



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

YURI ALEXANDRE BARROS

CONTROLE DA CONDUTIVIDADE DE FILMES FINOS DE PEDOT:PSS

Recife
2017

YURI ALEXANDRE BARROS

CONTROLE DA CONDUTIVIDADE DE FILMES FINOS DE PEDOT:PSS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:
Prof. Dr. Celso Pinto de Melo

Recife
2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB 4-572

B277c Barros, Yuri Alexandre.
Controle da condutividade de filmes finos de PEDOT:PSS / Yuri Alexandre Barros. – 2017.
114 f.: fig., tab.

Orientador: Celso Pinto de Melo.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Física, Recife, 2017.
Inclui referências.

1. Matéria condensada. 2. Polímeros. 3. Polímeros condutores. 4. Filmes finos. I. Melo, Celso Pinto de (Orientador). II. Título.

530.4 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2017-19

CONTROLE DA CONDUTIVIDADE DE FILMES FINOS DE PEDOT:PSS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em: 26/01/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Celso Pinto de Melo
Orientador
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández
Examinador Interno
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a Dr^a Giovanna Machado
Examinadora Externa
Centro de Tecnologia Estratégica do Nordeste

Dedico este trabalho a minha família que em tudo me apoio e me incentivou. À minha mãe que não me deixou desistir nos momentos mais difíceis, ao meu pai que me deu bons conselhos, ao meu filho que amo tanto e a Deus que sem Ele eu não teria vida.

Agradecimentos

Agradeço a todos que de alguma forma tornaram possível a realização deste trabalho. Primeiramente a Deus que me deu capacidade de aprender e me mantém com sua misericórdia me dando tudo o que preciso. À minha família, meu pai Abner, minha mãe Rosângela, minhas irmãs, Natalia, Gabriela e Laysa, meu cunhado Hélio, meu filho Ravi e sua mãe Rachel, que em tudo me apoiaram e me incentivaram a continuar. Aos meus amigos de laboratório que me ensinaram, me ajudaram, estavam comigo durante todo estes 2 anos, em especial Adriana, Macário e Jaribe que estavam diretamente ligados à pesquisa. Ao Meu orientador Prof. Celso P. de Melo que me aceitou para trabalhar no grupo e assim pude aprender muito com ele. Aos técnicos de laboratório do departamento de física e de outros departamento, em especial o técnico de eletrônica Daniel que sempre estava disposto a me ajudar me socorrendo algumas varias vezes. Aos meus amigos do curso que dêes da graduação estão comigo e fazem parte dessa historia. Em fim, a todos esses mencionados e outros que por acaso tenha me esquecido de mencionar sou grato, vocês são importantes para mim.À vocês meu sincero OBRIGADO.

O Senhor é o meu pastor; de nada terei

falta. Sl 23:1

Do Senhor é a terra e tudo o que nela existe, o mundo e os que nele vivem; pois foi ele quem fundou-a sobre os mares e firmou-a sobre as águas. Quem poderá subir o monte do Senhor? Quem poderá entrar no seu Santo Lugar? Sl 24:1-3

Resumo

Neste trabalho, descrevemos a preparação de filmes finos de PEDOT:PSS que apresentam ganho na condutividade como resultado do pós-tratamento com co-solventes polares (tais como metanol, ácido fórmico e água), no intuito de melhor entender o papel das interações polares no ganho observado na condutividade. Nesse sentido, o papel de processos físicos de tratamento foi também examinado. Os filmes resultantes foram caracterizados por UV-Vis, Raman, MEV, AFM, ângulo de contato e por medidas elétricas DC. Os dados obtidos por espectroscopia Raman mostram que nos filmes tratados com solventes ocorre uma mudança da estrutura benzenóide para uma conformação quinóide nos anéis aromáticos no PEDOT. Isso leva a um aumento da granulosidade das películas de PEDOT-PSS, o que se reflete em um aumento de sua condutividade. Os resultados obtidos mostram que o pós-tratamento com ácido fórmico se apresenta como o mais promissor entre os examinados, uma vez que os filmes correspondentes experimentaram um aumento de 29 vezes na condutividade (de 0,5 S/cm para 14,5 S/cm). Para os outros tratamentos, o ganho foi de apenas 2 vezes para filmes, quando tratados com água, e de 11,4 vezes para filmes tratados com metanol, enquanto que sonificação da solução por 2h leva a um ganho de 2,94 vezes.

Palavras chave: Física da matéria condensada. Polímeros conjugados. Polímeros condutores. Filmes finos de PEDOT:PSS.

Abstract

In this work, we describe the preparation of PEDOT: PSS thin films that show gain in conductivity as a result of the post-treatment with polar co-solvents (such as methanol, formic acid and water) in order to better understand the role of these polar interactions on the observed gain in conductivity. In this sense, the effect of physical processes of treatment was also examined. The resulting films were characterized by UV-Vis, Raman, MEV, AFM, contact angle and by DC electrical measurements. The data obtained by Raman spectroscopy show that in the solvent-treated films a change of the benzenoid structure to a quinoidal conformation occurs in the PEDOT aromatic rings. This leads to an increase in the granulation of PEDOT-PSS films, which are reflected in an increase in their conductivity. The results show that the post-treatment with formic acid appear as the most promising among those examined, since the corresponding films experienced a 29-fold increase in conductivity (from 0.5 S / cm to 14.5 S / Cm). For the other treatments, the gain was only 2 times when the films were treated with water and 11.4 times for films treated with methanol, while sonification of the solution for 2 hours leads to a gain of 2.94 times.

Keywords: Condensed matter physics. Conjugated polymers. Conductive polymers. Thin films of PEDOT: PSS.

Lista de figuras

Figura 1: Capacidade de processamento de processadores durante os anos seguindo as previsões da lei de Moore.....	19
Figura 2 Possíveis aplicações para os polímeros conjugados (Cantatore, 2012)	21
Figura 3 Número de publicações sobre PEDOT:PSS em cada ano. O crescente interesse em relação ao tema demonstra sua importância tanto para a ciência quanto para indústria. (Shi <i>et al.</i> , 2015).....	23
Figura 4: Tipos de PEDOT:PSS comerciais, condutividade média e as possíveis aplicações (Shi <i>et al.</i> , 2015)	24
Figura 5: Ilustração da polimerização do PEDOT:PSS.....	25
Figura 6: Deslocamento do pico correspondente à ligação $C_{\alpha}=C_{\beta}$ indicando uma mudança na estrutura do polímero, de uma estrutura com anel aromático para uma estrutura quinoidal que torna o PEDOT:PSS mais condutor (Ouyang <i>et al.</i> , 2004).	26
Figura 7: Ilustração da modificação da estrutura benzenóide, estrutura com anel aromático, para estrutura quinóide após o tratamento. Essa mudança torna a estrutura mais rígida e melhora o alinhamento dos orbitais π melhorando a condutividade do PEDOT:PSS (Ouyang <i>et al.</i> , 2004).....	26
Figura 8: Mudanças morfológicas ocorridas no filme de PEDOT:PSS após tratamento com diferentes solventes. Observa-se uma mudança na rugosidade do filme dependente do tipo de tratamento aplicado sobre o filme (Xia e Ouyang, 2011).....	27
Figura 9: Ganhos de condutividade observados por Alemu <i>et al.</i> , 2012 para a) tratamento com diferentes solventes e b) para diferentes métodos de tratamento.	28
Figura 10: Deslocamento no pico correspondente à ligação $C_{\alpha}=C_{\beta}$ observada após o tratamento com solventes semelhante ao observado por Ouyang em 2004 (Xiong <i>et al.</i> , 2013).	29
Figura 11: Curva IxV onde é possível observar as três regiões de regimes de condutividade, 1- regime ôhmico, 2- regime de SCLC e 3- regime no qual a corrente é proporcional à V^2 , observadas por (Rutledge e Helmy, 2013).	30
Figura 12: Ilustração do efeito do surfactante Zonil e o EG nas cadeias de PEDOT:PSS proposta por Palumbiny (Palumbiny <i>et al.</i> , 2016). O tratamento conjunto do filme de PEDOT:PSS com o EG e o surfactante melhora a conexão entre as moléculas condutoras de PEDOT tornando o filme mais condutor.	31

Figura 13: Ilustração de uma rede unidimensional periódica de átomos num cristal, separados por uma distância a responsável pela criação do potencial periódico do cristal.	34
Figura 14: Densidade eletrônica para as funções de onda de eletrônica $\psi -$, $\psi +$ devido ao potencial periódico da rede, e elétrons livres ou elétrons de Drude que não percebem o potencial do periódico da rede.....	35
Figura 15: Bandas de energia, com a banda de valência e a banda de condução separadas pelo gap.	36
Figura 16: Níveis de energia causados pelas impurezas, nível doador próximo da banda de condução (em cima) e nível aceitador próximo da banda de valência (em baixo).....	37
Figura 17: Ilustração da instabilidade de Peierls; agitação dos átomos da rede unidimensional devido à absorção de energia.....	37
Figura 18: Deslocamento do gap de energia devido a instabilidade de Peierls causando a transição de metal para semicondutor ou isolante	38
Figura 19: Ilustração dos orbitais moleculares a) ligante σ b) antiligante σ que possuem simetria de rotação em relação ao eixo da ligação e c) ligantes π e antiligante π que apresentam um plano nodal em relação à da linha de conexão $P_{xA}-P_{xB}$	40
Figura 20: Exemplo mais simples para entender a física dos polímeros, o Poliacetileno nas suas duas possíveis formas Trans-poliacetileno e Cis-poliacetileno.	41
Figura 21: Deslocalização eletrônica para o Benzeno e para o Poliacetileno. Em sistemas deslocalizados os elétrons não pertencem a uma ligação isolada mas sim estão “espalhados” pela molécula, sendo essa propriedade fundamental para a característica condutora dos polímeros conjugados.....	42
Figura 22: Ilustração da degenerescência energética do trans-poliacetileno. Não há diferença de energia para a estrutura do trans-poliacetileno se houver o deslocamento da ligação π devido a simetria da cadeia.	43
Figura 23: O deslocamento da ligação π leva a uma diferença energética na estrutura, dessa forma a simetria de translação em estruturas semelhantes a do cis-poliacetileno é menor se comparada ao caso do trans-poliacetileno.....	44
Figura 24: Possível falha na cadeia do poliacetileno ocorrida durante a polimerização. Sendo conhecida como soliton a falha pode se mover na cadeia devido ao fato que a simetria da cadeia.....	44
Figura 25: Energia do estado fundamental para trans-poliacetileno (soliton). Devido a degenerescência energética o soliton pode se mover livremente na cadeia.	46

Figura 26: Energia do estado fundamental para trans-poliacetileno. A falha no cis-poliacetileno é localizada devido a diferença de energia das estruturas quando ocorre o deslocamento da ligação π	46
Figura 27: Espectro da radiação eletromagnética.....	49
Figura 28: Ilustração do espalhamento Raman, espalhamento inelástico em que parte de energia é absorvida pela amostra de modo a excitar os modos vibracionais da molécula.	51
Figura 29: O espalhamento Tyndall é o responsável por nos permitir observar a trajetória da luz, a) ao amanhecer quando a luz colide elasticamente com gotículas de água da atmosfera b) ou com partículas e poeira suspensa.....	52
Figura 30: Espectro do espalhamento Raman Stokes (esquerda) quando o foton espalhado apresenta menor energia que o foton incidente. Espectro do espalhamento Raman Anti-Stokes (direita) quando os foton espalhados com energia maior que os foton incidentes (Imagem retirada do site http://www.raman.de/ , 16/01/17).....	54
Figura 31: Espalhamento Raman visto a partir da mecânica quântica. Para um espalhamento Stokes, a molécula está no estado fundamental de energia quando se choca com o fóton. No caso Anti-Stokes, a molécula está num estado excitado ao se chocar com o foton.	55
Figura 32: Espectro da luz(visível) compreendida entre 190 nm - 800 nm.	56
Figura 33: Diferença de energia entre dois estados de energia de um elétron. O eletrons sofre uma transição entre níveis eletronicos quando absorve energia de um foton proveniente da região do visível.	57
Figura 34: Possíveis transições que um elétron pode sofrer ao absorver energia de um fóton.	58
Figura 35: Alguns exemplos de cromóforos, as transições sofridas e o comprimento de onda que absorvem(Thomas e Burgess, 2007).....	58
Figura 36: Atenuação da intensidade da luz ao atravessar uma superfície, devido à absorção de energia pelo material que compõe a superfície.....	59
Figura 37: A lei de Beer-Lambert afirma que a absorbancia varia linearmente com a espessura do filme, mantendo a concentração constante ou linearmente com a concentração, mantendo a espessura constante.	59
Figura 38: Circuito simples contendo uma fonte de tensão dc e uma amostra que funciona como um resistor.	61

Figura 39: Filme fino de espessura h e comprimento e largura L no qual é aplicado uma tensão V . A resistencia de um filme fino é conhecida como resistencia de folha dependendo apenas da espessura do filme.....	62
Figura 40: Medida da tensão aplicada aos terminais da amostra e a respectiva corrente que a atravessa, pelo método de duas pontas.	63
Figura 41: Método de quatro pontas, aplica-se uma corrente entre os pontos mais externos da amostra e mede-se a tensão nos terminais mais internos.	64
Figura 42: Formatos de amostras simétricas, como circunferencias a) b) e quadraros c), que tornam a medida da resistividade pelo método de van der Pauw mais simples.	67
Figura 43: Relação do coeficiente de correção da resistividade C e a posição e tamanho dos eletrodos (Schroder, 2006).	67
Figura 44: Processo de deposição por Spin-Coating, a) deposição da solução, b) aceleração, c) rotação à velocidade constante e escape do excesso de solução pelas bordas da amostra e d) evaporação do solvente e desaceleração.....	69
Figura 45: Três principais falhas observadas num processo de deposição por Spin-Coating, a) particulas de sugeira presentes no sbstrato no momento da deposição, b) pouca aderencia da solução com o substrato devido a não uniformidade da molhabilidade do substrato e c) pouca solução depositada causando falhas no cobertura do filme.....	70
Figura 46: Ilustração das energias de superfície presentes na interface de um liquido com um sólido e o gás ao redor.	72
Figura 47: Variação do ângulo de contato devido à diferença de molhabilidade de cada superfície. Quanto maior for o ângulo entre a gota e a superfície mais hidrofóbia é o material que compõe a superfície.	74
Figura 48: Foto do equipamento de Spin-Coating semelhante ao que foi utilizado para deposição dos filmes de PEDOT:PSS.	79
Figura 49: Método de deposição por spin-coating do PEDOT:PSS. As amostras foram separadas em cinco grupos, um grupo não foi submetido a tratamento enquanto que os outros quatro foram tratados com solventes.....	80
Figura 50: Alem dos filmes tratados com solventes outro grupo foi separado e a solução de deposição passou por um processo de ultrassom antes da deposição.....	80
Figura 51: Filme de PEDOT:PSS depositados em substrato de vidro com eletrodos feitos com tinta de prata nas bordas da amostra.....	80

Figura 52: Configuração dos eletrodos conectados ao SMU para o método de van der Pauw.	81
Figura 53: Equipamento de medida de espectroscopia UV-Vis equipado com uma esfera integradora, semelhante ao que foi utilizado na pesquisa	82
Figura 54: Equipamento de medida de AFM e espalhamento Raman semelhante ao que foi utilizado na pesquisa.....	82
Figura 55: Equipamento de medida de ângulo de contato, semelhante ao que foi utilizado na pesquisa.	83
Figura 56: Imagem MEV do filme de PEDOT:PSS, que permitiu medir a espessura do filme	84
Figura 57: Relação entre a absorção e espessura do filme, obtida a partir da lei de Beer-Lambert. O valor para a espessura do filme com uma camada foi obtido a partir do MEV e então os demais valores foram estimados a partir do ajuste da curva.	85
Figura 58: Relação da resistência de folha e a velocidade de rotação na deposição do PEDOT:PSS. O erro do quinto e do sexto ponto foi maior em relação aos demais devido a falhas na utilização da técnica de medida elétrica de Van der Paul.	87
Figura 59: Tamanho de partícula de PEDOT:PSS disperso na solução aquosa antes do tratamento com ultrassom e após 5 min de ultrassom.....	92
Figura 60 Tamanho de partícula de PEDOT:PSS disperso na solução aquosa após 30 min e 1 h de tratamento no ultrassom.....	92
Figura 61: Comportamento da resistividade do filme de PEDOT:PSS com a espessura do filme.....	93
Figura 62: Anisotropia na corrente observada em filmes de PEDOT:PSS sem tratamento. Os valores da corrente foram medidos em direções perpendiculares e apresentaram anisotropia indicando que a molécula de PEDOT não está uniformemente distribuída pela superfície do filme.....	94
Figura 63: Anisotropia na corrente observada em filmes de PEDOT:PSS tratados com água. Os valores da corrente foram medidos em direções perpendiculares e apresentaram anisotropia indicando que o tratamento com água não alterou a distribuição da molécula de PEDOT pela superfície do filme	94
Figura 64: Anisotropia na corrente observada em filmes de PEDOT:PSS tratados com metanol+água. Os valores da corrente foram medidos em direções perpendiculares e	

apresentaram anisotropia indicando que o tratamento com metanol+água não alterou a distribuição da molécula de PEDOT pela superfície do filme	95
Figura 65: Anisotropia na corrente observada em filmes de PEDOT:PSS tratados com metanol. Observasse uma diminuição da anisotropia da corrente na superfície do filme indicando que o tratamento com metanol permitiu que as moléculas de PEDOT se desdistribuissem mais uniformemente sobre a superfície do filme.	95
Figura 66: Anisotropia na corrente observada em filmes de PEDOT:PSS tratados com ácido fórmico. Observasse uma diminuição da anisotropia da corrente na superfície do filme indicando que o tratamento com ácido fórmico permitiu que as moléculas de PEDOT se desdistribuissem mais uniformemente sobre a superfície do filme.	96
Figura 67: : Anisotropia na corrente observada em filmes de PEDOT:PSS tratados com banho de ultrassom. As forças de cisalhamento devido ao ultrassom permitiram uma melhor distribuição das moléculas de PEDOT na superfície do filme, diminuindo assim a anisotropia da corrente.	96
Figura 68: Espectro de absorção do PEDOT:PSS. O PSS absorve radiação com comprimento de onda na faixa entre 192nm-222nm.	98
Figura 69: Espectro de absorção do PEDOT:PSS. Primeiro pico de absorção é o da transição $\pi-\pi^*$ e o segundo, que aparece apenas uma parte, é o pico de absorção do poláron.	99
Figura 70: Transmitância do filme de PEDOT:PSS. Mostra um nível adequado para permitir a utilização do filme de PEDOT em células fotovoltaicas.	101
Figura 71: Espectro Raman. Ocorreu um pequeno deslocamento para o vermelho que pode ser observado para 1435 para 1439 no pico corresponde à ligação $C\alpha = C\beta$	102
Figura 72: espectro Raman: ocorreu um pequeno deslocamento, 1512 para 1504 no pico corresponde à ligação $C\alpha = C\beta$ assimétrica.....	102
Figura 73: Ilustração da mudança conformacional sofrida pelo PEDOT:PSS. a) forma benzenoide da molécula. b) forma quinoide da molécula.	103
Figura 74: Imagem da superfície do filme de PEDOT:PSS obtida por AFM.....	104
Figura 75: Aumento na rugosidade média da superfície do filme de PEDOT:PSS. A rugosidade média da superfície varia para os diferentes tratamentos com solventes. Quanto maior é a constante dielétrica do solvente aplicado sobre a superfície mais rugosa a superfície se torna.....	105

Figura 76: R_{sk} (Assimetria) $R_{sk}>0$ indica maior presença de picos na superfície, $R_{sk}<0$ indica maior presença de vales na superfície e $R_{sk}=0$ indica uma distribuição aleatória da quantidade dos vales e picos.....	105
Figura 77: R_{ku} (Curtose) valores de R_{ku} próximos 3 indicam uma distribuição aleatória do formato dos grânulos, sem a predominância de picos mais ou menos pontiagudos.	106
Figura 78: variação do ângulo de contato após os tratamentos com solventes. Houve um crescimento do ângulo de contato após o tratamento em todos os casos, exceto para o ácido fórmico.	107
Figura 79: fotografia de uma gota de água sobre a superfície do filme de PEDOT:PSS em cada uma das situações (com tratamento e sem tratamento).....	108

Lista de Tabelas

Tabela 1: Resumo das principais bibliografias utilizadas neste trabalho.	32
Tabela 2: Exemplos das tensões superficiais de alguns líquidos (Silva, 2010).....	71
Tabela 4: Protocolos de limpeza avaliados durante os experimentos. O protocolo P2 se mostrou mais eficiente e foi utilizado para limpar as de substrato de vidro para deposição do PEDOT:PSS (Clark e Leever, 2013).	78
Tabela 5: Resultados preliminares obtidos em experimentos realizados no começo da pesquisa.	86
Tabela 5: Resistência de folha, resistividade e condutividade para cada um dos tratamentos realizados, com os respectivos ganhos. O erro dos valores da resistividade e da condutividade são da ordem de 10^{-3} - 10^{-4} , de forma que escolhemos representar os valores pelo algarismo significativo.	89

Sumário

1	INTRODUÇÃO	19
2	POLI (3,4-ETILENO DIÓXIDO TIOFENO): POLI (ESTIRENO SULFONATO) PEDOT:PSS ...	23
3	POLÍMEROS CONDUTORES	33
3.1	INTRODUÇÃO.....	33
3.2	TEORIA DE BANDAS DE ENERGIA	33
3.3	INSTABILIDADE DE PEIERLS	37
3.4	TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES.....	38
3.5	POLÍMEROS CONJUGADOS	40
3.6	POLÍMEROS CONDUTORES	44
4	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	48
4.1	ESPECTROSCOPIA	48
4.2	ESPECTROSCOPIA DE ÁTOMOS OU MOLÉCULAS	49
4.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN	51
4.4	ESPECTROSCOPIA UV-VIS	56
4.4.1	<i>Lei de Beer-Lambert</i>	58
4.5	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	60
4.5.1	<i>Resistência de folha</i>	61
4.5.2	<i>Métodos de medidas</i>	62
4.5.2.1	Método de duas pontas.....	63
4.5.2.2	Método de quatro pontas	64
4.5.2.2.1	Arranjo linear	65
4.5.2.2.2	Arranjo não linear.....	66
4.6	FILMES FINOS	68
4.7	SPIN COATING	68
4.8	TENSÃO SUPERFICIAL	71
4.9	ÂNGULO DE CONTATO	73
5	MATERIAIS	77
6	MÉTODOS	78
7	RESULTADOS E DISCUSSÕES	86
7.1	CONDUTIVIDADE.....	88
7.1.1	<i>Influencia da água</i>	89

7.1.2	<i>Influencia do metanol</i>	90
7.1.3	<i>Influencia do metanol+ água</i>	90
7.1.4	<i>Influencia do ácido Fórmico</i>	91
7.1.5	<i>Tratamento físico</i>	91
7.2	ANÁLISE QUÍMICA	97
7.3	MUDANÇAS CONFORMACIONAIS	101
7.4	MUDANÇAS MORFOLÓGICAS	103
7.5	ANÁLISE DO ÂNGULO DE CONTATO	106
8	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	109
	REFERÊNCIAS	111

1 Introdução

Especialmente após o desenvolvimento dos circuitos integrados, os dispositivos eletrônicos passaram a modificar drasticamente nossa vida e a forma com que vemos o mundo. A complexidade dos circuitos integrados cresceu exponencialmente nos últimos 50 anos (Fig.1), seguindo as previsões da lei de Moore (Schaller, 1997), e hoje se especula sobre a chegada aos limites superiores desse crescimento, que alguns sugerem só ser possível persistir por apenas mais 12 a 15 anos (Cantatore, 2012).

A principal vantagem dos circuitos integrados está na capacidade de em um só dispositivo de baixo custo de produção várias funções possam ocorrer. Isto é permitido graças à miniaturização dos circuitos, em que uma crescente quantidade de elementos é alocada em um mesmo espaço, aumentando enormemente a capacidade de armazenamento e processamento do dispositivo. Entretanto, o número de transistores que podem ser integrados ao sistema está chegando ao limite ditado pelas leis físicas, tornando necessário o aparecimento de tecnologias, baseadas em novos princípios.

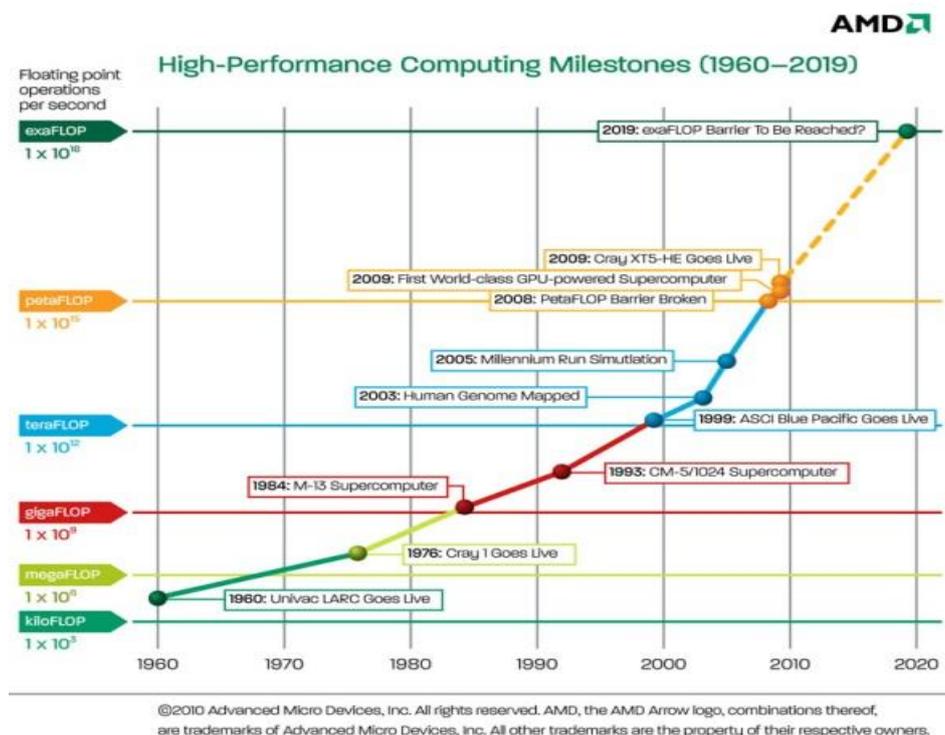


Figura 1: Capacidade de processamento de processadores durante os anos seguindo as previsões da lei de Moore

Na década de 1990 uma nova abordagem tecnológica com base no uso de materiais orgânicos foi proposta. O termo eletrônica molecular foi usado para designar dispositivos eletrônicos feitos a partir de materiais baseados em carbono, tipicamente semicondutores como, por exemplo, o P3HT, o pentaceno, o PCBM, o PTAA, entre outros (Günes *et al.*, 2007; Cantatore, 2012). Como seria de esperar, esses dispositivos apresentam vantagens e desvantagens em relação aos produzidos com componentes da eletrônica convencional.

Algumas de suas vantagens são:

- Materiais orgânicos podem formar filmes finos a partir do processamento de soluções, o que diminui os custos da produção dos dispositivos.
- Materiais orgânicos são produzidos a baixas temperaturas (tipicamente abaixo de 200°C), permitindo o uso de substratos plásticos na confecção de dispositivos flexíveis.
- A química orgânica apresenta uma riqueza de reações e possibilidades que ao serem exploradas podem levar ao desenvolvimento de materiais com inusitadas características óticas, elétricas, eletrônicas, químicas, etc.
- É possível utilizar esses materiais orgânicos em um grande número de aplicações, como OLEDs, transistores orgânicos (OTFTs), células solares orgânicas (OSC), sensores orgânicos, memórias orgânicas, entre outras aplicações (ver Fig. 2).

Algumas desvantagens identificadas, e que devem ser contornadas, são:

- Quando comparados aos semicondutores cristalinos, óxidos metálicos e nano tubos de carbono, semicondutores orgânicos apresentam portadores de carga de baixa mobilidade (salvo poucas exceções).
- Semicondutores orgânicos, principalmente os do tipo n, são sensíveis ao contato com o oxigênio, oxidando de maneira rápida, o que diminui o tempo de vida útil dos dispositivos.
- Semicondutores orgânicos apresentam também baixa resistência ao stress mecânico causado por tensões aplicadas por repetidas vezes.
- Quando comparados aos semicondutores baseados em silício, o processo e o controle da dopagem da cadeia polimérica de semicondutores orgânicos apresentam maiores problemas.



Figura 2 Possíveis aplicações para os polímeros conjugados (Cantatore, 2012)

No entanto, o baixo custo na produção, a capacidade de desenvolver dispositivos flexíveis com diversas formas e espessuras, e o característico baixo consumo de energia, tornam a eletrônica orgânica e de dispositivos impressos uma área promissora para o desenvolvimento de novas tecnologias.

Entre os materiais para a eletrônica orgânica, merecem destaque os condutores poliméricos orgânicos, ou seja, os polímeros à base de Carbono dopados que apresentam bom de transporte de cargas. Alguns exemplos desses materiais são o poliacetileno, primeiro polímero condutor, desenvolvido por Hideki Shirakawa, a polianilina condutora, e o PEDOT:PSS.

O PEDOT:PSS vem sendo amplamente utilizado como eletrodo transparente em diversos dispositivos eletrônicos, na tentativa de substituir o óxido de

índio e estanho (ITO). Algumas das vantagens exibidas pelo PEDOT:PSS são a grande estabilidade química, transparência na região visível do espectro da luz, não toxicidade, e o fato de que pode ser disperso em meio aquoso, o que reduz o custo de produção e torna possível formar filmes com técnicas industriais compatíveis para a produção em larga escala. Todas essas características fazem do PEDOT:PSS um material de grande interesse para pesquisas científicas e para a indústria.

Assim, este trabalho teve como objetivo estudar a variação da condutividade de filmes finos de PEDOT:PSS pelo método de quatro pontas (método de Van der Pauw) após o tratamento químico com solventes polares próticos e tratamento físico por ultrassom, seguindo as seguintes etapas:

- Preparar filmes de PEDOT:PSS sobre substratos de vidro utilizando a técnica de spin-coating.
- Tratar os filmes de PEDOT:PSS com solventes polares próticos e ultrassom.
- Caracterizar os filmes de PEDOT:PSS quanto à sua composição, molhabilidade, morfologia e condutividade por meio das técnicas de UV-Vis, medidas de ângulo de contato, MEV, AFM, Raman e medidas elétricas.
- Avaliar a influência do tratamento com solventes e ultrassom sobre a condutividade dos filmes.

2 Poli (3,4-etileno dióxido tiofeno): poli (estireno sulfonato) PEDOT:PSS

Poli(3,4-etileno dióxido tiofeno):poli(estireno sulfonato) PEDOT:PSS, um dos mais importantes e mais utilizado polímeros condutores desenvolvidos até hoje, ocupa uma posição de grande importância tanto para pesquisa científica quanto para aplicações comerciais. Apenas em 2015 o lucro com o comércio do PEDOT-PSS para diversos setores da indústria eletrônica foi de mais de U\$ 50 bilhões de dólares. (Shi *et al.*, 2015) O que torna o PEDOT-PSS um material especial é sua capacidade de formar filmes finos uniformes em escala industrial pelo uso de técnicas como roll to roll, inkjet printing, screen printing, etc.

Na área científica, por sua vez, o interesse pelo estudo do PEDOT-PSS nas últimas décadas foi grande, verificado pelo crescente número de publicações (Fig.3). A busca por um modelo que explique sua condutividade e formas de melhorá-la e possíveis aplicações como em células solares, OLEDs, eletrodos transparentes em dispositivos eletrônicos, supercapacitores, etc. tem motivado as pesquisas a cada ano. (Fig. 4) (Groenendaal *et al.*, 2000).

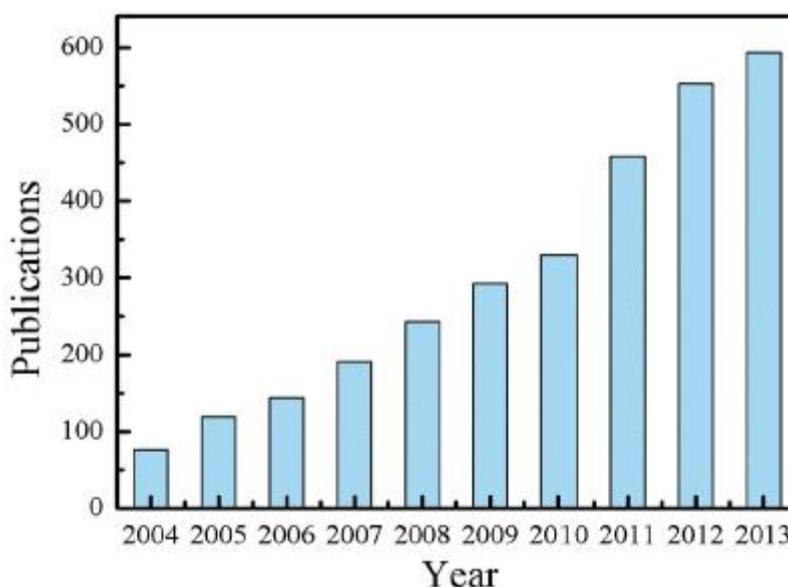


Figura 3 Número de publicações sobre PEDOT:PSS em cada ano. O crescente interesse em relação ao tema demonstra sua importância tanto para a ciência quanto para indústria. (Shi *et al.*, 2015)

Table 1. The commercial name, PEDOT:PSS ratio, conductivity, and commercial use of different grades of PEDOT:PSS products.

Commercial name	PEDOT:PSS ratio	Solid content (%)	Conductivity ($S\ cm^{-1}$)	Commercial use	References cited
Clevios P VP CH 8000	1:20	2.5–3.0	10^{-5} – 10^{-6}	Hole injection layer of organic electronics	[91]
Clevios P VP AI 4083	1:6	1.3–1.7	10^{-3} – 10^{-4}	Hole injection layer of organic electronics, and inkjet printing	[24,48,49,54,80]
Clevios P	1:2.5	1.2–1.4	0.2–1	Conductive electrode of electronic devices, and antistatic layer in the film	[20,41–43,56,63,70,78,86,98,104,110,115,116,138]
Clevios PH 500	1:2.5	1.0–1.4	0.2–1	Conductive electrode of electronic devices	[36,37,44,71,72,92]
Clevios PH 510	1:25	1.5–1.9	0.2–1	Conductive electrode of electronic devices	[35]
Clevios PH 1000	1:2.5	1.0–1.3	0.2–1	Conductive electrode of electronic devices	[39,59–62,73,74,76,77,81,83,84,87,88,112,113,117–120,122,146,148,151]

Figura 4: Tipos de PEDOT:PSS comerciais, condutividade média e as possíveis aplicações (Shi *et al.*, 2015)

Durante a segunda metade da década de 1980, cientistas nos laboratórios da Bayer AG na Alemanha desenvolveram a partir de derivados do tiofeno, o PEDOT, que era a princípio insolúvel, mas já com alta condutividade, 300 S/cm. Sua polimerização pode se dar por oxidação química ou por polimerização eletroquímica, tendo o problema de solubilidade posteriormente resolvido através da utilização conjunta do poli(estireno sulfonato) PSS, que é solúvel em água, com o balanço de carga ocorrendo durante a polimerização por oxidação, levando ao PEDOT:PSS. No processo de polimerização se utiliza o EDOT, monômero que dá origem ao polímero, que é colocado numa solução aquosa de PSS na presença de uma agente oxidante como $Na_2S_2O_8$ e um catalisador, $Fe_2(SO_4)_3$ em temperatura ambiente, tendo como resultado um líquido azul escuro, que contém a dispersão de PEDOT:PSS (Groenendaal *et al.*, 2000).

Essa combinação resulta num polieletrólito solúvel em água capaz de formar filmes de alta transparência na região do visível, excelente estabilidade térmica e química no estado oxidado, podendo ser aquecido por 1000h na presença do ar a 100°C sem apresentar mudança na condutividade (Groenendaal *et al.*, 2000).

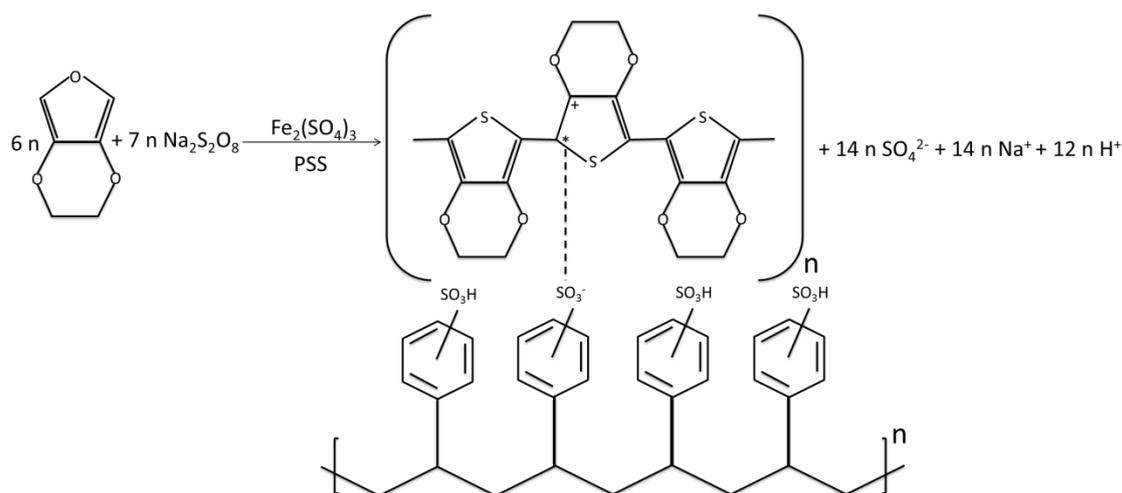


Figura 5: Ilustração da polimerização do PEDOT:PSS

Em uma série de experimentos químicos e físicos foram observados significativos ganhos na condutividade do filme de PEDOT:PSS, elevando de 1 S/cm para centenas de S/cm, sem que houvesse alteração na transmitância do espectro UV-Vis.

Jianyong Ouyang (Ouyang *et al.*, 2004) observou um ganho de 500 vezes na condutividade nos filmes de PEDOT:PSS, que passou de 0,4 S/cm para 200 S/cm, ao adicionar EG à solução de PEDOT:PSS. Ele observou ainda que o tratamento afetou a solubilidade do filme, o tornando mais insolúvel.

Esse ganho de condutividade foi atribuído à mudança conformacional causada pelo tratamento e que pode ser observada por espectroscopia Raman, com o pico entre 1400 e 1500 cm^{-1} , correspondente à ligação $\text{C}_\alpha = \text{C}_\beta$, sofrendo um deslocamento para o vermelho (Fig. 6). Isso indica a ocorrência de uma alteração na ligação e a sugestão é de que haja uma mudança na estrutura do anel aromático “tipo benzenóide” para uma estrutura quinoidal. Como um arranjo benzenóide favorece um formato da cadeia em espiral, essa mudança faria com que moléculas consecutivas assumissem um formato mais linear ao passar para o arranjo quinoidal, como mostrado na Fig. 7.

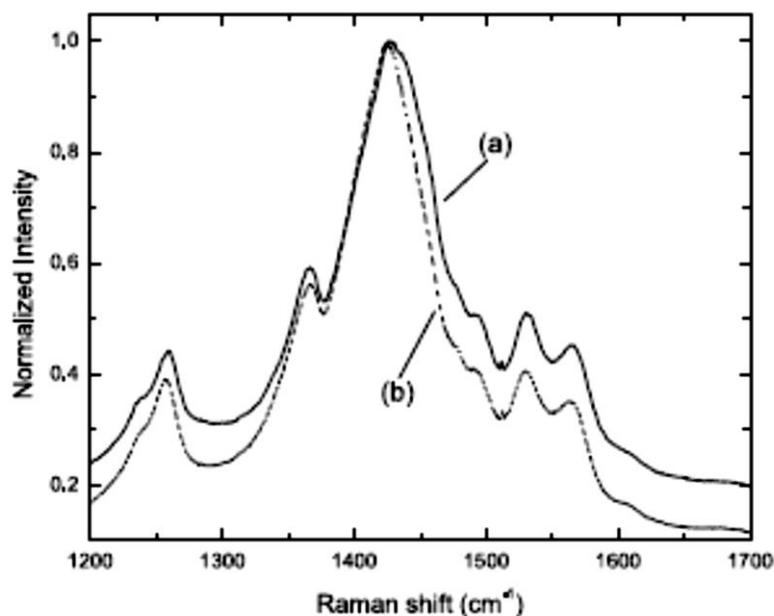


Figura 6: Deslocamento do pico correspondente à ligação $C_{\alpha}=C_{\beta}$ indicando uma mudança na estrutura do polímero, de uma estrutura com anel aromático para uma estrutura quinoidal que torna o PEDOT:PSS mais condutor (Ouyang *et al.*, 2004).

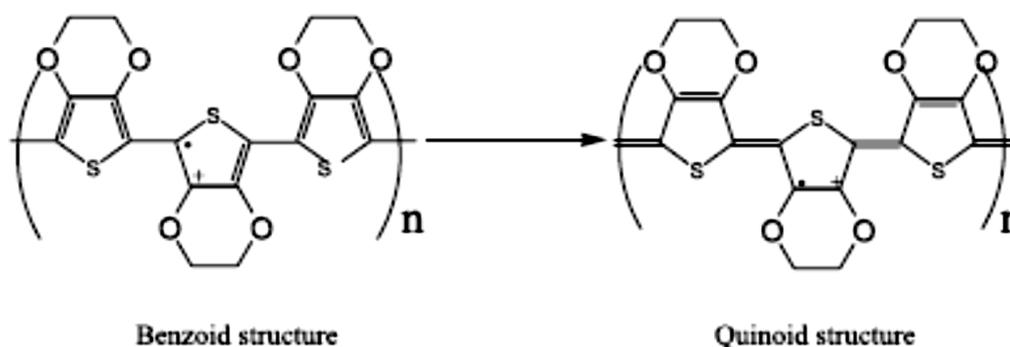


Figura 7: Ilustração da modificação da estrutura benzenóide, estrutura com anel aromático, para estrutura quinóide após o tratamento. Essa mudança torna a estrutura mais rígida e melhora o alinhamento dos orbitais π melhorando a condutividade do PEDOT:PSS (Ouyang *et al.*, 2004).

Ele sugere ainda que haveria uma mudança na natureza dos portadores de cargas, que passariam de pólarons para bipólarons como resultado da mudança conformacional da cadeia polimérica.

Por sua vez, Yijie Xia (Xia e Ouyang, 2011) realizou um estudo com uso de vários co-solventes polares próticos em pós-tratamento, em que uma mistura de 80% de água com 20% de solventes orgânicos como o metanol, etanol, isso-propanol, acetona, etc, era gotejada sobre o filme já depositado no substrato, o que leva a consideráveis ganhos de condutividade, que passava de 0,2 S/cm para 79 S/cm.

O autor propõe que o PEDOT:PSS é solvatado pelo co-solvente, sendo o PEDOT envolvido pelo solvente orgânico e o PSS pela água. Do que resultaria numa diminuição da interação eletrostática entre as cadeias de PEDOT e do PSS, permitindo assim um maior movimento relativo entre elas. Essa interação eletrostática seria então um fator determinante para a condutividade do filme de PEDOT:PSS, com uma mudança conformacional das moléculas para uma forma linear, de modo semelhante ao que fora proposto por Ouyang ao tratar o filme com EG. Além disso, medidas de AFM revelaram existir mudança morfológica do filme após os tratamentos com os diversos solventes. (Fig. 8)

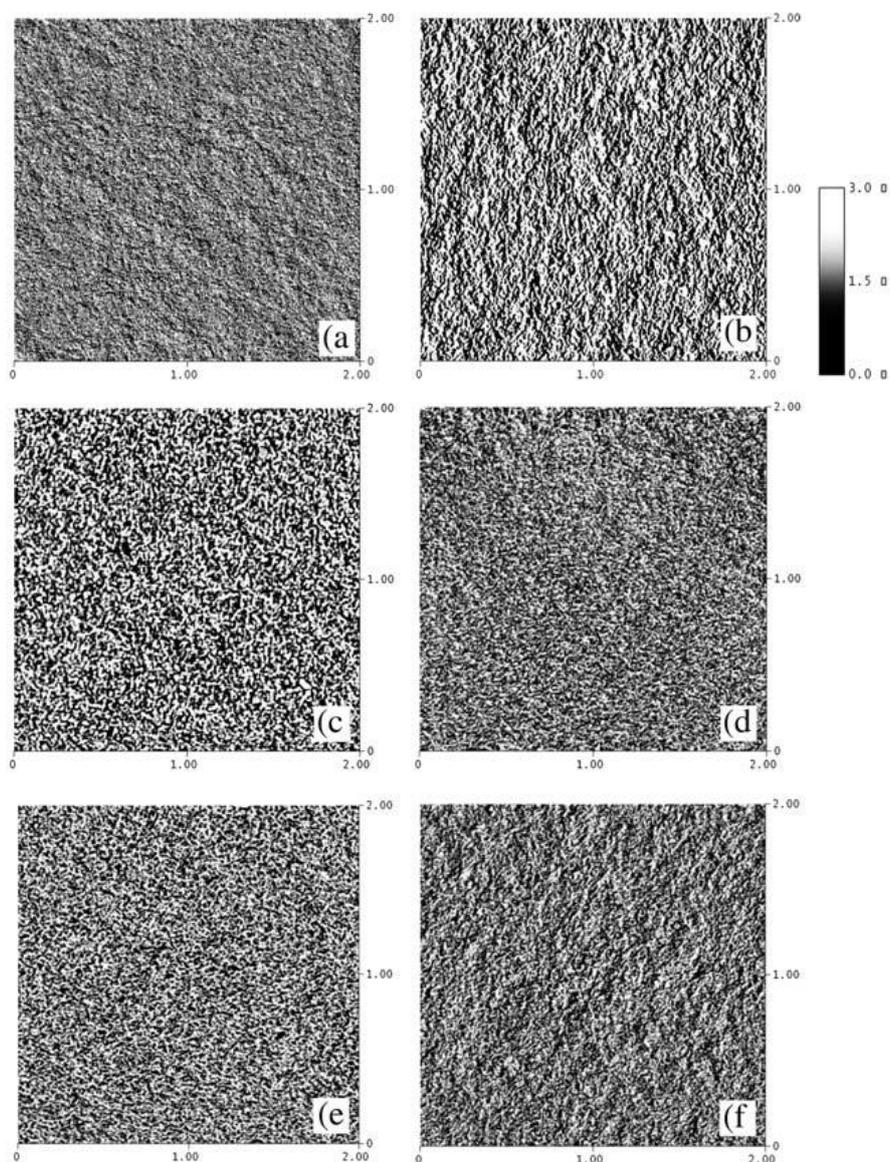


Figura 8: Mudanças morfológicas ocorridas no filme de PEDOT:PSS após tratamento com diferentes solventes. Observa-se uma mudança na rugosidade do filme dependente do tipo de tratamento aplicado sobre o filme (Xia e Ouyang, 2011).

Já Alemu (Alemu *et al.*, 2012) realizou experimentos focando no tratamento por metanol através de diferentes métodos, por gotejamento do solvente sobre a superfície do filme de PEDOT:PSS, imersão do filme de PEDOT:PSS no metanol, e uma combinação de gotejamento e imersão com alternância da ordem dos tratamentos. Ele também observou que a variação na concentração relativa da mistura metanol e água resulta em diferenças no ganho final de condutividade, e concluiu que o método que apresentou maior ganho de condutividade foi aquele em que o gotejamento foi seguido pela imersão (nessa ordem), com os filmes correspondentes apresentando uma condutividade de 1362 S/cm. (Fig 9)

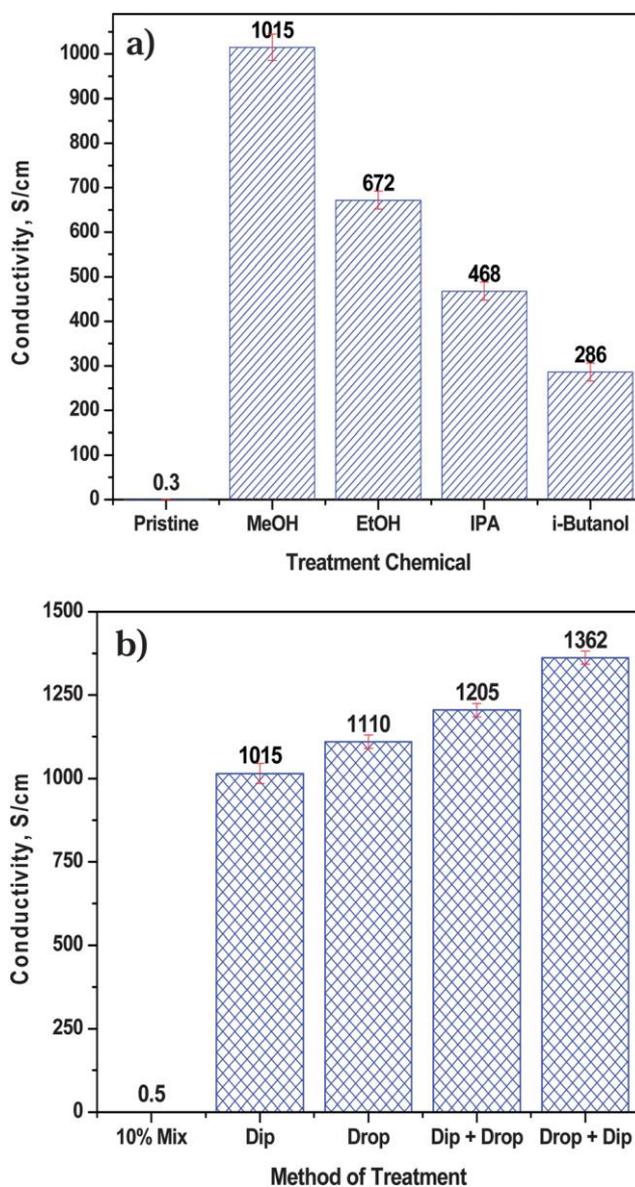


Figura 9: Ganhos de condutividade observados por Alemu *et al.*, 2012 para a) tratamento com diferentes solventes e b) para diferentes metodos de tratamento.

A conclusão final foi de que o ganho de condutividade está relacionado com a diminuição da quantidade de PSS presente no filme após o tratamento, o que foi confirmado por medidas de ATR-FTIR. Mais uma vez é sugerido que a diminuição da interação eletrostática entre as cadeias está relacionada com o valor da constante dielétrica do solvente usado e quanto maior for a concentração de água no solvente menor, será o ganho de condutividade. As medidas de AFM também confirmaram a observação de mudanças morfológicas no filme após o tratamento com o metanol.

Em 2012 Shanxin Xiong (Xiong *et al.*, 2013) realizou experimentos em que diferentes soluções de PEDOT:PSS foram misturados com EG, Diethylene glicol e Poly(ethylene glicol), com o intuito de usar os filmes como eletrodos transparentes em células solares orgânicas, quando foi observado que tanto tratamentos térmicos quanto químicos, com o uso de solventes, alteram a condutividade do filme. O espectro Raman do filme apresentou o mesmo deslocamento para o vermelho observado anteriormente por Jianyoung Ouyang (Ouyang *et al.*, 2004) reforçando a hipótese de que ocorre uma mudança conformacional na molécula (Fig 10). Foi também observada uma separação de fase entre o PEDOT e o PSS, o que indica que a interação eletrostática entre as cadeias diminui durante o tratamento com os solventes.

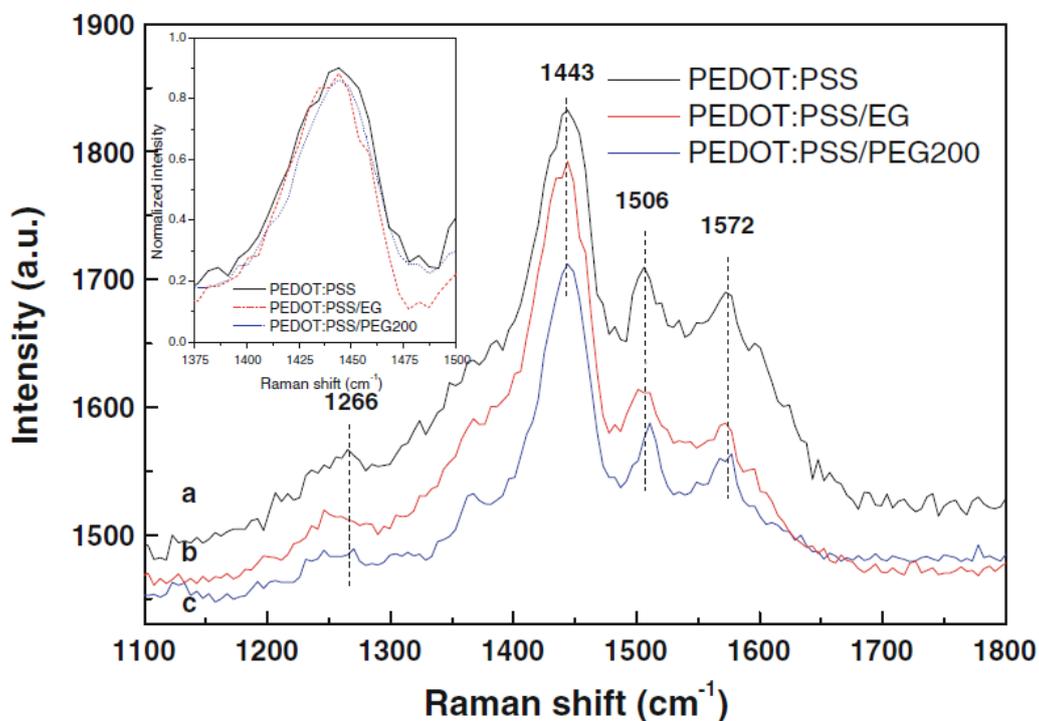


Figura 10: Deslocamento no pico correspondente à ligação $C_{\alpha}=C_{\beta}$ observada após o tratamento com colventes semelhante ao observado por Ouyang em 2004 (Xiong *et al.*, 2013).

O efeito do tratamento térmico em altas temperaturas sobre o mecanismo de condutividade do filme de PEDOT:PSS foi estudado por S. A. Rutledge (Rutledge e Helmy, 2013). Os resultados experimentais revelam a existência de três regiões no gráfico $I \times V$, onde a primeira indica um comportamento ôhmico para baixas tensões aplicadas, com a relação $I \times V$ crescendo em um regime de corrente limitada por carga espacial (SCLC) na segunda região de tensões moderadas, e com uma terceira região em que $I \times V$ exibe uma relação em que I se mostra proporcional a V^2 . No entanto, para valores muito altos de tensão. A relação $I \times V$ volta a exibir um regime ôhmico, a mesma região em que foram realizadas as medidas do nosso experimento (Fig 11).

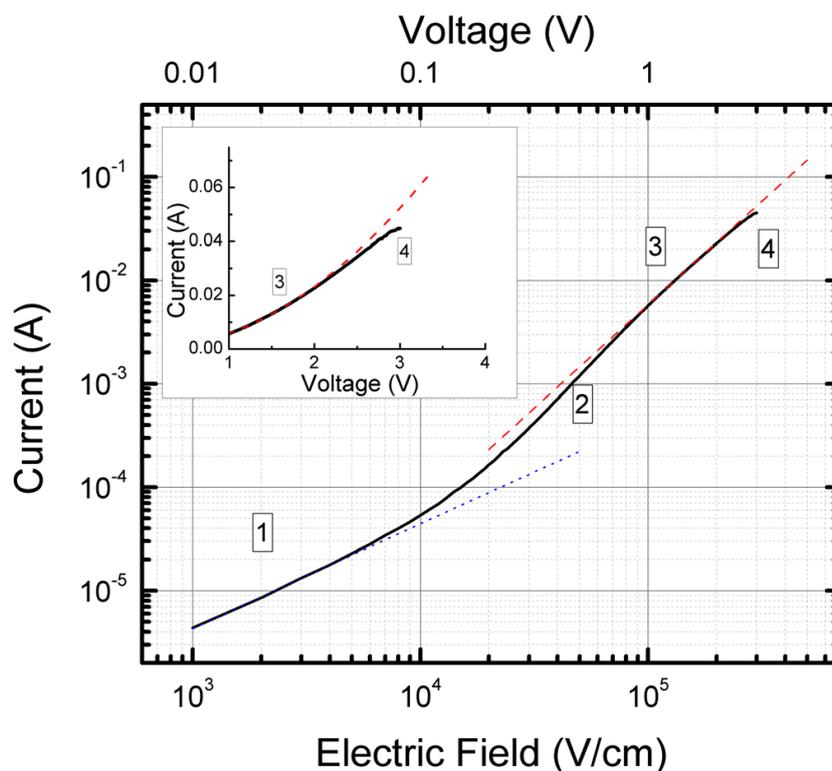


Figura 11: Curva $I \times V$ onde é possível observar as três regiões de regimes de condutividade, 1-regime ôhmico, 2- regime de SCLC e 3- regime no qual a corrente é proporcional à V^2 , observadas por (Rutledge e Helmy, 2013).

Já Jikei (Jikei *et al.*, 2014) observou ganhos de condutividade quando filmes de PEDOT:PSS foram tratados com o vapor de diferentes solventes orgânicos, inclusive água. Os autores concluíram que para solventes com baixos pontos de ebulição (como o metanol), o aumento da condutividade só ocorre quando o tratamento é feito após a deposição do filme e não quando o solvente é adicionado à solução. Eles relatam também existir uma relação entre a quantidade de solvente adicionado e o ganho de condutividade, e que solventes não polares não chegaram a causar alterações perceptíveis na condutividade desses filmes.

Finalmente, Palumbiny (Palumbiny *et al.*, 2016) estudou o efeito da adição do surfactante Zonyl na solução de PEDOT:PSS, em conjunto com o pós tratamento do filme com EG, observando uma diminuição na condutividade do filme no caso em que somente o surfactante é adicionado. A partir de medidas de espalhamento de raios-X de baixa intensidade (GISAXS), os autores também relatam uma mudança na forma das partículas de PEDOT após o tratamento, além do aparecimento de uma camada isolante de PSS na superfície do filme, o que leva a um decréscimo de sua condutividade superficial, (Fig 12). Quando a camada é removida após o tratamento com EG, ocorre uma diminuição na interação eletrostática entre as cadeias, o que ocasiona um maior grau de conexão entre as cadeias condutoras de PEDOT e, conseqüentemente, ganho na condutividade. Nesse caso, foi também observado uma separação de fase causada pelo surfactante e pelo EG, o que permitiu o melhor estiramento das cadeias de PEDOT:PSS.

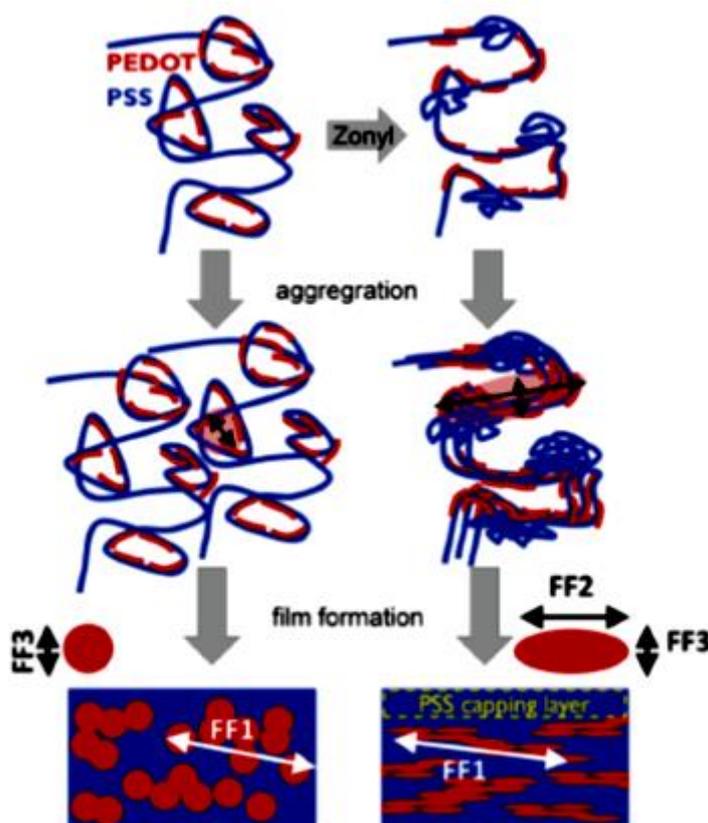


Figura 12: Ilustração do efeito do surfactante Zonyl e o EG nas cadeias de PEDOT:PSS proposta por Palumbiny (Palumbiny *et al.*, 2016). O tratamento conjunto do filme de PEDOT:PSS com o EG e o surfactante melhora a conexão entre as moléculas condutoras de PEDOT tornando o filme mais condutor.

No presente trabalho, estudamos a relação entre a constante dielétrica do solvente o ganho de condutividade do filme de PEDOT:PSS, bem como a influência da concentração do solvente pode ter sobre este ganho. Através da espectroscopia Raman

do filme observamos as mudanças conformacionais sofridas pela cadeia de PEDOT:PSS, e através da medida da molhabilidade do filme ficou evidente a separação de fase entre componentes hidrofílicas (PSS) e hidrofóbicas (PEDOT) presentes no filme. Foram ainda observadas mudanças morfológicas e variações na rugosidade do filme, que ocorreram em decorrência dessas mudanças conformacionais.

Podemos resumir os principais artigos que fundamentaram este trabalho na seguinte tabela 1.

Referencia	Tratamento	Efeito
Ouyang et al., 2004	Adiciona de etileno glicol na solução de PEDOT:PSS	Observa ganho de condutividade, mudança morfológica no filme e mudança conformacional na molécula
Xia e Ouyang, 2011	Goteja uma mistura de diferentes solventes orgânicos com água, em diferentes concentrações sobre o filme de PEDOT:PSS	Observa que a concentração do solvente, temperatura do tratamento e constante dielétrica do solvente influencia no ganho de condutividade , e que a mistura diminui a interação entre as cadeias.
Alemu et al., 2012	Trata os filmes com diferentes solventes orgânicos, em particular trata o filme com metanol por gotejamento e imersão.	Observa que a constante dielétrica do solvente é a propriedade importante quanto ao ganho de condutividade
Palumbiny et al., 2016	Adiciona surfactante na solução de PEDOT:PSS e realiza pós tratamento com solvente etileno glicol por gotejamento	Observa que o surfactante deforma os aglomerados de PEDOT:PSS o que aumenta a conexão desses aglomerados após o tratamento com etileno glicol. Também observa após o tratamento uma maior separação entre o PEDOT e o PSS.
ELSCHNER, A. et al., 2010	Indica que soluções de PEDOT:PSS mais condutoras possuem aglomerados de menores.	

Tabela 1: Resumo das principais bibliografias utilizadas neste trabalho.

3 Polímeros condutores

3.1 Introdução

Que diferença existe entre um material cristalino e um material amorfo? Basicamente, em materiais cristalinos, os átomos ou moléculas se arranjam em padrões regulares, enquanto em sólidos amorfos a desordem estrutural dos átomos ou moléculas é predominante na ordem de longo e curto alcance. Em sistemas estruturalmente ordenados, existem forças de resistência ao cisalhamento, ou seja, os átomos ou moléculas que os constituem não podem ser deslocados aleatoriamente em relação a seus vizinhos, e a interação entre os átomos se dá de modo a manter a ordem geral no sistema. Já em materiais amorfos, como polímeros, a interação entre cadeias é menor, o que permite seu movimento relativo, criando desordem. Na realidade materiais exibem um grau de cristalinidade que permite classificá-los em diferentes tipos; ao mesmo tempo, materiais cristalinos costumam exibir defeitos, enquanto que alguns amorfos apresentam certo grau de ordenação.

3.2 Teoria de bandas de energia

Como os átomos nos cristais estão próximos uns dos outros e organizados em redes, os potenciais atômicos se distribuem com regularidade formando um potencial periódico, $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{T})$. Em 1928 o físico suíço (depois radicado nos Estados unidos) Felix Bloch publicou seu estudo sobre a influência dos potenciais periódicos no movimento dos elétrons, originando o que é conhecido hoje como teoria de bandas. Bloch resolveu as equações de Schroedinger por intermédio da análise de Fourier e teoria de grupos, no conhecido teorema de Bloch, que lhe permitiu escrever as funções de onda para elétrons em um cristal, as chamadas funções de Bloch.

As funções de Bloch podem ser expressas como $\psi(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, em que $u(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r} + \mathbf{T})$ tem a periodicidade da rede, sendo \mathbf{T} o vetor de translação da rede, \mathbf{k} é o “vetor de onda do cristal” e \mathbf{r} é a coordenada do elétron (Bassalo, 1994).

Quando os elétrons estão sob influência do potencial de apenas um núcleo, possuem níveis de energia bem definidos. No caso de uma rede periódica (Fig 13), estes níveis se combinam e suas energias se distribuem em faixas de valores permitidos, isto

é, os níveis de energia possíveis para o sistema se agrupam de maneira muito próxima, bandas, separados por regiões de energias proibidas, gaps. As bandas e gaps de energia ocorrem como consequência das reflexões de Bragg sofridas pelas funções de onda nas extremidades da primeira zona de Brillouin, que é a região do espaço recíproco com vetores de onda k compreendidos entre $\pm \frac{\pi}{a}$ (Kittel, 2004).

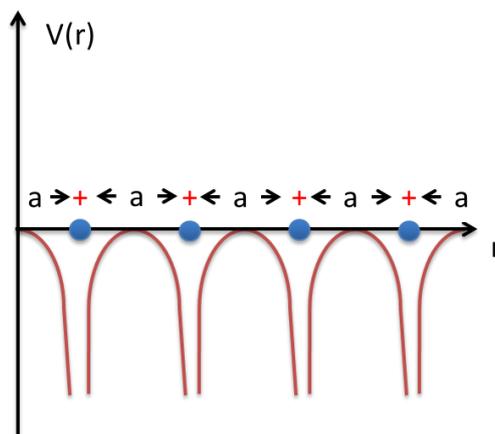


Figura 13: Ilustração de uma rede unidimensional periódica de átomos num cristal, separados por uma distância a responsável pela criação do potencial periódico do cristal.

Os métodos de cálculo da estrutura de bandas em sólidos são essencialmente os mesmos que para o estudo dos níveis de energia em átomos e moléculas. De uma maneira geral, tais métodos se baseiam no conceito de orbitais, associados às funções de onda que descrevem os elétrons como partículas independentes que se movem no campo médio uns dos outros $V(\mathbf{r})$. O potencial efetivo médio esfericamente simétrico se deve aos íons constituídos pelos núcleos e demais elétrons das camadas interiores, considerado como fixos de acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer (Alcácer, 2013).

A equação de Schroedinger para a função de onda de cada elétron que se move sob a influência de um potencial nuclear tem a forma: $\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$, onde \mathbf{r} é a posição do elétron e $V(\mathbf{r})$ obedece à condição de periodicidade, $V(\mathbf{r}+\mathbf{T}) = V(\mathbf{r})$, em que \mathbf{T} é o vetor de translação da rede. Elétrons que obedecem a tal potencial são chamados de elétrons de Bloch, em contraste com os elétrons livres do modelo de Drude, no qual $V(\mathbf{r})=0$, em que se considera um gás de elétrons não interagentes que obedecem a estatística de Max-Boltzmann (Bassalo, 1994).

Em uma dimensão, a função de onda de um elétron livre viajante partindo da direita ou da esquerda é, respectivamente,

$$\psi_k(x) = e^{ikx},$$

$$\psi_k(x) = e^{-ikx}.$$

Entretanto, em $k = \pm \frac{\pi}{a}$ não há onda viajante e sim um nó de uma onda estacionária, composta em partes iguais por $\psi_k(x) = e^{ikx}$ e $\psi_k(x) = e^{-ikx}$. Dessa forma, há duas possibilidades para a onda estacionária resultante:

$$\psi(+)= e^{ikx} + e^{-ikx} = 2 \cos \frac{\pi x}{a},$$

$$\psi(-)= e^{ikx} - e^{-ikx} = 2 \sin \frac{\pi x}{a},$$

onde o sinal + ou – está relacionado com a paridade da função de onda estacionária.

Cada função de onda, $\psi(+)$ e $\psi(-)$, acumula elétrons em diferentes regiões do espaço. Isto faz com que, no campo dos íons da rede, a energia potencial associado a cada função seja diferente. É essa diferença de energia que origina o gap de energia entre os níveis.

Seja $\rho(+)$ a densidade eletrônica devido à $\psi(+)$ (Fig 14), que pode ser escrita como $\rho(+)= |\psi(+)|^2 \propto \cos^2 \frac{\pi x}{a}$, acumula elétrons próximo dos íons positivos centrados em $x=0, a, 2a \dots$ Para $\psi(-)$, a densidade eletrônica $\rho(-)$ (Fig 14) pode ser escrita como $\rho(-)= |\psi(-)|^2 \propto \sin^2 \frac{\pi x}{a}$ que acumula os elétrons entre os íons. Ao calcular o valor esperado para a energia potencial, percebe-se que a energia associada à $\rho(+)$ é menor que à associada onda dos elétrons livres, enquanto que a energia associada à $\rho(-)$ é maior que à associada aos elétrons livres. Assim, haverá um gap se o valor da energia potencial associada à $\rho(+)$ diferir em E_g do valor de $\rho(-)$ (Kittel, 2004).

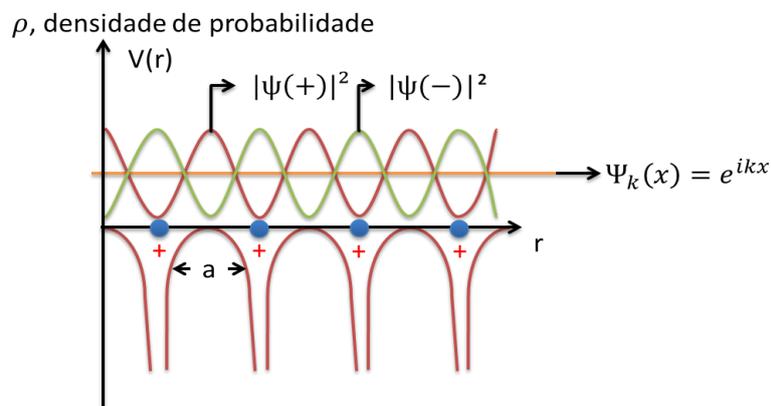


Figura 14: Densidade eletrônica para as funções de onda de eletrônica $\psi(-)$, $\psi(+)$ devido ao potencial periódico da rede, e elétrons livres ou eletrons de Drude que não percebem o potencial do periódico da rede.

Quando $T = 0K$, todos os elétrons estão no estado fundamental, nos níveis mais baixos permitidos, e sua disposição nos níveis de energia segue a distribuição de Fermi-Dirac, ou seja, obedecendo ao princípio da exclusão de Pauli, que afirma que um nível de energia só pode ser ocupado por no máximo dois elétrons. Para semicondutores ou isolantes a região de energia ocupada pelos elétrons no estado fundamental é denominada banda de valência, e a banda acima do gap é denominada banda de condução, que passa a ser ocupada pelos elétrons quando excitados (Fig 15). O último nível de energia ocupado é chamado de nível de Fermi e os níveis de energia mais baixo está completamente preenchidos quando $T= 0K$. O tipo de material varia com o valor do gap de energia, sendo esse valor que permite caracterizar os materiais como condutores, semicondutores ou isolantes. Materiais condutores são aqueles para os quais a banda de condução está semipreenchida; já para semicondutores e isolantes, a banda de condução está completamente preenchida; nos semicondutores a distância entre a banda de valência e da banda de condução é menor que 3 eV, enquanto que para isolantes essa distância é maior que 3 eV.

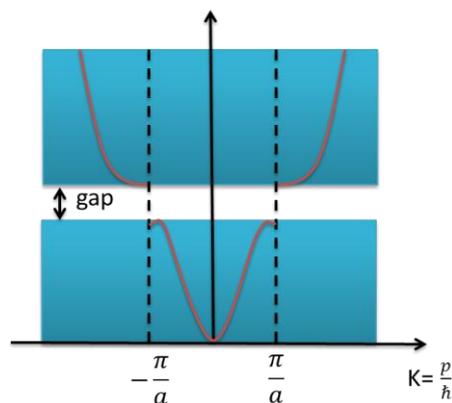


Figura 15: Bandas de energia, com a banda de valência e a banda de condução separadas pelo gap.

Se alguma impureza ou defeito é adicionado à rede cristalina, ocorre uma quebra na simetria do sistema, e podem surgir níveis de energia intermediários entre a banda de valência e de condução, ou seja, dentro da região proibida. São possíveis dois tipos de impurezas, as doadoras de elétrons, tipo n, e as aceitadoras de elétrons, tipo p. Os doadores são átomos com uma quantidade de elétrons de valência maior que o número de valência dos átomos da rede. O nível de energia permitida deste elétron a mais, chamado doador, está localizado um pouco abaixo da banda de condução (Fig 16). Os aceitadores, por sua vez, são átomos que roubam elétrons da rede de modo a completar o número de elétrons necessários para formar as ligações covalentes com os

átomos da rede. A lacuna deixada pelo elétron, que foi roubado pela impureza, cria um nível de energia logo acima da banda de valência, denominado de nível aceitador (Fig 16). Esses níveis intermediários permitem aos portadores de carga do semiconductor passarem mais facilmente da banda de valência para a banda de condução, aumentando a condutividade do material.

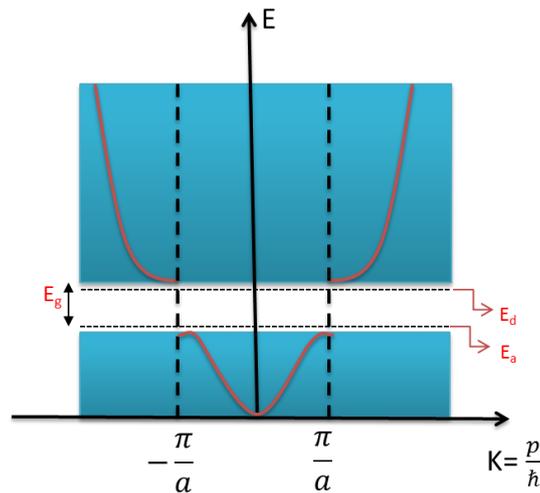


Figura 16: Níveis de energia causados pelas impurezas, nível doador próximo da banda de condução (em cima) e nível aceitador próximo da banda de valência (em baixo).

3.3 Instabilidade de Peierls

Em 1955 Peierls demonstrou que um condutor metálico unidimensional deveria sofrer transições de metal para isolante, causadas por distorções no espaçamento da cadeia unidimensional como resultado das oscilações na posição dos íons. Se, em um arranjo unidimensional, para $T = 0K$, os átomos estão todos separados por uma distância a , com o aumento da temperatura a energia absorvida leva à vibração dos átomos da rede. Essa vibração faz com que os átomos passem a ficar separados por $b = 2a$. (Fig 17)

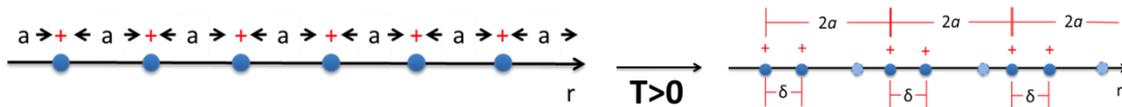


Figura 17: Ilustração da instabilidade de Peierls; agitação dos átomos da rede unidimensional devido à absorção de energia.

A mudança no parâmetro de rede, a para b , altera o tamanho da primeira zona de Brillouin, deslocando a posição do gap entre a banda de valência e a banda de condução. A alteração de a para $b = 2a$ torna $k = \frac{2\pi}{a}$, para $k = \frac{\pi}{a}$. Dessa forma o gap

passa a ocorrer no intervalo $k = -\frac{\pi}{2a}$ e $k = \frac{\pi}{2a}$, isto é, exatamente no meio da banda de valência que para o metal unidimensional estaria originalmente semipreenchida, tornando-o um semiconductor ou um isolante. (Fig. 18)

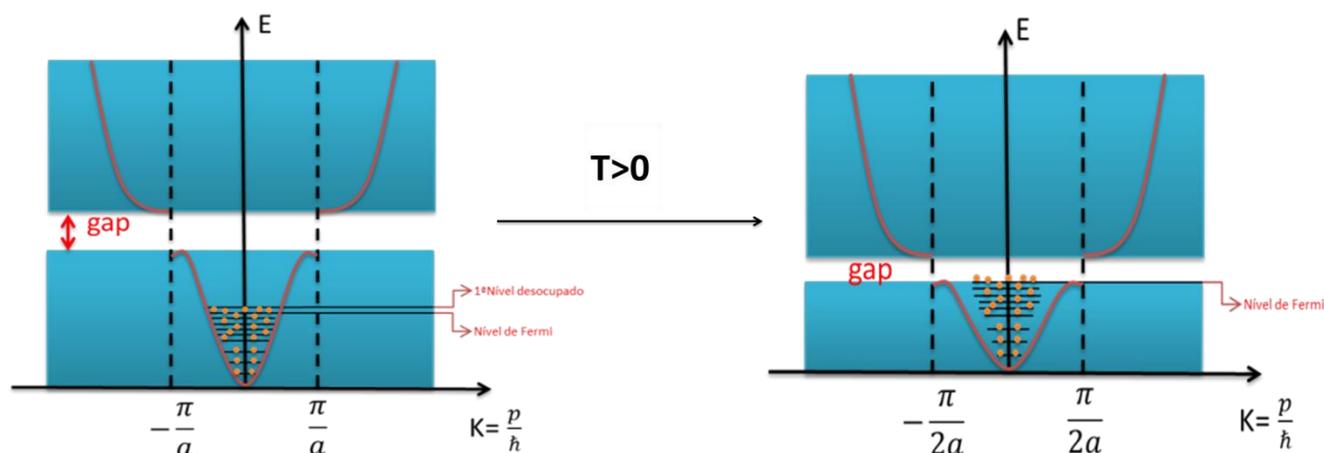


Figura 18: Deslocamento do gap de energia devido a instabilidade de Peierls causando a transição de metal para semiconductor ou isolante

É importante ressaltar que, por não alterar o hamiltoniano do sistema, a instabilidade de Peierls não cria nem destrói níveis de energia; ocorrendo apenas uma reorganização de sua distribuição em energia.

3.4 Teoria dos orbitais moleculares

Uma das questões mais importantes de serem entendidas pela química e pela física é o problema da descrição de como os átomos permanecem unidos numa molécula. Uma ferramenta chave, que permitiu um maior entendimento desse questionamento, foi a mecânica quântica. O desenvolvimento do conceito da dualidade onda-partícula da luz e da matéria bem como as equações de Schrödinger alteraram o pensamento e a linguagem da química orgânica (Streitwieser, 1961) (Ballhausen e Gray, 1978).

Para o átomo de hidrogênio, a equação de Schrödinger pode ser escrita como $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, onde H é o operador hamiltoniano do sistema, dado por $H = -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\nabla^2 + \frac{e^2}{r}\right)$, e E é a energia do sistema (r sendo a distância do elétron ao núcleo, e é a carga do elétron e m é a massa reduzida do sistema próton mais elétron). A solução dessa equação é uma função de onda ψ , cujo módulo quadrado, $|\psi|^2$ segundo a

interpretação proposta por Max Born descreve a função densidade de probabilidade do sistema (Streitwieser, 1961)

Pode-se adicionar mais um próton ao problema, no que corresponderia à molécula H_2^+ . Os dois prótons são mantidos juntos, numa posição de equilíbrio, pelo elétron, agora compartilhado entre os dois núcleos, no que poderia ser visto como uma ligação entre os dois prótons. A solução da equação de Schrödinger para este caso, considerando que os núcleos estão estacionários (seguindo a aproximação de Born-Oppenheimer), mostra que, no estado fundamental, a densidade eletrônica se concentra entre os dois núcleos. Não há solução analítica da equação de Schrödinger para uma quantidade maior de elétrons, devendo tais problemas serem resolvidos apenas de maneira aproximada, com resultados qualitativa ou semi-qualitativamente ajustados de acordo com os experimentos. (Streitwieser, 1961)

Quando dois ou mais átomos se unem por uma ligação covalente, os orbitais atômicos se superpõem numa combinação linear, dando origem ao chamado orbital molecular (que como visto, é a região do espaço onde é mais provável encontrar os elétrons compartilhados na ligação, é exemplo de solução aproximada da equação de Schrödinger para as moléculas). Cada orbital molecular comporta até dois elétrons de spins opostos.

Seja ψ a função de onda molecular resultante da combinação linear das funções de onda dos átomos participantes da ligação. Existem duas possíveis combinações, ou superposições, entre elas, uma construtiva, ψ_c , e outra destrutiva, ψ_d

$$\psi_c = C_1\psi_1 + C_2\psi_2$$

$$\psi_d = C_1\psi_1 - C_2\psi_2.$$

As superposições construtivas dão origem a orbitais que contribuem para uma maior estabilidade da molécula formada, isto é, possuem menor energia que o sistema antes da superposição, sendo assim chamados de orbitais ligantes. As superposições destrutivas dão origem a orbitais que desestabilizam a molécula, sendo assim chamados de orbitais antiligantes.

É possível distinguir vários tipos de orbitais moleculares através da simetria da superposição dos orbitais atômicos. Se a superposição possui simetria de rotação (por exemplo S-S, S- P_z , P_z - P_z , etc) os orbitais moleculares resultantes são chamados orbitais sigma (σ). Se a superposição resultar num plano nodal ao longo da linha de conexão P_{xA} - P_{xB} e os orbitais moleculares resultantes são chamados orbitais pi (π). Se a superposição possui dois planos nodais ao longo da linha de conexão (d_{xy} - d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ - $d_{x^2-y^2}$).

y^2) o orbital molecular resultante é chamado orbital não ligante δ (Ballhausen e Gray, 1978). Com exceção do orbital não ligante δ , As superposições de menor energia são denominadas ligantes, contribuindo para uma maior estabilidade da molécula enquanto que as de maior energia são denominadas antiligantes que não contribuem para a estabilidade molecular (Fig. 19). Os orbitais podem ser representados pelos assim denominados diagramas dos orbitais moleculares.

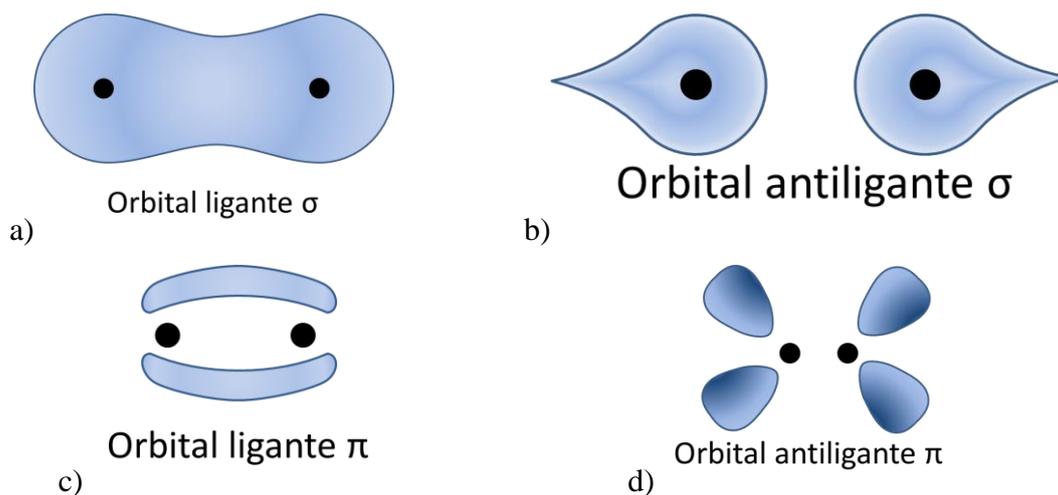


Figura 19: Ilustração dos orbitais moleculares a) ligante σ b) antiligante σ que possuem simetria de rotação em relação ao eixo da ligação e c) ligantes π e antiligante π que apresentam um plano nodal em relação à da linha de conexão $P_{xA}-P_{xB}$.

No estado fundamental, os elétrons ocupam os orbitais ligantes, favorecendo a estabilidade da molécula. No estado excitado, os elétrons são levados para os orbitais antiligantes, de onde retornam posteriormente, com a liberação do excesso de energia absorvida na forma de fótons. O valor da diferença de energia entre os orbitais ligantes e antiligantes pode ser medido a partir de técnicas de espectroscopia na região do ultravioleta visível do espectro da radiação eletromagnética, como veremos mais adiante.

3.5 Polímeros conjugados

Polímeros conjugados têm suas cadeias principais formadas por átomos de carbono (com a presença ou não de heteroátomos, como Nitrogênio ou Enxofre) unidos por ligações duplas e simples, que se alternam. Essa alternância das ligações é a condição básica para que exista condutividade nos polímeros. Do ponto de vista

conceitual, o exemplo mais simples para entender a física dos polímeros conjugados é o caso do poliacetileno (Fig. 20), polímero conjugado que quando dopado pode exibir uma alta condutividade elétrica, comparável à dos metais. A descoberta da condutividade em filmes de poliacetileno condutor deu a H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid e A. J. Heeger, o prêmio Nobel de Química do ano 2000.

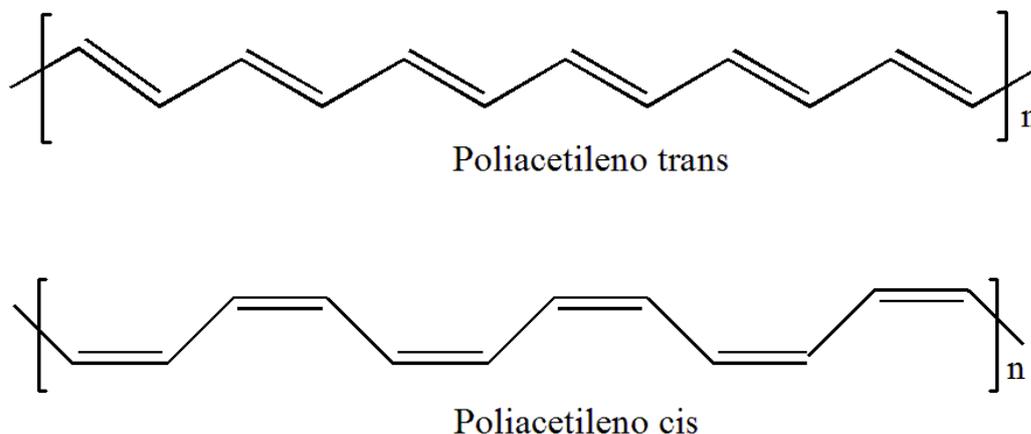


Figura 20: Exemplo mais simples para entender a física dos polímeros, o Poliacetileno nas suas duas possíveis formas Trans-poliacetileno e Cis-poliacetileno.

As ligações conjugadas se comportam de maneira bem diferente das demais ligações químicas. Enquanto que em compostos com apenas ligações simples os orbitais moleculares estão restritos apenas aos dois átomos que realizam a ligação em compostos conjugados os orbitais moleculares estão “espalhados” por dois, três ou mais átomos, tais ligações são ditas deslocalizadas. (Roth e Carroll, 2015). Elétrons de ligações deslocalizadas possuem mais liberdade para se moverem, podendo “viajar livremente” entre os átomos da molécula. Entretanto, para que ocorra a deslocalização é necessário que os átomos que participam da ligação estejam no mesmo plano espacial. Um bom exemplo de elétrons deslocalizados ocorre nos metais e em moléculas como Benzeno e Poliacetileno. (Fig. 21)

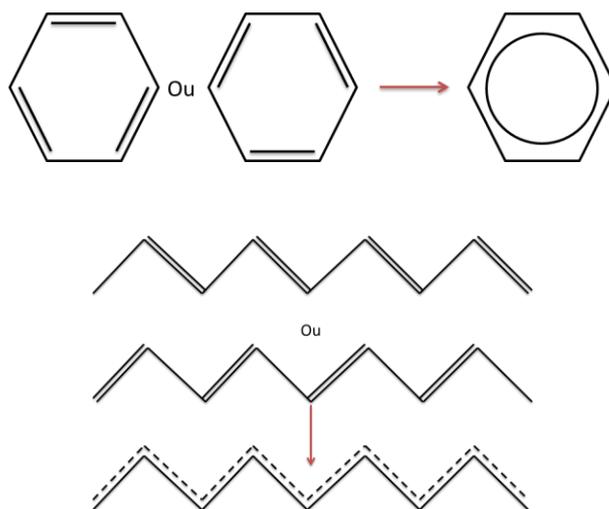


Figura 21: Deslocalização eletrônica para o Benzeno e para o Poliacetileno. Em sistemas deslocalizados os eletrons não pertencem a uma ligação isolada mas sim estão “espalhados” pela molécula, sendo essa propriedade fundamental para a característica condutora dos polímeros conjugados.

O Benzeno é uma molécula planar, em que os átomos de carbono se encontram hibridizados na forma sp^2 , formando um ângulo de 120° , idêntico ao ângulo de um hexágono planar. Cada carbono possui outro orbital p, que forma um ângulo reto em relação aos planos dos orbitais sp^2 . Pelo fato do benzeno ser planar, os seis orbitais p são paralelos entre si e estão muito próximos uns dos outros. Essa proximidade dos orbitais p permite que se sobreponham lateralmente, ou seja, cada orbital p se sobrepõe aos orbitais p adjacentes. Essa sobreposição resulta em duas nuvens eletrônicas, acima e abaixo do plano do hexágono, ambas com a mesma densidade eletrônica em todas as ligações carbono-carbono. No benzeno, o comprimento de cada ligação carbono-carbono é de $1,39\text{Å}$, menor que uma ligação simples ($1,54\text{ Å}$) e maior que uma ligação dupla ($1,33\text{ Å}$). Em outras palavras, o benzeno não exhibe uma alternância de ligações duplas e simples, e sim uma completa deslocalização eletrônica (Bruice).

De forma semelhante, o Poliacetileno (Fig. 20) é formado por átomos de carbonos localizados em um mesmo plano. No Poliacetileno, os carbonos também apresentam hibridização sp^2 e os orbitais p estão paralelos entre si, tão próximos uns dos outros que se sobrepõem.

Numa macromolécula, como é o caso do poliacetileno, à semelhança do que ocorre em cristais, a sobreposição dos orbitais leva ao surgimento de uma estrutura de níveis de energia muito próximas, formando duas bandas, uma π ligante, e a outra π^* antiligante, separadas por um gap. O mais alto nível ocupado da banda ligante recebe o nome de HOMO (do inglês “highest occupied molecular orbital”), equivalente ao nível

de Fermi, e o mais baixo nível da banda de condução desocupado recebe o nome de LUMO (do inglês lowest unoccupied molecular orbital). Numa linguagem de física do estado sólido, essas bandas podem ser chamadas de banda de valência e de banda de condução, respectivamente (Roth e Carroll, 2015).

A banda π do Poliacetileno encontra-se completamente preenchida enquanto a banda π^* está completamente vazia. Qual deve ser então a separação entre o HOMO e o LUMO, isto é, o gap em energia, nas bordas da primeira zona de Brillouin, considerando o Poliacetileno como uma rede unidimensional com constante de rede a.

Devido à simetria da cadeia não há custo energético se houver deslocamento na ligação dupla no trans-poliacetileno, assim era de se esperar que no estado fundamental a energia do trans-poliacetileno antes e depois do deslocamento tenha valores degenerados e conseqüentemente não há gap de energia entre o HOMO e LUMO, isto é, o trans-Poliacetileno deveria apresentar um comportamento metálico. Entretanto, devido à instabilidade de Peierls, o Poliacetileno passa de um condutor metálico para um semiconductor, que pode ser associado à diferença de comprimento entre as ligações duplas e simples que se formaram. (Roth e Carroll, 2015)

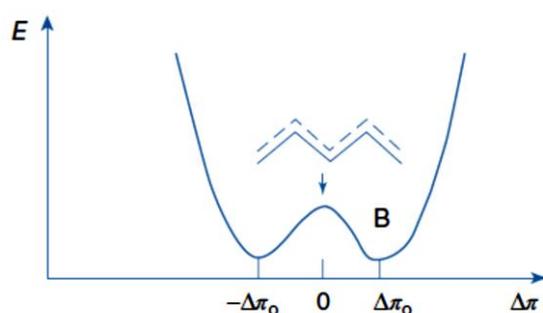


Figura 22: Ilustração da degenerescência energética do trans-poliacetileno. Não há diferença de energia para a estrutura do trans-poliacetileno se houver o deslocamento da ligação π devido a simetria da cadeia.

Nem sempre o deslocamento das ligações leva a estruturas com energia do estado fundamental degenerado relação à estrutura anterior, em alguns casos como no cis-poliacetileno o deslocamento da ligação leva a uma estrutura energeticamente diferente em relação a anterior (Fig. 23), conseqüentemente haverá um gap de energia entre o HOMO e LUMO dando ao cis-poliacetileno um comportamento tipicamente de semiconductor. Dessa forma, em geral, polímeros conjugados têm um comportamento elétrico típico de semiconductor, com um gap de energia entre as bandas de valência e de condução menor que 3 eV.

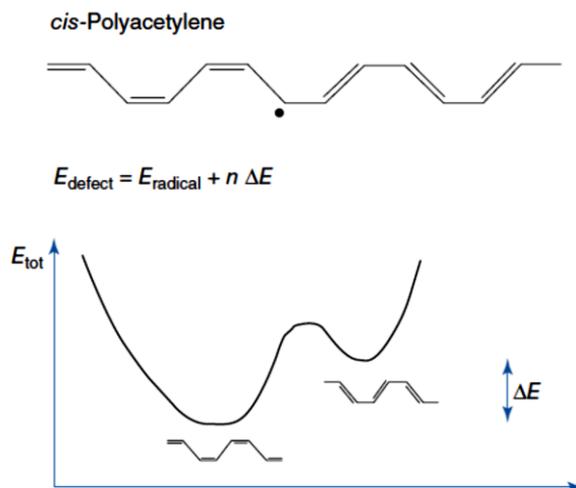


Figura 23: O deslocamento da ligação π leva a uma diferença energética na estrutura, dessa forma a simetria de translação em estruturas semelhantes a do *cis*-poliacetileno é menor se comparada ao caso do *trans*-poliacetileno.

3.6 Polímeros condutores

Muito comumente durante o processo de polimerização do poliacetileno podem acontecer algumas falhas na alternância das ligações quebrando a simetria translacional do sistema. Essas falhas não ocorrem apenas no poliacetileno ou nos polímeros em geral sendo também observadas em semicondutores, podendo ser investigadas através da ressonância eletrônica de spin (ESR) devido à formação de um spin desemparelhado (Fig. 24) (Roth e Carroll, 2015).

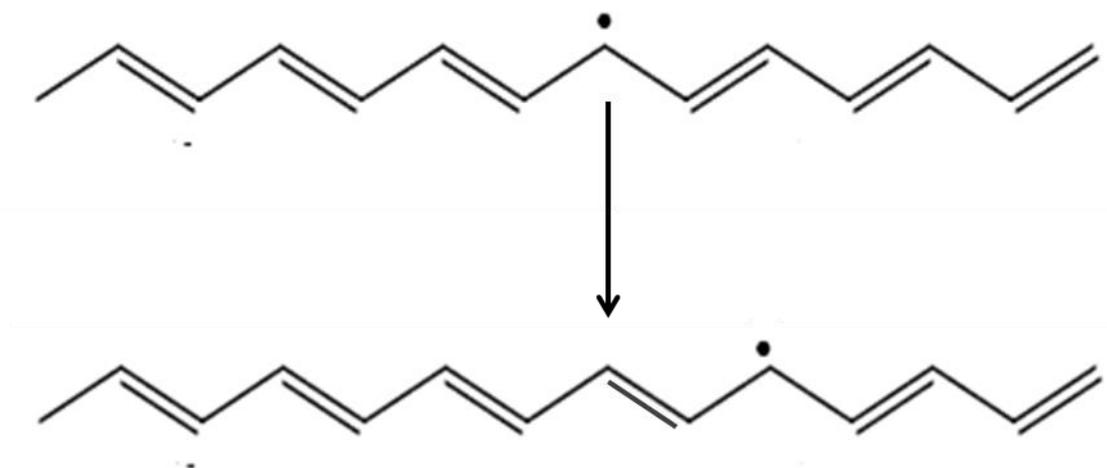


Figura 24: Possível falha na cadeia do poliacetileno ocorrida durante a polimerização. Sendo conhecida como soliton a falha pode se mover na cadeia devido ao fato que a simetria da cadeia.

Tais defeitos, que são conhecidos como sólitons, podem ser neutros ou carregados positivamente ou negativamente. Se o defeito não tiver spin líquido, não será possível observá-lo por ESR, mas mesmo assim, o sólito causa variações no espectro de absorção do polímero, o que pode ser visto pelo uso da espectroscopias de UV-Vis. Essa falha na alternância das ligações simples e duplas cria um nível que não é nem ligante e nem antiligante, mas sim um nível não ligante. Dessa forma, o elétron correspondente, cuja energia está localizada no meio da região proibida, o gap, não deve participar da ligação covalente que une os átomos na cadeia. Um grande quantidade de falhas na cadeia de um polímero deve levar à criação de uma banda no meio do gap, como decorrência da sobreposição dos níveis não ligantes dos diferentes sólito, o que pode até mesmo conectar a banda ligante com a banda antiligante, eliminando o gap (Roth e Carroll, 2015).

Os sólitons, que podem se mover livremente na cadeia polimérica, uma vez que sua energia não depende da posição em que eles se encontram no polímero. Além de ocorrerem devido às falhas na cadeia, os sólitons podem ser gerados de três maneiras diferentes: por dopagem química, através de uma reação redox, por fotogeração ou por injeção de cargas (Roth e Carroll, 2015).

Logo após a descoberta do poliacetileno com alta condutividade por Shirakawa (*Kuroda e Shirakawa, 1987*) (*Chiang et al., 1977*) em 1977, Su, Schrieffer, e Heeger propuseram que os sólitons são os responsáveis pelo aumento na condutividade elétrica do polímero fazendo com que seu comportamento mude de semicondutor para o de condutor, no que ficou conhecido como modelo SSH. Eles notaram que uma equação diferencial não linear tendo uma onda solitária (o sólito) como solução podia ser formulada para o poliacetileno e que existia uma relação entre as falhas da cadeia e as ondas solitárias (Roth e Carroll, 2015).

Enquanto os sólitons ocorrem para moléculas com a energia no estado fundamental degenerada (Fig 25), eles não podem ocorrer quando a energia das moléculas dos polímeros conjugados é não degenerada (Fig 26). Devido ao fato que o deslocamento da dupla ligação na cadeia leva a estruturas energeticamente diferentes impossibilitando o sólito de transitar livremente, sendo nestes casos falhas localizadas (Roth e Carroll, 2015).

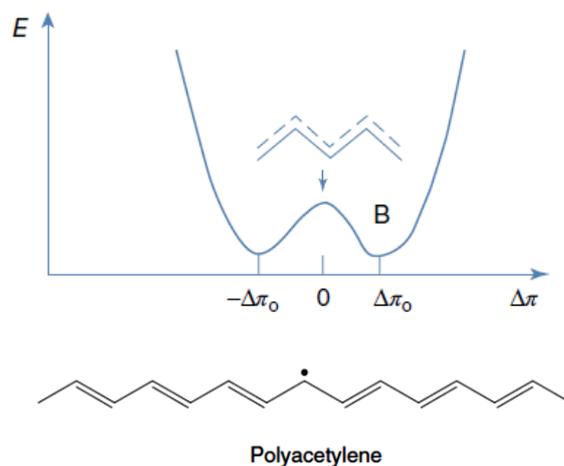


Figura 25: Energia do estado fundamental para trans-poliacetileno (sóliton). Devido a degenerescência energética o sóliton pode se mover livremente na cadeia.

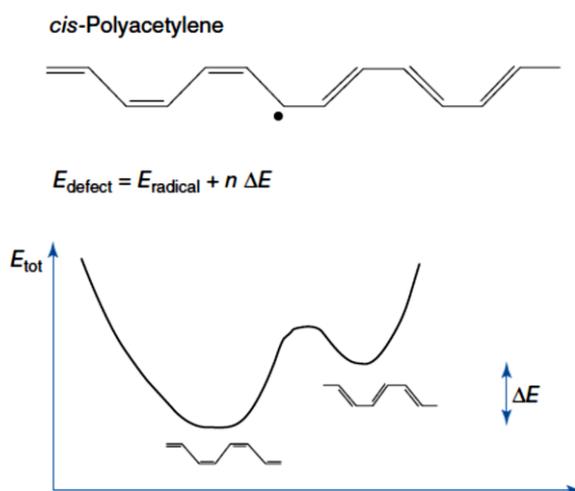


Figura 26: Energia do estado fundamental para trans-poliacetileno. A falha no cis-poliacetileno é localizada devido a diferença de energia das estruturas quando ocorre o deslocamento da ligação π .

Nos casos não degenerados pode ocorrer de duas falhas localizadas se formem próximas dando origem aos pólarons e bipólarons. Esse par de falhas recupera a mobilidade do sóliton, sendo responsável pela condutividade em polímeros conjugados com estrutura não degenerada. Polárons podem surgir quando, por exemplo, um sóliton positivo encontra um sóliton neutro, e um bipólon acontece quando dois sólitons positivos ou dois sólitons negativos se encontram. São os pólarons e os bipólarons os responsáveis pelo ganho de condutividade em polímeros com energia do estado fundamental não degenerada (Roth e Carroll, 2015).

Portanto, levando em conta tudo o que foi dito, dominar os polímeros conjugados, condutores e semicondutores, torna possível criar novas tecnologias úteis

para nosso cotidiano, ajudando na solução de problemas. Para tanto é preciso conhecer técnicas e procedimentos experimentais que permitam obter informações a respeito dos polímeros e dos dispositivos que se pretende criar. Neste trabalho estudamos algumas técnicas, que serão vistas no próximo capítulo, que nos permitiu obter informações importantes para conhecer melhor o PEDOT:PSS e caracterizar suas propriedades antes e depois dos tratamentos realizados.

4 Técnicas Experimentais

Técnicas experimentais são um conjunto de ferramentas elegantes que permitem reunir informações qualitativas e quantitativas sobre a composição e estrutura da matéria, uteis na resolução de problemas. É necessário escolher corretamente que técnica utilizar para obter tais informações. Sendo assim, é necessário conhecer os princípios fundamentais de funcionamento e operação dos dispositivos de medida de forma a garantir a validade dos resultados obtidos. Este capítulo apresenta um resumo desses princípios das técnicas utilizadas durante este trabalho utilizadas para estudar o PEDOT:PSS.

4.1 Espectroscopia

O que acontece quando a radiação eletromagnética incide sobre uma superfície? Por que as folhas das plantas são normalmente verdes enquanto as pétalas de flores são de cores variadas? Por que nossa pele sofre queimaduras quando exposta ao Sol por um prolongado tempo? As respostas de todas essas perguntas passam pela espectroscopia.

Espectroscopia é um conjunto de métodos para o levantamento de dados físico-químicos que possibilita a análise de substâncias através da obtenção de registros e interpretação de dados relativos à emissão, absorção, reflexão ou espalhamento da radiação (Dicionarioportugues.Org, 2017). Cada região do espectro (como as regiões do ultravioleta, infravermelho, raios-X, visível, raios gama e micro-ondas, por exemplo) corresponde a uma diferente faixa de energia da radiação e, assim, possibilita a excitação da matéria em processos que envolvem diferentes fenômenos ocorrendo nas moléculas que compõem a substância analisada, como vibrações ou rotações de átomos ou grupos moleculares, ou por transições eletrônicas diretas (Alcantara Jr, 2002).

O espectro é a resposta da intensidade da radiação em função de seus parâmetros característicos como comprimento de onda λ , número de onda κ , ou frequência ν . Existem diversas técnicas que podem ser usada para obter informações sobre a natureza e organização dos átomos e moléculas que compõem um sistema.

É possível estudar materiais cristalinos a partir da espectroscopia. Os dados obtidos dão informações sobre o parâmetro de rede, estrutura cristalina, natureza do

atômica, cristalinidade, etc. Para sistemas moleculares também é possível obter informações acerca do tipo de ligação, conformação da molécula, cristalinidade, morfologia, tamanho de partícula, etc. É ainda possível detectar mudanças ocorridas nesses parâmetros pela comparação entre o espectro obtido com aqueles disponíveis em um banco de dados (Koenig e Rapra Technology, 2001).

4.2 Espectroscopia de átomos ou moléculas

A faixa de micro-ondas, que se estende de 1 até 100 GHz, é a região da espectroscopia de ressonância de spin e da espectroscopia rotacional para pequenas moléculas em fase gasosa. Após as micro-ondas vem à região de infravermelho, compreendida entre a faixa superior de micro-ondas até o começo da região do visível, Tera-Hz. Para a faixa de energia entre 10^{11} até 10^{12} Hz são excitados modos rotacionais, enquanto que o infravermelho próximo, 10^{14} Hz, é a região de espectros vibracionais moleculares. Transições eletrônicas são observadas na região do ultravioleta-visível, onde podem ser identificadas as bandas de energia moleculares, que consistem da superposição de transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais. Por fim, a região de raios-X e raios- γ corresponde a transições eletrônicas mais internas (Fig 27) (Alcantara Jr, 2002).

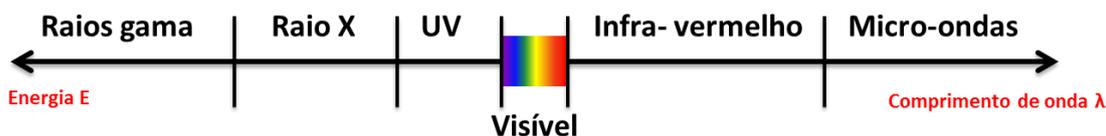


Figura 27: Espectro da radiação eletromagnética.

As técnicas experimentais para o estudo de átomos e moléculas mais frequentemente utilizadas são a espectroscopia de absorção, espectroscopia no infravermelho utilizando transformada de Fourier (FTIR) e a espectroscopia Raman.

A espectroscopia de absorção clássica utiliza uma fonte de radiação não coerente (geralmente pelo uso de lâmpadas de He, Xe, Ar, etc). Uma vez gerada a radiação passa por um monocromador que seleciona o comprimento de onda e em seguida incide na amostra podendo ser transmitida ou refletida, sendo a intensidade do feixe transmitido ou refletido medida como função do comprimento de onda. Pela comparação com a intensidade coletada a partir de um feixe de referência idêntico ao

que incidiu sobre a amostra, o espectro de absorção ou transmissão correspondente pode ser obtido. Caso a radiação incidente esteja na região do ultravioleta visível, ou até do infravermelho próximo, a técnica é conhecida como espectroscopia UV-Vis (Alcantara Jr, 2002).

A radiação infravermelha possui energia suficiente apenas para causar transições vibracionais e rotacionais em algumas espécies moleculares. Para que possa absorver radiação infravermelha, uma molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional. Apenas nessas circunstâncias o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de seu movimento, o que não ocorre com moléculas mononucleares, como O_2 , N_2 ou Cl_2 (Holler *et al.*, 2009).

A técnica de espectroscopia no infravermelho permite identificar os componentes de uma molécula e os tipos de ligações entre os átomos que compõem a molécula. Também é possível identificar compostos orgânicos, inorgânicos e biológicos, e fazem a determinação de contaminantes, entre outras aplicações. Existem dois tipos principais de espectroscopia no infravermelho, a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e a espectroscopia Raman (Holler *et al.*, 2009).

Antigos equipamentos de espectroscopia no infravermelho eram bastante limitados. A partir dos anos de 1980, ocorreu uma mudança drástica nos instrumentos, que passaram a utilizar transformadas de Fourier para o tratamento dos dados, melhorando a relação sinal-ruído em mais de uma ordem de magnitude em relação aos antigos equipamentos dispersivos. A técnica tornou as medidas mais rápidas, com bons espectros obtidos com maior resolução. Os espectrofotômetros de infravermelho do tipo FTIR funcionam com base no interferômetro de Michelson para obtenção dos espectros (Holler *et al.*, 2009).

A espectroscopia Raman é uma técnica complementar ao FTIR, muito utilizada no estudo de estruturas moleculares. A técnica se diferencia, entretanto, na forma da interação com a matéria. Enquanto a espectroscopia UV-Vis e a espectroscopia por transformada de Fourier se baseiam na absorção de radiação e uma comparação com a intensidade proveniente de uma amostra de referência, a espectroscopia Raman utiliza o espalhamento inelástico da luz monocromática incidente para obter informações da amostra. Em um espalhamento inelástico parte de energia é

absorvida pela amostra de modo a excitar os modos vibracionais da molécula (Fig. 28) (Alcantara Jr, 2002).

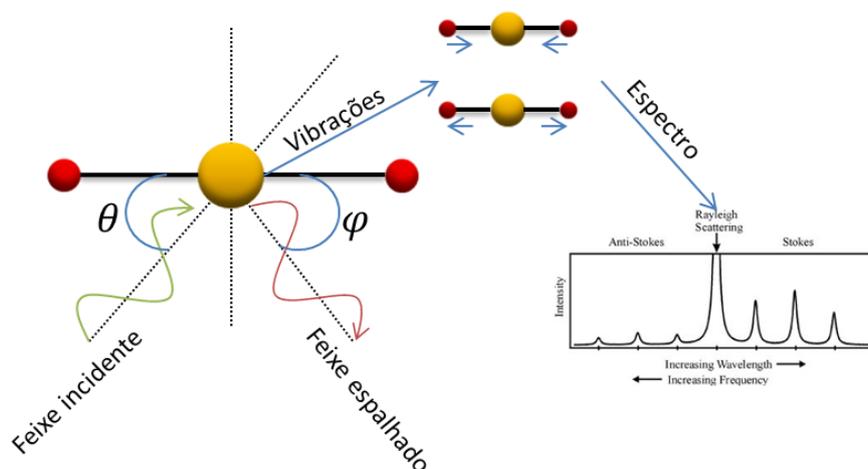


Figura 28: Ilustração do espalhamento Raman, espalhamento inelástico em que parte de energia é absorvida pela amostra de modo a excitar os modos vibracionais da molécula.

4.3 Espectroscopia Raman

O espalhamento Raman, que deu origem à espectroscopia Raman, foi predito teoricamente em 1923 pelo físico indiano Sir Kariamanickam Srinivasa Krishnan (Wikipedia, 2017) e observada pela primeira vez pelo físico, também indiano, Chandrasekhara Venkata Raman. Por esse trabalho, Raman ganhou o prêmio Nobel de física em 1930 (ele também obteve prêmio Lênin da paz em 1957 (Wikipedia, 2014)). A espectroscopia Raman se tornou uma ferramenta importantíssima para o estudo das estruturas moleculares de várias substâncias, sendo utilizada em muitas pesquisas nas áreas de física, química, biologia, materiais, etc. Juntamente com a técnica de FTIR, a espectroscopia Raman é importante para o estudo de polímeros por fornecer informações relativas à conformação, estrutura, composição e interações intermoleculares em macromoléculas complexas (Koenig e Rapra Technology, 2001).

Quando um feixe de radiação eletromagnética, de uma dada energia $h\nu$, incide sobre uma amostra de interesse, a energia pode ser absorvida, transmitida ou espalhada. Três tipos distintos de espalhamento são possíveis, o Tyndall, o Rayleigh e o Raman (Szymanski, 1967). O espalhamento Tyndall, observado primeiramente em 1857 por Michael Faraday e explicado posteriormente, em 1868, pelo físico inglês John Tyndall, é aquele frequentemente observado ao amanhecer, quando partículas de água

ainda estão dispersas no ar, ou quando partículas de poeira ficam suspensas durante a limpeza de umacasa, o que torna possível “ver” a trajetória da luz como decorrência de seu espalhamento pelas partículas coloidais suspensas no meio (Fig. 29) (Kleber *et al.*, 2011) (Rocha *et al.*, 2010).

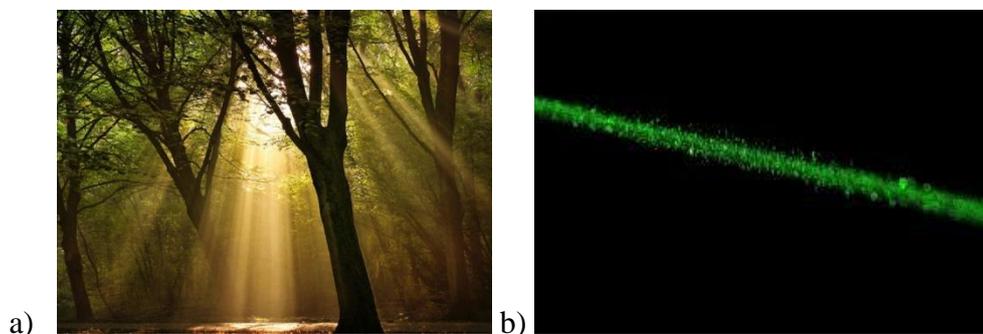


Figura 29: O espalhamento Tyndall é o responsável por nos permitir observar a trajetória da luz, a) ao amanhecer quando a luz colide elasticamente com gotículas de água da atmosfera b) ou com partículas de poeira suspensa.

Posteriormente a Tyndall, o físico também inglês John William Strutt, que veio a se tornar Lord Rayleigh, com intuito de melhor explicar a razão do céu ser como visto azul durante o dia, generalizou os conceitos de Tyndall em 1871, estendendo o conceito do espalhamento da luz por partículas para o caso de moléculas, com tamanhos de cerca de 1/10 do comprimento de onda, que estão suspensas no meio. Segundo Rayleigh, o céu azul ocorre pelo fato das moléculas de gases presentes na atmosfera, como oxigênio e nitrogênio, espalharem mais a coloração azul que às cores correspondentes aos demais comprimentos de onda, fazendo com que os nossos olhos percebam a cor do céu como azul (Kleber *et al.*, 2011) (Rocha *et al.*, 2010).

Podem-se tratar ambos os casos como devidos a colisões elásticas dos fótons com as partículas presentes no meio. Em tais colisões, não ocorrem mudanças individuais da energia de cada fóton, e conseqüentemente o comprimento de onda da luz não sofre mudanças.

C.V. Raman observou que, em alguns casos, quando substâncias puras, sólidas, líquidas ou gasosas, eram irradiadas com luz monocromática de frequência ν_0 não correspondente à sua região de absorção característica, a maior parte da luz as atravessa sem nenhuma dificuldade. No entanto, uma pequena parte da radiação será espalhada pelas moléculas do sistema, em direções diferentes daquela incidente (caso do espalhamento Rayleigh). No entanto, se parte dessa luz espalhada sofre um deslocamento em frequência comparativamente à luz incidente, ocorre o fenômeno

conhecido como espalhamento Raman. O deslocamento observado na frequência da radiação espalhada, $\Delta\nu$, denominado de frequência Raman, independe da frequência de excitação, mas apenas das características da substância irradiada. Quando o foton espalhado apresenta menor energia que o foton incidente o espalhamento é dominado Stokes, enquanto que para ftons espalhados com energia maior que os ftons incidentes o espalhamento é denominado anti-Stokes (Szymanski, 1967) (Holler *et al.*, 2009)

É possível explicar tanto clássica quanto quanticamente, o que Raman observou. Classicamente, o espalhamento Raman ocorre devido a uma polarização da molécula após a interação com o campo elétrico-magnético da luz. A componente elétrica da radiação luminosa varia no tempo com $E(t) = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$, onde E_0 é a amplitude da vibração e ν_0 é a frequência da luz. Se uma molécula é irradiada pela luz um momento de dipolo elétrico $P(t) = \alpha E(t) = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$ é induzido na molécula, onde α é a polarizabilidade. Se a molécula vibra com frequência ν_m , o deslocamento do núcleo é dado por, $q = q_0 \cos(2\pi\nu_m t)$, onde q_0 é a amplitude de vibração. Para pequenas oscilações, α pode ser considerado como uma função linear de q_0 , $\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 + \dots$, com α_0 sendo a polarizabilidade na posição de equilíbrio, $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0$ é a taxa de variação de α com relação a variação de q , avaliado na posição de equilíbrio. Assim, a polarização pode ser escrita como

$$\begin{aligned} P(t) &= \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) = \\ &= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 \cos(2\pi\nu_m t) E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) = \\ &= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_m)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_m)t] \} \end{aligned}$$

(Ferraro, 2003).

O primeiro termo é referente ao espalhamento Rayleigh, enquanto o segundo diz respeito ao espalhamento Raman. O termo $(\nu_0 - \nu_m)$ está associado ao espalhamento Raman anti-Stokes e $(\nu_0 + \nu_m)$ se refere ao espalhamento Raman Stokes. Para os casos em que $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0$ é zero, não ocorre espalhamento Raman (Fig. 30) (Ferraro, 2003).

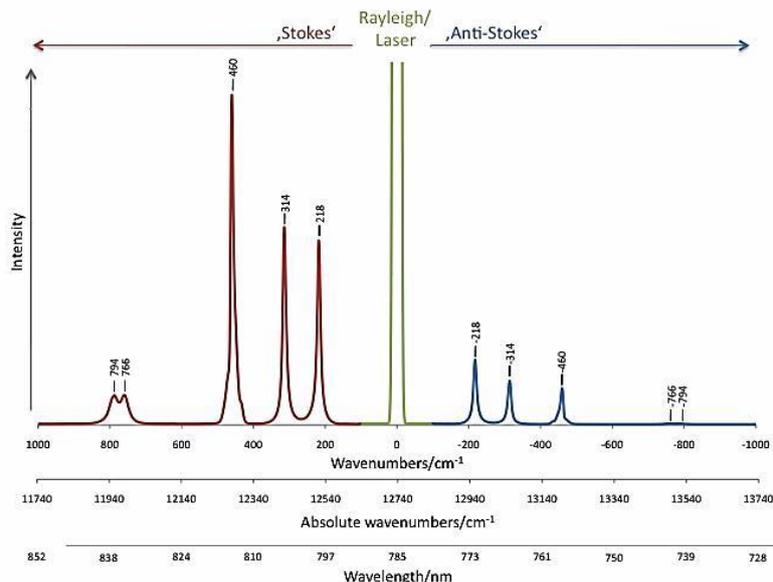


Figura 30: Espectro do espalhamento Raman Stokes (esquerda) quando o foton espalhado apresenta menor energia que o foton incidente. Espectro do espalhamento Raman Anti-Stokes (direita) quando os foton espalhados com energia maior que os foton incidentes (Imagem retirada do site <http://www.raman.de/>, 16/01/17).

Quanticamente, o espalhamento pode ser entendido como correspondendo um choque inelástico entre a molécula e o fóton. Considere que os fótons da luz incidente possuem energia $h\nu_0$ e que estes colidem inelasticamente com uma molécula que se encontra no estado fundamental. Estas colisões fazem com que a molécula sofra uma transição para um nível virtual mais alto de energia. Ao perder energia, a molécula passa para um estado excitado E_1 emitindo um fóton de menor energia, que é espalhado para o ambiente. A variação de energia do fóton é equivalente a uma variação $\Delta\nu$ na frequência, ou $\Delta\kappa$ no número de onda. Se a variação $\Delta\nu$ é negativa, este espalhamento é conhecido como Raman Stokes. Se, entretanto, acontecer da molécula estar num estado excitado quando colide inelasticamente com o fóton, ao retornar do estado virtual excitado ela irá para um nível mais baixo que o inicial, tornando a variação de $\Delta\nu$ positiva; esse é o processo de espalhamento denominado Raman anti-Stokes (Fig. 31).

$$E_{antes} = E_0 \xrightarrow{\text{foton}; E=h\nu_0} E_{depois} = h\nu_0 = h \frac{c}{\lambda_{Foton}} \xrightarrow{\text{Decaimento}} E' = h\nu';$$

$$\Delta\nu_m = \nu' - \nu_0 \rightarrow \Delta\kappa = \frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda}$$

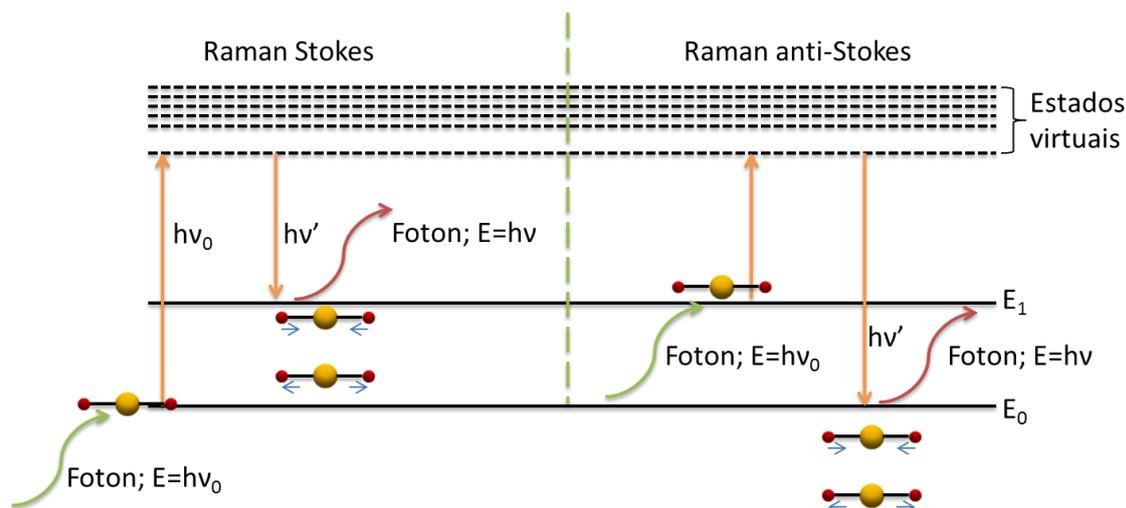


Figura 31: Espalhamento Raman visto a partir da mecânica quântica. Para um espalhamento Stokes, a molécula está no estado fundamental de energia quando se choca com o fóton. No caso Anti-Stokes, a molécula está num estado excitado ao se chocar com o fóton.

Considerando que a molécula possui uma massa reduzida μ e que as ligações possuem uma elasticidade de constante k , temos então que

$$\mu \frac{d^2q}{dt^2} = -kq,$$

onde q é o deslocamento vibracional da posição da molécula em relação ao comprimento de equilíbrio. Essa equação tem como solução

$$q = q_0 \cos(\omega t)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 2\pi\nu_m$$

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

onde ν_m é a frequência de oscilação da molécula, que depende das propriedades elásticas de cada ligação e da massa reduzida de cada molécula. Assim diferentes ligações possuem diferentes frequências de oscilação, que dependem de quais átomos estão ligados entre si (Ferraro, 2003). Vibrações simétricas e antissimétricas também são percebidas diferentemente. A espectroscopia Raman de polímeros é sensível a mudanças conformacionais das moléculas, como a transposição da configuração cis para trans em relação à ligação dupla C=C, ou à transformação de anéis aromáticos da forma benzenóide para a quinoide (Koenig e Rapra Technology, 2001; Fai *et al.*, 2013).

4.4 Espectroscopia Uv-Vis

A região ultravioleta-visível (UV-Vis) corresponde a uma pequena porção do espectro eletromagnético, compreendida entre 190 nm - 800 nm (Fig 32). Apesar de ser uma pequena região, quando comparada a todo o espectro, essa faixa de comprimento de onda é responsável por vários fenômenos observáveis no cotidiano, como por exemplo, a cor das plantas, a fotossíntese, a sensação de calor ao se expor ao sol, geração da vitamina D pelo corpo humano, geração de energia solar, etc.

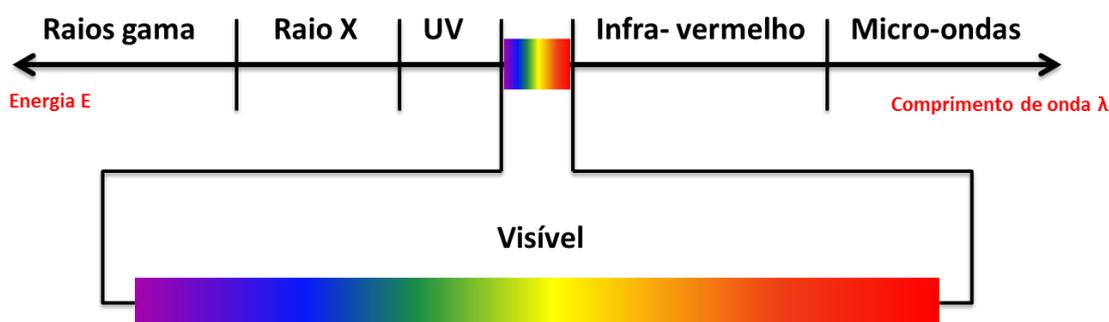


Figura 32: Espectro da luz(visível) compreendida entre 190 nm - 800 nm.

Enquanto a interação de uma molécula com luz na região do infravermelho, seja na forma de absorção ou por espalhamento Raman, causa transições vibracionais, a radiação na região do ultravioleta (UV) visível (Vis), de menor comprimento de onda e, conseqüentemente, maior energia, dá origem a transições eletrônicas. Isto significa que quando a energia do fóton da região de UV-Vis é absorvida pela molécula, um elétron salta de um nível mais baixo, geralmente o estado fundamental, para um estado de energia mais alto.

A absorção de radiação no UV-Vis geralmente resulta na excitação de elétrons da camada de valência. Dessa forma, os comprimentos de onda dos picos de absorção podem ser relacionados com os tipos de ligações nas moléculas sob estudo. A espectroscopia de absorbância molecular é de grande importância para a identificação dos grupos funcionais presentes em moléculas e a determinação quantitativa da presença de compostos.

É possível calcular a energia necessária para o elétron saltar do estado fundamental para o estado excitado. Como Segundo Einstein, a energia transportada por um fóton é $E = h\nu$, e assim para que a energia do fóton seja absorvida pela molécula é necessário que ela seja igual à diferença de energia entre os estados fundamental e excitado da molécula (Fig. 33):

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$\Delta E = h \frac{c}{\lambda},$$

onde E_1 é a energia do estado fundamental, E_2 é a energia no estado excitado e h a constante de Planck onde h , ν é a frequência da luz, c é a velocidade da luz no vácuo e λ é seu comprimento de onda. Moléculas, ou partes de moléculas, que apresentam transições majoritariamente na região do UV-Vis são conhecidas como cromóforos (Mindtouch®, 2016).

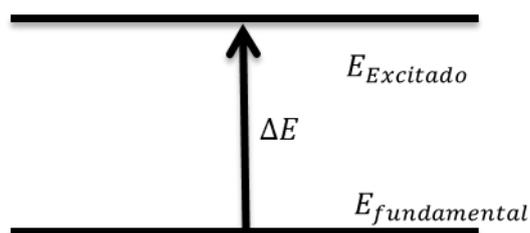


Figura 33: Diferença de energia entre dois estados de energia de um elétron. O elétron sofre uma transição entre níveis eletrônicos quando absorve energia de um fóton proveniente da região do visível.

Geralmente, a transição mais provável na absorção acontece do mais alto orbital molecular ocupado (HOMO) para o mais baixo orbital molecular desocupado (LUMO). Qualquer transição eletrônica deve obedecer a regras de seleção específicas, que determinam quais são aquelas mais prováveis, ou permitidas, e quais transições seriam menos prováveis, ou proibidas. Os modelos teóricos são em geral aproximações, e assim em alguns casos algumas dessas transições proibidas são observadas, embora com intensidades muito mais baixas que as das transições permitidas.

Transições do tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ocorrem quando um elétron do orbital ligante σ é excitado para o orbital antiligante σ^* , devido à absorção de radiação na região de ultravioleta (com $\lambda < 185\text{nm}$). Transições do tipo $n \rightarrow \sigma^*$ ocorrem em compostos saturados contendo pares de elétrons não compartilhados. Essas transições geralmente necessitam de menos energia que as do caso anterior, podendo ocorrer na região entre 150nm e 250nm. Transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ são aquelas mais comuns na espectroscopia de absorção de compostos orgânicos, pelo fato de que as energias envolvidas estão numa região espectral experimentalmente conveniente, entre 200nm e 700 nm. (Fig. 34)

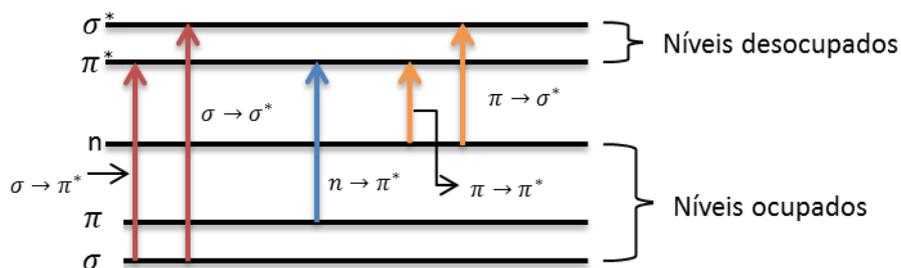


Figura 34: Possíveis transições que um elétron pode sofrer ao absorver energia de um fóton.

Em ambos os casos é necessário a presença de grupos funcionais insaturados, que comtêm elétrons π . É para esses centros de absorção insaturados que o termo cromóforo realmente se aplica (Holler *et al.*, 2009). Na fig. 35 mostra alguns exemplos de cromóforos e suas transições.

Cromóforo	Transição	Comprimento de onda aproximado de máxima absorção
	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	150
	$n \rightarrow \sigma^*$	185
	$n \rightarrow \sigma^*$	195
	$\pi \rightarrow \pi^*$	195
	$n \rightarrow \pi^*$	170
	$\pi \rightarrow \pi^*$	300

Figura 35: Alguns exemplos de cromóforos, as transições sofridas e o comprimento de onda que absorvem(Thomas e Burgess, 2007).

4.4.1 Lei de Beer-Lambert

Considere que um filme fino de comprimento d é irradiado por um feixe de luz monocromática de intensidade I_0 e de comprimento de onda λ . Devido a processos de absorção, e desconsiderando processos de espalhamento e reflexão, a intensidade da luz que emerge após atravessar o filme sofre atenuação para uma intensidade I (Fig. 36).

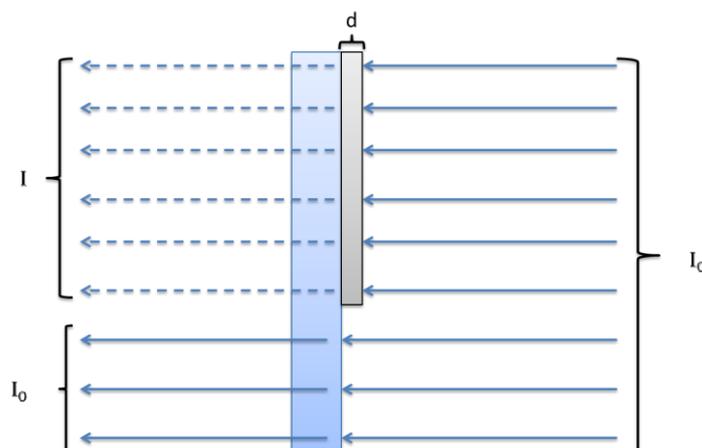


Figura 36: Atenuação da intensidade da luz ao atravessar uma superfície, devido à absorção de energia pelo material que compõe a superfície.

A variação na intensidade da luz, descrita pela lei de Beer-Lambert, depende linearmente tanto da espessura do filme quanto da densidade do material que o constitui, isto é, de sua concentração por área (Fig. 37), na forma

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \mu d$$

$$\epsilon = \frac{A}{d\mu},$$

onde A é a absorvância, μ é a concentração e ϵ é o coeficiente de extinção molar, uma constante que depende somente da natureza da molécula que compõe o filme, bem como do comprimento de onda da luz incidente (Perkampus *et al.*, 2013).



Figura 37: A lei de Beer-Lambert afirma que a absorvância varia linearmente com a espessura do filme, mantendo a concentração constante ou linearmente com a concentração, mantendo a espessura constante.

Outra quantidade importante medida é a transmitância, que mede quanto do feixe conseguiu atravessar o filme. A transmitância é dada por $T = \frac{I}{I_0} 100$, se relaciona com a absorvância por $A = \log \frac{100}{T(\%)}$.

4.5 Caracterização elétrica

Tanto para a academia quanto para a indústria, a determinação das propriedades elétricas de um material é de fundamental importância, não apenas por possibilitar a caracterização de dispositivos preparados com os materiais já conhecidos, como também por abrir caminho para o desenvolvimento de novos materiais.

Há diversas formas de fazer com que cargas fluam através de um material. Mais frequentemente isso ocorre devido à variação de um campo magnético externo, ou pela existência de um gradiente de concentração de algum de seus componentes, pelo efeito fotoelétrico, ou ainda pela aplicação de campo elétrico, o que, de longe, é a situação mais comumente observada. Essas causas não são excludentes, e podem acontecer simultaneamente.

A relação entre a corrente que flui e a diferença de potencial, grandeza responsável por impulsionar as cargas, é expressa pela lei de Ohm:

$$V = RI,$$

onde V é a diferença de potencial entre os terminais do dispositivo e R , conhecida como resistência elétrica, é a grandeza macroscópica que expressa o impedimento que os portadores de carga sofrem ao fluir devido à ação de V . Quão rápido os portadores irão fluir dependerá da natureza do material.

Por ser uma grandeza macroscópica extensiva, R não caracteriza o material e varia com as dimensões do dispositivo estudado. Assim, como se quer caracterizar o material em si, é necessário definir uma grandeza que seja invariante às dimensões e, dependa apenas do material que constitui o dispositivo: essa grandeza é conhecida como a resistividade, ρ .

Reescrevendo a equação anterior em termos de grandezas locais, independentes das dimensões do dispositivo, tem-se

$$Ex = RJA$$

$$E = \rho \cdot J$$

$$\rho = \frac{RA}{x},$$

onde ρ é a constante de proporcionalidade entre a densidade de corrente e o campo elétrico, ambas grandezas locais.

Vale salientar que a lei de Ohm não é sempre observada irrestritamente em todos os casos, isto é, para muitos sistemas ela é válida apenas para uma pequena região da curva $J \times E$, geralmente para pequenos valores de campo e baixas densidades de

corrente. Existem outros modelos que melhor explicam o comportamento não lineares observados em diversos sistemas, como o modelo de Poole-Frankel para transporte em sistemas com armadilhas de carga, o modelo de transporte por tunelamento, quando a carga atravessa uma região proibida a ela, e o modelo de transporte de portadores por corrente limitada por carga espacial, no qual uma densidade de carga próxima ao eletrodo faz com que a densidade de corrente seja proporcional ao quadrado do campo elétrico (Stallinga, 2009).

Na caracterização elétrica de materiais, tanto a resistividade quanto seu recíproco, a condutividade elétrica σ , definida como

$$\sigma = \frac{1}{\rho},$$

são propriedades básicas muito importantes. Essas grandezas dependem de fatores intrínsecos do material como impurezas, densidade de portadores, mobilidade, etc., assim como também sofrem influência de fatores externos, como, por exemplo, temperatura, umidade e frequência de oscilação do campo elétrico.

O campo elétrico aplicado pode ou não variar no tempo. Quando E independe do tempo, a análise é dita dc, do inglês *direct current*, pelo fato do campo causar uma corrente invariante no tempo. Quando, porém, o campo elétrico possui uma componente temporal, isto é, E depende do tempo, a análise é dita ac, do inglês *alternating current*, pelo fato de causar uma corrente que oscila no tempo.

4.5.1 Resistência de folha

Quando a amostra é um filme muito fino, a resistência pode ser substituída por outra, conhecida como resistência de folha. Considere uma amostra em formato de paralelepípedo, com volume dado por $V = LA$, onde A é a área da base, como mostra a figura 38.

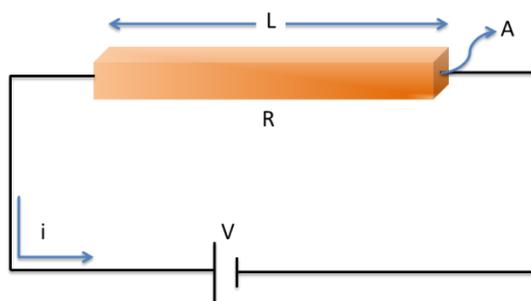


Figura 38: Circuito simples contendo uma fonte de tensão dc e uma amostra que funciona como um resistor.

A resistência, calculada a partir das propriedades da amostra, é dada por

$$R = \frac{\rho L}{A} = \frac{\rho L}{ht},$$

onde h e t são a altura e o comprimento da amostra. Se o módulo de h for muito pequeno, de apenas alguns micrômetros de espessura, a amostra pode ser classificada como um filme fino (Fig. 39). Nestas condições, sendo o módulo de t é comparável ao módulo de L , isto é, t possui a mesma dimensão que L , a expressão acima pode ser escrita como

$$R = \frac{\rho L}{hL} = \frac{\rho}{h} = R_s.$$

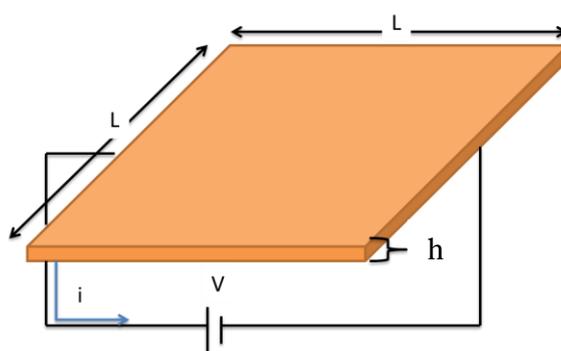


Figura 39: Filme fino de espessura h e comprimento e largura L no qual é aplicado uma tensão V . A resistência de um filme fino é conhecida como resistência de folha dependendo apenas da espessura do filme.

Perceba que o valor dessa nova resistência depende apenas da espessura do filme. Essa quantidade, que é conhecida como resistência de folha, tem como unidade Ω/\square (ohm/quadrado).

4.5.2 Métodos de medidas

Há vários métodos utilizados para medidas de resistividade. Como os materiais têm comportamentos diferentes, nem todos os métodos são igualmente úteis em todos os casos. Por exemplo, quando o dispositivo obedece à lei do Ohm para praticamente qualquer valor de V aplicado, o material que compõe o dispositivo é dito ôhmico; em geral, os bons condutores podem ser considerados ôhmicos.

Outra possível fonte de problemas está nos eletrodos, os contatos com o qual é possível aplicar tensão e medir a corrente, pois eles podem interferir nos valores da resistência medida e assim mascarar os valores da resistividade. Isto acontece quando os eletrodos possuem valores de resistência próximos da resistência da amostra, ou

quando a amostra é muito condutora, o que faz com que a leitura da resistência passe a ser apenas a resistência do eletrodo.

Algumas das principais técnicas utilizadas, e que são discutidas na literatura, são:

- Pontes de Wheatstone: Para casos em que o material apresenta pouca ou nenhuma resistência de contato.
- Métodos de pulso: Quando é necessário evitar aquecimento ou quando a amostra possui baixa rigidez dielétrica.
- Métodos de duas pontas
- Métodos de quatro pontas

4.5.2.1 Método de duas pontas

A lei de Ohm pode ser escrita da seguinte maneira

$$\rho = \frac{VA}{il}.$$

Assim, com o uso da equação acima, e conhecendo com precisão as dimensões do material, é possível medir diretamente a resistividade do dispositivo a partir do valor do campo elétrico aplicado e da corrente que, sob ação do campo dc aplicado, flui através da amostra (Fig. 40).

O método de duas pontas é o mais simples de ser aplicado. Utiliza-se uma fonte de tensão para gerar a diferença de potencial desejada, e um amperímetro para medir o valor da corrente que atravessa a amostra.

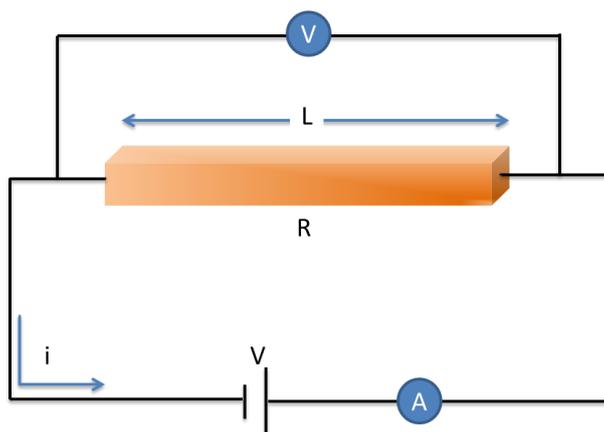


Figura 40: Medida da tensão aplicada aos terminais da amostra e a respectiva corrente que a atravessa, pelo método de duas pontas.

Entretanto, alguns problemas que não podem ser contornados no método de duas pontas podem vir a ocorrer, sendo o principal deles o fato da resistividade medida

(R_t) levar em conta o valor da resistência da amostra (R) e dos terminais (R_{eletrodo}) como um todo, não sendo possível separá-las, de forma que $R_t = R + 2R_{\text{eletrodos}}$.

Dessa forma o método de duas pontas se faz útil apenas quando a resistência da amostra é muito maior que a resistência dos terminais, ou seja, dos eletrodos utilizados na medida, caso contrário o valor observado na medida será maior que o valor da resistência da amostra.

4.5.2.2 Método de quatro pontas

Para contornar o problema devido às resistências dos eletrodos, que podem introduzir incertezas na medida, o método de quatro pontas pode ser utilizado. Esse método consiste em utilizar dois terminais para injetar corrente na amostra e dois terminais para medir a tensão responsável pelo fluxo de corrente. Dessa maneira, apesar dos contatos através dos quais a corrente atravessa terem resistência, esta resistência não influencia na medida, visto que a tensão é medida nos outros dois terminais, por onde não passa a corrente, não interferindo assim no valor da resistência da amostra.

O método foi proposto por F. Wenner em 1915 para medir a resistividade elétrica da terra, e é conhecido na geofísica como método de Wenner. Em 1954, L.B. Valdes adotou a técnica para realizar medidas em wafers de semicondutores, estabelecendo a técnica, que atualmente é amplamente utilizada em diversas áreas, inclusive para a caracterização de filmes finos (Fig. 41).

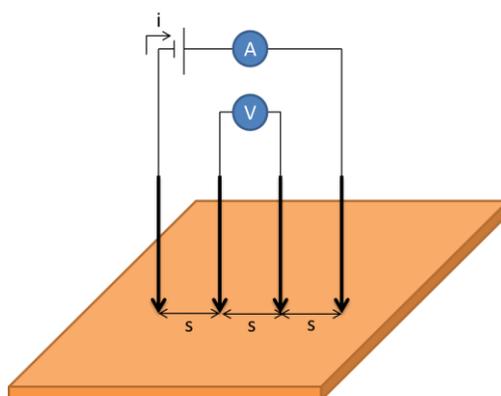


Figura 41: Método de quatro pontas, aplica-se uma corrente entre os pontos mais externos da amostra e mede-se a tensão nos terminais mais internos.

Mesmo assim, após as medidas, a técnica requer que sejam feitas algumas correções referentes à geometria e às dimensões do dispositivo e dos eletrodos. Os

fatores de correção correspondentes são obtidos pela aplicação de técnicas matemáticas, como o método das imagens, funções de Green, mapeamento conforme, etc. Essas técnicas são utilizadas para o cálculo do valor do campo elétrico no interior da amostra, necessário para se calcular o valor da resistividade da amostra.

4.5.2.2.1 Arranjo linear

A expressão de resistividade de um filme fino derivada a partir do método de quatro pontas, com eletrodos dispostos como ilustrado na figura 38, é dada por

$$E = \rho J = -\frac{dV}{dr}; J = \frac{I}{2\pi r^2};$$

$$\int_0^V dV = -\frac{I\rho}{2\pi} \int_0^r \frac{dr}{r^2} \rightarrow V = \frac{I\rho}{2\pi r}.$$

No caso de duas pontas de prova, essa expressão se torna:

$$V = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right).$$

Com a tensão sendo medida nos terminais 2 e 3, a ddp em cada uma dessas pontas de prova passa a ser, respectivamente,

$$V_2 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2 + S_3} \right),$$

$$V_3 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{S_1 + S_2} - \frac{1}{S_3} \right).$$

Assim, a voltagem medida, $V_{23} = V_2 - V_3$, é

$$V_2 - V_3 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2 + S_3} \right) - \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{S_1 + S_2} - \frac{1}{S_3} \right),$$

$$V_{23} = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2 + S_3} - \frac{1}{S_1 + S_2} + \frac{1}{S_3} \right),$$

com ρ podendo ser obtido a partir da equação

$$\rho = \frac{2\pi V}{I} \frac{(S_1)(S_2 + S_3)(S_1 + S_2)(S_3)}{(S_2 + S_3)(S_1 + S_2)(S_3) - (S_1)(S_1 + S_2)(S_3) - (S_1)(S_3 + S_2)(S_3) + (S_1)(S_2 + S_3)(S_1 + S_2)}.$$

Para o caso em que as pontas de prova estão distribuídas de forma equidistante a expressão acima se torna

$$\rho = 2\pi S \frac{V}{I}.$$

No entanto, as amostras não possuem dimensões infinitas; pelo contrário, tanto os eletrodos como as amostras possuem tamanhos finitos e de mesma dimensão,

quando comparados entre si, de modo que a expressão acima precisa de um fator de correção F que corrija os erros devido à geometria de cada dispositivo, de modo que $\rho = 2\pi SF \frac{V}{I}$.

É possível demonstrar que o fator de correção $F = \frac{h/s}{2 \ln(2)}$, fazendo a equação tomar a forma $\rho = \frac{\pi}{\ln 2} h \frac{V}{I}$ (Schroder, 2006).

4.5.2.2.2 Arranjo não linear

Muito embora arranjos colineares sejam a forma mais comum de disposição dos eletrodos para a medida da resistividade pela técnica de quatro pontas, muitas vezes o tamanho da amostra dificulta a utilização desse tipo de arranjo. Assim, o posicionamento dos eletrodos na forma de um quadrado é comumente utilizada.

A fundamentação teórica para medidas em amostras com formatos quaisquer foi desenvolvida por van der Pauw, em 1958. (Van Der Pauw, 1958), que mostrou como medir a resistividade de amostra com qualquer formato, sem a necessidade de que seja conhecido o trajeto exato seguido pela corrente. Para isso, é necessário considerar que os contatos sejam pontuais (isto é, tenham formato de círculos suficientemente pequenos), as amostra suficientemente finas, e que elas sejam simplesmente conexas.

Obedecidas essas condições, a resistência pode ser escrita como:

$$R_{12,34} = \frac{V_{34}}{I_{12}},$$

onde V_{34} é a tensão entre os terminais 3 e 4 e I_{12} é a corrente através dos terminais 1 e 2. A resistividade pode então ser escrita como

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} zR_T F,$$

onde F é função do valor das resistências e do modo que foram medidas. Para o caso de amostras simétricas, tais como círculos e quadrados (Fig. 42), F tende à 1, ficando apenas $\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} zR_T = 4,532zR_T$.

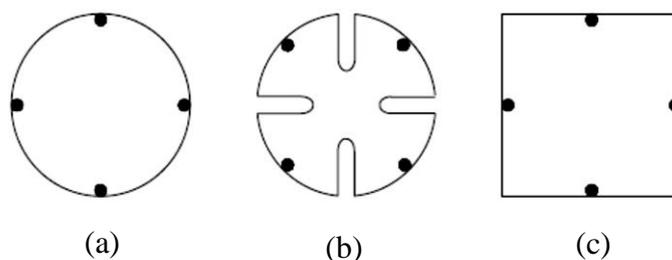


Figura 42: Formatos de amostras simétricas, como circunferências a) b) e quadrados c), que tornam a medida da resistividade pelo método de van der Pauw mais simples.

A teoria de van der Pauw foi desenvolvida sem levar em conta o tamanho finito dos eletrodos, e assim é necessário ajustar os resultados por um fator de correção C quando se fizer necessário considerar o tamanho real de eletrodos. A correção é uma função da relação entre o tamanho da amostra e o tamanho dos contatos, d/l . Assim a resistividade é reescrita como $\rho = CzR_T$.

A Fig. 43 mostra a relação entre C e d/l . O valor do fator de correção depende da posição dos eletrodos nas bordas ou no centro da amostra. Em amostras quadradas é mais proveitoso posicionar os eletrodos nos cantos da amostra ao invés de no seu centro. Se a relação d/l é menor que 0,4, com os eletrodos posicionados nos cantos do dispositivo, a equação de resistividade não sofreu nenhuma alteração.

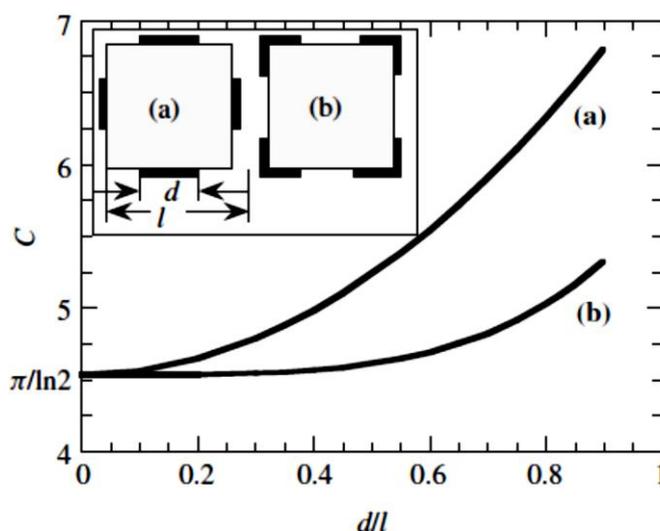


Figura 43: Relação do coeficiente de correção da resistividade C e a posição e tamanho dos eletrodos (Schroder, 2006).

4.6 Filmes finos

Um filme fino é formado quando uma ou mais camadas (ou lâminas) de algum material estão dispostas com uma espessura total que variam entre frações de nanômetros até algumas dezenas de micrômetros. Os materiais considerados podem ser condutores, semicondutores ou isolantes, e de natureza cristalina ou amorfa. Filmes finos têm ampla utilização, podendo servir, por exemplo, como revestimento isolante de superfícies em relação ao meio externo, conexões entre camadas ativas, elementos nanoestruturados de dispositivos, revestimentos ópticos, fonte de dopagem em semicondutores, eletrodos, etc. É de fato longa a lista das possíveis utilizações dos filmes finos.

A preparação de um filme fino pode se dar por várias técnicas físicas ou químicas, que levam a diferentes resultados em termos de espessura, homogeneidade e morfologia. Algumas dessas técnicas são adequadas para fabricação em larga escala industrial, outras são mais apropriadas para uso em pesquisa científica. Os custos da fabricação variam de acordo com a técnica e as propriedades desejadas para o filme.

A aderência é uma propriedade importante para a qualidade dos filmes finos, pois falhas na adesão do filme para com a superfície na qual ele foi depositado pode acarretar um comportamento faltoso do dispositivo. A aderência depende muito da limpeza e da rugosidade do substrato. Uma limpeza adequada pode eliminar contaminantes indesejados. Enquanto a rugosidade contribui para aumentar até certo valor a área de contato entre o filme e a superfície, uma rugosidade excessiva pode causar defeitos na cobertura do filme.

Técnicas como medidas do ângulo de contato ajudam a entender a relação filme substrato permitindo saber se o filme terá maior ou menor adesão com uma superfície.

4.7 Spin coating

Spin coating é um método frequentemente usado para fabricação de filmes finos de diversos materiais (Hall *et al.*, 1998) e (Hellstrom, 2007). Este procedimento se destaca pela facilidade de uso, boa capacidade de produzir filmes uniformes, alta reprodutibilidade e baixo custo. O método é comumente utilizado na indústria microeletrônica para fabricação de dispositivos que necessitam de filmes com

dimensões na ordem de microns, ou mais delgados, com algumas centenas de nanômetros.

Os filmes depositados podem ser de materiais orgânicos ou de partículas diluídas uniformemente distribuídas sobre a superfície. Essa técnica foi desenvolvida e estudada desde o início do Século XX, e hoje é bastante utilizada para a deposição de polímeros condutores do estudo de células fotovoltaicas.

Para isso, primeiramente uma solução líquida de polímero é depositada sobre um substrato limpo e, logo após o que o substrato é posto para girar rapidamente, sendo progressivamente acelerado até alcançar a taxa de rotação desejada. O líquido flui radialmente devido à inércia, e seu excesso termina por escapar pelas bordas do substrato. Com a rotação contínua, a espessura do filme diminui até que seja alcançado o equilíbrio mecânico das forças de coesão devido à secagem rápida do solvente, o que torna a solução mais viscosa (Fig. 44).

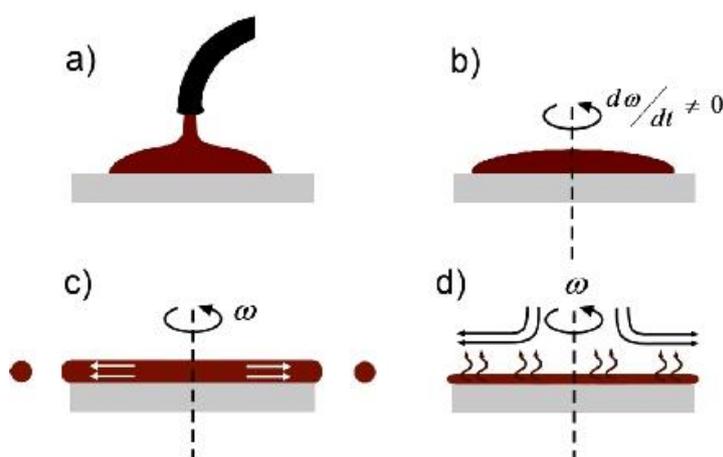


Figura 44: Processo de deposição por Spin-Coating, a) deposição da solução, b) aceleração, c) rotação à velocidade constante e escape do excesso de solução pelas bordas da amostra e d) evaporação do solvente e desaceleração.

A espessura final do filme depende de alguns parâmetros do sistema, alguns deles não totalmente controláveis. Assim, é importante o entendimento dos parâmetros de controle para que possam ser obtidos filmes com uniformidade espacial e na espessura. São parâmetros normalmente controláveis aqueles ligados ao equipamento, como velocidade, aceleração e tempo de rotação, enquanto os parâmetros não necessariamente controláveis são aqueles que dizem respeito ao fluido em si, como viscosidade e concentração.

Para fluidos newtonianos, o modelo mais comum para a modelagem da espessura do filme em termos dos parâmetros do sistema é o modelo de Emslie

publicado em 1958, com o título *Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk*, (Emslie *et al.*, 1958), e desde então referenciado por vários autores (Hall *et al.*, 1998),(Hellstrom, 2007).

Emslie (Emslie *et al.*, 1958) faz as seguintes considerações iniciais:

1. O plano de rotação tem extensão infinita.
2. O plano é horizontal, logo não há componente gravitacional dependente do raio.
3. A camada de líquido é radialmente simétrica e tão fina que efeitos ligados à diferença de potencial gravitacional normal podem ser negligenciados quando comparados com efeitos ligados a força centrífuga.
4. A solução é um líquido newtoniano, isto é, a viscosidade não depende da taxa de cisalhamento.
5. A camada de líquido é tão delgada que pode-se considerar fenômenos apenas na horizontal.
6. A velocidade radial em toda superfície é tão pequena que os efeitos das forças de Coriolis pode ser desprezados.

Além disso, durante o processo de deposição alguns erros podem ocorrer, de modo a tornar não uniforme o filme depositado sobre a superfície. A Fig. 45 mostra alguns dos casos de falhas mais frequentemente observadas.

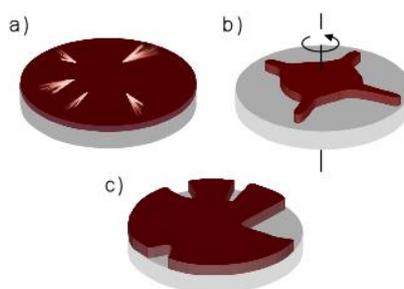


Figura 45: Três principais falhas observadas num processo de deposição por Spin-Coating, a) partículas de sujeira presentes no substrato no momento da deposição, b) pouca aderência da solução com o substrato devido a não uniformidade da molhabilidade do substrato e c) pouca solução depositada causando falhas no cobertura do filme.

a) Aparecimento de riscos, o que ocorre frequentemente quando partículas indesejadas estão presentes no substrato.

b) O líquido ocupa o substrato de forma não uniforme devido à imperfeita molhabilidade do substrato.

c) A ocorrência de áreas do substrato sem preenchimento, o que se deve a uma pequena quantidade de líquido depositado.

4.8 Tensão superficial

Quando comparados com aqueles no interior de um meio, átomos na interface entre líquidos e gases ou líquidos imiscíveis interagem de forma diferente com seus vizinhos. Enquanto os do interior interagem igualmente com seus vizinhos em todas as direções, na superfície a interação entre vizinhos de mesma componente se dá apenas nas laterais e com a parte inferior de um meio. Isto faz com que a coesão entre os átomos da superfície seja em média maior que a coesão entre os átomos do interior. Assim, a interface de um líquido pode ser vista como uma fina película que reveste toda a extensão do sistema.

Dessa forma, para levar um átomo do interior até a superfície, região de maior energia, e assim aumentar a área superficial, é necessário realizar trabalho reversível W_r . A energia necessária para variar a área superficial de uma unidade é conhecida como energia superficial γ . Este trabalho realizado causa uma variação na energia livre ΔG do sistema, e sua unidade no Si é $\frac{J}{m^2}$. (Silva; Luz, A. P. *et al.*, 2008)

$$\gamma = \frac{F}{d} = -\frac{dG}{dA} = dW_r$$

γ é também conhecido como sendo a tensão superficial, ou seja, a força necessária para deformar ou esticar a superfície por uma unidade de comprimento. A tabela 2 trás valores da tensão superficial de alguns líquidos.

Nome do Líquido	Tensão Superficial (mN/m)
Água pura	72,80
Água salgada 6,0M	82,55
Etanol	22,27
Metanol	22,60
Glicerina	63,00
Mercúrio	484,0
Acetona	23,70

Tabela 2: Exemplos das tensões superficiais de alguns líquidos (Silva, 2010).

Uma interface pode ainda ser vista como uma membrana elástica que separa dois fluidos e que é mantida esticada pela ação da tensão superficial. Essas definições são complementares, tanto que são dimensionalmente equivalentes, $\gamma = \frac{J}{m^2} = \frac{Nm}{m^2} = \frac{N}{m}$ (Silva, 2010).

A tensão superficial é afetada pela temperatura, pois quanto maior esta for, menor será aquela. A ação de agentes químicos pode também alterar a tensão entre os átomos da superfície. Um bom exemplo disso é a ação de surfactantes presentes no sabão, que ajudam a ação da água na limpeza de superfícies, fazendo com que ela molhe, ou seja, penetre mais facilmente os espaços entre os resíduos de sujeira, facilitando sua remoção.

A tensão superficial também está presente na fronteira entre fluidos e sólidos. Quando uma gota de um líquido é colocada sobre uma superfície sólida, ela pode se espalhar completamente, formando uma pequena poça, ou pode se contrair, na tentativa de ter o mínimo de contato com a superfície, ou, ainda, ficar em um estado intermediário, formando uma calota (Fig. 46).

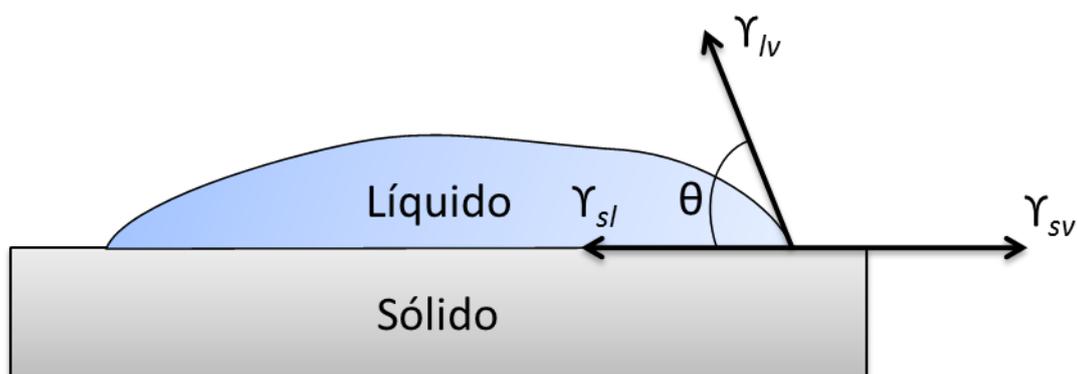


Figura 46: Ilustração das energias de superfície presentes na interface de um líquido com um sólido e o gás ao redor.

É o equilíbrio das tensões de superfície que determina o que ocorrerá ao final. Há três interfaces com suas respectivas tensões: a interface sólido-líquido (γ_{sl}), sólido-gás (γ_{sg}) e a interface líquido-gás (γ_{lg}). Quando a gota se espalha, a interface sólido-líquido aumenta enquanto a interface sólido-gás diminui, e o inverso acontece quando a gota se contrai. A energia de superfície segue o mesmo comportamento. No estado estacionário o sistema encontra-se em equilíbrio estável, isto é um estado de menor energia (Luz, A. *et al.*, 2008).

As energias livres do sistema, antes da gota tocar a superfície e depois da gota tocar a superfície, são dadas por

$$G_a = \gamma_{lg}A_{lg} + \gamma_{sg}A_{sg},$$

$$G_d = \gamma_{lg}A'_{lg} + \gamma_{sg}A'_{sg} + \gamma_{sl}A_{sl}.$$

Após o contato da gota de líquido com a superfície sólida, as áreas superficiais das interfaces líquido-gás e sólido-gás diminuem na mesma medida em que a área sólido-líquido aumenta (Luz, A. *et al.*, 2008).

Assim $G_d = \gamma_{lg}(A_{lg} - A_{sl}) + \gamma_{sg}(A_{sg} - A_{sl}) + \gamma_{sl}A_{sl}$ e a variação da energia livre se torna

$$\begin{aligned}\Delta G &= G_b - G_a = G_d, \\ \Delta G &= [\gamma_{lg}(A_{lg} - A_{sl}) + \gamma_{sg}(A_{sg} - A_{sl}) + \gamma_{sl}A_{sl}] - [\gamma_{lg}A_{lg} + \gamma_{sg}A_{sg}], \\ \Delta G &= (\gamma_{sl} - \gamma_{lg} - \gamma_{sg})A_{sl}, \\ \frac{\Delta G}{A_{sl}} &= \gamma_{sl} - \gamma_{lg} - \gamma_{sg} = \Delta W, \\ \gamma_{lg} \cos \theta + \gamma_{sl} &= \gamma_{sg}, \\ \frac{\Delta G}{A_{sl}} &= \gamma_{sl} - \gamma_{lg} - \gamma_{lg} \cos \theta - \gamma_{sl} = \gamma_{lg}(1 - \cos \theta) = \Delta W, \\ \Delta W &= \gamma_{lg}(1 - \cos \theta),\end{aligned}$$

(Luz, A. P. *et al.*, 2008)

O balanço de energia é quantificado pelo coeficiente de espalhamento S , que é a diferença do trabalho de adesão (W_a), energia relacionada com a interação das componentes da gota e a superfície, e o trabalho de coesão (W_c), energia relacionada com a interação das componentes da gota entre si, necessária para o aumento da superfície de contato.

$$\begin{aligned}S &= \Delta W = W_a - W_c = \gamma_{sl} - \gamma_{lg} - \gamma_{sg}, \\ W_c &= 2 \gamma_{lg}, \\ W_a &= \gamma_{sl} + \gamma_{lg} - \gamma_{sg}.\end{aligned}$$

Quando S é positivo, o líquido tende a espalhar sobre a superfície do sólido. Para valores negativos de S , a gota tende a se contrair (Silva, 2010).

4.9 Ângulo de contato

Apesar de ser aparentemente um problema parecer extremamente simples, não é fácil medir a tensão superficial em sólidos. Existem várias técnicas que permitem analisar essas questões e calcular de maneira indireta a energia de superfície em sólidos. Algumas dessas maneiras são as medidas diretas de força na superfície, ângulo de contato, penetração capilar em coluna de partículas, sedimentação de partículas, solidificação pela interação com partículas, flotação de filme, teoria de gradiente, teoria

de Lifshitz sobre a força de Van der Waals, teoria da interação molecular, entre outras. Entretanto a mais simples de ser realizada é a medida do ângulo de contato. (Kwok e Neumann, 1999)

A tendência de um líquido molhar uma superfície, isto é, do líquido se espalhar sobre a superfície sólida, é conhecida como molhabilidade, e está relacionada com o conceito de hidrofiliicidade da superfície. Quanto mais hidrofílica é uma superfície maior é o trabalho de adesão do líquido com a superfície. O inverso, a hidrofobicidade ocorre quando o trabalho de coesão é maior. Apesar do termo hidrofílico ter sua etimologia ligada à palavra água, aqui ele diz respeito à natureza da interação em uma interface líquido-sólido, não envolvendo necessariamente a presença da água.

A medida da molhabilidade se faz através da observação do ângulo θ formado entre a superfície sólida e a tangente do contorno da gota, quando a gota está em equilíbrio estático. Também é possível estimar o valor da tensão superficial da interface sólido líquido através da equação de Young (1805) na forma (Kwok e Neumann, 1999)

$$\gamma_{lg} \cos \theta_Y = \gamma_{sg} - \gamma_{sl},$$

onde θ_Y é o ângulo de contato entre a superfície e o contorno da gota. Para alguns casos, é possível afirmar que $\theta_Y = \theta$, isto é, o ângulo de contato da equação de Young e o ângulo observado nas medidas experimentais (Kwok e Neumann, 1999).

A superfície é dita hidrofílica para valores de $\theta < 90^\circ$, pois aí há um espalhamento espontâneo sobre a superfície, e hidrofóbica para valores de $\theta > 90^\circ$, quando isso não ocorrerá. Quando θ se aproxima de zero, ocorre o caso de super-hidrofiliicidade, no qual o líquido se espalha indefinidamente sobre a superfície; já para casos em que $\theta > 150^\circ$, diz-se que a superfície é super-hidrofóbica, quando então a gota forma quase que uma esfera, que pode rolar com facilidade sobre a superfície. (Fig. 47) (Luz, A. P. *et al.*, 2008)

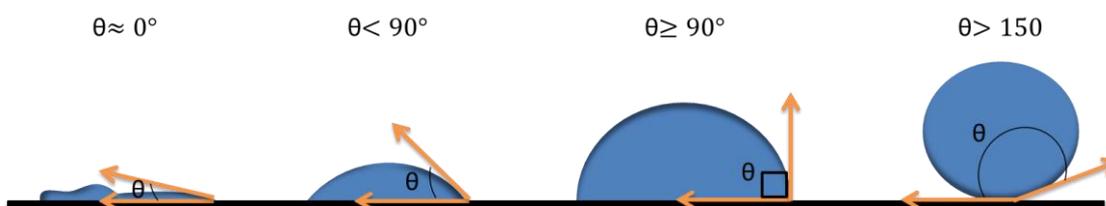


Figura 47: Variação do ângulo de contato devido à diferença de molhabilidade de cada superfície. Quanto maior for o ângulo entre a gota e a superfície mais hidrofóbia é o material que compõe a superfície.

Há, entretanto, dois tipos de molhamentos de superfície, o molhamento físico e o químico. Ocorre molhamento físico quando não há reações ou transporte de massa na interface sólido-líquido. A energia atrativa envolvida no molhamento é uma interação física reversível, como as forças de Van der Waals. Neste caso o molhamento é definido apenas pelo ângulo de contato θ e, sob condições não reativas, o molhamento ocorre quando $\gamma_{sg} > \gamma_{sl} > \gamma_{lg}$. No molhamento químico, por sua vez, então envolvidas reações químicas que alteram os valores de molhabilidade e ΔG proporciona uma diminuição da tensão superficial sólido-líquido. (Luz, A. P. *et al.*, 2008)

A molhabilidade de uma superfície pode variar devido à influência da rugosidade e da heterogeneidade das superfícies sólidas. Os substratos preparados para os experimentos devem então ser lisos, planos, horizontais, quimicamente homogêneos e inertes aos gases presentes na atmosfera. Porém, as superfícies sólidas não são perfeitas, dessa forma podem ocorrer variações locais nas energias superficiais o que leva a diferentes valores de ângulos de contato medidos nas condições de equilíbrio. A diferença entre os ângulos de contato medidos leva o nome de histerese $H = \theta_a - \theta_r$, que neste caso é definida como a diferença entre o maior e o menor valor de θ quando a gota está e quando ela está recuando sobre a superfície (Luz, A. *et al.*, 2008).

Alguns trabalhos abordaram a influência da rugosidade e de heterogeneidade sobre molhabilidade das superfícies, como os modelos de Wenzel e de Cassie-Baxter (Luz, A. P. *et al.*, 2008). Eles propõem que a equação de Young deve ser corrigida para levar em conta tais fatores. O modelo de Wenzel, de 1936, propõe uma correção para quando a superfície é rugosa, e não leva em conta que gases podem ficar presos entre a gota e as cavidades da superfície rugosa, considerando que o líquido está em completo contato com a superfície rugosa. O tamanho da gota também deve ser levado em conta em tais modelos, visto que quanto maior for o tamanho da gota menor será a influência da rugosidade superficial. Porém, há um limite para o aumento das dimensões da gota devido à ação da gravidade, o que pode favorecer o espalhamento da gota sobre a superfície afetando assim afeta as condições ideais para a medida.

A presença de poros também é um fator que contribui para o aumento da histerese do ângulo de contato, semelhante ao que acontece com a rugosidade superficial. Já a heterogeneidade superficial faz com que cada componente contribua de forma diferente para com a molhabilidade da superfície, o que se reflete num ângulo de contato que pode ser escrito como $\cos \theta_c = \sum_{i=1}^N a_i \cos \theta_i$, onde a_i são as frações da área

superficial dos tipos de componentes presentes na superfície, tal que $\sum_{i=1}^N a_i = 1$, e θ_c é o ângulo de contato corrigido para a superfície heterogênea, porém sem rugosidade (Luz, A. *et al.*, 2008).

Com o domínio das técnicas foi possível produzir filmes finos de PEDOT:PSS e assim estudar seu comportamento e propor formas de melhorar sua condutividade. Artigos que tratam da mesma temática ajudaram a avaliar a qualidade dos resultados obtidos durante os experimentos, funcionando como guia durante todo o processo. Tanto os materiais quanto os métodos realizados neste trabalho serão apresentados nos capítulos que se seguem.

5 Materiais

Durante este trabalho alguns materiais foram utilizados, necessários para confecção e tratamento dos filmes de PEDOT:PSS. A seguir são listados os materiais bem como a origem e o fabricante de cada um.

Os filmes foram produzidos a partir da solução aquosa de PEDOT:PSS, Poly(2,3-dihydrothieno-1,4-dioxin)-poly(styrenesulfonate), fabricado pelo laboratório SIGMA-ALDRICH. Composição é de PEDOT 0,5 wt. % e PSS 0,8 wt.% com concentração de 1,3 wt%.

Os filmes foram depositados em lâminas de vidro próprias para microscopia, fabricadas pela KASVI, modelo K5-7101, de espessura entre 1mm-1,2mm e dimensões 26x76mm.

Para confecção dos eletrodos foi utilizado Tinta condutiva de prata EM-Tec AG42, 15g, fabricada pela Micro to Nano, diluída em tolueno.

Os solventes utilizados para o tratamento químico, limpeza dos substratos e diuição de tinta de prata foram metanol (Química Moderna, P.A.-ACS; Indústria brasileira), isopropanol (Química Moderna, P.A.-ACS; Indústria brasileira), acetona (Química Moderna, P.A.-ACS; Indústria brasileira), água deionizada (Millipore Synergy ultrapure water purification system) dimetilsulfóxido (DMSO) (Panreac, P.A.-ACS; produzido pela União Europeia, Barcelona, Espanha), Tolueno (Química Moderna, P.A.-ACS; Indústria brasileira), ácido nítrico (Química Moderna, P.A.; Indústria brasileira) e ácido fórmico (Panreac, 98% PA-ACS, produzido pela União Europeia)

Todos os insumos utilizados na pesquisa eram novos de forma a garantir a não contaminação por algum agente estranho. Apenas os substratos de vidro eram reutilizados, após limpeza com álcoois, acetona e água deionizada no ultrassom. Algumas vezes se fazia necessário a utilização de ácido nítrico quando se fazia necessário remover impurezas mais difíceis.

6 Métodos

Os procedimentos e métodos utilizados neste trabalho se basearam em artigos científicos semelhantes ou de áreas próximas. Tudo foi realizado de forma a garantir a validade dos resultados, permitindo a interpretação dos mesmos.

As lâminas de vidro foram divididas em três partes iguais, com dimensões de 25,4 mm x 25,4 mm, cortadas com auxílio de brocas diamantadas utilizadas por dentista. Após o corte, os substratos de vidro e ITO foram submetidos a 3 diferentes protocolos de limpeza, P1, P2 e P3 (Tabela 3) (Clark e Leever, 2013). Os substratos foram submetidos a uma sequência de lavagens no ultrassom com duração de 20 min, começando pela água deionizada seguida por diversos solventes. A secagem se dá por jatos de ar comprimido.

Protocolos de Limpeza		
P1 (20 min por passo)	P2 (20 min por passo)	P3 (20 min por passo)
Solução detergente (5% de detergente em água deionizada).	Solução detergente (5% de detergente em água deionizada).	Acetona
Água deionizada	Água deionizada	Água deionizada
Hexano	Acetona	Clorofórmio
Isopropanol	Isopropanol	Água deionizada
Acetona	Metanol	Metanol
Metanol	-	Água deionizada

Tabela 3: Protocolos de limpeza avaliados durante os experimentos. O protocolo P2 se mostrou mais eficiente e foi utilizado para limpar as de substrato de vidro para deposição do PEDOT:PSS (Clark e Leever, 2013).

Após a lavagem, os substratos foram divididos em dois grupos e submetidos a uma limpeza por plasma ou ozônio. A duração de tempo da exposição ao plasma de ar ou ao ozônio foi de 15 min.

A partir da medida do ângulo de contato das lâminas, verificou-se a limpeza dos substratos. As medidas foram realizadas antes e depois do processo de limpeza em quatro pontos distintos, para cada substrato, com gotas de 5 μ L. Os resultados indicaram que o protocolo P2 combinado com 15 min de plasma foi aquele que apresentou melhor

relação custo/benefício, por necessitar de menos solventes e resultar num ângulo de contato nulo.

Após a limpeza, os filmes de PEDOT-PSS foram depositados nos substratos por spin-coating estático, isto é, primeiramente o líquido foi depositado sobre toda a lâmina, que só após isso foi posta para girar a uma velocidade de 1600 rpm no KW-A4 Spin Coater (chemat technology inc) (Fig. 48). O tempo de rotação foi de 40 seg.



Figura 48: Foto do equipamento de Spin-Coating semelhante ao que foi utilizado para deposição dos filmes de PEDOT:PSS.

Foram preparadas amostras em multicamadas, para cada número de camadas foram depositadas cinco amostras (cinco amostras com uma camada de filme, cinco amostras com duas camadas de filme, etc.). Não foi observada diferença entre depositar simultaneamente todas as camadas, em ordem, um substrato por vez ou depositar primeiramente uma camada em todos os substratos para então depositar a camada seguinte. Em seguida, os filmes foram secos sobre uma placa aquecedora a 70°C por 5 min no caso do filme sem tratamento.

Os filmes foram tratados com água, metanol, ácido fórmico e mistura de água e metanol, 50% de cada componente, sendo secos na placa aquecedora a 100°C por 20 min. A Fig. 49 ilustra o processo de deposição.

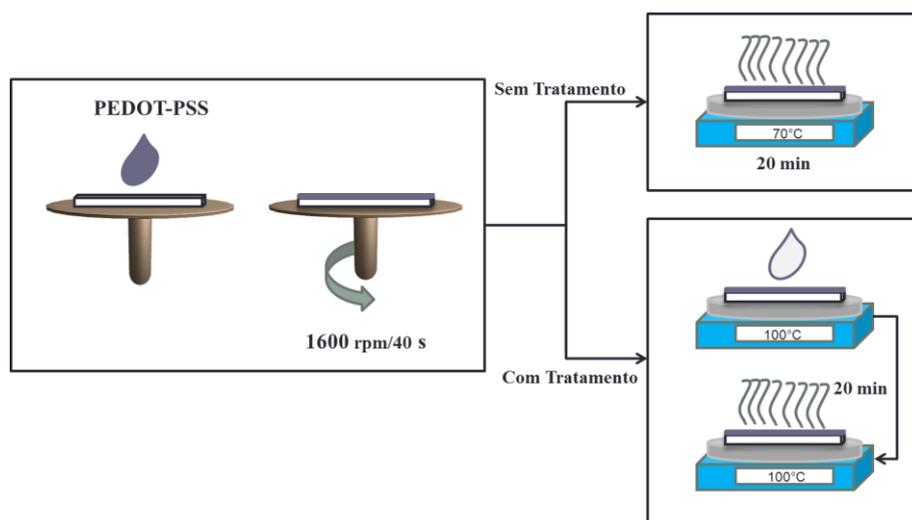


Figura 49: Método de deposição por spin-coating do PEDOT:PSS. As amostras foram separadas em cinco grupos, um grupo não foi submetido a tratamento enquanto que os outros quatro foram tratados com solventes.

O PEDOT-PSS também foi submetido a um tratamento físico, em que a solução foi colocada no ultrassom por 2 h e utilizada para confecção da película sob as mesmas condições de rotação e de annealing que o filme sem tratamento (Fig. 50).

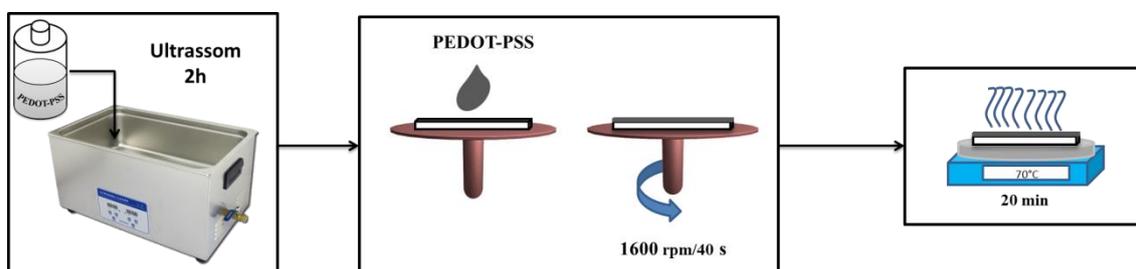


Figura 50: Além dos filmes tratados com solventes outro grupo foi separado e a solução de deposição passou por um processo de ultrassom antes da deposição.

Os contatos elétricos, ou seja, os eletrodos a serem usados, foram feitos com tinta de prata, pintados com pincel nos cantos das amostras, e tinham dimensão média de $0,5 \text{ cm}^2$ (Fig. 51). A secagem se deu por annealing de 90°C por 20 min.

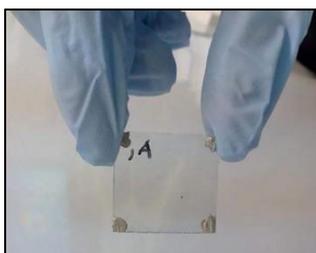


Figura 51: Filme de PEDOT:PSS depositados em substrato de vidro com eletrodos feitos com tinta de prata nas bordas da amostra

As medidas elétricas foram realizadas no SMU fabricado pela Keithley 2400, utilizando a técnica de quatro pontas, com a amostra submetida a uma diferença de potencial no intervalo de -1V até 1V com 25 pontos o intervalo. Foram feitos quatro medidas por amostra, como ilustra a Fig. 52, e a determinação do valor da resistência de folha, R_s , da amostra se deu pela média das quatro medidas,

$$R_s = \frac{\pi(R_{1243} + R_{4312} + R_{1423} + R_{2314})}{4 \ln(2)} = 4,532 R_{med.}$$

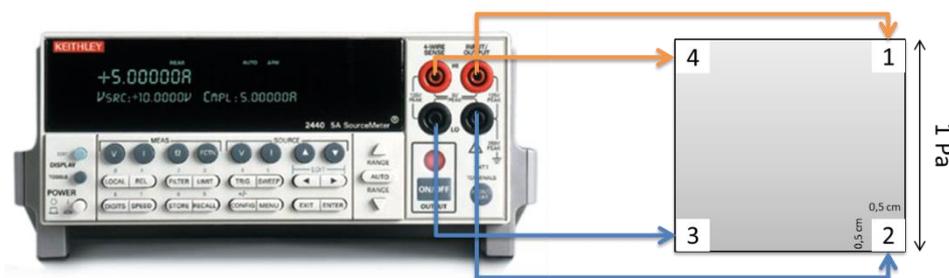


Figura 52: Configuração dos eletrodos conectados ao SMU para o método de van der Pauw.

Multiplicando a resistência de folha pela espessura z do filme, obtém-se o valor da resistividade, $\rho = zR_s$, e conseqüentemente a condutividade, $\sigma = \frac{1}{\rho}$, de cada amostra.

Medidas de transmitância e absorbância na região de uv-vis foram realizadas no espectrofotômetro UV-2600 fabricado pela Shimadzu (Fig. 53), utilizando a esfera integradora o que permite o equipamento trabalhar na região de 198-1400 nm. Os filmes foram depositados em lâminas de quartzo, possibilitando a observação da região de absorção do PSS no ultravioleta (e que coincide com a região de absorção do vidro). As medidas foram feitas na mesma lâmina, antes e depois do tratamento, em 5 pontos diferentes e para diferentes orientações do filme. A curva de absorção e transmissão apresentada é a média das curvas obtidas na medida dos cinco pontos.



Figura 53: Equipamento de medida de espectroscopia UV-Vis equipado com uma esfera integradora, semelhante ao que foi utilizado na pesquisa

Medidas Raman e AFM foram realizadas no CETENE, utilizando o Alpha 300R fabricado pela Witec (Fig. 54) com um laser verde (570 nm), e medidas complementares de AFM foram realizadas no laboratório BioNano-UFPE.



Figura 54: Equipamento de medida de AFM e espalhamento Raman semelhante ao que foi utilizado na pesquisa

Para medidas do tamanho de partícula, foi utilizado o Zetasizer Nano ZS90, fabricado pela Malvern Instruments. As amostras foram diluídas na proporção de 0,03 mg/ml, e foram divididos em 4 grupos, cada um correspondendo a diferentes tempo de sonicação, isto é: sem sonicação, sonicado por 5 min, sonicado por 30 min e sonicado por 1 h.

As medidas de ângulo de contato foram realizadas utilizando o KSV CAM 200 (Fig. 55), quando foram feitas 5 medidas por amostra para cada grupo de tratamento. O valor do ângulo determinado para contato de cada amostra é a média das medidas. Foi utilizada água, gotejada sobre cada amostra, respeitando um intervalo de tempo de 10 segundos entre o gotejamento e a medida, de forma a garantir que a gota estivesse em um regime estático. Todas as medidas foram realizadas em condições ambientais, a 23°C com uma umidade relativa de 50%.



Figura 55: Equipamento de medida de ângulo de contato, semelhante ao que foi utilizado na pesquisa.

A espessura do filme foi medida através de imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) do Departamento de Física. Os filmes de PEDOT:PSS foram depositados em lâminas de vidro de 1cm², e sobre elas foi depositada uma película de ouro que contribuía para obtenção de melhores imagens. O valor da espessura foi considerado como o valor médio de medidas em vários pontos da amostra (Fig. 56).

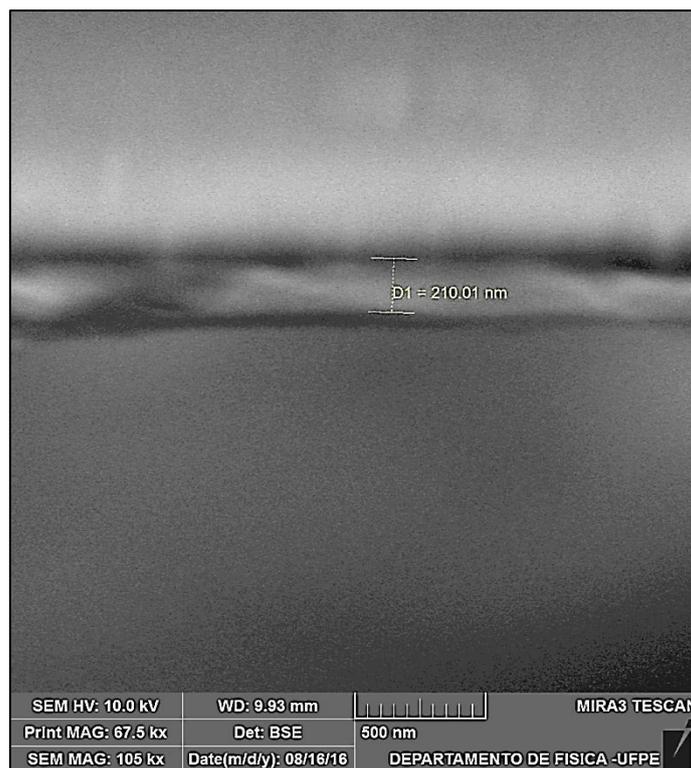


Figura 56: Imagem MEV do filme de PEDOT:PSS, que permitiu medir a espessura do filme

As medidas de espessura utilizando o MEV foram realizadas apenas para filmes que continham uma camada de PEDOT:PSS devido a dificuldades técnicas do laboratório. Entretanto a lei de Beer-Lambert apresenta uma relação linear entre a espessura do filme e sua absorção, mantendo a concentração da solução constante, de forma que sabendo o valor da espessura do filme com uma camada e com os dados da absorção do filme é possível estimar os valores médios da espessura dos filmes com mais de uma camada de PEDOT:PSS depositados no substrato. Assim estimamos a espessura dos filmes com mais de uma camada ajustando os dados de absorbância dos filmes de PEDOT:PSS (Fig. 57).

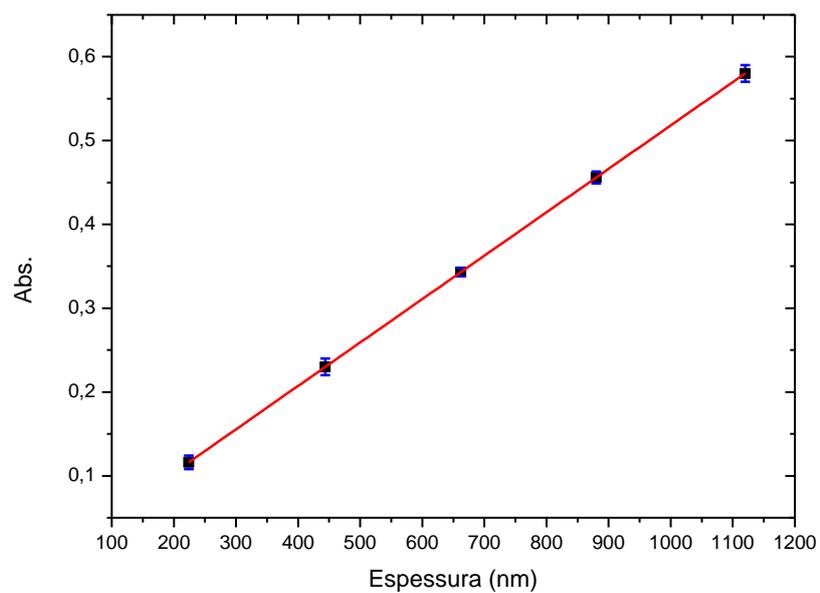


Figura 57: Relação entre a absorção e espessura do filme, obtida a partir da lei de Beer-Lambert. O valor para a espessura do filme com uma camada foi obtido a partir do MEV e então os demais valores foram estimados a partir do ajuste da curva.

7 Resultados e discussões

Neste trabalho foram investigados os efeitos do uso de solventes polares próticos sobre as propriedades de filmes de PEDOT-PSS, com atenção especial à análise de possíveis alterações introduzidas na condutividade elétrica. Solventes polares próticos são líquidos capazes de dissolver outras substâncias, formando uma solução que apresenta um alto valor de momento de dipolo e, conseqüentemente, uma alta constante dielétrica. Quando em solução, os solventes próticos liberam prótons (íons de H^+). Água, metanol, etanol e ácido fórmico são alguns exemplos deste tipo de solvente.

Em uma avaliação preliminar, testamos os solventes DMSO, metanol, e etanol, que foram gotejados sobre os filmes produzidos por spin-coating. De modo semelhante ao que fora observado na literatura, percebeu-se que o filme tratado com metanol foi aquele a apresentar o melhor ganho de condutividade, que aumentou de cerca de 20 vezes em relação ao valor inicial. Na Tabela 4 é possível observar alguns resultados obtidos nesses experimentos preliminares.

Substrato	Velocidade de spin (RPM)	Tratamento	Resistência inicial (M Ω)	Resistência final (K Ω)	Ganho ($\frac{R_i}{R_f}$)
Vidro	8000	80% DMSO + 20% H ₂ O	2,5	147	17
Vidro	8000	80% Etanol + 20% H ₂ O	2,4	1060	2,3
Vidro	8000	80% Metanol + 20% H ₂ O	2,5	126	20

Tabela 4: Resultados preliminares obtidos em experimentos realizados no começo da pesquisa.

Apesar dos ganhos serem expressivos, a resistência de folha dos filmes se mostrou ainda muito alta, o que os tornava impróprios para uso em células solares. Observou-se que a resistência estava diretamente ligada com a espessura dos filmes, de forma que quanto mais finas fossem as películas, mais resistentes se tornavam. Devido a algumas dificuldades técnicas, procurou-se uma forma alternativa de encontrar o valor da velocidade de rotação que levaria à melhor relação resistência \times velocidade do filme.

Após vários testes (Fig. 58), se percebeu que a velocidade de 500 rpm era aquela que levava aos melhores resultados no que diz respeito à resistência elétrica dos filmes. No entanto, foi escolhido trabalhar com rotações entre 1500-1600 rpm, pelo fato

de que, com isso, os filmes passavam a apresentar melhor uniformidade espacial, (como visualmente determinado), ao serem depositados através da técnica de spin-coating. Outra questão importante a ser considerada é a otimização da transmitância ótica dos filmes para comprimentos de onda na faixa do visível e ultravioleta próximo, que é a região de funcionamento das células solares.

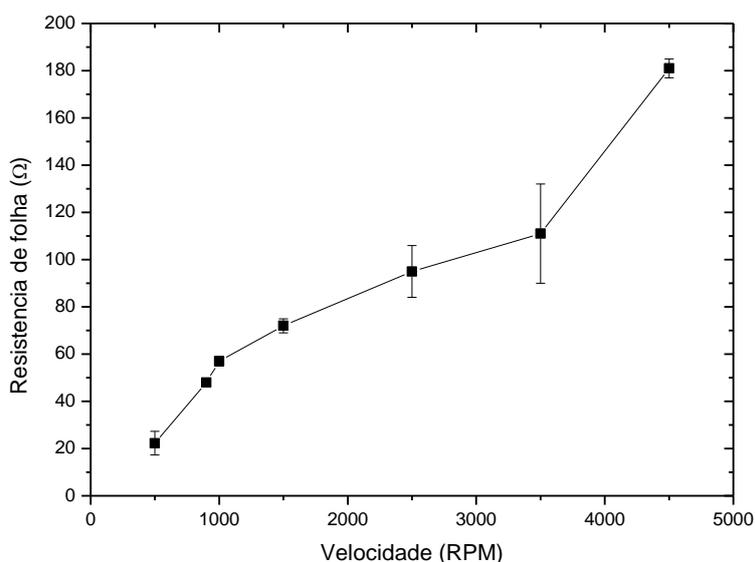


Figura 58: Relação da resistência de folha e a velocidade de rotação na deposição do PEDOT:PSS. O erro do quinto e do sexto ponto foi maior em relação aos demais devido a falhas na utilização da técnica de medida elétrica de Van der Paul.

Um problema inicialmente encontrado se deveu ao uso errado da técnica de medida elétrica (técnica de Van der Paul), o que acarretou um aumento nas medidas de resistência. Isto ocorreu devido à dificuldade em confeccionar eletrodos metálicos. Inicialmente os eletrodos foram feitos a partir de folhas de alumínio prensadas sobre os filmes com o auxílio de grampos de papel, que eram utilizados para pressionar a folha de alumínio no filme de PEDOT-PSS; porém, nesses casos, a resistência medida passava a depender da pressão feita sobre o filme, até que ocorresse a saturação do valor da resistência medida para o que seria o valor correto da resistência do filme. Para diminuir a incerteza associada a esse procedimento, se passou então a preparar os eletrodos utilizando tinta de prata, que era aplicada diretamente sobre o filme, o que tornou as medidas muito mais confiáveis.

Desta forma, o padrão para os experimentos subsequentes foi ajustado da seguinte maneira: a) os filmes de PEDOT-PSS eram depositados por spin-coating sobre lâminas de vidro com dimensões de uma polegada quadrada a uma velocidade entre

1500- 1600 rpm; b) em cada um dos quatro cantos do filme, os eletrodos eram confeccionados com tinta de prata, sendo parte dos filmes tratada por metanol, e parte por ácido fórmico. A espessura do filme foi avaliada por imagens obtidas por MEV, quando foi observado um valor médio de 220 nm. Para estudar a relação entre a espessura e a resistência do filme, várias camadas (de 1 até 5) foram depositadas, sempre sob as mesmas condições.

Depois de devidamente limpas, as lâminas de vidro foram separadas em cinco grupos, cada grupo contendo cinco amostras. Todas as amostras de cada um dos grupos receberam o mesmo tipo de tratamento químico usando solventes polares próticos distintos (ou seja, sem tratamento algum, com água, metanol, ácido fórmico e uma mistura de 50% de metanol e 50% de água), o que era seguido por um tratamento térmico a 100°C por 15 min, para secagem dos solventes. Apenas para as amostras sem tratamento, a secagem teve de ocorrer abaixo dos 70 °C por 15 min, devido a que, quando exposto a temperaturas mais altas na presença de oxigênio e luz UV, o filme de PEDOT-PSS correspondente se degradava. (Elschner *et al.*, 2010). Apesar de na literatura haver relatos de tratamentos térmicos a uma temperatura mais elevada que 100 °C, em nosso caso os vidros usados como suporte não suportaram temperaturas mais elevadas, estourando espontaneamente.

7.1 Condutividade

A Tabela 5 abaixo mostra os valores médios obtidos para a resistência de folha, resistividade e condutividade, e que foram determinados a partir das curvas IxV levantadas para diferentes amostras. As amostras de PEDOT-PSS sem tratamento apresentaram uma condutividade de 0,5 S/cm, o que está de acordo com o que é encontrado na literatura (Ouyang *et al.*, 2004; Xia e Ouyang, 2011; Alemu *et al.*, 2012) para amostras semelhantes a aquelas preparadas segundo nossos experimentos.

Em comparação com os resultados encontrados nos estudos preliminares com metanol, os ganhos de condutividade foram menores que o fator de 20 vezes obtido naquele momento. Isto se deve ao fato de que a ação dos solventes se mostra mais eficaz em filmes mais finos: a penetração do solvente se dá de maneira mais completa nesses filmes mais delgados, enquanto que, nos filmes mais espessos, as camadas mais internas, onde se dá boa parte dos processos de condução dos elétrons, sofrem menos

alterações. No entanto, filmes mais espessos apresentam uma condutividade maior, o que compensa a perda no ganho após o tratamento.

Tratamento	Constante dielétrica	Resistência de folha (K Ω)	Resistividade (Ω cm)	Condutividade (S/cm)	Ganho relativo $\frac{\text{Cond. Pós tratamento}}{\text{Cond. Sem tratamento}}$
Sem Tratamento	-	90\pm5	2,00	0,50	
50% Metanol + 50% Água	56	58 \pm 3	1,05	0,95	1,90
Água	79	44 \pm 1	0,98	1,00	2,00
Metanol	33	7,7 \pm 0,7	0,17	5,70	11,40
Ácido fórmico	59	3,1 \pm 0,1	0,07	14,50	29,00
Ultrassom (2h)	-	30 \pm 1	0,68	1,47	2,94

Tabela 5: Resistência de folha, resistividade e condutividade para cada um dos tratamentos realizados, com os respectivos ganhos. O erro dos valores da resistividade e da condutividade são da ordem de 10^{-3} - 10^{-4} , de forma que escolhemos representar os valores pelo algarismo significativo.

Existe uma relação entre a polaridade do solvente usado e o ganho resultante na condutividade, uma vez que quanto mais polar for o solvente, maior será o valor da condutividade do filme. Entretanto, o tratamento simples com água, que apresenta a maior constante dielétrica, não se mostrou tão eficaz no que diz respeito ao ganho de condutividade. Isto se deve ao fato do PEDOT-PSS estar disperso em água; nesse caso, o que ocorre é uma simples reidratação do filme logo após ele ser depositado na lâmina, o que não resulta em grande diferença nas propriedades de transporte

Numa tentativa de entender a relação entre a concentração dos solventes e o ganho de condutividade, os filmes foram tratados com três diferentes concentrações dos solventes: apenas metanol, apenas água e 50% (água e metanol). Ao se levar em conta que no experimento preliminar se havia usado 80% de metanol e 20% de água, a expectativa era de que com isso se tornasse possível identificar em que direção a variação na concentração do metanol influenciaria o ganho de condutividade.

7.1.1 Influencia da água

Alguns autores (Delongchamp *et al.*, 2005), (Jikei *et al.*, 2014) relatam um ganho de condutividade para filmes de PEDOT-PSS tratados apenas com água. As condutividades de seus filmes passaram de 0,4 S/cm para 0,6 S/cm e 5 S/cm para 28,1 S/cm, respectivamente. Também foi relatada uma diminuição da concentração de PSS

no filme, o que, segundo Delongchamp, justifica o ganho de condutividade observado. No nosso caso, o ganho observado na condutividade dos filmes foi de duas vezes (passando de 0,5 S/cm para 1 S/cm), o que provavelmente se deve a diferenças existentes tanto entre as técnicas de tratamento, quanto na qualidade do PEDOT-PSS utilizado.

7.1.2 Influencia do metanol

O tratamento com metanol levou a um bom resultado, com um ganho de 11,4 vezes (a condutividade correspondente passou de 0,5 S/cm para 5,7 S/cm), apesar desse aumento ser inferior ao que é observado na literatura (Delongchamp *et al.*, 2005), (Xia e Ouyang, 2011) e (Ouyang, 2004 #34). Nesses artigos os autores descrevem um aumento na condutividade de 5 S/cm para 384 S/cm, de 0,2 para 79 S/cm e de 0,3 para 1362 S/cm, respectivamente, com diferentes protocolos de tratamento e diferentes qualidades de PEDOT-PSS.

7.1.3 Influencia do metanol+ água

Em um terceiro tipo de testes, o tratamento com a mistura de água e metanol levou a um resultado inesperadamente abaixo da expectativa, pois o rendimento obtido foi semelhante àquele observado quando o filme foi tratado com água, ou seja, um ganho de apenas 1,9 vezes na condutividade; esse valor deve ser comparado com o obtido nos ensaios preliminares, em que o ganho de condutividade observado foi de 17 vezes. Mesmo sabendo que o rendimento seria menor pelo fato do filme ser mais espesso, a expectativa era de que o ganho ficasse entre os ganhos obtidos nos tratamentos com água e com o metanol, o que não aconteceu. Isto indica que tratamentos usando uma mistura de água com um segundo solvente polar só serão eficazes quando a concentração da água for abaixo de 50%, como discutido na literatura (Delongchamp *et al.*, 2005).

Uma hipótese anteriormente levantada (Xia e Ouyang, 2011; Alemu *et al.*, 2012) sugere que, sendo o PEDOT-PSS um polieletrólito, ao interagir com o polímero o solvente diminui a interação eletrostática existente entre as cadeias poliméricas, o que permitiria um mais livre movimento relativo entre elas. Este maior grau de liberdade conformacional possibilita uma mais completa aproximação e um melhor alinhamento da fração condutora, o PEDOT, o que leva ao ganho observado na condutividade.

7.1.4 Influencia do ácido Fórmico

Trocando o metanol por um solvente mais polar, o ácido fórmico, encontramos que o ganho foi superior ao anteriormente observado, com um aumento de 29 vezes na condutividade, que passou de 0,5 S/cm para 14,5 S/cm. Este resultado está de acordo com o esperado, reforçando os argumentos da hipótese anterior, em uma indicação que realmente o ganho a ser observado para a condutividade estaria relacionado com o uso de um solvente de maior polaridade.

7.1.5 Tratamento físico

Por fim, realizamos um tratamento físico em nossos filmes, com a colocação da solução de PEDOT-PSS no ultrassom, por 2 h. Foram produzidos 5 amostras, seguindo o mesmo procedimento de deposição e para efeitos de comparação medidas foram também realizadas para os filmes sem tratamento. Observamos então que, com isto, o filme se torna um pouco mais condutor, o que possivelmente se deve a que as forças de cisalhamento acionadas durante o banho de ultrassom levam a uma quebra dos enovelamentos formadas pelo envolvimento das cadeias do PEDOT pelo PSS. A condutividade do filme assim processado passou de 0,5 S/cm para 1,47 S/cm, o que representa um ganho de 2,94 vezes em relação ao filme sem tratamento.

Medidas de DLS indicaram a diminuição do tamanho do enovelamento quando a solução de PEDOT-PSS era diluída em água e colocada no ultrassom (Fig. 59 e Fig. 60). Também foi observado que ocorria uma variação no tamanho dos enovelamentos quando o solvente era diluído juntamente com o PEDOT-PSS. Esse resultado está de acordo com os modelos para o filme de PEDOT-PSS em que eles são considerados como consistindo por um “mar” de PSS repleto de algumas ilhas de PEDOT (Elschner *et al.*, 2010), de modo que os portadores de carga seriam forçados a transitar por saltos de ilha em ilha. Assim, o tamanho e a quantidade de ilhas passariam a ser fatores importantes para determinar a condutividade do filme.

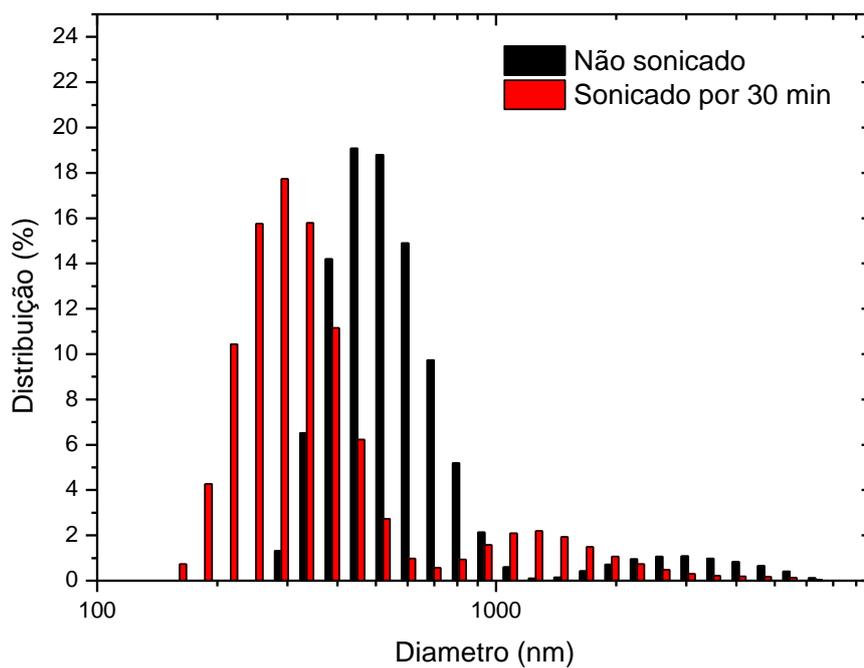


Figura 59: Compartivo da distribuição do diâmetro do envelamento do PEDO:PSS, não sonicado e sonicado por 30 min.

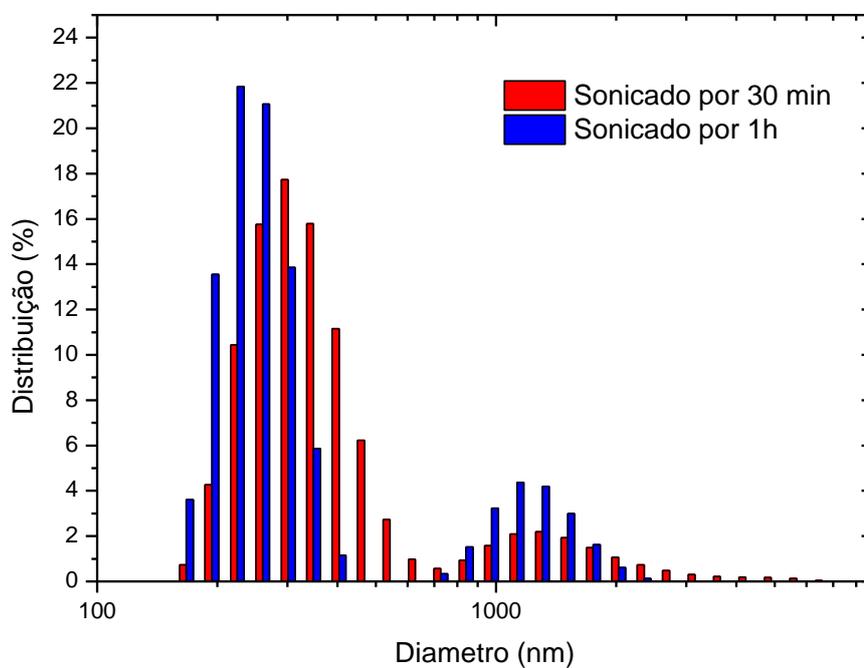


Figura 60 Compartivo da distribuição do diâmetro do envelamento do PEDO:PSS, sonicado por 30 min e sonicado por 1h.

Uma questão adicional que investigamos foi a possível relação entre a espessura do filme e o ganho observado em sua condutividade. Na Fig. 61 nós mostramos os valores medidos para a condutividade para filmes preparados sem nenhum tipo de tratamento e depositados (de 1 a 5 camadas) sob as mesmas condições de velocidade, temperatura e pressão. O ajuste dos pontos revela um decaimento exponencial da resistividade do filme como função da espessura, com tendência para um valor limite de 8,08 $\Omega\cdot\text{cm}$, do que resulta uma condutividade de 0,12 S/cm.

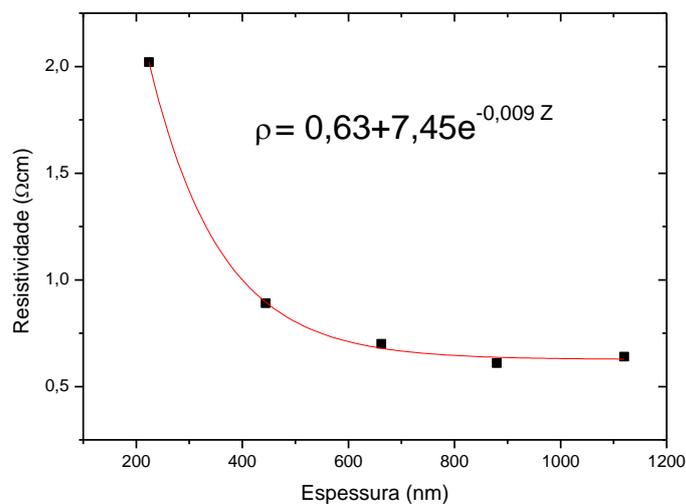


Figura 61: Comportamento da resistividade do filme de PEDOT:PSS com a espessura do filme

Foi também observado que a condutividade DC dos filmes de PEDOT-PSS apresentava uma anisotropia entre as medidas realizadas na direção vertical e na horizontal, com diferença entre esses valores diminuindo após os tratamentos com solventes e o tratamento físico, como pode ser observado nas figuras a seguir.

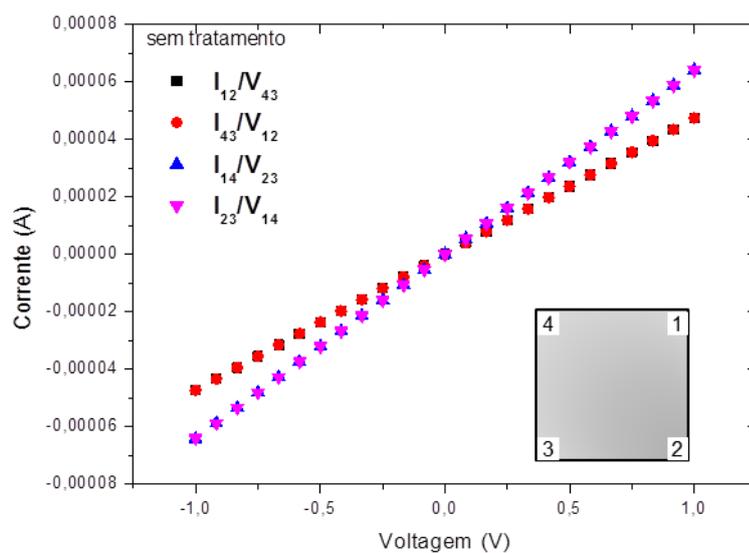


Figura 62: Anisotropia na corrente observada em filmes de PEDOT:PSS sem tratamento. Os valores da corrente foram medidos em direções perpendiculares e apresentaram anisotropia indicando que a molécula de PEDOT não está uniformemente distribuída pela superfície do filme

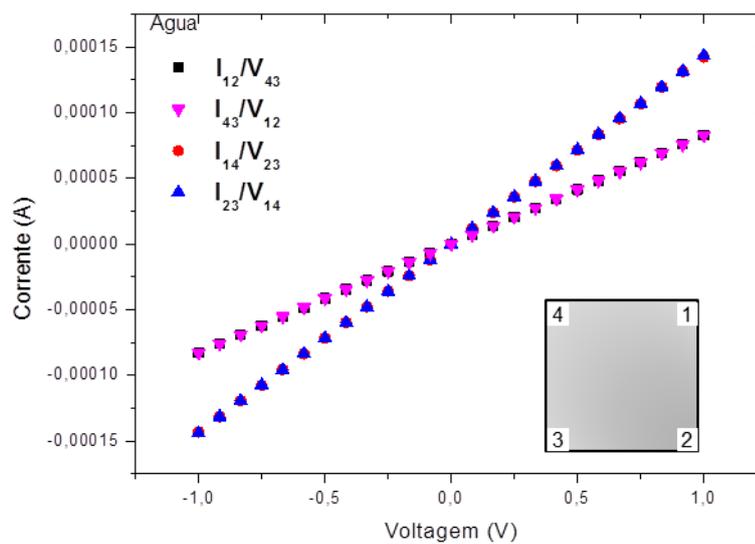


Figura 63: Anisotropia na corrente observada em filmes de PEDOT:PSS tratados com água. Os valores da corrente foram medidos em direções perpendiculares e apresentaram anisotropia indicando que o tratamento com água não alterou a distribuição da molécula de PEDOT pela superfície do filme

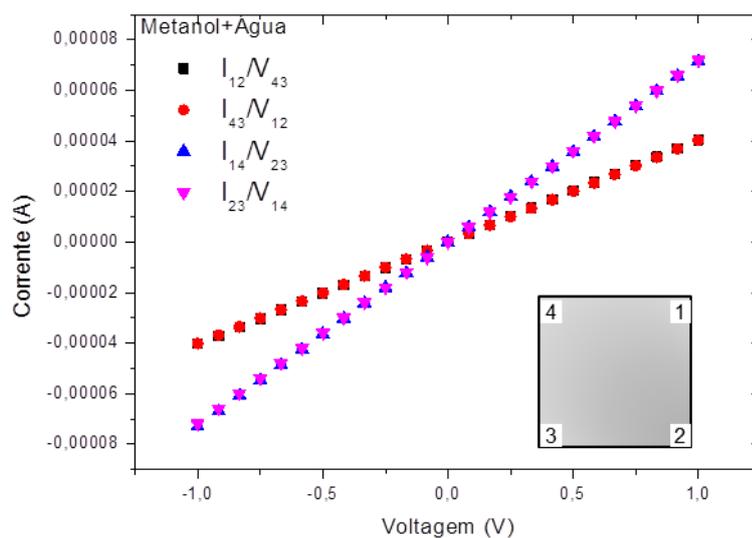


Figura 64: Anisotropia na corrente observada em filmes de PEDOT:PSS tratados com metanol+água. Os valores da corrente foram medidos em direções perpendiculares e apresentaram anisotropia indicando que o tratamento com metanol+água não alterou a distribuição da molécula de PEDOT pela superfície do filme

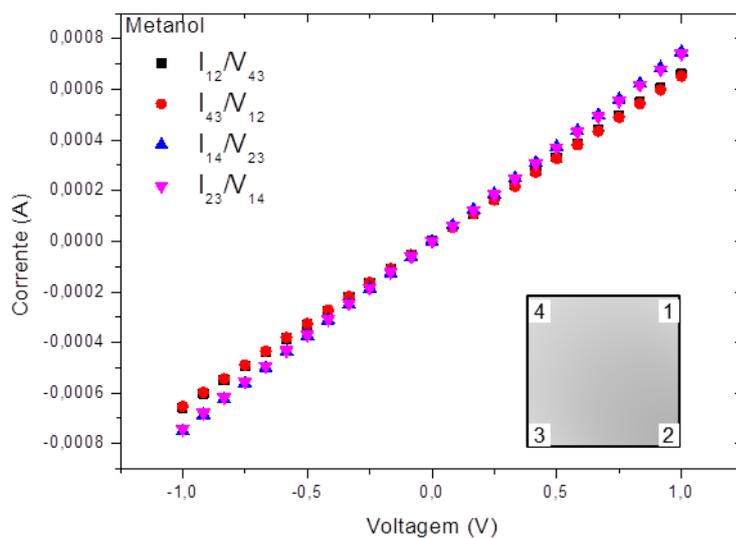


Figura 65: Anisotropia na corrente observada em filmes de PEDOT:PSS tratados com metanol. Observe-se uma diminuição da anisotropia da corrente na superfície do filme indicando que o tratamento com metanol permitiu que as moléculas de PEDOT se distribuíssem mais uniformemente sobre a superfície do filme.

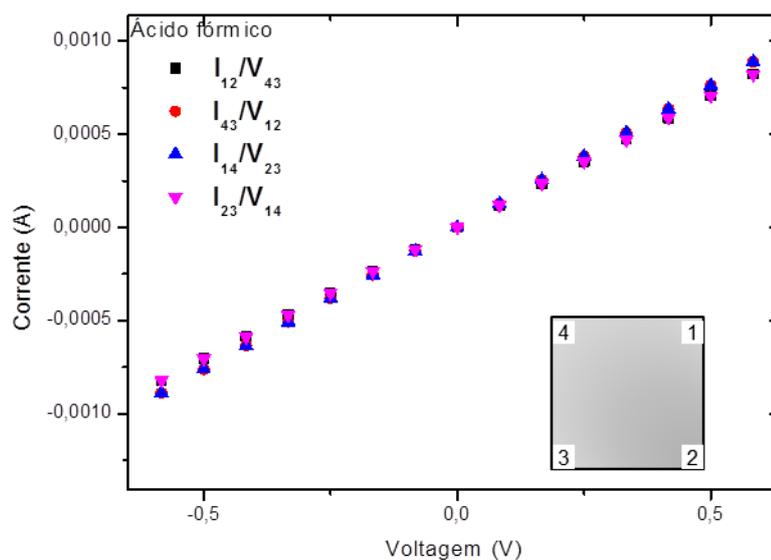


Figura 66: Anisotropia na corrente observada em filmes de PEDOT:PSS tratados com ácido fórmico. Observe-se uma diminuição da anisotropia da corrente na superfície do filme indicando que o tratamento com ácido fórmico permitiu que as moléculas de PEDOT se distribuíssem mais uniformemente sobre a superfície do filme.

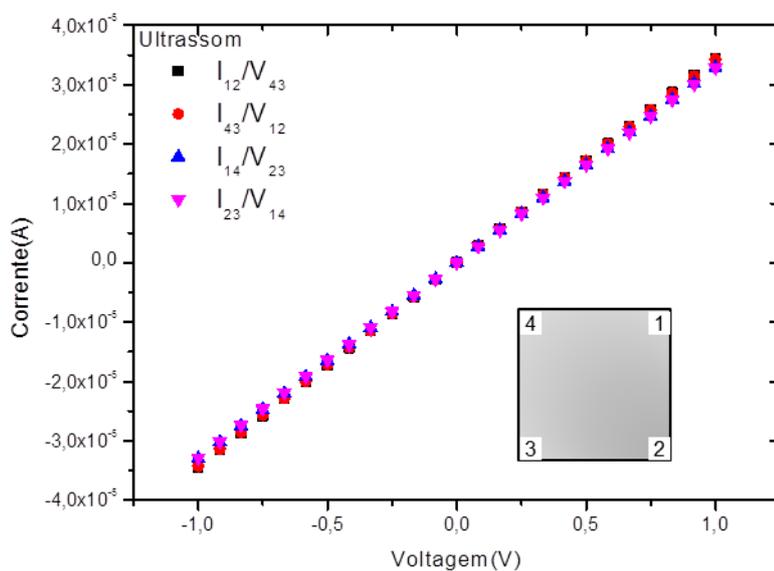


Figura 67: : Anisotropia na corrente observada em filmes de PEDOT:PSS tratados com banho de ultrassom. As forças de cisalhamento devido ao ultrassom permitiram uma melhor distribuição das moléculas de PEDOT na superfície do filme, diminuindo assim a anisotropia da corrente.

A identificação dessa anisotropia na organização microscópica dos filmes de PEDOT-PSS é consistente com os resultados encontrados na literatura. Devido à

tendência das cadeias do PSS de interagir entre si formando filmes desordenados, a blenda PEDOT-PSS possui uma morfologia também amorfa. Isto contrasta com o que é observado quando da polimerização *in situ* do filme de PEDOT sem a presença de PSS, em que o filme obtido exibe uma cristalinidade com a presença de estruturas tipo fibrilas (Elschner *et al.*, 2010)

Existem diferentes modelos para descrever a morfologia do filme PEDOT-PSS. Ionescu-Zanetti propõe numa estrutura lamelar (ou seja, com o filme sendo formado pela superposição de lâminas), em que as lâminas de PEDOT, (condutoras) e as lâminas de PSS (isolantes) se encontram separadas por uma distância média de 3nm (Elschner *et al.*, 2010).

Em outro modelo, proposto por Nardes (Elschner *et al.*, 2010), é sugerido que o filme misto é composto por partículas de PEDOT envoltas por uma grande quantidade de PSS, e que, devido ao formato ovalada das partículas de PEDOT, surge naturalmente uma anisotropia da corrente ao longo de direções ortogonais (medido ao longo do plano do filme e perpendicular ao plano do filme).

Em nossos experimentos, as medidas de condutividade se deram apenas ao longo do plano do filme medindo a corrente em direções ortogonais. A anisotropia observada nos filmes sem nenhum tipo de tratamento (Fig. 65) diminuía após os tratamentos químicos e físicos. A presença do solvente contribui para a diminuição da interação eletrostática entre as cadeias de PEDOT e de PSS, permitindo assim uma maior mobilidade para as partículas de PEDOT, o que leva a uma maior reorganização da cadeia. Isso reforça a hipótese levantada anteriormente de que a anisotropia na corrente sofre influência do tamanho e formato das partículas (Palumbiny *et al.*, 2016), uma interpretação que pode ser aplicada para a análise do resultado de nossos experimentos. Os resultados que obtivemos após implementar o tratamento físico (colocar a solução de PEDOT:PSS no ultrassom por 2h) em nossas amostras também são indicativos de que uma maior uniformidade na distribuição das partículas de PEDOT no interior do filme melhora a condutividade.

7.2 Análise química

Como observado na seção anterior, houve um aumento na condutividade do filme de PEDOT-PSS após os tratamentos químicos e físicos, o que nos deixa como próximo passo investigar as razões para este ganho na condutividade. As duas principais

possibilidades estariam associadas a mudanças químicas, quando novos compostos seriam gerados a partir de reações químicas do solvente com o filme, ou a mudanças morfológicas e conformacionais ocorridas na estrutura do PEDOT-PSS.

Medidas de absorção na região de UV-Vis (Fig. 68 e Fig. 69) foram realizadas em amostras dos filmes de PEDOT-PSS, com o intuito de avaliar se ocorreu algum tipo de reação química na composição do filme, o que acarretaria mudanças em seu espectro de absorção.

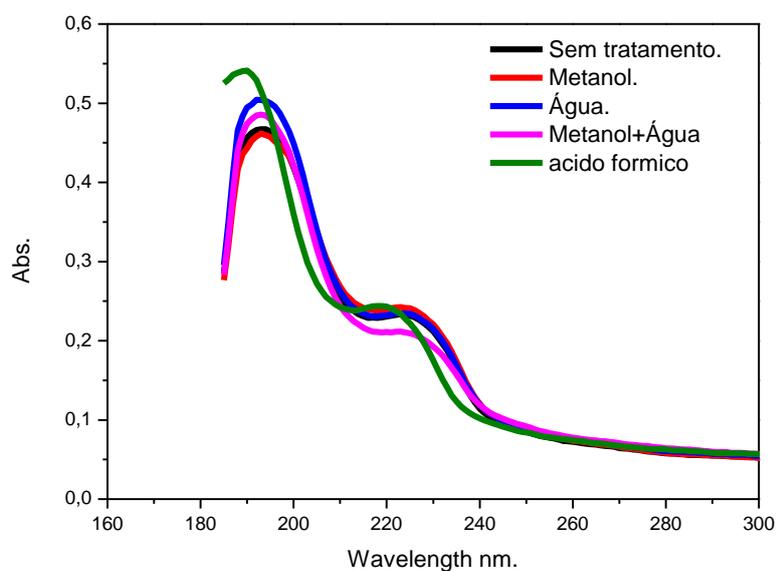


Figura 68: Espectro de absorção do PEDOT:PSS. O PSS absorve radiação com comprimento de onda na faixa entre 192nm-222nm.

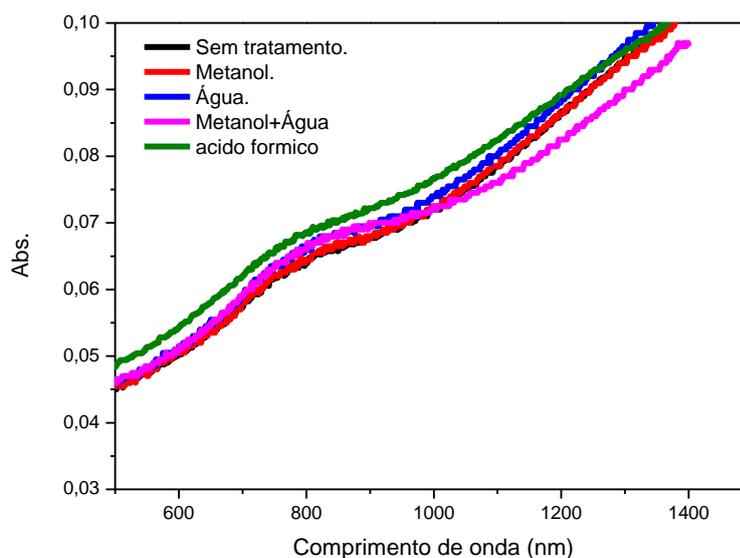


Figura 69: Espectro de absorção do PEDOT:PSS. Primeiro pico de absorção é o da transição $\pi-\pi^*$ e o segundo, que aparece apenas uma parte, é o pico de absorção do poláron.

As figs 68 e 69 mostram o espectro de absorção para os filmes de PEDOT-PSS pertencentes a cada um dos grupos de tratamento. As medidas foram realizadas em filmes depositados sobre lâminas de quartzo, antes e depois dos tratamentos químicos terem sido implementados sobre eles.

Os primeiros picos, em 192 e 222 nm, correspondem à absorção devida ao anel aromático presente na cadeia do PSS (Ouyang *et al.*, 2004), (Xia e Ouyang, 2011),(Alemu *et al.*, 2012). Não foi observado deslocamento para esses picos de absorção. Como diferentes compostos orgânicos apresentam espectros de absorção distintos, com o surgimento de novos picos na região de absorção do PSS evidenciaria a criação de algum produto ou modificação química na cadeia polimérica do PSS.

Além disto, a invariabilidade da absorção está relacionada com a concentração do componente na região de medida. Dessa forma, alguns autores argumentam que o tratamento com solventes causa perdas na quantidade final de PSS presente na amostra, com esse composto sendo ao menos parcialmente evaporado juntamente com o solvente, o que tornaria o filme mais fino ((Alemu *et al.*, 2012), (Delongchamp *et al.*, 2005)). Entretanto, Yijie Xia (Xia e Ouyang, 2011) argumenta que é mais razoável pensar que houve uma variação na organização espacial após o tratamento, com uma variação apenas local na concentração do PSS.

Caso o tratamento houvesse removido PSS, uma maior intensidade relativa maior teria sido observada para o caso do filme sem tratamento, com uma redução gradual da intensidade ocorrendo ao longo do processamento efetuado. Entretanto, a variação da absorção não segue este padrão, sendo aparentemente aleatória entre diferentes tratamentos, e para diferentes pontos do filme. A partir desse comportamento, tudo que podemos afirmar é que a concentração de PSS de fato varia não, nos sendo possível concluir, apenas com base nas medidas de absorção na região do UV-Vis, que teria havido variação na espessura do filme.

Os dois picos de absorção de maior comprimento de onda, entre 600 nm e 1400 nm, estão associados à transição $\pi-\pi^*$ e à transição $n-\pi^*$ relacionadas com a dopagem da cadeia de PEDOT-PSS (ou seja, pólaron e bi-pólaron) (Ouyang *et al.*, 2004),(Reyes-Reyes *et al.*, 2010), (Marzocchi *et al.*, 2015). Na polimerização do PEDOT-PSS em meio aquoso, o PSS⁻ atua como um contra-íon, balanceando a carga do PEDOT⁺, que foi oxidado pelo Na₂S₂O₈ usado como agente oxidante do monômero EDOT, por ocasião da polimerização no PEDOT-PSS (Groenendaal *et al.*, 2000). Os defeitos gerados pela oxidação da cadeia originam níveis de energia intermediários na estrutura de bandas do polímero (ou seja, dopagem), tornando-os mais condutores.

Se o tratamento com o solvente facilitasse a ação dos agentes oxidantes, aumentando a dopagem, novos níveis intermediários seriam criados, e com isso um aumento da absorção na região entre 100-1400 nm seria percebido. Isso foi relatado por Jianyong Ouyang (Ouyang *et al.*, 2004) que mediram a absorção da solução de PEDOT-PSS ao mesmo tempo em que aplicavam vários potenciais que oxidavam ou reduziam a cadeia. Não pudemos identificar nenhuma variação no espectro que parecesse indicar mudança na oxidação do polímero. Ao contrário, o valor médio da intensidade dos picos permaneceu inalterado após os tratamentos. Também não se observa o aparecimento ou supressão de nenhum pico, o que indicaria a criação de algum produto de reação ligado ao PEDOT. Dessa forma, podemos concluir com razoável segurança que os tratamentos implementados não chegaram a alterar a estrutura ou a composição química dos filmes.

Outra observação importante é que a transmitância dos filmes não é alterada (Fig. 70), o que assegura ser viável a implementação desse tipo de tratamento para filmes que venham a ser usados para construção de dispositivos fotovoltaicos (que, como discutido, necessitam ser transparentes na região do espectro visível).

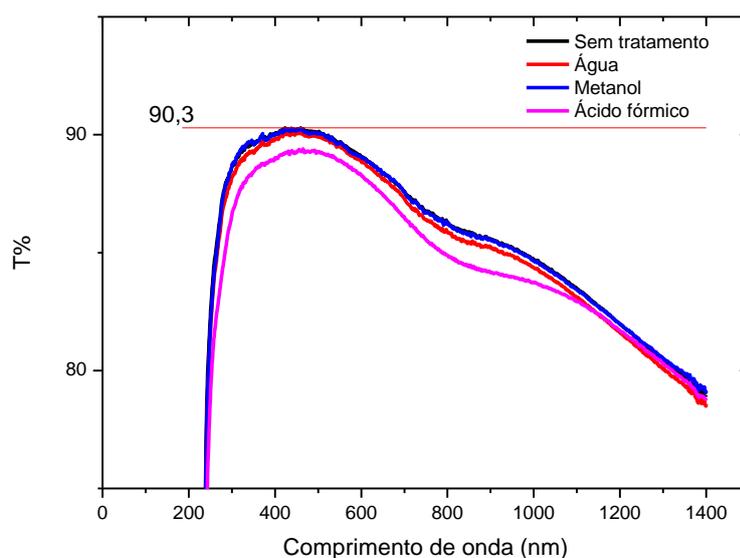
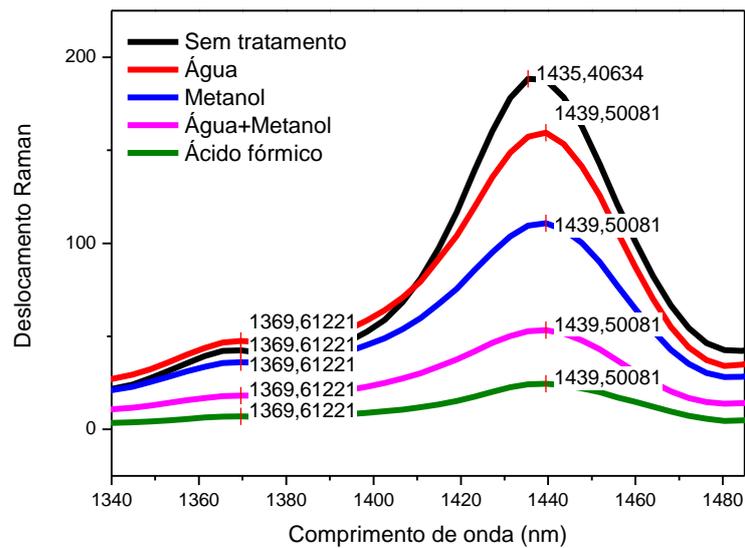


Figura 70: Transmitância do filme de PEDOT:PSS. Mostra um nível adequado para permitir a utilização do filme de PEDOT em células fotovoltaicas.

7.3 Mudanças conformacionais

Shanxin Xion (Xiong *et al.*, 2013) e Jianyong (Ouyang *et al.*, 2004) relataram que mudanças conformacionais ocorreram na molécula de PEDOT-PSS após o tratamento com solventes, de uma maneira semelhante ao que foi observado neste trabalho. Para examinar essa questão, recorreremos ao uso da espectroscopia Raman, que é uma ferramenta muito útil para caracterizar a morfologia de moléculas à base de carbono. Cada banda no espectro Raman corresponde a uma frequência de vibração específica das ligações numa molécula. Dessa forma, é possível observar e avaliar a ocorrência de eventuais mudanças das ligações entre os átomos que compõem a molécula, levando a uma mais pronta identificação da ocorrência de variações conformacionais (Chutia e Kumar, 2015).

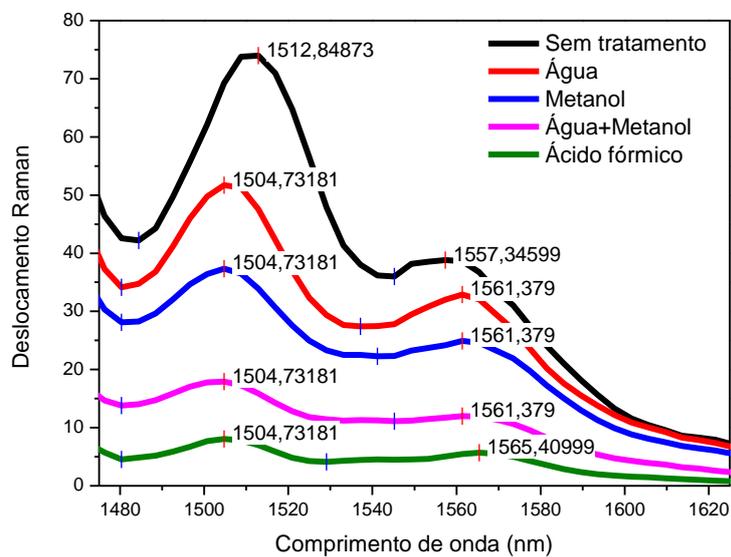
As Figs 71 e 72 mostram os espectros de espalhamento Raman dos filmes de PEDOT-PSS sem tratamento, tratado com metanol, ácido fórmico e 50% água-metanol. No caso do filme sem tratamento, os principais picos são observados em 1369 nm, 1435,4 nm, 1512 nm e 1557 nm, e podem ser atribuídos ao estiramento da ligação $C_{\alpha} - C_{\alpha}$ entre anéis, $C_{\alpha} = C_{\beta}$ de estiramento simétrico, $C_{\alpha} = C_{\beta}$ do estiramento assimétrico e $C_{\alpha} = C_{\beta}$, que está relacionado com o estiramento induzido pela dopagem consistente com o estado oxidado do PEDOT-PSS (Xiong *et al.*, 2013).



$C_{\alpha} - C_{\alpha}': 1369 \text{ nm}$

$C_{\alpha} = C_{\beta}$ simétrica:
1435,4-1439,5 nm

Figura 71: Espectro Raman. Ocorreu um pequeno deslocamento para o vermelho que pode ser observado para 1435 para 1439 no pico corresponde à ligação $C_{\alpha} = C_{\beta}$



$C_{\alpha} = C_{\beta}$ Assimétrica:
1512-1504,7nm

$C_{\alpha} = C_{\beta}$ Dopagem:
1557-1561nm

Figura 72: espectro Raman: ocorreu um pequeno deslocamento, 1512 para 1504 no pico corresponde à ligação $C_{\alpha} = C_{\beta}$ assimétrica

O pico em 1435,4nm observado para o filme de PEDOT-PSS sem tratamento (Fig. 67, curva preta) sofre agora um pequeno deslocamento de 4,1 nm, passando para 1439,5nm, no caso dos filmes tratados com solventes. Jianyoug Ouyang (Ouyang *et al.*, 2004), Shanxin Xiong (Xiong *et al.*, 2013) argumentam que este deslocamento indica que a estrutura ressonante do PEDOT passa de uma forma benzenóide dos anéis aromáticos para uma forma quinóide, não importando o tipo de solvente, como ilustrado na Fig 73.

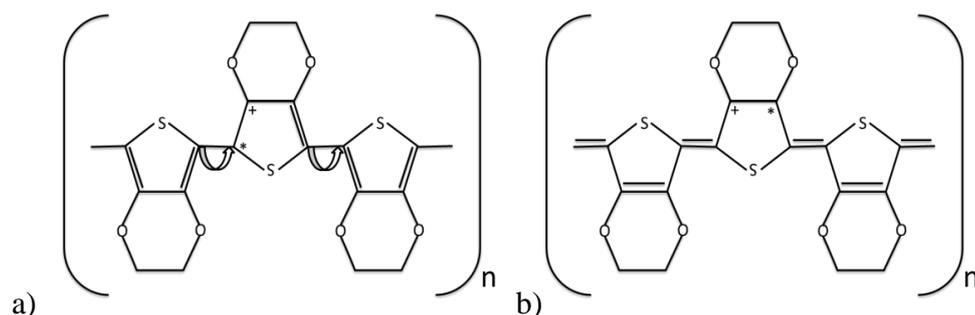


Figura 73: Ilustração da mudança conformacional sofrida pelo PEDOT:PSS. a) forma benzenóide da molécula. b) forma quinóide da molécula.

A mudança na molécula da forma benzenóide para forma quinóide deve ser acompanhada por um maior alinhamento das cadeias de PEDOT, visto que na forma benzenóide a cadeia polimérica é mais livre para permitir rotações relativas entre anéis consecutivos. Isso se deve ao fato de que nesse caso os grupos tiofenos se ligam por ligações simples, e isso permite que as cadeias de PEDOT se deformem em um maior grau quando interagem com o PSS. Por sua vez, na estrutura quinóide essa ligação entre os tiofenos é dupla, impedindo a rotação livre entre eles. Isso obriga as cadeias de PEDOT a assumirem uma forma mais linear, dificultando assim a interação com as cadeias de PSS. Ao assumir a forma quinóide a cadeia passa a ocupar um mesmo plano, levando a um maior alinhamento dos orbitais π , permitindo assim uma maior deslocalização eletrônica, melhorando a mobilidade eletrônica. (Xiong *et al.*, 2013)

7.4 Mudanças morfológicas

A morfologia do filme de PEDOT-PSS foi estudada a partir das imagens obtidas pelo uso de um microscópio de força atômica (AFM). Na Fig. 74 é apresentado as imagens topográficas da superfície tanto do filme de PEDOT-PSS sem tratamento quanto para aquelas obtidos após cada um dos tratamentos com os diferentes solventes.

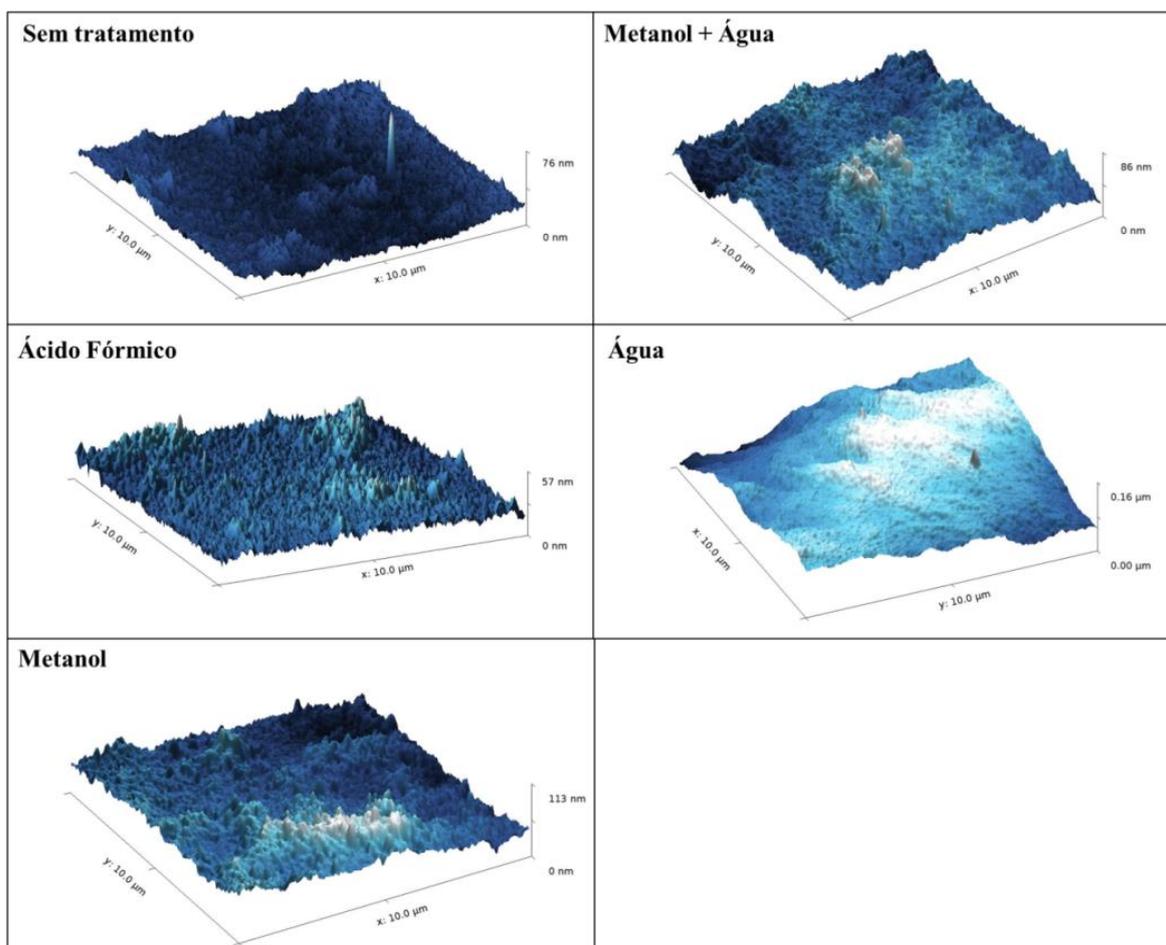


Figura 74: Imagem da superfície do filme de PEDOT:PSS obtida por AFM

Com exceção do caso em que o tratamento foi realizado com uso de água, após os tratamentos uma maior densidade de grânulos pode ser visualmente observada para os filmes, quando comparados às imagens obtidas para o filme sem tratamento. Outros autores como, (Cruz-Cruz *et al.*, 2010), (Jikei *et al.*, 2014), (Xiong *et al.*, 2013), (Ouyang *et al.*, 2004), (Xia e Ouyang, 2011), também observam que após o tratamento com solventes polares uma maior granulação é observada no filme, ao mesmo tempo em que ocorre a mudança conformacional da cadeia polimérica. Alguns autores relatam que quanto maior for o ponto de ebulição dos solventes, mais granuloso o filme se torna após o tratamento (Xia e Ouyang, 2011).

As Figs 75, 76 e 77 apresentam os valores obtidos para a rugosidade do filme, Ra, A rugosidade média da superfície varia para os diferentes tratamentos com solventes. Quanto maior é a constante dielétrica do solvente aplicado sobre a superfície mais rugosa a superfície se torna, com exceção da água por se tratar do solvente no qual o PEDOT:PSS é diluído. Rsk (Assimetria) $Rsk > 0$ indica maior presença de picos na

superfície, $Rsk < 0$ indica maior presença de vales na superfície e $Rsk = 0$ indica uma distribuição aleatória da quantidade dos vales e picos. Nossos filmes apresentam predominância de picos, devido aos aglomerados de PEDOT:PSS distribuídos pela superfície. Rku (Curtose) valores de Rku próximos 3 indicam uma distribuição aleatória do formato dos grânulos, sem a predominância de picos mais ou menos pontiagudos.

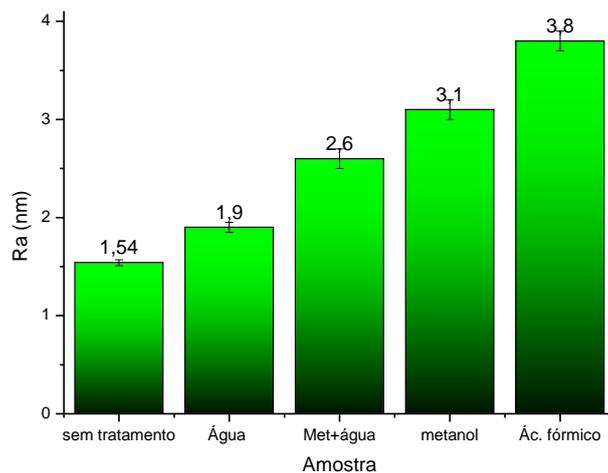


Figura 75: Aumento na rugosidade média da superfície do filme de PEDOT:PSS. A rugosidade média da superfície varia para os diferentes tratamentos com solventes. Quanto maior é a constante dielétrica do solvente aplicado sobre a superfície mais rugosa a superfície se torna

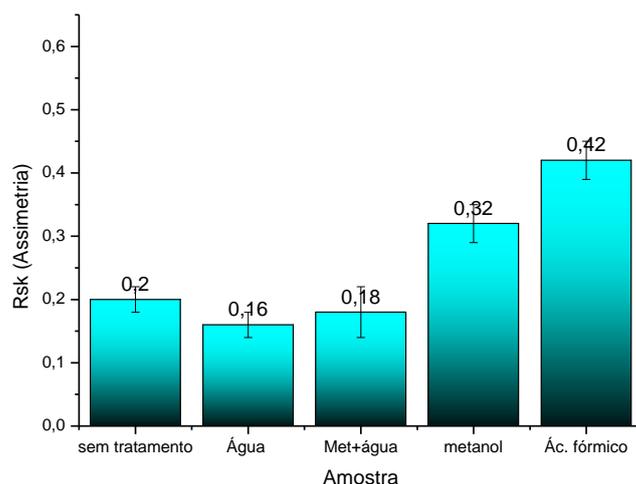


Figura 76: Rsk (Assimetria) $Rsk > 0$ indica maior presença de picos na superfície, $Rsk < 0$ indica maior presença de vales na superfície e $Rsk = 0$ indica uma distribuição aleatória da quantidade dos vales e picos.

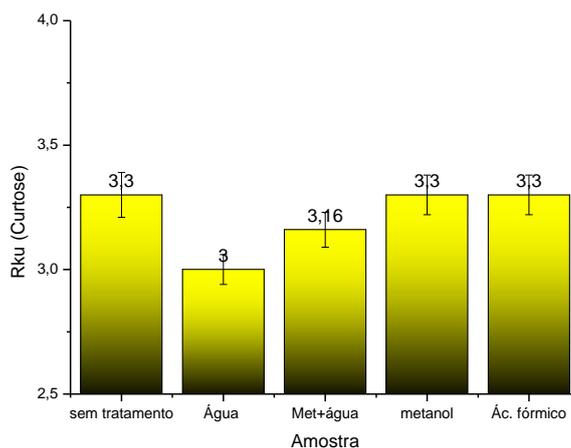


Figura 77: Rku (Curtose) valores de Rku próximos 3 indicam uma distribuição aleatória do formato dos grânulos, sem a predominância de picos mais ou menos pontiagudos.

Para todos os tratamentos implementados com os diferentes solventes, a rugosidade média R_a dos filmes aumentou em relação ao valor correspondente para o caso sem tratamento. Entretanto, não se observa aquilo que é relatado em outros artigos, ou seja a constatação de que quanto maior o ponto de ebulição do solvente maior seria a rugosidade do filme obtido (Xia e Ouyang, 2011). Assim, acreditamos que um estudo mais detalhado deve ser feito para melhor entender a existência ou não desta relação. Os valores de R_{sk} obtidos são próximos de 0, o que indica que a distribuição dos grânulos na superfície se aproxima de uma distribuição normal, ou seja, que em sua maior parte os grânulos possuem tamanhos semelhantes, com valores não muito elevados, como indica a medida R_{ku} .

7.5 Análise do ângulo de contato

I. Cruz-Cruz (Cruz-Cruz *et al.*, 2010), Mitsutoshi Jikei (Jikei *et al.*, 2014), Shanxin Xiong (Xiong *et al.*, 2013) J. Ouyang (Ouyang *et al.*, 2004), Yijie Xia (Xia e Ouyang, 2011) também relatam a ocorrência de uma separação de fase após o tratamento, isto é, uma separação entre as frações componentes do PEDOT e do PSS. Eles apresentam imagens que mostram uma maior conexão entre as cadeias do PEDOT entre si, que passam a formar caminhos pelas regiões do PSS, no interior do filme. De fato, há evidências na literatura de que o processo de deposição por spin-coating causa uma separação entre o PEDOT e do PSS (Elschner *et al.*, 2010).

Quando polimerizado *in situ*, o PEDOT é insolúvel em vários solventes, inclusive a água (Groenendaal *et al.*, 2000). Uma das formas de tornar o PEDOT solúvel é ligá-lo ao PSS, polímero altamente solúvel em água. Assim, medidas de ângulo de contato podem indicar possíveis separações entre o PEDOT e o PSS que venham a ocorrer após os tratamentos com solventes.

J. Ouyang (Ouyang *et al.*, 2004) relata ter observado um crescimento do ângulo de contato nos filmes de PEDOT-PSS após o tratamento com etileno glicol, cujo valor vai de 10-12° para cerca de 20-22°, indicando que o filme se tornou mais hidrofóbico. Em nossos experimentos, também observamos o aumento no ângulo de contato após o tratamento com solventes (com exceção do caso do tratamento com ácido fórmico), tendo o filme se tornado mais hidrofílico, como é possível observar nas Fig. 78 e 79. Essa mudança na natureza hidrofílica do filme é desejável para aplicações em células fotovoltaicas orgânicas. Por ser a camada ativa das células usualmente composta por polímeros conjugados hidrofóbicos, uma maior hidrofobicidade do PEDOT-PSS torna a deposição da camada ativa mais fácil e, conseqüentemente, os filmes da camada ativa mais uniformes.

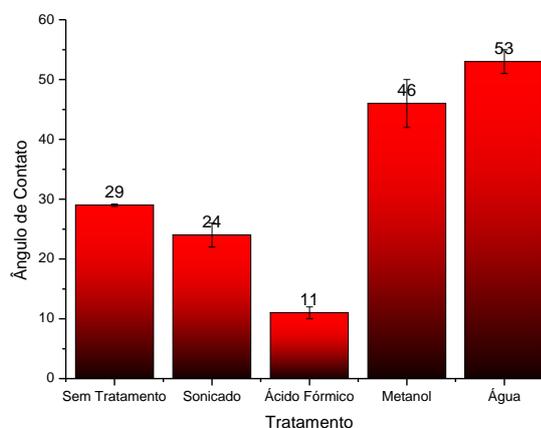


Figura 78: variação do ângulo de contato após os tratamentos com solventes. Houve um crescimento do ângulo de contato após o tratamento em todos os casos, exceto para o ácido fórmico.

A variação no ângulo de contato observado nas medidas indica apenas que houve uma mudança morfológica da superfície do filme que interferiu na molhabilidade do filme, como uma separação da fase hidrofílica (PSS) e da fase hidrofóbica (PEDOT). Entretanto não é possível afirmar que houve a separação de fase devido a limitações da técnica, por exemplo, tínhamos a expectativa que o tratamento com ácido fórmico tornasse o filme mais hidrofóbico o que não se confirmou. Dessa forma é necessário um

estudo mais detalhado sobre utilizando outras técnicas para obter dados que mostre se há ou não separação de fase e as causas da mudança no ângulo de contato do filme.

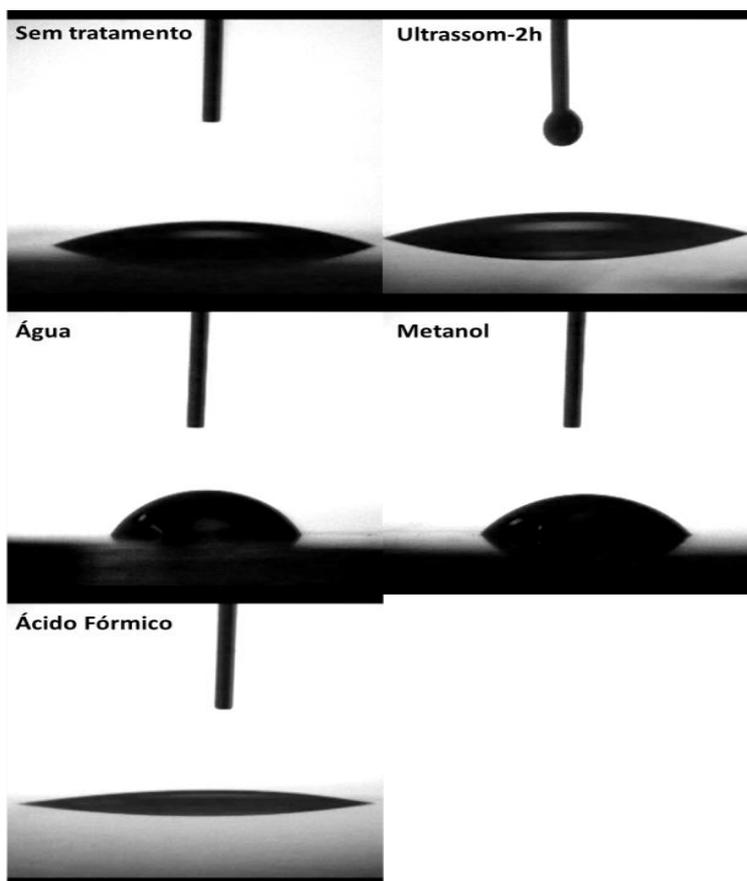


Figura 79: fotografia de uma gota de água sobre a superfície do filme de PEDOT:PSS em cada uma das situações (com tratamento e sem tratamento).

8 Conclusão e Perspectivas

Neste trabalho estudamos algumas técnicas de processamento de filmes finos de PEDOT:PSS depositados sobre lâminas de vidro que poderiam levar ao aumento de sua condutividade elétrica. Em especial, examinamos o fator de ganho na condutividade causado pelo gotejamento de solventes orgânicos polares próticos (metanol, água, ácido fórmico, e uma mistura de 50% de água e metanol) sobre os filmes, que eram então postos para secar sobre uma placa aquecedora, enquanto expostos ao ar.

O tratamento com ácido fórmico foi o que causou maior aumento na condutividade, que passou de 0,5 S/cm para 14,7 S/cm. Observamos existir uma relação de proporcionalidade direta entre o ganho de condutividade e a constante dielétrica do solvente, ou seja, quanto mais polar o solvente usado, mais condutor o filme se tornava. Isto pode ser entendido através de um mecanismo em que o papel do solvente é o de diminuir a interação eletrostática entre as cadeias do PEDOT e do PSS, permitindo uma maior mobilidade relativa entre elas, o que causa uma separação de fase no filme observável por medidas no ângulo de contato.

Também confirmamos ocorrer um pequeno deslocamento no espectro Raman dos filmes após o tratamento com cada um dos solventes. Isso pode ser tomado como uma indicação da existência de uma mudança conformacional nas cadeias de PEDOT, onde os anéis aromáticos passam de uma forma tipo “benzenóide” para um “quinoidal”, o que causa um maior alinhamento dos orbitais π , do que resulta a melhora na condutividade.

Observamos ainda uma dependência da condutividade com a espessura do filme, com os filmes mais espessos apresentando uma maior condutividade. Por sua vez, o tratamento físico pela colocação das soluções aquosas de PEDOT:PSS em um banho ultrassônico por 2h resultou em ganhos de condutividade, indicando que o tamanho e a natureza da distribuição das partículas de PEDOT no interior do filme também influenciam a condutividade.

Por fim, não observamos nenhuma alteração na região UV-Vis do espectro de absorção dos filmes submetidos ao tratamento, em uma confirmação de que não houve reações químicas no material durante o processamento. Dessa forma, o

tratamento realizado se mostrou uma maneira eficiente para induzir a melhora na condutividade de filmes de PEDOT:PSS.

Ainda há espaço para mais contribuições, tanto na busca por um método mais eficiente de aumentar a condutividade de filmes de PEDOT:PSS bem como pode-se encontrar formas de utilizar os filmes até aqui desenvolvidos em áreas como as desenvolvidas pelo laboratório PNC em células solares orgânicas de maior eficiência.

Também é de interesse dominar a técnica de caracterização elétrica como as utilizadas neste trabalho bem como técnicas de corrente alternada como espectroscopia de impedância com o objetivo de melhor entender os processos de condutividade e estudar a mobilidade eletrônica de polímeros conjugos.

Também é possível realizar parcerias com outros laboratórios de áreas afins, como os do CETENE ou do Departamento de Física da UFPE em pesquisas e no desenvolvimento e dispositivos como criação de sensores, células solares orgânicas, super-capacitores, entre outros.

Nosso trabalho foi importante na obtenção de informação e conhecimento para o desenvolvimento da área de células fotovoltaicas do laboratório PNC de forma que num futuro próximo seja possível o desenvolvimento de células solares orgânicas de qualidade no Departamento de Física. Também os resultados poderão ser publicados em artigos científicos da área.

Referências

ALCÁCER, L. **FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO**. http://www.lx.it.pt/~alcacer/FisicaEstadoSolido_v4.pdf: 2013. Disponível em: <
http://www.lx.it.pt/~alcacer/FisicaEstadoSolido_v4.pdf>. Acesso em: 16/01/2017.

ALCANTARA JR, P. Espectroscopia molecular. **Material didático do curso de Física Moderna, Universidade Federal do Pará, Centro de Ciências Exatas e Naturais, Departamento de Física, Belém, 2002.**

ALEMU, D. et al. Highly conductive PEDOT: PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells. **Energy & environmental science**, v. 5, n. 11, p. 9662-9671, 2012.

BALLHAUSEN, C. J.; GRAY, H. B. **Molecular Orbital Theory: An Introductory Lecture Note and Reprint Volume**. W.A. Benjamin, 1978.

BASSALO, J. M. F. A Cronica da Fisica do Estado Sólido III. Teoria de Bandas. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 16, 1994. Disponível em: <
<http://www.sbfisica.org.br/rbef/pdf/vol16a08.pdf>>. Acesso em: 17/01/2017.

BRUICE, P. Y. **FUNDAMENTOS DE QUIMICA ORGANICA**. PEARSON BRASIL, ISBN 9788543006543.

CANTATORE, E. **Applications of Organic and Printed Electronics: A Technology-Enabled Revolution**. Springer US, 2012. ISBN 9781461431602.

CHIANG, C. K. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098, 1977.

CHUTIA, P.; KUMAR, A. Charge carrier relaxation studies in poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) nanofibers. **Journal of Polymer Research**, v. 22, n. 6, p. 1-10, 2015. ISSN 1022-9760.

CLARK, M. D.; LEEVER, B. J. Analysis of ITO cleaning protocol on surface properties and polymer: Fullerene bulk heterojunction solar cell performance. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 116, p. 270-274, 9// 2013. ISSN 0927-0248. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024813002195>>.

CRUZ-CRUZ, I. et al. Study of the effect of DMSO concentration on the thickness of the PSS insulating barrier in PEDOT: PSS thin films. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 13, p. 1501-1506, 2010. ISSN 0379-6779.

DELONGCHAMP, D. M. et al. Influence of a Water Rinse on the Structure and Properties of Poly (3, 4-ethylene dioxythiophene): Poly (styrene sulfonate) Films. **Langmuir**, v. 21, n. 24, p. 11480-11483, 2005. ISSN 0743-7463.

DICIONARIOPORTUGUES.ORG. es-pec-tros-co-pi-a.
<http://dicionarioportugues.org/pt/espectroscopia>, 2017. Disponível em: <
<http://dicionarioportugues.org/pt/espectroscopia>>. Acesso em: 17/01.

ELSCHNER, A. et al. **PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer**. CRC Press, 2010. ISBN 9781420069129.

EMSLIE, A. G.; BONNER, F. T.; PECK, L. G. Flow of a viscous liquid on a rotating disk. **Journal of Applied Physics**, v. 29, n. 5, p. 858-862, 1958. ISSN 0021-8979.

FAI, T. J.; MARK, J. E.; PRASAD, P. N. **Polymers and Other Advanced Materials: Emerging Technologies and Business Opportunities**. Springer US, 2013. ISBN 9781489905024.

FERRARO, J. R. **Introductory Raman Spectroscopy**. Elsevier Science, 2003. ISBN 9780080509129.

GROENENDAAL, L. et al. Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future. **Advanced Materials**, v. 12, n. 7, p. 481-494, 2000. ISSN 1521-4095.

GÜNES, S.; NEUGEBAUER, H.; SARICIFTCI, N. S. Conjugated polymer-based organic solar cells. **Chemical reviews**, v. 107, n. 4, p. 1324-1338, 2007. ISSN 0009-2665.

HALL, D. B.; UNDERHILL, P.; TORKELESON, J. M. Spin coating of thin and ultrathin polymer films. **Polymer Engineering & Science**, v. 38, n. 12, p. 2039-2045, 1998. ISSN 1548-2634.

HELLSTROM, S. L. Basic Models of Spin Coating. 2007. Disponível em: <
<http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/>>.

HOLLER, F. J. et al. **Princípios de análise instrumental**. Bookman, 2009. ISBN 9788577804603.

JIKEI, M. et al. Conductivity Enhancement of PEDOT/PSS Films by Solvent Vapor Treatment. **International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources**, v. 20, n. 2, p. 158-162, 2014. ISSN 1347-9725.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. Wiley, 2004. ISBN 9780471415268.

KLEBER, D. A. et al. As cores do céu. **Coleção Observatório Nacional**, 2011. Disponível em: <
http://www.on.br/daed/pequeno_cientista/conteudo/revista/pdf/cores_ceu.pdf>. Acesso em: 17/01/2017.

KOENIG, J. L.; RAPRA TECHNOLOGY, L. **Infrared and Raman spectroscopy of polymers**. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, U.K.: Rapra Technology Ltd., 2001. ISBN 1859572847 9781859572849.

KURODA, S.-I.; SHIRAKAWA, H. Electron-nuclear double-resonance evidence for the soliton wave function in polyacetylene. **Physical Review B**, v. 35, n. 17, p. 9380, 1987.

KWOK, D. Y.; NEUMANN, A. W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 81, n. 3, p. 167-249, 9/7/ 1999. ISSN 0001-8686. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868698000876>>.

LUZ, A.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. Artigo revisão: Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 174-183, 2008.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo revisão: uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, v. 54, p. 174-183, 2008. ISSN 0366-6913. Disponível em: <
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132008000200007&nrm=iso
>.

MARZOCCHI, M. et al. Physical and electrochemical properties of PEDOT: PSS as a tool for controlling cell growth. **ACS applied materials & interfaces**, v. 7, n. 32, p. 17993-18003, 2015. ISSN 1944-8244.

MINDTOUCH®. Ultraviolet and visible spectroscopy. 2016. Disponível em: <
[http://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Organic_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Organic_Chemistry_With_a_Biological_Emphasis_\(Soderberg\)/Chapter_04%3A_Structure_Determination/4.3%3A_Ultraviolet_and_visible_spectroscopy#title](http://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Organic_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Organic_Chemistry_With_a_Biological_Emphasis_(Soderberg)/Chapter_04%3A_Structure_Determination/4.3%3A_Ultraviolet_and_visible_spectroscopy#title)
>.

OUYANG, J. et al. On the mechanism of conductivity enhancement in poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrene sulfonate) film through solvent treatment. **Polymer**, v. 45, n. 25, p. 8443-8450, 2004. ISSN 0032-3861.

PALUMBINY, C. M. et al. The Morphological Power of Soap: How Surfactants Lower the Sheet Resistance of PEDOT: PSS by Strong Impact on Inner Film Structure and Molecular Interface Orientation. **Advanced Electronic Materials**, 2016. ISSN 2199-160X.

PERKAMPUS, H. H.; GRINTER, H. C.; THRELFALL, T. L. **UV-VIS Spectroscopy and Its Applications**. Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN 9783642774775.

REYES-REYES, M.; CRUZ-CRUZ, I.; LÓPEZ-SANDOVAL, R. Enhancement of the electrical conductivity in PEDOT: PSS films by the addition of dimethyl sulfate. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 47, p. 20220-20224, 2010. ISSN 1932-7447.

ROCHA, M. N. et al. O azul do céu e o vermelho do pôr-do-sol. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 32, p. 1-3, 2010. ISSN 1806-1117. Disponível em: <
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172010000300013&nrm=iso
>.

ROTH, S.; CARROLL, D. **One-Dimensional Metals: Conjugated Polymers, Organic Crystals, Carbon Nanotubes and Graphene**. Wiley, 2015. ISBN 9783527690190.

RUTLEDGE, S.; HELMY, A. Carrier mobility enhancement in poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)-poly (styrenesulfonate) having undergone rapid thermal annealing. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 13, p. 133708, 2013. ISSN 0021-8979.

SCHALLER, R. R. Moore's law: past, present and future. **IEEE spectrum**, v. 34, n. 6, p. 52-59, 1997. ISSN 0018-9235.

SCHRODER, D. K. **Semiconductor Material and Device Characterization**. Wiley, 2006. ISBN 9780471749080.

SHI, H. et al. Effective approaches to improve the electrical conductivity of PEDOT: PSS: a review. **Advanced Electronic Materials**, v. 1, n. 4, 2015. ISSN 2199-160X.

SILVA, A. G. P. D. Tensão superficial, espalhamento de líquidos, ângulo de contato e equação de Laplace. . Disponível em: < <http://www.aulas.e-agps.info/sinterizacao/laplace.pdf> >.

_____. Tensão superficial, espalhamento de líquidos, ângulo de contato e equação de Laplace. . 2010. Disponível em: < <http://www.aulas.e-agps.info/sinterizacao/laplace.pdf> >. Acesso em: 16/01.

STALLINGA, P. P. **Electrical Characterization of Organic Electronic Materials and Devices**. Wiley, 2009. ISBN 9780470750179.

STREITWIESER, A. **Molecular orbital theory for organic chemists**. Wiley, 1961.

SZYMANSKI, H. A. **Raman Spectroscopy: Theory and Practice**. Plenum Press, 1967.

THOMAS, O.; BURGESS, C. **UV-visible Spectrophotometry of Water and Wastewater**. Elsevier Science, 2007. ISBN 9780080489841.

VAN DER PAUYV, L. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. **Philips Res. Rep.**, v. 13, p. 1-9, 1958.

WIKIPEDIA. Chandrasekhara Venkata Raman. 2014. Disponível em: < https://pt.wikipedia.org/wiki/Chandrasekhara_Venkata_Raman >.

_____. Kariamanickam Srinivasa Krishnan. https://en.wikipedia.org/wiki/Kariamanickam_Srinivasa_Krishnan, 2017. Disponível em: < https://en.wikipedia.org/wiki/Kariamanickam_Srinivasa_Krishnan >. Acesso em: 17/01.

XIA, Y.; OUYANG, J. PEDOT: PSS films with significantly enhanced conductivities induced by preferential solvation with cosolvents and their application in polymer photovoltaic cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 13, p. 4927-4936, 2011.

XIONG, S.; ZHANG, L.; LU, X. Conductivities enhancement of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly (styrene sulfonate) transparent electrodes with diol additives. **Polymer bulletin**, v. 70, n. 1, p. 237-247, 2013. ISSN 0170-0839.