



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

MASTER EN ENERGÍAS RENOVABLES

**Electrodos Conductores
Transparentes Basados en
Tintas Poliméricas de
PEDOT:PSS**

Titulación: Máster en Energías Renovables

Alumno: Dong-Ho Ko

Directores: Javier Padilla Martínez/ José Abad López

Cartagena, 26/09/2019



Universidad
Politécnica
de Cartagena

ÍNDICE

1. RESUMEN

2. INTRODUCCIÓN

3. CONCEPTOS PREVIOS

- 3.1 RESISTENCIA SUPERFICIE (R_s)
- 3.2 MEDIDA DE 4 PUNTAS
- 3.3 FoM (FIGURA DE MÉRITO)
- 3.4 RELACIÓN ENTRE TRANSMITANCIA Y ESPESOR
- 3.5 MATERIALES CONDUCTORES TRANSPARENTES
 - 3.5.1 ITO
 - 3.5.2 PEDOT:PSS
- 3.6 TRATAMIENTOS PARA BAJAR LA RESISTENCIA DE PEDOT:PSS
 - 3.6.1 TRATAMIENTO CON METANOL
 - 3.6.2 TRATAMIENTO CON ACIDO (HNO_3)
- 3.7 PEDOT:OTf

4. EXPERIMENTOS Y RESULTADOS

- 4.1 MATERIALES Y EQUIPAMIENTO
 - 4.1.1 MATERIALES
 - 4.1.2 EQUIPAMIENTO
- 4.2 CONDICIONES DE DEPOSICIÓN DE LAS PELÍCULAS
- 4.3 PEDOT:PSS SIN TRATAMIENTO ADICIONAL
 - 4.3.1 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE PEDOT:PSS
- 4.4 TRATAMIENTO DE PEDOT:PSS CON METANOL
 - 4.4.1 DEPOSICIÓN DE PEDOT:PSS CON TRATAMIENTO CON METANOL
 - 4.4.2 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE PEDOT:PSS CON EL TRATAMIENTO CON METANOL
- 4.5 TRATAMIENTO DE PEDOT:PSS CON ÁCIDO (HNO_3)
 - 4.5.1 DEPOSICIÓN DE PEDOT:PSS CON TRATAMIENTO CON ÁCIDO (HNO_3)
 - 4.5.2 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE PEDOT:PSS CON EL TRATAMIENTO CON ÁCIDO (HNO_3)
- 4.6 PEDOT:OTf
 - 4.6.1 DEPOSICIÓN DE PEDOT:OTf
 - 4.6.2 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE PEDOT:OTf

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

- 5.1 COMPARACIÓN A TRAVÉS DE FoM (FIGURA DE MÉRITO)
- 5.2 COMPARACIÓN A TRAVÉS DE OTROS PARÁMETROS

6. CONCLUSIONES

7. BIBLIOGRAFÍA

1. RESUMEN

Las películas basadas en PEDOT:PSS han estado en el centro de atención como un medio para reemplazar a ITO. Se han realizado numerosos estudios y se ha informado que el tratamiento adicional con metanol, ácido, etc. mejora radicalmente la conductividad de la película PEDOT:PSS.

Sin embargo, en los estudios anteriores, no hubo una comparación directa de la conductividad y la transparencia entre PEDOT:PSS y los distintos tratamientos, y no se realizó una verificación de la conductividad y la transparencia que variando el espesor de la película.

Por lo tanto, en este estudio, hemos producido varias muestras usando diferentes tratamientos que se han identificado hasta ahora, y los comparamos integralmente a través de los valores de la Figura de Merito (FoM). Además, al analizar el cambio de conductividad y transparencia según Espesor, se encontró la relación entre espesor, conductividad y transmitancia para cada tratamiento.

Como resultado, hubo diferencias notables entre cada tratamiento, y se encontró que había un espesor óptimo para cada tratamiento.

Por lo tanto, creemos que nuestra investigación podría servir como una guía básica para crear la resistencia y transparencia deseadas para otras investigaciones relacionadas con la optimización de las propiedades eléctricas y ópticas de películas basadas en PEDOT:PSS.

2. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, existe un gran interés en el desarrollo de materiales que se puedan usar como conductor transparente, con alta conductividad.

Estos materiales son unos componentes muy importantes para varios dispositivos optoelectrónicos, (por ejemplo, Diodos Orgánicos Emisores de Luz (OLED), Dispositivos Fotovoltaicos Orgánicos (OPV), Identificadores de Radio-Frecuencia (RFID)...etc.)^[1]

Normalmente, el material usado es ITO (Oxido de Indio y Estaño), el cuál presenta tres inconvenientes:

- La limitada disponibilidad de los recursos de indio impacta radicalmente en el precio del material, causando grandes fluctuaciones en el costo de los dispositivos.
- Curvar un sustrato cubierto con ITO aumenta la resistencia radicalmente. Por lo tanto, eso implica una limitación de su uso para dispositivos flexibles.
- La deposición de ITO requiere procesos a alta temperatura por sputtering; esta razón impone limitaciones a su deposición sobre sustrato plástico.^[1]

Por estas razones, se vienen investigando los materiales que puedan reemplazar al ITO. Por ejemplo, nanotubos de carbono, nano-cables metálicos y sus combinaciones con polímeros conductores podrían reemplazar al ITO.^[1]

Sin embargo, los nanotubos de carbono y los nano-cables metálicos tienen una gran rugosidad e inestabilidad, lo que limita sus aplicaciones.^[2] Materiales como el PEDOT:PSS no tienen estos problemas y presentan la ventaja de que se pueden producir simple y rápido usando Spin-Coating, Inkjet-Printing u otras técnicas de impresión ^{[3][4]}, aunque su principal inconveniente es su baja conductividad comparada con el resto de los materiales candidatos. Normalmente el PEDOT:PSS comercial presenta resistencias superficiales de 100 a 300 ohm/sq y 81~86% de transparencia y hay muchas investigaciones que muestran que las mezclas de PEDOT:PSS con otros materiales aumentan estas conductividades hasta valores comparables al ITO.^{[1][5]}

Por otro lado, muchos investigadores han descubierto que una composición de grafeno y PEDOT:PSS puede crear más efectos sinérgicos en sus propiedades eléctricas y térmicas y después del tratamiento y la adición de algunos componentes químicos, la conductividad de la película hecha puede aumentar considerablemente.^[2]

OBJETIVOS

El primer objetivo de esta investigación es verificar los tratamientos ya publicados de deposición de películas de PEDOT:PSS con alta conductividad.

La manera más eficiente para aumentar la conductividad usando PEDOT:PSS sin mezclar con otros materiales es echar metanol en el sustrato de PEDOT:PSS hecho con spin-coating y

calentarlo.^[2]

Vamos a seguir este tratamiento para ver el aumento de conductividad de la película y tratar otras maneras para aumentarla aún más. Esperamos reproducir los resultados publicados e intentar conseguir alguna mejora en el proceso y en los valores de conductividad obtenidos.

Adicionalmente, hay una investigación que ha mostrado que el tratamiento usando ácido (HNO_3) aumentó la conductividad de PEDOT:PSS sensiblemente.^[5] Por lo tanto, vamos a verificar y analizar este tratamiento con el mismo proceso.

El segundo objetivo de esta investigación es intentar desarrollar un nuevo tratamiento para subir la conductividad de PEDOT:PSS verificando los tratamientos que ya existen.

En este proyecto se investigarán las posibilidades del uso de estos materiales, realizando caracterizaciones ópticas y eléctricas de los mismos, junto con la optimización de las condiciones de deposición mediante diferentes técnicas de impresión (aerografía, serigrafía, centrifugado). Como objetivo complementario se plantea su inclusión en la fabricación de dispositivos electrónicos flexibles, en concreto células solares poliméricas y dispositivos electrocrómicos.

Por tanto, los objetivos planteados se resumen en:

- 1. Estudiar la deposición de películas delgadas del polímero conductor PEDOT:PSS.**
- 2. Aplicar métodos de dopado para aumentar la conductividad eléctrica de las mismas.**
- 3. Obtener películas semitransparentes, manteniendo un compromiso entre transparencia y conductividad.**

3. CONCEPTOS PREVIOS

En este estudio, el objetivo principal es volver a verificar, analizar y comparar una serie de estudios que se han realizado en películas conductoras transparentes. Vamos a producir una gran cantidad de muestras de acuerdo con el método de investigación existente, medir las propiedades de cada muestra y analizarlas mediante análisis de regresión. Por lo tanto, antes de entrar en la parte principal, nos gustaría mencionar algunos conceptos importantes en los que se basa nuestra investigación y algunas otras investigaciones sobre películas conductoras transparentes.

En base a los conceptos y el contenido mencionados a continuación, realizamos nuestros experimentos y analizamos lógicamente los resultados obtenidos, obteniendo resultados significativos.

3.1 RESISTENCIA SUPERFICIAL (R_s)

En el curso de este estudio, medimos la resistencia superficial de cada película conductora transparentes para comparar las propiedades de cada película. Por esta razón, para comprender esta investigación más fácilmente, vamos a presentar brevemente el concepto de resistencia superficial (R_s).

La resistencia superficial (R_s) es una medida de resistencia de películas delgadas que son nominalmente uniformes en espesor. Se usa comúnmente para caracterizar materiales hechos por dopaje de semiconductores, deposición de metal, impresión de tinta resistiva y revestimiento de vidrio. Ejemplos de estos procesos son: regiones semiconductoras dopadas (por ejemplo, silicio o polisilicio) y las resistencias que se imprimen en pantalla sobre los sustratos de microcircuitos híbridos de película gruesa.^{[9][10]}

La unidad de resistencia superficial (R_s) se expresa en ohms/sq. (Donde sq también se expresa como \square y sin unidades). En el caso de la resistencia lineal o volumétrica, dos puntas miden la resistencia en una distancia arbitraria, pero en el caso de la resistencia superficial, se miden con cuatro puntas a intervalos iguales.^{[10][11]} (Imagen 3.1.1)

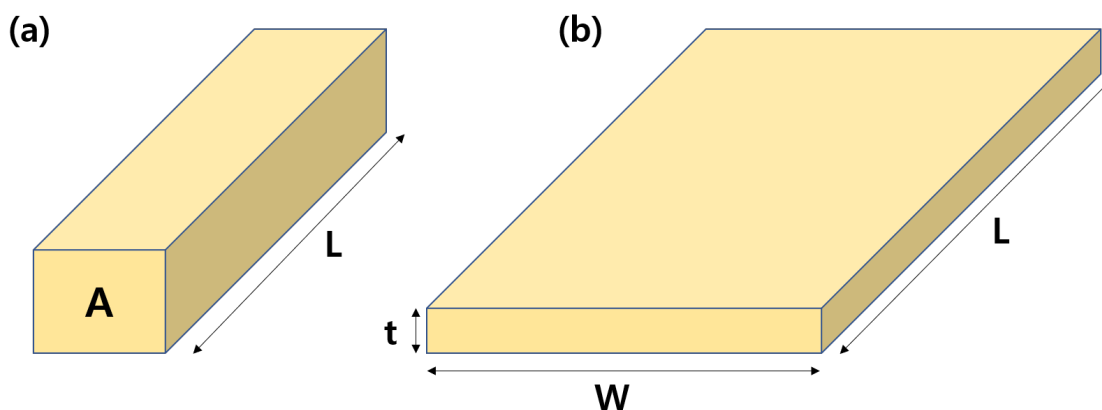


Imagen 3.1.1 Geometrías relacionadas con la medida de Resistencia General (a) y Resistencia de Superficie (b)

La resistencia superficial que medimos puede explicarse a partir del concepto de resistencia específica de un material.

Por lo general, la resistencia en conductores tridimensionales está de acuerdo con la ecuación 3.1.1.

$$R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{Wt} \quad (\text{eq.3.1.1})$$

Donde ρ es la resistividad, A es el área, L es la longitud de la muestra, W es el ancho y t es el espesor. (Imagen 3.1.1)

La reordenación de la ecuación usando los elementos anteriores es equivalente a la ecuación 3.1.2.

$$R = \frac{\rho L}{tW} = R_s \frac{L}{W} \quad (\text{eq.3.1.2})$$

Donde R_s significa Resistencia Superficial.

En otras palabras, para convertir R_s en una resistividad ρ , hay que multiplicar R_s por el espesor t. (eq.3.1.3)

$$\rho = R_s \times t \quad (\text{eq.3.1.3})$$

En base a estos antecedentes teóricos, convertiremos la resistencia superficial (R_s) medida de la película conductora transparente en resistividad ρ a través del espesor medido (Adicionalmente, la conductividad es $1/\rho$).

3.2 MEDIDA DE 4 PUNTAS

Generalmente, el método de 4 puntas se usa a menudo para medir la resistencia superficial de materiales semiconductores circulares delgadas. Se usan principalmente puntas de tungsteno, y la disposición de las puntas se hace generalmente en línea o en cuadrado.^{[7][8]}

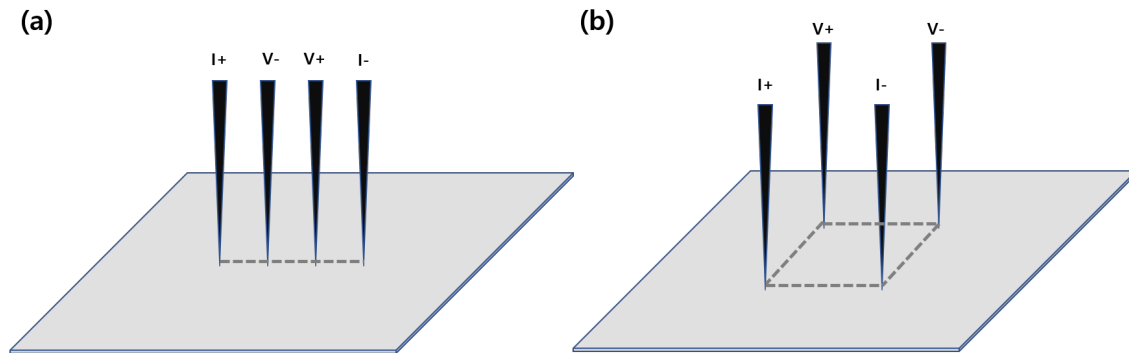


Imagen 3.2.1 (a) Matriz de línea, (b) Matriz cuadrada

En nuestro estudio utilizamos la disposición en línea (imagen 3.2.1 a).

En nuestro caso, las distancias para la medición de 4 puntas consisten en intervalos de 1 mm, y el valor de resistencia (ohm) se obtiene midiendo la corriente y el voltaje con cada par de puntas correspondientes (corriente entre las dos puntas externas, voltaje entre las dos puntas interiores), obteniendo el valor de la resistencia a partir de la pendiente de la gráfica V vs. I. Posteriormente, se aplica un factor de corrección (CF) para convertir el valor de resistencia (ohm) en la resistencia superficial (ohm / sq). (eq.3.2.2). La resistencia superficial obtenida se utiliza para verificar la conductividad del volumen o la película de Wafer de silicio, LCD, célula solar, etc. En nuestro estudio, este valor de resistencia superficial se utilizará para comparar la conductividad de las muestras fabricadas.

$$\frac{V}{I} = R \quad (\text{eq.3.2.1})$$

$$R \times C.F = R_s \quad (\text{eq.3.2.2})$$

Como se mencionó anteriormente, el factor de corrección (C.F) debe aplicarse para convertir el valor de resistencia obtenido por las cuatro sondas en la resistencia superficial. El factor de corrección se determina utilizando tres parámetros: el factor de magnitud de la muestra (cf1), el factor de espesor de la película delgada (cf2) y el factor de la temperatura (cf3).^{[12][13]} (eq.3.2.3)

$$C.F = cf1 \times cf2 \times cf3 \quad (\text{eq.3.2.3})$$

Por lo general, cf1 es $\pi / \ln 2$ (= 4.532) cuando el diámetro de la muestra es de 40 mm o más, cf2 es 1 cuando el espesor de la película es menos de 400 μm , y cf3 es 1 cuando la

temperatura es de 23°C.^[13] Para películas con distintas características geométricas, se realizan distintas correcciones. La tabla 3.2.1 muestra dos casos frecuentes, muestras de tipo 3D, "Bulk", en las que el espesor es relativamente grande, y muestras de tipo 2D, en las que el valor del espesor es más bajo en términos relativos y la muestra puede considerarse bidimensional.

Tabla 3.2.1 C.F Muestras 3D y muestras 2D ^[8]

Forma de muestra	4P en línea	4P cuadrado
3D Bulk ^a	$2\pi s \times \frac{V}{I}$	$\frac{2\pi s}{2 - \sqrt{2}} \times \frac{V}{I}$
2D Superficie ^b	$\frac{\pi}{\ln 2} \times \frac{V}{I}$	$\frac{2\pi}{\ln 2} \times \frac{V}{I}$

^a Resistencia "bulk" ρ , ^b Resistencia de Superficie RS

En nuestros experimentos, el grosor de la película es del orden de centenas de nm, y la temperatura del laboratorio es de alrededor de 23°C, por lo que los valores de cf2 y cf3 es 1 en ambos casos. Sin embargo, dado que el diámetro de la muestra es de 40 mm o menos y no es una forma redonda sino un cuadrado de 20 mm, se debe aplicar un valor diferente a 4.532. Según el manual de MDC-Europe^[13], que fabrica instrumentos de medición 4 puntas, un valor de 4.4516 puede aplicarse a muestras cuadradas con un tamaño de muestra de 20 mm. Otro estudio sugiere valores en los factores de corrección próximos a este.^[12]

Entonces la resistencia superficial que obtendremos es:

$$R_s = R_{medido} \times 4.4516, [\text{ohm/sq}] \quad (\text{eq.3.2.4})$$

Multiplicaremos el valor de resistencia medido por el valor de 4.4516 de acuerdo con la ecuación eq.3.2.4 y obtendremos el valor de resistencia superficial (R_s) corregida.

3.3 FoM (FIGURA DE MÉRITO)

Para comparar los resultados de los diversos tipos de películas conductoras obtenidas a través de la investigación con un único estándar, debemos definir un concepto que pueda usarse como un estándar común.

Para ello, introduciremos el concepto de la Figura de Mérito (FoM), un parámetro que puede caracterizar simultáneamente la relación entre transmitancia y conductividad. Este concepto se utilizará principalmente al comparar las características de películas conductoras con algún grado de transparencia.

Los dos valores (transmitancia y resistencia) se pueden obtener directamente, o se pueden

incluir magnitudes asociadas como la resistencia superficial. Idealmente, los valores de transmitancia deben calcularse para todo el rango visible, aunque es común aportar los valores únicamente a 550 nm, longitud de onda alrededor de la cual la sensibilidad del ojo humano es mayor. La comparación del rendimiento de diferentes materiales es crítica, pero no siempre es sencilla. Un buen conductor transparente requiere valores excelentes de transmitancia y conductividad; altos valores de conductividad sin una transparencia equivalentemente alta no son prácticos, y viceversa.^[5]

Se han realizado algunos intentos para establecer una Figura de Mérito (FoM) que permita la comparación directa entre diferentes materiales, aunque desafortunadamente no todos los estudios los tienen en cuenta. La idea básica detrás de este FoM es establecer un coeficiente entre las propiedades ópticas y eléctricas. Por lo tanto, la expresión más simple para este FoM sería T / R_s , siendo T la transmitancia óptica y R_s la resistencia superficial.

G. Haacke volvió a revisar este FoM ^[14], agregando un coeficiente adicional para compensar el peso excesivo de la resistencia de la lámina en el resultado general.

La expresión para la FoM definida de esta manera, denominada como φ_{TC} es:

$$\varphi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (\text{eq.3.3.1})$$

Más recientemente, se ha propuesto una forma más avanzada de FoM por parte de Coleman.^[14] (eq3.3.2)

$$T = \left(1 + \frac{1}{2R_s} \sqrt{\frac{\mu_0 \sigma_{op}}{\epsilon_0 \sigma_{dc}}}\right)^{-2} \quad (\text{eq.3.3.2})$$

Siendo $\mu_0 = 1.25 \times 10^{-6} \text{Hm}^{-1}$, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{Fm}^{-1}$, σ_{op} es conductividad eléctrica y σ_{dc} es conductividad óptica. La ratio de $\frac{\sigma_{op}}{\sigma_{dc}}$ es la FoM (Figura de Mérito).

Nuestro estudio utilizará el valor de FoM correspondiente a la ecuación 3.3.1.

Para entenderlo claramente, adjuntamos algunos valores habituales para esta FoM en películas de ITO.^[5]

Tabla 3.3.1 Los valores ópticos y eléctricos de cada película de ITO

Material	$R_s/\text{ohm sq}^{-1}$	T/%	FoM Haacke/ohms ⁻¹	FoM Coleman/ohms ⁻¹
ITO/Glass	10	80	1.1×10^{-2}	159.8
ITO/PET	50	80	2.1×10^{-3}	32.0

*La transmitancia de cada película es el valor medio en el rango visible (350~850nm)

3.4 RELACIÓN ENTRE TRANSMITANCIA Y ESPESOR

En este estudio, medimos la transparencia de muchas muestras fabricadas y analizamos la relación entre cada transparencia y espesor. Por lo tanto, mencionaremos brevemente la relación entre la transmitancia y el espesor de la muestra. La definición de transmitancia (T) a través de un material es el cociente entre la intensidad de luz transmitida y la recibida.

$$T = I_t/I_o \quad (\text{eq.3.4.1})$$

Siendo I_t la intensidad de luz transmitida e I_o la intensidad inicial recibida. Habitualmente se expresa T como un porcentaje (%T). La absorbancia (A), que mide la cantidad de luz absorbida es una magnitud directamente relacionada con la transmitancia de la siguiente manera:

$A = -\log T$. Según la Ley de Beer-Lambert, la pérdida incurrida cuando una cierta cantidad de fotones o radiación pasa a través de un material o disolución es:

$$A = \varepsilon \cdot d \cdot c \quad (\text{eq.3.4.2})$$

Siendo ε es el coef. de absorptividad molar, d es el espesor recorrido por la radiación y c es la concentración de especies absorbentes.

Es decir, $\log T$ tiene una relación lineal con el espesor. Por esta razón, convertiremos los valores medidos de transmitancia a Logs y luego verificaremos que la relación entre El espesor y $\log T$ sea lineal para verificar la validez de los valores medidos.

3.5 MATERIALES CONDUCTORES TRANSPARENTES

Como se mencionó en la introducción, el ITO es el material más común utilizado como conductor transparente. Sin embargo, además del ITO, PEDOT: PSS, PEDOT, PEDOT: OTf, etc. también se pueden usar como conductores transparentes ya que, con tratamiento adicional, se puede obtener una conductividad cercana a ITO.

Por lo tanto, nos gustaría mencionar algunas características de estos materiales.

3.5.1 ITO

El óxido de indio y estaño (ITO) es una composición ternaria de indio, estaño y oxígeno en proporciones variables. Dependiendo del contenido de oxígeno, puede describirse como cerámica o aleación. El óxido de estaño indio se encuentra típicamente como una composición saturada de oxígeno con una formulación de 74% de In, 18% de O₂ y 8% de Sn en peso. Las composiciones saturadas de oxígeno son tan típicas que las composiciones insaturadas se denominan ITO deficientes en oxígeno. Es transparente e incoloro en capas delgadas, mientras que en forma masiva es de color amarillento a gris. En la región infrarroja del espectro, actúa como un espejo metálico.

El óxido de indio y estaño es uno de los óxidos conductores transparentes más utilizados debido a sus dos propiedades principales: su conductividad eléctrica y transparencia óptica, así como la facilidad con la que puede depositarse como una película delgada. Al igual que con todas las películas conductoras transparentes, debe haber un compromiso entre la conductividad y la transparencia, ya que al aumentar el grosor y aumentar la concentración de los portadores de carga aumenta la conductividad del material, pero disminuye su transparencia.

El óxido de estaño e indio (ITO) es un material optoelectrónico que se aplica ampliamente tanto en investigación como en la industria. El ITO se puede utilizar para muchas aplicaciones, como pantallas planas, ventanas inteligentes, componentes electrónicos basados en polímeros, fotovoltaica de película delgada y ventanas arquitectónicas. Además, las películas delgadas de ITO para sustratos de vidrio pueden ser útiles para que las ventanas de vidrio conserven energía.^[15] Además, tiras plásticas (de tipo PET) recubiertas de ITO se utilizan para la producción de lámparas que son electroluminiscentes, funcionales y totalmente flexibles.^[16] También las películas delgadas de ITO se utilizan principalmente para servir como recubrimientos anti-reflectantes y para pantallas de cristal líquido (LCD) y electroluminiscencia, donde se usan como electrodos transparentes conductores.^[17]

Las películas de óxido de indio y estaño se depositan comúnmente en las superficies por deposición física de vapor. A menudo se usa la evaporación por rayo de electrones, o una técnica de deposición que se conoce sputtering. (Imagen 3.5.1)

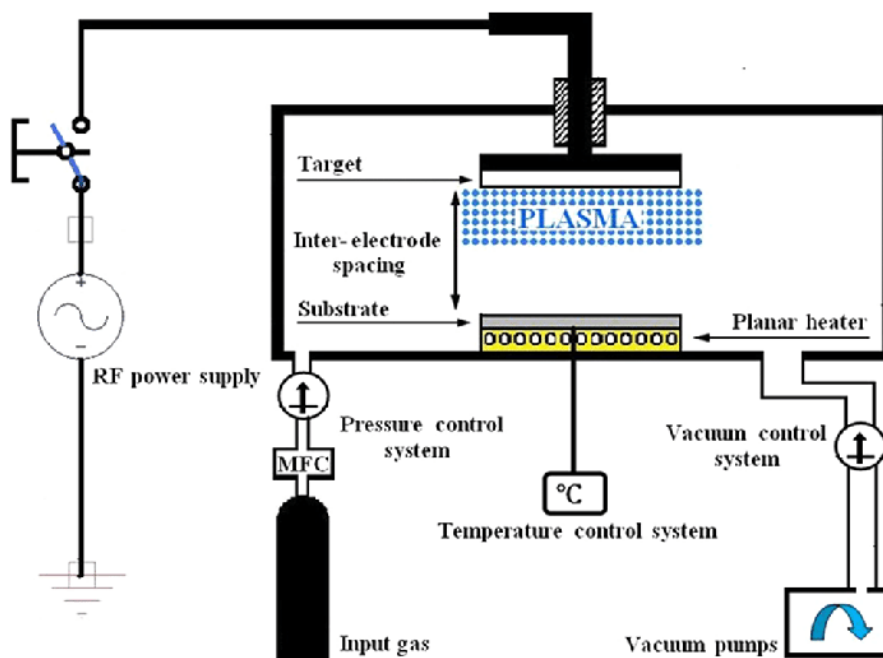


Imagen 3.5.1 Esquema de RF Sputtering para ITO ^[18]

Sin embargo, por esta razón, el ITO tiene una desventaja. Estos procesos requieren plasma a alta temperatura, por lo tanto, se usa un sustrato como el cristal que pueda soportar altas temperaturas al depositar películas de ITO. Por lo tanto, si se requiere una película conductora flexible, el uso de ITO es limitado.

Por lo tanto, en los campos donde se requiere una película conductora flexible, el PEDOT:PSS, que puede hacer una película simplemente aplicando tinta en un sustrato de plástico a baja temperatura, ha sido el centro de atención.

3.5.2 PEDOT:PSS

PEDOT:PSS o poli (3,4-etilendioxitiofeno) poliestireno sulfonato (imagen 3.5.2.1) es una mezcla de polímeros de dos ionómeros. Un componente de esta mezcla está compuesto de poliestireno sulfonato de sodio que es un poliestireno sulfonado. Parte de los grupos sulfonilo se desprotonan y llevan una carga negativa. El otro componente poli (3,4-etilendioxitiofeno) o PEDOT es un polímero conjugado y tiene cargas positivas y está basado en politiofeno. Juntas, las macromoléculas cargadas forman una sal macromolecular.^[19]

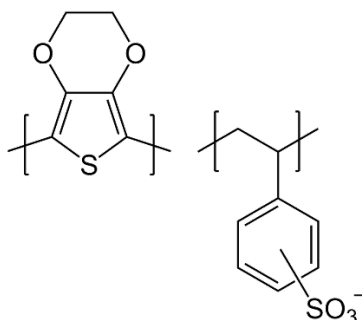


Imagen 3.5.2.1 Esquema de PEDOT:PSS

Teóricamente, PEDOT:PSS se puede producir mezclando una solución acuosa de PSS con monómero EDOT, y a la mezcla resultante, una solución de persulfato de sodio y sulfato férrico.^{[20][21]}

Sin embargo, el proceso de producción requiere mucho cuidado, y es difícil producir una dispersión (dispersión de PEDOT:PSS) con exactamente las mismas características dependiendo del método de producción. Por lo tanto, en este estudio, utilizaremos una dispersión PEDOT:PSS probada disponible en el mercado, en lugar de componer la dispersión.

Las dispersiones de PEDOT:PSS de uso común están perfectamente establecidas, sus propiedades físicas y químicas están definidas^[22-24], y están disponibles con el nombre comercial CleviosTM (anteriormente BaytronTM). Se venden hasta 25 formulaciones diferentes, con diferentes conductividades, viscosidades, transparencias, contenido sólido o proporción PEDOT:PSS, específicamente diseñadas para una gama de aplicaciones.^[25] La tabla 3.5.2.1 muestra algunas de estas características para las más utilizadas.

Tabla 3.5.2.1 Las formulaciones comunes de PEDOT:PSS

Nombre Comercial	Contenido Sólido /% en H ₂ O	Ratio de PEDOT:PSS /(w/w)	Viscosidad /mPas	Conductividad /Scm ⁻¹
Clevios P	1.3	1:2.5	80	<10
Clevios PH	1.3	1:2.5	30	<10
Clevios AI4083	1.5	1:6	40	10 ⁻³
Clevios PH500	1.1	1:2.5	30	500
Clevios PH750	1.1	1:2.5	30	750
Clevios PH1000	1.1	1:2.5	30	1000

*Referencia de ^[26]

El PEDOT:PSS, que está comercialmente disponible, ahora se considera una sustancia química estándar, y se han realizado numerosos estudios con la aplicación de este material

en una variedad de aplicaciones diferentes.^[5]

Por esta razón, en esta investigación, vamos a utilizar la dispersión de PEDOT:PSS de Clevios PH1000, la formulación con la más alta conductividad disponible.

3.6 TRATAMIENTOS EMPLEADOS PARA BAJAR LA RESISTENCIA DE PEDOT:PSS

Se han realizado muchos estudios para mejorar la conductividad de PEDOT:PSS, y se ha informado que el tratamiento con metanol, ácido, etc. contribuye en gran medida a la conductividad.^[5] Los logros más notables fueron los tratamientos con metanol y ácido, por lo que queremos validarlos en este estudio. Antes de referirnos al experimento, nos gustaría discutir primero la teoría básica sobre ambos tratamientos.

Antes de mencionar cada tratamiento, véase la siguiente tabla, donde se representa una serie de caracteres de tratamientos conocidos hasta la fecha:

Tabla 3.6.1 Características ópticas y eléctricas de la película PEDOT: PSS tratadas con diferentes solventes o aditivos

Solvent or additive	R_s / Ohmsq^{-1}	σ / Scm^{-1}	t / cm^{-1}	T/%	λ / nm	FoM Haacke	FoM Coleman
1,3-dimethyl-2-imidazolidinone +Zonyl	125	812	-	83	Visible	1.2×10^{-3}	14.9
2-ethoxyethanol+Zonyl	167	-	-	87	-	1.4×10^{-3}	15.1
Cosolvent: water+alcohols	103	-	-	-	-	-	-
Dimethyl sulfate (DMS)	-	132	-	-	-	-	-
DMSO+Zonyl	240	-	-	97	550	3.1×10^{-3}	51.2
Ethanol	97	-	-	85	Visible	2.0×10^{-3}	23.0
Ethanol+2-Methylimidazole	239	930	4.50×10^{-6}	85	550	8.2×10^{-4}	9.3
Ethylene glycol (EG)	160	630	1.01×10^{-5}	96	Visible	3.9×10^{-3}	50.6
Geminal diols	46	-	-	83	550	3.4×10^{-3}	42.0
Glycerol+surfylnol	55	-	1.80×10^{-5}	80	Visible	2.0×10^{-3}	29.1
Glycerol monostearate	98	1068	-	80	Visible	1.1×10^{-3}	16.3
Methanol	25	1362	-	85	-	7.9×10^{-3}	89.1
Methoxyethanol	487	1	-	97	Visible	1.5×10^{-3}	25.2
N-methyl-pyrrolidone+EG	50	610	3.30×10^{-5}	72	550	7.1×10^{-4}	20.9
PEG	200	805	9.00×10^{-6}	93	-	2.4×10^{-3}	25.5
Sorbitol	-	900	-	-	-	-	-
Triton X-100	250	-	-	97	-	2.9×10^{-3}	49.2

*Magnitudes reportadas: resistencia de la lámina (RS), conductividad (σ), espesor (t), transmitancia (T), longitud de onda (λ), FoM Haacke (calculado de acuerdo con la ecuación 3.3.1), FoM Coleman (calculado de acuerdo con la ecuación 3.3.2). Cuando los autores no informaron explícitamente los valores numéricos, los valores se estimaron mediante un enfoque gráfico^[5].

3.6.1 TRATAMIENTO CON METANOL

Recientemente, se ha descrito que un tratamiento fuerte mejora la conductividad del poli (3,4-etilendioxitiofeno): poli (sulfonato de estireno) / (PEDOT:PSS) en 4 veces. Hubo estudios sobre el proceso, en los que se sumergieron las películas de PEDOT:PSS en metanol. Como resultado, la conductividad de la película PEDOT:PSS mejoró considerablemente de 0.3 Scm^{-1} a 1362 Scm^{-1} .^[1] Este resultado es muy importante porque la película PEDOT:PSS tratada mostró una permeabilidad y conductividad casi similar a la del electrodo de ITO.

Ha habido muchas propuestas con respecto al mecanismo por el cual metanol mejora la conductividad de PEDOT:PSS.

La explicación más aceptada es que el metanol mejora la conductividad al eliminar de la superficie el PSS de la cadena molecular entrelazada con PEDOT y PSS.

El tratamiento con metanol en una película PEDOT:PSS de 60 nm de grosor resultó en una reducción de grosor de 10 nm. Debido a que el PEDOT hidrófobo es insoluble en metanol (altamente hidrófilo), esta reducción de espesor fue causada por la eliminación de PSS de la superficie de la película^[1] (imagen 3.7.1.1). Por esta razón, solo el PEDOT permanece en la superficie y, al mismo tiempo, la cadena de PEDOT está más conectada, lo que mejora enormemente la conductividad.

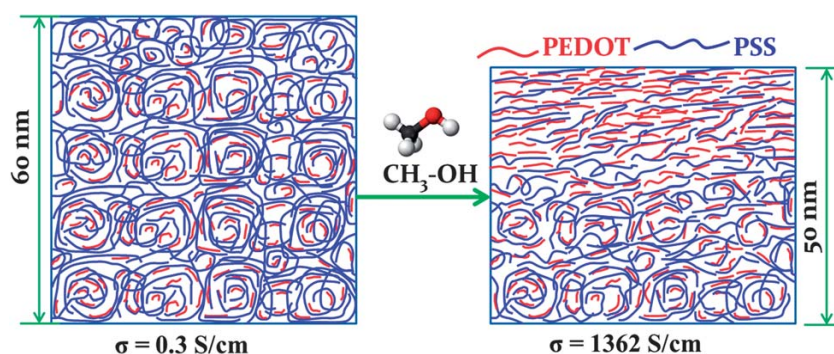


Imagen 3.6.1.1 Mecanismo del tratamiento con metanol en PEDOT:PSS ^[1]

*La estructura núcleo-caparazón se cambia a una estructura lineal-espiral. La eliminación de PSS conduce a la reducción del espesor de la película y también produce cadenas PEDOT más grandes y mejor conectadas.

En la tabla 3.6.1, podemos identificar el valor promedio obtenido con el tratamiento con metanol, y en este estudio reevaluaremos el tratamiento con metanol.

También analizaremos, en promedio, cuánta conductividad y transparencia se pueden obtener. Después de eso, utilizaremos el análisis de regresión para predecir la mejor conductividad que se puede obtener con este tratamiento.

3.6.2 TRATAMIENTO CON ÁCIDO (HNO₃)

Estudios recientes han demostrado que el uso de ácidos en el tratamiento adicional de PEDOT:PSS, mediante inmersión o vapor mejora significativamente la conductividad.

Después del primer informe de Yoo, J.E. et al. [29], se han realizado muchas investigaciones sobre el uso de ácidos para mejorar la conductividad.

La tabla 3.7.2.1 resume las propiedades ópticas y eléctricas de las películas conductoras obtenidas.^[5] (En aras de la claridad, cuando se ha utilizado el mismo ácido en diferentes estudios, se muestra la mejor Figura de Mérito entre ellos).

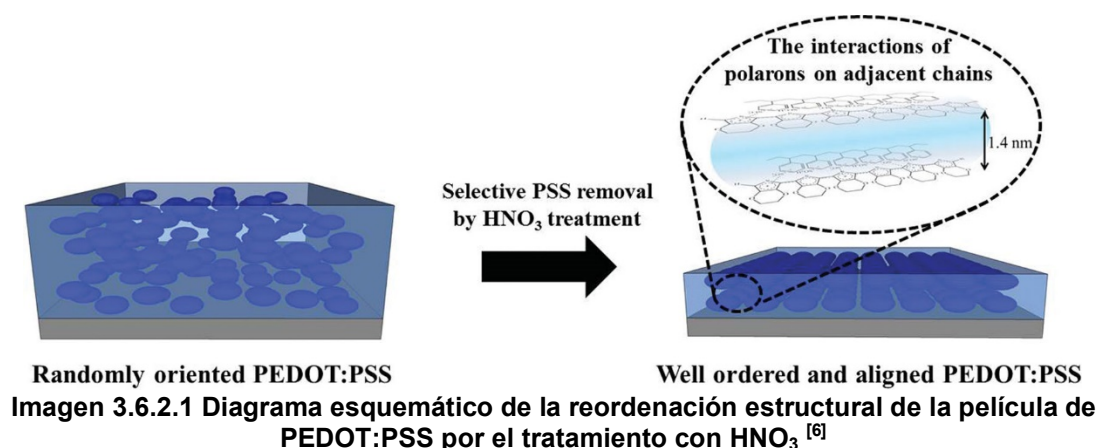
Tabla 3.6.2.1 Características ópticas y eléctricas de la película PEDOT:PSS tratadas con diferentes ácidos ^[5]

Ref.	Ácido	R _s /Ohmsq ⁻¹	σ/Scm ⁻¹	t/cm	T/%	λ/ nm	FoM Haacke	FoM Coleman
29	Dichloroacético	280	595	6.00x10 ⁻⁶	73	-	1.5x10 ⁻⁴	4.0
30	Acético	200	-	-	-	-	-	-
31	Fórmico	145	1975	3.50x10 ⁻⁶	98	Visible	5.7x10 ⁻³	135.3
32	Halobenzoico	43	-	-	81	Visible	2.9x10 ⁻³	40.2
33	Hydroiódico	95	-	-	92	550	4.6x10 ⁻³	46.6
34	Metanosulfónico	50	2500	7.90x10 ⁻⁶	92	550	8.7x10 ⁻³	88.6
35	Nítrico	26	4100	-	92	Visible	1.7x10 ⁻²	170.4
36	Fosfórico	81	1460	8.50x10 ⁻⁶	85	550	2.4x10 ⁻³	27.7
37	Sulfúrico	109	2615	3.50x10 ⁻⁶	97	550	6.7x10 ⁻³	112.5

*Magnitudes reportadas: resistencia de la lámina (R_s), conductividad (σ), espesor (t), transmitancia (T), longitud de onda (λ), FoM Haacke (calculado de acuerdo con la ecuación 3.3.1), FoM Coleman (calculado de acuerdo con la ecuación 3.3.2). Cuando los autores no informaron explícitamente los valores numéricos, los valores se estimaron mediante un enfoque gráfico^[5].

De estos tratamientos, el tratamiento con ácido nítrico (HNO₃) es el más notable. El tratamiento con HNO₃ a temperatura ambiente produce propiedades similares a las del tratamiento con H₂SO₄ concentrado a 120°C.^[6]

El ácido mejora la conductividad de la película PEDOT:PSS porque el tratamiento con ácido elimina el PSS. El tratamiento con HNO₃ eliminó fácilmente los dominios PSS del PEDOT:PSS reduciendo la interacción coulombica entre el PEDOT cargado positivamente y los dopantes PSS cargados negativamente. Al mismo tiempo, se han descrito mejoras en la conductividad debido al reorganizamiento del PEDOT:PSS en una configuración más ordenada^{[38][39]} (Imagen 3.7.2.1).



Esto es similar al comportamiento observado con el tratamiento con metanol. Como se mencionó anteriormente (3.7.1), se sabe que el tratamiento con metanol mejora la conductividad al reorganizar la estructura y al mismo tiempo eliminar el PSS de la superficie. Por esta razón, los valores de R_s finalmente obtenidos son similares en el caso del tratamiento con metanol y el tratamiento con HNO₃. (Tabla 3.6.1 metanol y tabla 3.6.2.1 nítrico)

Por esta razón, en este estudio realizaremos una validación del proceso con ácido nítrico (HNO₃), que muestra una mejora rápida en la conductividad incluso a bajas temperaturas. Y verificaremos que tenga una conductividad similar al tratamiento de metanol ensayado nuevamente. Finalmente, compararemos los espesores de las películas y los dos tratamientos. Del mismo modo, utilizaremos el análisis de regresión para predecir la mejor conductividad.

3.7 PEDOT:OTf

El poli (3,4-etilendioxitiofeno) / (PEDOT) es sin duda el polímero conductor más conocido y utilizado, ya que está disponible comercialmente y muestra un gran potencial para aplicaciones orgánicas electrónicas, fotovoltaicas y termoeléctricas. Recientemente, se han realizado muchos estudios sobre estas películas PEDOT y se han realizado mejoras en su conductividad. Entre ellos, había un gran interés en la estabilidad y la conductividad ajustable (para PEDOT:PSS sin dopar, desde 0.1Scm^{-1} a 8797Scm^{-1} para PEDOT monocristal^[41]). Sin embargo, aunque los tratamientos para la mejora de la conductividad se conocen y se aplican con normalidad, existe una falta de comprensión de la fuente de estas diferencias y una falta de comprensión de los mecanismos que explican tales mejoras. Mediante el control de la cristalización de las cadenas PEDOT y la posterior ingeniería dopante utilizando Fe(III)OTf, se han obtenido películas de PEDOT de alta conductividad. Las mediciones de DRX, HRTEM, Synchrotron GIWAXS y conductividad por debajo de 3K han revelado la organización, el dopaje y el mecanismo de transporte de estos materiales PEDOT altamente conductivos.^[40]

En un estudio anterior^[40], se han investigado las películas delgadas de PEDOT altamente conductivas estabilizadas con trifluorometanosulfonato CF_3SO_3^- (OTf) como contra-aniones. Como resultado, un primer tratamiento químico que involucra un codisolvente de alto punto de ebullición disminuye la resistividad de 8.3×10^{-4} ohm cm a 2.7×10^{-4} ohm cm y un tratamiento de ácido adicional conduce a la resistividad más baja jamás reportada para las películas PEDOT. Eso es 1.8×10^{-4} ohm cm.

Por lo tanto, reconfirmaremos la deposición de la película PEDOT:OTf en el estudio^[40] mencionado anteriormente y la compararemos con otras muestras midiendo el R_s , el grosor, la resistividad y la FoM de las películas obtenidas.

4. EXPERIMENTOS Y RESULTADOS

4.1 MATERIALES Y EQUIPAMIENTO

Antes de continuar, haremos una mención de los materiales y equipos experimentales utilizados en nuestra investigación.

4.1.1 MATERIALES

Se utilizó Clevios PH1000 como solución base para el revestimiento PEDOT: PSS. Como sustrato para el revestimiento de la película, se utilizó cubreobjetos para microscopio (NeoLab E-4131).

Se compraron dos películas PEDOT:PSS resistivas en el mercado para comparar las propiedades de las películas PEDOT:PSS fabricadas en el laboratorio con las de las películas PEDOT:PSS disponibles comercialmente. El nombre comercial de la película es ORGACON, que es una película flexible y se ha especificado para representar valores de resistencia de 290 Ω y 182 Ω respectivamente. También medimos la conductividad de las películas comerciales a través de nuestro sistema de la misma manera (tabla 4.3.2), y también medimos el grosor y la transparencia del PEDOT:PSS comercial y luego comparamos las propiedades con nuestra propia película.

Para el tratamiento adicional, se utilizaron metanol 98 % (Sigma-Aldrich) y ácido HNO₃ 37 % (Sigma-Aldrich).

Finalmente, se utilizaron polietilenglicol-polipropilenglicol-polietilenglicol (PEG-PBG-PED) Mw=5800 de la empresa Sigma Aldrich y hierro(III) sulfonato de trifluorometano (Fe(OTf)₃) de la empresa BOC Sciences para preparar la solución PEDOT:OTf (tabla 4.1.1.1).

Tabla 4.1.1.1 Materiales para componer PEDOT:OTf

PEG-PBG-PEG	Etanol	Fe(OTf) ₃
0.4g	1.6g	0.252g

4.1.2 EQUIPAMIENTO

Se utilizó un spin-coater SCS G3P8 Cookson Electronics para la deposición de las películas y una placa calefactora IKA C-MAG HS 7 para el recocido y el tratamiento térmico.

Después de fabricar la película PEDOT:PSS, medimos las propiedades eléctricas a través de nuestro propio sistema de medida de 4 puntas, utilizando el potenciómetro/galvanómetro Biologic SP-50 y el software EC-LAB 11.20 para nuestro programa de análisis. A través del espectrofotómetro Varian CARY 50, medimos la transmitancia para la longitud de onda de la luz de 550 nm y finalmente, se utilizó el perfilómetro Dektak 150 para medir el espesor de las películas depositadas.

4.2 CONDICIONES DE DEPOSICIÓN DE LAS PELÍCULAS

Según el documento^[1], la deposición de la película PEDOT:PSS en el laboratorio se realizó primero lavando un sustrato de cristal de 1.5 cm x 1.5 cm con agua destilada durante 15 minutos usando un sonicador. Posteriormente, se aplicó una solución Clevios PH1000 filtrada por 0.45µm sobre el sustrato, seguido de un recubrimiento por rotación durante 60 segundos a una velocidad de 3000 rpm. Finalmente, el recocido se realizó durante 20 minutos a una temperatura de 130°C.

Intentamos el proceso de la misma manera que el proceso de deposición, pero debido a las diferentes propiedades del sustrato de cristal, no pudimos producir película PEDOT:PSS con una superficie estable y uniforme como se muestra en el documento anterior.

Inicialmente, los cristales de 5 mm de grosor disponibles comercialmente se cortaron a 1,5 cm x 1,5 cm y se usaron para la producción de las muestras. Sin embargo, debido a las características eléctricas de la superficie, PEDOT: PSS no se depositó correctamente. Y también cuando hicimos Spin-Coating, intentamos echar la dispersión después de echar etanol para esparcir la dispersión PH1000 de manera uniforme en la superficie, pero no funcionó. Por lo tanto, hemos mejorado el método de deposición de película un poco diferente al optimizar nuestras condiciones experimentales. Por lo tanto, es posible utilizar el método de producción sin ningún problema en futuros experimentos.

Como resultado de repetidas pruebas y errores, descubrimos que el vidrio de cubierta utilizado para la observación de especímenes en biotecnología fue muy bueno para depositar la película PEDOT:PSS. Por esta razón, compramos y usamos un cubreobjetos para microscopio (NeoLab E-4131), disponible comercialmente.

El sustrato tiene un tamaño de 20 mm x 20 mm y un grosor de 0.13 mm a 0.17 mm por pieza y pesa 1 g. Por su bajo peso, es muy adecuado para el Spin-Coating en caso de

necesitar altas velocidades, y mostró un rendimiento excelente para depositar PEDOT:PSS teniendo mejores propiedades de mojado (con un menor ángulo de contacto) que el cristal ordinario. (Imagen 4.2.1)

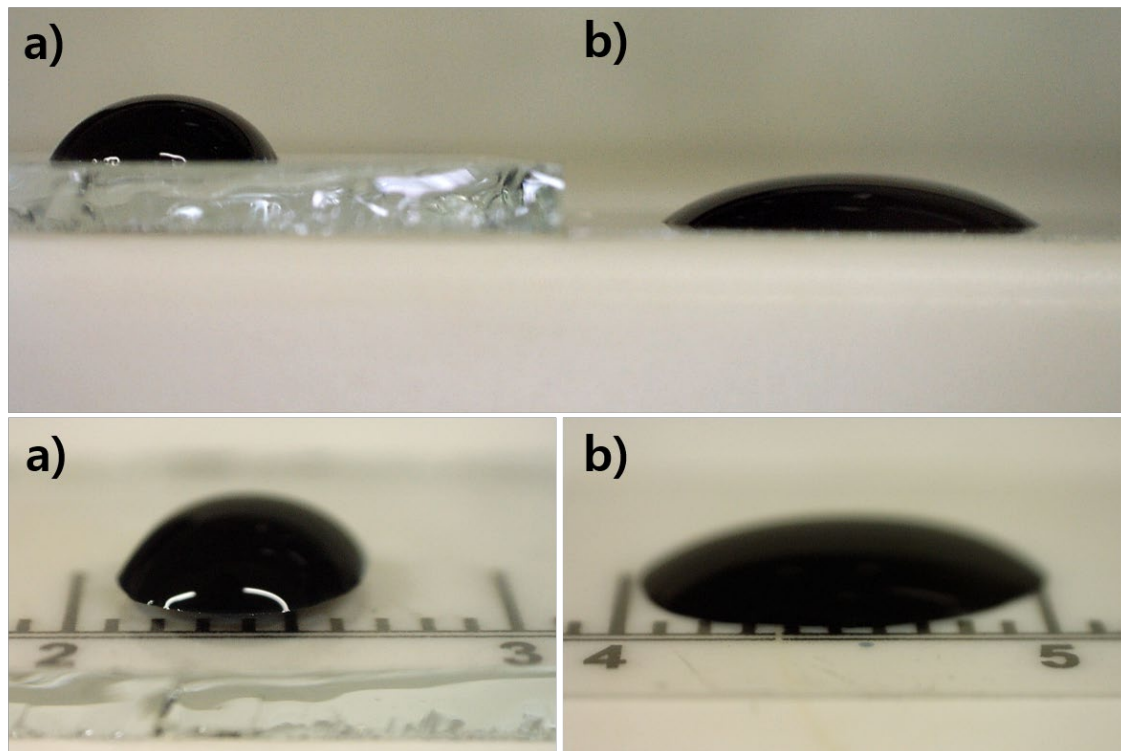


Imagen 4.2.1 Las fotos de la gota por cada cristal

a) Gota de PEDOT:PSS sobre el cristal normal, b) Gota de PEDOT:PSS sobre el cristal cubreobjetos

Durante el proceso de deposición, cuando el Spin-Coating a 3000 rpm como se menciona en el documento^[1], la solución PEDOT:PSS aplicada a menudo no se depositaba sino salpicaba. Con muchos intentos y errores, encontramos una velocidad ideal que era 1500 rpm. Por lo tanto, todas las películas PEDOT:PSS se fabricaron durante 60s con Spin-Coating de 1500 rpm (imagen 4.2.2). La solución PH1000 depositada no se usó por separado con un filtro de $0.45\mu\text{m}$, y cuando se aplicó una cantidad demasiado pequeña, a menudo se descubrió que la película no se depositaba ni se untaba uniformemente como una mancha debido a que era muy pequeña. Por lo tanto, tomamos la pérdida de la solución y colocamos 15 gotas (aproximadamente 0.4 ml) a intervalos de 1 segundo con una jeringa normal en lugar de un gotero fino.

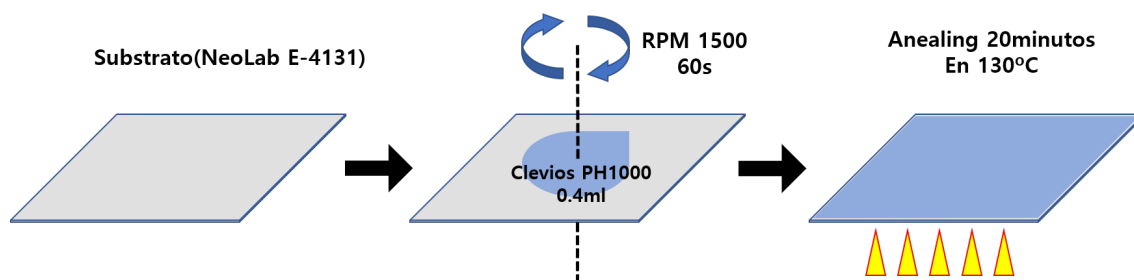


Imagen 2.2.2 Esquema de la deposición de PEDOT:PSS

Hicimos muestras variando la gota y las RPM de varias muestras para verificar simplemente la relación entre la cantidad de gotas, el tamaño de las RPM y el grosor de la película depositada. Como resultado, descubrimos que el tamaño de RPM tenía un mayor efecto sobre el grosor de la muestra que la cantidad de gotas (tabla 4.2.1).

Tabla 4.2.1 Relación entre las gotas y RPM con espesor

#	Numero de gotas	RPM de Spin-Coating	Espesor (nm)
4-1	20	1500	114.720
4-2	30	1500	95.070
4-4	30	1500	59.770
5-1	45	1500	66.893
5-3	65	1500	80.073
5-5	60	4000	42.423

* Para la muestra 5-5 el espesor fue el más pequeño a pesar del mayor volumen de líquido empleado. Esto indica que el espesor depende en gran medida de las RPM.

Además, la limpieza del cubreobjetos con ultrasonido y alcohol redujo la tasa de deposición de PEDOT:PSS. Por lo tanto, lo usamos comprado sin limpiar con alcohol o ultrasonido. Después de la deposición de PEDOT:PSS, el recocido se realizó durante 20 minutos a 130°C como en el artículo^[1] (tabla 4.2.2).

Tabla 4.2.2 Los elementos de la deposición

Substrato	Dispersión de PEDOT:PSS	RPM de Spin-Coating	Gotas	Annealing
NeoLab E-4131	Clevios PH1000	1500	15 (0.4ml)	20 minutos a 130°C

Como resultado de este proceso, docenas de muestras hechas a mano en el laboratorio tienen características casi consistentes, y en futuros estudios, creemos que, si las producimos de esta manera, podremos lograr características que sean casi consistentes con las nuestras.

4.3 PEDOT:PSS SIN TRATAMIENTO ADICIONAL

Hemos producido hasta 4 capas para hacer varios espesores de película PEDOT:PSS. En el momento de la deposición, la cantidad de deposición de la solución PH1000 se preparó en base a 15 gotas por cada capa. En este momento, cada capa fue producida por el proceso de secar y calentar después de cada producción. Como resultado, hemos obtenido muestras de PEDOT:PSS de varios espesores como se muestra a continuación:

Tabla 4.3.1 Las características de PEDOT:PSS

#	R_s/Ohmsq^{-1} (medida)	R_s/Ohmsq^{-1} (Corregida)	$\rho/\text{ohm}\cdot\text{cm}$	Espesor/nm	T/%	λ/nm	FoM Haacke
5_5	54210	241321.236	1.024	42.423	88.662	550	1.24388×10^{-6}
4_4	88680	394767.888	2.360	59.770	88.508	550	7.4728×10^{-7}
5_1	37980	169071.768	1.131	66.893	85.268	550	1.20168×10^{-6}
5_3	26510	118011.916	0.945	80.073	86.748	550	2.04488×10^{-6}
6_9	29690	132168.004	1.145	86.617	88.049	550	2.11894×10^{-6}
7_6	5946	26469.214	0.235	88.693	87.045	550	9.43403×10^{-6}
4_2	27960	124466.736	1.183	95.070	97.635	550	6.32415×10^{-6}
7_5	5891	26224.376	0.258	98.450	86.798	550	9.25533×10^{-6}
7_2	34060	151621.496	1.523	100.430	85.900	550	1.44267×10^{-6}
4_1	21600	96154.560	1.103	114.720	94.199	550	5.72128×10^{-6}
7_8	1995	8880.942	0.119	134.090	82.309	550	1.60699×10^{-5}
7_1	17670	78659.772	1.058	134.453	79.626	550	1.30256×10^{-6}
7_7	1983	8827.523	0.121	137.603	81.892	550	1.53665×10^{-5}
8_8	11920	53063.072	0.906	170.657	79.924	550	2.00425×10^{-6}
7_16	406.5	1809.575	0.040	218.720	75.447	550	3.3025×10^{-5}
7_15	422.6	1881.246	0.041	218.773	75.931	550	3.38646×10^{-5}
8_13	2965	13198.994	0.342	259.200	74.979	550	4.25463×10^{-6}
7_20	129.9	578.263	0.018	303.983	71.807	550	6.30293×10^{-5}
7_19	144.5	643.256	0.022	346.000	72.229	550	6.00803×10^{-5}
8_18	255.3	1136.493	0.044	385.483	72.014	550	3.30067×10^{-5}

* $R_s(\text{Corregida}) = R_s(\text{medida}) \times 4.4516$, $\rho(\text{ohm}\cdot\text{cm}) = R_s(\text{Corregida}) \times \text{Espesor}(\text{cm})$, FoM Haacke (calculado de acuerdo con la ecuación 3.3.1)

Las figuras en la tabla anterior muestran las propiedades eléctricas y físicas de cada película PEDOT:PSS producida. Cada valor se organiza de acuerdo con el tamaño del espesor. Para $R_s/\text{Ohmsq}^{-1}(\text{medida})$, este es el valor original medido en 4 puntos y en el caso del próximo $R_s/\text{Ohmsq}^{-1}(\text{corregida})$, es el valor de corrección utilizando el factor de corrección (ecuación 3.2.4). T (%) significa transmitancia para una longitud de onda de 550 nm, y la Figura de Mérito se calculó utilizando los valores de T (%) y R_s . (eq. 3.3.1). Cuanto mayor sea el valor de FoM en la muestra, más rentable es la muestra en términos de transmitancia y conductividad. Luego usaremos el valor de FoM para comparar los numerosos tratamientos.

Las muestras de PEDOT:PSS fabricadas tienen distintos espesores y conductividades. Sin embargo, al comparar los mismos estándares de espesor, la diferencia entre la conductividad de PEDOT:PSS (ORGACON) disponible comercialmente y la conductividad de PEDOT:PSS fabricada es de aproximadamente del triple al cuádruple (tabla 4.3.2).

Tabla 4.3.2 Las características de PEDOT:PSS comercial (ORGACON)

#	R_s/Ohmsq^{-1} (medida)	R_s/Ohmsq^{-1} (Corregida)	$\rho/\text{ohm-cm}$	Espesor/nm	T/%	λ/nm	FoM Haacke
ORGACON 290Ω	96.94	431.538	0.0087	200.687	77.788	550	1.88×10^{-4}
7_16	406.50	1809.575	0.0400	218.720	75.447	550	3.30×10^{-5}
ORGACON 182Ω	63.97	284.769	0.0094	330.447	75.162	550	2.02×10^{-4}
7_19	144.50	643.256	0.0220	346.000	72.229	550	6.01×10^{-5}

* $R_s(\text{Corregida}) = R_s(\text{medida}) \times 4.4516$, $\rho(\text{ohm-cm}) = R_s(\text{Corregida}) \times \text{Espesor}(\text{cm})$, FoM Haacke (calculado de acuerdo con la ecuación 3.3.1)

Para las muestras de ORGACON disponibles comercialmente, el espesor de 200 nm (ORGACON 290Ω) tenía una resistencia de 431.538 ohm/sq, casi cuatro veces más pequeña que la muestra 7_16 comparable y una transmisión 2% mejor.

En el caso del espesor de 330 nm (ORGACON 182Ω), la resistencia es de 284.769 ohm/sq, aproximadamente 2.3 veces mejor que la muestra 7_19 de espesor similar y una transmitancia 3% mejor. Por esta razón, FoM muestra que las muestras de ORGACON son superiores a las PEDOT:PSS hechas en laboratorio. Sin embargo, en el caso de ORGACON, es un producto fabricado que se fabrica a través de un proceso muy detallado en condiciones controladas. Por lo tanto, aunque nuestra muestra es una muestra fabricada por Spin-Coating en el laboratorio, es significativo que muestre una proximidad cercana a la conductividad y la transmitancia de las películas PEDOT:PSS disponibles comercialmente.

4.3.1 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE PEDOT:PSS SIN TRATAMIENTO

Hemos realizado varios análisis utilizando las propiedades físicas de PEDOT:PSS obtenidas anteriormente. Nuestro propósito era descubrir las propiedades eléctricas y físicas de los espesores de película en la producción de película PEDOT:PSS. Por lo tanto, analizamos la relación entre R_s , transmitancia (T) y resistividad (ρ) basada en el espesor. Hemos obtenido los siguientes resultados.

Primero, el gráfico Espesor- R_s (gráfico 4.3.1.1) mostró una tendencia decreciente.

A medida que disminuyó el grosor de la película PEDOT:PSS, R_s aumentó radicalmente, y a medida que aumentó el grosor de PEDOT:PSS, R_s disminuyó radicalmente. Sin embargo, desde el espesor de 250 nm, la tasa de disminución disminuyó gradualmente y tomó una

forma estable. Este es un resultado natural desde un punto de vista de la física. De acuerdo con la ecuación 3.1.3, el R_s tiene una relación $1/\text{Espesor}$. Aunque el ajuste a una relación $1/x$ no es particularmente bueno, sí se muestra una tendencia decreciente que podría corresponder a ese tipo de relación. Del correspondiente ajuste extraemos un valor de la ρ de 1.1 ± 0.1 ohm cm.

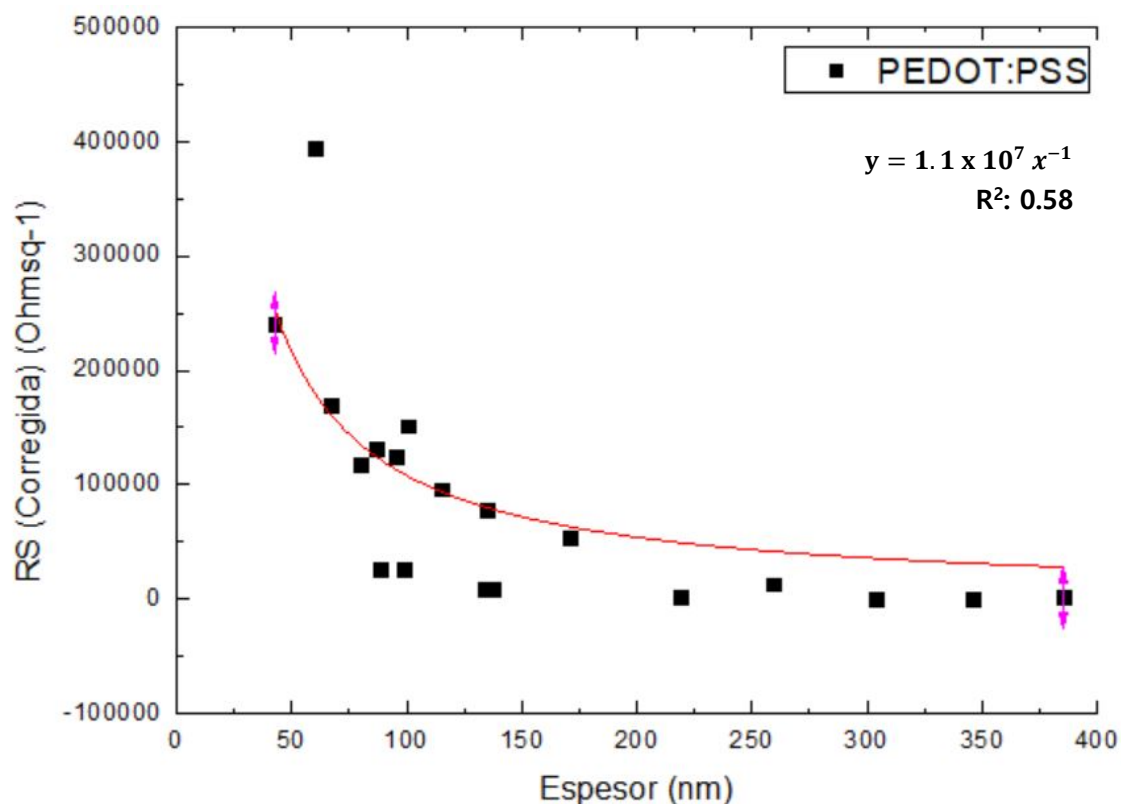


Gráfico 4.3.1.1 Relación de Espesor- R_s de PEDOT:PSS

Paralelamente, representamos la relación entre espesor y resistividad ρ para ver claramente si el gráfico representa una relación $1/x$ de acuerdo con la ecuación 3.1.3. Como la resistividad (ρ) es un valor constante que depende de las propiedades del material, este valor debe mostrarse para los gráficos de espesor y resistividad.

$$\rho = R_s \times \text{Espesor}(\text{cm}) \quad (\text{eq.4.3.1.1})$$

Calculamos la resistividad de acuerdo con la ecuación anterior y representamos el gráfico Espesor - ρ con los valores de resistividad ya calculados (grafico 4.1.1.2).

Como resultado, el grafico mostró un valor bastante constante. A su vez, el análisis de regresión usando el programa Origin mostró que la tasa de crecimiento respecto al espesor fue de -0.00426 en la escala nm. De acuerdo a ese ajuste, el valor de la resistividad (como ordenada en el origen de la recta ajustada) sería 1.4 ± 0.2 ohm cm, cercano al obtenido por el ajuste en la gráfica anterior.

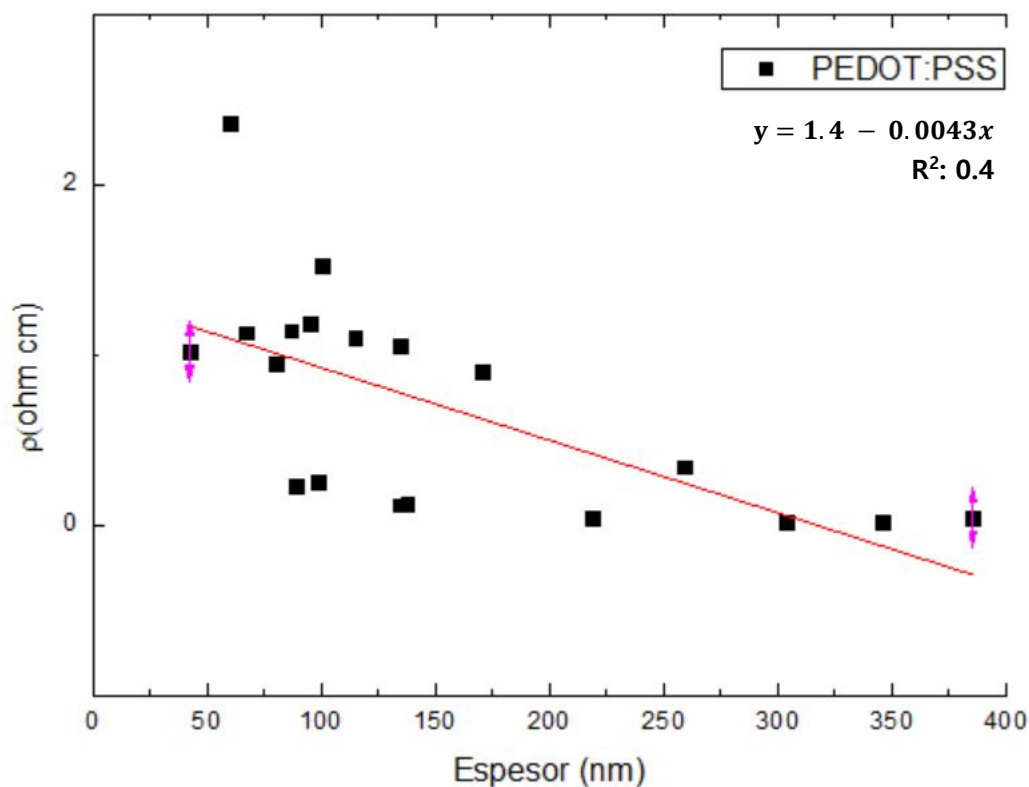


Gráfico 4.3.1.2 Relación de Espesor - ρ

Estrictamente hablando, los valores de resistividad varían dependiendo del grosor de la muestra PEDOT:PSS. Creemos que si no hay tratamiento adicional debido a la naturaleza de PEDOT:PSS, en el caso de PEDOT:PSS que no se fabrica en un entorno cuidadosamente controlado, se cree que existe una diferencia irregular en estos valores de R_s porque los polímeros están alineados de manera irregular.

De hecho, en el caso del tratamiento con metanol o ácido, esta variación es mucho menor que la de PEDOT:PSS sólo.

En cualquier caso, la tendencia constante del gráfico 4.3.1.2 es suficiente para demostrar la relación aproximada de $1/x$ del gráfico 4.3.1.1.

Finalmente, trazamos el gráfico Espesor-T para ver la relación entre espesor y transmitancia. Teóricamente, la transparencia de cualquier luz que pase a través de cualquier material sigue la relación dada por la ley de Beer-Lambert.

$$-\text{Log}(T) = \epsilon \times d \times C \quad (\text{eq.4.3.1.2})$$

* T = transmitancia, ϵ = el factor de calibración, d = el espesor recorrido por la radiación, C = concentración del material

En otras palabras, la relación entre $-\text{Log}(T)$ y el espesor es lineal. Por lo tanto, convertimos los valores medidos de T (%) en Log y trazamos el gráfico Espesor - Log (T).

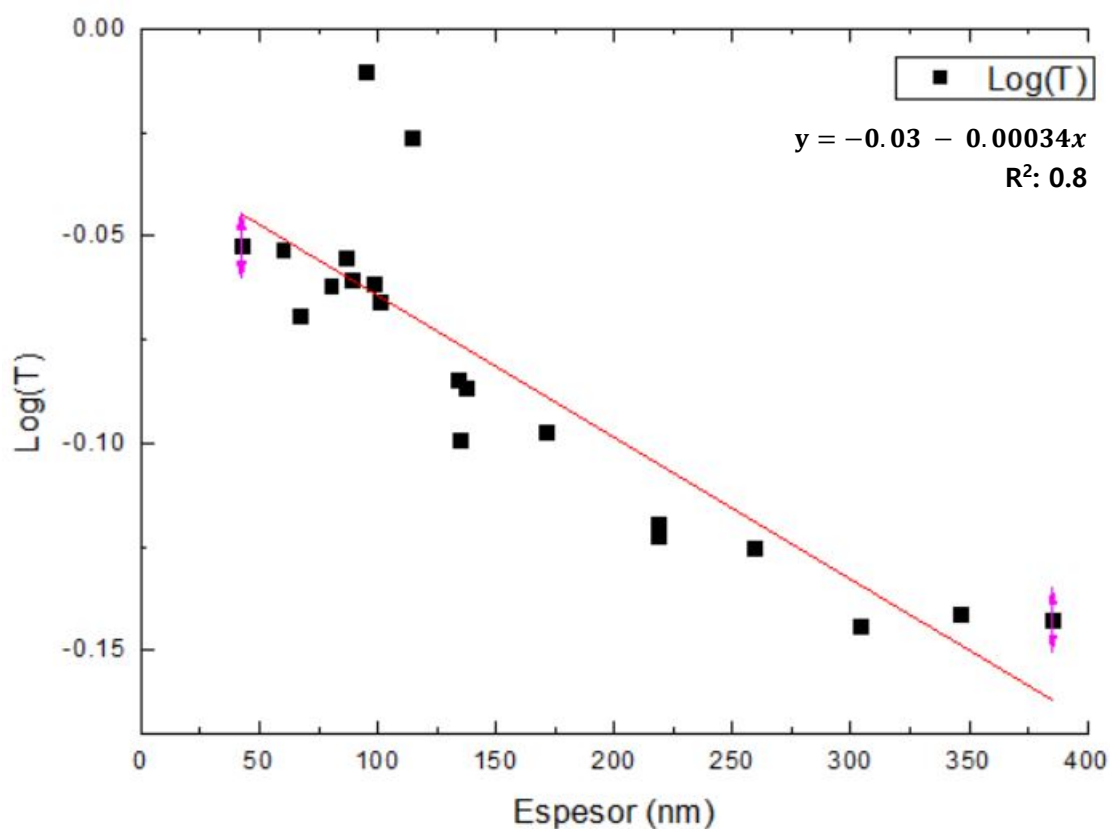


Gráfico 4.3.1.3 Relación de Espesor – log(T)

Como resultado, podemos ver que Log (T) disminuye linealmente con el espesor, aunque el ajuste no es particularmente bueno ($R^2=0.8$). No es sorprendente que, en el caso de la película PEDOT:PSS, la transmitancia tienda a disminuir con el aumento del espesor. Sin embargo, esta velocidad decreciente da resultados diferentes para cada tratamiento. Luego compararemos estas diferencias.

Analizamos y verificamos la relación entre R_s , ρ y T según el grosor de la película PEDOT:PSS y obtuvimos resultados válidos. Luego, compararemos estos resultados con otras películas de tratamiento y analizaremos sus características y diferencias.

4.4 TRATAMIENTO DE PEDOT:PSS CON METANOL

Queremos verificar que el tratamiento con Metanol causa una mejora dramática en la conductividad en películas de PEDOT:PSS, como se menciona en el artículo^[1]. Según el documento, la película PEDOT:PSS preparada se calentó a 130°C y se recoció durante 20 minutos después de echar 120µL de metanol. De manera similar, echamos aproximadamente 5 gotas (~ 130µL) de metanol en la película PEDOT:PSS a 130°C para cada muestra, seguido de un recocado durante 20 minutos para producir muestras.

Dado que el propósito es comparar diferentes valores según el grosor de las muestras fabricadas, hicimos varias muestras con diferentes espesores. Cada muestra se produjo utilizando de una a cuatro capas hechas de PEDOT:PSS solamente, como en el caso de la capa de PEDOT:PSS solo (Punto 4.3), seguido de un tratamiento con metanol para producir la muestra final.

En otras palabras, no tratamos cada una de las capas sino que primero hicimos una muestra con PEDOT:PSS y cada capa se trató con metanol.

Después de eso, la conductividad y la transmitancia se midieron de manera similar y, como resultado, la conductividad mejoró radicalmente.

4.4.1 DEPOSICIÓN DE PEDOT:PSS CON EL TRATAMIENTO CON METANOL

Para la deposición de película PEDOT:PSS para el tratamiento con metanol se utilizó el substrato cubreobjetos para microscopio (NeoLab E-4131), como antes (Punto 4.1). Para analizar y comparar las diferencias entre PEDOT:PSS y PEDOT:PSS tratada con metanol, el proceso de hacer la película PEDOT:PSS antes del tratamiento con metanol se llevó a cabo en las mismas condiciones. Por lo tanto, solo se pueden comparar los efectos del tratamiento con metanol.

Hicimos varias películas PEDOT:PSS, y echamos 130µL (aproximadamente 5 gotas) de metanol en una película PEDOT:PSS calentada a 130°C y se recoció durante 20 minutos.

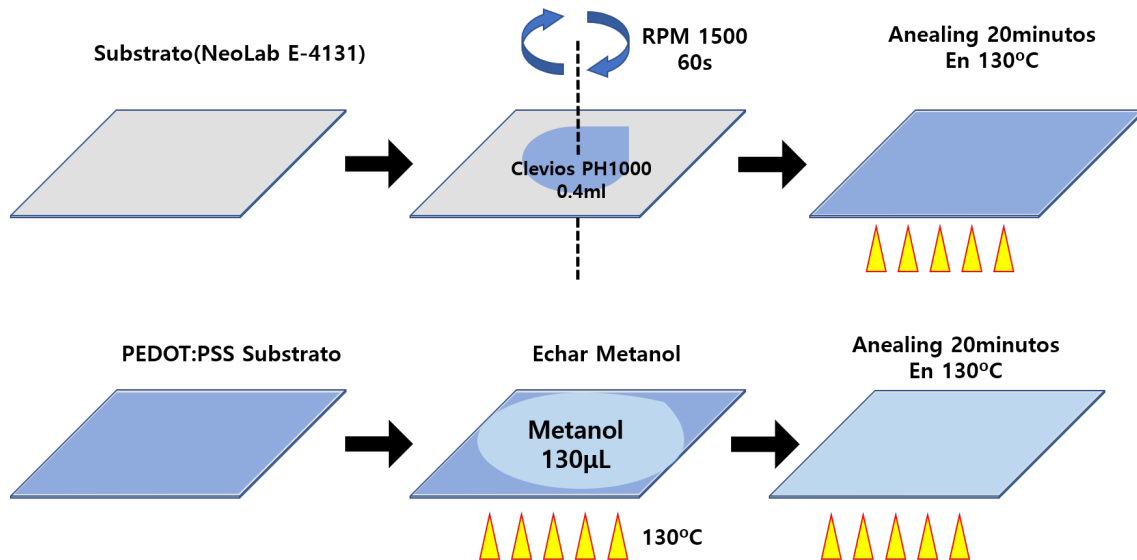
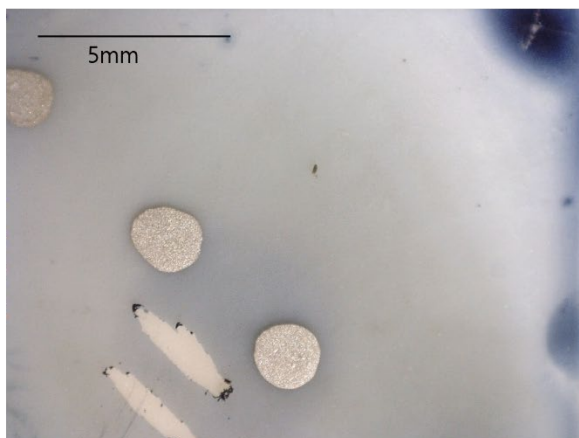


Imagen 4.4.1.1 Esquema de la deposición de PEDOT:PSS tratada con metanol

Como resultado, en comparación con PEDOT:PSS, vemos claramente una diferencia visible. PEDOT:PSS mostró una película lisa sin patrones doblados. Sin embargo, en el caso del tratamiento con metanol se mostró una apariencia más ajustada y alineada al doblar algo visualmente. (Imagen 4.4.1.2).

a) PEDOT:PSS SOLO



b) PEDOT:PSS con Metanol

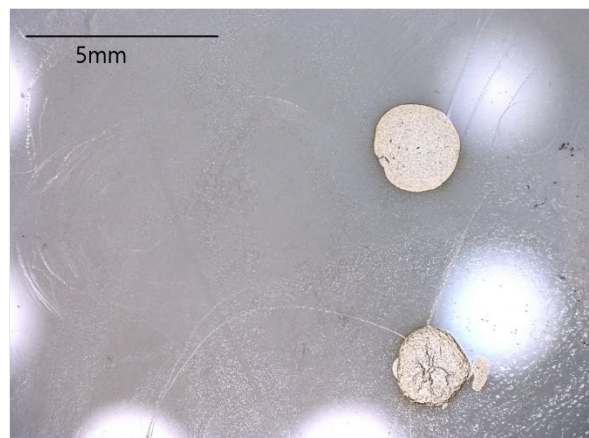


Imagen 4.4.1.2 Superficie de cada tratamiento

Se cree que esta diferencia superficial eventualmente conducirá a una diferencia en la transmitancia. Más información está disponible en el punto 5.2.

Las características físicas de la muestra fabricada son las siguientes:

Tabla 4.4.1.1 Las características de PEDOT:PSS tratada con metanol

#	RS/Ohmsq ⁻¹ (medida)	RS/Ohmsq ⁻¹ (Corregida)	ρ/ohm-cm	Espesor/nm	T/%	λ/ nm	FoM Haacke
5_6	75.96	338.144	1.618x10 ⁻³	47.843	88.484	550	0.870x10 ⁻³
6_10	38.88	173.078	1.041x10 ⁻³	60.167	87.137	550	1.458x10 ⁻³
6_3	38.3	170.496	1.045x10 ⁻³	61.293	86.765	550	1.418x10 ⁻³
7_21	41.47	184.608	1.134x10 ⁻³	61.417	87.102	550	1.361x10 ⁻³
7_9	46.78	208.246	1.384x10 ⁻³	66.463	87.091	550	1.200x10 ⁻³
6_8	39.45	175.616	1.226x10 ⁻³	69.807	86.956	550	1.407x10 ⁻³
6_1	29.73	132.346	0.944x10 ⁻³	71.363	86.287	550	1.728x10 ⁻³
6_2	30.89	137.510	1.060x10 ⁻³	77.057	85.158	550	1.458x10 ⁻³
5_2	38.97	173.479	1.397x10 ⁻³	80.557	86.208	550	1.306x10 ⁻³
7_10	49.04	218.306	1.835x10 ⁻³	84.070	84.924	550	0.893x10 ⁻³
7_11	20.73	92.282	1.127x10 ⁻³	122.103	79.339	550	1.070x10 ⁻³
7_12	18.12	80.663	1.124x10 ⁻³	139.357	81.13	550	1.531x10 ⁻³
7_13	15.95	71.003	1.219x10 ⁻³	171.677	73.351	550	0.635x10 ⁻³
7_14	13.19	58.717	1.114x10 ⁻³	189.687	75.383	550	1.009x10 ⁻³
7_18	9.36	41.667	1.195x10 ⁻³	286.913	71.415	550	0.8281x10 ⁻³
7_17	10.55	46.964	1.350x10 ⁻³	287.490	69.626	550	0.5700x10 ⁻³
5_4	55.02	244.927	-	-	86.327	550	0.9384x10 ⁻³

* $R_s(\text{Corregida}) = R_s(\text{medida}) \times 4.4516$, $\rho(\text{ohm-cm}) = R_s(\text{Corregida}) \times \text{Espesor}(\text{cm})$, FoM Haacke (calculado de acuerdo con la ecuación 3.3.1)

En el caso de la resistividad, PEDOT:PSS generalmente mostró un valor de 10^0 , pero en el caso del tratamiento con metanol, mostró un valor de 10^{-3} . En otras palabras, se logró un aumento promedio en el rendimiento de aproximadamente 1,000 veces. En el caso de la transparencia, no se observaron diferencias significativas.

También fabricamos muestras del tratamiento usando acetona e isopropanol de la misma manera para ver si otros materiales también conducen a una conductividad mejorada en el PEDOT:PSS.

Tabla 4.4.1.2 Características de PEDOT:PSS tratada con acetona

#	RS/Ohmsq ⁻¹ (medida)	RS/Ohmsq ⁻¹ (Corregida)	ρ/ohm-cm	Espesor/nm	T/%	λ/ nm	FoM Haacke
6_4	1629	7251.656	4.492x10 ⁻²	61.953	87.577	550	3.660x10 ⁻⁵
6_5	4887	21754.969	9.006x10 ⁻²	41.397	87.698	550	1.237x10 ⁻⁵

* $R_s(\text{Corregida}) = R_s(\text{medida}) \times 4.4516$, $\rho(\text{ohm-cm}) = R_s(\text{Corregida}) \times \text{Espesor}(\text{cm})$, FoM Haacke (calculado de acuerdo con la ecuación 3.3.1)

Tabla 4.4.1.3 Características de PEDOT:PSS tratada con isopropanol

#	RS/Ohmsq ⁻¹ (medida)	RS/Ohmsq ⁻¹ (Corregida)	ρ/ohm-cm	Espesor/nm	T/%	λ/ nm	FoM Haacke
6_6	201.2	895.662	6.721x10 ⁻³	75.043	87.689	550	3.001x10 ⁻⁴
6_7	129.9	578.263	4.314x10 ⁻³	74.6	87.737	550	4.674x10 ⁻⁴

* R_S(Corregida) = R_S(medida) x 4.4516, ρ(ohm-cm) = R_S(Corregida) x Espesor(cm), FoM Haacke (calculado de acuerdo con la ecuación 3.3.1)

Como resultado, los dos tratamientos también resultaron en una conductividad mejorada, pero fueron menos efectivos que el metanol y más efectivo el isopropanol que la acetona (Metanol > Isopropanol > Acetona). Creemos que el isopropanol y la acetona también mejoran la conductividad de la película al disolver y eliminar PSS en la superficie de la película PEDOT:PSS con el mismo mecanismo que el metanol.^[1]

4.4.2 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE PEDOT:PSS CON EL TRATAMIENTO CON METANOL

En base a los resultados obtenidos anteriormente, analizamos los resultados del tratamiento con metanol de la misma manera que la película PEDOT:PSS. Nuestro propósito es revelar la relación entre R_s , Resistividad (ρ) y T (%) que cambia con el espesor. Por lo tanto, al igual que antes, trazamos la relación entre Espesor- R_s , Espesor- ρ y Espesor-T (%). Los resultados fueron muy significativos, así como el caso de PEDOT:PSS. Al igual que en el caso anterior, el gráfico Espesor- R_s mostró primero una tendencia de tipo $1/x$.

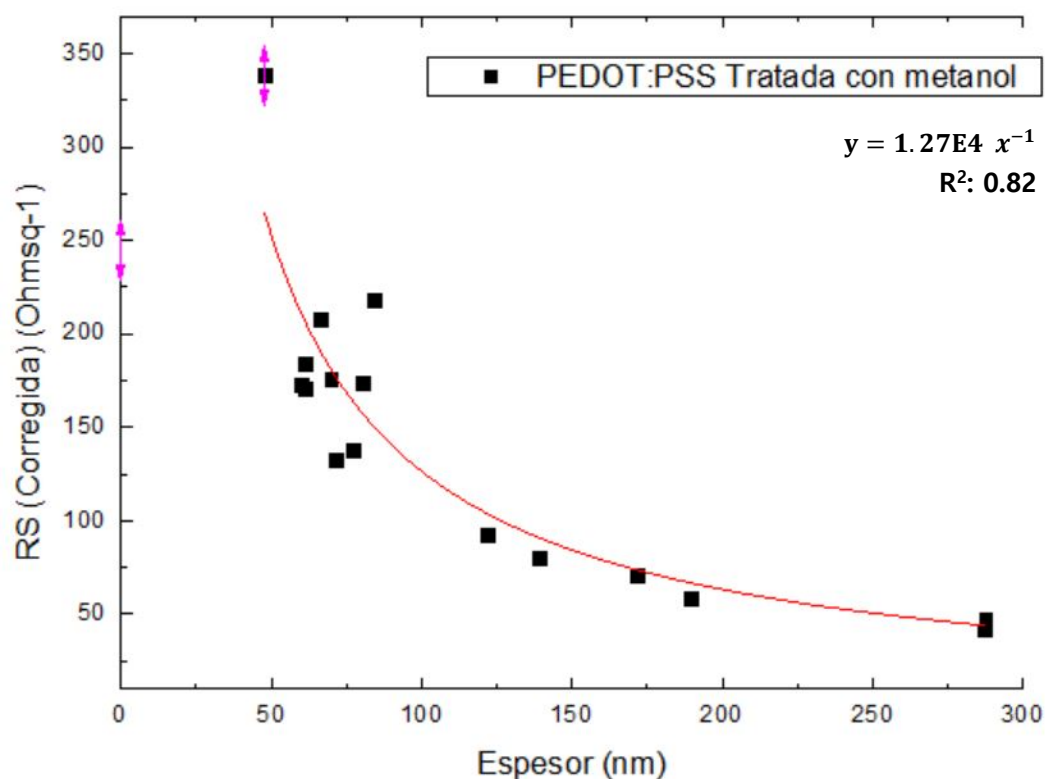


Gráfico 4.4.2.1 Relación entre Espesor- R_s y PEDOT:PSS tratada con metanol

Aunque el ajuste a una relación $1/x$ no es particularmente bueno, sí se muestra una tendencia decreciente que podría corresponder a ese tipo de relación. Del correspondiente ajuste extraemos un valor de la ρ de $(1.27 \pm 0.07) \times 10^{-3}$ ohm cm (gráfico 4.4.2.1).

También hemos hallado un cambio radical en la conductividad con un espesor de 50 nm a 200 nm. Esto sugiere que cuando se utiliza el proceso de película PEDOT:PSS con tratamiento con Metanol, es ventajoso fabricar la película con un grosor de 200 nm o más para obtener la conductividad deseada más estable posible. Luego verificamos la validez de los datos obtenidos al confirmar que la resistividad (ρ) es constante de acuerdo con la ecuación 4.3.1.1 de la misma manera que antes (gráfico 4.4.2.2).

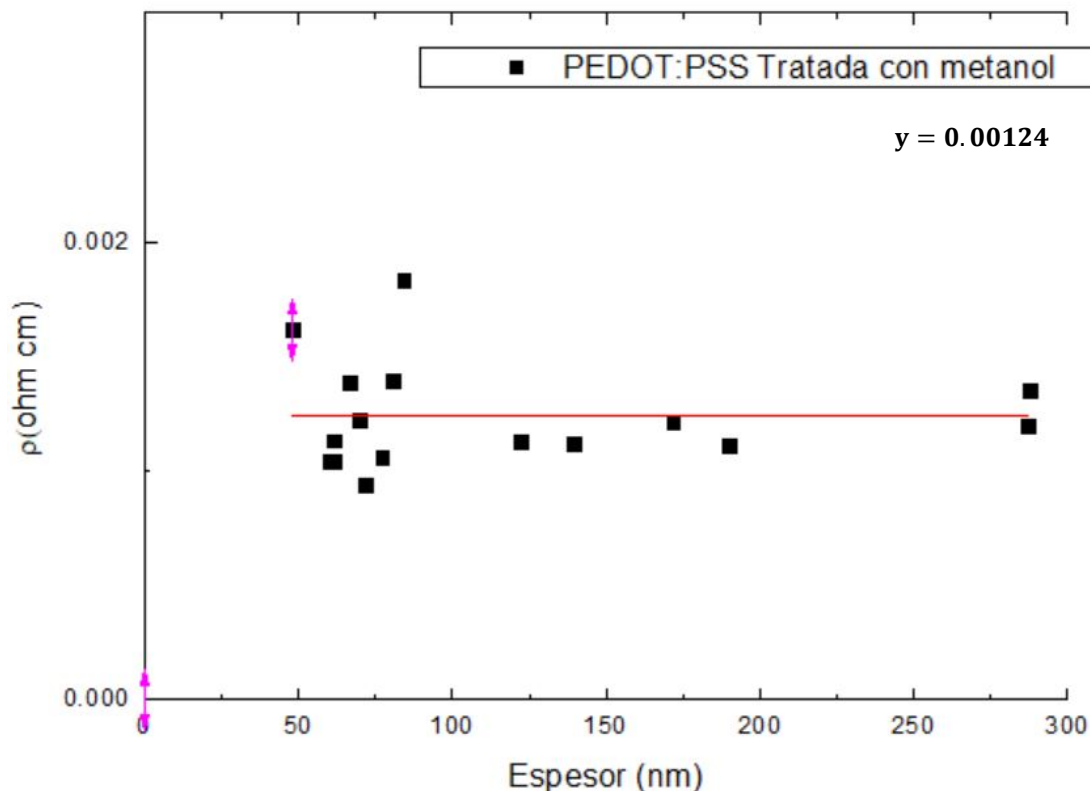


Gráfico 4.4.2.2 Relación entre Espesor- ρ y PEDOT:PSS tratada con metanol

Los resultados son más estables que con PEDOT:PSS. La pendiente del gráfico Espesor- ρ en PEDOT:PSS fue de -0.00426 en la escala nm, mientras que la pendiente del gráfico Espesor- ρ de PEDOT:PSS tratada con metanol fue solo de -0.000000127 en la misma escala nm. Por esta razón, hemos analizado los errores considerando como cero la pendiente. De acuerdo a ese ajuste, el valor de la resistividad (como ordenada en el origen de la recta ajustada) sería $(1.24 \pm 0.06) \times 10^{-3}$ ohm cm, cercano al obtenido por el ajuste en el anterior gráfico (gráfico 4.4.2.1).

Por lo tanto, al menos en el rango de la escala nm, se muestra que es constante para la resistencia específica ρ . Para el tratamiento con metanol, el rango de conductividad medido fue más estable que PEDOT:PSS solo. Creemos que debido a la eliminación del metanol del PSS, se produce la alineación regular de PEDOT, lo que resulta en un rango de conductividad más estable que PEDOT:PSS solo.

Finalmente, para verificar que estas muestras cumplen la ley de Beer-Lambert (eq. 4.3.1.2) comprobaremos si el $\log(T)$ y la muestra de espesor tienen una relación lineal.

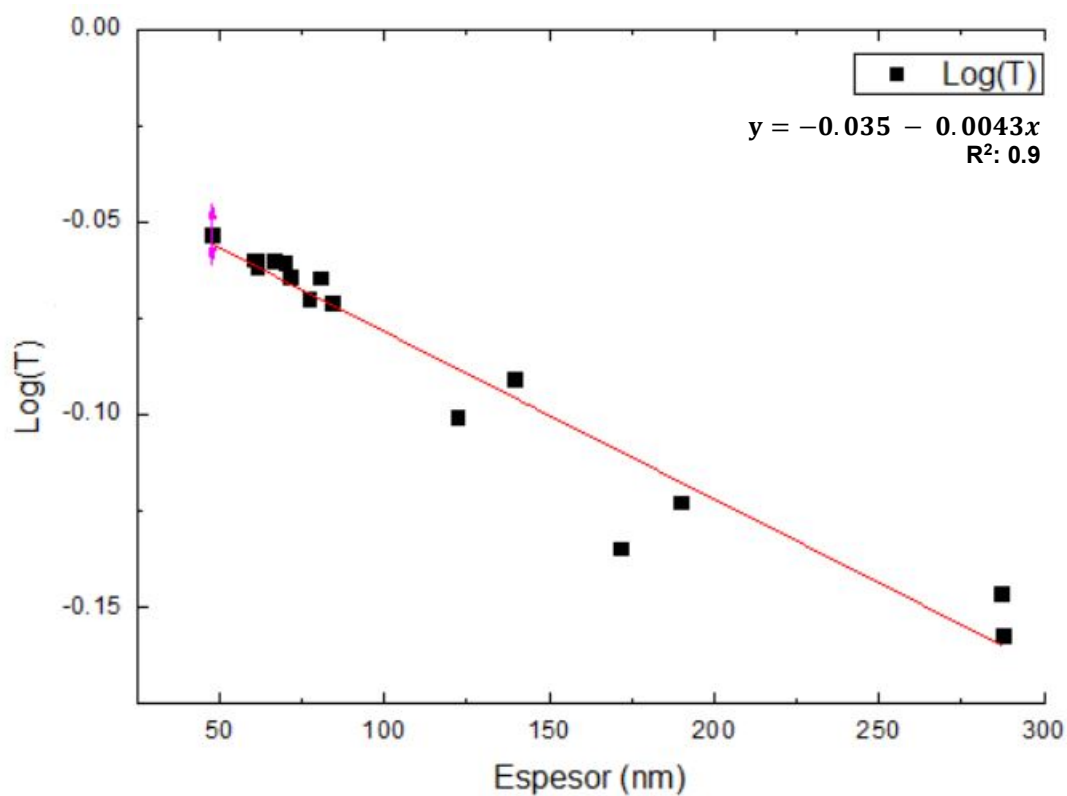


Gráfico 4.4.2.3 Relación entre Espesor-Log(T) y PEDOT:PSS tratada con metanol

Como resultado, confirmamos la relación lineal entre el espesor y Log (T). Como se mencionó anteriormente, la tasa de disminución de la transmisión que varía con el espesor es diferente en cada tratamiento y en el siguiente apartado analizaremos exhaustivamente la relación entre el espesor y la transmitancia de cada tratamiento.

4.5 TRATAMIENTO DE PEDOT:PSS CON ÁCIDO (HNO_3)

Como se mencionó en el punto 3.7.2, el tratamiento con ácido en PEDOT:PSS provoca una mejora radical de la conductividad. El principio más importante es mejorar la conductividad eliminando el PSS de la superficie de la película PEDOT:PSS. Por lo tanto, varios tipos de ácido también pueden mejorar la conductividad (tabla 3.7.2.1). Verificaremos el tratamiento HNO_3 , que causa la mejora de conductividad más radical entre los ácidos.

4.5.1 DEPOSICIÓN DE PEDOT:PSS CON EL TRATAMIENTO CON ÁCIDO (HNO_3)

Según el documento ^[6], cuanto más largo sea el tiempo del tratamiento después de que se deposite 14M HNO_3 en PEDOT:PSS, más se mejorará la conductividad. Sin embargo, si el tiempo de tratamiento es más de 10 minutos, no hay diferencia significativa en la mejora de la conductividad. Por lo tanto, tuvimos un tiempo de tratamiento de 10 minutos después de la deposición de HNO_3 -14M. Posteriormente, la solución se calentó a 70°C durante 20 minutos para secar la solución de HNO_3 -14M. Aunque en el documento^[6], se dejaron secar al aire sin calentar, descubrimos que las películas PEDOT:PSS depositadas en el substrato se levantaron con una solución de HNO_3 y se doblaron como una manta cuando se utilizó el tratamiento con HNO_3 durante más de 10 minutos durante el experimento. Por esta razón, evitamos que la película se levante al evaporar rápidamente la solución de HNO_3 calentándola a 60°C después de 10 minutos de tratamiento con HNO_3 . Por lo tanto, a diferencia del documento^[6], nuestro método de deposición agregó calentamiento durante 20 minutos a 60°C .

El método de producción de la película PEDOT:PSS para este tratamiento es el mismo que el de PEDOT:PSS solo y el tratamiento con metanol. Así mismo, el tratamiento con HNO_3 se realizó después de producir una película PEDOT:PSS de 1 a 4 capas para asegurar varios espesores (imagen 4.5.1.1).

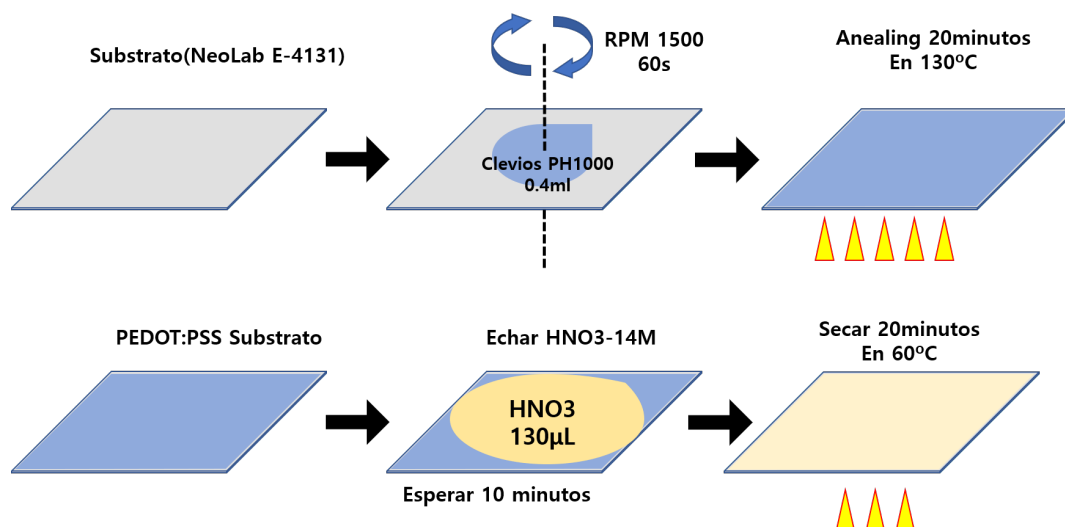


Imagen 4.5.1.1 Esquema de la deposición de PEDOT:PSS tratada con HNO₃

Como resultado, fabricamos muestras de PEDOT:PSS tratada con HNO₃ con varios espesores y, al igual que antes, medimos la conductividad y la transparencia. Luego se calcularon los resultados para varios valores como resistividad (ρ) y FoM.

El resultado es el siguiente:

Tabla 4.5.1.1 Características de PEDOT:PSS tratada con HNO₃ – secado a 60°C

#	RS/Ohmsq ⁻¹ (medida)	RS/Ohmsq ⁻¹ (Corregida)	ρ /ohm-cm	Espesor/nm	T/%	λ / nm	FoM Haacke
9_10	179.4	798.617	2.870x10 ⁻³	35.933	86.645	550	2.986x10 ⁻⁴
8_1	57.09	254.142	0.919x10 ⁻³	36.153	84.120	550	6.981x10 ⁻⁴
8_2	101.3	450.947	1.841x10 ⁻³	40.820	86.482	550	5.189x10 ⁻⁴
8_6	42.97	191.285	1.081x10 ⁻³	56.537	80.671	550	6.102x10 ⁻⁴
8_3	88.39	393.477	2.330x10 ⁻³	59.217	86.698	550	6.098x10 ⁻⁴
8_7	36.03	160.391	1.011x10 ⁻³	63.040	81.299	550	7.864x10 ⁻⁴
8_5	30.16	134.260	1.073x10 ⁻³	79.910	79.417	550	7.433x10 ⁻⁴
8_12	24.58	109.420	0.979x10 ⁻³	89.457	75.366	550	5.403x10 ⁻⁴
8_10	27.44	122.152	1.121x10 ⁻³	91.747	75.440	550	4.888x10 ⁻⁴
8_15	42.99	191.374	1.881x10 ⁻³	98.293	71.466	550	1.816x10 ⁻⁴
8_9	26.22	116.721	1.284x10 ⁻³	109.963	78.150	550	7.280x10 ⁻⁴
8_11	67.69	301.329	3.390x10 ⁻³	112.487	74.445	550	1.735x10 ⁻⁴
8_16	35.93	159.946	2.151x10 ⁻³	134.500	70.926	550	2.014x10 ⁻⁴
8_17	127	565.353	7.897x10 ⁻³	139.687	68.643	550	0.411x10 ⁻⁴
8_14	15.04	66.952	0.961x10 ⁻³	143.523	69.826	550	4.115x10 ⁻⁴

* R_S(Corregida) = R_S(medida) x 4.4516, ρ (ohm-cm) = R_S(Corregida) x Espesor(cm), FoM Haacke (calculado de acuerdo con la ecuación 3.3.1)

Realmente hicimos 24 muestras. Pero en 9 de ellas, se levantaron sus películas PEDOT:PSS durante el secado al aire y las 15 muestras restantes se produjeron mediante secado rápido a una temperatura de 60°C, por lo que la película no se levantó. Por esta razón, separamos

los dos casos. Para la tabla 4.5.1.1 la película es de 15 muestras sin levantar y para la tabla 4.5.1.2, las películas son las muestras levantadas durante el secado.

Tabla 4.5.1.2 Las características de PEDOT:PSS tratada con HNO₃ – secado al aire (N₂)

#	R _s /Ohmsq ⁻¹ (medida)	R _s /Ohmsq ⁻¹ (Corregida)	ρ/ohm-cm	Espesor/nm	T/%	λ/ nm	FoM Haacke
9_1	84.91	377.985	1.1611x10 ⁻³	30.717	80.048	550	2.858x10 ⁻⁴
9_2	354.6	1578.537	5.317x10 ⁻³	33.683	81.920	550	8.623x10 ⁻⁵
9_3	125.4	558.231	1.822x10 ⁻³	32.633	83.261	550	2.868x10 ⁻⁴
9_4	88.16	392.453	1.506x10 ⁻³	38.367	82.574	550	3.755x10 ⁻⁴
9_5	144.2	641.921	2.014x10 ⁻³	31.377	82.974	550	2.410x10 ⁻⁴
9_6	93.89	417.961	1.391x10 ⁻³	33.270	78.231	550	2.054x10 ⁻⁴
9_7	67.77	301.685	0.838x10 ⁻³	27.787	82.843	550	5.047x10 ⁻⁴
9_8	312.6	1391.570	6.218x10 ⁻³	44.683	88.146	550	2.035x10 ⁻⁴
9_9	152.6	679.314	1.724x10 ⁻³	25.373	85.212	550	2.971x10 ⁻⁴

* R_s(Corregida) = R_s(medida) x 4.4516, ρ(ohm-cm) = R_s(Corregida) x Espesor(cm), FoM Haacke (calculado de acuerdo con la ecuación 3.3.1)

Los resultados que se muestran en la tabla 4.5.1.2 muestran que las películas levantadas se pliegan irregularmente y exhiben propiedades físicas inconsistentes. Así que mencionamos la tabla 4.5.1.2 aquí, pero esto es solo como referencia. En la práctica, para el análisis y la comparación de datos se utilizarán los datos de la tabla 4.5.1.1 que son unas muestras más fiables.

4.5.2 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE PEDOT:PSS CON EL TRATAMIENTO CON ÁCIDO (HNO₃)

Hemos analizado los datos obtenidos de las muestras y encontramos resultados muy significativos. Los mecanismos por los cuales el tratamiento con metanol y el tratamiento con HNO₃ actúan para mejorar la conductividad son similares, pero tienen propiedades diferentes.

Primero, como el ajuste no es particularmente bueno, la relación Espesor-R_s mostró una relación 1/x, relativamente débil, a diferencia de PEDOT:PSS solo y la del tratamiento con metanol (gráfico 4.5.2.1). Del correspondiente ajuste extraemos un valor de la ρ de (1.8±0.1)x10⁻³ ohm cm.

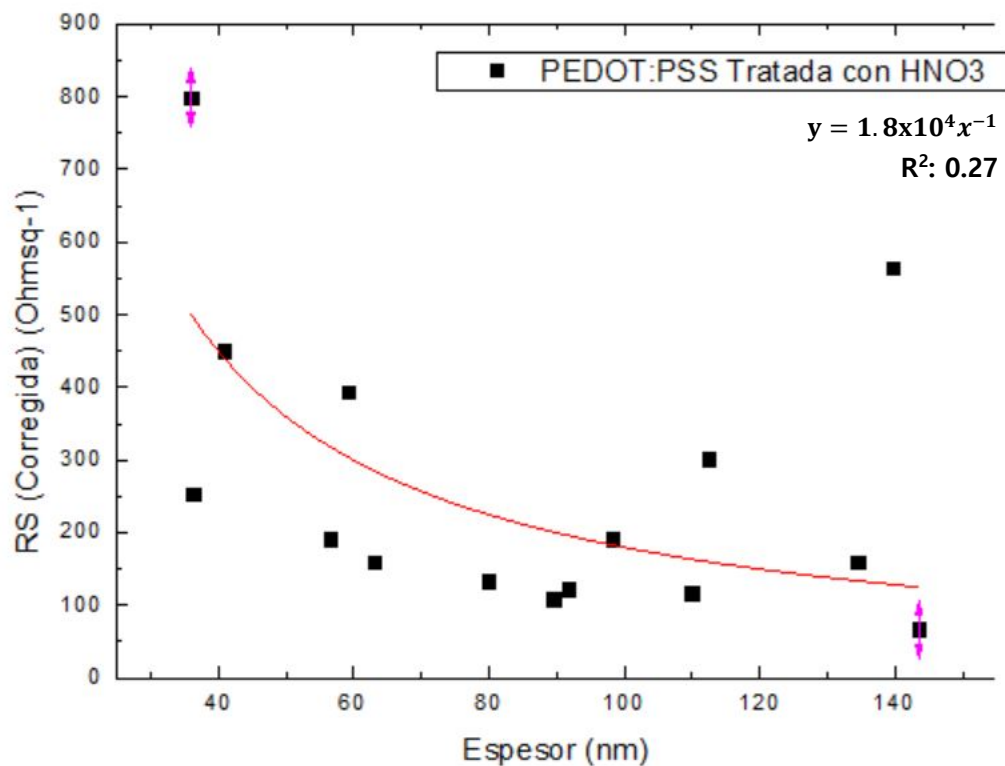


Gráfico 4.5.2.1 Relación entre Espesor- R_s y PEDOT:PSS tratada con HNO_3

En el rango de espesor más amplio, existe la posibilidad de una relación $1/x$, pero el rango de espesor entre 0 y 150 nm, la relación entre espesor y R_s no está clara. Más bien, mostró un valor de R_s consistente sin una diferencia significativa en el rango de 0 a 150 nm de espesor. Teniendo en cuenta la película levantada al hacer el tratamiento con HNO_3 , hace posible interpretar que el metanol actúa solo en la superficie, mientras que en el caso del tratamiento con ácido a través de HNO_3 , la realineación ocurre en la escala total de la película. Además, la distribución del espesor debe ser similar a la de PEDOT:PSS tratada con metanol, porque HNO_3 se trató en la misma película de PEDOT:PSS. Sin embargo, el espesor promedio era relativamente pequeño. Esto significa que el HNO_3 elimina el PSS en la superficie de la película incluso más que el metanol. Lo analizaremos en el punto 5 para comparar las diferencias entre cada caso más claramente.

Finalmente, analizamos si la resistividad (ρ) fue constante para verificar la validez de los datos.

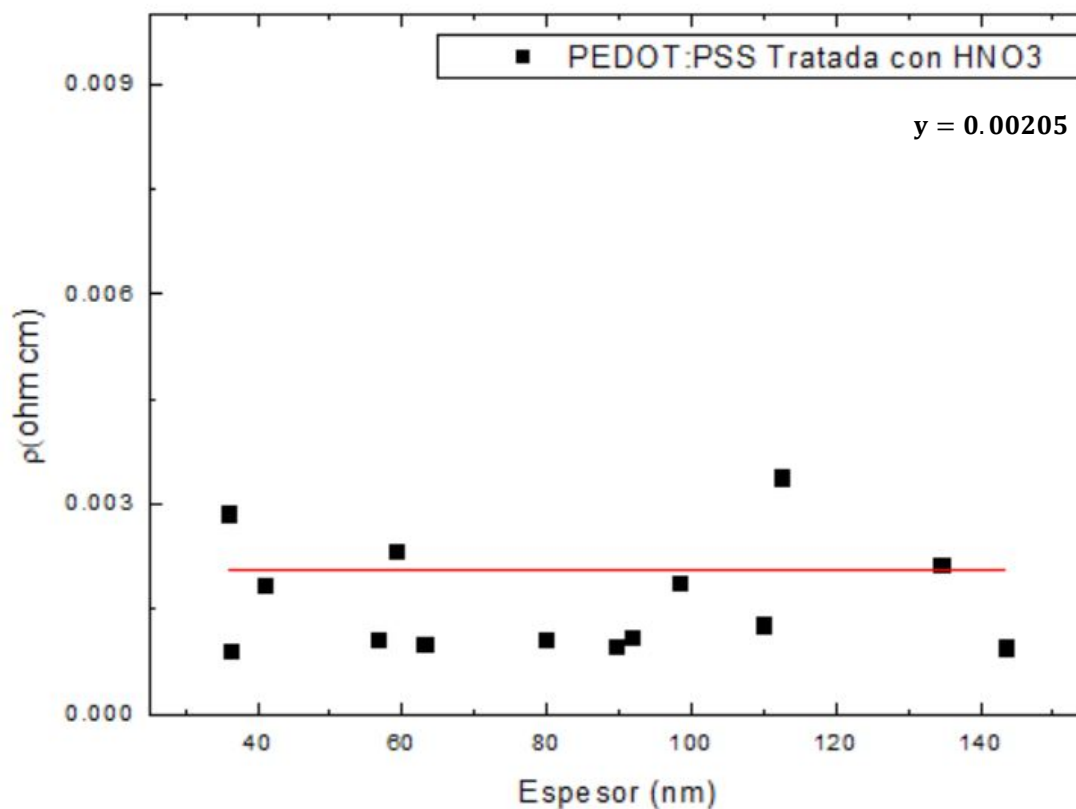


Gráfico 4.5.2.2 Relación entre Espesor- ρ y PEDOT:PSS tratada con HNO_3

Como resultado, la pendiente en la escala nm fue de solo 0.0000176. Por lo tanto, esto es constante en el rango de espesor de 0 a 150 nm. Por esta razón, hemos puesto la pendiente en 0 para analizar los errores y hemos obtenido un valor medio de $(2.1 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ ohm cm, cercano al obtenido por el ajuste en el anterior gráfico 4.5.2.1. En otras palabras, esto muestra que nuestros resultados son razonables. En base a estos resultados, podemos suponer que, aunque el grosor aumente, mostrará una resistividad(ρ) casi constante.

Finalmente, como en el caso anterior, se analizó el gráfico Espesor-LogT para verificar que se cumple la ley de Beer-Lambert.

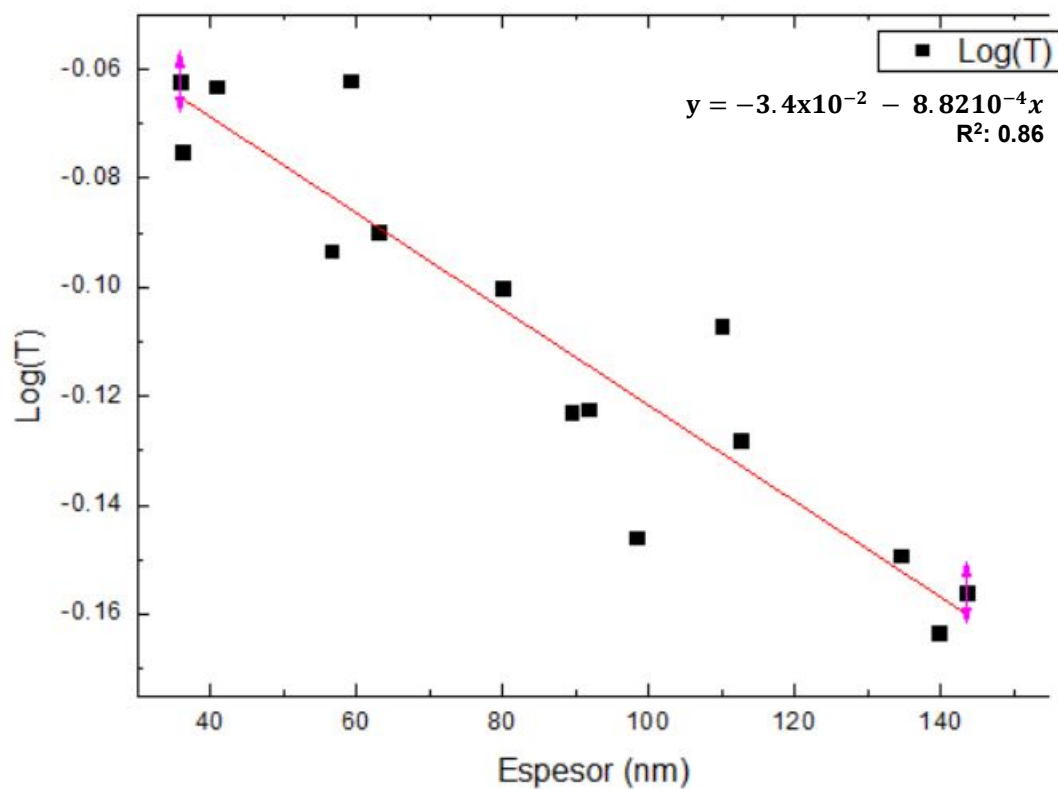


Gráfico 4.5.2.3 Relación entre Espesor-Log(T) y PEDOT:PSS tratada con HNO₃

Como resultado, se confirmó que el valor de Log (T) disminuye linealmente con el espesor. Combinando todos estos resultados, las propiedades físicas del tratamiento con HNO₃ son ligeramente diferentes de las del tratamiento con metanol (consúltense el punto 5.2 para más información).

4.6 PEDOT:OTf

Según el estudio^[40], se ha reportado que el primer tratamiento químico que involucra un codisolvente de alto punto de ebullición reduce la resistividad de 8.3×10^{-4} ohm cm a 2.7×10^{-4} ohm cm cuando se producen películas PEDOT:OTf. También se ha informado que, si se logra un tratamiento adicional con ácido, la resistividad se reduce aún más a 1.8×10^{-4} ohm cm.

Esta conductividad es mucho mejor que los tres tipos de películas (PEDOT:PSS, PEDOT:PSS tratada con metanol, PEDOT:PSS tratada con HNO_3) que hemos hecho. Por lo tanto, fabricaremos la película PEDOT:OTf de acuerdo con el método del estudio^[40] y volveremos a contrastar los resultados.

4.6.1 DEPOSICIÓN DE PEDOT:OTf

Primero hicimos una solución PEDOT:OTf y la composición de la solución se muestra en la tabla 4.6.1.1.

La disolución con los materiales en estas proporciones fue ultrasonificada durante 2 horas para completar la solución PEDOT:OTf. Luego echamos 30 μ l y 50 μ l de la solución para producir una muestra con diferentes espesores en el sustrato NeoLab E-4131. Luego, la película se depositó mediante Spin-Coating a 4000 RPM. Finalmente, la película depositada se calentó a 70°C y se recoció. Como resultado, la película antes del recocido tenía un color transparente, pero se confirmó que el color cambió a azul mediante el recocido, al producirse la polimerización química del PEDOT.

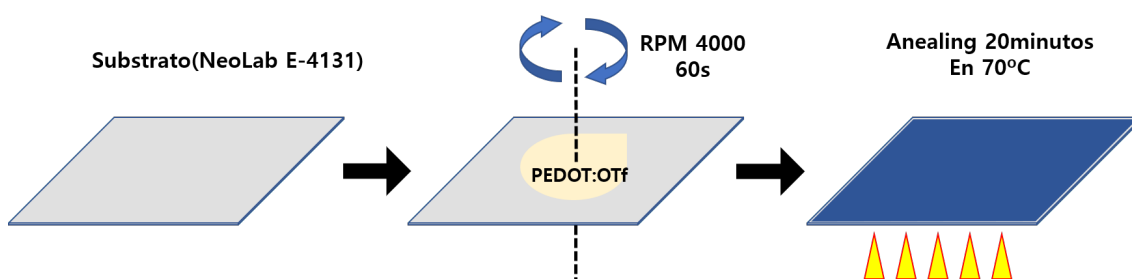


Imagen 4.6.1.1 Esquema de la deposición de PEDOT:OTf

Según el documento^[40], hay que enjuagar la superficie con etanol después del recocido, pero medimos las propiedades físicas inmediatamente antes del enjuague adicional para comprobar la importancia del proceso de enjuague también.

Tabla 4.6.1.2 Las características de PEDOT:OTf

#	R_s/Ohmsq^{-1} (medida)	R_s/Ohmsq^{-1} (Corregida)	$\rho/\text{ohm-cm}$	Espesor/nm	T/%	λ/nm	FoM Haacke
10_15	287	1277.609	2.180×10^{-2}	170.633	88.437	550	2.291×10^{-4}
10_18	451.3	2009.007	4.520×10^{-2}	225.000	84.534	550	9.275×10^{-5}
10_14	736.8	3279.939	2.000×10^{-1}	609.750	77.259	550	2.310×10^{-5}
10_13	300.6	1338.151	0.965×10^{-1}	721.440	75.931	550	4.761×10^{-5}
10_17	254.4	1132.487	1.697×10^{-1}	1498.097	58.335	550	4.030×10^{-6}
10_9	233.6	1039.894	2.496×10^{-1}	2400.093	18.897	550	5.584×10^{-11}
10_6	253.6	1128.926	2.860×10^{-1}	2533.563	28.03	550	2.652×10^{-9}
10_4	216.6	964.217	2.534×10^{-1}	2627.670	22.546	550	3.520×10^{-10}
10_2	121.3	539.979	1.518×10^{-1}	2810.830	30.81	550	1.427×10^{-8}
10_1	222.4	990.036	2.855×10^{-1}	2883.180	21.347	550	1.985×10^{-10}
10_11	228.9	1018.971	3.061×10^{-1}	3004.113	16.828	550	1.787×10^{-11}
10_8	214.1	953.088	3.077×10^{-1}	3227.940	16.621	550	1.688×10^{-11}
10_10	401	1785.092	5.854×10^{-1}	3279.287	45.132	550	1.964×10^{-7}
10_5	179.6	799.507	2.773×10^{-1}	3467.960	14.138	550	3.991×10^{-12}
10_7	163	725.611	2.649×10^{-1}	3650.597	21.588	550	3.030×10^{-10}
10_12	245.9	1094.648	4.716×10^{-1}	4308.380	16.235	550	1.162×10^{-11}
10_3	108.9	484.779	2.959×10^{-1}	6103.890	7.604	550	1.333×10^{-14}

* $R_s(\text{Corregida}) = R_s(\text{medida}) \times 4.4516$, $\rho(\text{ohm-cm}) = R_s(\text{Corregida}) \times \text{Espesor}(\text{cm})$, FoM Haacke (calculado de acuerdo con la ecuación 3.3.1)

Como resultado, hemos logrado una conductividad mucho menor que la mostrada en el documento^[40]. Como se informó en dicho documento, la resistividad de PEDOT:OTf fabricado de la misma manera disminuyó a 2.7×10^{-4} ohm cm. Sin embargo, nuestro PEDOT:OTf mostró una resistividad ligeramente mejor (2.51×10^{-1} ohm cm en promedio) que PEDOT:PSS (tabla 5.2.1). Esto significa que el proceso de enjuague con etanol tiene una contribución significativa en la mejora de la conductividad.

4.6.2 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE PEDOT:OTf

En el caso de nuestro PEDOT:OTf, aunque no se realizó el proceso de limpieza con etanol, la transparencia de PEDOT:OTf fue relativamente pobre. Y en comparación con otro tratamiento, el espesor también era bastante grueso (grafico 4.6.2.1).

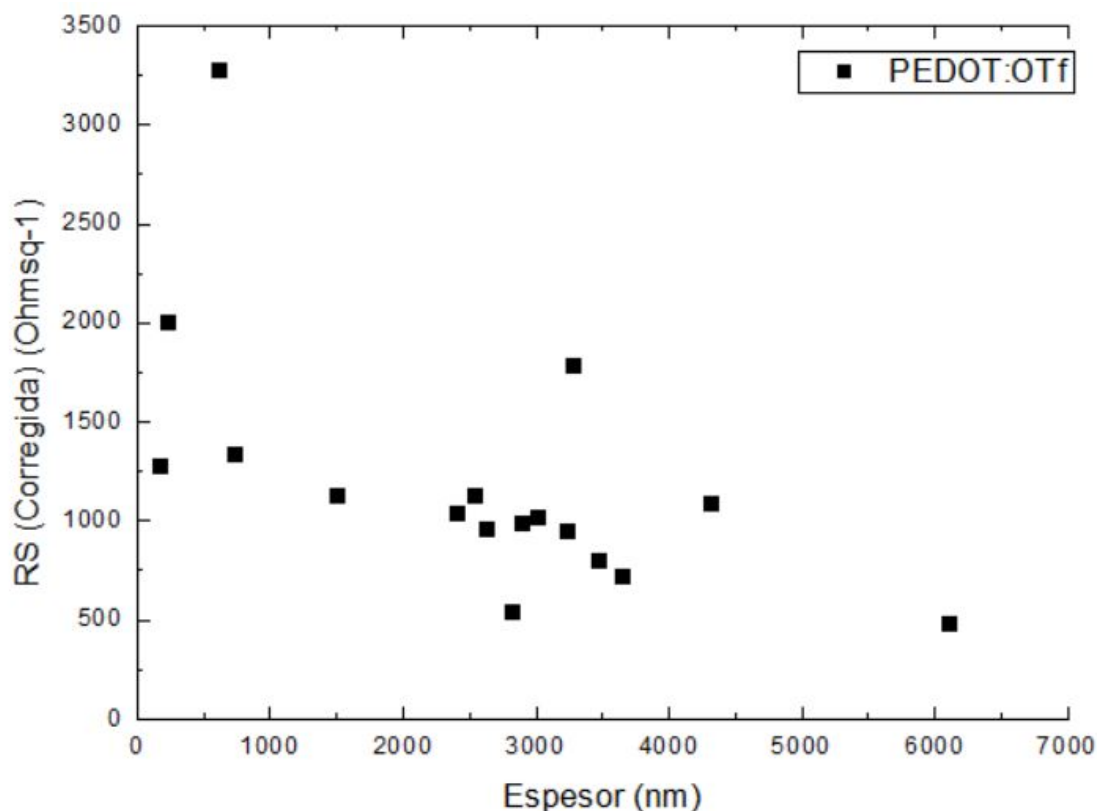


Gráfico 4.6.2.1 Relación entre Espesor- R_s y PEDOT:OTf

Por lo tanto, no creemos que la comparación entre los otros tres tratamientos y PEDOT:OTf sea prácticamente significativa. Aunque la película PEDOT:OTf tiene un grosor de 2000-3000 nm que es más grueso en comparación con PEDOT:PSS y PEDOT:PSS tratada con metanol y PEDOT:PSS tratada con HNO_3 , que tienen un espesor en el rango de 50-300 nm en promedio, se mostraron valores de R_s más altos. Por lo tanto, prácticamente, PEDOT:OTf no es comparable a las otras tres películas. Sin embargo, como se menciona en el documento^[40], tiene una gran importancia en el análisis del mecanismo físico de PEDOT y el estudio de la mejora de la conductividad de la película.

El valor FoM del PEDOT:OTf fabricado también fue más bajo que el del otro tratamiento debido a su baja transmitancia y relativamente baja conductividad.

5. COMPARACIÓN DE CADA TRATAMIENTO

5.1 COMPARACIÓN A TRAVÉS DE FoM (FIGURA DE MÉRITO)

Hemos realizado un análisis FoM de los resultados obtenidos en base a los conceptos teóricos mencionados en el apartado 3.3. La FoM es un valor que se calcula en base a la Resistencia Superficial y la transmitancia, lo que le permite comparar dos parámetros a la vez. En general, cuanto mayor es el valor de FoM, más efectivo es en términos de transparencia y conductividad.

Según documentos anteriores, para PEDOT:PSS tratada con metanol, el valor de FoM es de 7.9×10^{-3} .^[5] En el caso de PEDOT:PSS tratada con HNO_3 , el valor de FoM es de 1.7×10^{-2} .^[35] Parece, por tanto, que el valor FoM de PEDOT:PSS tratada con HNO_3 es mejor que el de PEDOT:PSS tratada con metanol. Sin embargo, para el valor FoM de PEDOT:PSS tratada con HNO_3 reportado en el documento^[35], la transmitancia es transmitancia en todo el espectro visible. Además, el sustrato utilizado en la realización de películas también es diferente de PEDOT:PSS tratada con metanol en el documento^[5]. Además, había una limitación que no hacía posible comparar los valores de FoM, ya que solo podían cambiarse dependiendo del grosor de la muestra producida.

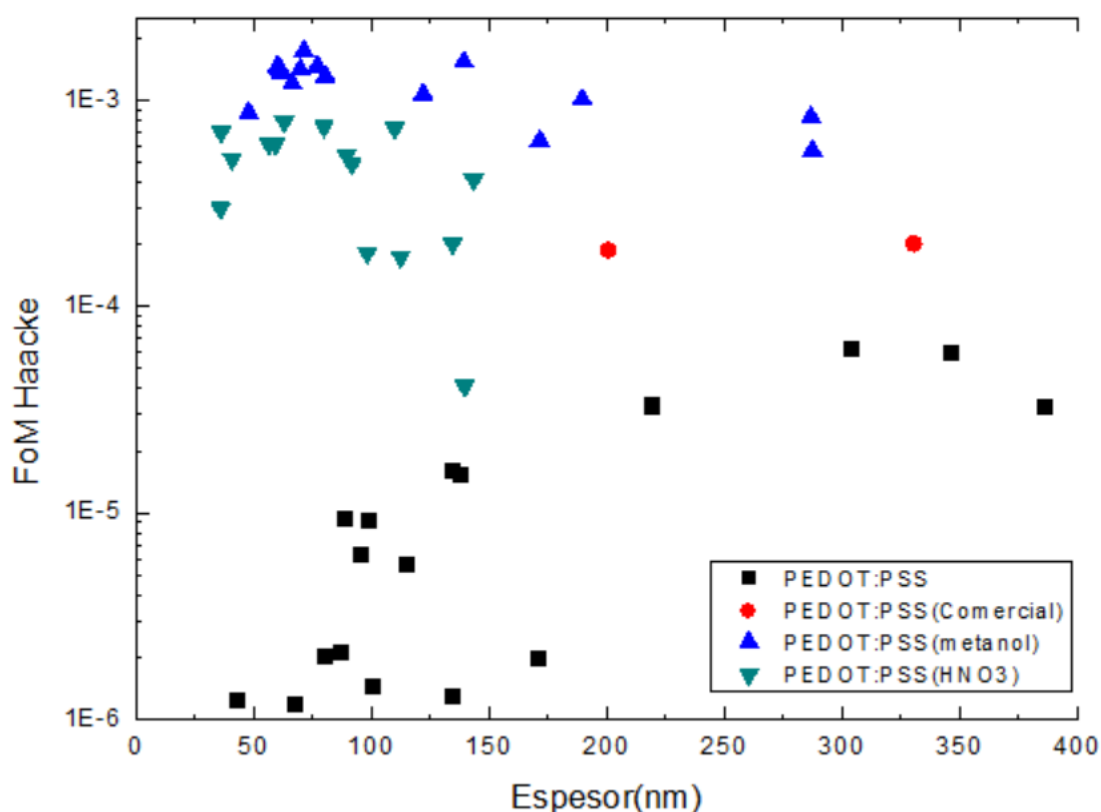


Gráfico 5.1.1 FoM (Haacke) de cada muestra

Sin embargo, analizamos los valores de FoM de la muestra con varios espesores realizados sobre la misma base, e hicimos un gráfico que muestra qué tratamiento tenía mejor valor de FoM en las mismas condiciones de manera objetiva (gráfico 5.1.1).

Como resultado, encontramos algunos hechos significativos.

- 1. Independientemente del espesor, el tratamiento con metanol muestra el mejor valor de FoM en promedio.**
- 2. En el caso de PEDOT:PSS tratada con metanol y PEDOT:PSS tratada con HNO₃, FoM disminuye a medida que aumenta el espesor.**
- 3. En el caso de la película PEDOT:PSS sin tratamiento, cuando el espesor aumenta el valor de FoM tiende a aumentar.**

La razón de esto es que la tasa de disminución de la transmitancia, que disminuye con el aumento del espesor, es diferente para cada caso y también se cree que la tasa de aumento de la Resistencia Superficial (R_s), que aumenta con el aumento del espesor, es también diferente en cada caso. También se ha demostrado experimentalmente que la FoM del tratamiento con metanol es mejor que el tratamiento con HNO₃ cuando se fabrica en las mismas condiciones, en contraste con lo que comúnmente se informa.

El valor FoM más alto por cada tratamiento (PEDOT:PSS solo, tratamiento con metanol y tratamiento con HNO₃), resulta de la siguiente manera:

- 1. En el caso de PEDOT:PSS solo, se muestra el valor más alto de FoM entre el espesor de 300 a 350 nm.**
- 2. En el caso de PEDOT:PSS tratada con metanol, se muestra el valor más alto de 70 a 120 nm de espesor.**
- 3. Y en el caso de PEDOT:PSS tratada con HNO₃, se muestra el valor más alto de 30 a 80 nm de espesor.**

En comparación total entre los tres tratamientos, el valor de FoM por espesor en el tratamiento con metanol fue el más alto de todos.

Cabe destacar que un mayor grosor relativamente de PEDOT:PSS tiene un mejor valor de FoM, y un menor grosor relativamente de tratamiento con metanol o HNO₃ tiene un mejor valor de FoM.

5.2 COMPARACIÓN A TRAVÉS DE OTROS PARÁMETROS

En base a los resultados medidos, los integramos y analizamos. Pero antes de hacer un análisis comparativo observamos que, en el caso de PEDOT:OTf, el espesor básico es de 1000-3000 nm, que es muy diferente de las otras tres muestras (PEDOT: PSS, tratamiento con metanol, tratamiento con HNO₃). Además, dado que la conductividad también es relativamente baja, compararemos y analizaremos los otros tres casos, excepto PEDOT:OTf.

Primero comparamos los valores de R_s según el grosor para cada caso.

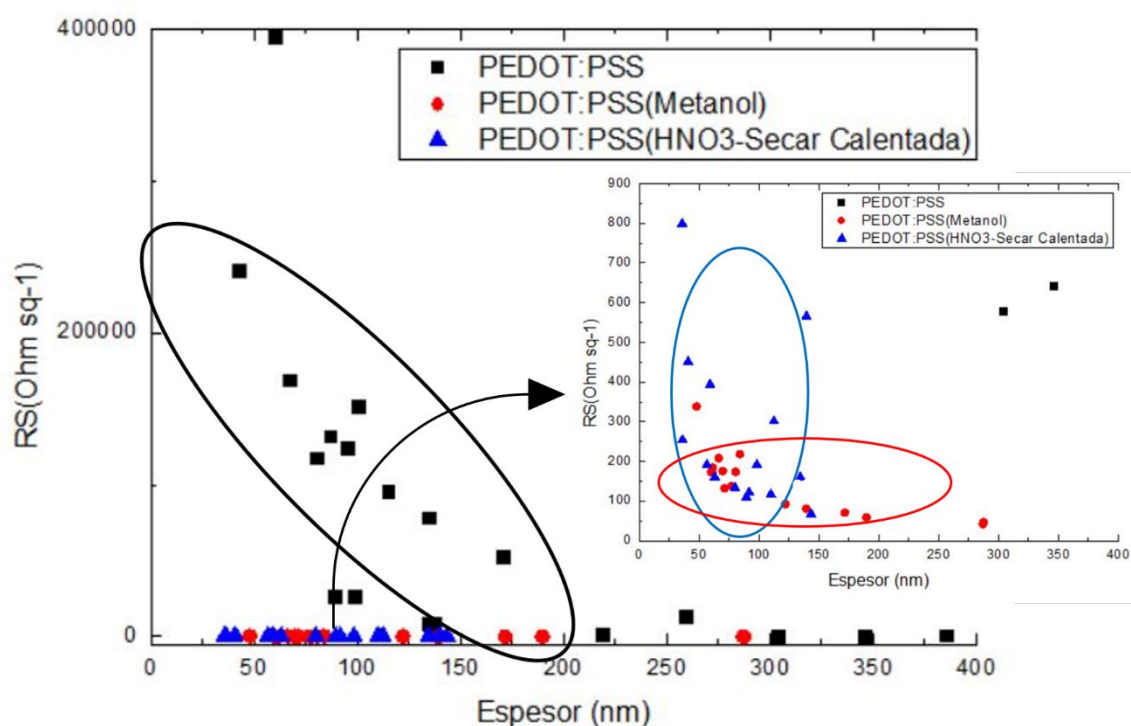


Gráfico 5.2.1 R_s -Espesor de cada tratamiento

El resultado era bastante sorprendente. Primero, las películas PEDOT:PSS realizadas sin tratamiento mostraron valores de R_s significativamente más altos que el tratamiento con metanol y el tratamiento con HNO₃ en las mismas condiciones de espesor. Sin embargo, la diferencia de escala fue tan grande que los valores de PEDOT:PSS y otros tratamientos no pudieron compararse directamente.

Hemos escalado y dibujado un nuevo gráfico para ver la diferencia entre el tratamiento con metanol y el tratamiento con HNO₃ (gráfico 5.2.1 gráfico interno). Como resultado, vemos que la distribución de R_s por parte del espesor mostró una distribución horizontal en el caso de en el tratamiento con metanol, y en el caso del tratamiento con HNO₃, mostró una distribución más vertical que el tratamiento con metanol. En otras palabras, en el caso del tratamiento con metanol, el valor de R_s dependía en gran medida del cambio de espesor y

en el caso del tratamiento con HNO_3 , la dependencia de R_s del cambio de espesor fue menor que la del metanol. Además, hemos podido confirmar visualmente que la conductividad del tratamiento de metanol fue mejor que la del tratamiento con HNO_3 en comparación con el mismo espesor.

Por lo tanto, si el espesor es el mismo, la conductividad es la siguiente:

PEDOT:PSS tratada con metanol > PEDOT:PSS tratada con HNO_3 >> PEDOT:PSS

A continuación, hemos comparado la transmitancia según el espesor en cada caso (gráfico 5.2.2).

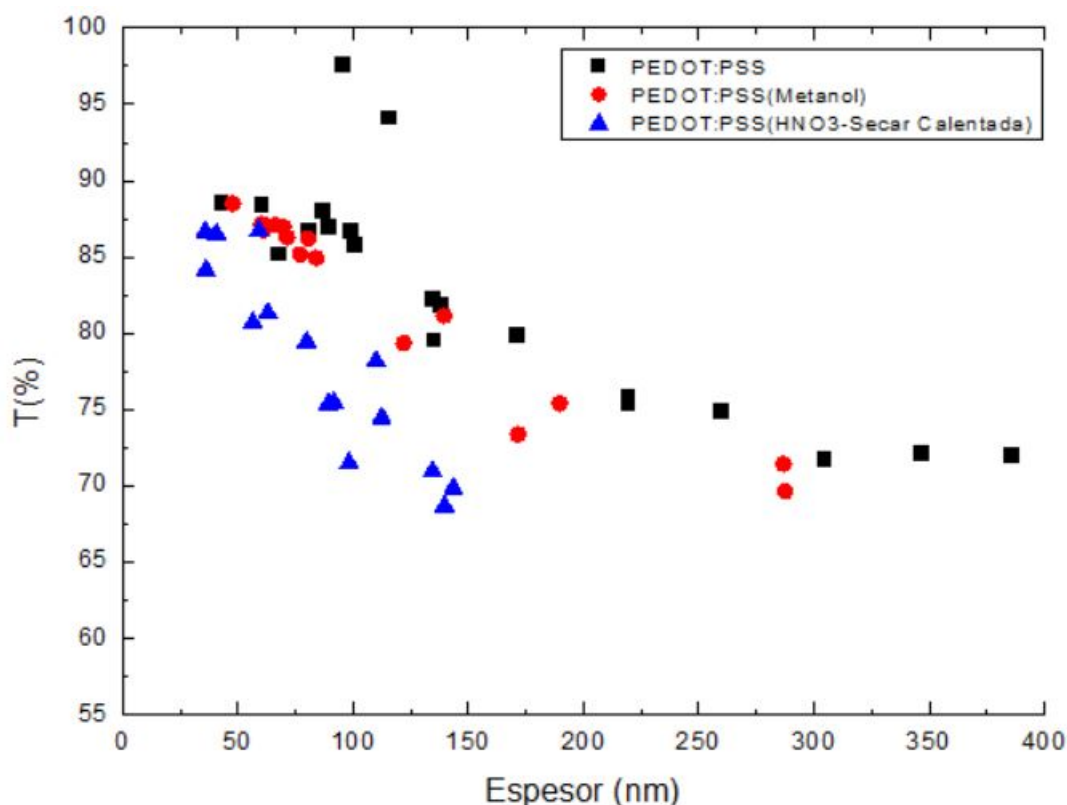


Gráfico 5.2.2 Espesor-T(%) de cada tratamiento

Como resultado, observamos que la transparencia según el espesor muestra la mejor tendencia cuando tenemos PEDOT:PSS sin tratamiento mientras que el PEDOT:PSS tratada con HNO_3 muestra la transparencia más baja en comparación con el espesor. Creemos que esta diferencia es causada por la rugosidad de la superficie de la película. Los datos de rugosidad de la superficie medidos por perfilometría respaldan nuestra idea.



Imagen 5.2.1 Rugosidad de cada tratamiento

* Imagen en la misma escala de la muestra 4-1 (a), 7-11 (b) y 8-15 (c)

Como se muestra en la imagen 5.2.1, la rugosidad en la superficie es casi idéntica en PEDOT:PSS y PEDOT:PSS tratada con metanol, o PEDOT:PSS es un poco más suave. Sin embargo, la superficie de PEDOT:PSS tratada con HNO_3 es más rugosa que las otras. Por lo tanto, creemos que la rugosidad de estas superficies dispersa la luz, reduciendo la transparencia medida.

Por lo tanto, aunque tengamos el mismo espesor la transmitancia esperada es de la siguiente manera:

$$\text{PEDOT:PSS} \geq \text{PEDOT:PSS tratada con metanol} > \text{PEDOT:PSS tratada con HNO}_3$$

Por lo tanto, concluimos que PEDOT:PSS tratada con metanol, que es relativamente alto en resistencia y transmitancia, es el más rentable cuando se produce con el mismo espesor. Cada tratamiento tiene sus propias ventajas, pero desde la perspectiva de la transmitancia y la conductividad bajo las mismas condiciones de espesor, el tratamiento con metanol es más efectivo.

Además, la tasa de disminución de la transparencia con el espesor es como se muestra en el gráfico 5.2.2:

$$\text{PEDOT:PSS tratada con HNO}_3 \gg \text{PEDOT:PSS tratada con metanol} \geq \text{PEDOT:PSS}$$

Sin embargo, como muestra el gráfico 4.52.1, la dependencia de la resistencia (R_s) de PEDOT:PSS tratada con HNO_3 del espesor entre 0 y 150 nm es menor que la de PEDOT:PSS tratada con metanol. En otras palabras, en el caso de PEDOT:PSS tratada con HNO_3 , incluso si el espesor es delgado (a menos que sea extremadamente delgado), la cantidad de conductividad reducida no es significativa. Sin embargo, dado que la cantidad de mejora de la transparencia es radical, es ventajoso hacer un pequeño espesor (40 nm a 80 nm) en la producción de las películas.

En el caso de PEDOT:PSS tratada con metanol, cuando el espesor es delgado (excepto cuando es extremadamente delgado), la cantidad de disminución en la conductividad es relativamente alta (gráfico 4.4.2.1). Sin embargo, la cantidad de transparencia mejorada es menor que PEDOT:PSS tratada con HNO_3 . Por lo tanto, es más ventajoso producir con un espesor más grueso (100nm a 200nm) que PEDOT:PSS tratada con HNO_3 .

Luego, analizamos la relación entre T (%) y R_s aplicando el concepto de FoM mencionado anteriormente para descubrir qué tratamiento sería más efectivo si simplemente lo analizáramos en términos de transparencia sin considerar el espesor. Hemos dibujado un gráfico R_s que depende de T (%) para ver los resultados de manera más clara y visual (gráfico 5.2.3).

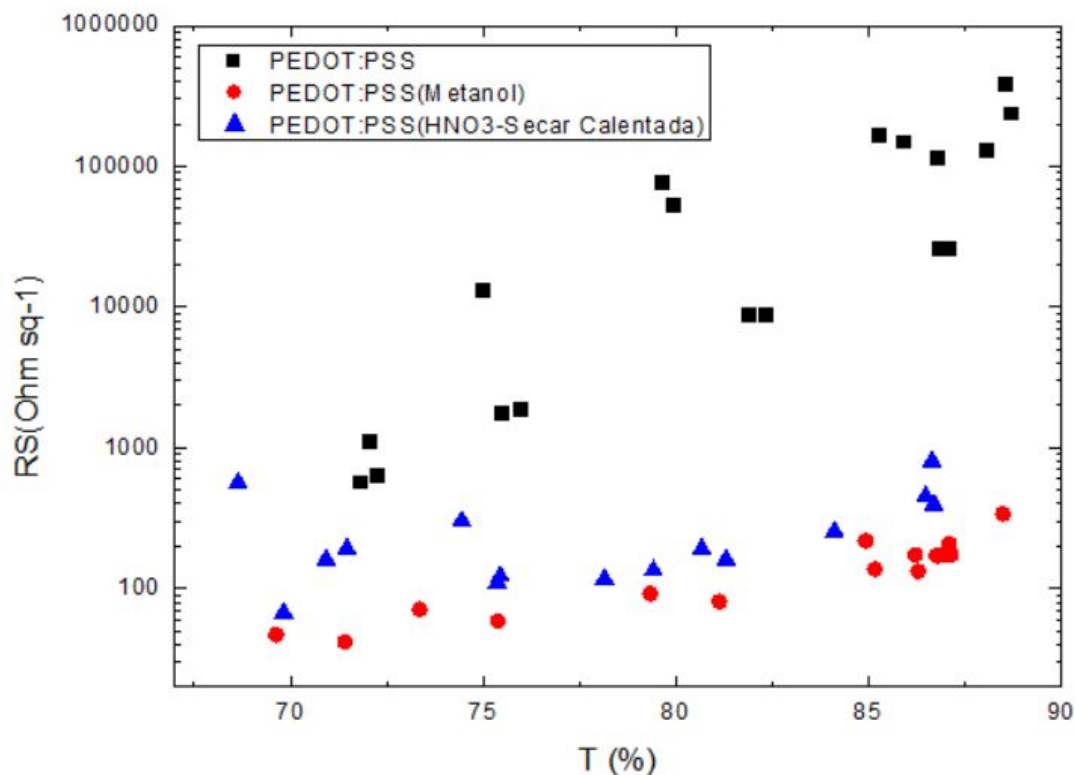


Gráfico 5.2.3 T(%) - R_s de cada tratamiento

Como resultado, concluimos que el tratamiento con metanol es el más conveniente, sin considerar el espesor.

Como se muestra en gráfico 5.2.3, la conductividad relativa de PEDOT:PSS tratada con metanol fue la mejor cuando tenía la misma transparencia. Por lo tanto, al comparar varios parámetros, concluimos que el tratamiento con metanol exhibe las propiedades más eficientes en términos de conductividad, transparencia y espesor.

Finalmente, comparamos la resistividad, el valor constante de la muestra producida para cada caso. Dado que los valores de resistividad calculados en la tabla que se muestra a continuación son siempre constantes, promediamos los resultados medidos anteriormente (tabla 4.3.1, 4.3.2., 4.4.1.1, 4.5.1.1). También la inclinación de cada gráfico Espesor- ρ (gráfico 4.3.1.2, 4.4.2.2, 4.5.2.2) se calculó para calcular el grado en que el valor era cercano a cero (tabla 5.2.1). (La inclinación debe estar cerca de cero, lo que significa que está más cerca del valor constante).

Tabla 5.2.1 Resistividad media y ρ /Espesor(nm) de cada tratamiento

Muestra	ρ (medio)/Ohm-cm	ρ (del ajuste)/Ohm-cm
PEDOT:PSS sin tratamiento	$(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-3}$
PEDOT:PSS Comercial	9×10^{-3}	-
PEDOT:PSS Tratada con metanol	$(1.24 \pm 0.06) \times 10^{-3}$	$(1.27 \pm 0.07) \times 10^{-3}$
PEDOT:PSS Tratada con HNO ₃	$(2.1 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	$(1.8 \pm 0.1) \times 10^{-3}$
PEDOT:OTf	2.51×10^{-1}	-

En este caso, cuanto menor es la resistencia específica, mayor es la conductividad. La resistividad promedio de nuestras películas PEDOT:PSS sin tratamiento fue 1.4. Y la película PEDOT:PSS producida comercialmente (ORGACON) mostró una resistividad específica de 0.9×10^{-2} ohm cm.

El tratamiento con metanol y el tratamiento con HNO₃ mostraron valores de resistividad 7 y 4.5 veces menores que los PEDOT:PSS comerciales, respectivamente y en comparación con nuestro propio PEDOT:PSS, mostramos una resistividad 1129 veces y 683 veces menor, respectivamente. Por lo tanto, PEDOT:PSS tratada con metanol mostró el mejor valor de conductividad.

Tabla 5.2.2 Resistividad y FoM de cada muestra

Muestra	ρ (medio)/Ohm-cm	FoM Haacke
PEDOT:PSS sin tratamiento	1.4	6.3×10^{-5}
PEDOT:PSS Tratada con metanol	1.24×10^{-3}	1.7×10^{-3}
PEDOT:PSS Tratada con HNO ₃	2.1×10^{-3}	7.9×10^{-4}
PEDOT:OTf	2.51×10^{-1}	2.3×10^{-4}
PEDOT:PSS Comercial	9×10^{-3}	2×10^{-4}
ITO/vidrio	^[51] 2×10^{-4}	1.1×10^{-2}
ITO/PET	^[52] 1.44×10^{-4}	2.1×10^{-3}

* El valor de FoM se ha cogido el mejor valor de cada muestra

* El valor de la resistividad de ITO es la resistividad más baja que ha sido reportado.

Como se puede ver en la tabla 5.2.2, el tratamiento con metanol en nuestra muestra mostró valores de resistividad y FoM cercanos al ITO depositado sobre PET. Es decir, en comparación con el alto precio de ITO, PEDOT: PSS tratada con metanol es una película rentable con un rendimiento similar a ITO a un precio bajo.

6. CONCLUSIONES

En este estudio, hemos probado tratamientos adicionales para mejorar la conductividad de películas PEDOT:PSS, utilizando metanol y HNO_3 . Además, produjimos y probamos PEDOT:OTf como alternativa.

Como resultado, hemos descubierto que algunos de los tratamientos que se han estudiado hasta ahora han mostrado un rendimiento suficiente para poder aplicarlos en la industria en este momento. Especialmente en el caso del tratamiento con metanol, siendo un proceso simple y económico, muestra conductividades y permeabilidades en el rango de las mostradas por ITO sobre PET (aun siendo ligeramente inferiores). Por lo tanto, tal y como muchos estudios anteriores han mencionado, creemos que PEDOT:PSS, que se ha convertido en un tratamiento adicional, puede aplicarse en una gran cantidad de campos en el futuro. En particular, al reemplazar el panel de células solares basado en ITO actual con PEDOT:PSS, creemos que será posible fabricar paneles flexibles, livianos y extremadamente económicos. Por lo tanto, el desarrollo de la tecnología de electrodos transparentes basada en PEDOT:PSS ayudará a construir un sistema de energía sostenible.

Entre las películas basadas en PEDOT:PSS hasta la fecha, como se menciona en el punto 4.2.1, en términos de mejora de conductividad, el tratamiento con metanol mostró la mejoría de conductividad más alta. El metanol también es más barato que el isopropanol, pero el metanol tiene una toxicidad letal para los organismos y causa degradación ambiental, por lo que el isopropanol es una alternativa más efectiva para ser sostenible a largo plazo.

En este trabajo, hemos estudiado la relación entre el grosor de la película que hicimos y la conductividad y transparencia. Como resultado, el grosor óptimo puede determinarse mostrando la tendencia de conductividad a tener de acuerdo con el grosor de la película. Nuestra investigación muestra las relaciones existentes entre resistividad, transmitancia y espesor de las películas de PEDOT:PSS o PEDOT:PSS tratadas con metanol o HNO_3 , lo que puede proporcionar una guía para la elección de las condiciones de deposición y tratamiento en función de las propiedades optoelectrónicas deseadas.

Por ejemplo, vemos que en el caso de PEDOT:PSS tratada con metanol, el cambio de conductividad es radical en el rango de espesor de 50-200 nm. Y esto sugiere que en el proceso de película PEDOT:PSS tratada con metanol, es ventajoso hacer la película con un espesor de 200 nm o más para obtener un valor de resistencia constante en un rango estable.

Por lo tanto, esperamos que nuestra investigación pueda contribuir a estudios posteriores con el objetivo de obtener películas altamente conductoras de PEDOT:PSS y los tratamientos relacionados con esta producción.

7. BIBLIOGRAFÍA

[1] Highly conductive PEDOT:PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells

Desalegn Alemu, Hung-Yu Wei, Kuo-Chuan Ho and Chih-Wei Chu
Energy & Environmental Science, 5, 9662-9671 (2012)

[2] Highly Conductive Graphene and PEDOT:PSS Hybrid Film with the treatment by Hydroiodic Acid for Indium Tin Oxide-Free Flexible Organic Light Emitting Diodes

Xinkai Wu, Jun Liu, Yang Wang, Zhiyuan Min, Meijun Yang, Gufeng He
SID Symposium Digest of Technical Papers, 1654-1657 (2015)

[3] Bendable ITO-free Organic Solar Cells with Highly Conductive and Flexible PEDOT:PSS Electrodes on Plastic Substrates

Xi Fan, Jinzhao Wang, Hanbin Wang, Xiang Liu, Hao Wang
ACS Applied Materials & Interfaces. Sci.,16287–16295 (2015)

[4] ITO-free flexible organic solar cells with printed current collecting grids

YuliaGalagan Jan-EricJ.M.Rubingh, Ronn Andriessen, Chia-ChenFan,Paul W.M.Blom,SjoerdC. Veenstra, JanM.Kroon
Solar Energy Materials and Solar Cells, 1339–1343 (2011)

[5] "Transparent conductive polymers" in Transparent Conductive Materials: Materials, Synthesis, Characterization, Applications. Eds. David Levy Erick Castellon. 2018 Wiley-VCH
Jose Abad, Javier Padilla

[6] PEDOT:PSS Films with Greatly Enhanced Conductivity via Nitric Acid Treatment at Room Temperature and Their Application as Pt/TCO Free Counter Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells

Changbong Yeon, Sun Jin Yun, Jumi Kim, and Jung Wook Lim
Advanced Electronic Materials, 1500121 (2015)

[7] CORRECTION FACTOR TABLES FOR FOUR-POINT PROBE RESISTIVITY MEASUREMENTS ON THIN, CIRCULAR SEMICONDUCTOR SAMPLES

Lydon J. Swartzendruber
NATIONAL BUREAU OF STANDARDS, 15 de abril (1964)

[8] The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in

isotropic and anisotropic systems

I Miccoli, F Edler, H Pfnur and C Tegenkamp

J. Phys: Condes. Matter 27 223201 (29pp) (2015)

[9] Microchip Fabrication

Van Zant, Peter

New York: McGraw-Hill. pp. 431–2. ISBN 0-07-135636-3 (2000)

[10] Introduction to Microelectronic Fabrication (2nd ed.)

Jaeger, Richard C.

New Jersey: Prentice Hall. pp. 81–88. ISBN 0-201-44494-1 (2002)

[11] Semiconductor Material and Device Characterization

Schroder, Dieter K

New York: J Wiley & Sons. pp. 1–55. ISBN 0-471-24139-3 (1998)

[12] Correction Factors for 4-probe electrical measurements with finite size electrodes and material anisotropy: A finite element study

Eric Zimney, G.H.B. Dommett, Rodney Ruoff, D.A. Dikin

Measurement Science and Technology 18(7): 2067-2073 (2007)

[13] Resistivity Theory and Data Correction Coefficients depending on sample size

MDC-Europe

<https://www.mdc-europe.com/resistivity-theory-and-data-correction-coefficients-depending-on-sample-size/>

[14] New figure of merit for transparent conductors

Haacke. G

Journal of Applied Physics 47, 4086-4089 (1976)

[15] Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices

Kim, H.; Gilmore, C.; Pique, A.; Horwitz, J.; Mattoussi, H.; Murata, H.; Kafafi, Z.; Chrisey, D.

Journal of Applied Physics, 86 (11), 6451 (1999)

[16] Tape Casting of ITO Green Tapes for Flexible Electroluminescent Lamps

Straue, N.; Rauscher, M.; Dressler, M.; Roosen, A.; Moreno, R.

Journal of the American Ceramic Society. 95 (2): 684 (2012)

[17] Highly transparent and conductive indium tin oxide thin films for solar cells grown by

reactive thermal evaporation at low temperature

Du, J.; Chen, X.; Liu, C.; Ni, J.; Hou, G.; Zhao, Y.; Zhang, X.

Applied Physics A. 117 (2): 815 (2014)

[18] Optimization of Sputtering Parameters for the Deposition of Low Resistivity Indium Tin Oxide Thin Films

Navid Yasrebi, Behrang Bagheri, Payam Yazdanfar, Bizhan Rashidian

Acta Metallurgica Sinica 27(2), 324-330 (2014)

[19] Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future

Groenendaal, L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R.

Advanced Materials. 12 (7): 481–494 (2000)

[20] Polymer electronics (First ed.)

Geoghegan, Mark; Hadziioannou, Georges

Oxford University Press. p. 125 (2013)

[21] Direct synthesis of highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)/graphene composites and their applications in energy harvesting systems

Yoo, Dohyuk; Kim, Jeonghun; Kim, Jung Hyun

Nano Research. 7 (5): 717–730 (2014)

[22] Characterization of the PEDOT-PSS system by means of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy

Greczynski, G., Kugler, T. & Salaneck, W.R

Thin Solid Films 354, 129-135 (1999).

[23] Optical anisotropy in thin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)- poly(4-styrenesulfonate)

Pettersson, L.A.A., Ghosh, S. & Inganäs, O

Organic Electronics: physics, materials, applications 3, 143-148 (2002).

[24] Solution-deposited PEDOT for transparent conductive applications

Elschner, A. & Lovenich, W

MRS Bulletin 36, 794-798 (2011).

[25]

https://www.heraeus.com/en/group/products_and_solutions_group/conductive_polymers/cpolymers/conductive-polymers.aspx

(access june 2017)

[26] PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer

Elschner,A., Kirchmeyer,S., Lovenich,W., Merker,U. & Reuter,K
CRC Press, (2017).

[27] Solution-processed transparent electrodes

Hecht. D.S & Kaner. R.B
MRS Bulletin 36, 749-755 (2011)

[28] Are There Fundamental Limitations on the Sheet Resistance and Transmittance of Thin Graphene Films?

De. S & Coleman. J.N
ACS Nano 4, 2713-2720 (2010)

[29] Directly patternable, highly conducting polymers for broad applications in organic electronics

Yoo,J.E. et al.
Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 107,
5712-5717 (2010)

[30] Significant conductivity enhancement of conductive poly(3,4- ethylenedioxythiophene): Poly(styrenesulfonate) films through a treatment with organic carboxylic acids and inorganic acids

Xia,Y. & Ouyang,J.
ACS Applied Materials and Interfaces 2, 474-483 (2010).

[31] Highly conductive PEDOT:PSS treated with formic acid for ITO-free polymer solar cells.

Mengistie,D.A., Ibrahim,M.A., Wang,P.C. & Chu,C.W.
ACS Applied Materials and Interfaces 6, 2292-2299 (2014).

[32] High conductive PEDOT via post-treatment by halobenzoic for high-efficiency ITO-free and transporting layer-free organic solar cells

Tan,L., Zhou,H., Ji,T., Huang,L. & Chen,Y.
Organic Electronics: physics, materials, applications 33, 316-323 (2016).

[33] Hydroiodic acid treated PEDOT:PSS thin film as transparent electrode: an approach towards ITO free organic photovoltaics

Sarker,A.K. et al.
RSC Advances 5, 52019-52025 (2015).

[34] Transparent Conductive Oxide-Free Perovskite Solar Cells with PEDOT:PSS as Transparent Electrode

Sun,K., Li,P., Xia,Y., Chang,J. & Ouyang,J.

ACS Applied Materials and Interfaces 7, 15314-15320 (2015).

[35] PEDOT:PSS Films with Greatly Enhanced Conductivity via Nitric Acid Treatment at Room Temperature and Their Application as Pt/TCO-Free Counter Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells

Yeon,C., Yun,S.J., Kim,J. & Lim,J.W.

Adv. Electron. Mater. 1, (2015).

[36] Conductivity Enhancement of PEDOT:PSS Films via Phosphoric Acid Treatment for Flexible All-Plastic Solar Cells

Meng,W. et al.

ACS Applied Materials and Interfaces 7, 14089-14094 (2015).

[37] Comparison of properties of polymer organic solar cells prepared using highly conductive modified PEDOT:PSS films by spin- and spray-coating methods

Kumar,P., Santhakumar,K., Tatsugi,J., Shin,P.K. & Ochiai,S.

Japanese Journal of Applied Physics 53, (2014).

[38] D. A. Mengistie , M. A. Ibrahim , P.-C. Wang , C.-W. Chu

ACS Appl. Mater. Interfaces, 6 , 2292 .(2014)

[39] Y. Xia , J. Ouyang , Macromolecules, 42 , 4141 (2009)

[40] Structure and Dopant Engineering in PEDOT Thin Films: Practical Tools for a Dramatic Conductivity Enhancement

Magatte N. Gueye, Alexandre Carella, Nicolas Massonnet, Etienne Yvenou,

Sophie Brenet, Jerome Faure-Vincent, Stéphanie Pouget, Francois Rieutord,

Hanako Okuno, Anass Benayad, Renaud Demadrille, and Jean-Pierre Simonato

Chem. Mater., 28, 10, 3462-3468 (2016)

[41] Ultrahigh Electrical Conductivity in Solution-Sheared Polymeric Transparent Films

Worfolk, B. J.; Andrews, S. C.; Park, S.; Reinspach, J.; Liu, N.; Toney, M. F.; Mannsfeld, S. C. B.; Bao, Z.

Proc. Natl. Acad. Sci. 12, 14138 – 14143 (2015)

[42] Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-

Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells.

Kim, Y. H.; Sachse, C.; MacHala, M. L.; May, C.; Müller-Meskamp, L.; Leo, K.

Adv. Funct. Mater. 21, 1076–1081 (2011)

[43] Optimizing the Thermoelectric Properties of PEDOT:PSS Films by Combining Organic Co-Solvents with Inorganic Base

] Zhu, Z.; Liu, C.; Jiang, Q.; Shi, H.; Jiang, F.; Xu, J.; Xiong, J.; Liu, E.

J. Mater. Sci. Mater. Electron. 26, 8515–8521 (2015)

[44] Highly Conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly (styrenesulfonate) Films Using 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Tetracyanoborate Ionic Liquid

Badre, C.; Marquant, L.; Alsayed, A. M.; Hough, L. A.

Adv. Funct. Mater. 22, 2723–2727 (2012)

[45] Flexible PEDOT Electrodes with Large Thermoelectric Power Factors to Generate Electricity by the Touch of Fingertips

Park, B. T.; Park, C.; Kim, B.; Shin, H.; Kim, E.; Park, T.

Energy Environ. Sci. 6, 788–792 (2013)

[46] Polymeric Material with Metal-like Conductivity for next Generation Organic Electronic Devices.

Fabretto, M. V.; Evans, D. R.; Mueller, M.; Zuber, K.; Hojati-Talemi, P.; Short, R. D.; Wallace, G. G.; Murphy, P. J.

Chem. Mater. 24, 3998–4003 (2012)

[47] Highly Conductive All-Plastic Electrodes Fabricated Using a Novel Chemically Controlled Transfer-Printing Method.

Kim, N.; Kang, H.; Lee, J.-H.; Kee, S.; Lee, S. H.; Lee, K.

Adv. Mater. 27, 2317–2323 (2015)

[48] Single-Crystal poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Nanowires with Ultrahigh Conductivity.

Cho, B.; Park, K. S.; Baek, J.; Oh, H. S.; Koo Lee, Y. E.; Sung, M. M.

Nano Lett. 14, 3321–3327 (2014)

[49] Enhancement of Thermoelectric Properties of PEDOT:PSS and Tellurium-PEDOT:PSS Hybrid Composites by Simple Chemical Treatment

Jin Bae, E.; Hun Kang, Y.; Jang, K.-S.; Yun Cho, S.

Sci. Rep. 6, DOI: 10.1038/srep18805, (2016)

[50] Optimization of the Thermoelectric Figure of Merit in the Conducting Polymer poly(3,4-

Ethylenedioxythiophene)

Bubnova, O.; Khan, Z. U.; Malti, A.; Braun, S.; Fahlman, M.; Berggren, M.; Crispin, X.
Nat. Mater. 10, 429–433 (2011)

[51] Electrical and optical properties of indium tin oxide

Lam, Wing Yui

Open Access Theses and Dissertations. 58 (2014)

[52] Deposited Indium Tin Oxide (ITO) Thin films by DC-Magnetron Sputtering on polyethylene terephthalate substrate (PET)

M.K.M. ALI, K. IBRAHIM, OSAMA S HAMAD, M.H. EISA, M.G. FARAJ, F. AZHARI

Rom. Journ. Phys, Vol. 56, Nos. 5–6, P. 730–741, Bucharest (2011)