

## 3 Métodos Experimentais

### 3.1 Substratos flexíveis utilizados

#### 3.1.1 Celulose bacteriana (CB)

A celulose é o polímero natural mais abundante na Terra e possui grande importância na economia global com uma produção estimada de  $10^{11}$  toneladas por ano (ATALLA,1999, WOOD et al.,1985, DE GRUYTER;SJÖSTRÖM). Suas aplicações são amplas, indo da produção de papel à utilização como emulsificante, agente dispersante ou gelificante e, uma pequena parte, empregada na produção de fibras sintéticas.

A celulose é um polímero biodegradável e biocompatível, não tóxico e não alergênico (JONAS;FARAH,1998, KLEMM et al.,2001). Suas moléculas se agregam na forma de micro fibrilas, onde há a presença de regiões altamente ordenadas (cristalinas) que se alternam com regiões menos ordenadas (não cristalinas). A reunião destas micro fibrilas formam as fibrilas e estas se agrupam formando as fibras celulósicas (figura 3.1). As ligações de hidrogênio presentes na celulose são responsáveis por sua insolubilidade em água e em diversos solventes orgânicos (WILLIAMS;CANNON,1989).

A fonte de celulose mais amplamente utilizada atualmente é a madeira de eucalipto. Entretanto, ela é composta de apenas 40 a 45% de celulose, sendo necessários diversos tratamentos químicos para a separação de seus componentes, exigindo elevado consumo energético. Existem outras formas conhecidas de obtenção da celulose como: plantas, síntese enzimática, síntese química, ou até por alguns microrganismos. Entre os microrganismos destaca-se o *Acetobacter xylinum*, que é a única espécie conhecida capaz de produzir celulose em quantidades comerciais (MORMINO,2002).

A celulose bacteriana diferencia-se da celulose vegetal por características como: alta cristalinidade, força de tensão, elasticidade, durabilidade, e elevada capacidade de absorção e retenção de água (MORMINO,2002).

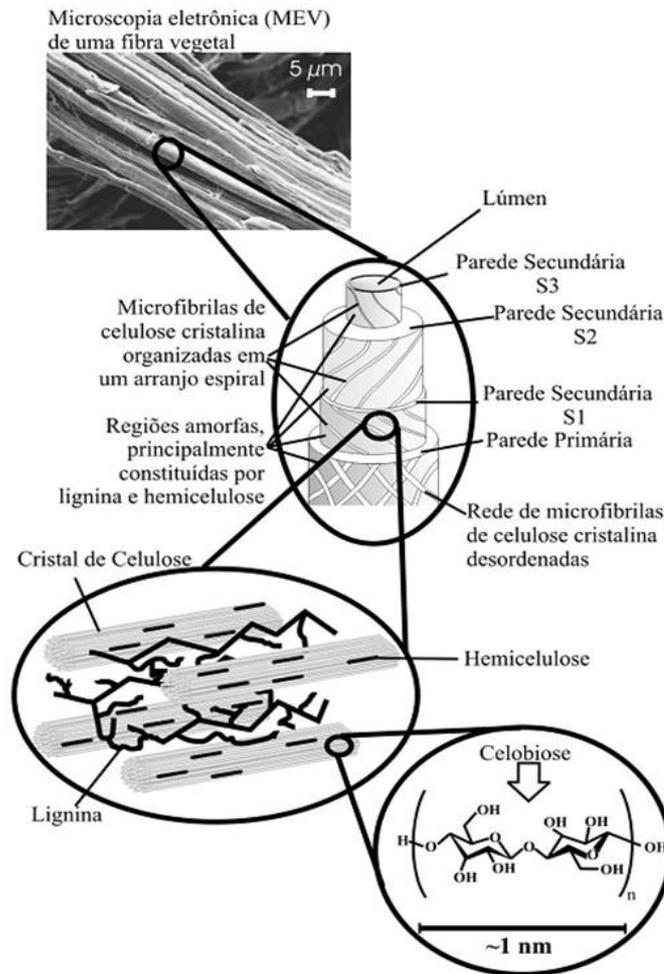


Figura 3.1: Arranjo das fibrilas, microfibrilas, e celulose na parede celular.

### Celulose bacteriana - *Acetobacter xylinum*

A bactéria *Acetobacter xylinum* é considerada uma bactéria gram-negativa aeróbia que excreta fibrilas de celulose como parte de sua atividade metabólica normal. Alguns autores sugerem que o motivo para tal atividade é a proteção contra a radiação ultravioleta. Microorganismos com os genes *Acetobacter* são encontrados em frutas, vegetais, vinagre, sucos de frutas e bebidas alcoólicas (CHENG et al.,2002).

Embora a palavra “celulose” ter sido originalmente dada às substâncias que constituem a parede celular das plantas superiores, por Anselme Payen no início do século passado, a celulose bacteriana é um produto extracelular proveniente de bactérias do vinagre, que foi descrito por Louis Pasteur como “um tipo de pele úmida, inchada, gelatinosa e escorregadia...” (IGUCHI;YAMANAKA;BUDHIONO,2000).

Em 1886, A.J. Brown cultivou e identificou as bactérias usadas antigamente na fabricação de vinagre na Europa como sendo igual à ce-

lulose da parede vegetal no que diz respeito a sua composição e reação química, embora a microscopia contemporânea apenas a descrevesse como “uma bactéria envolvida por um filme transparente e desestruturado” (IGUCHI;YAMANAKA;BUDHIONO,2000). A formação da película de celulose ocorre na interface ar/líquido como mostrado na figura 3.2 extraída de (KLEMM et al.,2005), em que a bactéria foi cultivada por um período de oito dias. A celulose é extremamente hidrofílica, absorvendo água entre 60 e 700 vezes a sua massa (MORMINO,2002).

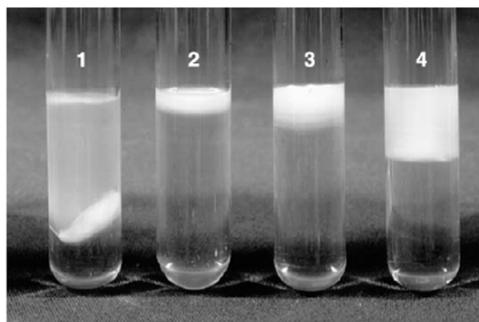


Figura 3.2: Formação da película de celulose bacteriana na superfície de meio de cultura (Hestrin-Schramm) para diferentes cepas de bactérias.

Com o desenvolvimento da difração de raios-X foi observado que a celulose bacteriana possuía picos cristalinos bem definidos (KLEMM et al.,2005). Com o advento do microscópio eletrônico, observou-se a distribuição aleatória de microfibrilas de menos de 10nm de diâmetro, na celulose em forma de gel (IGUCHI;YAMANAKA;BUDHIONO,2000). A biocelulose é semelhante à celulose produzida pelas plantas, entretanto, apesar da porção sólida ser menor que 1%, ela é quase puramente celulose, livre de lignina e hemicelulose. Além disso, o diâmetro das fibras da celulose bacteriana é 1/100 em relação ao diâmetro da celulose de plantas (SUTHERLAND,1998). A figura 3.3 apresenta uma comparação entre a aparência das celulosas bacteriana e vegetal.

Entre as várias aplicações possíveis da celulose bacteriana, podemos citar: sobremesa dietética conhecida por “nata-de-coco”, onde a celulose é cortada em cubos e imersa em açúcar; diafragmas acústicos de alto-falantes e fones de ouvido de alta fidelidade; substituição da pele lesionada por queimaduras de segundo e terceiro grau, termo-abrasões, úlceras, cobertura de incisões cirúrgicas, lesões traumáticas e escoriações; papel eletrônico; entre outras (KLEMM et al.,2005, KLEMM et al.,2009). O fato de a membrana celulósica ser biocompatível trouxe consigo uma nova aplicação como substrato flexível para OLEDs com finalidade de tratamento de doenças de pele, como o câncer, através da fototerapia dinâmica.

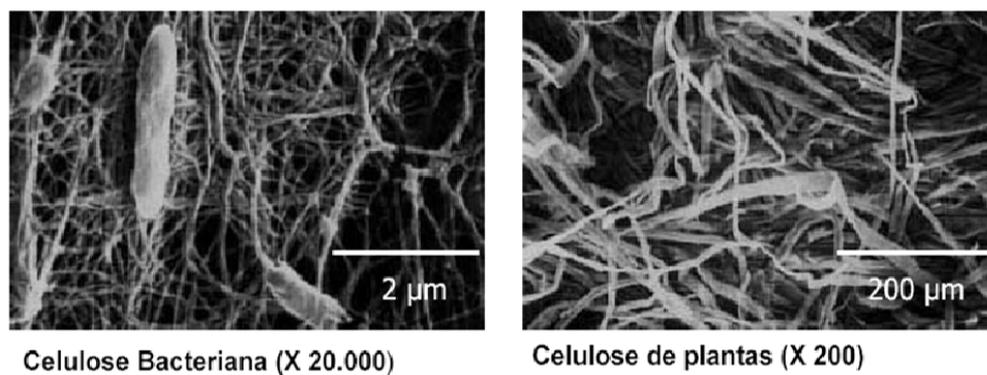


Figura 3.3: Imagem de microscopia eletrônica de varredura de biocelulose (esquerda) e de celulose de plantas (direita) (SUTHERLAND,1998).

A fototerapia dinâmica é uma opção não-invasiva para o tratamento de câncer e outras doenças de pele. Neste tratamento a área afetada é revestida com um creme contendo ácido aminolevulínico (ALA), que reage seletivamente com o tecido do tumor canceroso metabolizando-o a uma porfirina (um processo que pode demorar três horas ou mais para ser concluído). Ao expor à luz, a porfirina sofre uma reação fotoquímica que mata o tumor. A fototerapia dinâmica convencional utiliza luz de laser ou lâmpadas de alta intensidade e o paciente precisa ficar no local do tratamento por várias horas, e a intensidade da luz pode causar dor intensa a alguns indivíduos. Assim, apesar de o processo de fototerapia dinâmica ser não-invasivo, sendo preferível em relação à intervenção cirúrgica, o processo não é necessariamente ausente de risco e de desconforto, além de ser limitada aos hospitais ou clínicas especializadas, em que os pacientes são efetivamente imobilizados durante o tratamento (WILLIAMS,2007, MOSELEY et al.,2006).

Uma solução adequada para ampliar o uso da fototerapia dinâmica é o uso de OLEDs para a irradiação de luz. Os OLEDs combinam características chave como baixa tensão de operação, leveza e possibilidade de emitir luz em quase qualquer comprimento de onda (CRAWFORD,2005). Contudo, as formas primárias destes dispositivos são construídos em pequenos substratos de vidro e afixados à pele por meio de “fitas” metálicas que agem também como dissipadores de calor (veja figura 3.4). Desta forma, o vidro fica em contato direto com a pele o que pode não ser a melhor opção para a transpiração. Assim, uma forma apropriada e inovadora de se contornar tal problema pode ser a utilização de membranas de celulose bacteriana como substratos flexíveis para estes OLEDs.

As películas de celulose bacteriana (CB) foram adquiridas através da colaboração do nosso grupo com o grupo do Prof. Sidney José Lima Ribeiro da UNESP-Araraquara e foram utilizadas como recebidas. Elas foram cedidas pela

empresa Fibrocel - Produtos Biotecnológicos Ltda e possuem uma espessura de aproximadamente  $14 \mu\text{m}$  e uma área de  $20 \times 14 \text{ cm}^2$ . Para este trabalho, elas foram recortadas manualmente com tamanho de  $1,25 \times 1,25 \text{ cm}^2$ .

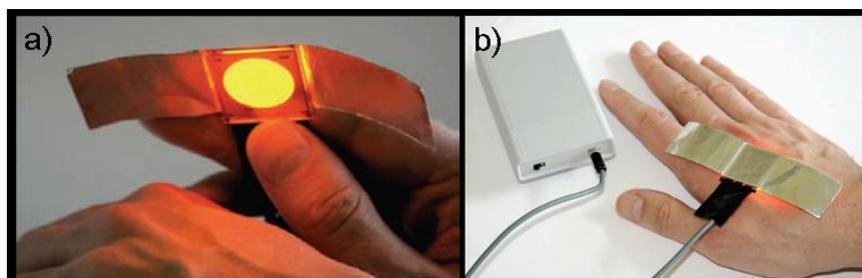


Figura 3.4: a) Dispositivo orgânico para fototerapia dinâmica. b) Aparelho portátil completo para realização do tratamento. Dispositivo desenvolvido por Ifor Samuel da Universidade de St Andrews, Escócia. Imagens extraídas de (WILLIAMS,2007).

### 3.1.2

#### Poli(éter imida) (PEI)

Poliimidas (PI) aromáticas são bem conhecidas como materiais poliméricos de alto desempenho e caracterizam-se principalmente pela sua alta estabilidade térmica, além de apresentar propriedades mecânicas e elétricas superiores, e transparência ótica (HARPER;PETRIE,2003). Por esta razão, são fortes candidatas ao uso como substratos flexíveis para displays de tela plana.

Geralmente, as PI são empregadas em indústrias aeroespaciais e de eletrônica, mais comumente no formato de filmes e molduras. Ademais, a transparência óptica dos filmes de PI é de especial importância em aplicações como protetores de radiação solar, filmes polarizadores em dispositivos de LCD, e lâminas de meia onda para circuitos de guia de onda. Entretanto, a maioria das PI aromáticas possui uma forte absorção na região do espectro do UV-Vis e possuem coloração amarela ou marrom (HARPER;PETRIE,2003).

Uma vez que as PI possuem alta temperatura de transição vítrea e alta insolubilidade suas aplicações são limitadas. Para aumentar a variedade de aplicações encontrou-se uma alternativa bem sucedida: aumentar a solubilidade das poliimidas com a introdução de ligações flexíveis na cadeia polimérica. Um importante exemplo comercial é a poli(éter imida) (PEI) introduzida pela General Electric (GE), em 1982, e incorporada pela SABIC Industries (SABIC).

A PEI (figura 3.5) é um avançado termoplástico amorfo que possui grupos éter ( $-\text{O}-$ ) e isopropilideno ( $-\text{C}(\text{CH}_3)-$ ) exibindo características como: alta resistência a temperatura, grande força de impacto, rigidez, resistência

a chama, e baixa emissão de fumaça. Possui resistência a solventes como álcool, ácidos, e hidrocarbonos, mas se dissolve parcialmente em solventes halogenados. A presença de ligações de éter em sua cadeia principal possibilita seu processamento por dissolução, ao mesmo tempo em que o polímero retém muito das características desejáveis das poliimidas (HARPER;PETRIE,2003, BRYDSON,1999, IDES).

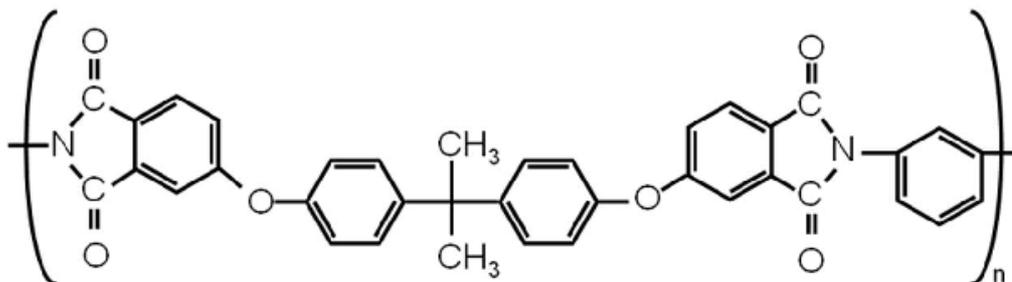


Figura 3.5: Estrutura molecular da poli(éter imida) (PEI).

Por estes motivos, a PEI é usada em aplicações elétricas incluindo substratos de circuito impresso e soquetes “burn-in”, na indústria de automóvel em sensores de temperatura sub-capa e em soquetes de lâmpadas. Além disso, a estabilidade dimensional do polímero permite o uso em partes grandes e planas como em discos rígidos para computadores (IDES). Devido às suas excelentes propriedades térmicas, mecânicas e químicas, novas aplicações podem ser idealizadas, como por exemplo, seu uso como substratos flexíveis para displays de tela plana.

Sua temperatura de transição vítrea é maior do que a dos polímeros normalmente utilizados como substratos para OLEDs, o que possibilita seu uso em processos industriais e/ou em tratamentos térmicos. Entretanto, apesar de ser transparente, a PEI apresenta coloração âmbar, o que pode influenciar a pureza das cores do OLED construído sobre este substrato.

### Produção dos substratos de PEI

O polímero poli(éter imida) (PEI) usado neste trabalho foi gentilmente cedido pela empresa SABIC (Saudi Basic Industries Corporation) sob o nome de Ultem 1000®. Este polímero é um termoplástico de alto desempenho, amorfo com temperatura de transição vítrea de 489K (216°C) e coloração âmbar transparente. Sua densidade amorfa a 298K (25°C) é de 1,27 g/cm<sup>3</sup>. Na figura 3.5 é apresentada sua estrutura molecular.

Antes do preparo da solução as pastilhas de PEI foram secas em estufa por 72 horas a 333 K (60°C), para eliminar água absorvida. A solução polimérica foi obtida pela dissolução do polímero no solvente NMP (n-metil

pirrolidona), sob agitação magnética até sua homogeneização. A eliminação do solvente faz com que o polímero precipite formando um filme.

A solução foi espalhada em uma placa de Petri com uma bolacha de silício presa ao fundo para garantir que sua superfície esteja livre de imperfeições. O filme foi obtido pelo método de inversão de fase, pela evaporação do solvente, sob fluxo de nitrogênio gasoso ( $N_2$ ) 5.0 analítico (99,999% de pureza), para evitar a troca do solvente por água. A água é considerada um não-solvente, e assim acarretaria na precipitação instantânea do filme e conseqüente formação de poros no filme final (não desejável). Além disso, a evaporação do solvente foi realizada dentro de uma estufa a temperatura de 343 K (70°C). Depois de secos, os filmes foram retirados da placa puxando-os com cuidado para não quebrá-los com auxílio de uma pinça. Em seguida os filmes foram caracterizados através de diferentes técnicas de análise descritas na seção 3.7. O processo de produção dos substratos está esquematizado na figura 3.6.



Figura 3.6: Esquema do processo de fabricação dos filmes de PEI.

## 3.2

### Limpeza dos substratos

É fundamental que os substratos utilizados para a fabricação dos dispositivos estejam livres de poeira, gordura, ou qualquer tipo de sujeira.

Cada tipo de substrato possui um procedimento de limpeza adequado e específico. Além disso, luvas nitrílicas sem pó são necessárias durante o manuseio dos substratos para evitar a contaminação por impurezas das mãos. A descrição destes procedimentos será feita para os tipos de substratos utilizados no trabalho.

#### 3.2.1

##### Substratos de vidro, silício e quartzo

Os substratos de vidro ( $1,25 \times 1,25 \text{ cm}^2$  e  $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ ), silício ( $0,5 \times 1,0 \text{ cm}^2$ ) e quartzo ( $2,0 \times 2,0 \text{ cm}^2$ ) foram limpos segundo o procedimento que utiliza a solução RCA, detalhada na seqüência. Inicialmente

colocam-se os substratos em banho de acetona sob agitação ultra-sônica por 15 minutos. Então, coloca-os em solução RCA, que consiste em 4 partes de água destilada, 3 partes de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e 1 parte de água oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), a  $70^\circ\text{C}$  por 15 minutos. Passado este tempo, troca-se a solução por água fervente e, em seguida, por álcool para armazenagem.

Os substratos são deixados em imersão até o momento de sua utilização. Para secá-los usa-se fluxo de nitrogênio gasoso ( $\text{N}_2$ ) 5.0 analítico (99,999% de pureza) da White Martins. A secagem só deve ser feita no momento do emprego dos substratos para evitar a contaminação pelas partículas dispersas no ambiente.

### 3.2.2

#### Substratos de PEI

Por se tratar de um filme polimérico, a limpeza deste tipo de substrato não pode ser feita pela imersão na solução RCA. Desta forma, após a produção do filme de PEI o manuseio é sempre feito com luvas nitrílicas sem pó. A remoção de impurezas nestes substratos foi feita mergulhando-os em um béquer com álcool etílico sob agitação ultra-sônica por 5 minutos. Assim como no caso dos vidros, a secagem foi feita sob fluxo de  $\text{N}_2$ .

Diferentemente dos substratos de vidro, os substratos de PEI não devem ser armazenados em álcool, para evitar que as interações químicas entre substrato e álcool causem seu encurvamento. O processo descrito acima somente é feito no momento de sua utilização.

### 3.2.3

#### Substratos de Celulose bacteriana (CB)

Por se tratar de um produto com aplicações médicas (como lesões de pele), a CB foi recebida numa embalagem fechada e esterilizada e usada sem qualquer tipo de limpeza, apenas tomando o cuidado de manejá-la sempre vestindo luvas nitrílicas sem pó para evitar os resíduos de gordura da mão.

## 3.3

### Deposição de filmes finos de ITO

Os filmes finos de ITO deste trabalho foram depositados num sistema de deposição localizado no Laboratório de Dispositivos Orgânicos (LADOR) da Divisão de Metrologia de Materiais (Dimat) do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro). Este sistema é composto por três câmaras a vácuo sendo duas de deposição e uma de transferência, fabricado pela Angstrom Engineering com sede no Canadá. A câmara de de-

posição #1 é usada para a deposição dos contatos metálicos, por evaporação térmica e por pulverização catódica assistida por radiofrequência (*rf magnetron sputtering*). A câmara de deposição #2 é utilizada para deposição dos compostos orgânicos via evaporação térmica resistiva. As duas câmaras estão conectadas por meio da câmara de transferência de forma que é possível transferir as amostras de uma câmara à outra sem contato com o ar. O vácuo primário das três câmaras é obtido por bombas mecânicas seladas a óleo (BOC Edwards RV12 Rotary Valve) que faz com que as câmaras atinjam a pressão de 2,6 Pa ( $2,0 \times 10^{-2}$  torr). O alto vácuo das câmaras de deposição é mantido por meio de bombas criogênicas (Cryo-Torr 8F da CTI Cryogenics - Helix Technology Corporation) que atingem pressões inferiores a  $1,3 \times 10^{-4}$  Pa ( $10^{-6}$  torr) e o vácuo da câmara de transferência é mantido a pressões inferiores a  $1,3 \times 10^{-3}$  Pa ( $10^{-5}$  torr) por meio de uma bomba turbomolecular (TSH071E da Pfeiffer). Os medidores de pressão das três câmaras são do modelo Granville-Philips da Helix Technology Corporation que possui um medidor tipo diafragma (capaz de medir pressões a partir da ambiente até 2,6 Pa) e um medidor de tipo ionização (capaz de medir pressões desde 2,6 Pa até  $1,3 \times 10^{-4}$  Pa). Os valores de pressão descritos ao longo desta dissertação foram obtidos a partir da leitura nos mostradores digitais (no computador de controle da máquina).

Acoplado à câmara de deposição #2 está uma “glove-box” com atmosfera inerte de nitrogênio gasoso (99,9999% puro da White Martins) fabricada pela empresa MBraun, onde são realizadas as medidas de caracterização elétrica dos dispositivos. As câmaras de deposição e transferência, assim como as “glove-boxes”, estão apresentadas na figura 3.7.

Os filmes finos de ITO foram preparados por pulverização catódica assistida por radiofrequência usando um alvo cerâmico de 7,62 cm (3 polegadas) de diâmetro contendo  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{SnO}_2$  na proporção de 9:1 em peso, fabricado pela Kurt J. Lesker Company. A potência de radiofrequência (rf) de 13,56 MHz foi fornecida por um gerador ligado ao alvo por uma rede de sintonia, ambos da Advanced Energy. A pressão base em todas as deposições estava sempre abaixo de  $1,3 \times 10^{-4}$  Pa ( $10^{-6}$  torr). Antes de realizar a deposição dos filmes finos de ITO, faz-se necessário retirar os resquícios de gases atmosféricos do sistema substituindo as moléculas residuais de dentro da câmara por moléculas de um gás inerte. Desta forma, a câmara foi preenchida de gás argônio (Ar, 99,999% puro da White Martins) com um fluxo de aproximadamente 18,9 scm (medidor da MKS Type 247 4 Channel Readout) atingindo uma pressão de  $4,6 \times 10^{-1}$  Pa ( $3,5 \times 10^{-3}$  torr) e deixada nesta configuração por 2 minutos. O medidor de pressão utilizados neste caso é um medidor capacitivo, calibrado e absoluto (MKS Baratron) e foi controlado através de um MKS Type 250

Controller. Neste estágio, a bomba criogênica fica semi-aberta (num estágio intermediário) e ao final dos 2 minutos fez-se vácuo novamente. Este processo deve ser realizado por no mínimo três vezes, a fim de evitar as moléculas residuais durante a deposição.

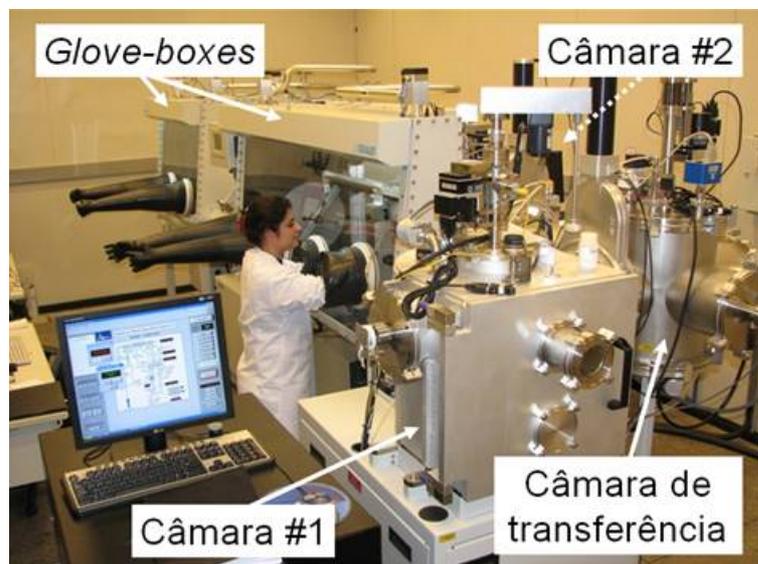


Figura 3.7: Sistema de deposição e caracterização de dispositivos do LADOR.

Para a ionização inicial do gás de argônio é preciso que a câmara esteja com um valor de pressão alto. No caso de nosso sistema, o maior valor possível, mantendo a atmosfera inerte de Ar, é de  $4,6 \times 10^{-1}$  Pa ( $3,5 \times 10^{-3}$  torr). Ao polarizar os eletrodos, o plasma é formado. A potência de polarização deve ser ajustada de zero até o valor desejado numa taxa máxima de 20 W/min, para não danificar o alvo (taxas maiores podem causar trincas decorrentes de variações súbitas de temperatura). Durante esse ajuste de potência a pulverização do alvo já ocorre, porém o material não é depositado nos substratos, que estão posicionados acima do alvo, por causa de um obturador colocado entre o alvo e os substratos, conforme indicado na figura 3.8. Atingido o equilíbrio, a pressão é alterada para a pressão de trabalho desejada, espera-se 10 min (para que a pulverização retire eventuais resíduos do alvo), abre-se o obturador e inicia-se a deposição. Após o término da deposição o obturador é fechado e inicia-se o processo de desligamento do sistema. Deve-se retornar à potência zero com a mesma taxa em que o sistema foi carregado.

Algumas deposições prévias foram realizadas com a finalidade de aperfeiçoar os valores de pressão de trabalho e de potência de radiofrequência. Primeiramente variou-se a pressão de trabalho de  $0,6 \times 10^{-1}$  Pa a  $3,9 \times 10^{-1}$  Pa ( $0,5 \times 10^{-3}$  torr a  $3,0 \times 10^{-3}$  torr), mantendo a potência de radiofrequência constante em 50 W. Em seguida, variou-se a potência da radiofrequência utilizada (de 40 W a 80 W), mantendo-se a pressão de trabalho constante em

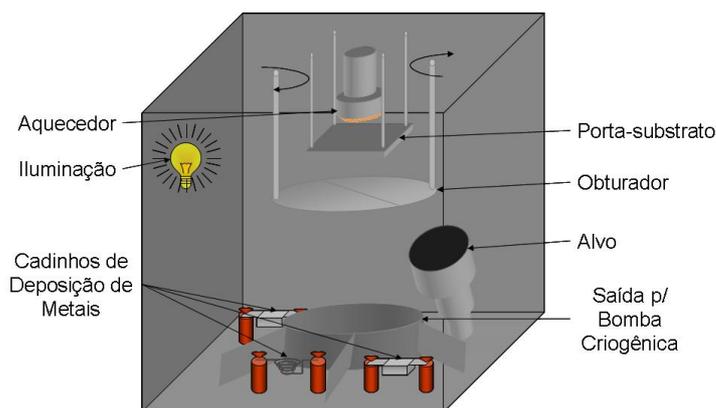


Figura 3.8: Esquema da câmara de deposição de metais.

$3,3 \times 10^{-1}$  Pa ( $2,5 \times 10^{-3}$  torr). Os melhores parâmetros de deposição, para cada tipo de substrato, foram determinados através de medidas elétricas e ópticas. A espessura dos filmes foi controlada através do tempo de deposição.

### 3.4

#### Pré-tratamento térmico dos filmes de PEI

Como descrito no Capítulo 1, Introdução, os substratos fabricados a partir de polímeros devem possuir estabilidade dimensional e baixo coeficiente de expansão térmico, pois ciclos de aquecimento e refrigeração podem fazer com que os substratos encolham. Este problema pode ser minimizado submetendo-os a um processo de recozimento prolongado a fim de estabilizar suas dimensões. Neste contexto, os filmes de PEI foram submetidos a um pré-tratamento térmico.

A câmara de deposição #1 possui um aquecedor tipo filamento posicionado logo acima do porta substrato, como esquematizado na figura 3.8. Desta forma, os filmes de PEI foram tratados termicamente no próprio sistema de deposição de filmes finos. Os filmes foram colocados entre lâminas de vidro e apoiados no porta substrato por meio de garras metálicas. O aquecimento foi realizado variando-se a temperatura numa taxa de 10 K/min, através de um controlador de temperatura manual modelo E5CK da Omron até atingir a temperatura de 573 K. No momento em que a temperatura requerida é atingida, inicia-se a contagem do tempo. Todos os pré-tratamentos térmicos foram realizados sob vácuo, numa pressão abaixo de  $1,3 \times 10^{-4}$  Pa ( $10^{-6}$  torr). O processo de resfriamento foi realizado naturalmente (sem controle da taxa de resfriamento).

### 3.5

#### Tratamento térmico dos filmes finos de ITO sobre vidro e PEI

Os substratos baseados em PEI foram colocados entre lâminas de vidro e apoiados no porta substrato por meio de garras metálicas. Os substratos baseados em vidro foram apoiados da mesma forma. O aquecimento foi realizado variando-se a temperatura numa taxa de 1 K/min, através do mesmo controlador manual descrito anteriormente. No momento em que a temperatura requerida é atingida, inicia-se a contagem do tempo. Todos os tratamentos térmicos foram realizados sob vácuo, numa pressão abaixo de  $1,3 \times 10^{-4}$  Pa ( $10^{-6}$  torr). O processo de resfriamento foi realizado naturalmente (sem controle da taxa de resfriamento).

As temperaturas utilizadas para o tratamento térmico foram 423 K, 473 K, 523 K e 573 K de acordo com a referência (LEGNANI,2002), e foram monitoradas por um termopar “Chromel-Alumel” (tipo K).

### 3.6

#### Fabricação dos OLEDs

Com o intuito de testar os substratos flexíveis estudados neste trabalho, decidiu-se pela fabricação de OLEDs sobre eles. Os dispositivos foram fabricados no sistema localizado no LADOR/Dimat/Inmetro. Todos os OLEDs foram fabricados segundo o esquema da figura 3.9. Inicialmente deposita-se o eletrodo transparente (ITO), como detalhado na seção 3.3. Depois se inicia o processo de deposição das camadas orgânicas na câmara de deposição #2. Os filmes orgânicos são depositados via evaporação térmica, automaticamente, na seqüência desejada a pressão de  $1,2 \times 10^{-5}$  Pa ( $9 \times 10^{-8}$  torr) com taxas de 1 Å/s cada um: ftalocianina de cobre (CuPC)/ N,N'-difenil-N,N'-bis(1-naftil) (1,1'-bifenil)-4,4'diamina (NPB)/ tris(8-hidroxiquinolina) alumínio (Alq<sub>3</sub>) com as finalidades descritas na seção 1.4 do Capítulo 1. Em seguida, os substratos voltam para a câmara #1 onde é depositado o contato de alumínio via evaporação térmica resistiva, à pressão de  $1,1 \times 10^{-4}$  Pa ( $8 \times 10^{-7}$  torr) e à taxa de 3 Å/s. O controle das deposições é feito automaticamente através de um programa de computador, desenvolvido pela Angstrom Engineering, em que as taxas são mantidas com tolerância de desvios menores que 5%. As espessuras das camadas orgânicas foram definidas de acordo com um estudo sistemático realizado no LADOR em que um OLED padrão foi estabelecido.

A seguir os dispositivos são levados à “glove-box”, sem entrar em contato com ar atmosférico, para sua caracterização. A característica de corrente-voltagem ( $I \times V$ ) foi medida usando uma fonte de tensão programável, Keithley 2400, ao mesmo tempo em que a potência da luz emitida era captada por

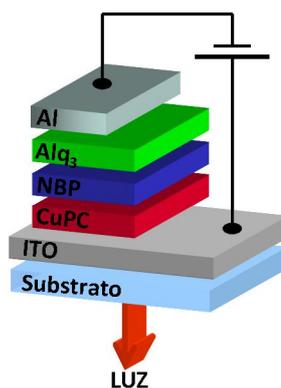


Figura 3.9: Camadas utilizadas para fabricação dos OLEDs.

um medidor de potência da Newport modelo 1830 C. A medida da potência luminosa foi realizada no comprimento de onda de máxima emissão dos dispositivos baseados em  $\text{Alq}_3$  como camada emissiva (510 nm). Tanto a fonte de tensão quanto o medidor de potência são calibrados e rastreados a padrões internacionais. Os dados provenientes da fonte de tensão e do medidor de potência são coletados por um programa em LabView desenvolvido nos nossos Laboratórios para a caracterização elétrica.

### 3.7

#### Métodos e equipamentos de análise

##### 3.7.1

##### Caracterização de propriedades térmicas

##### Análise termogravimétrica (TGA)

A análise por TGA (*Thermogravimetric Analysis*) foi utilizada para determinar a quantidade de solvente restante no filme de PEI após a sua fabricação. A análise foi realizada num equipamento (TGA/DSC 1 da Mettler Toledo) disponível na Dimat/Dimci/Inmetro. O experimento foi realizado sob atmosfera de nitrogênio com fluxo contínuo de 50 mL/min, e taxa de aquecimento de 10 K/min com temperatura inicial de 298 K (25°C) e temperatura final de 1273 K (1000°C). As amostras foram analisadas em panelas de alumina com volume de 70  $\mu\text{L}$  (figura 3.10) com aproximadamente 5 mg de material (determinados em uma balança analítica, marca Mettler, modelo UMX5) em triplicata.

##### Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise por DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) foi realizada num equipamento DSC Q2000 da Ta Instruments com o acessório de refrigeração

RCS disponível à Dimat/Dimci/Inmetro. O DSC Q2000 inicialmente foi calibrado utilizando padrões de safira, fornecido pelo fabricante, para calibração da linha base do equipamento, com correção automática do “atraso térmico” associado ao fluxo de calor. Em seguida, para a calibração da constante da célula do equipamento e da temperatura, foram utilizados padrões de índio e bismuto, materiais de referência rastreáveis certificados pelo NIST. As medidas foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio com fluxo contínuo de 50 mL/min, e taxa de aquecimento de 1 K/min. A temperatura inicial foi de 373 K (100°C) e a temperatura final de 570 K (297°C). As amostras foram medidas dentro de painéis de alumínio fechadas (figura 3.10) em regime de triplicata.

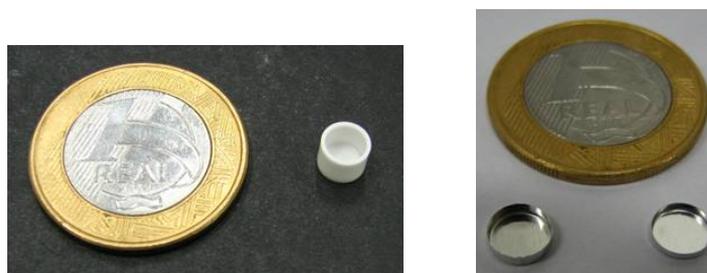


Figura 3.10: Painel de alumina usada para as análises de TGA (esquerda), painel e tampa de alumínio utilizada para as análises de DSC (direita).

### 3.7.2

#### Caracterização de propriedades ópticas

##### Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho (FTIR - *Fourier Transform Infrared spectroscopy*) dos filmes de PEI foram obtidos no espectrômetro Spectrum GX da Perkin Elmer, usando um acessório de refletância total atenuada (ATR), para evitar a saturação do sinal. Os espectros foram obtidos à temperatura e pressão ambientes após 30 varreduras, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , no intervalo de comprimento de ondas de  $2000\text{ cm}^{-1}$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ .

##### Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)

As medidas de absorção óptica na região do ultravioleta visível (UV-Vis) foram realizadas na Dimat/Dimci/Inmetro utilizando um espectrofotômetro da Perkin Elmer modelo Lambda 950, que realiza medidas de absorção por transmitância ou por reflectância. Os dois tipos de medidas foram realizados nos filmes de ITO depositados sobre quartzo, para que a absorção do substrato não interferisse na medida, e nas de ITO sobre PEI. Além disso, foram realizadas medidas dos substratos puros para a subtração de sua influência.

As medidas de absorção óptica foram realizadas no intervalo de 175 nm a 2500 nm com resolução de 1 nm.

A energia da banda proibida dos filmes de ITO foi determinada a partir do gráfico da absorção óptica, pela equação 2.21, conforme mostrado na seção 2.3.1.

### 3.7.3

#### Caracterização de propriedades morfológicas

##### Medida de espessura dos filmes

As medidas de espessura dos filmes de PEI foram realizadas utilizando um micrômetro digital da Mitutoyo. Por se tratar de um filme polimérico, imperfeições ao longo do substrato são plausíveis sendo, portanto, necessária a medida em diferentes pontos do substrato. A espessura do filme é dada como a média das medidas.

Os filmes de ITO foram depositados sobre silício e sua espessura foi medida através de um perfilômetro da Veeco modelo Dektak 6M calibrado pertencente à Dimat/Dimci/Inmetro. Para a realização das medidas, foi utilizada uma ponta de diamante com diâmetro médio de 0,7  $\mu\text{m}$ . A distância percorrida pela agulha foi ajustada em 600  $\mu\text{m}$  com o auxílio de um programa de computador, e a força da agulha na amostra foi de 10 N. O perfil da amostra é mostrado na tela do computador e a diferença de altura entre o substrato e o filme é calculada pelo programa.

##### Microscopia de força atômica (AFM)

A morfologia da superfície foi analisada através de um microscópio de força atômica (AFM - *Atomic Force Microscopy*), da JPK modelo NanoWizard (JPK Instruments AG, Germany), pertencente à Dimat/Dimci/Inmetro. As imagens foram obtidas com ponteiros de Si, denominada NSC 35/AIBS (MicroMasch) com constante de mola de 40 N/m e raio nominal 10 nm (parâmetros estimados pelo fabricante). O modo de aquisição de imagens foi contato intermitente (*tapping mode*). As medidas de rugosidade do filme foram obtidas a partir da técnica de AFM, sendo estas medidas calculadas através do programa de processamento de imagens (JPK Image Processing) em imagens de  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ .

##### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens foram realizadas para a análise da seção transversal dos filmes de PEI. Por esta razão, os filmes foram imersos em nitrogênio líquido e, em

seguida, partidos garantindo assim que a seção transversal não se deformasse. As micrografias foram obtidas num microscópio eletrônico de varredura FEI modelo Quanta 200, disponível na Dimat/Dimci/Inmetro, com as amostras fixadas em um suporte de cobre. As amostras foram recobertas com uma monocamada de ouro, através de uma corrente de 40 mA durante 60 s.

### 3.7.4

#### Caracterização de propriedades elétricas

##### Medida do efeito Hall

Para efetuar a caracterização elétrica dos filmes utilizou-se um equipamento ECOPIA Hall Effect Measurement System HS 3000, que utiliza o método Van der Pauw para medir os valores de resistividade, mobilidade e densidade dos portadores. O porta-amostra possui indicações de onde colocar os contatos para realizar a medida, conforme mostrado na figura 3.11.



Figura 3.11: Equipamento de medida e porta amostra para medidas de efeito Hall da ECOPIA Hall Effect Measurement System HS 3000.

### 3.7.5

#### Caracterização de propriedades estruturais

##### Difração de raios-X

A análise estrutural dos filmes de ITO depositados sobre vidro, PEI e CB, foram realizadas num difratômetro Bruker D8 Discovery com um detector tipo Sol-X (Baltic Scientific Instrument), com filtro de níquel e radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ nm}$ ), pertencente à Dimat/Dimci/Inmetro. As medidas foram realizadas utilizando a técnica de incidência rasante, com ângulo de incidência fixa em  $1^\circ$ , passo de  $0,02^\circ$  e tempo de leitura de 15 s por passo.