHANG (2016).

O PEDOT é um polímero que combina boa condutividade com elevada transparência no espectro visível. Além disso, apresenta elevada flexibilidade, estabilidade sob condições ambientes e pode ser facilmente processado por diferentes técnicas, no entanto, é insolúvel na maioria dos solventes. Porém, pode ser dispersado em água utilizando PSS, que desempenha um papel importante de estabilização, todavia, diminui a condutividade do PEDOT (HWAN LEE et al., 2014). Dispersões de PEDOT:PSS estão comercialmente disponíveis e são geralmente utilizadas como revestimentos anti estática, capacitores, displays e em dispositivos fotovoltaicos orgânicos (HYUN KIM et al., 2011).

Quando utilizados em dispositivos fotovoltaicos na forma de filmes finos, este polímero apresenta um alto valor para a função trabalho ($5,27 \pm 0,20$ eV), permite uma boa formação das outras camadas e atua como um contato seletor de buracos com alta eficácia. Além disso, apresenta alta transparência no espectro visível, estabilidade por longo tempo e é facilmente processável quando em solução (HWAN LEE et al., 2014).

No entanto, o PEDOT:PSS comercial apresenta condutividade em torno de 100 S/m, menor que os óxidos condutores transparentes convencionais. Por este motivo, diferentes alternativas vêm sendo utilizadas para otimizar a condutividade deste material, tornando-o adequado para ser utilizado em dispositivos eletrônicos. Alguns estudos (JUNG KO et al., 2007), (PENG et al., 2011), (XIAO et al., 2011) confirmaram que a otimização na condutividade, na transparência e na morfologia da superfície contribuem para uma melhor performance dos dispositivos.

As propriedades elétricas do PEDOT:PSS dependem do processo de dopagem, que é complexo e tem por objetivo a geração de espécies carregadas (solitons, polarons e bipolarons) ao longo da cadeia principal do polímero e modificações morfológicas nas cadeias poliméricas (SALVATIERRA et al., 2013), (GASIOROWSKI et al., 2013). A dopagem é, geralmente feita, utilizando-se solventes alcoólicos, tais como etanol, metoxietanol, dimetoxietano, etileno glicol e dimetilsulfóxido (DMSO). Estes solventes se depositam entre o PEDOT e PSS, reduzindo a interação Coulombiana entre os transportadores de carga nas cadeias do PEDOT e os contra íons negativos do PSS (HYUN KIM et al., 2011), (CRUZ et al., 2010). O aumento de condutividade após a dopagem foi observado por diferentes autores (MARTIN, et al., 2003), (YOUNG KIM et al., 2006), (DIANETTI et al., 2015).

Além disso, modificações estruturais causam alterações na condutividade (CRUZ et al., 2010), (HWAN LEE et al., 2014). Camadas de PEDOT:PSS sem DMSO ou com baixíssimas concentrações apresentam uma superfície com baixa rugosidade. Neste caso, a rugosidade é proveniente da estrutura granular do composto. Com um aumento na concentração de DMSO um aumento considerável de rugosidade pode ser observado, devido a formação de pequenos grãos condutivos de PEDOT:PSS e, conseqüentemente, ocorrerá um aumento na condutividade (CRUZ et al., 2010), (GASIOROWSKI et al., 2013).

4.4 FILMES TRANSPARENTES CONDUTORES

Materiais que são opticamente transparentes, eletricamente condutivos e que apresentam boa capacidade para a formação de filmes tem atraído um interesse significativo devido a suas numerosas aplicações, tais como células solares, telas sensíveis ao toque, diodos emissores de luz e células fotovoltaicas (SALVATIERRA et al., 2013). Óxido de estanho dopado com índio (ITO) é o mais utilizado pois apresenta excelente condutividade e transparência. Porém, índio é um material escasso e com o passar dos anos se tornará ainda mais caro e raro. O processo de produção do ITO é custoso pois necessita de altas temperaturas e alto vácuo. Além disso, não são flexíveis, restringindo sua aplicação (SALVATIERRA et al., 2013).

Os polímeros condutores surgem como os materiais mais promissores para substituir os óxidos condutores. Estas características são obtidas quando, processados por técnicas adequadas, formam filmes finos, transparente e condutores.

As primeiras tentativas para a produção de filmes finos foram feitas por Langmuir e Blodgett no começo do século XX, dando origem à técnica Langmuir-Blodgett. Nesta técnica, filmes finos de materiais orgânicos eram formados sobre um líquido e, então, através da imersão ou emersão de um substrato o filme era transferido, formando uma monocamada sobre o substrato. A técnica podia ser repedida formando mais de uma camada. Cada monocamada é homogeneamente adsorvida durante cada imersão ou emersão, possibilitando a formação de filmes com diferentes espessuras e com elevada acurácia, pois a espessura de cada monocamada era conhecida (PIZZOLATO, 2005).

Ao longo dos anos, muitas outras técnicas de deposição foram sendo desenvolvidas. Atualmente, as técnicas mais utilizadas para a fabricação de filmes finos são *spin coating*, *dip coating* e pulverização. Na primeira, o material é depositado sobre o substrato e o filme é formado através da aceleração centrífuga. A segunda consiste em imergir o substrato durante certo tempo no material de deposição, sendo depois retirado. Na última, o material é pulverizado sobre o substrato, podendo ser feito de diversas formas (VITORINO, 2011).

Um dos maiores desafios enfrentados é o desenvolvimento de técnicas ou adaptar as existentes para a fabricação destes filmes em larga escala, formando filmes homogêneos e com elevado desempenho.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho visa a obtenção de filmes condutores e transparentes baseados em PEDOT. Para isto, os processos a serem realizados e os materiais a serem utilizados estão listados a seguir:

5.1 LIMPEZA DO SUBSTRATO

O substrato de vidro foi previamente cortado com 1 cm de largura com um cortador de vidro e colocado em um béquer com 100 mL de água ultrapura e algumas gotas de detergente. O béquer foi levado ao ultrassom por 5 minutos e, em seguida, o substrato foi lavado com água ultrapura. Posteriormente, preparou-se uma solução contendo 70 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e 30 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (solução piranha) para a remoção de resíduos orgânicos da superfície do vidro. Esta etapa é muito importante, pois para obter filmes homogêneos a superfície deve estar perfeitamente limpa.

A solução piranha foi despejada no béquer e após 30 minutos, os substratos foram limpos com álcool isopropílico em banho ultrassônico durante alguns minutos. Em seguida, lavou-se os substratos com álcool isopropílico e foram secos utilizando-se um secador de cabelo para serem utilizados na construção dos filmes. Os substratos que não foram utilizados foram armazenados em um béquer com álcool isopropílico.

5.2 DEPOSIÇÃO DO PEDOT:PSS VIA *SPIN COATING*

Após a limpeza do substrato, colocou-os adequadamente sobre o aparelho de deposição (VTC-200 *Vacuum Spin Coater*) para realizar o método de *spin coating*. Realizou-se vácuo com auxílio de uma bomba de vácuo externa para fixação do

substrato ao aparelho durante a rotação. O aparelho foi configurado de modo que este operou durante 30 segundos a uma velocidade de 500 RPM e, logo depois, 60 segundos a uma velocidade de 3000 RPM. Depositou-se 100 μL de PEDOT:PSS, com auxílio de uma micropipeta, sob o substrato e o equipamento foi ligado, formando um filme transparente e condutor sob a superfície do vidro. O método é mostrado na Figura 4.

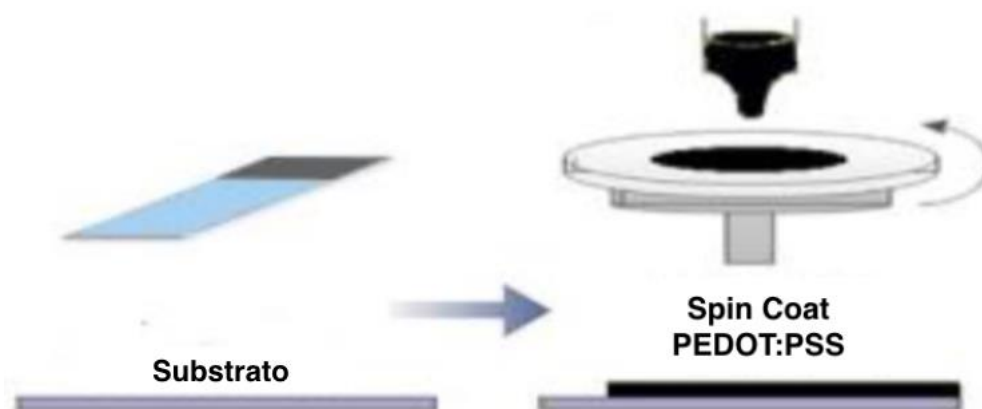


Figura 4: Método de deposição via *Spin Coating*, no qual o filme é formado pela rotação do aparelho.
Fonte: Adaptado de Zelaya (2015).

A técnica consiste em depositar o PEDOT:PSS sobre o substrato e, então, através da força centrífuga o material é espalhado homogeneamente sobre o vidro, formando um filme. Foram feitos filmes com uma, duas e três camadas de PEDOT:PSS. Cada camada foi tratada termicamente, após com DMSO e, em seguida, termicamente novamente.

Ao final do processo depositou-se 14 amostras por este método, sendo que em 7 amostras o DMSO foi depositado por centrifugação, enquanto que 6 amostras por imersão. Uma das amostras não foi tratada com o solvente. Estes tratamentos serão mostrados detalhadamente nos próximos tópicos.

5.3 DEPOSIÇÃO DO PEDOT:PSS VIA *ROLO POR ROLO*

Neste método, 100 μL de PEDOT:PSS foi depositado com auxílio de uma micropipeta sobre a superfície do substrato, o qual foi inclinado 45° e um rolo metálico e cilíndrico foi posicionado na parte superior do vidro e solto. Formou-se o filme pela pressão exercida pelo rolo como mostrado na Figura 5. Assim como no método *Spin Coating*, foram feitos filmes com uma, duas e três camadas. Todos foram tratados termicamente antes e após o tratamento com DMSO.

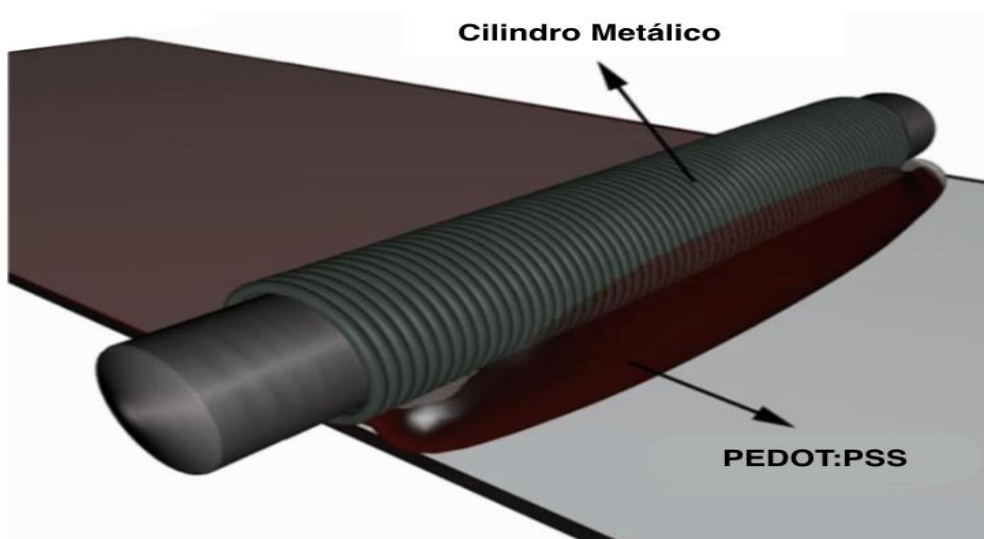


Figura 5: Método de deposição via Rolo por Rolo, no qual o filme polimérico é formado através da passagem do cilindro sob o substrato.
Fonte: Adaptado de Shengongry (2014).

Ao final do processo depositou-se 12 amostras por este método, sendo que 6 amostras foram tratadas com DMSO também por *Spin Coating*, enquanto que as outras 6 amostras foram tratadas por imersão. Estes tratamentos serão exemplificados nos próximos tópicos.

5.4 TRATAMENTO COM DMSO

Após o tratamento térmico dos filmes de PEDOT:PSS, o tratamento com DMSO foi realizado de duas formas. A primeira consistiu em depositar 100 μL de DMSO com uma micropipeta sobre o filme de PEDOT:PSS através do método *Spin Coating*. O equipamento operou durante 30 segundos a uma velocidade de 500 RPM e, logo depois, 60 segundos a uma velocidade de 3000 RPM. A Figura 6 representa o tratamento com DMSO. É importante destacar que após o tratamento térmico todo o conteúdo de DMSO desaparece da amostra, pois é evaporado.

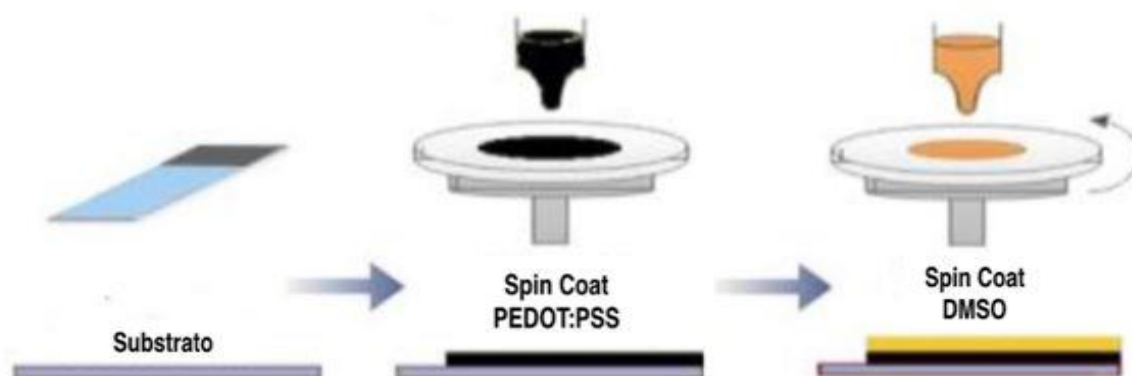


Figura 6: Tratamento do PEDOT:PSS com DMSO via *Spin Coating*.
Fonte: Adaptado de Zelaya (2015).

O segundo método consistiu em imergir seis amostras iguais em DMSO, variando o tempo de imersão para cada uma. Assim, a primeira foi imersa durante 10 minutos, a segunda durante 20 minutos e, assim sucessivamente, até a sexta que foi imersa durante 60 minutos. Como esperado, ocorreu uma redução da resistividade elétrica à medida que o PSS é removido e ocorreu uma mudança morfológica do filme, passando a ser mais rugoso. Porém, existe um limite máximo para a redução da resistividade, a partir do qual ocorrerá um aumento da resistividade devido à conformação não favorável das cadeias conforme mais PSS é removido. A Figura 7 exemplifica o processo.

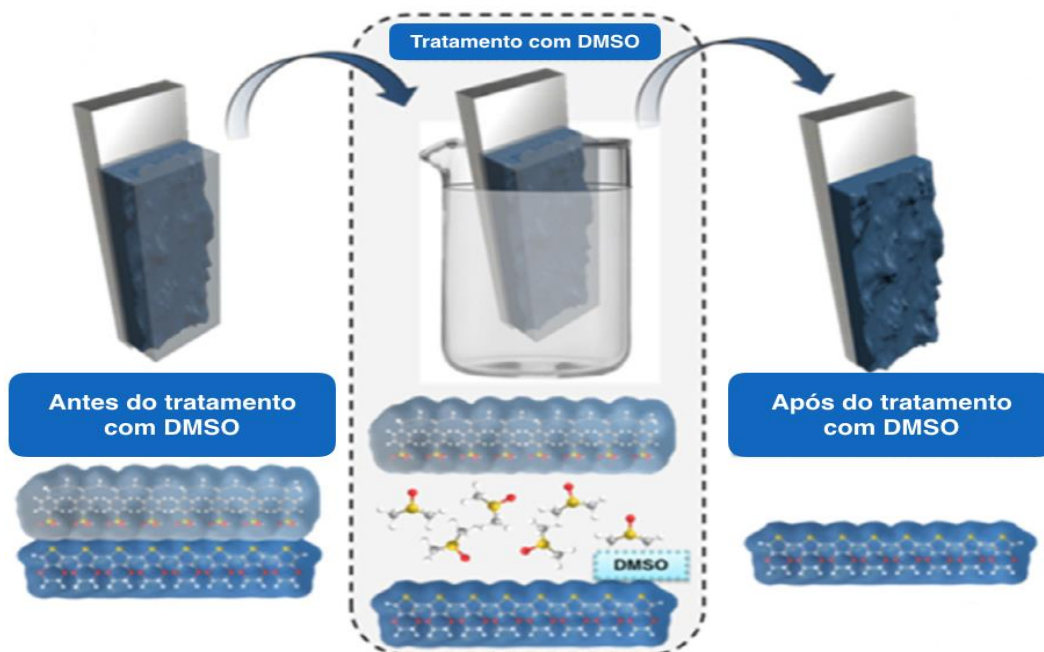


Figura 7: Tratamento do filme PEDOT:PSS através da imersão em DMSO.
Fonte: Adaptado de Hwan Lee (2014).

A Figura 8 representa a interação deste solvente com o PEDOT:PSS. Como pode ser observado o DMSO se deposita entre o PEDOT e PSS, reduzindo a interação coulombiana entre os transportadores de carga nas cadeias do PEDOT e os contra íons negativos do PSS, ao mesmo tempo que as cadeias de PEDOT podem entrar em contato entre si, aumentando assim, o caminho livre para os transportadores de carga e, conseqüentemente, aumentando a condutividade do polímero.

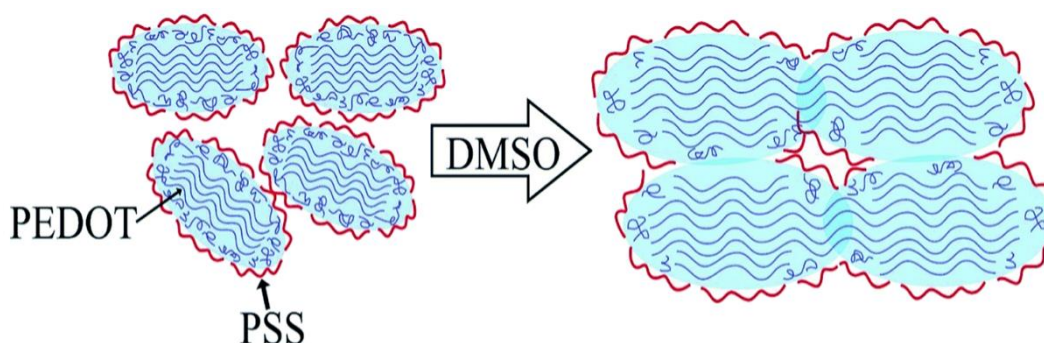


Figura 8: Representação da interação entre o DMSO e o PEDOT:PSS, criando caminhos livres para os transportadores de carga na estrutura do filme formado.

Fonte: Adaptado de Hwan Lee (2014).

5.5 TRATAMENTO TÉRMICO

Após a formação do filme de PEDOT:PSS e após o tratamento com DMSO realizou-se o tratamento térmico das amostras. O tratamento consistiu em levar o substrato com a(s) camada(s) depositada(s) a um forno adequado durante 30 minutos à 120 °C para a remoção do solvente orgânico e uma reorganização das cadeias poliméricas, fazendo com que o filme fino apresentem uma maior condutividade.

5.6 MEDIDAS DE TRANSMITÂNCIA

A absorção é um fenômeno óptico relacionado com a diminuição da energia da luz ao atravessar um determinado meio. Neste processo, um feixe de luz é enfraquecido ao longo de sua direção de propagação, sendo transmitida apenas uma parcela de luz que não foi absorvida pelo material. A técnica de absorção óptica consiste em avaliar o quanto de luz um material absorve, levando em conta o quanto de luz é transmitida através do mesmo. A absorção de luz acontece quando ocorrem transições de elétrons entre os níveis eletrônicos de uma molécula ou átomo por mudanças de energia (SKOOG, 2007).

Quando um átomo é atingido por um fóton, pode ocorrer uma absorção deste, elevando os elétrons para um estado de excitação (maior energia). A luz que ultrapassa esse átomo, ou seja, os fótons que não são absorvidos são captados por um sensor que faz a comparação com a luz da fonte do equipamento. Dessa forma, é possível determinar a quantidade de energia que a amostra absorveu (absorbância) e a quantidade de energia que foi transmitida (transmitância) (SKOOG, 2007).

Em 1852, Beer observou a relação entre transmissão de luz e a concentração do meio em que passa o feixe de luz e conclui que a intensidade de um feixe de luz monocromático decresce exponencialmente à medida que a concentração da substância absorvente aumenta aritmeticamente. Em estudo similar em 1987, Lambert observou a relação entre a transmissão e a camada do meio absorvente e

chegou a conclusão que a intensidade da luz emitida decrece exponencialmente à medida que a espessura do meio absorvente aumenta aritmeticamente (GALO, 2009). A lei de Beer-Lambert é o fundamento para a espectrofotometria e pode ser expressa matematicamente pela Equação 1.

$$A = -\text{Log} \frac{I}{I_0} = e_{\lambda} \cdot C \cdot l \quad (1)$$

Onde, A é a absorbância da amostra, I_0 é a intensidade do feixe incidente na amostra, I representa a intensidade do feixe emergente da amostra, e_{λ} é o coeficiente de extinção molar da amostra para radiação de comprimento de onda λ , l o caminho óptico e C a concentração da amostra.

O espectrofotômetro possui uma fonte de luz branca, um monocromador que separa a luz em diversos comprimentos de onda, um semi-espelho que divide o feixe principal de luz em dois feixes. O primeiro feixe é direcionado para um sensor de referência, enquanto que o segundo feixe incide diretamente sobre a amostra. A luz transmitida pela amostra é captada por um sensor e, em seguida, comparada com a luz de referência (SKOOG, 2007). A primeira medida foi realizada com um substrato de vidro intacto, como medida padrão. Em seguida, as amostras foram posicionadas no equipamento e as medidas foram realizadas.

5.7 RESISTIVIDADE 4 PONTAS

O método de medida 4 pontas é o mais amplamente utilizado para a determinação da resistividade elétrica de semicondutores, nas mais diversas formas (amostras cilíndricas, quadradas e retangulares) ou arranjos (filmes finos depositados sob substrato condutor ou isolante). Além disso, é um método útil para efetuar medidas rápidas e precisas. O dispositivo para efetuar as medidas consiste de quatro sondas, sendo que duas monitoram a corrente (i) e duas a tensão (V) e são montadas

em linha, a uma distância equivalente umas das outras (GIROTTTO et al., 2002). A Figura 9 ilustra o arranjo experimental.

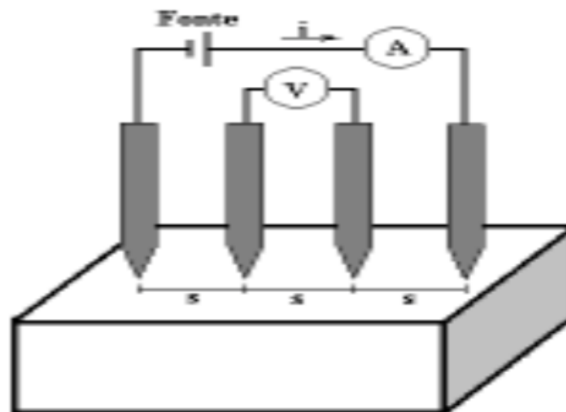


Figura 9: Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas.

Fonte: Adaptado de Girotto (2002).

Ao utilizar a sonda 4 pontas, a razão entre tensão V e a corrente i representa a resistência elétrica total medida, que é exatamente a resistência da amostra R_a , como mostrado na Equação 2.

$$R_T = \frac{V}{i} = R_a \quad (2)$$

O resultado da medida tem unidade de resistência (Ω), pois é o valor da tensão medida entre as duas pontas internas dividido pela corrente aplicada pelas pontas externas. Esse valor é a resistência (R) da amostra entre as duas pontas internas, e depende das dimensões da amostra, além da distância entre as pontas. Para obter um valor que pode ser utilizado como comparação entre diferentes trabalhos é necessário encontrar o valor da resistência de folha (R_s) utilizando um fator de correção que depende das dimensões da amostra.

Para se determinar a relação entre resistividade e resistência de folha pode-se utilizar a Equação 3:

$$R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{dw} \quad (3)$$

onde ρ é a resistividade do material, L é o comprimento percorrido pela corrente, A é a secção transversal, que pode ser expressa pela largura d e pela espessura w do filme. Para uma medida onde $L = d$, tem-se uma seção transversal quadrada e a resistência medida é a igual a resistência de folha, dada pela Equação 4.

$$R = \frac{\rho}{w} = R_S \quad (4)$$

A resistividade da amostra varia de acordo com o formato. No caso de amostras retangulares, como as que foram utilizadas neste trabalho, a resistividade pode ser determinada pela Equação 5.

$$\rho = \frac{V}{i} w F \quad (5)$$

Sendo que F é um fator de correção dado por:

$$F = \frac{\pi}{\left(\frac{\pi s}{d}\right) + \ln\left(1 - e^{-\frac{4\pi s}{d}}\right) - \ln\left(1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}}\right) + \frac{\left(1 - e^{-\frac{6\pi s}{d}}\right)\left(1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}}\right)}{1 + e^{-\frac{2\pi a}{d}}} e^{-2\pi\left(\frac{a}{s} - 2\right)\frac{s}{d}}} \quad (6)$$

Substituindo a Equação 6 na Equação 5 e, então na Equação 4, temos:

$$R_s = \frac{V}{i} \frac{\pi}{\left(\frac{\pi s}{d}\right) + \ln\left(1 - e^{-\frac{4\pi s}{d}}\right) - \ln\left(1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}}\right) + \frac{\left(1 - e^{-\frac{6\pi s}{d}}\right)\left(1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}}\right)}{1 + e^{-\frac{2\pi a}{d}}} e^{-2\pi\left(\frac{a}{s}-2\right)\frac{s}{d}}}. \quad (7)$$

No trabalho de (SOARES, 2017), foi desenvolvida uma tabela no Excell para facilitar a obtenção do fator de correção, na qual as variáveis são inseridas e o cálculo é realizado automaticamente. A mesma tabela foi utilizada neste trabalho.

As medidas no dispositivo foram efetuadas da seguinte forma: Filmes de PEDOT:PSS tratados termicamente com uma, duas e três camadas, filmes de PEDOT/DMSO tratados termicamente com uma, duas e três camadas. Com isso, avaliou-se a variação de resistividade à medida que se aumenta o número de camadas de filmes de PEDOT e a influência dos tratamentos com DMSO.

5.8 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA E RUGOSIDADE

A perfilometria é uma técnica muito utilizada para o estudo dos parâmetros de superfície de vários substratos, tais como profundidade e dimensões de diferentes estruturas e espessura de filmes. A técnica é de maior precisão e rentabilidade nas medidas em relação ao microscópio óptico, devido ao contato direto da ponteira com o substrato. O perfilômetro é constituído basicamente de uma ponteira de diamante acoplada diretamente a um transformador diferencial variável linear (LVDT). A excitação do dispositivo é normalmente uma tensão senoidal com a amplitude de 3 a 15 V e frequência de 60 à 20 KHz (FRANCESCHINIS, 2013).

O princípio básico para a realização de uma medida se dá da seguinte maneira: a ponteira se move na horizontal sobre a superfície de um substrato, ocorrendo um deslocamento vertical da ponteira, em resposta as características da superfície. Esse deslocamento na vertical é monitorado pelo LVDT e o sinal elétrico na sua saída é amplificado, digitalizado, processado e mostrado em um monitor de vídeo (FRANCESCHINIS, 2013).

Para realizar as medidas, posicionou-se o substrato sob um suporte e este foi levado ao Perfilômetro DekTakXT da Bruker do laboratório DFMNano da UTFPR, Londrina. Já no equipamento, a ponta de diamante passou sobre o filme medindo sua espessura. Esta espessura depende dos parâmetros a serem utilizados durante o *spin coating*. É importante que o filme formado tenha uma espessura da ordem de nanômetros para permitir a passagem da maior quantidade de radiação possível para as demais camadas do dispositivo, aumentando, conseqüentemente, sua eficiência. Porém, o filme não deve ser muito fino, pois filmes muito finos apresentam baixa condutividade.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Ao todo foram preparadas 26 amostras. O Quadro 1 mostra detalhadamente todos os processos e tratamentos pelos quais as amostras foram submetidas, bem como o número de camadas de PEDOT.

Quadro 1: Todas as amostras que foram preparadas pelos diferentes métodos de deposição, mostrando o número de camadas e os tratamentos com DMSO.

Amostra	Camadas de PEDOT	Deposição via <i>Spin Coating</i>	Deposição via Rolo por Rolo	Tratamento com DMSO via <i>Spin Coating</i>	Tratamento com DMSO via Imersão	Tratamento Térmico
Amostra 1	1	X		X		X
Amostra 2	1	X		X		X
Amostra 3	2	X		X		X
Amostra 4	2	X		X		X
Amostra 5	3	X		X		X
Amostra 6	3	X		X		X
Amostra 7	1	X			X	X
Amostra 8	1	X			X	X
Amostra 9	1	X			X	X
Amostra 10	1	X			X	X
Amostra 11	1	X			X	X
Amostra 12	1	X			X	X
Amostra 13	1		X	X		X
Amostra 14	1		X	X		X
Amostra 15	2		X	X		X
Amostra 16	2		X	X		X
Amostra 17	3		X	X		X
Amostra 18	3		X	X		X
Amostra 19	1		X		X	X
Amostra 20	1		X		X	X
Amostra 21	1		X		X	X
Amostra 22	1		X		X	X
Amostra 23	1		X		X	X
Amostra 24	1		X		X	X
Amostra 25	1	X			X	X
Amostra 26	1	X		X		X

Fonte: Autoria Própria.

6.1 TRANSMITÂNCIA

A caracterização ótica dos filmes finos de PEDOT tratados com DMSO foi realizada por meio da análise da variação da transmitância conforme o aumento do número de camadas depositadas pelos métodos *Spin Coating* e Rolo por Rolo.

6.1.1 Deposição Via *Spin Coating*

Como pode ser observado na Figura 10, a transmitância apresentada por filmes contendo uma camada de PEDOT depositada por *Spin Coating* foi de aproximadamente 92% no espectro visível, resultado considerado muito bom quando comparado com filmes de óxido de estanho dopados com índio (ITO), os quais apresentam transmitância no espectro visível de aproximadamente 90%. Além disso, observa-se que a transmitância diminui à medida que o número de camadas de PEDOT aumenta, devido ao aumento da espessura do filme formado, como mostrado na Figura 11.

Mesmo permitindo uma menor passagem de luz, os filmes com três camadas de PEDOT ainda apresentam transmitância de aproximadamente 85%, ou seja, apresentam propriedades óticas adequadas para serem utilizados nos mais variados dispositivos eletrônicos. No entanto, filmes de PEDOT com muitas camadas, apesar de aumentar a condutividade, apresentam considerável redução na passagem de luz, inviabilizando aplicações em dispositivos fotovoltaicos, pois a eficiência destes dispositivos está diretamente relacionada com a quantidade de luz transmitida para a camada ativa, que realiza o efeito fotoelétrico. Sendo assim, uma maior passagem de luz através da camada de PEDOT representa um aumento da eficiência destes dispositivos fotovoltaicos.

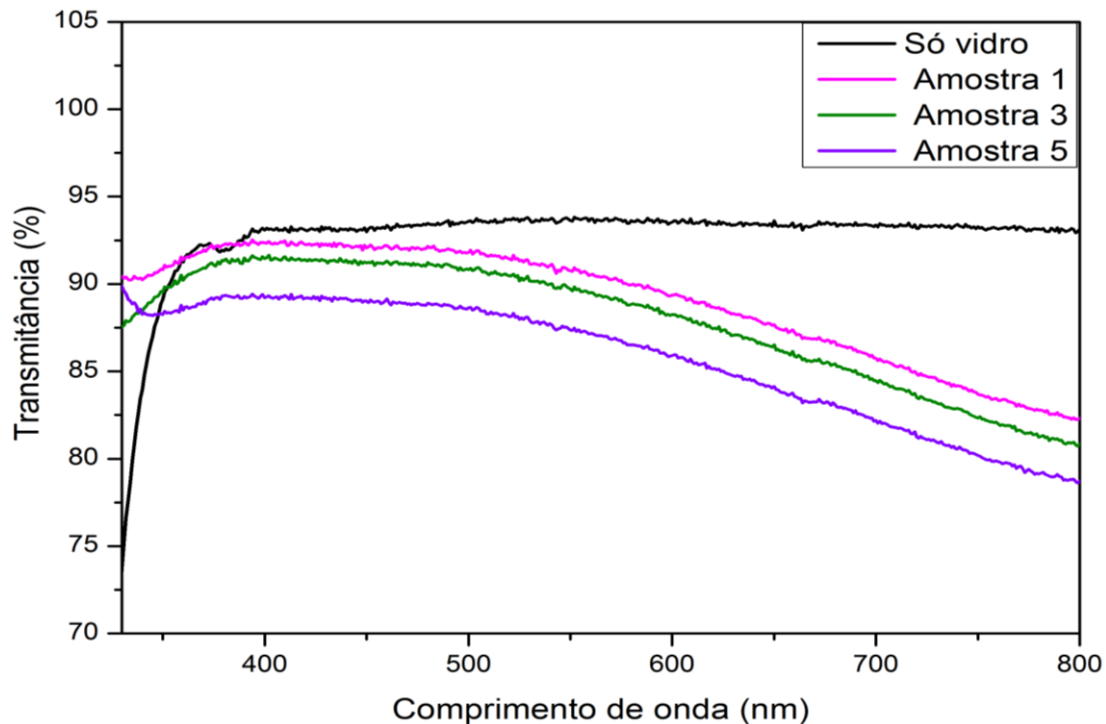


Figura 10: Transmitância dos filmes de PEDOT com uma (PEDOT 1), duas (PEDOT 2) e três camadas (PEDOT 3) depositados via *Spin Coating*.
Fonte: Autoria Própria.

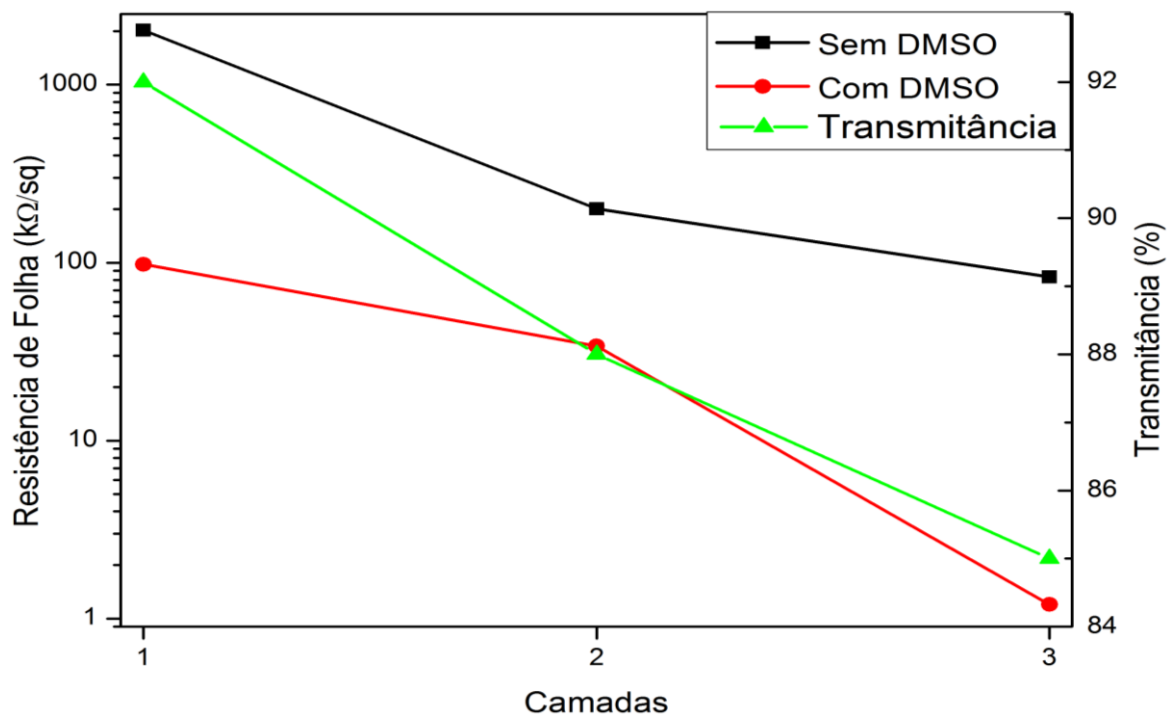


Figura 11: Variação da resistividade e transmitância com o aumento do número de camadas de PEDOT depositadas via *Spin Coating*. A transmitância foi observada para um comprimento de onda de 500 nm.

Fonte: Autoria Própria.

Além disso, é importante observar na Figura 11, que com o aumento do número de camadas do filme de PEDOT sem tratamento com DMSO, houve uma redução considerável da resistência de folha. O mesmo ocorreu com os filmes tratados com DMSO, no entanto, a redução da resistência de folha foi muito mais pronunciada, mostrando as propriedades elétricas do filme de PEDOT dependem muito do processo de dopagem com o solvente alcoólico, neste caso, DMSO.

De uma forma geral, é possível afirmar que o método de *Spin Coating* é adequado para a formação de filmes transparentes condutores de PEDOT com excelente transmitância no espectro visível. Porém, é um método de difícil automatização para a produção em série na indústria.

6.1.2 Deposição Via Rolo por Rolo

Como pode ser observado na Figura 12, a transmitância apresentada por filmes contendo uma camada de PEDOT depositadas via Rolo por Rolo foi de aproximadamente 86% no espectro visível. Valor abaixo do encontrado para as amostras depositadas via *Spin Coating*. No entanto, 86% de transmitância no espectro visível é um bom resultado. Assim como nos filmes obtidos por *Spin Coating*, observa-se que a transmitância diminui à medida que o número de camadas de PEDOT aumenta, devido ao aumento da espessura do filme formado, como mostrado na Figura 13. Mesmo permitindo uma menor passagem de luz, os filmes com três camadas de PEDOT ainda apresentam transmitância de aproximadamente 80%, ou seja, apresentam propriedades óticas adequadas para serem utilizados nos mais variados dispositivos eletrônicos.

Como já discutido anteriormente, é importante observar na Figura 13, que com o aumento do número de camadas do filme de PEDOT sem tratamento com DMSO, houve uma redução considerável resistência de folha do filme. O mesmo ocorreu com os filmes tratados com DMSO, no entanto, a redução resistência de folha foi muito mais pronunciada, mostrando as propriedades elétricas do filme de PEDOT dependem muito do processo de dopagem com DMSO.

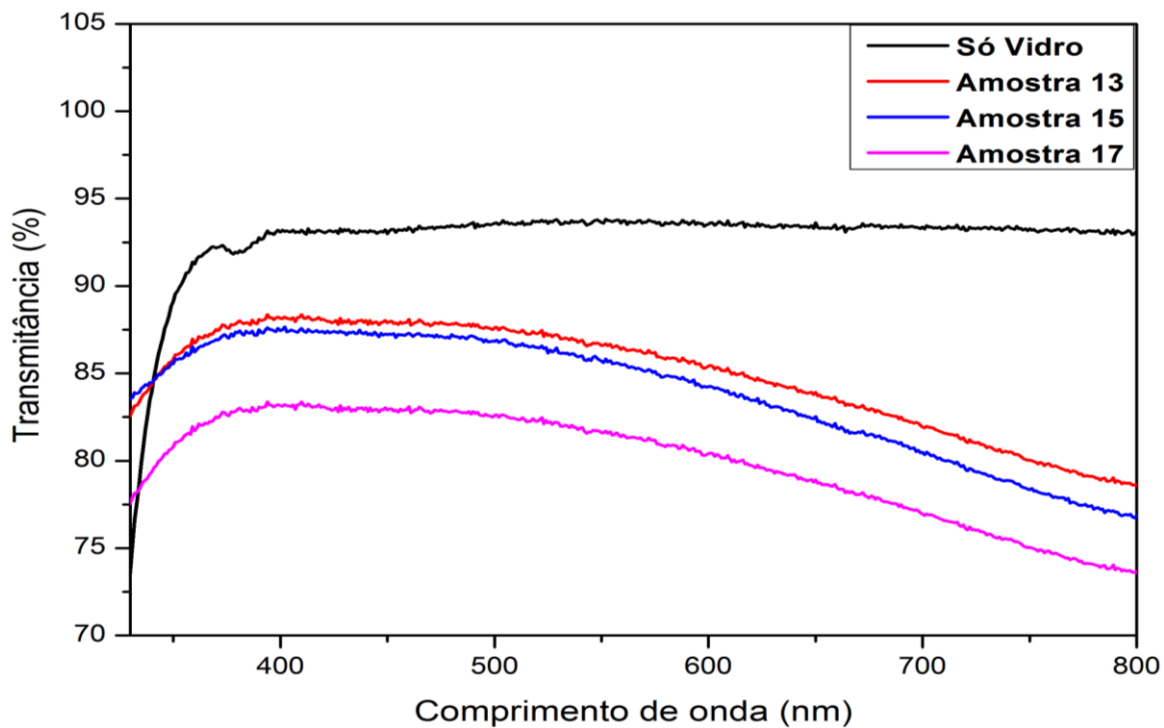


Figura 12: Transmissividade dos filmes de PEDOT com uma (PEDOT 1), duas (PEDOT 2) e três camadas (PEDOT 3) depositados via Rolo por Rolo.

Fonte: Autoria Própria.

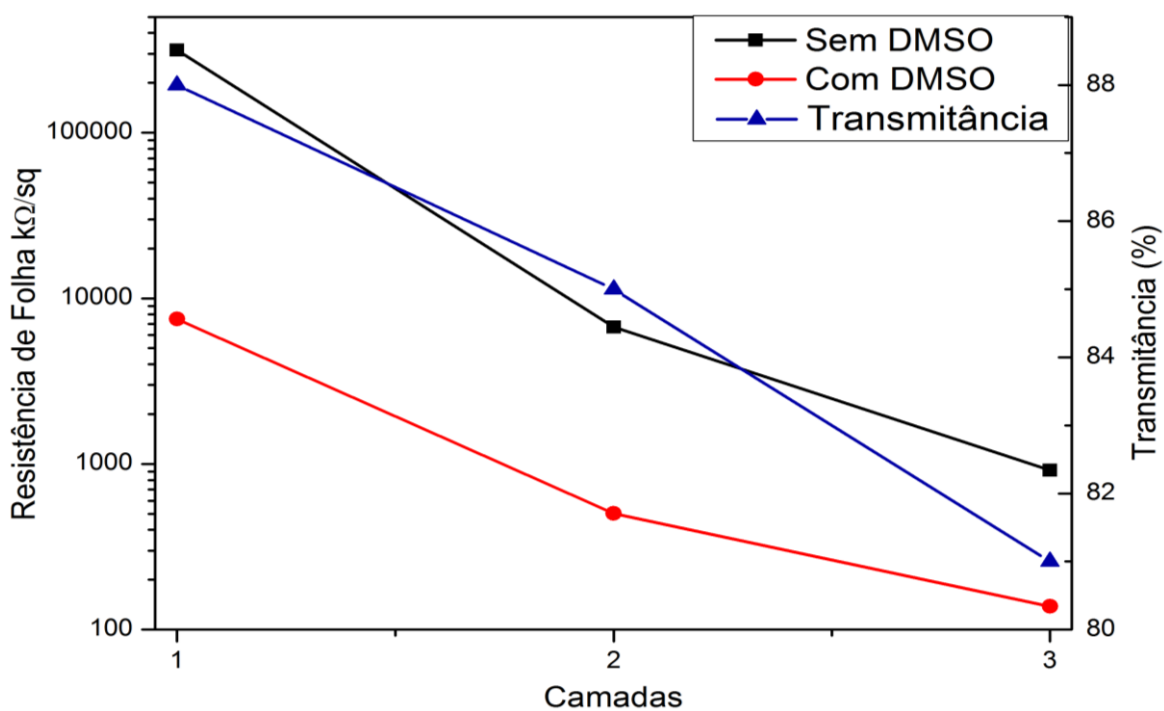


Figura 13: Variação da resistividade e transmissividade com o aumento do número de camadas de PEDOT depositadas via Rolo por Rolo. A transmissividade foi observada para um comprimento de onda de 500 nm.

Fonte: Autoria Própria.

Dessa forma, fica claro que, do ponto de vista ótico, tanto o método de deposição via *Spin Coating* quanto o método de Rolo por Rolo são eficientes para a fabricação de filmes finos transparentes de PEDOT, uma vez que a transmitância no espectro visível em ambos os casos foi tão elevada quanto a dos óxidos tradicionais, como o ITO. Também é importante ressaltar que a transmitância é menor nos filmes depositados via Rolo por Rolo, uma vez que são mais espessos do que os depositados pelo outro método. Porém, este método é de fácil automação e pode se ajustar facilmente para a produção em larga escala de dispositivos que em sua estrutura apresentem camadas de filmes transparentes e condutores.

Por fim, como observado nas Figuras 11 e 13, a transmitância para amostras com e sem tratamento com DMSO é a mesma, uma vez que o PSS é incolor, logo, sua remoção não exerce influência sob a passagem de luz pela amostra.

6.2 RESISTIVIDADE 4 PONTAS

A caracterização elétrica dos filmes de PEDOT foi realizada por meio da análise da resistividade 4 pontas dos filmes depositados pelos métodos de *Spin Coating* e Rolo por Rolo, variando-se o número de camadas dos filmes. Além disso, também se verificou a influência de tratamentos com DMSO pelos métodos de *Spin Coating* e Imersão. Neste último, variou-se o tempo de imersão das amostras de 10 a 60 minutos.

6.2.1 Deposição Via *Spin Coating* – Tratamento com DMSO via *Spin Coating*

Foram desenvolvidas seis amostras depositadas via *Spin Coating* e tratadas com DMSO também por *Spin Coating*. Das seis amostras, duas apresentavam uma camada de PEDOT, duas apresentavam duas camadas e duas apresentam três camadas de PEDOT, sendo que cada camada foi tratada termicamente e com DMSO.

A Tabela 1 apresenta os resultados para a resistividade 4 pontas obtida para cada amostra.

Tabela 1: Medidas de Resistência de folha para as amostras depositadas via Spin Coating e tratadas com DMSO via Spin Coating.

Amostra	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6
Camadas de PEDOT	1 Camada	1 Camada	2 Camadas	2 Camadas	3 Camadas	3 Camadas
Resistência de folha sem DMSO ($K\Omega/\square$)	2027	2011	201	209	83	87
Resistência de folha com DMSO ($K\Omega/\square$)	98	91	34	35	1,18	1,38

Fonte: Autoria Própria.

Como pode ser observado na Figura 11 e Tabela 1, a resistência de folha das amostras diminui com o aumento do número de camadas de PEDOT depositadas, uma vez que a quantidade de portadores de carga aumenta com o aumento da quantidade de material depositado. Além disso, após o tratamento com DMSO houve uma redução da resistência de folha de aproximadamente 95% para as amostras com uma camada, de aproximadamente 83% para as amostras com duas camadas e de aproximadamente 98% para as amostras com três camadas, mostrando que o tratamento com DMSO via *Spin Coating* é muito eficiente para remover o PSS e, conseqüentemente, melhorar a condutividade dos filmes depositados. Por fim, esta técnica utilizou pequenas quantidades de material (100 μ L por amostra) e o tempo total do processo foi inferior a 3 minutos.

6.2.2 Deposição Via *Spin Coating* – Tratamento com DMSO via Imersão

Foram desenvolvidas seis amostras depositadas via *Spin Coating* e tratadas com DMSO por Imersão. Neste caso, todas as amostras apresentavam apenas 1 camada, no entanto, o tempo de imersão variou de 10 a 60 minutos. Todas as

amostras foram tratadas termicamente. A Tabela 2 e Figura 14 apresentam os resultados para a resistividade 4 pontas obtida para cada amostra.

Tabela 2: Medidas de resistência de folha para as amostras depositadas via Spin Coating e tratadas com DMSO via Imersão.

Amostra	Amostra 7	Amostra 8	Amostra 9	Amostra 10	Amostra 11	Amostra 12
Camadas de PEDOT	1 Camada	1 Camada	1 Camada	1 Camada	1 Camada	1 Camada
Resistência de folha sem DMSO ($K\Omega/\square$)	2015	1995	2035	1983	1999	2011
Tempo de Imersão (min)	10	20	30	40	50	60
Resistência de folha com DMSO ($K\Omega/\square$)	494	431	308	217	166	106

Fonte: Autoria Própria.

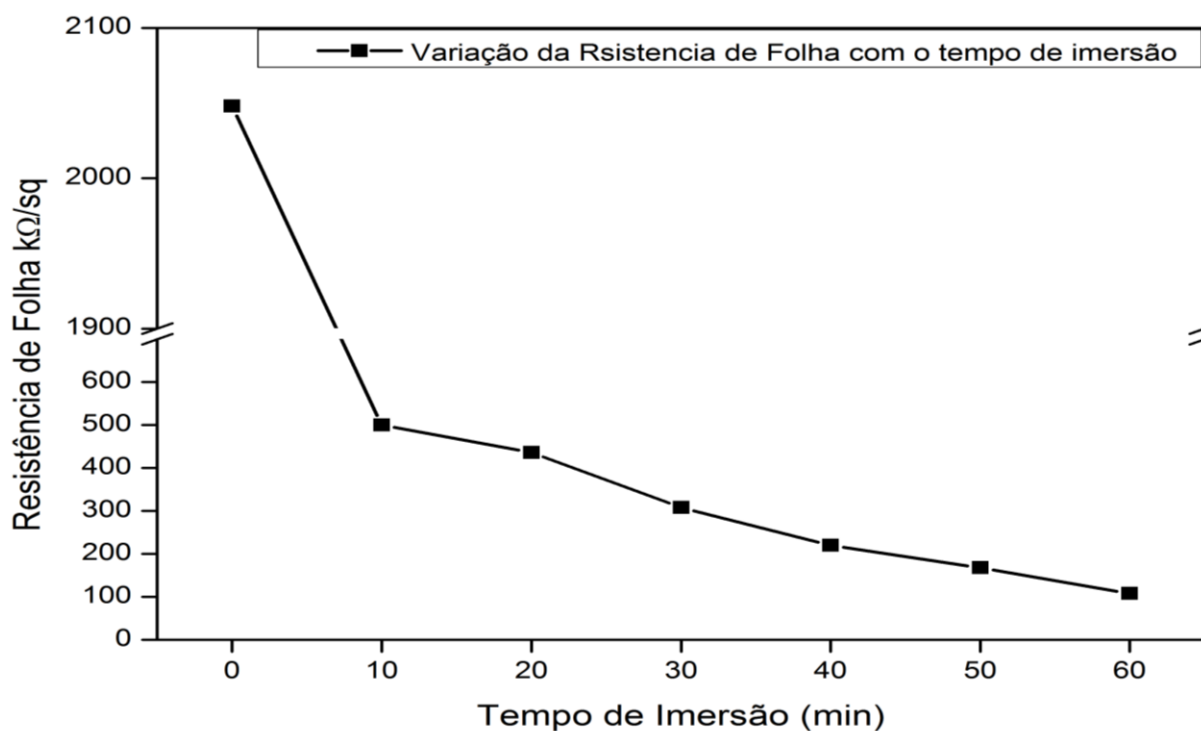


Figura 14: Variação da resistividade 4 pontas com o tempo de Imersão, sendo que o primeiro ponto representa a amostra sem tratamento com DMSO.

Fonte: Autoria Própria.

Observando a Figura 14 e a Tabela 2, fica claro que o tempo de imersão está diretamente relacionado com a redução resistência de folha dos filmes de PEDOT, sendo que o melhor resultado foi obtido após 60 minutos de tratamento. Para a amostra 7 houve uma redução na resistência de folha de aproximadamente 75%, para a amostra 8 de aproximadamente 78%, para a amostra 9 de aproximadamente 84%, para a amostra 10 de aproximadamente 88%, para a amostra 11 de aproximadamente 91% e para a amostra 12 de aproximadamente 94%. Estes resultados mostram um aumento da porcentagem de redução de resistência de folha com o aumento do tempo de imersão. No entanto, o melhor resultado obtido após o tratamento com DMSO por imersão (após 60 minutos) foi similar ao pior resultado obtido com o método anterior, indicando ser uma técnica menos eficaz para a remoção de PSS.

6.2.3 Deposição Via Rolo por Rolo – Tratamento com DMSO via *Spin Coating*

Foram desenvolvidas seis amostras depositadas via Rolo por Rolo e tratadas com DMSO por *Spin Coating*. Das seis amostras, duas apresentavam uma camada de PEDOT, duas apresentavam duas camadas e duas apresentam três camadas de PEDOT, sendo que cada camada foi tratada termicamente e com DMSO. A Tabela 3 apresenta os resultados para a resistividade 4 pontas obtida para cada amostra.

Como pode ser observado na Figura 13 e Tabela 3, a resistência de folha das amostras diminui com o aumento do número de camadas de PEDOT depositadas, assim como no método de deposição via *Spin Coating*. Além disso, após o tratamento com DMSO houve uma redução da resistência de folha de aproximadamente 97% para as amostras com uma camada, de aproximadamente 91% para as amostras com duas camadas e de aproximadamente 85% para as amostras com três camadas, mostrando, mais uma vez, que o tratamento com DMSO via *Spin Coating* é muito eficiente para remover o PSS e, conseqüentemente, melhorar a condutividade dos filmes depositados.

Tabela 3: Medidas de resistência de folha para as amostras depositadas via Rolo por Rolo e tratadas com DMSO via *Spin Coating*.

Amostra	Amostra 13	Amostra 14	Amostra 15	Amostra 16	Amostra 17	Amostra 18
Camadas de PEDOT	1 Camada	1 Camada	2 Camadas	2 Camadas	3 Camadas	3 Camadas
Resistência de folha sem DMSO ($K\Omega/\square$)	316×10^3	304×10^3	$6,7 \times 10^3$	$4,7 \times 10^3$	914	997
Resistência de folha com DMSO ($K\Omega/\square$)	$7,5 \times 10^3$	12×10^3	589	502	138	166

Fonte: Autoria Própria.

6.2.4 Deposição Via Rolo por Rolo – Tratamento com DMSO via Imersão

Foram desenvolvidas seis amostras depositadas via Rolo por Rolo e tratadas com DMSO por Imersão. Neste caso, todas as amostras apresentavam apenas 1 camada, no entanto, o tempo de imersão variou de 10 a 60 minutos. Todas as amostras foram tratadas termicamente. A Tabela 4 e Figura 15 apresentam os resultados para a resistividade 4 pontas obtida para cada amostra.

Tabela 4: Medidas de resistência de folha para as amostras depositadas via Rolo por Rolo e tratadas com DMSO via Imersão.

Amostra	Amostra 19	Amostra 20	Amostra 21	Amostra 22	Amostra 23	Amostra 24
Camadas de PEDOT	1 Camada	1 Camada	1 Camada	1 Camada	1 Camada	1 Camada
Resistência de folha sem DMSO ($K\Omega/\square$)	79×10^3	138×10^3	67×10^3	106×10^3	237×10^3	122×10^3
Tempo de Imersão (min)	10	20	30	40	50	60
Resistência de folha com DMSO ($K\Omega/\square$)	27×10^3	35×10^3	12×10^3	18×10^3	27×10^3	9×10^3

Fonte: Autoria Própria.

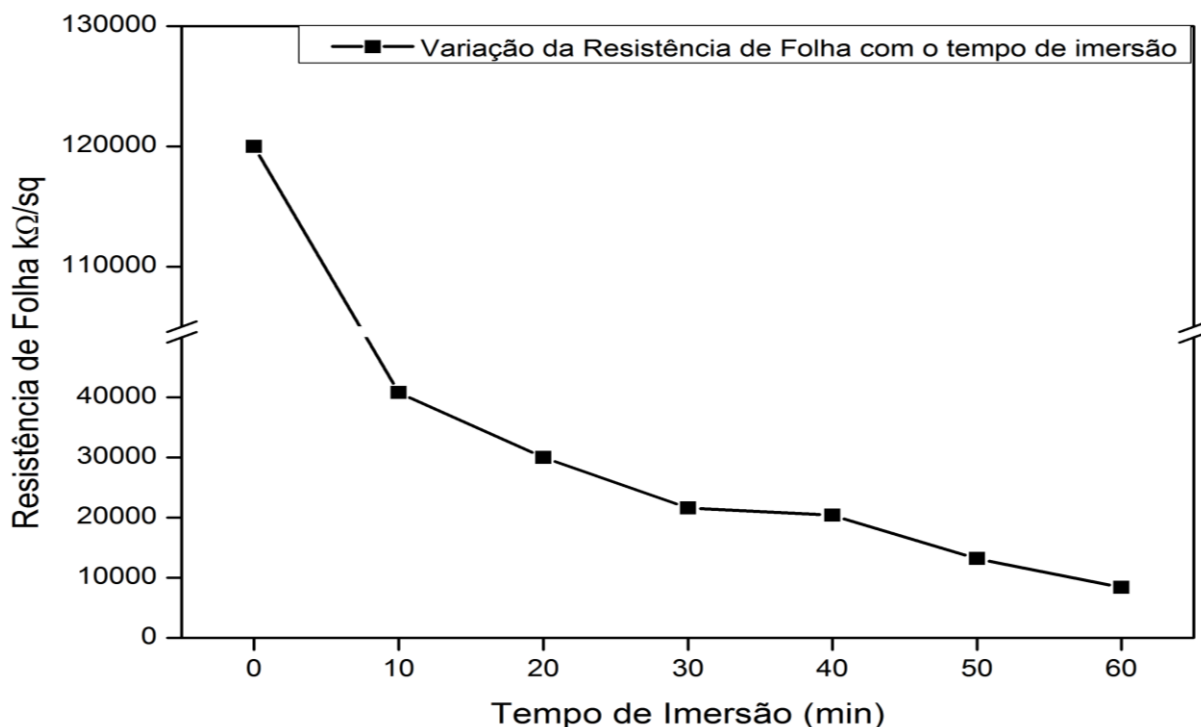


Figura 15: Variação da resistividade 4 pontas com o tempo de Imersão, sendo que o primeiro ponto representa a amostra sem tratamento com DMSO.

Fonte: Autoria Própria.

Neste caso, como os valores para a resistência de folha não são uniformes para filmes com uma camada depositada, a variação da resistência de folha com o tempo de imersão foi obtida de acordo com a redução percentual dos valores obtidos antes e depois com o tratamento com DMSO para cada tempo de imersão. Observando a Figura 15 e Tabela 4, fica claro que o tempo de imersão está diretamente relacionado com a redução da resistência de folha dos filmes de PEDOT, sendo que o melhor resultado foi obtido após 60 minutos de tratamento. Para a amostra 19 houve uma redução resistência de folha de aproximadamente 65%, para a amostra 20 de aproximadamente 73%, para a amostra 21 de aproximadamente 80%, para a amostra 22 de aproximadamente 83%, para a amostra 23 de aproximadamente 88% e para a amostra 24 de aproximadamente 92%. Estes resultados mostram um aumento da porcentagem de redução de resistência de folha com o aumento do tempo de imersão.

Conclui-se que tratamentos com DMSO são eficientes para o aumento da condutividade dos filmes de PEDOT. No entanto, os melhores resultados foram obtidos pelo método de *Spin Coating*, sugerindo que este método é mais efetivo em remover o PSS.

6.2.5 Estudo de Degradação dos Filmes de PEDOT

A degradação de polímeros é, quase sempre, uma reação indesejável que causa modificações irreversíveis nas propriedades dos materiais poliméricos e é evidenciada pela deterioração progressiva destas propriedades. Nos polímeros condutores este processo de degradação é preocupante, uma vez que estes perdem sua principal função. As amostras 1 e 2 foram analisadas durante 8 semanas para averiguar se os filmes de PEDOT eram susceptíveis à degradação das propriedades elétricas com o tempo. Os resultados são apresentados na Figura 16.

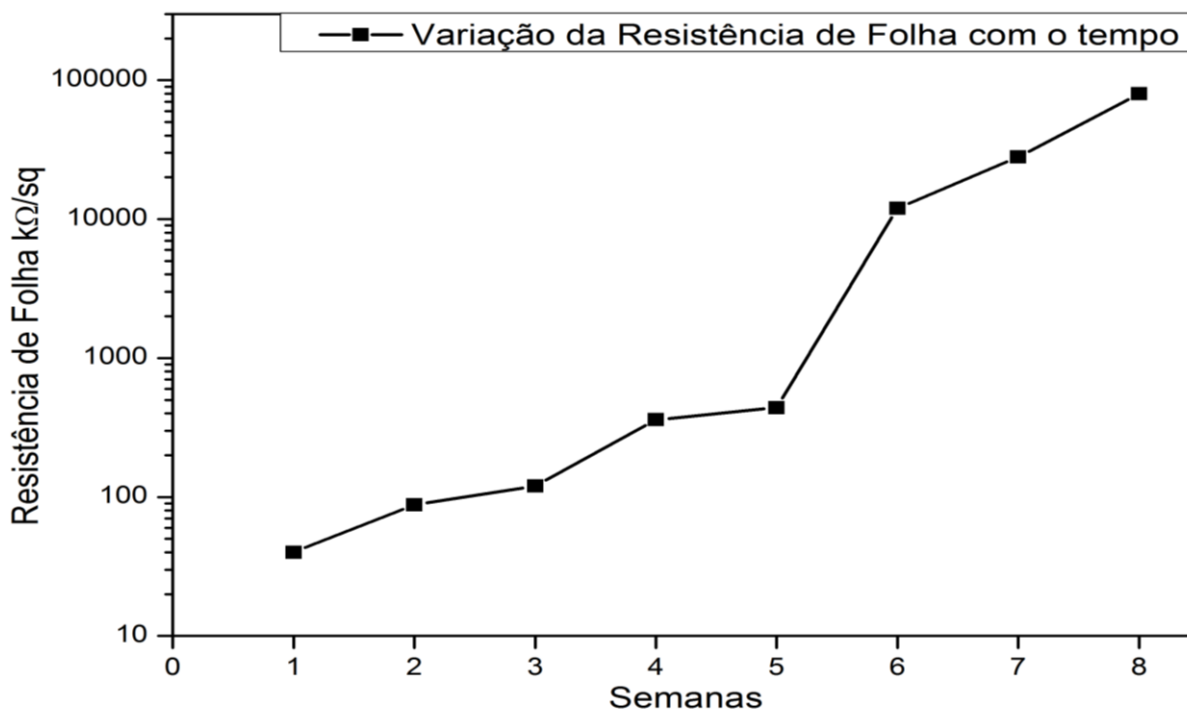


Figura 16: Variação da resistividade 4 pontas das amostras de PEDOT com o tempo. Fonte: Autoria Própria.

Analisando a Figura 16, fica claro que ocorreu degradação dos filmes de PEDOT com o tempo. O aumento da resistência de folha após 4 semanas foi de aproximadamente 1000%, mostrando que estes filmes se degradam facilmente e perdem suas propriedades elétricas em poucos dias. Após 8 dias os filmes apresentam uma resistência de folha muito elevado e praticamente não conduzem mais. Esta análise indica a necessidade de um isolamento destes materiais após a formação do filme para que possam ser utilizados de forma eficiente durante um longo período de tempo nos mais diversos dispositivos eletrônicos.

6.3 ESPESSURA E RUGOSIDADE

A caracterização morfológica dos filmes finos de PEDOT tratados com DMSO foi realizada por meio da análise da variação da espessura conforme o aumento do número de camadas de PEDOT depositadas. Também se verificou a variação de rugosidade das amostras de filmes com e sem tratamento com DMSO.

A primeira análise morfológica é com relação a uniformidade dos filmes depositados pelos dois métodos de deposição. A Figura 17, mostra filmes depositados via *Spin Coating*, com uma, duas e três camadas de PEDOT. A Figura 18, mostra filmes depositados via Rolo por Rolo com uma, duas e três camadas de PEDOT. Uma referência (amostra de vidro) foi colocada ao lado para se comparar as amostras.

Como pode ser observado, os filmes formados são uniformes e não apresentam nenhuma irregularidade próxima as extremidades. Além disso, percebe-se que os filmes apresentam transparência elevada, que vai reduzindo com o aumento do número de camadas, como esperado. Mais uma vez, comprovou-se que o método de deposição via *Spin Coating* forma filmes finos de alta qualidade, uniformidade e transparência.

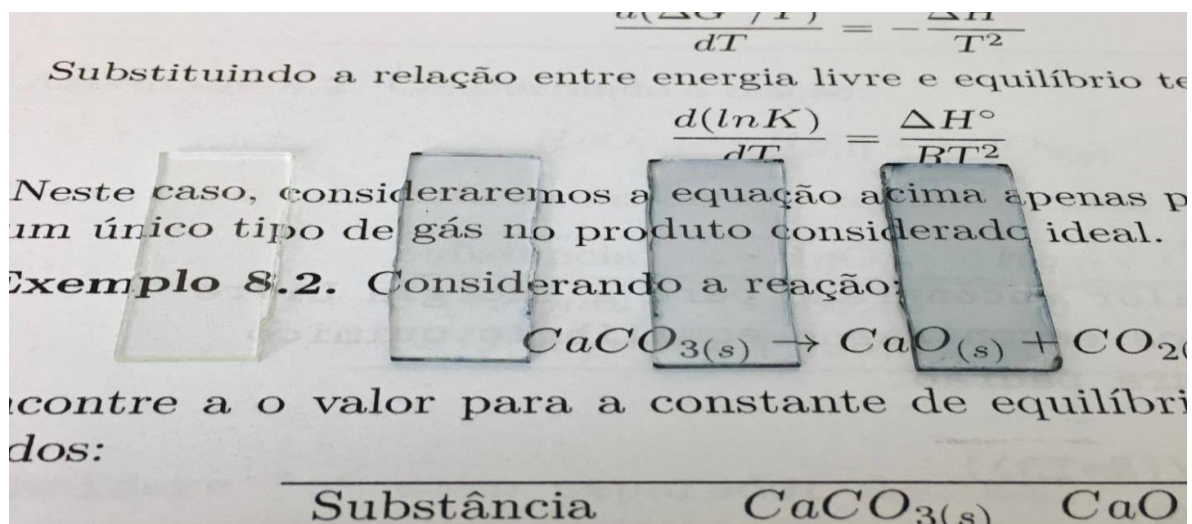


Figura 17: Amostras dos filmes de PEDOT depositados via *Spin Coating*. Da esquerda para a direita: Vidro (substrato), Substrato com 1 camada de PEDOT, Substrato com 2 camadas de PEDOT e Substrato com 3 camadas de PEDOT.

Fonte: Autoria Própria.

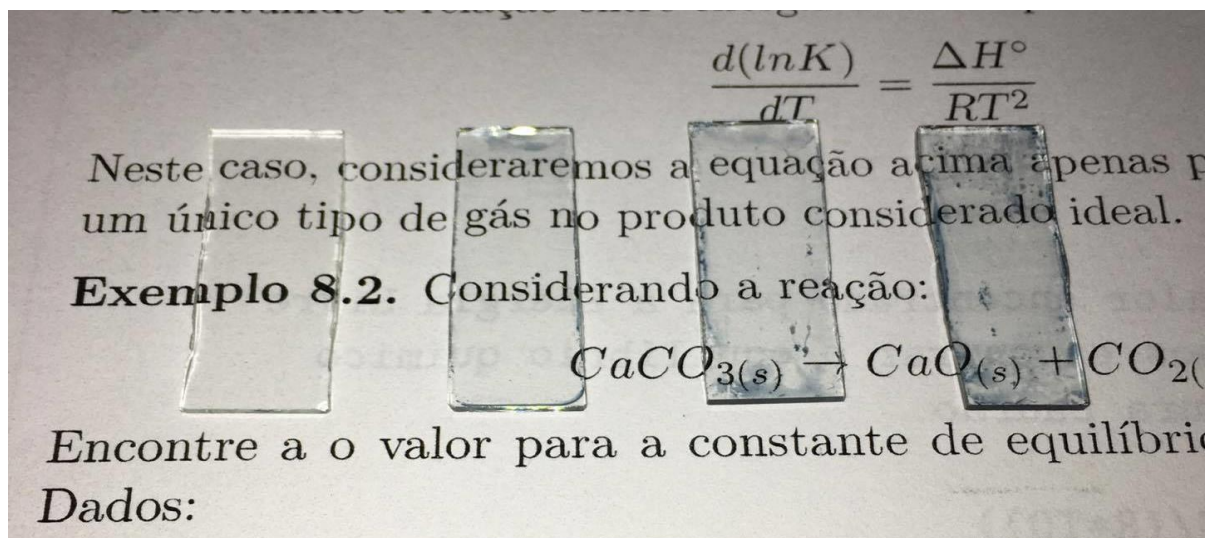


Figura 18: Amostras dos filmes de PEDOT depositados via Rolo por Rolo. Da esquerda para a direita: Vidro (substrato), Substrato com 1 camada de PEDOT, Substrato com 2 camadas de PEDOT e Substrato com 3 camadas de PEDOT.

Fonte: Autoria Própria.

Para as amostras depositadas via Rolo por Rolo, os filmes formados não são perfeitamente uniformes e apresentam irregularidades próximas as extremidades, tais como acúmulo de material e marcas de impressão. Esta foi a maior dificuldade encontrada para a deposição de PEDOT via Rolo por Rolo, uma vez que filmes não

uniformes apresentam propriedades diferentes ao longo da amostra, tais como condutividade, transmitância e espessura. Por fim, percebe-se também, que os filmes apresentam transparência elevada, que vai reduzindo com o aumento do número de camadas. Apesar das dificuldades de uniformidade os filmes formados são transparentes e condutivos, mostrando que este método é tão bom quanto o método anterior, necessitando apenas de alguns ajustes.

A segunda análise realizada é com relação a espessura das amostras. Os resultados encontrados são mostrados na Tabela 5. É importante destacar que para cada amostra foram realizadas 5 medidas e o resultado apresentado na figura abaixo representa o valor médio.

Como pode ser observado, o método de deposição via *Spin Coating* produziu amostras com uma menor espessura, quando comparado a deposição via Rolo por Rolo. Os filmes mais finos obtidos pelo primeiro método são resultado direto da elevada aceleração centrífuga exercida pelo equipamento sob a amostra, formando um filme uniforme e com espessura da ordem de nanômetros, mesmo com três camadas de PEDOT. Já os filmes formados pelo segundo método não apresentam a mesma precisão, não sendo perfeitamente uniformes e formando filmes com uma espessura maior, da ordem de nanômetros para o filme com uma camada e da ordem de micrometros para os filmes com duas e três camadas.

Tabela 5: Espessura dos filmes de PEDOT depositados via *Spin Coating* (Amostras 1, 3 e 5) e via Rolo por Rolo (Amostras 13, 15 e 17).

Amostra	Amostra 1	Amostra 3	Amostra 5	Amostra 13	Amostra 15	Amostra 17
Método de Deposição	Spin Coating	Spin Coating	Spin Coating	Rolo por Rolo	Rolo por Rolo	Rolo por Rolo
Camadas de PEDOT	1	2	3	1	2	3
Espessura (nm)	42,18	56,4	72,4	75,5	100.2	132

Fonte: Autoria Própria.

Esta análise é muito importante em filmes finos utilizados em dispositivos fotovoltaicos e outros dispositivos eletrônicos, nos quais quanto maior a quantidade de passagem de luz, maior será a eficiência do dispositivo. A relação espessura, passagem de luz (transmitância) pode ser comprovada comparando-se as Figuras 11, 13 e Tabela 5. Quando comparadas, fica claro que a espessura tem influência direta sob a passagem de luz e os filmes depositados via *Spin Coating* com uma camada são os mais finos e, conseqüentemente, apresentam a maior transmitância (92%). Apesar da maior espessura dos filmes depositados pelo outro método, estes ainda apresentam uma elevada transmitância. Ou seja, ambos os métodos são capazes de formar filmes finos de elevada qualidade para serem utilizados em dispositivos eletrônicos.

A terceira análise morfológica é com relação a rugosidade das amostras, na qual verificou-se a influência do método de tratamento com DMSO, a influência do mesmo na rugosidade e a variação de rugosidade com o número de camadas de PEDOT. Os resultados são apresentados nas Tabelas 6 e 7, respectivamente. Para as amostras tratadas com DMSO por imersão o tempo foi de 60 minutos.

Tabela 6: Rugosidade dos filmes de PEDOT depositados via *Spin Coating* (Amostras 1 e 12) e via Rolo por Rolo (Amostras 13 e 24) e rugosidade do filme de PEDOT com e sem tratamento com DMSO.

Amostra	Amostra 1	Amostra 12	Amostra 13	Amostra 24	Amostra 25	Amostra 26
Método de Deposição	Spin Coating	Spin Coating	Rolo por Rolo	Rolo por Rolo	Spin Coating	Spin Coating
Camadas de PEDOT	1	1	1	1	1	1
Tratamento com DMSO	Spin Coating	Imersão	Spin Coating	Imersão	Não	Spin Coating
Rugosidade (nm)	3,8	3,1	7,2	6,1	3,6	5,2

Fonte: A autoria Própria.

A variação de rugosidade é perceptível quando se variam os métodos de deposição, mostrando que o método de tratamento com DMSO via *Spin Coating*

produz uma maior rugosidade nas amostras, afirmando que este método é mais efetivo que o método de imersão na remoção do PSS dos filmes formados. Também se verificou que houve uma variação da rugosidade das amostras após tratamento com DMSO. As amostras sem tratamento com DMSO apresentam uma rugosidade inferior, indicando que com a remoção do PSS, pequenos grãos de PEDOT são formados, aumentando a rugosidade da amostra. Além disso, é possível que o contato entre estes grãos se torne mais pronunciado à medida em que o PSS é removido, reduzindo a resistividade das amostras.

A Tabela 7 mostra a variação da rugosidade conforme o aumento do número de camadas de PEDOT depositado.

Tabela 7: Rugosidade dos filmes de PEDOT depositados via *Spin Coating* com uma, duas e três camadas e via Rolo por Rolo com uma, duas e três camadas.

Amostra	Amostra 1	Amostra 12	Amostra 13	Amostra 24	Amostra 25	Amostra 26
Método de Deposição	Spin Coating	Spin Coating	Spin Coating	Rolo por Rolo	Rolo por Rolo	Rolo por Rolo
Camadas de PEDOT	1	2	3	1	2	3
Tratamento com DMSO	Spin Coating	Spin Coating	Spin Coating	Spin Coating	Spin Coating	Spin Coating
Rugosidade (nm)	3,8	4,8	6,1	7,2	9,7	11,3

Fonte: Autoria Própria.

Como pode ser observado na figura acima, as amostras tornam-se mais rugosas à medida que as camadas de PEDOT aumentam. Como a primeira camada foi depositada sobre a superfície regular do vidro, a primeira camada formada apresentou uma rugosidade menor. No entanto, as outras camadas foram depositadas sob uma superfície já irregular, acentuando a rugosidade. Além disso, o método de deposição via Rolo por Rolo, produziu amostras menos uniformes, gerando amostras mais rugosas. É interessante destacar que o a resistividade diminui

com o aumento da rugosidade, mas, no caso da deposição via Rolo por Rolo, este efeito é menos pronunciado do que pelo método via *Spin Coating*. Esta variação deve-se mais a forma irregular de deposição do que o efeito do tratamento com DMSO.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ambos os métodos de deposição se mostraram promissores para o desenvolvimento de filmes finos transparentes e condutores. O Quadro 2 apresenta uma comparação geral entre os métodos de deposição via *Spin Coating* e Rolo por Rolo.

Quadro 2: Comparação geral entre os métodos de deposição com relação à transmitância, Resistividade, Espessura e Rugosidade.

Método	Transmitância			Resistência de folha ($K\Omega/\square$)			Espessura (nm)			Rugosidade (nm)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Camadas de PEDOT												
Spin Coating	92	88	85	98	34	1,2	42	56	72	3,8	4,8	6,1
Rolo por Rolo	86	83	81	$7,5 \times 10^3$	502	138	75	100	132	7,2	9,7	11,3

Fonte: Autoria Própria.

Como pode ser observado, o método de deposição via *Spin Coating* produziu amostras com melhor transmitância no espectro visível, menor resistência de folha após tratamento com DMSO e menor espessura, comprovado ser um método muito eficaz para o desenvolvimento de filmes transparentes e condutores baseados em PEDOT. No entanto, este método é de difícil automação, tornando-se restrito a processos laboratoriais e em pequena escala. Por outro lado, os resultados obtidos pelo método de deposição via Rolo por Rolo são satisfatórios e tão bons quanto o método anterior. Ele ainda apresenta a vantagem de ser facilmente automatizável, podendo ser facilmente utilizado para a produção em larga escala de filmes de PEDOT com elevada transparência e condutivos. Além disso, é um método simples e que não envolve grandes investimentos iniciais para sua utilização.

Quando os métodos de tratamento com DMSO são comparados, fica claro que o método via *Spin Coating* é mais eficaz na remoção de PSS dos filmes formados, reduzindo consideravelmente a resistência de folha dos filmes formados. Além disso, o tempo de processo e a quantidade de material utilizada são menores. O método de Imersão provou ser eficiente após um longo período de tempo e utilizou maiores quantidades de material. Porém, é um método que apresenta um potencial muito grande para ser otimizado e automatizado, tornando-se assim, um promissor para o desenvolvimento de filmes transparentes condutores baseados em PEDOT em larga escala.

8 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram feitos estudos ao longo do desenvolvimento dos filmes transparentes condutores baseados em PEDOT onde verificou-se que existem inúmeros fatores que influenciam a condutividade, a transparência e a morfologia dos filmes de PEDOT.

Ambos os métodos de deposição formaram excelentes filmes com potencial para serem utilizados em diferentes dispositivos optoeletrônicos. Os filmes depositados e tratados com DMSO por *Spin Coating* apresentaram as melhores propriedades óticas, elétricas e morfológicas. No entanto, este método apresenta a desvantagem de ser intermitente, tornando difícil a automação. Por outro lado, apesar de amostras com características inferiores, o método de Rolo por Rolo se mostrou promissor e com grande potencial para a produção em larga escala.

Com relação aos métodos de tratamento com DMSO verificou-se que o método de tratamento via *Spin Coating* foi mais eficiente para a remoção de PSS do filme formado, reduzindo consideravelmente a resistência de folha dos filmes formados. Porém, apresenta as limitações citadas acima. O método de imersão, atingiu bons resultados após um longo período de tempo, indicando que este método pode ser otimizado e adequado, de forma que as amostras possam ser imersas e, em seguida, tratadas termicamente. Assim, tornando-se apto para produção em grande escala.

Através das análises no espectrofotômetro ficou evidente que os filmes formados apresentaram excelente transmitância no espectro visível e que a remoção de PSS em nada afeta este resultado, uma vez que é transparente.

Analisando os valores obtidos pelo método resistividade 4 pontas, conclui-se que o tratamento com DMSO reduziu a resistência de folha dos filmes, sendo eficaz para a remoção de PSS do filme formado de PEDOT:PSS. Também, verificou que os filmes apresentam degradação com o passar dos dias, com redução considerável após 4 semanas.

As análises de perfilometria mostraram que os filmes apresentaram espessura da ordem de nanômetros, que aumentaram, obviamente, com o número

de camadas de filme depositado. Além disso, os filmes se mostraram homogêneos ao longo do substrato. A rugosidade também aumentou com o número de camadas de PEDOT, pois a segunda e terceira camadas foram depositadas sob uma já superfície irregular, acentuando a rugosidade. Também verificou que o após o tratamento com DMSO a rugosidade das amostras aumentou, sugerindo que houve uma mudança morfológica devido à formação de pequenos grãos de PEDOT com a remoção de PSS. Essa alteração poderia ser comprovada utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura.

Considerando todas estas características, pode concluir que ambos os métodos de deposição e tratamento com DMSO são eficazes para o desenvolvimento de filmes transparentes e condutores baseados em PEDOT e que o método Rolo por Rolo é promissor para ser automatizado.

Como sugestões para trabalhos futuros estão os estudos relacionados a obtenção de filmes transparentes condutores baseados em PEDOT com adição de nanotubos de carbono e/ou nanofios de prata, com o objetivo de otimizar as propriedades elétricas sem prejudicar as propriedades óticas. Além disso, desenvolver amostras com mais camadas de PEDOT e aumentar o tempo de imersão para verificar até que ponto o número de camadas não é mais viável e o tempo de imersão não melhora as propriedades elétricas.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, J. E. **Caracterização das propriedades físicas de polianilinas utilizando técnicas espectroscópicas**. Universidade de São Paulo. Instituto de Física de São Carlos. São Carlos, 1996.
- ALMADA, G. F. **Estudo da proteção à corrosão pelo uso de polímeros condutores**. Universidade de São Paulo. Instituto de Química. São Paulo, 2007.
- ANDRADE, J. R. **Desenvolvimento de dispositivos eletrocromáticos**. Universidade de São Paulo. Instituto de Química de São Carlos. São Carlos, 2015.
- AUGUSTO, T. **Síntese Química de Poli (3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT): Novas Arquiteturas para Diferentes Aplicações**. Universidade de São Paulo. Instituto de Química. São Paulo, 2012.
- BROWN, T. M., KIM, J.S., CACIALLI, F. Built-in field electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly(3,4-ethylene-dioxythiophene) hole injection layer. **Applied Physics Letters** 75, 1679 (1999).
- CALLISTER, William D. "Electrical Properties." **Materials Science and Engineering: An Introduction**. New York: John Wiley & Sons, 2007. Pag. 710-715.
- CRUZ, C., REYS, M., FRUTIS, M. A. Study of the effect of DMSO concentration on the thickness of the PSS insulation barriers in PEDOT:PSS thin films. **Synthetic Metals** 160 (2010). 1501-1506. 2010.
- DIMITRIEV, O. P. PEDOT:PSS films-effect of organic solvent additives and annealing on the film conductivity. **Synthetic Metals** 159 (2009). 2237-2239. (2008).
- GALO, André Luiz; COLOMBO, Márcio Francisco. Espectrofotometria de longo caminho óptico em espectrofotômetro de duplo-feixe convencional: uma alternativa simples para investigações de amostras com densidade óptica muito baixa. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 32, n. 2, p. 488-492, 2009.
- GASIOROWSKI, J., DACHEV, M. Surface morphology, optical properties and conductivity changes of poly(3,4-ethylene-dioxythiophene): poly(styrenesulfonate) by using additives. **Thin Solid Films** 536 (2013). 2011-2015. 2012.
- GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: Como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639-647, 89 2002.
- HAWAN LEE, S., HYUN KIM, J. Modified physic-chemical properties and supercapacitive performance via DMSO inducement to PEDOT:PSS active layer. **Organic Electronics** 15 (2014). 3423-3430. 2014.
- HEO, J. H., HAN H. J. Histeresis-less Inverted CH₃NH₃PbI₃ Planar perovskite hybrid solar cells with 18.1% power conversion efficiency. **Energy & Environmental Science**, 1602-1608 (2016).

HYUN KIM, Y., SACHSE, C., MACHALA, M. L. Highly conductive PEDOT:PSS electrode with optimized solvent and thermal post-treatment for ITO-free organic solar cells. **Advanced Functional Materials**, 1076-1081. 2011.

JUNG KO, C., CHEN, F. C., CHU, C. W. Modified buffer layers for polymers photovoltaic devices. **Applied Physics Letters** 90, 06359 (2007).

KOJIMA, A., TESHIMA, K., SHIRAI Y. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. **J. Am. Chem. Soc.** 131 (2009) 6050-6051.

LASKARAKIS, A., KARAGIANNIDIS, P. G. Optical investigation of the effect of solvent and thermal annealing on the optoelectronic properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) films. **Thin Solid Films** 541 (2013). 102-106. 2013.

LEVY, M. **Crystal structure and defect properties in ceramic materials**. Imperial London College, London. Department of Materials, 2005.

MARTIN, B. D., NIKOLOV, N., POLLACK, S.K. Hydroxylated secondary dopants for surface resistance enhancements in transparent poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) thin films. **Synthetic Metals**, 142 (2004) 187-193. 2003.

NARDES, A. M. **On the conductivity of PEDOT:PSS thin films**. Technische Universiteit Eindhoven. Holanda, 2007.

PENG, B., GUO, X., ZOU, Y. Performance improvement of polymers solar cells by using a solvent-treated poly (3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) buffer layer. **Applied Physics Letters** 98, 243308 (2011).

PIZZOLATO, P. **Estudo da interação entre pesticidas e polímeros condutores, visando a aplicação como sensores**. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2005.

SALVATIERRA, R. V., CAVA, C. E., ROMAN, L. S. ITO-free and flexible organic photovoltaic device based on high transparent and conductive polyaniline/carbon nanotubes thin films. **Advanced Functional Materials**. 1490-1499. 2013.

SILVA, M. N. **Células Solares de perovskita: Uma nova tecnologia emergente**. Universidade Federal de São João del-Rei. São João del-Rei, 2016.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J. **Princípios de Análise Instrumental**. Introdução à Espectroscopia de Absorção Molecular no Ultravioleta-Visível. Pag. 444-466. Porto Alegre: Bookman, 2007.

SKOTHEIM, Terje A.; REYNOLDS, John (Ed.). **Handbook of Conducting Polymers, 2 Volume Set**. CRC press, 2007.

SOARES, Felipe B. **Síntese e caracterização de nanofios de prata para aplicações em eletrodos transparentes e flexíveis**. 94p. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

SOLOMONS, T. W. **Química Orgânica**. Volume 1. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2005. Pag. 17-38.

XIAO, T., CUI, W. Simple routes for improving polythiophene:fullerene-based organic solar cells. **Organic Electronics** 12 (2011) 257-262. 2010.

ZELAYA, V. R. M. **Estudos Quânticos Coloidais de CdSe para Aplicações em Dispositivos Fotovoltaicos**. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2015.

ZIYANG Hu, Jianjun ZHANG, Yuejin Zhu. Effects of Solvent-Treated PEDOT:PSS on Organic Photovoltaic Devices. **Renewable Energy**, 0960-1481 (2014).

ZWEIBEL, K. **Basic Photovoltaic Principles and Methods**. Washington, DC. 1982.

YAMAMOTO, N. A. D. **Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

YOUNG KIM, T., SUH, K. S. Effects of alcoholic solvents on the conductivity of tosylate-doped poly(3,4-ethylene-dioxythiophene) (PEDOT-OTs). **Polymer International** 55:80-86. 2006.

YUE, J. **Macromolecules**. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers. Wiley and Sons, Ltd. West Sussex, England, 1997.