

STUART TYLER BLACKABY

EFEITO DO TRATAMENTO DE FILMES FINOS DE PEDOT:PSS COM  
ÁCIDOS ORGÂNICOS NA SUA RESISTÊNCIA ELÉTRICA

São Paulo  
2014

Departamento de Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais da  
Escola Politécnica da USP

STUART TYLER BLACKABY

**EFEITO DO TRATAMENTO DE FILMES FINOS DE PEDOT:PSS COM  
ÁCIDOS ORGÂNICOS NA SUA RESISTÊNCIA ELÉTRICA**

Trabalho de Formatura apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade de  
São Paulo.

Departamento de Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr<sup>a</sup> Wang Shu Hui

São Paulo  
2014

## AGRADECIMENTOS

A minha orientadora Prof. Dra. Wang Shu Hui pelo suporte, paciência, apoio e compreensão nos momentos de maior dificuldade.

Ao amigo e conselheiro Satoru Yoshida, pelo grande apoio técnico e pelo tanto que me ensinou.

A Herick Garcia Takimoto e Renato Hamakawa Ito pela ajuda durante toda a evolução do trabalho.

## RESUMO

O conjunto de propriedades da blenda polimérica PEDOT:PSS tem gerado grande interesse para o seu uso em dispositivos eletrônicos. Sua habilidade de condução elétrica possibilita a substituição de materiais semicondutores inorgânicos em dispositivos elétricos. A blenda polimérica cria novas possibilidades de se produzir dispositivos inovadores devido às suas propriedades de transparência e flexibilidade. Porém, para obter um produto com alta eficiência capaz de garantir a mesma condutividade dos semicondutores inorgânicos é importante que o polímero alcance um nível de condutividade análogo.

Neste trabalho, filmes finos de PEDOT:PSS foram tratados com dois ácidos orgânicos, p-toluenossulfônico e metanossulfônico, para estudar o efeito sobre as propriedades elétricas e óticas. Os resultados mostram que o tratamento com os dois ácidos são eficientes na redução da resistência elétrica. Entre os dois ácidos, o ácido p-toluenossulfônico apresentou a maior redução na resistência elétrica do filme, obtendo uma resistência de  $60\text{k}\Omega$ , o qual representa uma redução na ordem de 10 vezes em comparação com filmes puros e não tratados. O tratamento com os ácidos não interfere na transparência do filme, uma vez que os resultados de transmitância obtidos estavam acima de 80%.

## ABSTRACT

The conducting polymeric blend, PEDOT:PSS, has attracted a great deal of attention over the years as a key component in electronic devices. Besides allowing for the simple substitution of inorganic semiconductors, the polymer blend is also the key to making innovative devices such as flexible and transparent displays. However, in order to properly replace inorganic semiconductors it is crucial that the polymer reaches the same level of conductivity.

This work studied the effect on the electrical resistance and optical properties of thin film PEDOT:PSS blends after organic acid treatment. The results showed that the treatment greatly reduced the electrical resistance of the films. Between the two acids used in this experiment, the p-toluenesulfonic acid is more efficient at reducing the electrical resistance of the film, reaching a resistance of  $60\text{k}\Omega$ . This represents a reduction of 10 times that normally achieved with pure, non-treated PEDOT:PSS films. The treatment with organic acids does not affect the transparency of the film since the transmittance of the films was well above 80%.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Conceito de tela flexível (Samsung) .....	8
Figura 2 - Diagrama dos orbitais de uma ligação conjugada <sup>7</sup> .....	11
Figura 3 - Diagrama de energia potencial.....	12
Figura 4 - Estrutura dos principais polímeros condutores.....	14
Figura 5 - Estrutura de um OLED .....	18
Figura 6 - Diagrama do movimento de carga em um OLED .....	19
Figura 7 - AMOLED usado no <i>Samsung Galaxy S4</i> .....	20
Figura 8 - Gráfico comparando OLEDs e LCDs <sup>12</sup> .....	21
Figura 9 - Gráfico da produção histórico de Índio <sup>14</sup> .....	22
Figura 10 - Estrutura do PEDOT e PSS.....	23
Figura 11 - Diagrama do arranjo do PEDOT:PSS .....	24
Figura 12 – Imagem mostrando lâmina molhada com água sem limpeza .....	26
Figura 13 – Imagem mostrando lâmina molhada com água após limpeza sem tratamento com atmosfera de ozônio .....	26
Figura 14 – Imagem mostrando lâmina molhada com água após limpeza com tratamento com atmosfera de ozônio .....	27
Figura 15 - Gráfico mostrando a relação entre resistência e concentração de DMSO(ref) ....	31
Figura 16 - Diagrama da morfologia esperada da blenda de PEDOT e PSS <sup>7</sup> .....	32
Figura 17 - Diagrama do equipamento montado para medir a resistência por contato <sup>25</sup> .....	34
Figura 18 - Esquema dos Contatos.....	35
Figura 19 - Relação entre espessura e absorbância .....	36
Figura 20 - Gráfico da transmitância dos filmes após tratamento com ácidos orgânicos .....	37
Figura 21 – Gráfico da absorbância dos filmes após tratamento com ácidos orgânicos .....	38
Figura 22 - Gráfico mostrando a relação entre resistência e concentração do ácido metasulfônico .....	40
Figura 23 - Gráfico mostrando a relação entre resistência e concentração do ácido p-toluenossulfônico .....	40

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais polímeros condutores .....	13
Tabela 2 - Condutividade dos principais polímeros condutores <sup>10</sup> .....	14
Tabela 3 - Tabela mostrando a condutividade do PEDOT após o tratamento com alguns compósitos orgânicos <sup>19</sup> .....	24
Tabela 4 - Tabela mostrando informações dos ácidos utilizados no ensaio .....	28
Tabela 5 - Concentrações das Soluções dos Ácidos .....	29
Tabela 6 - Comparaçao da condutividade com concentrações diferentes de solventes <sup>23</sup> .....	30
Tabela 7 - Resistência após tratamento com ácido metasulfônico .....	39
Tabela 8 - Resistência após dopagem com ácido p-toluenossulfônico .....	39
Tabela 9 - Tabela mostrando a resistividade e condutividade obtido com o tratamento do ácido metasulfônico .....	42
Tabela 10 - Tabela mostrando a resistividade e condutividade obtido com o tratamento do ácido p-toluenossulfônico .....	42

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução</b> .....	8
<b>2. Objetivos</b> .....	10
<b>3. Revisão da Literatura</b> .....	11
3.1 Polímeros Semicondutores.....	11
3.1.1 <i>Condução</i> .....	11
3.1.2 <i>Classificação</i> .....	13
3.1.3 <i>Tratamento e Dopagem</i> .....	15
3.1.4 <i>Processos de Fabricação</i> .....	15
3.2 OLED .....	17
3.2.1 <i>OLED</i> .....	17
3.2.2 <i>Emissão de Luz</i> .....	18
3.2.3 <i>Dispositivos</i> .....	20
3.2.4 <i>Vantagens e Desvantagens</i> .....	21
3.3 Desafios .....	22
3.4 Poli(3,4-etenodioxitiofeno) : poli(estirenossulfonato) (PEDOT:PSS).....	23
<b>4. Experimental</b> .....	25
4.1 Materiais .....	25
4.2 Preparação das Lâminas .....	25
4.3 Preparação das soluções de ácido .....	28
4.4 Preparação do PEDOT.....	30
4.5 Deposição.....	32
4.6 Tratamento dos filmes .....	33
4.8 Medição de absorbância e transmitância .....	36
<b>5. Resultados e Discussão</b> .....	37
5.1 Absorbância e Transmitância .....	37
5.2 Medidas de Resistência Elétrica .....	39
5.3 Cálculo da condutividade e resistividade.....	42
<b>6. Conclusões</b> .....	44
<b>7. Bibliografia</b> .....	45

## 1. Introdução

O interesse em materiais poliméricos semicondutores cresceu exponencialmente nos últimos anos devido às diversas aplicações em dispositivos eletrônicos em conjunto com as diferenças nas propriedades físicas e químicas que eles podem oferecer ao serem comparados aos materiais inorgânicos. Algumas dessas propriedades oferecem o potencial de inovação na fabricação de dispositivos eletrônicos novos como *displays* e células fotovoltaicas que sejam flexíveis, finos e até transparentes. Além das surpreendentes possibilidades físicas, existe também a possibilidade de ganhos econômicos em relação aos insumos e métodos de produção. (Inganás, 2011)<sup>1,2</sup>

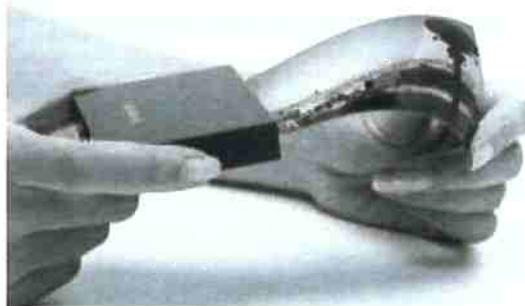


Figura 1 - Conceito de tela flexível (Samsung)<sup>26</sup>

Existe uma classe especial de polímeros que apresentam níveis de condutividade entre aqueles de semicondutores comuns e metais (entre  $10^{-4}$  e  $10^3$  S/cm). Essa condutividade abre novas oportunidades de aplicação principalmente na indústria eletrônica, mas ainda é necessário aumentar a condutividade e resolver problemas de degradação e morfologia antes de substituir totalmente os semicondutores tradicionais.

Em meados do século 19 os primeiros compostos orgânicos condutores foram descobertos. A descoberta envolvia hidrocarbonetos aromáticos policíclicos capazes de transportar cargas.<sup>3</sup> Em 1980, *Diaz e Logan* criaram filmes de polianilina que poderiam

ser utilizados como eletrodos.<sup>4</sup> As pesquisas pelo mundo avançaram e em 2000, *Alan J Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa* ganharam o Prêmio Nobel em Química pela “descoberta e desenvolvimento de polímeros condutores”.<sup>5</sup> Desde a descoberta dos polímeros, sua principal aplicação é na fabricação de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), atualmente produzidos em escala industrial por diversos fabricantes de produtos eletrônicos.

Além da sua aplicação mundialmente conhecida em OLEDs, há uma gama de possibilidades de aplicações, entre eles alguns usos são em células solares, supercapacitores, atuadores, sensores eletrocrônicos, biosensores, displays flexíveis e em circuitos elétricos impressos.

A empresa de pesquisa de mercado *Transparency Market Research* estima que o valor de mercado de materiais de telas de OLED chegou a USD 12 bilhões em 2012.<sup>6</sup> Telas de celulares representaram o maior uso final, contribuindo para 71% do total valor total de mercado em 2012. Mas apesar de ter maior participação de mercado, o uso em telas de televisores está estimado a ultrapassar o volume em celulares até 2015.<sup>6</sup> Outras aplicações promissoras utilizariam as telas flexíveis e transparentes em novos dispositivos portáteis. O valor de mercado global está estimado a chegar a USD 25,9 bilhões em 2018.<sup>6</sup>

## 2. Objetivos

O objetivo principal deste estudo foi pesquisar o efeito do tratamento de filmes de PEDOT:PSS por dois ácidos orgânicos (ácido metanossulfônico e ácido p-Toluenossulfônico) nas propriedades condutivas e óticas de um filme preparado com uma solução aquosa de PEDOT:PSS e DMSO. O filme foi depositado pelo método de *spin coating*.

O trabalho busca verificar possíveis ganhos nas propriedades condutivas do filme com o tratamento de dois ácidos orgânicos em diferentes concentrações, também como o efeito deste tratamento nas propriedades físicas do filme.

### 3. Revisão da Literatura

#### 3.1 Polímeros Semicondutores

##### 3.1.1 Condução

As propriedades eletrônicas dos materiais orgânicos como condutividade, eletroluminescência e electroatividade podem ser atribuídos ao arranjo das ligações de carbono na cadeia, no qual são necessários extensos sistemas conjugados. Esses sistemas conjugados são encontrados em cadeias alternadas de ligações duplas e simples entre os átomos de carbono. Nesta estrutura eletrônica se encontram três orbitais híbridos ( $sp^2$ ) criadas pela união de um orbital 2s e dois orbitais 2p, restando um orbital p não hibridizado.

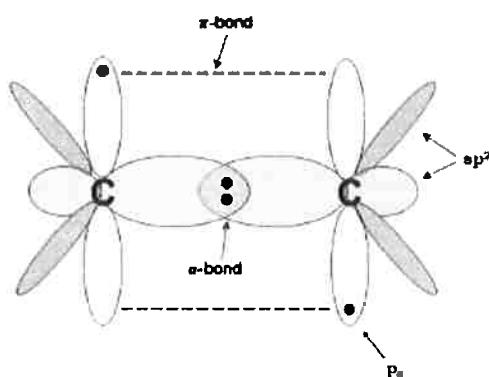


Figura 2 - Diagrama dos orbitais de uma ligação conjugada<sup>7</sup>

A Figura 2 mostra o orbital p, responsável pela condução em polímeros conjugados. Os orbitais híbridos  $sp^2$  são mostrados em cinza claro, e os orbitais p em branco. Elétrons são representados por pontos. Os dois orbitais híbridos  $sp^2$  de cada lado estendem acima e abaixo do plano da folha de papel. Elétrons da ligação p são mais fracamente ligados ao núcleo e são, portanto facilmente deslocados. Esses elétrons são

responsáveis pela condução elétrica, mas para aproximar-se das propriedades metálicas de mobilidade eletrônica, os elétrons precisam ocupar uma banda de condução denominada de LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). A banda de energia inferior completamente ocupada é denominada de HOMO (*highest occupied molecular orbital*), conhecida como a banda de valência. A diferença de energia de uma banda para outra é chamado de “Band Gap” ou “Energy Gap”( $E_g$ ). A existência de uma banda de condução com relativamente baixa  $E_g$  classifica o material como um semicondutor.

O transporte de carga (condutividade elétrica) é altamente influenciado pelo tamanho do  $E_g$ . Um material que possui um menor  $E_g$  terá maior número de portadores de carga devido à menor energia necessária para que os elétrons entrem na banda de condução. O tamanho do  $E_g$  típico para polímeros condutores é entre um e três elétron-volts.<sup>8</sup>

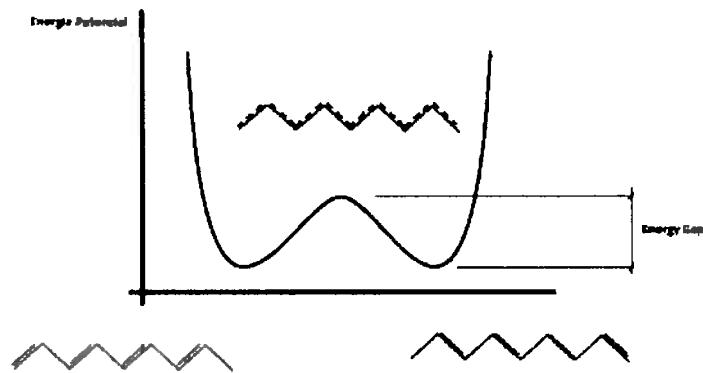


Figura 3 - Diagrama de energia potencial<sup>10</sup>

A Figura 3 mostra a variação de energia potencial entre um estado de equilíbrio e outro cuja interação possibilita a condução elétrica. Na posição entre os dois de equilíbrio o polímero se encontra em estado de condução. Uma energia de ativação é necessária para chegar à posição de condução.

### 3.1.2 Classificação

De maneira geral os principais polímeros condutores são derivados de três cadeias bases poliacetileno, polipirrol e polianilina. Além de condutores, alguns dos polímeros são eletroluminescentes como o poli(p-fenilenovinileno).<sup>9</sup> A seguinte tabela mostra alguns dos principais polímeros semicondutores em estudo. Os polímeros em negrito são os mais estudados e usados na indústria atualmente.

Tabela 1 - Principais polímeros condutores<sup>10</sup>

Cadeia Principal	Heteroátomo		
	Sem Heteroátomo	Contém Nitrogênio	Contém Enxofre
Anéis Aromáticos		<i>Nitrogênio dentro do Anel Aromático:</i>	<i>Enxofre dentro do Anel Aromático:</i>
	Poli(fluoreno)	<b>poly(pirole) (PPY)</b>	<b>Poli(tiofeno) (PT)</b>
	Polifenileno	Policarbazole	<b>Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT)</b>
	Polipireno	Poliindole	<i>Enxofre fora do Anel Aromático</i>
	Poliazuleno	Polyazepino	<b>Poli(p-fenileno sulfeto) (PPS)</b>
	Polinaftaleno	<i>Nitrogênio fora do Ciclo Aromático:</i>	
		<b>Polianilina (PANI)</b>	
Ligações Duplas	<b>Poli(acetileno) (PAC)</b>		
Anéis Aromáticos e Cadeias Duplas	<b>Poli(p-fenileno vinileno) (PPV)</b>		

A Figura 4 apresenta as estruturas químicas de alguns dos principais polímeros condutores.

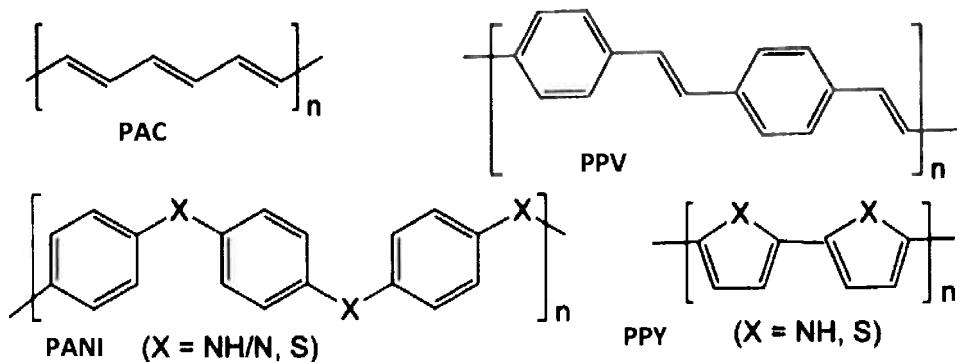


Figura 4 - Estrutura dos principais polímeros condutores<sup>10</sup>

A Tabela 2 compara a condutividade e o  $E_g$  destes mesmos polímeros semicondutores em estudo e em uso pela indústria na fabricação de dispositivos eletrônicos.

Tabela 2 - Condutividade dos principais polímeros condutores<sup>10</sup>

Polímero	Condutividade	Condutividade (Dopado)	Band gap (eV)
Poli(acetileno) (PAC)	$4,4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$	$38 \text{ S cm}^{-1}$	1,5
Poli(p-fenileno vinileno) (PPV)	$10 - 13 \text{ S cm}^{-1}$	$10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	2,5
Poli(pirrol) (PPY)	$2 - 100 \text{ S cm}^{-1}$	--	3,1
Poli(anileno) (PANI)	$6,28 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$	$4,60 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	3,2

### 3.1.3 *Tratamento e Dopagem*

A dopagem dos polímeros condutivos serve para aumentar a condutividade por meio de alterações na morfologia, substituição de partes da cadeia ou pela simples adição de cargas, entre outros. Todos os métodos procuram aumentar a densidade de cargas e facilitar a mobilidade de elétrons através do material.

Em princípio a dopagem por adição ou remoção de carga é feita de modo análogo à dopagem feito em semicondutores inorgânicos. O material pode ser dopado por inclusão de átomos ou moléculas ricas em elétrons, fornecendo mais elétrons, ou inversamente, falta de elétrons na banda de condução, gerando o material com capacidade condutiva de “buracos” eletrônicos.

Tratamentos ou dopagens podem alterar a morfologia do filme, alterando o arranjo das cadeias ou a distribuição de polímero em uma blenda. Idealmente se busca alinhar as cadeias conjugadas na direção do transporte de cargas, ou aproximar conjuntos de polímeros condutores. No caso de blendas a morfologia é de extrema importância uma vez que a condução muitas vezes é realizada por apenas um dos polímeros.

### 3.1.4 *Processos de Fabricação*

O processo de manufatura do OLED também apresenta vantagens em termos de instalação em relação ao LED comum. Uma das etapas fundamentais na fabricação de OLEDs é na fabricação das camadas orgânicas. A habilidade de depositar polímeros via solução os torna competitivos em relação a outros semicondutores.<sup>11</sup> Algumas técnicas incluem a deposição físico a vapor, impressão a jato e o *spin coating*.

Deposição de Físico a Vapor é uma metodologia utilizada para a produção de filmes finos pela condensação de uma substância vaporizada sobre alguma superfície (substrato). O processo de deposição é estritamente físico onde a vaporização é feita a partir de temperaturas elevadas e um ambiente a vácuo e, consequentemente, a condensação numa superfície a temperatura inferior ao invés de reações químicas com a superfície. Se houver interações químicas, o processo é denominado de Deposição Química a Vapor.

A deposição a partir de soluções permite o processo de impressão a jato impulsiona gotículas de solução polimérica. A deposição é controlada por computador possibilitando a criação de estruturas complexas com gasto mínimo. Camadas de polímeros distintos e matrizes podem ser criadas por essa técnica.

O processo de *Spin Coating* é utilizado para a fabricação de filmes finos em substratos planos. Geralmente, uma pequena quantidade de material é aplicado ao centro do substrato. O substrato é então rotacionado a alta velocidade gerando uma força centrífuga que espalha o material cobrindo a superfície.

## 3.2 OLED

### 3.2.1 OLED

O principal uso comercial dos polímeros condutores é na fabricação de OLEDs, os quais são usados comercialmente em *displays* por diversos fabricantes de dispositivos eletrônicos como a Samsung, Sony, entre outros.

O OLED (*Organic Light Emitting Diode*) é um componente eletrônico semicondutor, feito por camadas orgânicas, ao invés de materiais inorgânicos tradicionalmente usados nos LEDs (*Light Emitting Diodos*) comuns. Ao se aplicar uma tensão elétrica através do material semicondutor que é também fotoativo o material emite fôtons, ou seja, luz. Diferente de lâmpadas convencionais, que utilizam filamentos metálicos, radiação ultravioleta e descarga de gases, os LEDs transformam energia elétrica em luz dentro do material, e por isso é frequentemente chamada de Estado Sólido (*Solid State*).

O LED é um componente retificador (diodo) feito de dois materiais semicondutores dopados que permitem o fluxo de corrente em uma só direção. Um dos materiais é dopado positivamente, chamado de material p, e conduz carga positiva pela falta de elétrons ("buracos"). O outro material é dopado negativamente, chamado de material n, e conduz carga negativa por ter um excesso de elétrons. É possível impor por tensão um fluxo de carga onde os elétrons e buracos se unem na fronteira entre os dois materiais. Quando a polaridade é revertida, as cargas afastam-se da fronteira deixando a região da junção praticamente isenta de cargas móveis.

O OLED pode ser feito utilizando duas ou três ou mais camadas de material polimérico. Quando se utiliza, por exemplo, três camadas, a terceira, geralmente, é utilizada para ajudar no transporte de elétrons do catodo para a camada emissora. Na Figura 5 temos um exemplo de um OLED de duas camadas poliméricas.

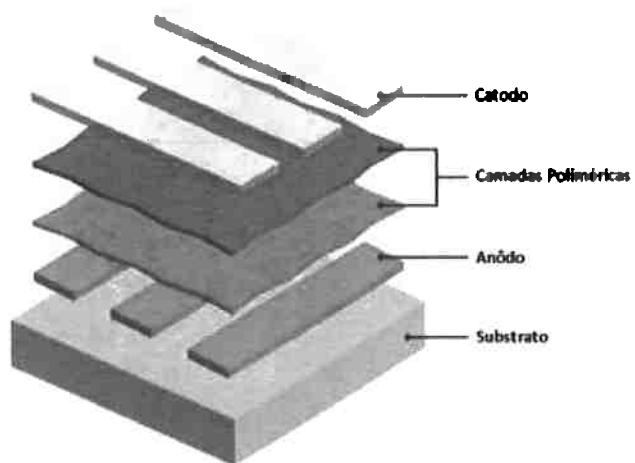


Figura 5 - Estrutura de um OLED<sup>27</sup>

O dispositivo é construído sobre um substrato que serve de apoio para as camadas, geralmente feito de materiais lisos como vidro ou plástico transparentes. O anodo remove os elétrons e fornece os buracos quando há corrente. A camada condutora, feita de material polimérico, transporta os “buracos” do anodo. A Camada Emissora, feita de material polimérico, que transporta elétrons do catodo. A combinação das cargas elétron-buraco leva à emissão de fôtons. Na configuração normal, o anodo é transparente, mas também podem ser construídos dispositivos com estrutura invertida e que apresentam catodo transparente.

### 3.2.2 Emissão de Luz

Os OLEDs emitem fôtons pelo efeito de eletroluminescência, em maneira similar aos LEDs comuns. Ao se aplicar uma diferença de potencial entre o catodo e o anodo, o catodo fornece elétrons para a camada orgânica emissora enriquecendo os orbitais p. A camada emissora torna-se negativa. O anodo positivo retira elétrons da camada

orgânica condutora, especificadamente dos orbitais p. A falta de elétrons na camada gera os “buracos”. O fluxo de elétrons e “buracos” em sentidos opostos cria uma corrente pelas camadas e completa o circuito.

Na fronteira entre as duas camadas orgânicas, os elétrons da camada emissora e os “buracos” da camada condutora se encontram. O elétron essencialmente perde energia e cai da sua posição dissociada para um nível de energia menor. A energia perdida é liberada na forma de um fóton.

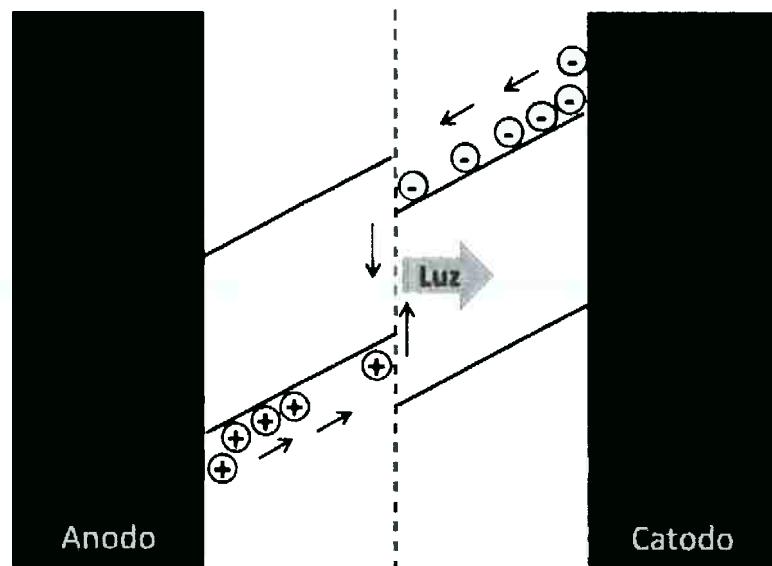


Figura 6 - Diagrama do movimento de carga em um OLED

A cor da luz depende da quantidade de energia liberada, ou seja, o tamanho do “energy gap” entre o nível do elétron delocalizado e o nível estável. Essa diferença de energia é uma propriedade inerente do material fotoativo utilizado. Empresas utilizam diversos materiais fotoativos nas camadas orgânicas do mesmo OLED para produzir a cor desejada. O brilho e a intensidade da luz dependem da intensidade da tensão aplicada. Células fotovoltaicas utilizam o mesmo princípio e a mesma estrutura para gerar energia de modo inverso, onde fótons incidentes na banda de valência elevam os elétrons para o nível dissociado no(s) material(is), semicondutores, e produzem os buracos.

### 3.2.3 Dispositivos

A estrutura de um OLED tradicional é aquela descrita na Fig. 6. Mas existem diversas formas em que os componentes podem ser arranjados. Entre os diversos tipos dispositivos de OLEDs, destacam-se os AMOLEDs(*Active-matrix OLED*), transparentes e flexíveis.

Os AMOLED possuem uma camada de transistores na forma de uma matriz dentro do dispositivo. Esse arranjo providencia um circuito elétrico capaz de determinar quais pixels serão ligados em um determinado momento. OLEDs transparentes requerem que todos os componentes sejam transparentes, incluindo os dois eletrodos. Dessa maneira luz consegue atravessar o dispositivo quando desligado, e emitir luz para os dois lados quando ligado. OLEDs flexíveis precisam que todos os componentes sejam flexíveis. O uso de eletrodos poliméricos é uma opção, também na substituição dos eletrodos (folhas) metálicos.

A empresa Samsung utiliza essa tecnologia na maioria dos seus *displays* em diversas linhas de produtos, incluindo o “Galaxy S4”, mostrado na Figura 7, e o “Note II”. A Samsung atualmente oferece um *display* denominado de “Super AMOLED” que incorpora o sistema de sensores *touch* dentro do dispositivo alcançando espessuras mais finas para os seus produtos.



Figura 7 - AMOLED usado no Samsung Galaxy S4<sup>26</sup>

### 3.2.4 Vantagens e Desvantagens

Existem inúmeras vantagens do OLED em comparação com o mostrador de cristal líquido (LCD), também chamado no mercado de LED tradicional, por apresentar um filme de OLED para iluminação de fundo. Uma das principais vantagens é seu menor consumo de energia. LEDs precisam de uma iluminação de fundo para funcionar. O fato de OLED produzir sua própria luz dispensa a necessidade de um gerador de luz os tornando mais eficientes do que LEDs, aspecto importante para seu uso em celulares, tablets e câmeras por diminuir o consumo da bateria.

Além da eficiência, por não necessitar de retroiluminação, o display consegue ser mais fino do que o LED normal, aspecto desejado por todos os fabricantes que buscam produtos cada vez mais finos e leves. Outras vantagens do OLED incluem: maior brilho, precisão de cor, maior contraste, menor tempo de resposta, flexíveis e maior ângulo de visualização.

Os OLEDs também apresentam algumas desvantagens. Atualmente OLEDs são mais caros do que LEDs devido a algumas dificuldades no processamento. Além do preço, os LEDs apresentam uma vida útil maior. Isso é porque polímeros conjugados são susceptíveis a degradação na presença de oxigênio, radiação UV e/ou água, o que reduz a vida útil do material e prejudica o desempenho do dispositivo.

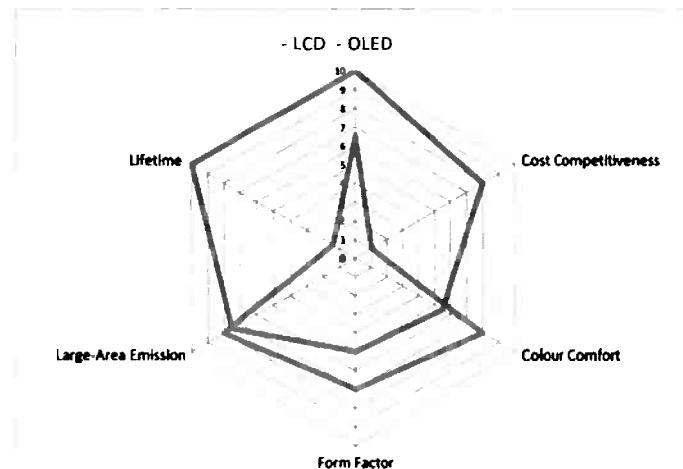


Figura 8 - Gráfico comparando OLEDs e LCDs<sup>12</sup>

### 3.3 Desafios

As áreas mais promissoras para as aplicações do OLEDs são na criação de telas flexíveis e transparentes. Mas, em todas as estruturas do OLED descrito, é necessário ter pelo menos um eletrodo transparente para poder emitir luz por um dos lados. O material mais utilizado para esse fim é o óxido de índio e estanho (ITO). Porém, o aumento da produção desses displays e a quantidade limitada de índio na terra estão levando ao aumento no preço deste metal.<sup>13</sup> Figura 9 mostra o aumento exponencial na produção de índio mundial nos últimos 30 anos.

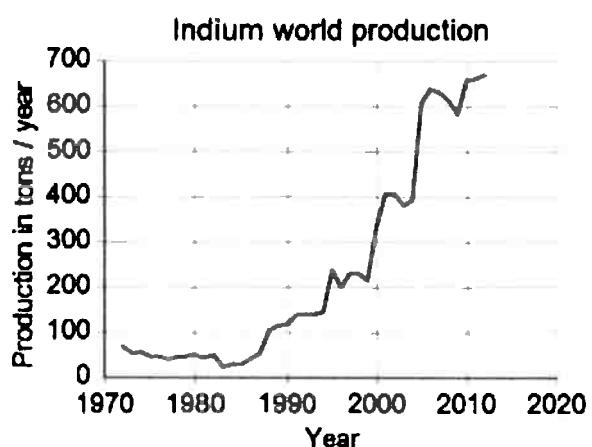


Figura 9 - Gráfico cronológico da produção de índio<sup>14</sup>

Além do preço, o material é rígido, e, portanto, apresenta limitações para a produção de dispositivos flexíveis. O ITO também tem uma adesão fraca com materiais poliméricos, o que faz a injeção de cargas ineficiente.

Materiais como nanotubos de carbono, grafeno e matrizes metálicas estão sendo estudados para substituir o ITO, o que não é simples devido a sua alta condutividade e transparência. Esses materiais estão sendo estudados pela possibilidade do uso e fabricação de camadas muito finas, tais como com espessura de um átomo.<sup>15,16</sup> Mas, como no caso do ITO, esses materiais não são flexíveis e não apresentam a mesma afinidade com as camadas poliméricas.

### 3.4 Poli(3,4-etenodioxitifeno) : poli(estirenossulfonato) (PEDOT:PSS)

O PEDOT [Poly(3,4-ethylenedioxothiophene)] é um dos polímeros condutores mais estudados e usados por suas propriedades condutoras.<sup>17</sup> A Figura 10 mostra as estruturas químicas do PEDOT e do PSS. A mistura com o PSS [poly(styrenesulfonate)] faz com que a blenda polimérica permaneça emulsificada em água e em alguns solventes orgânicos, criando uma solução azul escuro.

Filmes da blenda PEDOT:PSS podem ser facilmente preparados sobre substratos por métodos convencionais de processamento em solução. Os filmes apresentam níveis altos de transparência, flexibilidade mecânica, e estabilidade térmica. Apesar das propriedades desejáveis, a condutividade é significativamente inferior ao do ITO.

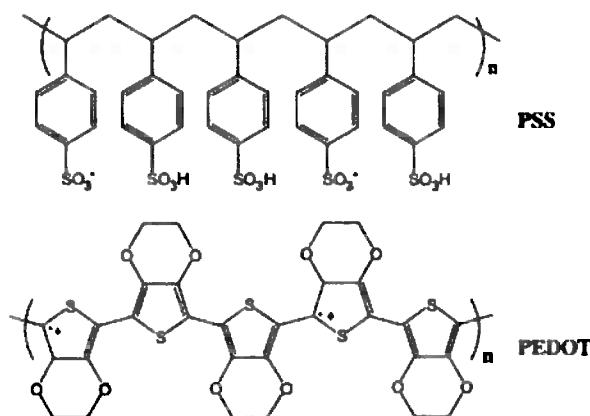


Figura 10 - Estrutura do PEDOT e PSS<sup>10</sup>

As cadeias do PEDOT são estabilizadas pelo PSS que atua como agente emulsificante em água, compondo a blenda PEDOT:PSS. O PEDOT tem um massa molecular de aproximadamente 1000-2500g/mol, enquanto a massa molecular do PSS é de aproximadamente 400.000 g/mol. As cadeias do PEDOT são mais curtas do que as cadeias do PSS. O PEDOT é hidrofóbico e liga-se no PSS, que é hidrofílica, por atração coulombiana. O PSS envolve o PEDOT inibindo as forças de repulsão à água. A Figura 11 é uma representação de uma possível estrutura da relação do PSS com o PEDOT.



Figura 11 - Diagrama do arranjo do PEDOT:PSS

A estrutura descrita na Figura 11 não é favorável para a condução de cargas.

Em 2004, o estudo feito por *Ouyang et al.* constatou um aumento na condutividade pela adição de DMSO (dimethyl sulfoxide) na solução aquosa de PEDOT:PSS. Além do DMSO a adição de solventes orgânicos e compostos orgânicos na solução também aumentaram a condutividade. A Tabela 3 mostra como alguns dopantes e solventes podem melhorar a condutividade.<sup>18</sup>

Conductivity of PEDOT:PSS film treated with various organic compounds					
Name	Chemical structure	$\epsilon$	$\mu$ (D)	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )	
Ethylene glycol		37	2.36	200	
DMSO		49	3.96	143	
NMP				46	
<i>N,N</i> -dimethylacetamide			3.7	37	
4-Methoxyphenol*		11		20	
Acetonitrile		38	2.88	0.4	
Cyclohexanone		18	3.25	0.4	
Nitromethane		38		0.4	
Methyl alcohol		38	1.7	0.4	
Pyridine		13	2.2	0.4	

The dielectric constant and dipole moment of the compounds are listed as well.  $\epsilon$ , dielectric constant;  $\mu$ , dipole moment of molecule [32].

\* The PEDOT:PSS film was spin-coated from PEDOT:PSS aqueous solution added with 4-methoxyphenol.

Tabela 3 - Tabela mostrando a condutividade do PEDOT após o tratamento com alguns compósitos orgânicos<sup>18</sup>

## 4. Experimental

### 4.1 Materiais

A preparação do filme foram utilizados os seguintes materiais:

- Pedot:PSS em solução aquosa em 1,3% (0,5% PEDOT:0,8% PSS) (Sigma-Aldrich)
- Ácido metanossulfônico (Sigma-Aldrich)
- Ácido p-Toluenossulfônico (Sigma-Aldrich)
- DMSO solvente (CAAL)
- Vidro (Vision Glass)

### 4.2 Preparação das Lâminas

O filme foi feito a partir da técnica de deposição por *spin-coating*. Esse procedimento requer um substrato para depositar o filme. O vidro hidrofílico foi escolhido para ser utilizado como o substrato uma vez que a solução é aquosa e a absorbância e microestrutura seriam analisadas após a deposição. As lâminas foram cortadas em quadrados de dimensão 1,25cm X 1,25cm. Esse tamanho foi escolhido por ser adequado para amostras a serem submetidas a outras caracterizações, tais como espectrofotômetro de UV-Vis, para medida de absorbância.

É necessário que o vidro passe por um processo rigoroso de limpeza para ter o máximo de afinidade possível com a solução para melhor a formação do filme. O processo de limpeza passou pelos seguintes passos, e segue o mesmo processo descrito pelo Ouyang e Xia na deposição de filmes finos de PEDOT:PSS, que apresentam ao redor de 100nm de espessura.<sup>19</sup>

1. Limpeza com detergente para remover partículas grossas e oleaginosas;
2. Imersão em álcool isopropílico em banho ultrassônico (40kHz) a 30°C por 30 minutos;
3. Imersão em acetona em banho ultrassônico (40kHz) a 30°C por 30 minutos;

Além das etapas auferidas pelo *Ouyang*, a lâmina foi submetida a uma quarta etapa de limpeza por tratamento com irradiação de ozônio por 5 minutos. Essa técnica foi estudada por *John R. Vig* em 1984, e concluiu que a limpeza era obtida rapidamente pela oxidação de contaminantes, gerando moléculas menores, que evaporam.<sup>20</sup>



Figura 12 –Lâmina molhada com água sem limpeza<sup>21</sup>

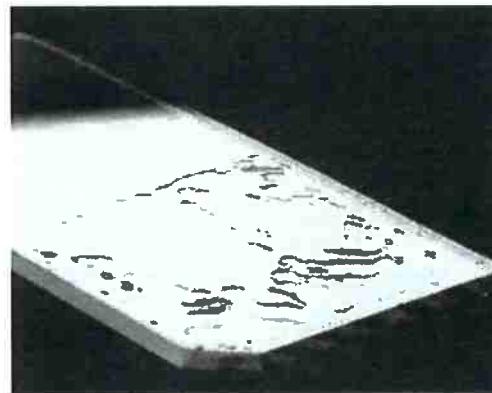


Figura 13 –Lâmina molhada com água após limpeza sem tratamento com atmosfera de ozônio<sup>21</sup>

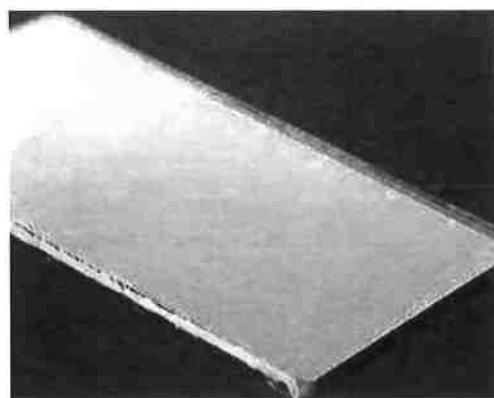


Figura 14 –Lâmina molhada com água após limpeza com tratamento com atmosfera de ozônio<sup>21</sup>

As Figuras 12, 13 e 14 mostram a diferença da afinidade com água após o tratamento com ozônio. Todas as lâminas foram molhadas com água. A deposição do filme precisa ser feita rapidamente após a limpeza uma vez que o efeito dura em torno de 5 a 10 minutos, sendo contaminado por partículas presentes naturalmente no ar.

#### 4.3 Preparação das soluções de ácido

Os ácidos fornecidos apresentam-se no estado sólido com a sua pureza dada por massa. Para obter as diferentes concentrações de cada ácido foi preparada uma solução inicial de ácido com a maior concentração, e depois volumes exatos (medidos com uma seringa de 150µL) foram diluídos com água destilada para obter-se as soluções de concentrações inferiores. (10M, 6M, 4M, 2M, 1M, 0,5M, 0,1M)

**Tabela 4 - Tabela mostrando informações dos ácidos utilizados no ensaio**

Substância	Ácido p-Toluenossulfônico	Ácido Metanossulfônico
<b>Fórmula</b>	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$
<b>Massa Molar (g/mol)</b>	190	96,11
<b>Densidade (g/ml)</b>	1,24	1,481
<b>Pureza</b>	99,0%	99,5%

Para preparar a solução inicial foi medida a massa necessária de cada ácido. Para preparar 10ml de solução com concentração de 10M foi necessário 0,1 mol de cada substância, ou seja, 19g de ácido p-toluenossulfônico e 9,6g de ácido metanossulfônico. A densidade de cada ácido foi utilizada para calcular o volume que cada ácido ocupa no estado sólido, portanto o volume de água destilada necessário para preparar a solução inicial.

Durante o processo observamos que o ácido p-toluenossulfônico atinge um limite de solubilidade e cristalizava dentro do tubo de ensaio a temperaturas ambientes. Para este ácido tivemos que utilizar concentrações menores, iniciando-se com 4M.

**Tabela 5 - Concentrações das Soluções dos Ácidos**

Amostra	Concentração da solução (M)	Concentração da solução (M)
1	0,1	0,1
2	0,5	0,5
3	1,0	1,0
4	2,0	2,0
5	4,0	4,0
6	--	6,0
7	--	10,0

#### 4.4 Preparação do PEDOT

A solução de PEDOT:PSS, adquirida pela empresa Sigma Alderich, foi utilizada da forma fornecida, sem passar por nenhum processo de purificação ou concentração. A solução, que é guardada a 5°C, é elevada a temperatura ambiente antes do seu uso.

**Tabela 6 - Comparação da condutividade com concentrações diferentes de solventes<sup>23</sup>**

**Conductivity and thickness of the selected PEDOT:PSS films prepared from aqueous dispersion containing different amount of the organic solvent added.**

Solvent additive/substrate used	$\sigma$ (S/cm)	Thickness (nm)
No additive	$2.2 \times 10^{-2}$	100
1% DMSO/smooth glass	1.3	80
1% DMSO/rough glass	$1.7 \times 10^{-2}$	100
2.5% DMSO	$8 \times 10^{-2}$	150
5% DMSO	1.7	115
7.5% DMSO	1.75	275
5% EG	1.3	400
7.5% EG	0.5	900

Para esse trabalho uma solução de PEDOT:PSS contendo adição de DMSO foi utilizada para preparar os filmes. Estudos mostram que uma solução contendo DMSO melhora as propriedades condutivas do filme já que melhora na dispersão do PEDOT.<sup>22</sup> Para esse trabalho foi utilizado uma solução contendo a solução original PEDOT:PSS e DMSO, na proporção 90:10 em volume. Um volume de 10 ml de solução foi preparado, e o mesmo foi usado em todos os ensaios desta pesquisa.

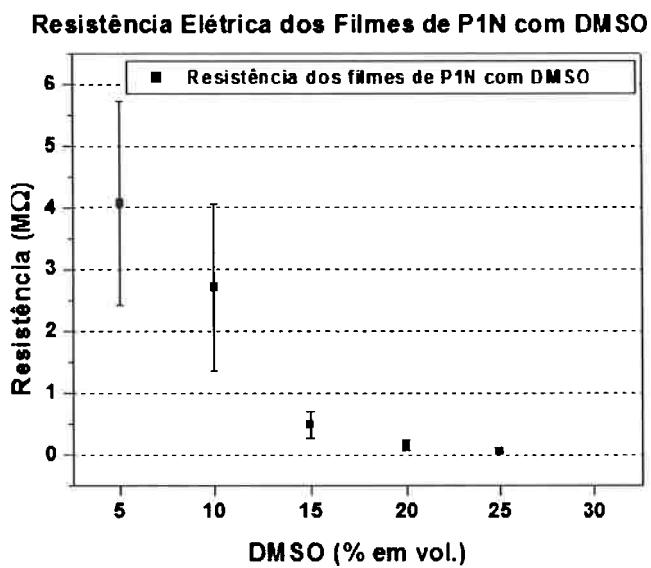


Figura 15 - Gráfico mostrando a relação entre resistência e concentração de DMSO<sup>25</sup>

As soluções foram submetidas à agitação a temperatura ambiente para garantir a homogeneização.

#### 4.5 Deposição

A deposição foi feita pelo método de *spin coating*, um processo bastante utilizada na literatura.<sup>7,18,19</sup> O equipamento utilizado é a Swin da Swienco modelo ECA. O equipamento funciona mantendo o substrato em posição por sucção, e em seguida rotacionado para espalhamento da solução, formando uma película fina e uniforme sobre o substrato.

Um volume de 100 $\mu$ L foi colocado em cima do substrato utilizando uma seringa. O substrato foi rotacionado em duas velocidades. Primeiro a 400RPM por 10 segundos, e em seguida a 2000 RPM por 30 segundos, segundo procedimento descrito. Um estudo feito pelo *Satoru* determinou a relação entre a velocidade de rotação e a espessura do filme de PEDOT produzido. Essa espessura foi medida utilizando um perfilómetro. Nas condições utilizadas, a espessura esperada será de aproximadamente 50 nm.

Após o *spin-coating* a lâmina é posta sobre uma chapa de aquecimento para evaporar a água e formar o filme. Conforme estudos feitos sobre a preparação deste tipo de filme, as melhores condições de secagem são a 110°C por 40 minutos.<sup>23</sup> O tratamento térmico serve para evaporar a água e fixar o polímero ao vidro. A estrutura esperada após a secagem é uma mistura de PSS e PEDOT, representada pela Figura 16. Regiões escuras representam o PEDOT e as claras o PSS.

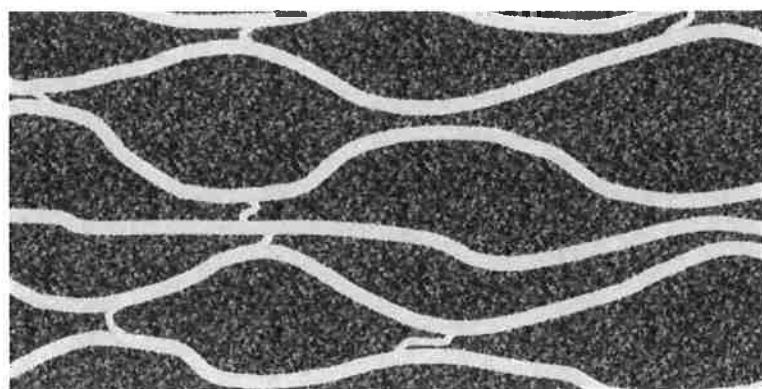


Figura 16 - Diagrama da morfologia esperada da blenda de PEDOT e PSS<sup>7</sup>

#### 4.6 Tratamento dos filmes

Durante o desenvolvimento do projeto, tivemos que considerar o uso de procedimentos diferentes para o tratamento com os dois ácidos. Além de terem concentrações diferentes devido aos limites de solubilidade em água a temperatura ambiente, os filmes foram sujeitos a temperaturas de secagem diferentes.

O tratamento dos filmes com os dois ácidos foi feita diretamente sobre a superfície, pingando-se 100  $\mu$ L de solução na superfície de cada filme, de maneira a cobrir a superfície por inteiro.

Para o ácido metanossulfônico, os filmes foram submetidas a um tratamento na chapa de aquecimento a 160°C por 20 minutos. Para o ácido p-toluenossulfônico, os filmes não foram submetidos a um tratamento térmico. As primeiras tentativas de dopagem sobre a chapa de aquecimento com o ácido p-toluenossulfônico degradaram o filme. Optou-se pela dopagem a temperatura ambiente por 5 minutos.

Após o tratamento com o ácido, os filmes foram rinsados com cuidado, usando água destilada por três vezes, de modo a remover o excesso de ácido da superfície. Muito cuidado é necessário para não romper o filme. Os filmes foram, então, secados novamente a 160 °C por 30 minutos.

Ensaios futuros poderiam avaliar o efeito do tempo e temperatura do tratamento térmico como etapa auxiliar no processo de tratamento com ácidos orgânicos.

#### 4.7 Medição de resistência elétrica

Normalmente a medição da resistência pela superfície de um material é feita utilizando a técnica dos quatro pontas colineares, onde corrente é injetado nos contatos externos e mede a tensão é medida nos contatos internos. Esse método não foi utilizado nesse trabalho devido ao efeito danificador que as agulhas teriam no filme.

A medição da resistência foi feita com um equipamento montado no laboratório seguindo o estudo feito por *Hiremath et al.*<sup>24</sup> Ao contrário das agulhas, os contatos na superfície do filme são planos, providenciando uma área de contato maior. O filme e substrato são pressionados contra os contatos de modo a garantir a tensão e a medida de corrente.

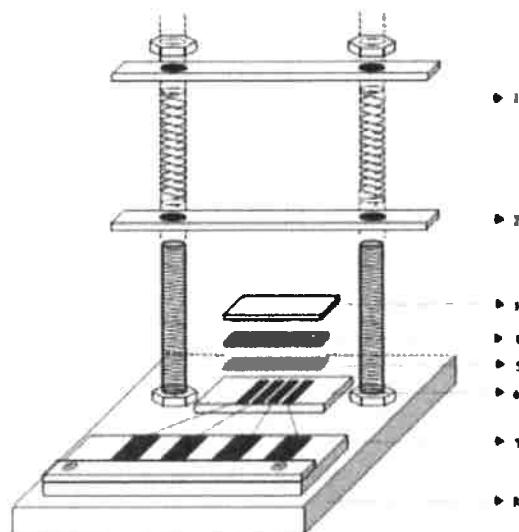


FIG. 1. Experimental setup to measure electrical conductivity of thin film:  
(1) spring stand, (2) brass plate, (3) aluminum plate, (4) mask sheet, (5) thin film sample, (6) printed circuit board, (7) contact electrodes, and (8) alumina base.

Figura 17 - Diagrama do equipamento montado para medir a resistência por contato<sup>24</sup>

O cálculo da resistividade e condutividade é feito a partir de valores obtidos de um ohmímetro e a geometria dos contatos. A resistividade é calculada a partir da resistência (R), área de fluxo de corrente (A) e distância percorrida (l).

$$\rho = R \frac{A}{l}$$

Essa área é calculada pelo produto entre a espessura do filme e o comprimento do contato. A distância média percorrida pela carga será a distância entre o centro dos dois contatos. A condutividade é o inverso da resistividade.

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

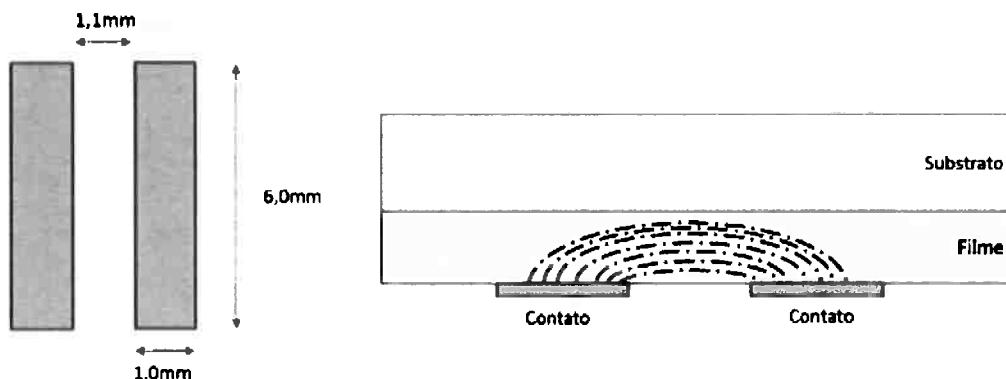


Figura 18 - Esquema dos Contatos

#### 4.8 Medição de absorbância e transmitância

Foram feitas medições de absorbância e transmitância para comparar o material a materiais transparentes e também para estimar a espessura do filme. Trabalhos anteriores feitos no Laboratório de Engenharia de Macromoléculas/PMT utilizando o mesmo polímero foram realizados por Satoru<sup>25</sup>, e permitiram relacionar a absorbância com a espessura do filme de PEDOT:PSS. A partir destes resultados foi possível estimar a espessura usando os resultados de absorbância em um determinado comprimento de onda. Os filmes de PEDOT:PSS foram todos analisados quanto à absorbância a 700 nm.

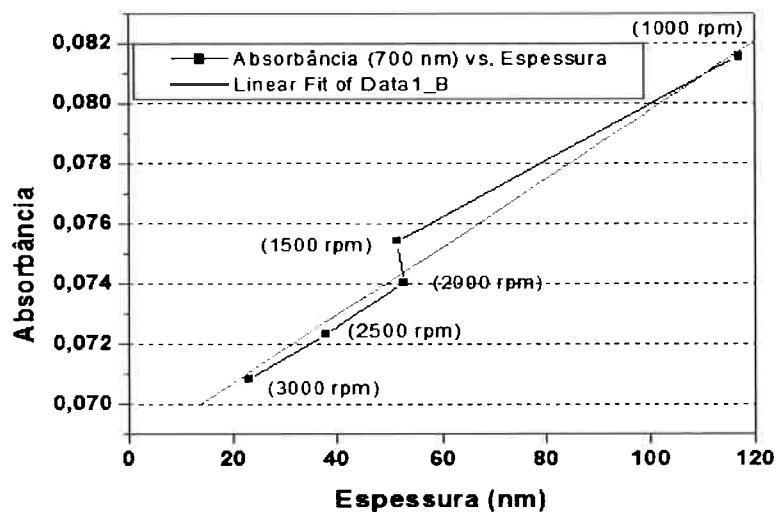


Figura 19 - Relação entre espessura e absorbância<sup>25</sup>

Os resultados, mostrados na Figura 9, revelaram a seguinte relação linear entre a espessura e absorbância. O equipamento usado foi um espectrofotômetro Cary 50 (Varian) e uma lâmina de vidro do mesmo fornecedor foi utilizada como referência.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1 Absorbância e Transmitância

Os valores de transmitância foram obtidos pelo espectrofotômetro na faixa de comprimento de onda entre 300 e 800nm. Os dados coletados foram plotados, e foram obtidos os gráficos da Figura 20.

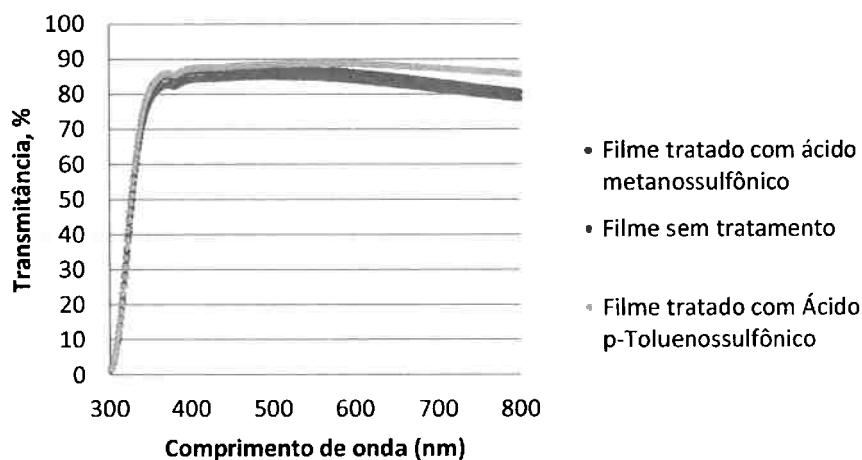


Figura 20 - Gráfico da transmitância dos filmes após tratamento com ácidos orgânicos

Os valores de transmitância mostraram-se praticamente constantes na faixa de 350nm até 800nm. O material apresentou transmitância entre 80 e 90%. Não se pode concluir que o tratamento com ácido interfira na transparência do material. No caso do ácido metanossulfônico, a transmitância foi inferior ao filme de PEDOT sem tratamento. Já o filme tratado com o ácido p-toluenossulfônico apresentou maior transmitância que o filme de PEDOT sem tratamento. É possível que a diferença observada seja devido à remoção parcial do PSS, sendo este substituído pelo ácido dopante; o uso do ácido p-toluenossulfônico pode ter tido maior eficiência nesta remoção devido à maior similaridade com PSS. Os valores obtidos são compatíveis com materiais transparentes.

Os valores de absorbância foram obtidos pelo mesmo espectrofotômetro na faixa de comprimento de onda entre 300 e 800nm. Os resultados, mostrados na Figura 21, mostram que os valores de absorbância decrescem rapidamente após 350nm chegando a um mínimo de 0,06 para o filme tratado com ácido metassulfônico e 0,05 para o filme tratado com ácido p-toluenossulfônico.

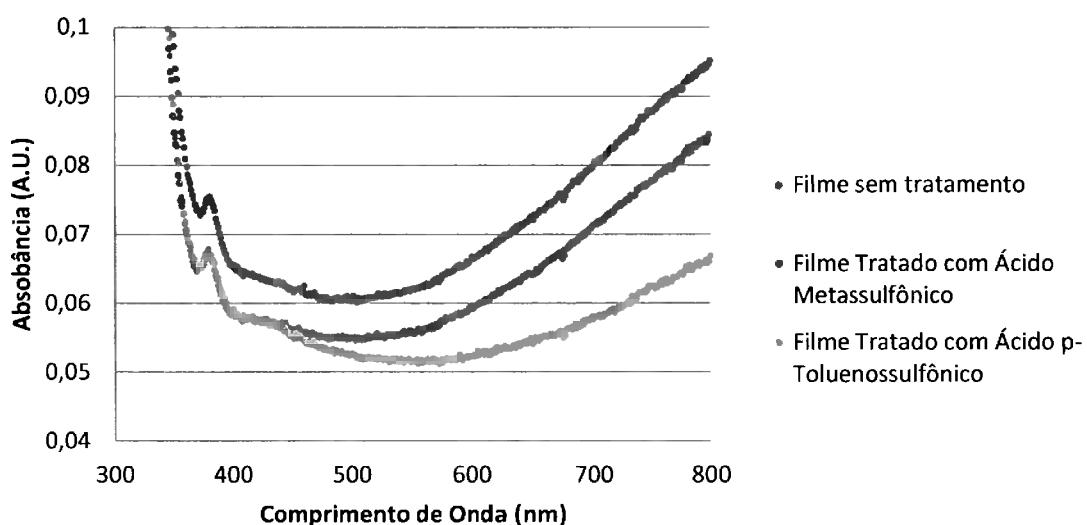


Figura 21 – Gráfico da absorbância dos filmes após tratamento com ácidos orgânicos

Um valor de absorbância médio dos filmes não tratados no comprimento de onda de 700nm é de aproximadamente 0,075. Pelos estudos feitos pelo Satoru<sup>25</sup> (Figura 19) podemos inferir que os filmes preparados neste trabalho teriam uma espessura de aproximadamente 60nm.

## 5.2 Medidas de Resistência Elétrica

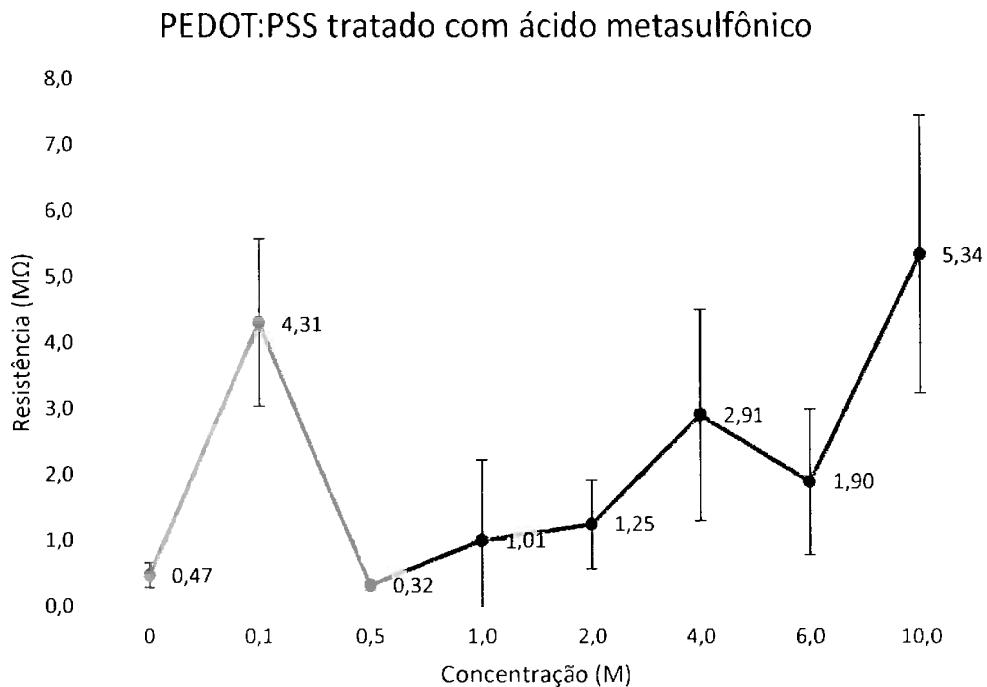
Os valores de resistência foram obtidos com o aparato de contatos planos montado e um multímetro Tektronix modelo DMM 4020. Em torno de 8 medidas foram tomadas para cada concentração de ácido. Às vezes nenhum resultado era obtido indicando um defeito no filme, provavelmente uma área com falta de deposição ou uma ruptura do filme. Somente os melhores resultados da mesma ordem de grandeza foram considerados.

**Tabela 7 - Resistência após tratamento com ácido metasulfônico**

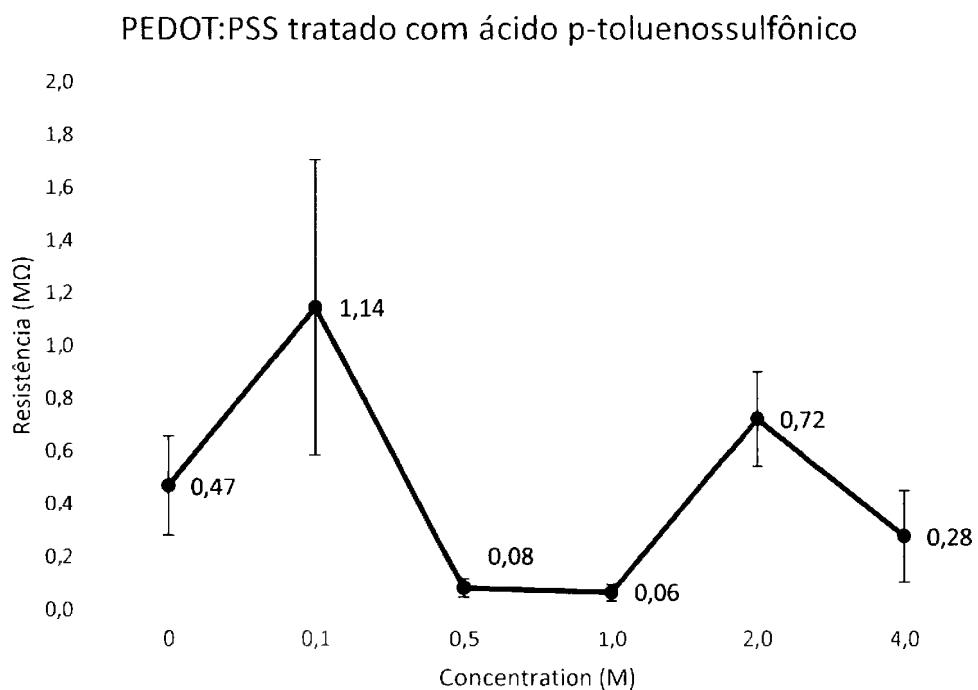
Amostra	Concentração	Resistência Média (MΩ)	DevPad (MΩ)
PEDOT:PSS	0	0,47	0,19
1	0,1	4,31	1,27
2	0,5	0,32	0,07
3	1,0	1,01	1,22
4	2,0	1,25	0,67
5	4,0	2,91	1,60
6	6,0	1,90	1,10
7	10,0	5,34	2,10

**Tabela 8 - Resistência após dopagem com ácido p-toluenossulfônico**

Amostra	Concentração	Resistência Média (MΩ)	DevPad (MΩ)
PEDOT:PSS	0	0,47	0,19
1	0,1	1,14	0,56
A	0,5	0,08	0,03
B	1,0	0,06	0,03
4	2,0	0,72	0,18
5	4,0	0,28	0,17



**Figura 22 - Gráfico mostrando a relação entre resistência e concentração do ácido metasulfônico**



**Figura 23 - Gráfico mostrando a relação entre resistência e concentração do ácido p-toluenossulfônico**

Os resultados mostram uma clara redução de resistência elétrica em comparação com filmes de PEDOT:PSS não tratados e sem DMSO que apresentam uma resistência na faixa de  $5\text{M}\Omega$  a  $60\text{M}\Omega$ .

Todas as concentrações de ácido metasulfônico reduziram a resistência elétrica do filme. Com o aumento da concentração de  $0,1\text{M}$  para  $0,5\text{M}$ , a resistência caiu de  $4,31\text{M}\Omega$  para  $320\text{K}\Omega$ . A concentração de  $0,5\text{M}$  produziu a menor resistência, e ao aumentar a concentração para  $10\text{M}$ , a resistência também aumentou para  $5,34\text{M}\Omega$ .

De uma maneira similar, após o tratamento com ácido p-toluenossulfônico, a resistência elétrica caiu drasticamente após aumentar um pouco a concentração de  $0,1\text{M}$  para  $0,5\text{M}$ . Mas, diferentemente do observado para o ácido metasulfônico, a resistência elétrica não aumentou significativamente com o aumento da concentração do ácido a partir de  $0,5\text{ M}$ . Neste caso, a resistência do filme após tratamento com  $0,1\text{M}$  foi 4 vezes menor do que com o ácido metasulfônico. A resistência com concentrações maiores ficou em torno de  $400\text{K}\Omega$ , com um mínimo de  $60\text{ K}\Omega$ , para solução a  $1\text{M}$ , e máximo de  $720\text{ k}\Omega$ , para  $2\text{M}$ .

O aumento na resistência elétrica ao tratar os filmes com dois ácidos de concentração  $0,1\text{M}$  pode ser atribuído ao fato de que os filmes não tratados (concentração  $0\text{M}$ ), também não foram submetidos aos processos térmicos de secagem e lavagem com água destilada. Caso esses filmes fossem submetidos aos mesmos condições, talvez a resistência do filme seria maior. Ensaios futuros poderiam buscar o efeito de água e calor na resistência dos filmes.

### 5.3 Cálculo da condutividade e resistividade

Usando a geometria do equipamento, espessura do filme e valores de resistência, podemos calcular a condutividade do polímero. Sendo que a espessura foi considerado constante (60nm) para todas as amostras, a relação entre a condutividade e concentração de ácido será o inverso da relação entre a resistividade.

Tabela 9 - Tabela mostrando a resistividade e condutividade obtido com o tratamento do ácido metasulfônico

Amostra	Conc.	Resistividade ( $\Omega \cdot \text{m}$ )	Condutividade ( $\text{S cm}^{-1}$ )
PEDOT:PSS	0	0,081	0,124
1	0.1	0,739	0,014
2	0.5	0,055	0,182
3	1	0,173	0,058
4	2	0,214	0,047
5	4	0,499	0,020
6	6	0,326	0,031
7	10	0,915	0,011

Tabela 10 - Tabela mostrando a resistividade e condutividade obtido com o tratamento do ácido p-toluenossulfônico

Amostra	Conc.	Resistividade ( $\Omega \cdot \text{m}$ )	Condutividade ( $\text{S cm}^{-1}$ )
PEDOT:PSS	0	0.081	0.124
1	0.1	0.195	0.051
A	0.5	0.014	0.729
B	1	0.010	0.972
4	2	0.123	0.081
5	4	0.048	0.208

Maiores valores de condutividade são obtidas com o tratamento do filme PEDOT:PSS com o ácido p-toluenossulfônico do que com o ácido metasulfônico. Estudos feitos por Ouyang sugere que o tratamento de filmes com ácidos fracos são mais eficientes na remoção do PSS de filmes de PEDOT:PSS pelo mecanismo de transferência de prótons do ácido para o PSS.<sup>23</sup>

Estes estudos indicam que os ânions do ácido podem interferir com a interação coloumbiana entre o PEDOT e o PSS. Os ânions negativos tem afinidade com as cadeias de PEDOT podendo temporariamente substituir as cadeias PSS no filme. Os prótons do ácido são transferidos para o PSS tornando-o neutro e consequentemente eliminando a atração coloumbiana com o PEDOT.

Considerando que o ânion é o responsável pela remoção do PSS, pode-se inferir que ácidos fracos poderiam ser mais eficientes do que os ácidos fortes. Os ânions dos ácidos fracos são mais negativos do que os ânions de ácidos fortes e, portanto, terão maior afinidade com a cadeia positiva do PEDOT, deslocando o PSS. Os resultados obtidos no trabalho são coerentes com essa teoria. O ácido mais fraco utilizado no trabalho é o ácido p-toluenossulfônico com acidez de -2,8 ( $pK_a$ ) em relação ao ácido metasulfônico com acidez de -1,9 ( $pK_a$ ). Ao se rinsar o filme, parte do PSS e o ácido em excesso seriam dissolvidos e removidos.

A temperatura elevada, as cadeias poliméricas podem apresentar maior mobilidade. Se o PEDOT conseguir desembaraçar-se do PSS, as cargas elétricas poderiam percorrer maior distância antes de trocar de cadeia. Além do movimento das cadeias, temperaturas altas ajudam na solubilização do PSS.

Estudos futuros poderiam utilizar microscopias e caracterizações por infravermelho para verificar, e possivelmente quantificar, a suposta remoção do PSS do filme ao sujeita-lo a tratamentos em diferentes condições e com diferentes ácidos. A relação do PSS com a condutividade poderia ser analisada pelo estudo do efeito hall no filme, além dos ensaios de resistência. O conjunto de ensaios buscaria descobrir efetivamente se o PSS é relacionada com a densidade de elétrons móveis presentes no material.

## 6. Conclusões

O tratamento dos filmes de PEDOT:PSS com os dois ácidos orgânicos provou-se como um método eficiente para a redução da resistência. Filmes preparados com PEDOT:PSS sem modificações apresentam resistências elétricas entre  $5M\Omega$  e  $60M\Omega$ . Os filmes obtidos sem tratamento com ácidos, mas com adição de DMSO apresentaram resistências elétricas de  $470K\Omega$ .

Após o tratamento com ácido metanossulfônico, a resistência elétrica foi reduzida para até  $320K\Omega$  utilizando uma concentração de  $0,5M$  de ácido. No caso do ácido p-toluenossulfônico, maior redução na resistência elétrica do filme foi observada, chegando a até  $60K\Omega$  utilizando uma concentração de  $1M$ .

A condutividade do material chegou a  $0,182 \text{ S cm}^{-1}$  com o tratamento com o ácido metanossulfônico e  $0,972 \text{ S cm}^{-1}$  com o ácido p-toluenossulfônico. Entre os dois ácidos orgânicos, o ácido p-toluenossulfônico provou-se mais eficiente em aumentar a condutividade do material.

Além de reduzir significativamente a resistência elétrica, a transparência do material não sofreu com o tratamento. Os níveis de transmitância eram praticamente iguais às obtidas com o filme não tratado, podendo ser considerado um material adequado para eletrodo transparente em termos ópticos. A alta transparência leva a possibilidade de estudo sobre filmes preparados com múltiplas camadas com o objetivo de aumentar a condutividade.

Futuros estudos deveriam avaliar técnicas para aperfeiçoar a remoção do PSS do filme. Idealmente um filme formado por PEDOT puro apresentaria os mais altos níveis de condutividade. Com o objetivo de remover o PSS, possíveis estudos poderiam verificar o efeito de repetidos tratamentos com ácidos orgânicos, utilização de outros ácidos orgânicos fracos e tratamentos térmicos prolongados.

## 7. Bibliografia

1. Inganäs, O. *Nat. Photonics* 2012, 5, 201-202.
2. C. J. Barbec, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2004, 83, 273.
3. Naarmann, Herbert (2000). "Polymers, Electrically Conducting". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
4. Diaz, A; Logan, J (1980). "Electroactive polyaniline films". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 111: 111.
5. Shirakawa, Hideki; Louis, Edwin J.; MacDiarmid, Alan G.; Chiang, Chwan K.; Heeger, Alan J. (1977). "Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x". *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (16): 578.
6. Transparency Market Research; "OLED Displays Market - Global Industry Analysis, Market Size, Share, Growth And Forecast 2012 – 2018".
7. Nardes, A. M. (2007). "On the conductivity of PEDOT:PSS thin films". *Eindhoven : Technische Universiteit Eindhoven*.
8. Kerileng M. Molapo, Peter M. Ndangili, Rachel F. Ajayi, Gcineka Mbambisa, Stephen M. Mailu, Njagi Njomo, Milua Masikini, Priscilla Baker and Emmanuel I. Iwuoha. "Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline". *Int. J. Electrochem. Sci.* 1 (2012) 11859 – 11875.
9. Burroughes, J. H. et al. Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers. *Nature*. 1990. 347, 539.
10. Terje A. Skotheim, John Reynolds (2007). "Handbook of Conducting Polymers, 2 Volume Set". CRC Press.
11. S. I. Na, S. S. J. Jo, D. Y. Kim, *Adv. Mater.* 2008, 20, 4061.
12. Bardsley, N; (2013) "OLED Lighting Opportunities 2013-2023: Forecasts, Technologies, Players" *IDTechEx*.
13. Chipman, A. *Nature* 2007, 449, 131.

14. Barry, J. J.; Matos, G. R.; Menzie W. D.; (2013). "U.S. Mineral Dependence – Statistical Compilation of U.S. and World Mineral Production, Consumption, and Trade, 1990-2010"; *USGS*
15. Kim, K. S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S. Y.; Kim, J. M.; Kim, K. S.; Ahn, J. H.; Kim, P.; Choi, J. Y.; Hong, B. H. *Nature* **2009**, *457*, 706-710.
16. Gruner, G. J. *Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3533-3539
17. Oyang, J. *Displays* **2013**, *34*, 423-436
18. Ouyang, J.; Xu, Q.; Chu, C.; Yang, Y; Li, G; Shinar, J. "On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment" **2004**, *8443-8450*
19. Ouyang, J.; Xia, Y. "Significant Conductivity Enhancement of Conductive Poly(3,4- thylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) Films through a Treatment with Organic Carboxylic Acids and Inorganic Acids" **2010**, *117574*
20. John R. Vig, (1984) "UV/ozone cleaning of surfaces"; *ERADCOM*, *07703-5302*
21. "Essential Points of UV/Ozone Dry cleaning";  
[www.senlights.com/giiyuu/drycleaning/drycleaning.html](http://www.senlights.com/giiyuu/drycleaning/drycleaning.html) (12/06/2014)
22. Dimitriev, O. P.; Grinko, D. A.; Noskov, Y. V.; Ogurtsov, N. A.; Pud, A. A. (2009) "PEDOT:PSS films – Effect of organic solvents additives and annealing on the film conductivity"; *Elsevier*, *0379-6779*
23. Ouyang, J. (2013) "Solution-Processed PEDOT:PSS Films with Conductivities as Indium Tin Oxide through a Treatment with Mild and Weak Organic Acids" *ACS Publications*, *13082-13088*
24. Hiremath, R. K.; Rabinal, M. K.; Mulimani, B. G. (2006) "Simple setup to measure electrical properties of polymeric films" *American Institute of Physics* *126106*
25. Relatórios do Satoru Yoshida (2014)
26. [www.samsung.com](http://www.samsung.com) (13/06/2014)
27. [www.pcworld.com](http://www.pcworld.com) (13/06/2014)