



**Vanessa Luz e Calil**

**Desenvolvimento e caracterização de  
substratos compósitos flexíveis para  
aplicação em dispositivos orgânicos**

**Tese de Doutorado**

Tese apresentada como requisito parcial para  
obtenção do grau de Doutor pelo Programa de  
Pós-Graduação em Física do Departamento de  
Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Marco Cremona

Rio de Janeiro  
outubro de 2014



**Vanessa Luz e Calil**

**Desenvolvimento e caracterização  
de substratos compósitos flexíveis  
para aplicação em dispositivos orgânicos**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Marco Cremona**

Orientador

Departamento de Física – PUC-Rio

**Prof. Sidney Jose Lima Ribeiro**

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

**Profa. Lucimara Stolz Roman**

UFPR

**Prof. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa**

Departamento de Física – PUC-Rio

**Profa. Sônia Renaux Wanderley Louro**

Departamento de Física – PUC-Rio

**Prof. José Eugenio Leal**

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 22 de outubro de 2014.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

### **Vanessa Luz e Calil**

Possui graduação em Física pela Universidade de São Paulo, Campus São Carlos (2006) e mestrado em Física pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (2010). Tem experiência na área de Física, com ênfase em instrumentação específica de uso geral em Física, atuando principalmente nos seguintes temas: dispositivos orgânicos baseados em pequenas moléculas, óxidos condutores transparentes, polímeros.

#### Ficha Catalográfica

Calil, Vanessa Luz

Desenvolvimento e caracterização de substratos compósitos flexíveis para aplicação em dispositivos orgânicos/ Vanessa Luz e Calil; orientador: Marco Cremona. - Rio de Janeiro PUC, Departamento de Física, 2014.

v., 182 f: il.; 29,7 cm

1. Tese (Doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física.

Inclui referências bibliográficas.

1. Física – Teses, 2. Dispositivos orgânicos, 3. Eletrônica flexível, 4. Óxidos condutores transparentes, 5. OLED, 6. Filmes finos, 7. Pulverização catódica, 8. Poli(éter imida), 9. Celulose bacteriana, 10. Compósitos. I. Cremona, Marco, II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, III. Título.

Para meu grande amor, Diogo.

## Agradecimentos

À minha mãe, Zélia Mirtes Luz, pelo esforço e dedicação, pelo amor, carinho, apoio moral e financeiro, por acreditar em mim e em minhas decisões. Aos meus irmãos pelo exemplo de vida.

Ao Diogo por todo amor, paciência, palavras de apoio e de incentivo.

Ao meu orientador Marco Cremona pela confiança, ensinamentos e reconhecimento.

Ao Prof. Carlos Achete pela confiança, e toda equipe Dimat/Inmetro pela amizade e palavras de incentivo.

Em especial agradeço à Gaby por confiar na minha capacidade, pelas discussões, ensinamentos, e pela amizade, risadas e fofocas. Ao Erlon pela paciência e confiança, pela amizade e bons exemplos. Ao Marcos pelo apoio e descontração, pela amizade e paciência. Ao Rogério Valaski pela paciência.

Aos Funcionários e Professores do Departamento de Física da PUC-Rio pelas ajudas de última hora, pelos ensinamentos e dedicação.

Aos amigos da PUC pela amizade, apoio e descontração.

Em especial, ao Rafael, ao Harold, à Paula, à Elizandra e à Leila, pela amizade, pelas risadas e pelas conversas.

Aos amigos de São Carlos, Roseane, Renata, Casão e Bruno que mesmo longe torceram e torcem por mim.

Às amigas de Monte Santo de Minas, Carol e Poliana, pela amizade sincera e pelo

apoio.

Ao eterno 26, 304! Às minhas roommates pela sorte de nos darmos tão bem! À Mary pela amizade, apoio e palavras de incentivo. À Emy pela amizade, pelos bolos, almoços e jantares sempre preparados com maestria! À Kelly pela companhia, por não me deixar sozinha e pelos desabafos.

À SABIC e à Fibrocel pelo fornecimento dos polímeros PEI e CB utilizados nesta dissertação.

Ao CNPq, ao INEO, à FAPERJ, à PUC-Rio e outros órgãos de fomento que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e que sem o apoio, este seria impossível.

## Resumo

Calil, Vanessa Luz; Cremona, Marco. **Desenvolvimento e caracterização de substratos compósitos flexíveis para aplicação em dispositivos orgânicos**. Rio de Janeiro, 2014. 182p. Tese de Doutorado – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Nas últimas décadas a tecnologia de displays e células solares evoluiu consideravelmente. Há menos de cinco décadas atrás a tecnologia de volume (bulk) era a mais amplamente utilizada no mundo. Com o surgimento das tecnologias de dispositivos planos ocorreu uma grande revolução e, nos dias atuais, é a tecnologia dominante na área de displays e de células solares. Já a tecnologia do futuro surgiu com a descoberta dos materiais orgânicos semicondutores tornando possível a substituição dos convencionais substratos de vidro por substratos flexíveis, como os substratos poliméricos ou metálicos. Nesta tese foram desenvolvidos diferentes tipos de substratos compósitos poliméricos baseados no termoplástico comercial de alto desempenho, poli(éter imida) (PEI), e na celulose bacteriana (CB), um polímero natural e biocompatível comumente utilizado como pele artificial. Os nanocompósitos foram idealizados para aplicação como substratos flexíveis em dispositivos orgânicos. Três tipos de substratos foram estudados: nanocompósito PEI/nanotubos de carbono (CNTs); nanocompósito CB/PEI; e CB modificada por camada de dióxido de titânio dopado com alumínio ( $\text{AlTiO}_2$ ). Os dois primeiros substratos foram utilizados na produção de dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs), enquanto o último na produção de um dispositivo fotodetector em meio aquoso – implante de retina. Os novos materiais foram caracterizados, principalmente, por suas propriedades ópticas e morfológicas, e os resultados foram utilizados para determinar suas possíveis aplicações. O nanocompósito PEI/CNT apresentou propriedades similares ao polímero puro quando produzido com baixas concentrações de CNTs. Para maiores concentrações os resultados obtidos mostraram-se inferiores aos do polímero puro. Já o nanocompósito CB/PEI apresentou propriedades comparáveis ou melhores que dos polímeros puros. Podemos destacar a grande melhoria em sua transparência óptica na região do visível, além de ter sido possível a obtenção de uma rugosidade superficial comparável à encontrada para substratos de vidro e

com maior homogeneidade em relação aos substratos de PEI. Ambos substratos foram funcionalizados pela deposição de uma camada de óxido de índio-estanho (ITO), que foi utilizado como eletrodo transparente na produção dos OLEDs. A análise da funcionalização da superfície mostrou que os filmes de ITO sobre os compósitos apresentou propriedades elétricas também comparáveis aos obtidos para substratos de vidro e PEI. No caso do substrato de CB/PEI foi verificada melhor estabilidade do filme de ITO nos testes de flexão, não sendo observado variações no valor de sua resistividade mesmo após sofrer flexão de 5mm de diâmetro. Os dispositivos produzidos no substrato compósito PEI/CNT também apresentaram propriedades semelhantes às obtidas pela utilização do polímero puro. A maior eficiência atingida por ambos dispositivos flexíveis chegou a 1,45  $\text{cd/m}^2$ , ainda abaixo dos valores obtidos para os substratos de vidro – 2,15  $\text{cd/m}^2$  no caso do substrato com ITO comercial e 2,00  $\text{cd/m}^2$  no caso do substrato com ITO depositado. Já os dispositivos produzidos no nanocompósito CB/PEI apresentou excelente eficiência (2,50  $\text{cd/m}^2$ ), sendo maior que o obtido para substratos revestidos com ITO comercial. O substrato de CB/ $\text{AlTiO}_2$  foi idealizado para melhorar a aderência do ITO no filme de CB quando em contato com a água. O resultado obtido foi bastante satisfatório, pois, além de manter a camada de ITO aderido ao substrato, melhorou em 46% sua rugosidade superficial. Essa modificação na morfologia da superfície acarretou em uma melhora significativa da resistividade elétrica do filme de ITO sobre o substrato flexível, uma redução de aproximadamente 63%. Os substratos modificados foram utilizados para a produção de um dispositivo fotodetector. Os resultados obtidos apontam substratos promissores para a produção de implantes de retinas flexíveis e biocompatíveis.

## Palavras-chave

Dispositivos orgânicos; eletrônica flexível; óxidos condutores transparentes; OLED; filmes finos; pulverização catódica; poli(éter imida); celulose bacteriana; compósitos.

## Abstract

Calil, Vanessa Luz; Cremona, Marco (advisor). **Development and characterization of flexible composite substrates for organic devices applications.** Rio de Janeiro, 2014. 182p. PhD. Thesis – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Over the past decades displays and solar cells technology had substantially evolved. For less than five decades ago the bulk technology was the most widely used worldwide. With the emergence of flat device technology a great revolution has occurred and, nowadays, this is the dominant technology in the field of displays and solar cells. The future technology has begun with the discovery of the organic semiconductor material which makes possible to replace conventional glass substrates for flexible substrates such as polymeric or metallic ones. In this thesis different types of polymeric composite substrates based on commercial high performance thermoplastic polyetherimide (PEI), and a natural and biocompatible polymer commonly used as artificial skin, bacterial cellulose (BC) has been developed. The above mentioned nanocomposites were developed for application as flexible substrates in organic devices. Three types of substrates were studied: PEI/carbon nanotubes (CNTs) nanocomposite; BC/PEI nanocomposite; and BC modified with an aluminum doped titanium dioxide (AlTiO<sub>2</sub>) layer. The first two substrates were used for the production of organic emitting devices (OLEDs), while the latter one was used for the production of a photodetector device in aqueous medium – retinal prosthesis. The new materials were mainly characterized by its optical and morphological properties and the results were used to determine its possible applications. PEI/CNT nanocomposite presented similar properties to the pure polymer when produced with low CNTs contents. For higher concentrations the results were inferior to those of the pure polymer. BC/PEI nanocomposite has showed comparable or better properties when compared with pure polymers. A highlight was the great improvement in their optical transparency in the visible region of electromagnetic spectrum, and the smooth surface achieved by the nanocomposite – comparable to that found for glass substrates and with better uniformity in relation to PEI substrates. Both substrates were functionalized by depositing a layer of tin doped indium oxide

(ITO), which was used as a transparent electrode in the production of OLEDs. The analysis of surface functionalization showed that electrical properties of ITO films onto composites were also comparable to those obtained for glass and PEI substrates. However, BC/PEI substrate presented better ITO film stability in bending tests, showing no changes in its resistivity value even after undergoing 5 mm diameter of bending. The devices produced in the PEI/CNT composite substrate has also similar properties to those obtained by using pure polymer. The higher efficiency achieved by both flexible devices reached  $1.45 \text{ cd/m}^2$  which is still below the values obtained for the glass substrates –  $2.15 \text{ cd/m}^2$  in the case of commercial ITO substrate and  $2.00 \text{ cd/m}^2$  in the case the substrate with deposited ITO. The devices produced onto CB/PEI composite substrates showed excellent efficiency ( $2.50 \text{ cd/m}^2$ ), a higher value than that obtained for substrates coated with commercial ITO. The CB/AlTiO<sub>2</sub> substrate was designed to improve the adhesion of the ITO film onto BC substrate when in contact with water. The result was quite satisfactory, because in addition to maintaining the ITO layer adhered to the substrate it has a 46% improvement in surface roughness. This change in surface morphology resulted in a significant improvement of ITO electrical resistivity, a reduction of approximately 63% was observed. The modified substrates were used for production of a photodetector device and the results showed a promising substrate for production of biocompatible and flexible retinal prosthesis.

## Keywords

Organic devices; flexible electronics; transparent conducting oxides; OLED; thin films; magnetron sputtering; poly(ether imide); bacterial cellulose; composite.

## Sumário

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 1      | Introdução  | 28 |
| 1.1.   | Dispositivos  | 31 |
| 1.1.1. | Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz (OLED)                                    | 33 |
| 1.1.2. | Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos (OPV)  | 37 |
| 1.2.   | Substratos  | 42 |
| 1.2.1. | Compósitos  | 46 |
| 1.2.2. | Compósitos estudados  | 47 |
| 1.3.   | Óxidos Condutores Transparentes (TCOs – <i>Transparent Conducting Oxides</i> )    | 54 |
| 1.3.1. | Óxido de Índio-Estanho  | 55 |
| 1.4.   | Camadas orgânicas   | 56 |
| 2      | Fundamentação Teórica   | 58 |
| 2.1.   | Compósitos  | 58 |
| 2.2.   | Propriedades dos nanocompósitos para aplicação em dispositivos orgânicos          | 59 |
| 2.2.1. | Propriedades óticas   | 59 |
| 2.2.2. | Estabilidade térmica  | 61 |
| 2.2.3. | Propriedades mecânicas  | 61 |
| 2.2.4. | Resistência química   | 63 |
| 2.2.5. | Propriedades da superfície  | 63 |
| 2.3.   | Propriedades dos eletrodos transparentes para aplicação em dispositivos orgânicos | 64 |
| 2.4.   | Semicondutores inorgânicos  | 66 |
| 2.4.1. | Distribuição de Fermi em um semicondutor inorgânico                               | 68 |
| 2.4.2. | Número de Portadores num Semicondutor inorgânico                                  | 69 |
| 2.4.3. | Mobilidade dos Portadores   | 70 |
| 2.4.4. | Propriedades elétricas e estruturais de filmes de óxido de Índio-Estanho (ITO)    | 70 |

|   |     |
|---|-----|
| 2.4.5. Efeito Hall  | 73  |
| 2.4.6. Método de Van der Pauw   | 74  |
| 2.5. Pulverização Catódica  | 75  |
| 2.5.1. Pulverização Catódica com Radiofrequência Assistida por Campo Magnético Constante ( <i>rf-magnetron sputtering</i> ) | 77  |
| 2.6. Semicondutores orgânicos   | 78  |
| 2.6.1. Luminescência e o OLED   | 79  |
| 2.6.2. Dispositivo Orgânico Fotovoltaico (OPV)  | 85  |
| <br>  |     |
| 3 Métodos Experimentais   | 89  |
| 3.1. Compósitos Poli(éter imida)/ Nanotubos de Carbono (PEI/CNT)  | 89  |
| 3.1.1. Dispersão de nanotubos de carbono no solvente NMP  | 90  |
| 3.2. Compósitos Celulose Bacteriana-Poli(éter imida) (CB-PEI)   | 92  |
| 3.3. Substratos de Celulose Bacteriana com camada de dióxido de titânio dopado com alumínio (AlTiO <sub>2</sub> )           | 93  |
| 3.4. Deposição de filmes finos de óxido de índio-estanho (ITO)  | 94  |
| 3.5. Fabricação dos OLEDs   | 97  |
| 3.6. Métodos e equipamentos de análise  | 99  |
| 3.6.1. Análise Termogravimétrica (TGA – <i>Thermogravimetric Analysis</i> )   | 99  |
| 3.6.2. Análise dinâmico-mecânica (DMA)  | 99  |
| 3.6.3. Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)  | 100 |
| 3.6.4. Medida de espessura dos compósitos   | 101 |
| 3.6.5. Microscopia de Força Atômica (AFM – <i>Atomic Force Microscopy</i> )   | 101 |
| 3.6.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)  | 102 |
| 3.6.7. Medida do Efeito Hall  | 102 |
| 3.6.8. Caracterização elétrica e óptica dos FOLEDs  | 103 |
| <br>  |     |
| 4 Resultados e Discussões: Compósito Poli(éter imida)/Nanotubos de Carbono  | 104 |
| 4.1. Análise sistemática da dispersão dos CNTs em NMP   | 105 |
| 4.1.1. Fotografia digital   | 105 |
| 4.1.2. Espectroscopia óptica na região do UV-Visível  | 105 |

|  |     |
|--|-----|
| 4.1.3. Microscopia óptica  | 106 |
| 4.1.4. Microscopia eletrônica de varredura   | 107 |
| 4.1.5. Espectroscopia Raman  | 108 |
| 4.2. Caracterização do substrato   | 109 |
| 4.2.1. Fotografia Digital  | 109 |
| 4.2.2. Espectroscopia óptica na região do UV-Visível   | 110 |
| 4.2.3. Microscopia óptica  | 113 |
| 4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura   | 115 |
| 4.2.5. Caracterização mecânica   | 115 |
| 4.3. Caracterização do recobrimento dos compósitos por uma camada de ITO (funcionalização)                   | 117 |
| 4.4. Utilização do compósito PEI/CNT para a fabricação de um dispositivo orgânico eletroluminescente (OLED). | 119 |
| <br>   |     |
| 5 Resultados e Discussões: Compósito Celulose Bacteriana-Poli(éter imida)                                    | 124 |
| 5.1. Caracterização do substrato   | 124 |
| 5.1.1. Fotografia Digital  | 124 |
| 5.1.2. Análise termogravimétrica   | 126 |
| 5.1.3. Espectroscopia óptica na região do UV-Visível   | 128 |
| 5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura   | 131 |
| 5.1.5. Microscopia de força atômica  | 132 |
| 5.1.6. Análise mecânica dinâmica   | 134 |
| 5.2. Caracterização da funcionalização de superfície   | 135 |
| 5.3. Caracterização do dispositivo orgânico  | 137 |
| <br>   |     |
| 6 Resultados e Discussões: Celulose Bacteriana/ Dióxido de Titânio dopado com Alumínio                       | 143 |
| <br>   |     |
| 7 Considerações Finais   | 152 |
| <br>   |     |
| 8 Referências Bibliográficas   | 159 |
| <br>   |     |
| 9 Apêndice 1 – Compósitos PEI/CNT preliminares   | 174 |

10 Apêndice 2 – Montagem do equipamento para medição de permeação a gases de substratos poliméricos

180

## Lista de Figuras

- Figura 1.1: Imagens de telas flexíveis apresentadas na CES 2013 (a) EA9800 da LG disponível comercialmente, (b) protótipo de aparelho de telefonia móvel com tela e bateria curva, da LG, (c) protótipo de aparelho de telefonia móvel com tela flexível e (d) tela curva, ambas da Samsung. 30
- Figura 1.2: Imagens de protótipos de telas flexíveis apresentadas na CES 2014 (a) da LG, (b) da Panasonic e (c) da Samsung. 31
- Figura 1.3: Estrutura básica de um OLED. 34
- Figura 1.4: Evolução da estrutura dos OLEDs. Na figura, HIL = camada injetora de buracos (*hole injecting layer*), HTL = camada transportadora de buracos (*hole transporting layer*), EML = camada emissiva (*emitting layer*), HBL = camada bloqueadora de buracos (*hole blocking layer*), ETL = camada transportadora de elétrons (*electron transporting layer*), PIN = Positivo, Intrínseco e Negativo é uma junção realizada com um semicondutor orgânico dopado tipo “p”, um semicondutor orgânico “intrínseco” e um semicondutor orgânico dopado tipo “n”. Gráfico adaptado de (GEFFROY, LE ROY e PRAT, 2006). 35
- Figura 1.5: Estrutura típica de um OPV. 38
- Figura 1.6: Representação esquemática da posição do zênite(†). 39
- Figura 1.7: a) Espectro da radiação solar no topo da atmosfera (AM0) e ao nível do mar (AM1,5), para atmosfera média e Sol no zênite(Radiação solar incidente) e b) representação esquemática dos espectros de referência de acordo com a angulação entre o zênite e a posição do Sol. 40
- Figura 1.8: Esquemática de prótese inorgânica de retina totalmente implantável que inclui fotodetector e gerador de estímulo de corrente, produzido por T. Tanaka et al. (TANAKA, SATO, *et al.*,

|  |    |
|--|----|
| 2007).   | 41 |
| Figura 1.9: Esquematização de nanodispositivo desenvolvido pela empresa Nano Retina, Inc., onde tanto fotodetector e gerador de estímulo de corrente são implantado na retina degenerada (ARAZI e GEFEN).                      | 42 |
| Figura 1.10: Temperatura de transição vítrea (T <sub>g</sub> ) de polímeros comercialmente disponíveis (CHOI, KIM e HA, 2008).   | 44 |
| Figura 1.11: Esquema de classificação de materiais compósitos.   | 47 |
| Figura 1.12: Estrutura molecular do polímero poli(éter imida) (PEI).   | 48 |
| Figura 1.13: Estrutura molecular da celulose. A figura também mostra um filme de celulose produzida por bactérias.   | 51 |
| Figura 1.14: a) MET de bactérias <i>G. xylinus</i> excretando fibrilas de celulose, b) imagem de microscopia eletrônica de varredura de celulose bacteriana e c) de plantas(SUTHERLAND, 1998).                                 | 52 |
| Figura 1.15: 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 (WILLIAMS, 2007). | 52 |
| Figura 1.16: Fotografias do compósito CB/ boehmita-GPTS (BARUD, 2010).   | 53 |
| Figura 1.17: MEV de membrana de celulose bacteriana contendo nanopartículas de prata (BARUD, REGIANI, <i>et al.</i> , 2011).   | 53 |
| Figura 2.1: Representação de um espalhamento grande angular e seu aspecto visual(Transmission Haze, 2010).   | 60 |
| Figura 2.2: Relação entre transmitância total e <i>haze</i> direcionadas para cada tipo de aplicação, células solares e telas. Adaptada de (FANG, ZHU, <i>et al.</i> , 2014).  | 60 |
| Figura 2.3: Esquematização de um dispositivo flexível completo (CHOI, KIM e HA, 2008).   | 62 |
| Figura 2.4: Esquematização de (a) diferentes tipos de rugosidade calculados na superfície de um substrato e (b) defeitos de superfície que podem levar à curtos-circuitos no dispositivos.                                     | 64 |
| Figura 2.5: Bandas de energia para materiais metálicos,  |    |

|  |    |
|--|----|
| semicondutores e isolantes.  | 67 |
| Figura 2.6: Semicondutores dopados com impurezas tipo-n e tipo-p.  | 68 |
| Figura 2.7: Função de distribuição de Fermi-Dirac ( $f_{FD}$ ) em relação ao nível de Fermi ( $E_F$ ).   | 69 |
| Figura 2.8: Estrutura do óxido de índio: a) célula unitária, b) átomo de índio localizado no centro de um octaedro levemente distorcido e c) altamente distorcido (PAINE, YEOM e YAGLIOGLU, 2009).   | 72 |
| Figura 2.9: Bandas de energia do óxido de índio-estanho  | 72 |
| Figura 2.10: Desenho esquemático do efeito Hall.   | 73 |
| Figura 2.11: Montagem experimental recomendada pelo NIST para realização de medidas de resistividade e efeito Hall através do método de Van der Pauw.  | 74 |
| Figura 2.12: Esquema dos efeitos de partículas energéticas bombardeando uma superfície. (OHRING, 1992)   | 76 |
| Figura 2.13: Representação dos mecanismos de injeção Fowler-Nordheim e emissão termoiônica, onde $\phi$ é a altura da barreira de potencial e $V$ é a tensão aplicada.   | 82 |
| Figura 2.14: Comportamento $J \times \xi$ para um OLED, e os respectivos tipos de transporte em cada região da curva (KALINOWSKI, 1999).   | 83 |
| Figura 2.15: Diagrama esquemático de um dispositivo fotovoltaico polimérico entre dois eletrodos no escuro com o alinhamento dos níveis de Fermi (a) e sob iluminação (b), a tensão de circuito aberto é aproximadamente o valor do potencial intrínseco em temperatura ambiente. n.v.: nível de vácuo; $\Phi$ : função trabalho dos eletrodos; $V_{apl}$ : tensão aplicada; $V_{OC}$ : tensão de circuito aberto; $V_i$ : potencial intrínseco. | 86 |
| Figura 2.16: Curva característica $J \times V$ para um dispositivo fotovoltaico.   | 87 |
| Figura 3.1: Estrutura molecular a) do polímero poli(éter imida) (PEI) e b) do solvente n-metil-pirrolidona (NMP).  | 89 |
| Figura 3.2: Esquema do processo de produção dos compósitos CB/PEI.   | 92 |
| Figura 3.3: Sistema de deposição e caracterização de dispositivos  |    |

|   |     |
|---|-----|
| do LADOR.   | 96  |
| Figura 3.4: Esquema da câmara de deposição de metais.   | 97  |
| Figura 3.5: Camadas utilizadas para fabricação dos OLEDs.   | 98  |
| Figura 3.6: Painel de alumina usada para as análises de TGA.  | 99  |
| Figura 3.7: Equipamento da Mettler Toledo modelo DMA/SDTA 861e utilizado para realizar os ensaios mecânicos desta tese.   | 100 |
| Figura 3.8: Equipamento de medida e porta amostra para medidas de efeito Hall da ECOPIA Hall Effect Measurement System HS 3000  | 102 |
| Figura 3.9: Esquematização do aparato experimental utilizado para relizar teste de flexibilidade dos filmes funcionalizados com camada de ITO.  | 103 |
| Figura 4.1: a) Espectros de transmissão na região do UV-Visível das soluções de CNTs/NMP logo após a dispersão. b) Espectros de transmissão em 500 nm das soluções de CNTs/NMP em função do tempo decorrido após a dispersão. | 106 |
| Figura 4.2: Microscopia eletrônica de varredura dos CNTs a) sem dispersar, b) 0,010% após o processo de dispersão.  | 107 |
| Figura 4.3: Espectros Raman dos CNTs dispersos em diferentes concentrações. Inserção: Região da banda D aumentada para mostrar o deslocamento da concentração de 0,004%.  | 109 |
| Figura 4.4: Imagens de câmera digital dos compósitos formados por (a) 0,05%, (b) 0,1% e (c) 0,2% de CNTs na matriz polimérica, PEI. As espessuras médias dos filmes são de 0,09 mm, 0,17 mm, 0,19 mm, respectivamente.        | 110 |
| Figura 4.5: Espectros de transmitância especular dos compósitos estudados em comparação com o espectro do polímero puro, correspondendo à porcentagem de 0,00% CNT.   | 111 |
| Figura 4.6: Espectros de transmitância a) total e b) difusa dos compósitos estudados em comparação com o espectro do polímero puro, correspondendo à porcentagem de 0,00% CNT.  | 112 |
| Figura 4.7: Espectros de <i>Haze</i> dos compósitos estudados em comparação com o espectro do polímero puro, correspondendo à porcentagem de 0,00% CNT.   | 113 |

- Figura 4.8: Imagens de microscopia óptica dos compósitos de concentração (a) 0,05%, (b) 0,1% e (c) 0,2% CNT em PEI. 114
- Figura 4.9: Imagens de microscopia óptica dos compósitos de concentração 0,1% CNT em PEI produzidos (a) antes e (b) após estudo de dispersão dos CNTs no solvente. 114
- Figura 4.10: Imagem de MEV da seção transversal do compósito de 0,1% CNT em PEI e esquematização da seção transversal de um filme. 115
- Figura 4.11: Valores de módulo de Young encontrados pela média de três (3) medidas em diferentes amostras e seu respectivo desviopadrão. 116
- Figura 4.12: Valores de a) alongamento na ruptura e b) de tensão de rompimento encontrados pela média de 3 medidas em diferentes amostras e seu respectivo desvio paradrão. 117
- Figura 4.13: Variação de resistividade após flexão em diâmetro determinado de substratos de PEI e compósitos 0,05%, 0,1%, 0,2% CNT em PEI e esquematização do aparato utilizado. 119
- Figura 4.14: Espectos de eletroluminescência de FOLEDs (a) com intensidade normalizada e (b) com densidade de corrente constante passando pelo dispositivo. 120
- Figura 4.15: Curvas características de (a) densidade de corrente vs. tensão (b) luminância vs. densidade de corrente e (c) eficiência luminosa vs. densidade de corrente. 121
- Figura 4.16: Fotografias do dispositivo produzido sobre compósito 0,05% CNT a) plano e b) flexionado. 123
- Figura 5.1: Imagens de câmera digital (a) da membrana de CB, e dos compósitos CB-PEI produzidos a partir de soluções de PEI de (b) 2,5%, (c) 5% e (d) 10%. 125
- Figura 5.2: Imagens de câmera digital dos compósitos produzidos a partir de solução de PEI com concentração de (a) 10% e (b) 12,5%. A figura da esquerda apresenta um compósito heterogêneo, em que os círculos pretos indicam regiões de acúmulo de solução durante o processo de secagem. Já na figura da direita, o uso de uma

- concentração mais elevada resultou em um compósito mais homogêneo. 126
- Figura 5.3: Análise termogravimétrica do compósito CB-PEI em comparação com os polímeros puros. É possível observar que as curvas de decomposição dos compósitos apresentam as mesmas etapas de degradação dos polímeros puros. 127
- Figura 5.4: Espectros de transmitância a) especular e b) total dos compósitos estudados em comparação com o espectro dos polímeros puros. 129
- Figura 5.5: Espectros de transmitâncias especular, difusa e total de membrana de celulose e compósito CB-PEI. 129
- Figura 5.6: a) Espectro de filmes de PEI com diferentes espessuras. b) Espectros do compósito CB-PEI em comparação com diferentes espessuras do filme de PEI. 130
- Figura 5.7: Imagem de MEV da seção transversal dos polímeros (a) PEI, (b) CB e (c) do compósito CB-PEI. 132
- Figura 5.8: Imagem de AFM da superfície dos polímeros (a) CB, (b) PEI, (c) do compósito CB-PEI produzido com solução de PEI 10% p/p e (d) CB-PEI produzido com solução de PEI 12,5% p/p. As linhas encontradas na superfície da PEI se devem a micro riscos provenientes de armazenamento e/ou armazenamento dos filmes. 133
- Figura 5.9: Curva típica Tensão versus Deformação de: (a) CB, (b) PEI e (c) CB-PEI. 134
- Figura 5.10: Variação de resistividade após flexão em diâmetro determinado de substratos de PEI e compósitos 0,05%, 0,1%, 0,2% CNT em PEI. No gráfico inserido é possível observar o aumento de resistividade sofrido pelo substrato de PEI quando flexionado em 5 mm de diâmetro. 137
- Figura 5.11: Espectros de eletroluminescência de FOLEDS (a) com intensidade normalizada e (b) com densidade de corrente constante passando pelo dispositivo. 138
- Figura 5.12: Curvas características de (a) densidade de corrente vs. tensão (b) luminância vs. densidade de corrente e (c) eficiência

- luminosa vs. densidade de corrente. 140
- Figura 5.13: Fotografias do dispositivo produzido sobre compósito CB-PEI a) desligado e b) ligado. É possível observar a não homogeneidade do dispositivo. Isto pode ocorrer devido a imperfeições na superfície em escala milimétrica, observáveis na própria imagem. 141
- Figura 6.1: Atividade obtida com estimulação luminosa de uma retina controle sobre um vidro/ITO (a), retina degenerada sobre vidro/ITO (b) e retina degenerada sobre vidro/ITO com uma camada de P3HT (c) (GHEZZI, ANTOGNAZZA, *et al.*, 2013). 144
- Figura 6.2: Aparato experimental utilizado pelo grupo do Prof. G. Lanzani (GHEZZI, ANTOGNAZZA, *et al.*, 2013). 144
- Figura 6.3: Membrana de CB recoberta com ITO após contato com água. É possível observar o filme de ITO trincado e não aderido ao substrato após a deposição de apenas uma gota de água. 145
- Figura 6.4: Membrana recoberta com camada de AlTiO<sub>2</sub> e ITO submersas em água. O filme de ITO permanece sobre a membrana. Na figura as letras A, B e C indicam substratos que receberam camada de AlTiO<sub>2</sub> com diferentes velocidades de rotação: 3000 rpm, 4500 rpm e 6000 rpm, respectivamente. 146
- Figura 6.5: Imagens de AFM dos substratos CB (a) e CB recoberta com AlTiO<sub>2</sub> com velocidade de rotação 6000 rpm (b) e 7500 rpm (c). 149
- Figura 6.6: Esquema do aparato experimental utilizado para testes de fotodetectors (a) sólidos, (b) híbrido sólido/líquido para aplicações em implantes de retina. 150
- Figura 6.7: Responsividade espectral do dispositivo fotodetector híbrido sólido/líquido produzido em membrana de CB. 150
- Figura 6.8: Gráficos de fotocorrente vs. tempo para os dispositivos produzidos em substratos de (a) vidro e (b) CB. A barra verde indica a exposição a iluminação. 151
- Figura 7.1: OLEDs desenvolvidos nos laboratórios da PUC-Rio e do Inmetro. 153
- Figura 7.2: Reprodução dos valores e limites para diferentes

- propriedades de substratos poliméricos para utilização em *displays* (CHOI, KIM e HA, 2008). 153
- Figura 7.3: OLEDs flexíveis produzidos durante período do Doutorado. 156
- Figura 9.1: Imagem de microscopia óptica por campo escuro dos compósitos de (a) 0,1%, (b) 1%, (c) 10% CNTs em PEI com aumento de 50 vezes, onde a barra de escala corresponde a 30  $\mu\text{m}$ . 177
- Figura 9.2: Imagens de MEV com 20000x de aumento da seção transversal de: a) PEI, b) nanotubos de carbono e c) compósito de 0,1% CNTs em PEI. 178
- Figura 9.3: Espectro Raman do compósito 0,1% CNT em PEI e do polímero PEI a) na região da banda G,  $1580\text{ cm}^{-1}$ , b) na região da banda G', aproximadamente  $2700\text{ cm}^{-1}$ . 179
- Figura 10.1: Fotografia e esquema do sistema de permeação a gases montado nos laboratórios da Dimat/Inmetro. O sistema consiste em uma entrada de gás (a) conectada à célula de permeação (b) e uma saída de escape com possibilidade de conexão com bomba de vácuo (c). A célula é composta de duas partes separadas pelo filme a ser medido, a entrada, com pressão ajustada pela entrada do cilindro, e o permeado, com pressão variável conforme permeação. As pressões de entrada e de permeado são medidas através de dois transdutores de pressão (d,e) e o sistema é isolado através de diversas válvulas (f-i) 181
- Figura 10.2: Gráficos da variação da pressão de permeado ( $\text{N}_2$ ) com o tempo dos filmes (a) de silicone e (b) de CB. 182

## Lista de Tabelas

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 1.1: Grandezas radiométricas e fotométricas equivalentes e suas unidades de medida.  | 36  |
| Tabela 1.2: Propriedades dos substratos flexíveis (WONG e SALLEO, 2009).  | 45  |
| Tabela 1.3: Exemplos das aplicações de diferentes tipos de funcionalização de superfícies por diferentes processos.   | 46  |
| Tabela 3.1: Soluções utilizadas para a dispersão de CNTs em NMP (a precisão da balança utilizada na pesagem dos materiais é de 0,0001 g).   | 90  |
| Tabela 3.2: Resumo das soluções utilizadas na produção dos novos compósitos PEI/CNT.  | 91  |
| Tabela 3.3: Espessura dos compósitos utilizados nos ensaios mecânicos.  | 100 |
| Tabela 4.1: Fotografias das soluções de CNTs em NMP logo após a dispersão e uma semana depois.  | 105 |
| Tabela 4.2: Microscopia óptica dos CNTs após dispersão. Aumentos de 20 e 100 vezes.   | 107 |
| Tabela 4.3: Relação entre as bandas D e G dos CNTs de referência e CNTs dispersos   | 108 |
| Tabela 4.4: Espessuras obtidas para os compósitos estudados. Espessuras e desvio padrão dados em <i>mm</i> .  | 110 |
| Tabela 4.5: Valores de número e mobilidade de portadores, resistividade e resistência de folha de filmes de ITO de 300 nm de espessura depositados sobre compósitos PEI-CNT com concentrações variadas. | 118 |
| Tabela 4.6: Resumo dos resultados obtidos na caracterização elétrica dos dispositivos rígidos e flexíveis.  | 122 |
| Tabela 5.1: Concentrações de celulose dos compósitos CB-PEI   |     |

|  |     |
|--|-----|
| obtidas de maneira indireta através de dois métodos.   | 126 |
| Tabela 5.2: Concentrações dos compósitos CB-PEI obtidas através da técnica de TGA.   | 128 |
| Tabela 5.3: Propriedades mecânicas encontradas para os filmes puros de CB e PEI e o compósito CB-PEI. Os valores e incertezas referem-se à média e desvio padrão de pelo menos 3 amostras.   | 135 |
| Tabela 5.4: Valores de número e mobilidade de portadores, resistividade e resistência de folha de filmes de ITO de 300 nm de espessura sobre compósitos CB-PEI, polímeros puros (PEI e CB) e vidro.  | 136 |
| Tabela 5.5: Resumo dos resultados obtidos na caracterização elétrica dos dispositivos rígidos e flexíveis.   | 139 |
| Tabela 6.1: Valores de resistividade, mobilidade e número de portadores da camada de ITO depositada sobre substratos de CB/AlTiO <sub>2</sub> antes e após imersão em água. A camada de AlTiO <sub>2</sub> foi depositada com diferentes velocidades de rotação (indicadas na tabela). | 147 |
| Tabela 6.2: Valores de resistividade, mobilidade e número de portadores da camada de ITO depositada sobre membranas de CB/AlTiO <sub>2</sub> com diferentes velocidades de rotação e tempos de secagem, antes e após imersão em água.  | 148 |
| Tabela 7.1: Sumário de algumas propriedades importantes para o emprego de substratos flexíveis em <i>displays</i> .  | 155 |
| Tabela 9.1: Resumo das soluções utilizadas na produção de compósitos PEI/CNT (a precisão da balança utilizada na pesagem dos materiais é de 0,0001 g).   | 174 |
| Tabela 10.1: Valores de seletividade encontrados para filmes padrão de silicone.   | 182 |

## Lista de Siglas

|                    |  |       |  |
|--------------------|--|-------|--|
| AC                 | Acetato de celulose                              | DMSO  | Dimetil sulfóxido                              |
| AFM                | Microscopia de força atômica                     | EL    | Eletroluminescência                            |
| Alq <sub>3</sub>   | Tris(8-hidroxiquinolina) alumínio                | EML   | Camada emissiva                                |
| AlTiO <sub>2</sub> | Óxido de índio dopado com alumínio               | ETL   | Camada transportadora de elétrons              |
| ASTM               | <i>American Society for Testing and Material</i> | FED   | <i>Flexible electronic device</i>              |
| AZO                | Óxido de zinco dopado com alumínio               | FF    | Fator de preenchimento                         |
| C <sub>60</sub>    | Fulereno   | FOLED | Dispositivo orgânico emissor de luz flexível   |
| CB                 | Celulose bacteriana                              | FPD   | <i>Flexible panel displays</i>                 |
| cd                 | Candela  | GPTS  | 3-glicidiloxi-propil trimetoxi-silano          |
| CES                | <i>Consumer Electronics Show</i>                 | HBL   | Camada bloqueadora de buracos                  |
| CNT                | Nanotubos de carbono                             | HFA   | Hexafluoracetona                               |
| CRT                | Tubos de raios catódicos                         | HIL   | Camada injetora de buracos                     |
| CTE                | <i>Coefficient of thermal expansion</i>          | HOMO  | Orbital molecular ocupado de mais alta energia |
| CuPC               | Ftalocianina de cobre                            | HTL   | Camada transportadora de buracos               |
| CVD                | Deposição química em fase vapor                  | IEC   | Comissão Internacional de Eletrotécnica        |
| Dimat              | Divisão de metrologia de materiais               |       |  |
| DMA                | Análise dinâmico-mecânica                        |       |  |
| DMF                | N-N-dimetil formamida                            |       |  |

|                 |  |        |  |
|-----------------|--|--------|--|
| IEEE            | <i>Institute of Electrical and Electronics Engineers</i> | NPB    | N,N'-difenil-N,N'-bis(1-naftil)(1,1'-bifenil)-4,4'diamina                              |
| IIT             | Instituto Italiano de Tecnologia                         | OFET   | Transistores orgânicos de efeito de campo  |
| IPCE            | <i>Incident photon converted to electron</i>             | OLED   | Dispositivo orgânico emissor de luz  |
| ISO             | Organização Internacional de Normalização                | OPV    | Dispositivos fotovoltaicos orgânicos   |
| ITO             | Óxido de índio-estanho                                   | P3HT   | Poli(3-hexiltiofeno)   |
| J <sub>sc</sub> | Corrente de curto circuito                               | PAR    | Poliarilato  |
| LADOR           | Laboratório de Dispositivos Orgânicos                    | PC     | Policarbonato  |
| LCD             | Tela de cristal líquido                                  | PCBM   | Fenil - C61 - ácido butírico -metil ester  |
| LED             | Diodo emissor de luz                                     | PCL    | Policaprolactona   |
| lm              | Lumen  | PCO    | Poliolefina cíclica  |
| LUMO            | Orbital vazio de menor energia                           | PDT    | Terapia fotodinâmica   |
| lx              | Lux  | PEDOT  | Poli(3,4-etileno dioxitiofeno)   |
| MEH-PPV         | poli(2-metoxi-5-(2'-etilexiloxi)-1,4-fenileno vinileno)  | PEEK   | Polieteretercetona   |
| MET             | Microscopia eletrônica de transmissão                    | PEI    | Poli(éter imida)   |
| MEV             | Microscopia eletrônica de varredura                      | PEN    | Poli(naftalato de etileno)   |
| MO              | Microscopia óptica                                       | PES    | Polietersulfona  |
| MWCNT           | Nanotubos de carbono de paredes múltiplas                | PET    | Poli(naftalato de etileno)   |
| NMP             | N-metil-pirrolidona                                      | PHOLED | Dispositivos orgânicos emissores de luz baseados em materiais orgânicos fosforescentes |
|                 |  | PI     | Poliimidaz   |
|                 |  | PIN    | Junção positivo, intrínseco, negativo  |

|        |  |                 |  |
|--------|--|-----------------|--|
| PLED   | Diodo orgânico emissor de luz fabricado a partir de polímeros          | TCL             | Corrente limitada por cargas aprisionadas                    |
| PNB    | Polinorboneno  | TCO             | Óxido transparente condutor                                  |
| PSS    | Poli(4-estireno sulfonato)   | TFSCLC          | Corrente limitada por carga espacial livre de armadilhas     |
| PVD    | deposição por fase vapor   | TFT             | Transistor de filme fino                                     |
| RF     | Radiofrequência  | Tg              | Temperatura de transição vítrea                              |
| RMS    | Rugosidade quadrática média  | TGA             | Análise termogravimétrica                                    |
| RTR    | Processos de produção em rolo  | THF             | Tetrahidrofurano   |
| SCLC   | Corrente limitada por carga espacial                                   | TOLED           | Dispositivos orgânico emissor de luz transparente            |
| SMOLED | Diodo orgânico emissor de luz fabricado a partir de pequenas moléculas | TPD             | (N,N'-difenil-N,N-bis[3-metilfenil]-1,1'bifenil-4,4'diamina) |
| sr     | Esferorradiano   | UV-Vis          | Ultravioleta-visível   |
| SWCNT  | Nanotubos de carbono de parede simples                                 | V <sub>oc</sub> | Tensão de circuito aberto                                    |
|        |  | WOLED           | Dispositivos orgânicos emissores de luz branca               |

# 1 Introdução

Desde a importante descoberta de polímeros eletricamente condutores, em 1977, reconhecido com o Prêmio Nobel de Química em 2000, os semicondutores orgânicos tornaram-se atraentes para uma vasta gama de aplicações eletrônicas e opto-eletrônicas (SHIRAKAWA, LOUIS, *et al.*, 1977), (The Nobel Prize in Chemistry 2000, 2013). A descoberta da eletroluminescência em pequenas moléculas conjugadas e em polímeros, em 1982 e 1989, respectivamente, representou um grande avanço para a eletrônica orgânica (TANG, 1982), (BURROUGHES, BRADLEY, *et al.*, 1990). Podemos citar como principais aplicações comerciais os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), os dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs), os transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs), entre outros (LOGOTHETIDIS, 2008).

O rápido crescimento da optoeletrônica e da demanda de dispositivos eletrônicos flexíveis tem sido evidentes na última década. Dispositivos eletrônicos construídos em substratos flexíveis (FEDs – *Flexible Electronic Devices*) possuem muitas vantagens quando comparados com os dispositivos fabricados em substratos rígidos como o vidro: perfil realmente fino, mecanicamente mais robustos e mais leves, habilidade de ser flexionados e dobrados para que um aparelho ofereça portabilidade, potencialmente mais baratos de produzir em larga escala, entre outras (CRAWFORD, 2005), (GEFFROY, LE ROY e PRAT, 2006), (CARCIA, MCLEAN, *et al.*, 2003). Com isso, é esperado que melhorem nosso dia-a-dia além de introduzir avanços na visualização da informação, na comunicação, na tecnologia da informação, na captação da energia solar, na iluminação, em sistemas de imagens de alta resolução, entre outros (LOGOTHETIDIS, 2008). Dentre as aplicações visadas, as mais promissoras são os módulos de iluminação, displays flexíveis e células fotovoltaicas orgânicas flexíveis (LOGOTHETIDIS, 2008).

A diversidade de aplicações da tecnologia de displays flexíveis torna difícil uma única definição que englobe a todas. O termo “display flexível” pode ser relacionado a diferentes significados. Eles podem apenas ser flexionados uma vez durante toda a sua vida, como por exemplo, durante sua fabricação para criar um display com a

forma desejada, ou, no caso de aplicações em displays portáteis, serem enrolados e desenrolados até 100 vezes por dia. Segundo a definição dada por Slikkerveer (SLIKKERVEER, 2003), um dispositivo eletrônico construído sobre substratos flexíveis é “um dispositivo de painel plano (...) que pode ser torcido, flexionado, moldado ou enrolado num raio de curvatura de alguns centímetros sem perder sua funcionalidade”.

A flexibilidade de um FED depende **diretamente** do substrato utilizado para construí-lo. Sendo assim, os substratos devem possuir propriedades específicas para que exerçam sua função de forma adequada (WONG e SALLEO, 2009):

1 – Propriedades ópticas: Displays transmissivos ou que emitam luz pelo substrato devem ser opticamente transparentes na região do visível;

2 – Rugosidade da superfície: Quanto mais finos os filmes, mais suas funções elétricas são sensíveis à rugosidade superficial. Asperezas e irregularidades de curto alcance ao longo do dispositivo devem ser evitadas, ao passo que as de longo alcance são aceitáveis. Substratos feitos de metal são normalmente irregulares em ambas as escalas, enquanto substratos plásticos podem ser irregulares apenas a longo alcance;

3 – Propriedades térmicas e termomecânicas: a temperatura de transição vítrea do polímero deve ser compatível com a temperatura máxima do processo de fabricação do mesmo. Desencontros térmicos entre os filmes finos e o substrato podem causar danos aos filmes durante os ciclos térmicos associados ao processo de fabricação;

4 – Propriedades químicas: Os substratos não devem liberar contaminantes e devem ser inertes a processos químicos, pois devem passar por uma vasta gama de solventes e produtos químicos durante os processos de fabricação do dispositivo. Substratos que possuem barreira contra permeação de gases atmosféricos levam vantagem. Para aplicação em OLEDs, a taxa de permeação a água deve estar abaixo de  $10^{-6} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$  e a de oxigênio menor que  $10^{-3} - 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  (CRAWFORD, 2005);

5 – Propriedades mecânicas: Os substratos devem possuir superfície mecanicamente resistente, pois uma superfície robusta sustenta as camadas do dispositivo sob impacto;

6 – Propriedades elétricas e magnéticas: Substratos condutores podem servir tanto como eletrodo comum quanto como blindagem eletromagnética, enquanto substratos isolantes minimizam o acoplamento capacitivo causado durante a

operação dos dispositivos. Substratos magnéticos podem ser usados temporariamente para sua fixação durante a fabricação dos dispositivos, ou para afixar os dispositivos prontos ao produto final.

A maior feira de tecnologia do mundo, a CES (do inglês *Consumer Electronics Show*), anuncia milhares de produtos anualmente, desde 1967. Entre as maiores inovações tecnológicas comercialmente disponíveis anunciadas nesta feira podemos citar: aparelhos de videocassete (VCR), em 1970; tocadores de CD (*Compact Disc Player*), em 1981; DVD (do inglês *Digital Versatile Disk*), em 1996; televisores de plasma, em 2001; televisores de OLED, em 2008; e finalmente OLEDs flexíveis, em 2013 (About CES, 2014).

Na CES 2013 a LG e a Samsung, por exemplo, mostraram modelos de aparelhos com telas curvas, Figura 1.1. A EA9800, da LG, tem tela OLED de 55 polegadas e, de acordo com a marca, a curvatura permite que toda a superfície da televisão fique equidistante dos olhos dos espectadores, o que reduziria a distorção das imagens (RUIC, 2013). Entretanto, a nova tecnologia chega às prateleiras brasileiras com preços bastantes altos. A EA9800 foi lançada no Brasil pelo preço de R\$ 40.000,00, mas já pode ser obtida em grandes lojas do varejo brasileiro por menos de R\$ 24.000,00. Em comparação com a principal tecnologia concorrente no mercado atual (as TVs LCD-LED), podemos encontrar por menos de R\$ 9.000,00, como por exemplo a Samsung Slim LED ES7000 (JESUS, 2012), (MAGAZINE LUIZA, 2014), (WALMART, 2014).

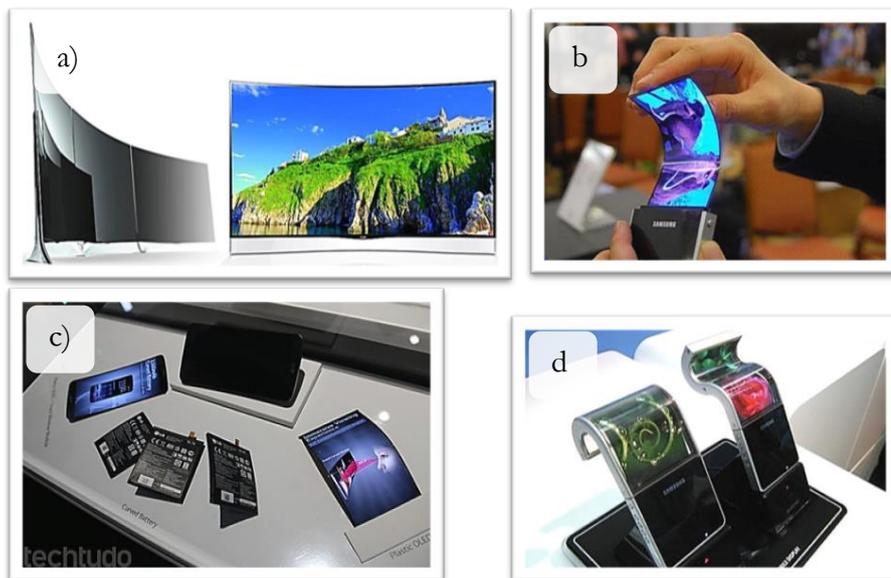


Figura 1.1: Imagens de telas flexíveis apresentadas na CES 2013 (a) EA9800 da LG disponível comercialmente, (b) protótipo de aparelho de telefonia móvel com

tela e bateria curva, da LG, (c) protótipo de aparelho de telefonia móvel com tela flexível e (d) tela curva, ambas da Samsung.

Já na CES 2014, a LG e a Samsung apresentaram ao público protótipos de telas de até 77 polegadas que permitem ajuste de curvatura, através de controle remoto, cujo funcionamento é mantido em segredo absoluto. A Panasonic, por sua vez, apresentou protótipos de uma televisão de 55 polegadas que pode ser curvada, para ambos os lados, mantendo a qualidade da imagem, Figura 1.2 (VITORINO, 2014).



Figura 1.2: Imagens de protótipos de telas flexíveis apresentadas na CES 2014 (a) da LG, (b) da Panasonic e (c) da Samsung.

### 1.1. Dispositivos

Pode-se definir um display como uma interface que apresente informações que estimulam a visão humana. A informação pode ser transmitida através de uma figura, texto e/ou filmes (LEE, LIU e WU, 2008). Podemos considerar as pinturas e os livros como displays rústicos, entretanto, o conteúdo de tais displays é imóvel e normalmente não pode ser apagado. Além disso, para ler um livro ou ver uma figura é necessária uma fonte de luz (natural ou artificial). Com isso, displays que usam sinais eletrônicos para criar imagens num painel foram surgindo ao longo dos anos. Tais displays são classificados como emissivos e não emissivos. Displays emissivos, como o tubo de raios catódicos (CRT), emitem luz de cada pixel que constitui a

imagem no painel. Já displays não emissivos, como os displays de cristal líquido modulam a luz, fornecida por uma lâmpada auxiliar, para formar as imagens e as cores do display, por meio da absorção, reflexão, refração e espalhamento da luz (LEE, LIU e WU, 2008).

O CRT é uma das tecnologias de displays mais bem sucedidas e foi largamente utilizada para a produção de televisores domésticos. Esta tecnologia trás inúmeras vantagens como: auto-emissão, amplo ângulo de visão, resposta rápida, boa saturação de cores, tempo de vida longo, e boa qualidade de imagem. Entretanto possui desvantagens com relação ao seu volume e peso. A profundidade de um CRT é aproximadamente igual à largura e altura do painel. Por exemplo, uma televisão de 19 polegadas (38.6 cm×30.0 cm) tem como profundidade aproximadamente 40 cm (LEE, LIU e WU, 2008). Desta forma, não é considerado um aparelho portátil, limitando suas aplicações.

Com o intuito de aumentar as aplicações dos displays eletrônicos, esforços foram feitos para desenvolver displays de painel plano (FPD – *Flat Panel Display*), os quais possuem um perfil relativamente fino, com apenas alguns centímetros de espessura, ou menos. A tecnologia FPD dominante no momento ainda é a tela de LCD, tendo o tamanho de sua diagonal variando entre uma polegada (micro display) e 100 polegadas. Este tipo de display funciona a partir da modulação da luz de fundo pelos cristais líquidos. Os cristais líquidos baseiam-se num meio birrefringente, e como tal, suas características eletro-ópticas dependem da direção da luz incidente, tornando o ângulo de visão uma questão crítica. LCDs contendo múltiplas camadas de compensação óptica exibem alto contraste, alta resolução, imagem nítida, boa saturação de cores, e amplo ângulo de visão. Entretanto, quando a tela está exposta à luz do sol, as imagens não são visíveis, por que a luz do sol refletida pelo LCD é mais intensa do que a transmitida pela luz de fundo. Este problema pode ser resolvido de duas formas: com um revestimento anti-reflexo ou com uma tela de LCD de reflexão. Esta última usa a luz ambiente para produzir a imagem exibida, e, desta forma, não necessita da luz de fundo, reduzindo consideravelmente seu peso. Porém, em geral, os LCDs reflexivos possuem desempenho inferior no que concerne ao contraste e à saturação de cores e ao ângulo de visão, quando comparados com os LCDs transmissivos. Além disso, a LCD reflexiva possui aplicações limitadas devido à dependência com a iluminação ambiente.

As limitações das telas de LCD, por serem telas não emissivas, tornaram promissor o uso de diodos emissores de luz (LEDs – *Light-emitting Diodes*) e diodos orgânicos emissores de luz(OLEDs) nas tecnologias FPD, o que reduz ainda mais a espessura das telas e seu consumo energético (LEE, LIU e WU, 2008). Os LEDs e os OLEDs são dispositivos eletroluminescentes produzidos a partir de materiais semicondutores inorgânicos e orgânicos, respectivamente. Elétrons e buracos recombinam-se no interior dos materiais emissores emitindo luz com comprimento de onda determinado pela energia da banda proibida. Recentemente, a tecnologia de LEDs ganhou espaço no comércio de televisores com as chamadas telas de LCD-LED onde os LEDs desempenham o papel de luz de fundo da tela LCD. As telas de LCD, LCD-LED e OLED formam a imagem com pixels num estado ligado ou desligado. O pixel de OLED é o próprio emissor de luz, e no estado desligado fica completamente preto, enquanto o pixel de telas LCD e LCD-LED, por ser um dispositivo transmissível, não permite a completa ocultação da luz de fundo. Apesar disso, esses dispositivos possuem muitas similaridades, o que pode pavimentar o caminho a favor da industrialização dos OLEDs.

### 1.1.1.

#### **Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz (OLED)**

Os primeiros estudos relativos à emissão luminosa de compostos orgânicos sob ação de campos elétricos foram publicados na década de 1950 por Bernanose (BERNANOSE, COMTE e VOUAUX, 1953). Em 1963, M. Pope, H. P. Kallannra e P. Magnante reportaram a eletroluminescência (EL) do antraceno e do antraceno dopado com tetraceno ambos em forma de filme com espessuras que variavam de 10 a 20  $\mu\text{m}$  (POPE, KALLMANN e MAGNANTE, 1963). Dois anos depois, W. Helfrich e W.G. Schneider publicaram um artigo sobre o mesmo assunto, porém com espessuras um pouco maiores, de 1 a 5 mm (HELFRICH e SCHNEIDER, 1965). Apesar da alta eficiência quântica obtida com estes materiais orgânicos, não houve surgimento de nenhuma aplicação, pois, devido à espessura dos cristais e da baixa qualidade dos contatos, funcionavam com tensões superiores a 400 V. Apesar da falta de aplicações, estes estudos levaram a um bom entendimento dos processos físicos básicos envolvidos na eletroluminescência orgânica, ou seja, injeção e transporte de portadores, formação de éxcitons e emissão de luz.

O primeiro salto tecnológico foi obtido por Tang e VanSlyke, pesquisadores da Kodak, em 1987, quando publicaram um artigo sobre OLEDs eficientes com baixa tensão de operação (TANG e VANSLYKE, 1987). Neste trabalho os autores construiriam um dispositivo utilizando filmes finos de material orgânico depositados por fase vapor (evaporação térmica resistiva). O uso deste método possibilitou o decréscimo da tensão de trabalho para cerca de 10 V, pois era possível controlar, com precisão, a espessura das camadas orgânicas.

Outro desenvolvimento de interesse tecnológico foi a descoberta em 1990 da eletroluminescência proveniente de polímeros, relatada por Burroughes et al. na Universidade de Cambridge. O diodo orgânico emissor de luz fabricado a partir de polímeros (PLED – *Polymeric OLED*) foi desenvolvido por *spin coating* a partir de uma solução de um monômero precursor, que foi então convertido em um polímero conjugado aquecendo-o a 250°C (BURROUGHES, BRADLEY, *et al.*, 1990). Um ano depois, em 1991, Braun e Heeger relataram o uso de um polímero conjugado solúvel, eliminando assim a necessidade de processamento térmico (BRAUN e HEEGER, 1991).

A estrutura básica de um OLED consiste de um filme fino de material orgânico entre dois eletrodos, como mostrado na Figura 1.3. Em OLEDs que emitem luz através do substrato, o ânodo é feito de óxidos condutores transparentes com alta função trabalho, e o cátodo, opaco, de um metal com baixa função trabalho. Já os OLEDs que emitem “por cima” necessitam de um cátodo transparente, e são normalmente feitos com uma camada semitransparente de metal e, então, recobertos por um óxido condutor transparente (GEFFROY, LE ROY e PRAT, 2006), (PARK, CHOI, *et al.*, 2005).

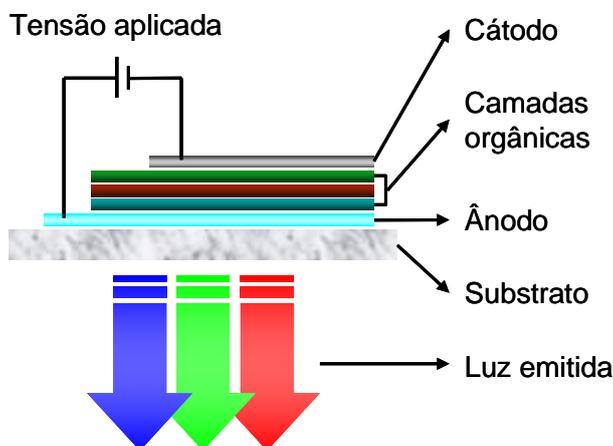


Figura 1.3: Estrutura básica de um OLED.

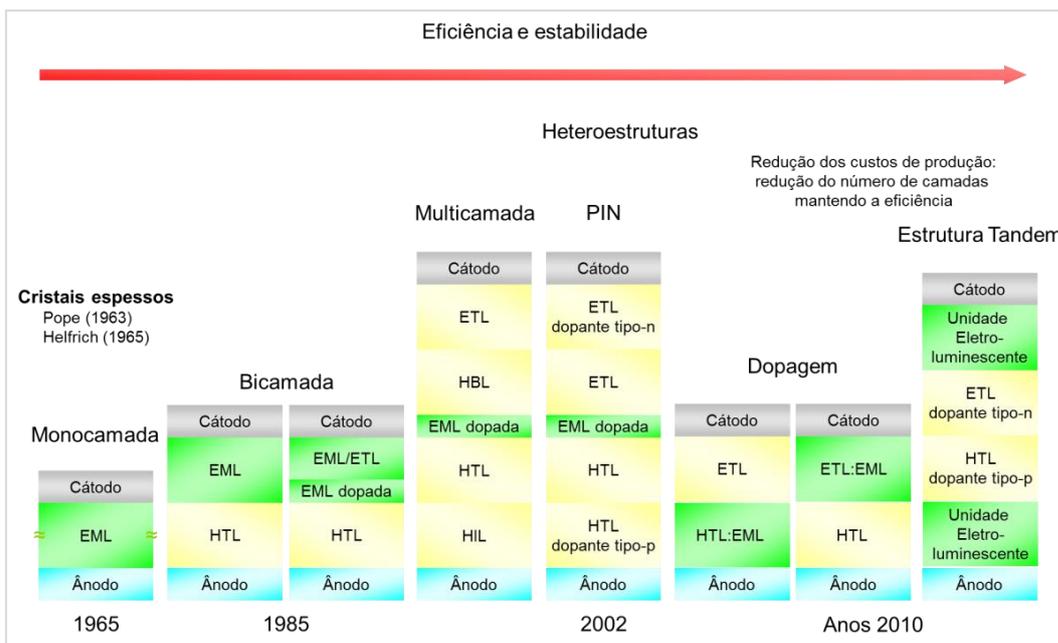


Figura 1.4: Evolução da estrutura dos OLEDs. Na figura, HIL = camada injetora de buracos (*hole injecting layer*), HTL = camada transportadora de buracos (*hole transporting layer*), EML = camada emissiva (*emitting layer*), HBL = camada bloqueadora de buracos (*hole blocking layer*), ETL = camada transportadora de elétrons (*electron transporting layer*), PIN = Positivo, Intrínseco e Negativo é uma junção realizada com um semiconductor orgânico dopado tipo “p”, um semiconductor orgânico “intrínseco” e um semiconductor orgânico dopado tipo “n”. Gráfico adaptado de (GEFFROY, LE ROY e PRAT, 2006).

Podemos agrupar idealmente os materiais orgânicos eletroluminescentes em dois grupos: pequenas moléculas e polímeros. O primeiro é a base para a fabricação de SMOLED (*Small Molecule OLED*) e o segundo para a fabricação de PLED. O desempenho eletroluminescente é geralmente bem similar para essas duas classes de materiais sendo que a principal diferença é o processo de deposição dos filmes finos orgânicos (GEFFROY, LE ROY e PRAT, 2006). Enquanto os compostos orgânicos de pequenas moléculas são normalmente depositados por evaporação em alto vácuo (“processo seco”), os polímeros são processados a partir de soluções (“processo molhado”). Por este motivo, dispositivos baseados nos primeiros permitem uma maior engenharia de camadas e arquiteturas mais sofisticadas quando comparadas aos PLEDs. A evolução histórica das arquiteturas dos OLEDs está mostrada na Figura 1.4 (GEFFROY, LE ROY e PRAT, 2006), (TSUTSUI e TERAJ, 2004), (CHEN e MA, 2012), (YOO, JEON, *et al.*, 2014), (TALIK, YEOH, *et al.*, 2014). Os primeiros estudos com antraceno na década de 1960 usavam uma simples estrutura monocamada. Desde o avanço realizado pelo grupo da Kodak, mais e mais camadas têm sido usadas nos SMOLEDs com funções específicas para cada uma: camada

injetora, transportadora e/ou bloqueadora de buracos, emissora e/ou transportadora de elétrons. Em comparação, a tecnologia PLED usa arquiteturas muito mais simples que consistem de apenas duas ou três camadas de polímeros, devido, principalmente aos problemas relacionados à solubilidade das diferentes camadas.

A caracterização da luz proveniente dos OLEDs pode ser realizada com o cálculo de alguns parâmetros importantes como luminância e radiancia. Para entender um pouco mais sobre esses parâmetros faz-se necessária a apresentação de alguns conceitos importantes como radiometria e fotometria. A radiometria descreve a transferência de energia (ou de energia por unidade de tempo) da radiação eletromagnética (UV, visível, IR) de uma fonte para um detector. Quando esta transferência de energia é normalizada pela resposta espectral do olho humano, chamamos de fotometria. É possível fazer uma correlação entre medidas radiométricas e fotométricas, porém é necessário ter sempre em mente que as grandezas fotométricas são ponderadas, em cada comprimento de onda, por uma eficácia luminosa (função) que modela a sensibilidade humana. A Tabela 1.1 a seguir apresenta as equivalências entre grandezas radiométricas e fotométricas, bem como suas unidades de medida.

Tabela 1.1: Grandezas radiométricas e fotométricas equivalentes e suas unidades de medida.

| Grandezas Radiométricas | Unidade               | Grandezas Fotométricas | Unidade                                    |
|-------------------------|-----------------------|------------------------|--|
| Fluxo radiante          | W                     | Fluxo luminoso         | Lumen (lm)                                 |
| Intensidade radiante    | W/sr                  | Intensidade luminosa   | lm/sr = candela (cd)                       |
| Irradiancia             | W/m <sup>2</sup>      | Iluminância            | lm/m <sup>2</sup> = lux (lx)               |
| Radiancia               | W/ m <sup>2</sup> ·sr | Luminância             | lm/ m <sup>2</sup> ·sr = cd/m <sup>2</sup> |

A estabilidade do dispositivo é um fator importante para a tecnologia de OLEDs. Assume-se para aplicações em displays um tempo de vida de aproximadamente 20.000 horas sob brilho de 100 cd·m<sup>-2</sup> (exceto a eletrônica portátil, que não necessita da operação contínua do display) (GEFFROY, LE ROY e PRAT, 2006), (MCCLUNEY, 1994). O fenômeno de degradação ocorre tanto sob operação quanto sob armazenamento, e resulta numa diminuição da luminância do dispositivo e num aumento da tensão de operação com o tempo para um valor de densidade de corrente constante. Três mecanismos de degradação são identificados nos

SMOLEDs (AZIZ e POPOVIC, 2004): degradação por pontos escuros, falha catastrófica e degradação intrínseca. Enquanto os dois primeiros mecanismos de degradação podem ser resolvidos por meio de controle adequado das condições de fabricação dos dispositivos (sala limpa, *glove-box*, encapsulamento), o mais desafiante é evitar os mecanismos de degradação intrínseca, sendo ainda uma questão crucial para o sucesso da tecnologia de OLED.

Devido às formas de fabricação dos OLEDs serem realizadas via evaporação térmica ou a partir de soluções, em contraste com outras tecnologias de displays, eles podem ser fabricados em substratos flexíveis. Na prática, existem três tipos de substratos disponíveis para aplicação em dispositivos flexíveis: folhas metálicas, vidros flexíveis (ultrafinos), e polímeros (plásticos). As propriedades típicas de cada material serão discutidas na seção 1.2, substratos.

### 1.1.2. Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos (OPV)

As pesquisas sobre os efeitos fotovoltaicos em células orgânicas começou com grande extensão na década de 1950, quando vários grupos mediram as forças fotoeletromotoras em vários semicondutores orgânicos sobre substratos inorgânicos (observando fotovoltagens de até 1 V) (CHAMBERLAIN, 1983). Entretanto, apenas em 1986 as primeiras células solares orgânicas produzidas em estrutura bicamada foram publicadas por C.W. Tang (TANG, 1986). Um aumento significativo da eficiência das células foi obtido por N. S. Sariciftci et. al., em 1993, através da utilização de uma blenda de poli(2-metoxi-5-(2'-etilxiloxi)-1,4-fenileno vinileno) e fulereno (MEH-PPV:C<sub>60</sub>) (SARICIFTCI, SMILOWITZ, *et al.*, 1992). Além dos dispositivos bicamada, outras estruturas podem ser encontradas na literatura, como por exemplo, a estrutura “tandem” (YANG, CHEN, *et al.*, 2012), (LI, KUBIS, *et al.*, 2014), a estrutura de heterojunção de volume invertida (UDUM, DENK, *et al.*, 2014), (SCHARBER e SARICIFTCI, 2013) e a estrutura “dobrada” (KIM, MARGULIS, *et al.*, 2013), (ANDERSSON, TVINGSTEDT e INGANÄS, 2008). Entretanto, apesar de todos os esforços, os OPVs ainda apresentam eficiência reduzida, menor que 10%, contra até 25% encontrados em células solares inorgânicas produzidas com silício cristalino (JØRGENSEN, CARLÉ, *et al.*, 2013).

Um dispositivo fotovoltaico consiste em substâncias orgânicas colocadas entre dois eletrodos (ou extratores de corrente), como ilustrado na Figura 1.5. Um dos

eletrodos deve ser transparente, necessariamente, sendo que o mais utilizado é o óxido de índio-estanho (ITO). Assim como no caso dos OLEDs, dependendo do tipo de substrato a ser utilizado, o eletrodo transparente deve estar localizado acima ou abaixo da(s) camada(s) orgânica(s).

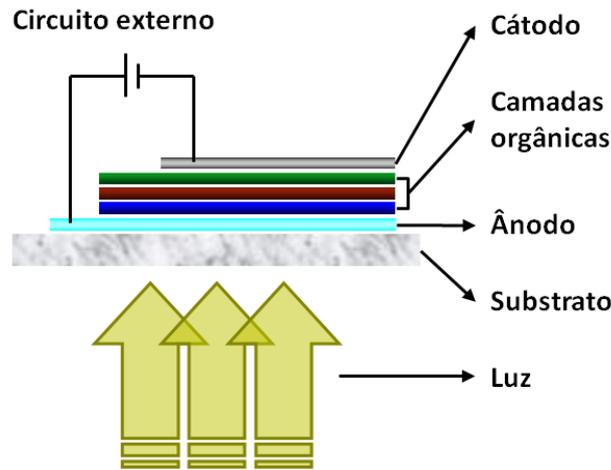


Figura 1.5: Estrutura típica de um OPV.

Os dispositivos fotovoltaicos podem ser divididos em duas classes dependendo de sua aplicação tecnológica: conversão de potência elétrica (células solares) ou detecção de luz (fotodetectores, fotocondutores). Enquanto um fotodetector pode apresentar sensibilidade para apenas um comprimento de onda, as células solares devem possuir uma ampla sensibilidade ao espectro solar de emissão.

Os testes de células solares são realizadas segundo normas internacionais como a ISO 9845-1:1992, a ISO 15387:2005, a IEC 60904, entre outras (\*), sendo que todas elas foram idealizadas para dispositivos fotovoltaicos inorgânicos (baseados na tecnologia do silício). Para realização dos testes faz-se necessário uso de simuladores solares. A intensidade de radiação solar é uma grandeza que nos informa a quantidade de potência luminosa fornecida pelo Sol, medida em determinada área e é, normalmente, expressa em Watts por metro quadrado [ $\text{W}/\text{m}^2$ ]. Seu valor, se medido fora da atmosfera terrestre, é de  $1367 \text{ W}/\text{m}^2$  e é chamada de constante solar. A medição da potência luminosa solar realizada na superfície terrestre apresentará valores diferentes da constante solar devido aos efeitos de absorção, reflexão e espalhamento de energia, resultado da interação da radiação solar com a atmosfera. Fatores climáticos (nuvens), de relevo (lagos, montanhas) e a inclinação do sol em

---

\*: ISO, Organização Internacional de Normalização – sigla do inglês *International Organization for Standardization*, e IEC, Comissão Internacional de Eletrotécnica – sigla do inglês *International Electrotechnical Commission*.

relação ao zênite (†) (FILHO e SARAIVA, 2010), Figura 1.6, também influenciam bastante na intensidade de radiação solar recebida na superfície terrestre.

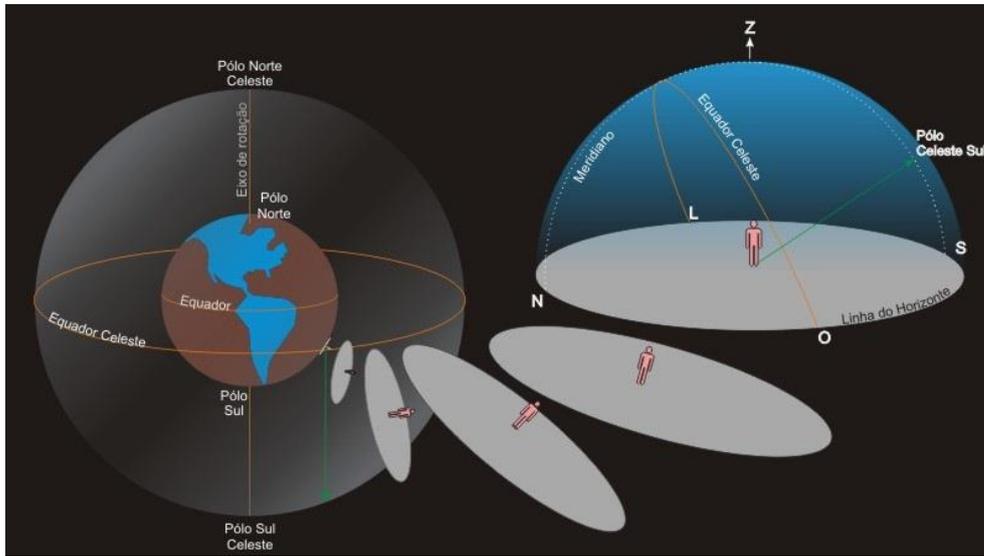


Figura 1.6: Representação esquemática da posição do zênite(†).

A simulação da radiação solar é realizada através de espectros como o AM0, para simular medições realizadas fora da atmosfera, e o AM1,5, para simular medições na superfície terrestre em um dia claro, Figura 1.7(a), onde a sigla AM vem do inglês *Air Mass* – massa de ar. Os espectros de referência variam de acordo com o ângulo do sol em relação ao zênite, conforme ilustrado na Figura 1.7(b). No Brasil, o espectro de referência mais utilizado é o AM1,5 devido a posição média do sol em relação ao zênite médio do território nacional.

A caracterização de um dispositivo fotovoltaico retorna quantidades importante como eficiência quântica externa (IPCE), tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ), corrente de curto circuito ( $J_{SC}$ ), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão de potência ( $\eta$ )‡, (SJTERNA, OLSSON e GRANQVIST, 1994).

Uma possível e importante aplicação dos fotodetectores é o uso em implantes de retina para recuperar a sensação visual em pacientes cegos. A primeira vez que implantes deste tipo foram implantados com sucesso foi relatado no encontro *Electron Devices Meeting*, organizado pelo Instituto de Engenharia Elétrica e Eletrônica (IEEE, do inglês *Institute of Electrical and Electronics Engineers*), em 2007. Um grupo de

†: Em astronomia, zênite é o ponto superior da esfera celeste, segundo a perspectiva de um observador na superfície do astro em que se encontra.

‡: As siglas IPCE,  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$  e FF vem do inglês: IPCE (*incident photon converted to electron*);  $V_{OC}$  “OC” (*open circuit*);  $J_{SC}$  “SC” (*short circuit*) e FF (*fill factor*).

pesquisadores do Japão produziu uma prótese inorgânica de retina totalmente implantável que inclui fotodetector e gerador de estímulo de corrente e realizou testes em coelhos (TANAKA, SATO, *et al.*, 2007). Nestes experimentos os resultados obtidos sugerem que o coelho percebe a luz pela estimulação de corrente elétrica na retina.

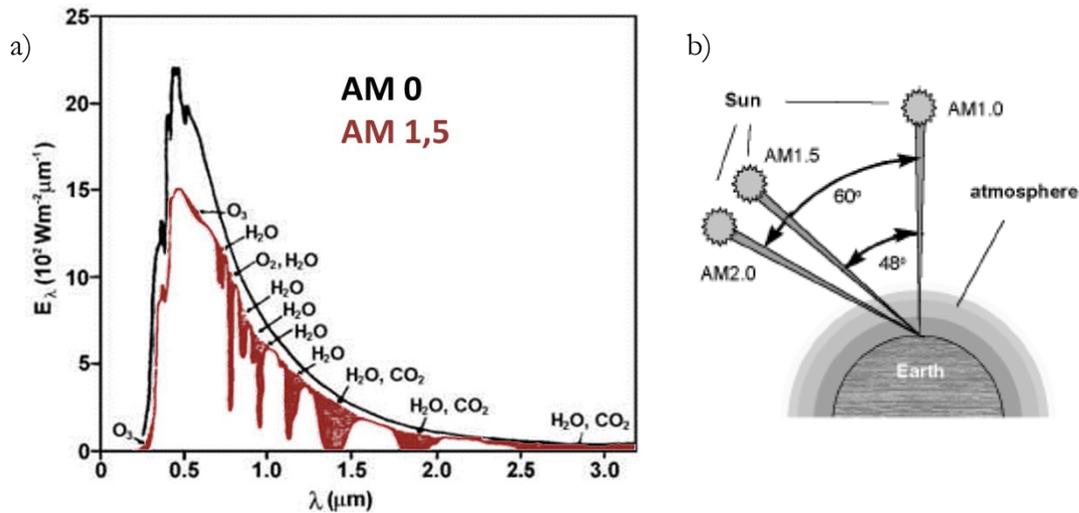


Figura 1.7: a) Espectro da radiação solar no topo da atmosfera (AM0) e ao nível do mar (AM1,5), para atmosfera média e Sol no zênite (Radiação solar incidente) e b) representação esquemática dos espectros de referência de acordo com a angulação entre o zênite e a posição do Sol.

Este tipo de sistema, que ainda é alvo de pesquisa, requer anestesia geral e uma operação de seis horas para ser implantado cirurgicamente e construir e ligar várias peças de *hardware* no olho ou, alternativamente, inserir cirurgicamente um implante no interior do olho, que é ligado a um fio que passa através do crânio do paciente. Nos dois casos uma câmera externa e um transmissor são construídos em um óculos especialmente projetado (Figura 1.8) e o paciente ainda deve usar um cinto com um processador de vídeo e bateria que carrega o sistema. Entretanto, devido a arquitetura do sistema, o paciente é capaz de ver apenas para a frente, sendo que deve mover a cabeça toda para alterar o campo de visão. Além disso, sistemas deste tipo permitem ao paciente apenas diferenciar entre luz e sombra e, talvez, identificar a existência de um objeto.

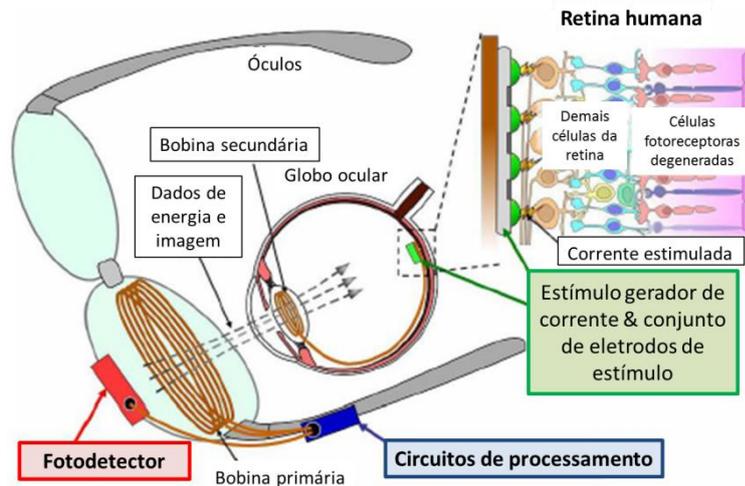


Figura 1.8: Esquemática de prótese inorgânica de retina totalmente implantável que inclui fotodetector e gerador de estímulo de corrente, produzido por T. Tanaka et al. (TANAKA, SATO, *et al.*, 2007).

Em 2009, uma empresa israelense com sede na cidade de Herzliya foi criada, a Nano-Retina, Inc., onde grandes avanços foram alcançados na área de micro implantes de retina. O chip foi testado com sucesso em porcos e o protótipo humano, denominado Bio-Retina, deve ser testado já no ano de 2015. Ao contrário da tecnologia concorrente, descrito anteriormente, o dispositivo todo é implantado no olho, ou seja, o fotodetector é colocado sobre a retina danificada, Figura 1.9. A Bio-Retina incorpora vários componentes de tamanhos nanométricos em um implante plano e pequeno, do tamanho da unha de uma criança (ARAZI e GEFEN). Com este novo dispositivo a empresa promete que o dispositivo seja implantado na parte posterior do olho em uma operação de apenas 30 minutos e apenas com anestesia local. A visão recuperada do paciente lhe permitirá ver televisão e identificar rostos graças a uma resolução de 2000 pixels (o modelo mais sofisticado). Além disso, o dispositivo atuará de maneira harmoniosa com os movimentos naturais do olho, inclusive os do globo ocular ou a dilatação das pupilas, o que facilitará ao paciente olhar de lado a lado sem a necessidade de girar a cabeça. No entanto, o dispositivo apenas permitirá que o paciente veja em preto e branco, e não poderão dirigir ou ler letras que não sejam de grandes dimensões.

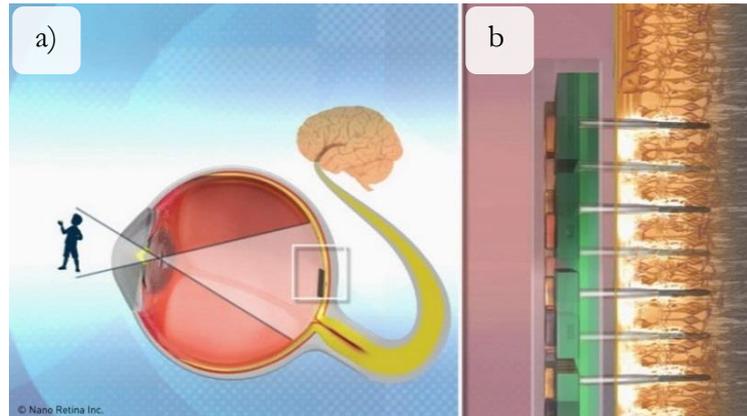


Figura 1.9: Esquematização de nanodispositivo desenvolvido pela empresa Nano Retina, Inc., onde tanto fotodetector e gerador de estímulo de corrente são implantado na retina degenerada (ARAZI e GEFEN).

A utilização de dispositivos fotodetectores orgânicos podem ajudar no desenvolvimento de novos implantes de retina com melhor adaptação dos pacientes. Recentemente, um dispositivo orgânico fotovoltaico de camada simples foi utilizado para a estimulação neuronal por meio de um processo de foto-excitação (GHEZZI, ANTOGNAZZA, *et al.*, 2013). Esta interface bio-orgânica restaurou a sensibilidade à luz em explantes de retinas de ratos com fotorreceptores degenerados, revelando que dispositivos totalmente orgânicos podem desempenhar um papel importante no futuro dos implantes de próteses sub-retinianas.

Todos os dispositivos, sejam emissores de luz ou fotodetectores, são basicamente compostos por I) substrato, II) eletrodos, III) camadas orgânicas. Nas próximas sessões cada um desses componentes serão discutidos e diversos materiais serão apresentados para utilização de cada componente.

## 1.2. Substratos

Atualmente, as placas de vidro são os substratos padrão em tecnologia de telas planas. As placas de vidro se tornam flexíveis quando sua espessura é reduzida a centenas de micrômetros. Estas folhas de vidro conservam todas as vantagens da placa de vidro: transmitância acima de 90% na região do espectro visível, superfície lisa (rugosidade RMS de 1 nm ou menos) e resistência à riscos, tolerância a temperaturas de até 600 °C, estabilidade dimensional elevada, baixo coeficiente de expansão térmica (aproximadamente  $4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), resistência à maioria dos processos

químicos, impermeabilidade à água e ao oxigênio, isolante elétrico. No entanto, o vidro flexível é frágil e difícil de lidar.

Substratos produzidos a partir de folhas metálicas com menos de 125  $\mu\text{m}$  de espessura são flexíveis e atraentes para aplicações em dispositivos emissivos ou reflexivos, que não necessitam de substratos transparentes. O aço inoxidável tem sido amplamente utilizado devido à sua alta resistência à corrosão e produtos químicos industriais. Este tipo de substrato pode tolerar processos cuja temperatura é superior a 1000  $^{\circ}\text{C}$ , possui estabilidade dimensional, é impermeável à umidade e ao oxigênio da atmosfera, pode atuar como dissipador de calor e fornecer blindagem eletromagnética. Em geral, os substratos de aço inoxidável são mais duráveis do que folhas de plástico e de vidro.

Tipicamente a chapa de aço inoxidável possui marcas nítidas de rolamento em sua superfície devido à laminação, o que pode acarretar falhas no funcionamento do dispositivo. O aço mais cuidadosamente laminado possui rugosidade da superfície de aproximadamente 100 nm, em contraste com o substrato de vidro, com menos de 1 nm. Esta é uma questão particularmente importante para os OLEDs, que precisam de uma rugosidade inferior a 5 nm (WONG e SALLEO, 2009).

Os substratos fabricados a partir de polímeros são altamente flexíveis, mais baratos, e processáveis em rolos. No entanto, possuem estabilidade térmica e dimensional menor que os substratos de vidro, além de serem permeáveis a oxigênio e água. É essencial que a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) seja compatível com a temperatura de processamento do dispositivo, porém, esta não é uma condição suficiente. Estabilidade dimensional e baixo coeficiente de expansão térmica também são fatores importantes, 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.

Existe uma variedade de polímeros candidatos a substratos flexíveis, como mostrados na Figura 1.10 em que é mostrada a  $T_g$  e a temperatura de operação máxima ( $T_{MÁX}$ ) de alguns dos polímeros (com  $T_{MÁX}$  mais baixos). Estes polímeros podem ser divididos em cristalinos, como poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(naftalato de etileno) (PEN) e polieteretercetona (PEEK); não cristalinos, como policarbonato (PC) e polietersulfona (PES), e materiais de alta  $T_g$ , como PC modificado, poliarilato (PAR), poliolefinas cíclicas (PCO), polinorboneno (PNB) e poliimidaz (PI) (CHOI, KIM e HA, 2008).

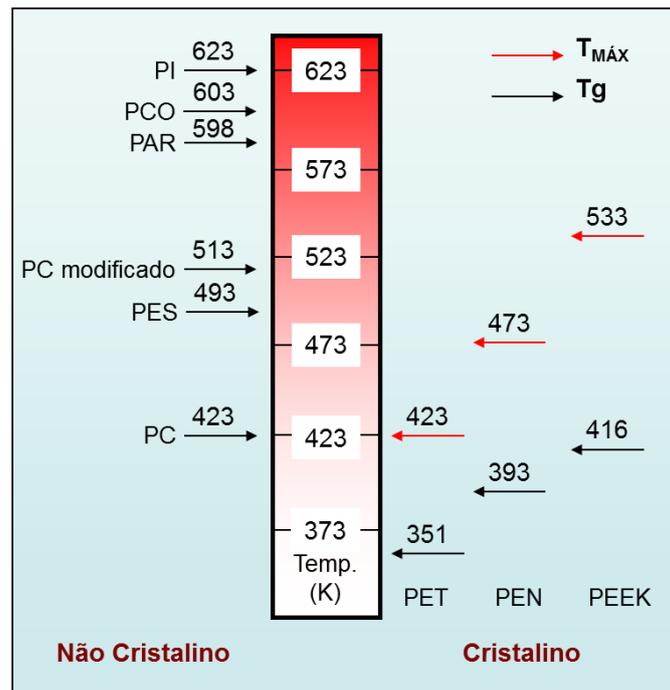


Figura 1.10: Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de polímeros comercialmente disponíveis (CHOI, KIM e HA, 2008).

Substratos de PC, PES, PAR e PCO são opticamente transparentes e possuem  $T_g$  relativamente alta quando comparados com substratos de PET e PEN, mas seu coeficiente de expansão térmica é de  $50 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  ou maior. Além disso, possuem baixa resistência a processos químicos. Muitas pesquisas têm sido realizadas com substratos de PET, PEN e PI, devido ao seu coeficiente de expansão térmica relativamente pequeno ( $15 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $13 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  e  $16 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , respectivamente), seus módulos elásticos relativamente elevados e sua resistência a processos químicos.

Os polímeros PET e PEN são opticamente transparentes (com transmitância da ordem de 85% no espectro visível), mas sua temperatura de operação máxima é de apenas  $150^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$ , respectivamente, mesmo após tratamento por recozimento. Em contraste, as PI possuem  $T_g$  de aproximadamente  $350^\circ\text{C}$ , porém possui coloração amarela.

As propriedades dos três tipos de substrato estão listadas na Tabela 1.2 para folhas de  $100 \text{ } \mu\text{m}$  de espessura (WONG e SALLEO, 2009).

Para que estes tipos de substratos sejam utilizados em dispositivos flexíveis, sua superfície deve ser funcionalizada. Entende-se por superfície o limite físico entre duas fases (sólido-gás, sólido-líquido, líquido-gás, líquido<sub>1</sub>-líquido<sub>2</sub>, sólido<sub>1</sub>-sólido<sub>2</sub>). No caso de superfícies sólidas, define-se certa profundidade de camadas moleculares como superfície. Teoricamente apenas uma monocamada de átomos ou moléculas,

que é a interface imediatamente atingida pela segunda fase, é chamada de superfície. Porém, na prática ela depende das técnicas espectroscópicas utilizadas. Os avanços tecnológicos nestes equipamentos de medida fazem com que se chegue mais próximo aos valores teóricos. Assim, atualmente se aceita a profundidade de 10-100 nm como definição prática de superfície (ERBIL, 2006). A funcionalização delas é sua modificação, através de processos físicos, químicos, ópticos ou mecânicos, tornando possível a combinação de materiais volumétricos, com propriedades mecânicas, elétricas e/ou óticas adequadas, e uma superfície apropriada. Na Tabela 1.3 podemos encontrar alguns exemplos de materiais cuja superfície foi funcionalizada de acordo com sua aplicação através de técnicas apropriadas.

Tabela 1.2: Propriedades dos substratos flexíveis (WONG e SALLEO, 2009).

| Propriedade                            | Unidade          | Vidro        | Plásticos<br>(PEN, PI)          | Aço inoxidável                             |
|--|------------------|--------------|---------------------------------|--|
| Espessura                              | µm               | 100          | 100                             | 100  |
| Peso                                   | g/m <sup>2</sup> | 250          | 120                             | 800  |
| Raio de curvatura mín                  | cm               | 40           | 4                               | 4  |
| Processável em rolos                   | -                | Impossível   | Possível                        | Sim  |
| Transparente                           | -                | Sim          | Alguns                          | Não  |
| Temperatura máxima de processamento    | K<br>(°C)        | 873<br>(600) | 453, 673<br>(180, 300)          | 1273<br>(1000)                             |
| Permeável a água e oxigênio            | -                | Não          | Sim                             | Não  |
| Necessita pré-tratamento térmico?      | -                | Talvez       | Sim                             | Não  |
| Necessita camada de barreira? Por quê? | -                | Talvez       | Sim: passivação química, adesão | Sim: isolante elétrico, passivação química |
| Condutividade elétrica                 | -                | Nenhuma      | Nenhuma                         | Alta                                       |
| Condutividade térmica                  | W/m°C            | 1            | 0,1 – 0,2                       | 16   |

No contexto deste trabalho, funcionaliza-se a superfície dos substratos poliméricos através da deposição de materiais que combinam transparência óptica no espectro visível com razoável condutividade elétrica. Além da aplicação como eletrodo para a maior parte das tecnologias de displays em painéis planos como displays de LCDs e de OLEDs, esses materiais são também utilizados como: eletrodos coletores em células solares, eletrodos de efeito degelante nos pára-brisas dos aviões, blindagem anti-estática e eletromagnética, espelhos refletores de calor e sensores (PAINE, YEOM e YAGLIOGLU, 2009).

Tabela 1.3: Exemplos das aplicações de diferentes tipos de funcionalização de superfícies por diferentes processos.

| Aplicação  | Método utilizado   | Referência                              |
|--|--|---|
| Sensores de O <sub>2</sub> pela modificação da superfície do vidro com grupos funcionais do tipo SiCl <sub>x</sub> | Físico-químico: ambiente de plasma de SiCl <sub>4</sub>          | (ASSIS, 2001)                           |
| Prótese vascular pela funcionalização do polímero (Teflon) melhorando a interação com as células endoteliais       | Físico:<br>ambiente de plasma de O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> | (DEKKER, REITSMA, <i>et al.</i> , 1992) |
| Funcionalização do aço inoxidável com TiN para melhorar a biocompatibilidade do aço em implantes                   | Químico:<br>CVD com HCl gasoso                                   | (STAIA, PUCHI, <i>et al.</i> , 1996)    |

Esses materiais podem ser classificados em: metais puros ultrafinos; polímeros conjugados altamente dopados; e óxidos e nitretos semicondutores degenerados de banda proibida larga. As propriedades dos filmes metálicos ultrafinos dependem principalmente da espessura (muitas vezes menores que 5 nm). Os polímeros conjugados condutores são sensíveis ao oxigênio e à umidade presentes na atmosfera e, por isso, essa classe de materiais necessita encapsulamento eficiente. Já os óxidos condutores transparentes combinam transparência óptica e baixa resistência elétrica de folha, tornando-os a escolha mais aceita entre os pesquisadores e pela indústria. Dentro desta classe, os óxidos de índio são os mais utilizados em dispositivos de alto desempenho (PAINE, YEOM e YAGLIOGLU, 2009).

Substratos poliméricos flexíveis vêm sendo estudados em nosso grupo desde 2008 (LEGNANI, VILANI, *et al.*, 2008), (CALIL, LEGNANI, *et al.*, 2009). Em particular, em meu trabalho de mestrado foram estudados dois tipos de polímeros: biocompatível (celulose bacteriana) e termoestável (polieterimida) (CALIL, 2010). Visando a continuação desses estudos, optou-se pelo estudo de compósitos baseados nestes dois polímeros.

### 1.2.1. Compósitos

De uma maneira geral, um compósito pode ser considerado como qualquer material multifásico que exhibe uma proporção significativa das propriedades de

ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades (CALLISTER, 2008).

Um compósito é um material multifásico que é feito artificialmente, em contraste com um material que ocorre ou se forma naturalmente. Além disso, as fases constituintes devem ser quimicamente diferentes e estar separadas por uma interface distinta. Muitos materiais compósitos são constituídos por apenas duas fases: uma é denominada matriz, a qual é contínua e envolve a outra fase, chamada de fase dispersa. Os materiais compósitos podem ter matrizes metálicas, cerâmicas ou poliméricas, cada um com características específicas. Os metálicos possuem excelente ductilidade, condutividade térmica e elétrica. Já os cerâmicos se destacam por sua elevada resistência ao calor apesar de sua extrema fragilidade. Os poliméricos possuem baixa densidade e fácil conformação, além da elevada resistividade elétrica.

Alguns materiais compósitos são bem conhecidos e usados amplamente. Podemos citar: o concreto, onde o cimento é a matriz e a brita e areia são a fase dispersa; plástico reforçado com fibra de vidro, onde a resina polimérica (plástico) é a matriz e a fibra de vidro é a fase dispersa; entre outros. As propriedades dos compósitos são função: das propriedades das fases constituintes, de suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa. Neste contexto, podemos classificar os materiais compósitos segundo o esquema da Figura 1.11 (CALLISTER, 2008).

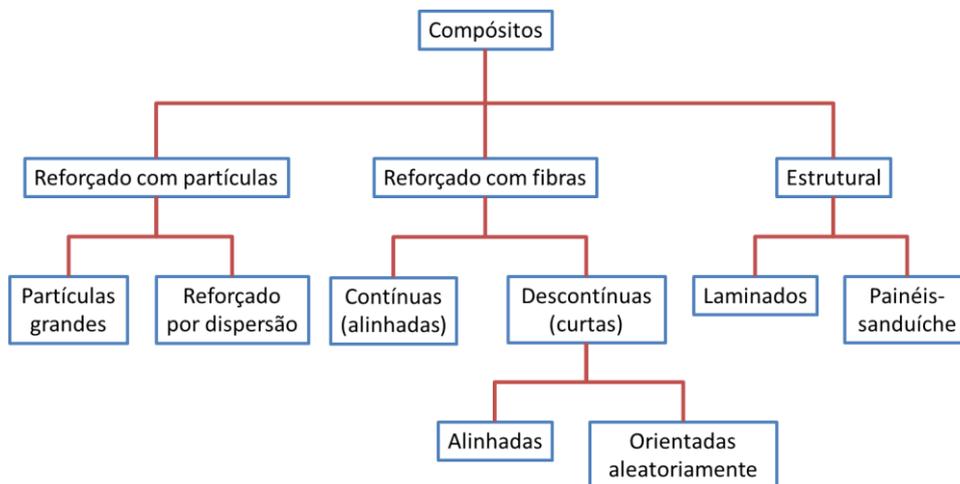


Figura 1.11: Esquema de classificação de materiais compósitos.

### 1.2.2. Compósitos estudados

Nesta tese foram desenvolvidos diferentes tipos de substratos compósitos poliméricos baseados no termoplástico comercial de alto desempenho, poli(éter

imida) (PEI), e na celulose bacteriana (CB), um polímero natural e biocompatível comumente utilizado como pele artificial. Os nanocompósitos foram idealizados para aplicação como substratos flexíveis em dispositivos orgânicos. Três tipos de substratos foram estudados: nanocompósito PEI/nanotubos de carbono (CNTs); nanocompósito CB/PEI; e CB modificada por camada de dióxido de titânio dopado com alumínio (AlTiO<sub>2</sub>). Os dois primeiros substratos foram utilizados na produção de dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs), enquanto o último na produção de um dispositivo fotodetector em meio aquoso – implante de retina. Uma breve introdução sobre estes polímeros será apresentada nas seções seguintes. A metodologia e os resultados obtidos serão discutidos nos próximos capítulos.

### 1.2.2.1.

#### Substratos compósitos a base de poli(éter imida)

O polímero poli(éter imida) (PEI), cuja estrutura molecular está apresentada na Figura 1.12, é um termoplástico comercial amplamente usado em aplicações elétricas incluindo substratos de circuito impresso e na indústria de automóvel, em sensores de temperatura 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 (Polyether Imide (PEI) Plastic, 2014).

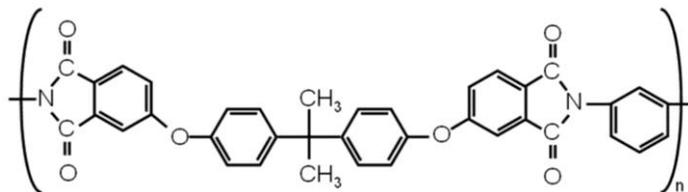


Figura 1.12: Estrutura molecular do polímero poli(éter imida) (PEI).

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 (BRYDSON, 1999). Sua temperatura de transição vítrea ( $T_g = 218\text{ °C}$ ) 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 (BRYDSON, 1999). Além disso, PEI apresenta módulo de Young elevado, da ordem de 3,6 GPa, mostrando-se um ótimo candidato como matriz polimérica em compósitos. Entretanto, esta propriedade vítrea torna-o bastante quebradiço. Visando melhorar esta propriedade mecânica, aumentando a

flexibilidade do polímero, este trabalho sugere utilizar nanotubos de carbono (CNTs).

### **1.2.2.2. Nanotubos de carbono como reforço mecânico**

Um nanotubo de carbono é uma rede hexagonal (grafeno) enrolada na forma de um cilindro. Seu diâmetro é da ordem de nanômetros e seu comprimento pode chegar a ordem de micrômetros (SAITO, DRESSELHAUS e DRESSELHAUS, 1998). Nanotubos de carbono de parede única (SWCNT, do inglês *Single Walled Carbon Nanotube*) e de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *Multi-Walled Carbon Nanotube*) são alvo de intensivas pesquisas devido a suas importantes características como elevada flexibilidade, estabilidade química e condutividade elétrica. Estas propriedades únicas provêm da sua alta relação comprimento/diâmetro e das ligações  $\pi$ - $\pi$  entre carbonos adjacentes (JORIO, KAUPPINEN e HASSANIEN, 2008), (TERRONES, 2003), (BAUGHMAN, ZAKHIDOV e DE HEER, 2002).

Devido a essas características, os CNTs têm inúmeras aplicações em potencial, entre as quais podemos citar a utilização em nanodispositivos e como material de reforço em compósitos poliméricos. Os CNTs são considerados as fibras mais resistentes da natureza com um módulo de Young – medido em nanotubos de paredes simples, da ordem de 1 TPa (aproximadamente 1000 vezes maior do que o aço, e maior do que as fibras de carbono disponíveis comercialmente,  $\sim$ 800 GPa), e uma resistência a tensão de aproximadamente 1 GPa (SALVETAT, BRIGGS, *et al.*, 1999). Embora os CNTs tenham aplicações promissoras, alguns problemas ainda precisam ser resolvidos, como a remoção de impurezas, tais como carbono amorfo e catalisadores metálicos, e a obtenção de dispersões uniformes dos CNTs em meios dispersantes ou soluções poliméricas (KUMAR, DEPAN, *et al.*, 2009), (JANCAR, DOUGLAS, *et al.*, 2010), (SPITALSKY, TESIS, *et al.*, 2010). Os CNTs são comumente encontrados agrupados em feixes, nos quais os tubos são mantidos unidos entre si por fortes interações de Van de Waals, dificultando sua dispersão. Além disso, também devemos levar em conta as interações entre os CNTs e o meio de dispersão, que também podem dificultar a obtenção de dispersões uniformes.

Polímeros termorígidos, como o epóxi, tem sido usados como matrizes em compósitos onde CNTs são os agentes de reforço mecânico com o objetivo de desenvolver materiais leves e robustos. O primeiro estudo de compósitos

poliméricos com uso de CNT foi realizado por Ajayan et al., em 1994 (AJAYAN, STEPHAN, *et al.*, 1994). CNTs foram alinhados dentro da matriz de epóxi por forças de cisalhamento induzidas por corte com faca de diamante. No entanto medições mecânicas quantitativas não foram realizadas. O primeiro verdadeiro estudo de tensão e compressão de compósitos deste tipo foram realizados apenas quatro anos depois, por Schadler et al. (SCHADLER, GIANNARIS e AJAYAN, 1998). Neste trabalho, a adição de 5% em peso de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) aumentou o módulo de tensão de 3,1 GPa para 3,71 GPa, um aumento de aproximadamente 20%. Bai et al. (BAI, 2003) também utilizou matriz de resina epoxy e observou 100% de aumento no módulo de Young com adição de 1% em peso de MWCNTs. Em um artigo de revisão publicado em 2007 por Du et al. (DU, BAI e CHENG, 2007) acerca dos resultados de desempenho mecânico de nanocompósitos de CNTs foi observado que os ganhos reportados pelos diversos grupos de pesquisa são modestos quando comparados com as estimativas teóricas. Esses resultados são atribuídos a falta de transferência de carga dos CNTs para a matriz devido à dispersão não uniforme e baixa interação na interface CNT/matriz. A razão de aspecto dos CNTs são outra fonte de dúvida quando as propriedades mecânicas são tratadas. A diminuição do tamanho médio dos CNT durante a sonificação, diminui a razão de aspecto diminuindo drasticamente as propriedades mecânicas do compósito. Além disso, faz-se necessário atentar para a concentração máxima de carga, pois a partir daí o módulo de tensão cai rapidamente.

Entretanto, como mencionado acima, a maioria dos compósitos estruturais utilizados atualmente são constituídos de matrizes termorrígidas que apresentam problemas de tensões em virtude do processamento e da natureza frágil da resina. Além disso, quando aquecidos, podem apresentar mudanças químicas e estruturais limitando a sua aplicação. Já os polímeros termoplásticos possuem algumas vantagens, tais como: maiores valores de rigidez e resistência ao impacto, temperatura de operação mais elevada, grande versatilidade de produção em série e diminuição do ciclo de produção com propriedades mecânicas similares ou superiores às obtidas para os compósitos termorrígidos (OLIVEIRA, GUIMARÃES e BOTELHO, 2009).

### 1.2.2.3.

#### Substratos compósitos a base de celulose bacteriana

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), (KENNEDY, WEDLOCK, *et al.*, 1985), (SJOSTROOM, 1981). 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 e FARAH, 1998), (KLEMM, SCHUMANN, *et al.*, 2001). As ligações de hidrogênio presentes na celulose são responsáveis por sua insolubilidade em água e em diversos solventes orgânicos (WILLIAMS e CANNON, 1989). A fonte de celulose mais amplamente utilizada atualmente é a madeira de eucalipto. Porém, existem outras formas conhecidas de obtenção da celulose como: plantas, síntese enzimática, síntese química, ou até por alguns microrganismos. A Figura 1.13 apresenta sua estrutura molecular e um filme de celulose produzida por bactérias.

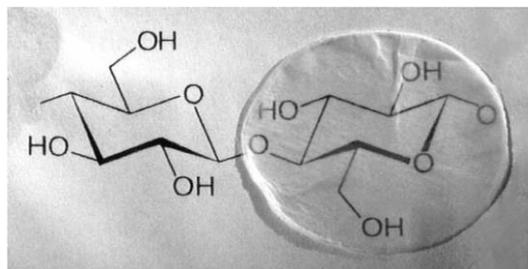


Figura 1.13: Estrutura molecular da celulose. A figura também mostra um filme de celulose produzida por bactérias.

Entre os microrganismos destaca-se o *Acetobacter xylinum*, que é a única espécie conhecida capaz de produzir celulose em quantidades comerciais, Figura 1.14. A celulose bacteriana (CB) 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). Entre as várias aplicações possíveis da celulose bacteriana, podemos citar: sobremesa dietética conhecida por “nata-de-coco”; diafragmas acústicos de alto-falantes e fones de ouvido de alta fidelidade; substituição da pele lesionada; papel eletrônico; entre outras (KLEMM, SCHUMANN, *et al.*, 2009), (KLEMM, HEUBLEIN, *et al.*, 2005).

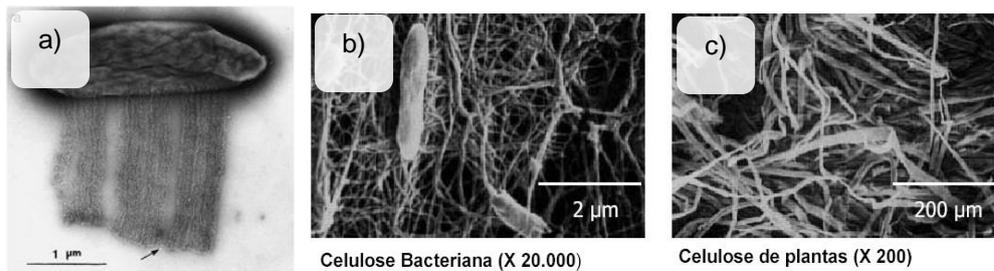


Figura 1.14: a) MET de bactérias *G. xylinus* excretando fibrilas de celulose, b) imagem de microscopia eletrônica de varredura de celulose bacteriana e c) de plantas (SUTHERLAND, 1998).

Uma nova aplicação sugerida em nosso grupo é a utilização deste material como substrato flexível para OLEDs. A finalidade do dispositivos é o tratamento de doenças de pele, como o câncer, através da terapia fotodinâmica (PDT) (LEGNANI, VILANI, *et al.*, 2008), (ACHETE, LEGNANI, *et al.*, 2009), (WILLIAMS, 2007), (MOSELEY, ALLEN, *et al.*, 2006). 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 construídas em pequenos substratos de vidro e afixadas à pele por meio de “fitas” metálicas que agem também como dissipadores de calor, Figura 1.15 (WILLIAMS, 2007). Desta forma, o vidro fica em contato direto com a pele o que pode não permitir as trocas gasosas necessárias para a saúde. 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.

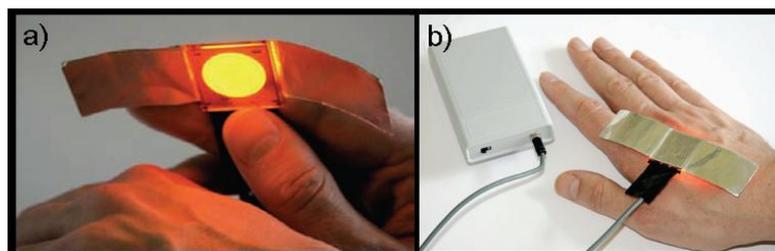


Figura 1.15: a) Dispositivo orgânico para fototerapia dinâmica. b) Aparelho portátil completo para realização do tratamento. Dispositivo desenvolvido por Ifor Samuel da Universidade de St Andrews, Escócia (WILLIAMS, 2007).

Contudo, o desempenho dos dispositivos produzidos em substratos de CB pode ser melhorado através do uso de compósitos. Tratamentos de doenças de pele através de PDT possuem como fator chave a incidência da luz sobre a região afetada. Desta forma, é necessário que o substrato seja o mais transparente possível, permitindo que a luz proveniente do dispositivo atravesse-o atingindo a pele. Celulose bacteriana modificada com o sistema boehmita-GPTS (3-glicidiloxi-propil

trimetoxi-silano) adiciona transparência ao substrato de CB, passando de 40% para 90% de transmissão na região do visível, Figura 1.16 (BARUD, 2010).

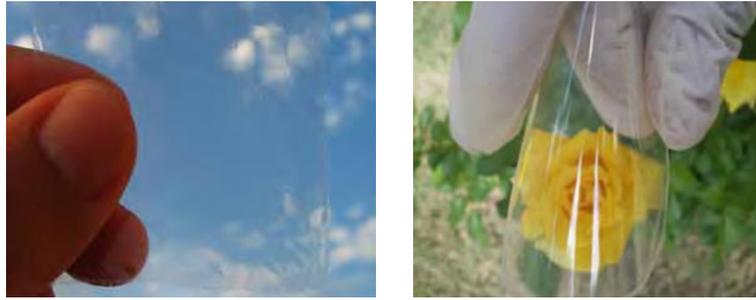


Figura 1.16: Fotografias do compósito CB/ boehmita-GPTS (BARUD, 2010).

Substratos de CB impregnados por partículas de prata, Figura 1.17, combinam a propriedade bactericida da prata com a propriedade biocompatível da celulose (BARUD, REGIANI, *et al.*, 2011). Substratos produzidos através deste compósito são mais adequados para entrar em contato com a pele já sensível pela doença. Podemos também idealizar substratos de CB impregnados por materiais orgânicos luminescentes, visando a fotoluminescência do próprio substrato de celulose.

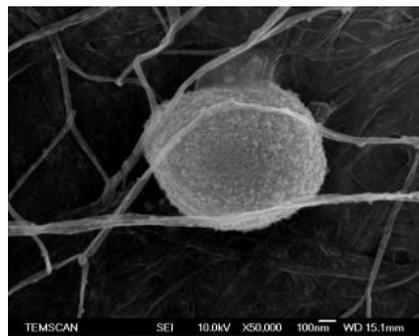


Figura 1.17: MEV de membrana de celulose bacteriana contendo nanopartículas de prata (BARUD, REGIANI, *et al.*, 2011).

Além disso, a nanocelulose (CB) surgiu como um reforço “verde” para nanocompósitos devido às suas propriedades mecânicas excelentes. A nanocelulose desempenha um papel fundamental na melhoria das propriedades mecânicas e estabilidade dimensional dos substratos. O módulo de Young e de tensão de mono filamentos de CB têm sido avaliados por meio de medidas de AFM e RAMAN, os quais revelam valores de 114 GPa e 78 GPa, respectivamente (HSICH, YANO, *et al.*, 2008), (GUHADOS, WAN e HUTTER, 2005).

Como vimos anteriormente, seção 1.2.2.1, as poli(éter imidas) são boas candidatas como matriz em compósitos termoplásticos e, por isso, este trabalho também idealizou o seu uso em compósitos envolvendo a PEI e a CB.

A maior vantagem em utilizar CB como reforço em substratos de PEI é que, ao contrário dos nanotubos de carbono, as fibras de celulose são claras. Um substrato produzido pelo compósito CB/PEI pode ser mais transparente do que aqueles produzidos por compósitos PEI/CNT.

### 1.3. Óxidos Condutores Transparentes (TCOs – *Transparent Conducting Oxides*)

O primeiro óxido transparente condutor (TCO) foi relatado em 1907 por Baedeker, que usou um sistema primitivo de deposição por fase vapor para depositar um filme fino de óxido de cádmio (CdO) que era opticamente transparente e eletricamente condutor (BAEDEKER, 1907). Desde então, a pesquisa sobre tais filmes atraiu a atenção da indústria aeronáutica, que a partir de 1940 passou a investir na investigação para a aplicação em desembaçadores de pára-brisas (JARZEBSKI, 1982). Devido ao grande interesse em materiais fotovoltaicos foi desenvolvida uma grande quantidade de novos TCOs e técnicas para a sua produção. TCOs de índio dopado com estanho (ITO – *indium tin oxide*) foram desenvolvidos para revestimentos de janelas em meados da década de 1950, e no subsequente meio século se tornou a principal escolha para uma variedade de aplicações de alto desempenho (PAINE, YEOM e YAGLIOGLU, 2009). Atualmente, substratos de óxidos de índio são quase exclusivamente utilizados em aplicações como displays devido a sua ótima combinação de resistência ao ambiente, resistividade elétrica relativamente baixa ( $1$  a  $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ) e alta transparência para o comprimento de onda do visível ( $>90\%$  para um filme de espessura de 100 nm) (PAINE, YEOM e YAGLIOGLU, 2009).

Nos trinta anos seguintes em que o primeiro ITO tornou-se disponível, os refinamentos dos processos de deposição por fase vapor (PVD) levou o valor da resistividade a uma ordem de magnitude menor. Esse rápido progresso inicial chegou a um patamar de desempenho com o valor da resistividade chegando a aproximadamente  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ . Um avanço ainda maior na resistividade mantendo a transparência numa ampla janela espectral requer o desenvolvimento de novos TCOs. Além disso, existe significativa pressão devido ao custo em encontrar um substituto que não dependa do índio, um elemento relativamente escasso e caro.

TCOs alternativos baseados em óxidos mistos, binário e ternário de cátions  $d^{10}$  ( $Cd^{+2}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ , e  $Sn^{4+}$ ) estão sob desenvolvimento (PAINE, YEOM e YAGLIOGLU, 2009).

Entretanto, para o desenvolvimento e estudo de novos substratos, inclusive flexíveis, deve-se funcionalizá-los com materiais amplamente estudados e desenvolvidos. Por este motivo escolheu-se o ITO para tal fim, uma vez que é o material que atualmente possui as melhores características e já foi extensivamente estudado.

### 1.3.1. Óxido de Índio-Estanho

Filmes finos de ITO podem ser preparados a partir de várias técnicas, como deposição química de fase vapor (CVD) (HU e GORDON, 1992), evaporação térmica (SALEHI, 1998), pulverização catódica com corrente direta e/ou rádio frequência assistida por um campo magnético constante (*dc* e *rf magnetron sputtering*, respectivamente) (CRUZ, LEGNANI, *et al.*, 2004), evaporação por feixe de elétrons (KOBAYASHI, ISHIDA, *et al.*, 1992), “spray pyrolysis” (MAJOR e CHOPRA, 1988), ablação laser (KIM, PIQUÉ, *et al.*, 1999) e métodos químicos como sol-gel, Pechini, entre outros (LI, KE e REN, 2008), (LEGNANI, LIMA, *et al.*, 2007). Porém, atualmente a técnica mais utilizada no âmbito acadêmico é a de pulverização catódica com rádio frequência assistida por campo magnético constante. Isso se dá, pois é a técnica que melhor se ajusta à deposição em áreas de tamanho razoável, permitindo o crescimento de filmes finos de ITO de alta qualidade, com baixa resistividade elétrica e alta transmitância ótica no visível (LEGNANI, 2002).

As propriedades do ITO dependem fortemente de sua estequiometria, microestrutura e da natureza das impurezas presentes. As propriedades elétricas do ITO dependem da concentração de Sn sendo que as concentrações ótimas estão no intervalo entre 5%-15% em peso de Sn (SATO, TOKUMARU, *et al.*, 2005). Sua resistividade depende diretamente de sua microestrutura, geralmente quanto mais cristalino é o filme menor é a sua resistividade (YANG, LEE, *et al.*, 2006). Impurezas do tipo centros de espalhamento ionizados são armadilhas para os elétrons livres, o que diminui a mobilidade dos portadores (LEE e PARK, 2004). Alguns estudos mostram que o filme de ITO depositado a temperatura ambiente geralmente é amorfo, sendo necessário realizar a deposição em substratos aquecidos ou fazer um

tratamento térmico posterior à deposição. Sua cristalização inicia-se em temperaturas acima de 150 °C (YANG, LEE, *et al.*, 2006).

Cada técnica de deposição está associada a parâmetros de controle diferentes que acarretam características diferentes. No caso da técnica de pulverização catódica com rádio frequência assistida por campo magnético constante, os fatores-chaves que influenciam as propriedades do filme de ITO são a potência de RF, a temperatura do substrato e a pressão e tipo de gás de trabalho (LEGNANI, 2002).

#### **1.4. Camadas orgânicas**

A arquitetura típica de um OLED consiste de diversas camadas orgânicas depositadas sobre um determinado substrato, cada uma com uma função bem específica: substrato/HIL/HTL/EL/ETL/metálico, onde HIL é a camada injetora de buracos, HTL é a camada transportadora de buracos, EL é a camada eletroluminescente e ETL é a camada transportadora de elétrons. Em um caso particular, utiliza-se uma camada de ftalocianina de cobre (CuPc) como HIL, seguida de uma camada de N,N'-difenil-N,N'-bis(1-naftil)(1,1'-bifenil)-4,4'-diamina (NPB) como HTL, e uma camada de tris(8-hidroxiquinolina) alumínio (Alq<sub>3</sub>) atuando como EL e ETL.

Estudos mostram que um importante avanço na estabilidade dos dispositivos foi alcançado pela inserção desta camada de CuPC sobre o ânodo. O CuPC é um pigmento corante bem conhecido e que apresenta características como ser um semicondutor orgânico, ser estável química e termicamente, formar facilmente filmes compactos e regulares e exibir fotocondutividade. Alguns trabalhos mostram que a presença da camada de CuPC entre o ânodo e a camada HTL na estrutura de um OLED produz um significativo aumento no desempenho do dispositivo, principalmente com relação ao tempo de vida. Entretanto, este material não possui boas características de condução elétrica, fazendo com que a espessura de sua camada tenha que ser reduzida além de bem controlada (TADAYYON, GRANDIN, *et al.*, 2004). O NPB é um material transportador de buracos muito utilizado pelos pesquisadores, pois possui alta mobilidade de portadores ( $\sim 5 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/V s) e formam filmes finos homogêneos e amorfos. O Alq<sub>3</sub> é um dos materiais mais amplamente utilizado como camada emissora e camada transportadora de elétrons,

devido a características como ótimas propriedades eletroluminescentes, alta mobilidade eletrônica, e excelente estabilidade térmica, além disso, é fácil de sintetizar e pode ser evaporado a vácuo.

Já em aplicações fotovoltaicas o mecanismo doador-receptor é a base para células solares mais eficientes. Uma das blendas fotovoltaicas mais bem sucedidas consiste em uma mistura de poli(3-hexiltiofeno) e fenil-C<sub>61</sub>-ácido butírico-metil ester (P3HT:PCBM) e provou ser eficaz na fotoestimulação direta de neurônios cultivados em sua superfície (ANTOGNAZZA, GHEZZI, *et al.*, 2009), (GHEZZI, ANTOGNAZZA, *et al.*, 2011). Entretanto, em aplicações onde há contato com ambiente biológico os mecanismos de geração de fotocorrente podem ser diferentes daqueles de células solares orgânicas convencionais. Assim, nos dispositivos fotorreceptores utilizados para estimulação neuronal um dispositivo com camada ativa simples (P3HT) pode ser utilizado de maneira mais efetiva (GHEZZI, ANTOGNAZZA, *et al.*, 2013).

Para melhorar a coleta de buracos utiliza-se, geralmente, o poli(3,4-etileno dioxítiofeno):poli(4-estireno sulfonato) (PEDOT:PSS), cuja condutividade pode ser aumentada através da adição de outros tipos de solventes à solução aquosa, como dimetil sulfóxido (DMSO), N-N-dimetil formamida (DMF) ou tetrahidrofurano (THF) (KIM, JUNG, *et al.*, 2002), (BALRAJU, SURESH, *et al.*, 2009).

## 2 Fundamentação Teórica

### 2.1. Compósitos

Como vimos na seção 1.2.1, compósitos são materiais multifásicos produzidos artificialmente que podem ser classificados segundo o esquema da Figura 1.11. Recentemente, uma nova classe de materiais foi criada, os nanocompósitos, em que a fase dispersa é constituída por partículas na escala nanométrica. Enquanto na abordagem tradicional (chamaremos de microcompósitos de agora em diante) o uso de partículas possui, em geral, apenas a função de preencher volume e reduzir o custo final do produto, nos nanocompósitos a interação da matriz com as nanopartículas oferece sempre uma melhoria nas propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e/ou térmicas. Esses materiais apresentam uma área superficial maior que os materiais de preenchimento tradicionais, desta forma, precisam de pouco volume de carga para alterar significativamente as propriedades da matriz. Em geral, os microcompósitos são constituídos de um volume de carga na faixa de 20% a 40% em volume (v/v), enquanto nos nanocompósitos uma composição acima de 2% a 5% v/v pode apresentar um decaimento significativo de seu desempenho (RAY e OKAMOTO, 2003). As nanopartículas utilizadas em nanocompósitos podem ser classificadas em: esféricas, lamelares ou em forma de bastão, como, por exemplo, a sílica, o nanotubo de carbono e a montmorilonita, respectivamente (LEE, ZENG, *et al.*, 2005).

No escopo deste trabalho, os nanocompósitos são utilizados como substratos flexíveis em dispositivos orgânicos. Desta forma, características como transparência ótica na região do visível, estabilidade térmica e mecânica, rugosidade da superfície, e permeabilidade à vapor de água e gases atmosféricos como o oxigênio devem ser cuidadosamente estudados. Além disso, para a fabricação do dispositivo, faz-se necessário a deposição de uma camada eletricamente condutora e transparente, funcionalizando a superfície do substrato (Figura 1.3, capítulo 1 - Introdução).

Nos próximos capítulos serão apresentadas as características dos nanocompósitos necessárias para aplicação em dispositivos orgânicos.

## 2.2.

### Propriedades dos nanocompósitos para aplicação em dispositivos orgânicos

Atualmente, os OLEDs, baseiam-se em substratos de vidro, pois estes apresentam características satisfatórias para aplicações em dispositivos de tela plana. Para substituir o vidro, um substrato de flexível deve possuir características semelhantes às do vidro, como a sua transparência, estabilidade dimensional e térmica, propriedades de barreira, resistência a solventes, e uma superfície lisa (CRAWFORD, 2005), (LEWIS, 2006).

#### 2.2.1.

##### Propriedades óticas

A transparência de um substrato flexível deve ser definida pela sua aplicação. Enquanto os substratos utilizados para telas (*displays*) devem ser muito claros e transparentes, os substratos utilizados para iluminação devem ser translúcidos e difundir a luz. A absorção e espalhamento da luz pelo substrato transparente irá determinar o quanto de luz vai passar e como os objetos aparecerão através dele.

Em ambos os casos, a transmitância total deve ser superior a 85% no intervalo entre 400 – 800 nm. Transmitância total é a proporção de luz transmitida em relação a luz incidente. A luz totalmente transmitida consiste na porção de luz transmitida diretamente (transmitância especular) e os componentes difusos (transmitância difusa). Um dos componentes difusos de grande importância é o espalhamento grande angular (*haze*, do inglês, neblina). No caso do uso de substratos flexíveis em *displays*, exige-se um *haze* com valor inferior a 0,7%, enquanto para dispositivos para iluminação não há valores claros estabelecidos (CHOI, KIM e HA, 2008). *Haze* é o fenômeno onde a luz é difundida em todas as direções, causando uma perda de contraste, Figura 2.1. A norma internacional, ASTM D 1003, sugere uma equação para o cálculo do *haze*, sendo calculado a partir da proporção de transmitância difusa,  $T_{Dif}$  para transmitância total,  $T_T$ , como se segue (equação (2.1):

$$Haze = 100\% \cdot \frac{T_{Dif}}{T_T} \quad (2.1)$$

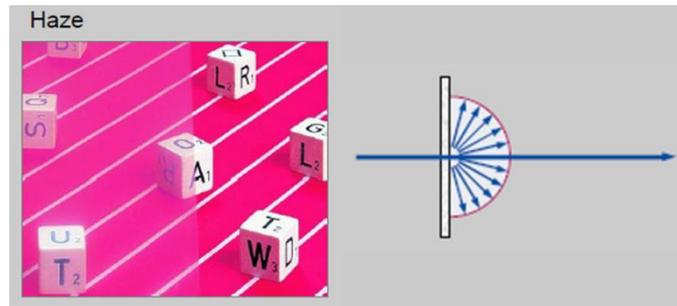


Figura 2.1: Representação de um espalhamento grande angular e seu aspecto visual (Transmission Haze, 2010).

A melhor combinação entre os valores de *haze* e transmitância total dos substratos é crítica para determinação de sua aplicação. Os espectros de transmitância total dos diferentes substratos são largamente investigados na literatura, enquanto os espectros de *haze* são amplamente ignorados. A Figura 2.2 mostra a relação entre estas duas importantes propriedades direcionadas para cada tipo de aplicação. Substratos de vidro e poliméricos, como PET, cumprem o quesito para uso em telas – alta transmitância e baixo *haze*, porém não são bons o suficiente para utilização em células solares – que requerem alta transmitância e alto *haze* (FANG, ZHU, *et al.*, 2014).

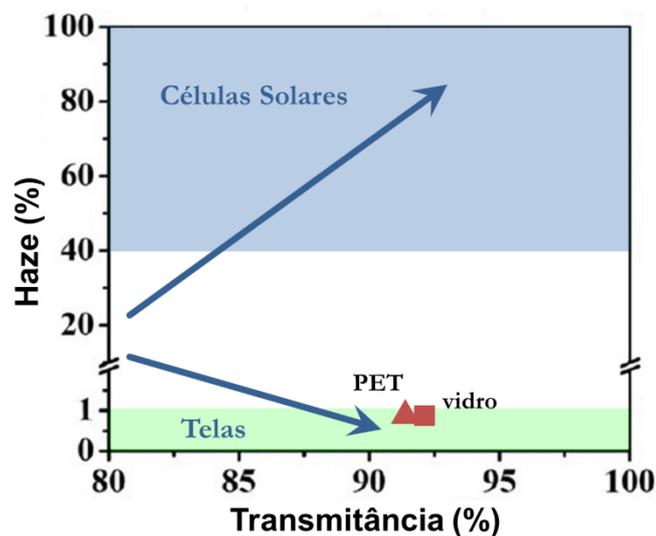


Figura 2.2: Relação entre transmitância total e *haze* direcionadas para cada tipo de aplicação, células solares e telas. Adaptada de (FANG, ZHU, *et al.*, 2014).

### 2.2.2. Estabilidade térmica

A estabilidade térmica é outra questão importante para substratos de nanocompósitos poliméricos. Durante os processos de fabricação de dispositivos orgânicos, como deposição de eletródos, barreiras contra vapor de água e oxigênio, entre outros, os substratos são expostos a temperaturas elevadas. Dois fatores devem ser considerados quando da escolha de materiais com estabilidade térmica adequada: coeficiente de expansão térmica (CTE – do inglês *coefficient of thermal expansion*) e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

O coeficiente de expansão térmica pode ser definido pela variação das dimensões de um material com a variação da temperatura, podendo ser dividido em linear, superficial e volumétrica (CALLISTER, 2008). Em geral, as camadas inorgânicas ou metálicas usadas como camadas de barreira e/ou de eletrodo têm CTE muito mais baixos do que os substratos flexíveis de forma que uma incompatibilidade de CTE entre as camadas dá origem a tensão e rachaduras sob ciclos térmicos durante a fabricação do dispositivo. Valores típicos desejados são menores que 20 ppm/K.

Já a temperatura de transição vítrea pode ser definida como a temperatura de transição na qual abaixo dela o material polimérico amorfo ou cerâmico não cristalino se torna duro e frágil (estado vítreo), e acima dela o mesmo material é macio (estado “borrachoso”) (CALLISTER, 2008). Esta é a temperatura de aquecimento a partir da qual do material se torna um líquido viscoso e escoar. Por isso, o conceito de  $T_g$  é uma das propriedades térmicas fundamentais no estudo de propriedades térmicas dos materiais. Além disso, as dimensões do substrato podem apresentar mudanças significativas na  $T_g$  (CAIRNS, PAINE, *et al.*, 2001), neste sentido, polímeros com altas  $T_g$ s como as poliimidas (PI) e poliéter sulfonas (PES) são melhores opções.

### 2.2.3. Propriedades mecânicas

Para os processos de produção em rolo (RTR – do inglês *roll-to-roll*), bem como para melhor desempenho de exibição, as propriedades mecânicas dos substratos flexíveis devem ser cuidadosamente consideradas (SHEATS, 2002). Geralmente, um FOLED é constituído de um substrato polimérico, uma barreira multi-camada

orgânica-inorgânica, um ânodo inorgânico transparente e quebradiço, a camada emissora de luz, um transistor de filme fino (TFT – do inglês *thin film transistor*), um cátodo metálico, e camadas de encapsulamento, como mostrado na Figura 2.3 (PAETZOLD, HEUSER, *et al.*, 2003). Quando os dispositivos são flexionados, a discrepância mecânica na interface entre os materiais orgânicos e inorgânicos pode gerar falhas mecânicas nos dispositivos. As falhas vão depender do arranjo, da espessura e das propriedades de todas as camadas envolvidas do dispositivo final. Adesão nas interfaces entre as diferentes camadas sob ciclos térmicos e testes ambientais, características de molhabilidade, bem como a capacidade para resistir a testes de flexão são críticos para determinar a solidez de um substrato flexível em uso (MACDONALD, 2004). As telas flexíveis têm a vantagem de produção em massa por meio de um processo de RTR, portanto, é essencial compreender as propriedades mecânicas de substratos flexíveis.

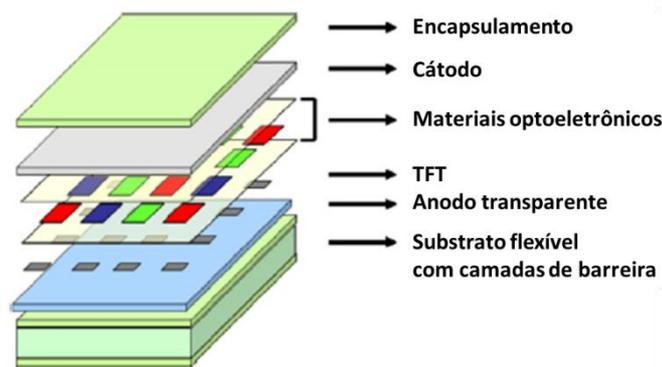


Figura 2.3: Esquematização de um dispositivo flexível completo (CHOI, KIM e HA, 2008).

Podemos citar alguns conceitos básicos de maior importância em relação a propriedades mecânicas no estudo de novos materiais, como (CALLISTER, 2008):

- **Tensão:** é a carga instantânea aplicada a uma amostra, dividido pela sua área em corte transversal, antes de qualquer deformação.
- **Deformação:** é a mudança do comprimento de uma amostra (no sentido de aplicação da tensão) dividida pelo seu comprimento de medida original.
- **Deformação elástica:** é a deformação que é totalmente recuperada após a liberação da tensão aplicada.
- **Módulo de elasticidade (E):** também conhecido como módulo de Young, é a relação entre tensão-deformação quando a deformação é totalmente elástica; também uma medida da rigidez de um material.

- **Resistência à flexão:** é a tensão na fratura em um teste de flexão.
- **Alongamento na ruptura:** é o alongamento do corpo de prova no ponto de ruptura.
- **Tensão de rompimento:** é a máxima carga axial observada no teste de tração, imediatamente antes do corpo de prova romper, dividida pela área em corte transversal, antes de qualquer deformação.

Nesta tese foram realizadas medidas de módulo de Young, alongação e tensão na ruptura. As medidas foram realizadas num equipamento da Mettler Toledo modelo DMA/SDTA 861e.

#### **2.2.4. Resistência química**

Substratos utilizados na fabricação de dispositivos orgânicos devem passar por uma vasta gama de solventes e produtos químicos, além de umidade durante os processos de fabricação, como nos processos de limpeza, revestimento e de padronização. Uma lista típica dos produtos químicos aos quais o substrato deve ser compatível inclui metanol, isopropanol, acetona, tetrahidrofurano, n-metilpirrolidona, acetato de etila, ácido sulfúrico, ácido acético, peróxido de hidrogênio, hidróxido de sódio, entre outros (CRAWFORD, 2005).

Além disso, a permeabilidade a gases como oxigênio e vapor de água deve estar abaixo de  $10^{-6} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$  e a de oxigênio menor que  $10^{-3} - 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  para aplicações em dispositivos orgânicos (CRAWFORD, 2005). Devido a importância desta propriedade, um equipamento de medida de permeação a gases foi desenvolvido no Inmetro. A descrição do equipamento bem como os testes realizados estão descritos no Apêndice 2.

#### **2.2.5. Propriedades da superfície**

Propriedades como rugosidade e limpeza são essenciais para assegurar a integridade das camadas sobre o substrato utilizado, como barreiras e camadas condutoras. Substratos de polímeros semi-cristalinos não possuem boas propriedades de superfície em comparação com substratos de polímeros amorfos (LIM, KE, *et al.*, 2001). Como apresentado na Figura 2.4, os defeitos de superfície que permanecem nos substratos são prejudiciais para o desempenho da camada ativa de OLEDs, cuja

espessura é de cerca de 100 nm. Picos superiores a 50 nm de altura criam defeitos, como furos, nos filmes finos depositados sobre o substrato, formando manchas escuras em OLEDs, por exemplo, ou podem levar a rachaduras quando telas flexíveis estão sujeitas a flexão (LIM, KE, *et al.*, 2001).

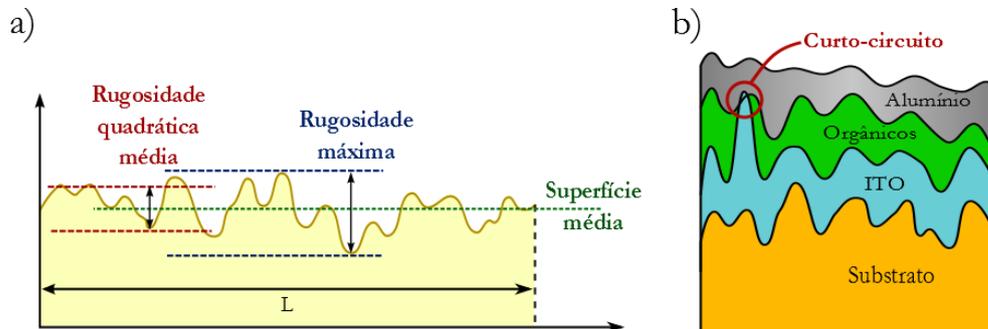


Figura 2.4: Esquematisação de (a) diferentes tipos de rugosidade calculados na superfície de um substrato e (b) defeitos de superfície que podem levar à curtos-circuitos no dispositivos.

### 2.3. Propriedades dos eletrodos transparentes para aplicação em dispositivos orgânicos

A maioria dos dispositivos eletro-ópticos: como LCDs , OLEDs e papéis eletrônicos (e-papers ) exigem eletrodos eletricamente condutores e transparentes. Filmes finos de óxido de índio-estanho (ITO) depositados sobre substratos de vidro têm sido amplamente utilizados como eletrodos transparentes condutores em muitos dispositivos optoeletrônicos, pois mostram alta transmitância (acima de 90% na região da luz visível) e uma baixa resistividade elétrica ( $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ) quando depositados sobre substratos de vidro sob condições otimizadas – que incluem substratos em altas temperaturas (250-300 °C) ou um processo de pós-recozimento (CRAWFORD, 2005). No entanto, filmes finos de ITO tem várias desvantagens, como: seu valor, pois o índio é um dos materiais mais raros encontrados hoje em dia; exigem processos de alta temperatura para obter boas propriedades eletro-ópticas; e, acima de tudo, são tão frágeis que não são fáceis de aplicar-se a telas flexíveis.

Novos materiais condutores tem sido intensamente estudados para substituição do ITO como eletrodo em dispositivos flexíveis. Dentre os vários polímeros condutores, o poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poli(4-estireno sulfonato) (PEDOT:PSS) tem atraído considerável atenção devido ao seu custo relativamente

baixo, transparência e alta flexibilidade (LEE, KANG, *et al.*, 2005). Entretanto, para que o PEDOT:PSS realmente substitua os eletrodos de ITO, uma série de grupos tentam melhorar a condutividade do PEDOT: PSS através de diferentes técnicas, como modificação química e inclusão de uma camada de grafeno (LEE, PARK, *et al.*, 2013), (WU, LI, *et al.*, 2014). Além disso, podemos também citar os nanotubos de carbono, nanofios metálicos e o grafeno (SONG e LI, 2014). A rede de CNTs foi o primeiro eletrodo transparente nanoestruturados investigada para aplicações em OLEDs, o que levou a um grande crescimento de interesse nestes materiais (ZHANG, FANG, *et al.*, 2005). Suas propriedades elétricas são únicas, podendo apresentar características tanto metálicas quanto semicondutoras dependendo de sua estrutura (HU, HECHT e GRUNER, 2010). Os CNTs metálicos possuem função trabalho apropriada para aplicação em OLEDs, de 4,7 eV a 5,2 eV, além de apresentarem ótima estabilidade e flexibilidade (ZHAO, HAN e LU, 2002), (SUZUKI, BOWER, *et al.*, 2000). Os nanofios metálicos tem atraído bastante atenção para aplicação em dispositivos eletrônicos orgânicos. Comparado com os CNTs, a rede de nanofios metálicos apresenta melhores valores de resistividade e de transmitância (HU, WU e CUI, 2011). Entretanto, os nanofios metálicos necessitam de uma camada uma camada HTL, como PEDOT:PSS, para garantir a injeção eficiente de cargas pelo ânodo. O grafeno é outro material candidato para substituição do ITO. O grafeno é uma folha bidimensional flexível de átomos de carbono com hibridização sp<sup>2</sup>, que possui alta condutividade e é quase transparente. Uma única camada de grafeno mostrou uma resistência de folha de 125 ohm/□ e mais de 95% de transmissão no comprimento de onda de 550 nm, o que é superior aos valores encontrados em eletrodos de ITO (BAE, KIM, *et al.*, 2010).

Entretanto, uma vez que o ITO é um eletrodo amplamente estudado e desenvolvido, optou-se, neste trabalho, por utilizá-lo como eletrodo, afim de estabelecer bons comparativos entre os diversos substratos estudados. Assim, nos próximos subcapítulos será realizada uma revisão sobre os semicondutores e suas principais propriedades.

## 2.4. Semicondutores inorgânicos

Em semicondutores inorgânicos cristalinos, como o silício ou o germânio, o forte acoplamento entre os átomos constituintes e seu ordenamento, levam a uma deslocalização eletrônica e à formação das bandas de valência e condução, separadas por uma banda proibida de estados de energia, denominada gap de energia. A banda de valência é a última banda de energia ocupada por elétrons ligados. Seu nome é derivado do orbital atômico que define a valência do elemento químico. A banda de condução é o próximo nível energético permitido, acima da banda de valência. Nesta região, os elétrons são livres e podem se movimentar no material dando origem à corrente elétrica. Para analisar o comportamento elétrico do material deve-se verificar o posicionamento dessas duas bandas e, desta forma, da banda proibida.

A teoria quântica demonstra que em um sólido existem certas bandas de energias permitidas e outras proibidas. Nos metais as bandas de valência e de condução se superpõem conforme mostra a Figura 2.5. Assim sempre existem elétrons na banda de condução, tornando-os bons condutores de eletricidade. No caso dos isolantes a banda de valência está totalmente preenchida e a banda proibida possui um valor muito alto (maiores que 3 eV), de forma que é necessário fornecer uma energia muito alta a um elétron para que ele passe para a banda de condução. Assim, os isolantes não apresentam elétrons livres, conforme mostrado na Figura 2.5. Os materiais semicondutores são um caso particular dos materiais isolantes, sendo a única diferença a magnitude da banda de energia proibida. Classifica-se material semicondutor aquele que possui banda proibida menor ou da ordem de 3 eV, ao passo que se for maior que este valor o classificamos como isolante (PANKOVE, 1971). À temperatura de 0 K, estes materiais têm um comportamento semelhante ao dos isolantes, pois seus elétrons não possuem energia suficiente para passar para a banda de condução. Com o aumento da temperatura, alguns elétrons adquirem energia térmica suficiente para transpor a banda proibida e passar para a banda de condução. Semicondutores dopados, pela adição de impurezas que alteram a concentração de portadores, são chamados de semicondutores extrínsecos, enquanto os semicondutores sem impurezas são chamados de puros ou intrínsecos. As impurezas inseridas podem ser de dois tipos: doadoras e aceitadoras.

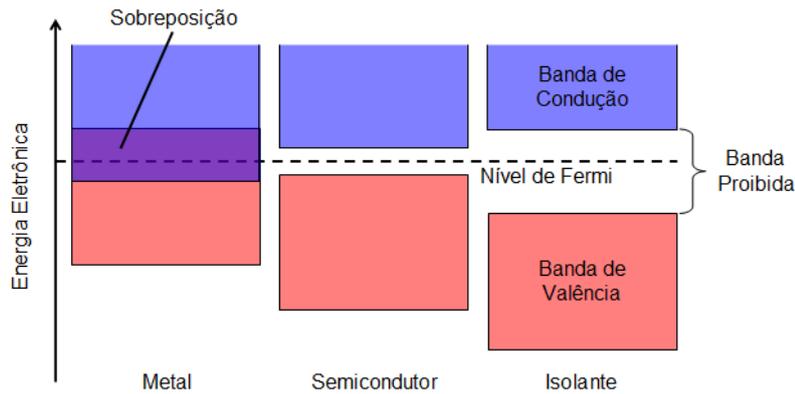


Figura 2.5: Bandas de energia para materiais metálicos, semicondutores e isolantes.

As impurezas doadoras possuem mais elétrons de valência do que o átomo da matriz do semicondutor, fornecendo, desta forma, um ou mais elétrons para a rede. Esses semicondutores são chamados semicondutores tipo-n, que apresentam elétrons como portadores majoritários. Quando impurezas doadoras são incluídas cria-se um nível de energia dentro da faixa proibida, próximo à banda de condução (Figura 2.6). À temperatura ambiente, quase todos os elétrons da banda de valência têm energia suficiente para passar para a banda de condução e se tornarem livres.

As impurezas aceitadoras têm a característica de aceitar os elétrons da rede. Isto ocorre, pois a impureza possui um elétron a menos na sua camada de valência em comparação ao material da matriz do semicondutor. Esses semicondutores são chamados de semicondutores tipo-p, que apresentam buracos como portadores majoritários. Para impurezas aceitadoras, o nível permitido está próximo da banda de valência. Os elétrons podem passar da banda de valência para o nível dos aceitadores com grande facilidade, deixando buracos na banda de valência, Figura 2.6.

Tanto os elétrons na banda de condução como as lacunas na banda de valência podem se mover livremente.

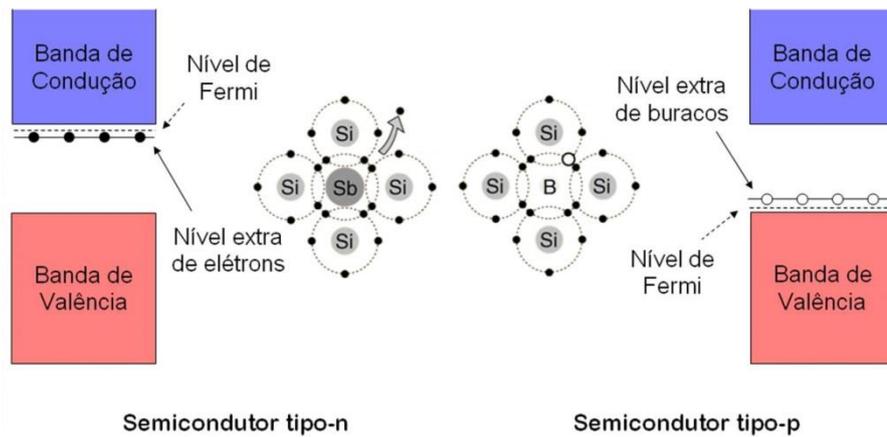


Figura 2.6: Semicondutores dopados com impurezas tipo-n e tipo-p.

### 2.4.1. Distribuição de Fermi em um semicondutor inorgânico

A função estatística para descrever a distribuição mais provável de elétrons em estados quânticos é a função distribuição de Fermi-Dirac, dada por:

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (2.2)$$

onde,  $E_F$  é chamado de nível de Fermi,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura.

A função de Fermi-Dirac mostra que a probabilidade de encontrar um elétron com uma energia elevada é baixa, ao passo que para valores baixos de energia a probabilidade aproxima-se de 1. Além disso, a probabilidade que um elétron tenha a energia  $E = E_F$  é exatamente 1/2. A temperatura determina a inclinação do gráfico da função no ponto  $E = E_F$ : para  $T = 0$  a função  $F(E_F)$  é um degrau, sendo que não existem, neste caso, elétrons com energia maior que  $E_F$ . A função de distribuição de Fermi-Dirac é anti-simétrica em relação ao nível de Fermi, Figura 2.7. Dessa maneira, quando o número de estados disponíveis nas bandas de condução e de valência forem iguais, o nível de Fermi estará no centro da banda proibida. Em um semicondutor tipo-n, o número de elétrons na faixa de condução é maior do que no caso intrínseco, apesar da densidade de estados serem a mesma. Desta forma, o nível de Fermi e a função de distribuição serão deslocados para cima, próximo à banda de condução (KITTEL, 1962).

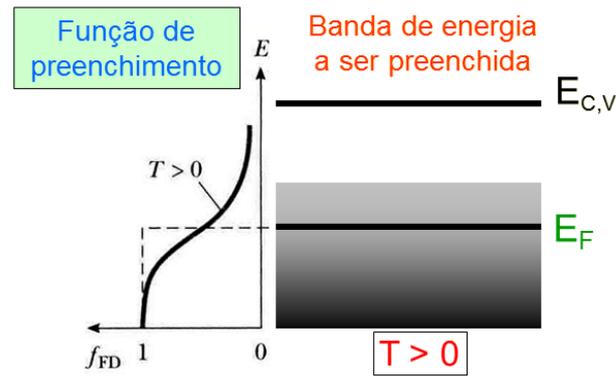


Figura 2.7: Função de distribuição de Fermi-Dirac ( $f_{FD}$ ) em relação ao nível de Fermi ( $E_F$ ).

Já em um semiconductor tipo-p, eles serão deslocados para baixo. Quando há a sobreposição do nível de Fermi com a banda de valência ou de condução, o material é chamado de semiconductor degenerado. Caso contrário, é chamado não-degenerado (KITTEL, 1962).

#### 2.4.2. Número de Portadores num Semiconductor inorgânico

O nível de Fermi aproxima-se da banda de condução à medida que a concentração de elétrons aumenta e a concentração de buracos diminui. Caso contrário, o nível de Fermi se aproxima da banda de valência. Quando o nível de Fermi se aproxima muito da banda de condução ou da banda de valência, dizemos que o semiconductor é degenerado.

A concentração de elétrons numa determinada energia depende da probabilidade de um elétron ter esta energia e da densidade de níveis de energia, isto é, a densidade de lugares disponíveis para os elétrons. Assim temos a concentração de elétrons em função da energia:

$$n(E) = F(E) \cdot N(E) \quad (2.3)$$

onde  $N(E)$  é a densidade de estados com energia determinada. Como a criação de um elétron livre sempre resulta também na criação de uma lacuna livre, o número de portadores  $n$  no caso do semiconductor intrínseco será dada por:

$$n = p = n_i = \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (2.4)$$

Como podemos perceber, o número de portadores depende apenas da temperatura e do material semiconductor, por sua energia da banda proibida ( $E_g$ ) e

suas densidades de estado efetivas nas bandas de condução e valência,  $N_C$  e  $N_V$ , respectivamente.

### 2.4.3. Mobilidade dos Portadores

Os portadores de carga em um semicondutor movem-se aleatoriamente devido à agitação térmica, sofrendo diversas colisões, de tal forma que o deslocamento total médio do portador é nulo. Quando há um campo elétrico aplicado ao semicondutor, adiciona-se ao vetor velocidade uma componente na direção do campo aplicado. Definindo o intervalo de tempo entre duas colisões sucessivas,  $\tau_p$ , a velocidade média de deriva (*drift* em inglês) dos portadores será dada por:

$$\vec{v}_d = \frac{q\tau_p\vec{E}}{2m_p} = \mu\vec{E} \quad (2.5)$$

onde o vetor  $\vec{E}$  é o campo elétrico aplicado,  $q$  é a carga do portador,  $m_p$  é a massa do portador e  $\mu$  sua mobilidade. A mobilidade, então, pode ser definida como a razão entre a velocidade dos portadores e o campo elétrico aplicado.

Uma forma muito conhecida de medir experimentalmente a densidade e a mobilidade de portadores é a partir do efeito Hall. Entretanto, não é possível medir separadamente a condutividade (e, portanto, a mobilidade) e a concentração dos portadores de carga. Assim, também há uma necessidade de se usar métodos de medição da resistividade, como o método de Van der Pauw. Nas seções seguintes, será apresentada uma breve introdução da física envolvida neste efeito, e será introduzido um aparato experimental capaz de medir o efeito Hall e a resistividade do material.

### 2.4.4. Propriedades elétricas e estruturais de filmes de óxido de Índio-Estanho (ITO)

O óxido de índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) cristalino possui estrutura tipo bixbyite com célula unitária de 80 átomos e parâmetro de rede de 1 nm numa disposição baseada no arranjo de grupos de coordenação  $\text{InO}_6$ , Figura 2.8a. A estrutura bixbyite é formada pelos cátions metálicos distribuídos numa rede cúbica de face centrada e de uma sub-rede cúbica de corpo centrado onde o cátion metálico está posicionado próximo ao

centro e os átomos de oxigênio ocupam seis de seus vértices. A ausência de átomos de oxigênio nos vértices restantes força o deslocamento do íon de índio, formando dois sítios não equivalentes. Assim, um quarto dos átomos de índio fica localizado no centro de um octaedro levemente distorcido (Figura 2.8b) e os outros três quartos estão no centro de um octaedro muito distorcido (Figura 2.8c). As unidades de coordenação  $\text{InO}_6$  estão arranjadas de forma que  $\frac{1}{4}$  dos íons de oxigênio estão faltando de cada plano  $\{100\}$  formando, assim, a estrutura bixbyite completa (Figura 2.8a) (PAINE, YEOM e YAGLIOGLU, 2009).

A banda de valência do óxido de índio tem uma contribuição maior do orbital  $\text{O}^{2-}2p$  totalmente preenchida. A camada  $\text{In}3d$  está logo abaixo da camada de valência, como indicado na Figura 2.9. A banda de condução, por sua vez, tem maior contribuição do orbital  $\text{In}5s$  com uma distância de 3,5 eV da banda de valência. A próxima banda mais energética é a  $\text{In}5p$  (TAHAR, BAN, *et al.*, 1998). Entretanto, os filmes de  $\text{In}_2\text{O}_3$  geralmente são encontrados num estado reduzido, ou seja, apresentam ausência de íons de oxigênio nos interstícios tetraédricos da sub-rede cúbica de face centrada do índio. Cada vacância de oxigênio é cercada por orbitais  $5s$  dos íons  $\text{In}^{+3}$  que se estabilizou a partir da banda do  $\text{In}5s$  pela falta de ligação covalente com o íon  $\text{O}^{2-}$ ; desta forma, orbitais  $\text{In}5s$  correspondentes a cada vacância de oxigênio formam estados doadores logo abaixo da banda de condução que aprisiona dois elétrons por vacância de oxigênio. Para pequenas quantidades de vacâncias de oxigênio, forma-se um nível doador de dois elétrons em torno de 0,03 eV abaixo da banda de condução. Já para altas concentrações de vacâncias, formam-se bandas que se sobrepõem a banda de condução, produzindo um semicondutor degenerado.

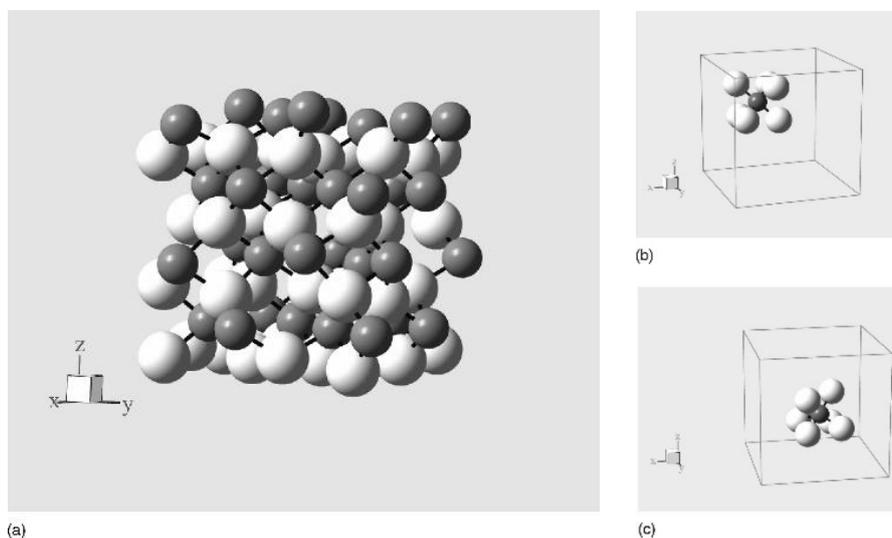


Figura 2.8: Estrutura do óxido de índio: a) célula unitária, b) átomo de índio localizado no centro de um octaedro levemente distorcido e c) altamente distorcido (PAINE, YEOM e YAGLIOGLU, 2009).

O perfil da densidade de estados mostra que o nível de Fermi está pouco abaixo da banda de condução para baixas concentrações de vacâncias de oxigênio, e acima dela para altas concentrações. É possível dizer que as vacâncias de oxigênio melhoram as propriedades elétricas dos filmes de  $\text{In}_2\text{O}_3$ , porém seu excesso pode prejudicar suas propriedades ópticas, uma vez que torna o material mais metálico (sem transparência).

As vacâncias de oxigênio, além de proverem elétrons para a banda de condução, também permitem a mobilidade de íons de  $\text{O}^{2-}$ . Assim, o óxido de índio pode ser considerado um condutor misto. O aumento das vacâncias aumenta a condução desses íons, entretanto, sua mobilidade é insignificante comparada à mobilidade dos elétrons.

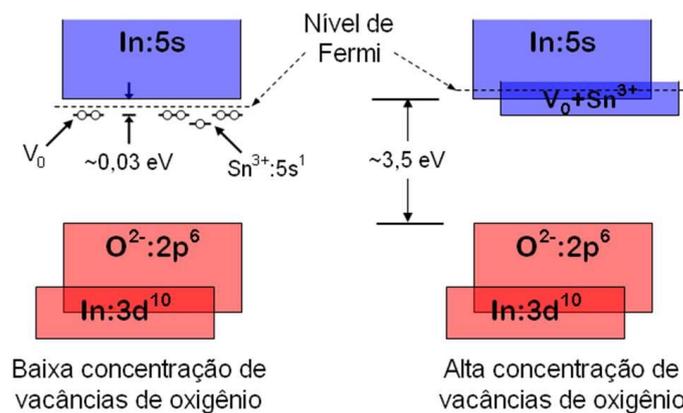


Figura 2.9: Bandas de energia do óxido de índio-estanho

O  $\text{In}_2\text{O}_3$  pode ser dopado com uma impureza doadora pela substituição do átomo de índio por um de estanho (Sn), cuja carga nuclear é maior, formando o ITO. Essa substituição estabiliza o nível  $\text{Sn}:5s$  pouco abaixo da banda de condução, contribuindo com a doação de um elétron (diferentemente do nível doador de dois elétrons das vacâncias de oxigênio). A estrutura do ITO segue a estrutura do  $\text{In}_2\text{O}_3$ , com alguns átomos de estanho substituindo átomos de índio. Em filmes de ITO, tanto as vacâncias de oxigênio quanto os átomos doadores contribuem para a condução de elétrons (PAINE, YEOM e YAGLIOGLU, 2009), (TAHAR, BAN, *et al.*, 1998).

### 2.4.5. Efeito Hall

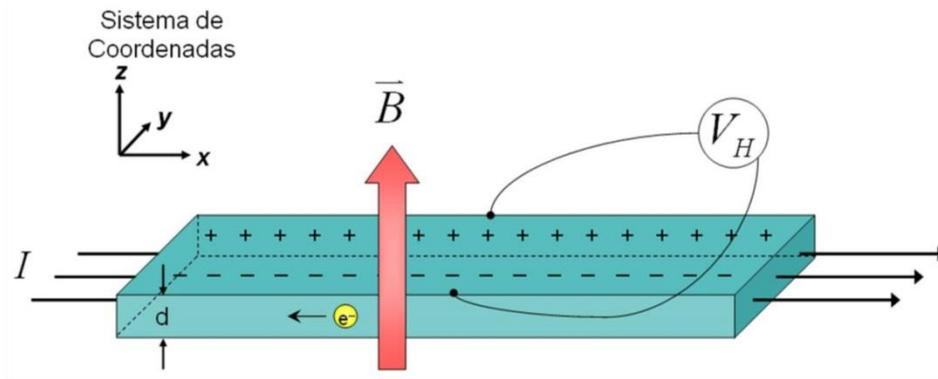


Figura 2.10: Desenho esquemático do efeito Hall.

O princípio físico básico envolvido no efeito Hall é a força de Lorentz. Ao submeter um material a um campo elétrico e a um campo magnético, os portadores de carga adquirem certa velocidade de deriva e também estarão sujeitos à força de Lorentz:

$$\vec{F} = q(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.6)$$

Um semicondutor tipo-n, como o da Figura 2.10, em que os portadores de carga são majoritariamente elétrons de densidade  $n$ , com uma corrente  $I$  atravessando-o ao longo do eixo-x, da esquerda para a direita, tem seus elétrons defletidos devido à presença de um campo magnético na direção do eixo-z, de baixo para cima. Este efeito ocorre devido à força de Lorentz. Na configuração descrita, a depleção dos portadores de carga provoca um excesso de cargas na superfície lateral do semicondutor, elétrons de um lado e buracos do outro, resultando na chamada tensão Hall,  $V_H$ , que no equilíbrio é a dada pela expressão:

$$V_H = \frac{IB}{qnd} \quad (2.7)$$

Onde  $I$  é a corrente elétrica,  $B$  é a magnitude do campo magnético,  $d$  é a espessura do semicondutor e  $q$  é a carga elementar. Medindo-se  $V_H$  e de posse dos valores  $I$ ,  $B$  e  $q$ , é possível determinar a densidade superficial de cargas  $n_s$  através da seguinte relação:

$$n_s = \frac{IB}{q|V_H|} \quad (2.8)$$

Para o cálculo da resistividade e da mobilidade, utilizamos o método de Van der Pauw, que será apresentada na próxima seção.

### 2.4.6. Método de Van der Pauw

Para determinar a mobilidade e a densidade superficial de cargas em um determinado material (geralmente semicondutor) é necessário realizar uma combinação de medidas, de resistividade e de efeito Hall. Com o método de Van der Pauw, é possível realizar as duas medidas, num material condutor de formato arbitrário, num mesmo aparato experimental (Hall Effect Measurements, 2011), (ROBERT e BERLEZE, 2007). Para utilizar este método, os locais dos quatro contatos e a amostra devem satisfazer algumas condições: os contatos devem ser ôhmicos e devem estar na circunferência da amostra, além de serem suficientemente pequenos; a amostra deve ser um filme de espessura homogênea,  $d$ , e não deve apresentar descontinuidades (furos isolados, por exemplo). A geometria recomendada pelo NIST (*National Institute of Standards and Technology* dos Estados Unidos) está representada na Figura 2.11.

Ao tratar de filmes finos, uma nova unidade de medida se faz necessária, a resistência de folha,  $R_s$ . Esta medida é definida como:

$$R_s = \rho / d \quad (2.9)$$

onde  $\rho$  é a resistividade do material e  $d$  é a espessura do filme. Sua relação com a resistência ( $R$ ) se dá por:

$$R = \rho \frac{l}{Ld} = R_s \frac{l}{L} \quad (2.10)$$

onde  $L$  é a largura da amostra e  $l$  é o seu comprimento.

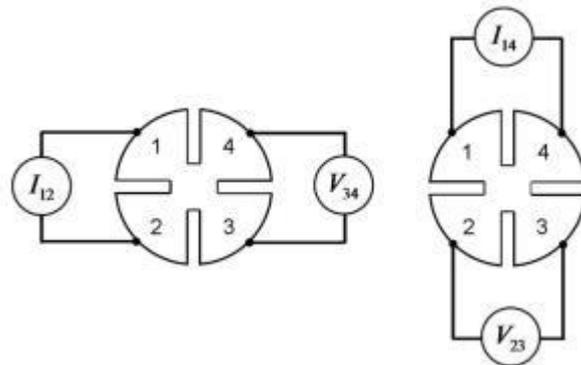


Figura 2.11: Montagem experimental recomendada pelo NIST para realização de medidas de resistividade e efeito Hall através do método de Van der Pauw.

A partir da equação de Van der Pauw, eq. (2.11), é possível calcular a resistência de folha, a partir de duas resistências elétricas características,  $R_A$  e  $R_B$ :

$$\exp\left(-\frac{\pi dR_A}{R_S}\right) + \exp\left(-\frac{\pi dR_B}{R_S}\right) = 1 \quad (2.11)$$

A obtenção das duas resistências características é realizada da seguinte forma: aplica-se uma corrente direta  $I_{12}$  entre os contatos 1 e 2 e mede-se a tensão  $V_{34}$  entre os contatos 3 e 4, como mostrado na Figura 2.11; em seguida, aplica-se uma corrente elétrica  $I_{23}$  entre os contatos 2 e 3 e mede-se a tensão  $V_{14}$  entre os contatos 1 e 4. Os valores de  $R_A$  e  $R_B$  podem ser calculados através das seguintes expressões:

$$R_A = \frac{V_{43}}{I_{12}} \quad R_B = \frac{V_{14}}{I_{23}} \quad (2.12)$$

A partir do mesmo aparato experimental é possível realizar a medida do efeito Hall. Para isso, basta aplicar um campo magnético perpendicular, introduzir uma corrente elétrica  $I$  através dos contatos 1 e 3 e medir  $V_H$  entre os contatos 2 e 4. A densidade superficial de portadores,  $n_s$ , é calculada a partir da equação (2.8), e a mobilidade dos portadores,  $\mu$ , pela seguinte equação:

$$\mu = \frac{|V_H|}{R_S I B} = \frac{1}{qn_s R_S} \quad (2.13)$$

Desta forma, utilizando o método de Van der Pauw é possível medir as propriedades elétricas (resistência, número e mobilidade dos portadores) para qualquer filme condutor.

## 2.5. Pulverização Catódica

A pulverização catódica é uma das técnicas de deposição física por fase vapor (PVD – *physical vapor deposition*), relacionada à condensação de compostos na fase gasosa formando materiais no estado sólido (normalmente na forma de um filme fino) sobre um substrato. Neste processo, o material a ser depositado é um alvo sólido que é removido progressivamente pelo bombardeamento de íons energéticos que constituem um plasma gasoso, eletrizado e a baixa pressão (OHRING, 1992).

Quando numa atmosfera rarefeita se aplica uma diferença de potencial de algumas centenas de volts entre dois eletrodos (maior que o potencial de ionização do gás), estabelece-se entre eles um estado de plasma, que é um estado composto por íons e elétrons livres. Nestas condições é possível, dentro de uma câmara de

deposição, acelerar os elétrons em direção ao ânodo (porta-substratos) que eventualmente colide com os átomos do gás, ionizando-os positivamente. Inversamente, os íons originados pela descarga do plasma e pelas colisões dos elétrons são orientados no sentido do cátodo (alvo) recorrendo-se ao efeito do campo elétrico induzido. Ao colidir com a superfície do cátodo, o íon pode encadear diversos tipos de reações, como ilustra a Figura 2.12. Entre elas o íon pode: ser refletido, injetado ou adsorvido, espalhado, ejetar ou pulverizar os átomos da superfície, ou ser enterrado em camadas superficiais (implantação iônica). Neste processo, efeitos como o aquecimento da superfície, reações químicas diversas, mistura de átomos, e alteração da topografia da superfície, assim como outras manifestações das interações dos íons com a superfície devem ser levados em conta. Quando os íons ejetam ou pulverizam os átomos do alvo, estes são lançados em todas as direções. Subseqüentemente, o material do alvo se deposita em todas as superfícies que encontre; ao mesmo tempo em que liberta ainda mais elétrons que fomentam a ionização do gás.

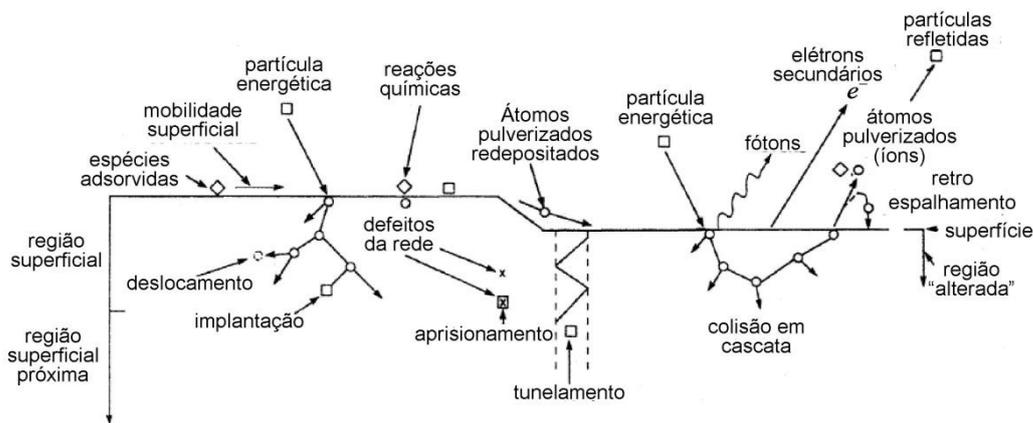


Figura 2.12: Esquema dos efeitos de partículas energéticas bombardeando uma superfície. (OHRING, 1992)

Estes processos inerentes às colisões são dependentes não só da energia e massa dos íons incidentes como também do respectivo ângulo de incidência e de alguns dados intrínsecos ao material do alvo tais como: massa dos átomos, textura, orientação e estrutura eletrônica. Contudo, a energia potencial das espécies bombardeadoras tem um importante papel, pois ela é a responsável pelas transições eletrônicas que causam a ejeção de elétrons secundários e a quebra ou rearranjo das ligações químicas. Já a energia cinética destas espécies é responsável pela movimentação de átomos na rede cristalina e, dependendo da energia, pode danificar a superfície do alvo.

### 2.5.1. **Pulverização Catódica com Radiofrequência Assistida por Campo Magnético Constante (*rf-magnetron sputtering*)**

A técnica de pulverização por bombardeamento iônico falha quando o alvo a ser pulverizado é um isolante. De fato, quando o campo elétrico estabelecido no interior da câmara é estacionário só é possível realizar a pulverização de materiais eletricamente condutores, pois, caso contrário, ocorreria uma acumulação de cargas no alvo. O potencial na superfície do material cresceria conduzindo a um potencial nulo, anulando o processo de pulverização. A aplicação de uma tensão alternada de alta frequência ao alvo (tipicamente de radiofrequência) permite bombardear a sua superfície com elétrons no intervalo de tempo correspondente a meio ciclo, anulando a carga acumulada no meio ciclo imediatamente anterior. Esta técnica de pulverização de radiofrequência permite a utilização de alvos isolantes, além de permitir assim com um só aparelho, depositar filmes condutores, isolantes e semicondutores, de espessuras variadas.

A introdução de um campo magnético é responsável pelo confinamento magnético do plasma. Devido à sua ação, as linhas de campo magnético que são criadas induzem os elétrons a descreverem órbitas helicoidais, percurso este que, embora restrito às proximidades do alvo, aumenta significativamente a probabilidade de ocorrência de colisões entre os elétrons e os átomos do gás, aumentando sua ionização. Nestas colisões os elétrons perdem velocidade, porém são novamente acelerados por ação de um campo elétrico possibilitando o percurso helicoidal descrito anteriormente. Sobre o alvo é aplicado um potencial negativo para que os íons sejam atraídos. O impacto dos íons com o alvo arranca átomos ou moléculas da superfície, que são condensados em um substrato. Devido à alta taxa de ionização dessa técnica, mesmo a baixas pressões de gás ( $3,9 \times 10^{-2}$  Pa), altas taxas de deposição podem ser alcançadas (OHRING, 1992).

Como descrito até aqui, a pulverização catódica com radiofrequência assistida por campo magnético constante possui muitos parâmetros que podem influenciar nas características eletro-ópticas dos materiais depositados. Entre elas é possível citar a potência de radiofrequência utilizada, a temperatura do substrato e a pressão e tipo de gás de trabalho no interior da câmara de deposição. Todos estes parâmetros

devem ser levados em consideração para o controle das características dos filmes depositados por esta técnica.

## 2.6. Semicondutores orgânicos

O transporte dos portadores de carga em semicondutores inorgânicos cristalinos é descrito pela mecânica quântica mediante as funções de Bloch, o espaço- $k$ , e as relações de dispersão desenvolvidas na física do estado sólido (LUNA, 2009), (KITTEL, 1962). Entretanto, tal modelo de transporte não é válido em semicondutores amorfos ou orgânicos.

Em semicondutores orgânicos, as interações intramoleculares são principalmente covalentes, mas as interações intermoleculares são produzidas por forças mais fracas de van der Waals e London (GRAY, 1996). Como resultado, o transporte dos portadores de carga diminui em comparação aos inorgânicos, e a estrutura de bandas é facilmente destruída pela aparição de desordem no sistema. Portanto, o conceito de bandas tem validade limitada, e as excitações e interações localizadas sobre cada molécula desempenham um papel predominante. Tal como os orbitais atômicos, os orbitais moleculares são determinantes nas propriedades químicas dos semicondutores orgânicos. O orbital molecular ocupado de mais alta energia é chamado de HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e o orbital vazio de menor energia, de LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), e a diferença de energia entre eles é também chamada de gap de energia, que serve como medida da excitação da molécula: quanto menor este gap, menor será a energia necessária para a molécula ser excitada. Em geral, pensa-se nos níveis HOMO e LUMO em semicondutores orgânicos fazendo-se analogia às bandas de valência e condução em semicondutores inorgânicos, respectivamente. A maioria dos pigmentos orgânicos são constituídos por polímeros que apresentam um sistema  $\pi$ -conjugado, isto é, um sistema de átomos de carbono ligados por enlaces covalentes simples e duplas alternadas numa cadeia. Esta conjugação  $\pi$  tem um papel determinante nas propriedades eletrônicas, já que a conjugação entre os orbitais p divide a energia coletiva dos orbitais em dois níveis (ou bandas): orbitais  $\pi$  “ligantes” e orbitais  $\pi^*$  “antiligantes”, com baixos e altos níveis de energia, respectivamente. O gap de energia entre os níveis HOMO e LUMO está entre 1,5 e 4 eV, dando o caráter semicondutor ao polímero.

O baixo acoplamento entre as moléculas no estado sólido, faz com que os portadores de carga fiquem fortemente localizados na molécula, portanto, o transporte ocorre mediante uma sequência de passos de transferência de carga de uma molécula a outra, similar ao *hopping* entre estados localizados em semicondutores inorgânicos. Os processos intermoleculares nos semicondutores orgânicos tem um papel fundamental nos processos de transporte dos portadores de carga. Estes podem ser divididos em processos de transferência de carga e de transferência de energia. Quando, em um semicondutor orgânico, um elétron é injetado no LUMO ou é retirado do HOMO, o resultado é a presença de um radical iônico. Após a carga elétrica ser injetada ou retirada, o campo gerado por ela distorce a rede local: as orbitais moleculares e a posição dos núcleos irão responder por meio de uma relaxação para uma nova posição de energia mínima. Esta distorção se move junto com a carga e juntos, eles são conhecidos como um pólaron. Já em 1959, Holstein em seus trabalhos sobre a movimentação dos pólarons (HOLSTEIN, 1959), (HOLSTEIN, 1959), mostrou que as mudanças conformacionais associadas à transferência eletrônica limitam a taxa de hopping de pólarons e, portanto, para que ocorra transferência de elétrons em um material com baixa superposição intermoleculares, as moléculas participantes devem primeiro assumir um arranjo nuclear otimizado, formando um complexo ativado. Portanto, a energia de ativação necessária para a transferência de elétrons é igual à energia mínima de distorção das moléculas necessárias para a produção deste complexo ativado, ou seja, a transferência eletrônica vai ocorrer assim que a molécula tiver se distorcido de modo que os níveis eletrônicos de cada molécula estejam em ressonância.

### 2.6.1. Luminescência e o OLED

Podemos definir a luminescência como a emissão de luz por um determinado material quando este retorna de um estado excitado para um estado de menor energia (normalmente o estado fundamental). A luminescência recebe diferentes denominações de acordo com o tipo de energia utilizado na excitação:

- **Fotoluminescência:** excitação com radiação eletromagnética, via absorção de fótons;
- **Eletroluminescência:** aplicação de campo elétrico no material (diferença de potencial entre eletrodos);

- **Triboluminescência:** excitação por atrito;
- **Catodoluminescência:** excitação por bombardeamento de elétrons em alta velocidade;
- **Quimioluminescência:** excitação por reações químicas;
- **Sonoluminescência:** excitação por ultra-som.

A eletroluminescência (EL) é um dos mecanismos de funcionamento de um OLED e, portanto, será melhor discutida na próxima seção.

### 2.6.1.1. Mecanismos de funcionamento do OLED

O OLED é formado por uma heterojunção de diversas camadas de filmes finos de semicondutores orgânicos depositadas entre dois eletrodos. Ao aplicar uma diferença de potencial (campo elétrico) entre os eletrodos quatro processos são gerados para obtenção da eletroluminescência (EL): (I) injeção de carga; (II) transporte; (III) recombinação; e (IV) emissão (THOMPSON, DJUROVICH, *et al.*, 2007).

É possível resumir o que ocorre em cada etapa como a seguir:

- I. **Injeção:** buracos são injetados pelo ânodo e elétrons pelo cátodo, quando tensão é aplicada entre os eletrodos;
- II. **Transporte:** buracos são transportados através dos orbitais ocupados de maior energia, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), que é análogo ao topo da banda de valência nos semicondutores intrínsecos. Enquanto elétrons são transportados através do LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), que corresponde ao mínimo da banda de condução. Buracos e elétrons são transportados desde o respectivo eletrodo até a camada eletroluminescente.
- III. **Formação do éxciton:** a região em que os buracos e os elétrons se encontram é conhecida como zona de recombinação, e idealmente, deve estar na camada eletroluminescente. Nesta região ocorre a formação de éxcitons, que é um estado ligado elétron-buraco que transporta energia, mas não possui carga. Por isso o éxciton é chamado de quase-partícula neutra.
- IV. **Emissão:** a energia dos éxcitons pode ser transferida para os estados excitados do material eletroluminescente. A emissão, então, é

produzida pelo rápido decaimento dos estados excitados de singlete do composto eletroluminescente, sendo a cor emitida dependente da diferença de energia entre o HOMO e o LUMO do composto eletroluminescente.

Nas próximas seções será realizada uma discussão mais profunda acerca dos 4 mecanismos supracitados.

### **2.6.1.2. Injeção de carga**

A injeção de carga é o primeiro passo no processo da EL. Devido a diferença de energia entre o eletrodo e o orbital molecular do composto orgânico adjacente os portadores de carga podem ser injetados de diferentes maneiras. Existem dois modelos principais utilizados para descrever a injeção de carga: o de Fowler-Nordheim (emissão de campo) e o de emissão termoiônica, Figura 2.13 (FOWLER e NORDHEIM, 1928), (LAMB, 1967). A ocorrência de um ou outro processo depende dos tipos de eletrodos, compostos orgânicos e arquitetura do OLED.

A teoria de Fowler-Nordheim indica que a aplicação de um campo elétrico suficientemente grande no dispositivo obtem-se o fenômeno do tunelamento quântico dos portadores através de uma barreira de potencial triangular devido à existência de um campo elétrico na superfície do metal. No caso da emissão termiônica os portadores utilizam energia térmica para passar por cima da barreira de potencial. Neste caso, a densidade de corrente é fortemente decrescente em função da espessura dos filmes que compõem o dispositivo. Estes dois tipos de injeção de portadores podem existir individualmente ou co-existir em um dispositivo.

De acordo com os eletrodos utilizados, buracos ou elétrons podem ser injetados majoritariamente. No caso dos dois eletrodos do dispositivo possuem baixa função trabalho ( $\Phi$ ) (§) (como cálcio – 2,9 eV, alumínio – 4,1 V, lítio – 2,9 eV), a injeção de portadores de carga é em grande parte de elétrons. No caso de dois eletrodos do dispositivo possuem alta função trabalho (como ouro – 5,1 eV, níquel – 5,0 eV), a injeção de portadores de carga dos metais para o filme

---

§ A função trabalho ( $\Phi$ ) é definida como a diferença entre as energias de vácuo, EV, e de Fermi, EF, para um sistema que corresponde à energia necessária para se remover um elétron da amostra, ou seja, corresponde a uma medida da barreira de potenciais que os elétrons devem superar para abandonarem o material.

semicondutor orgânico é composta em maioria por buracos (ROMAN, HÜMMELGEN, *et al.*, 1996), (LEGNANI, 2006)].

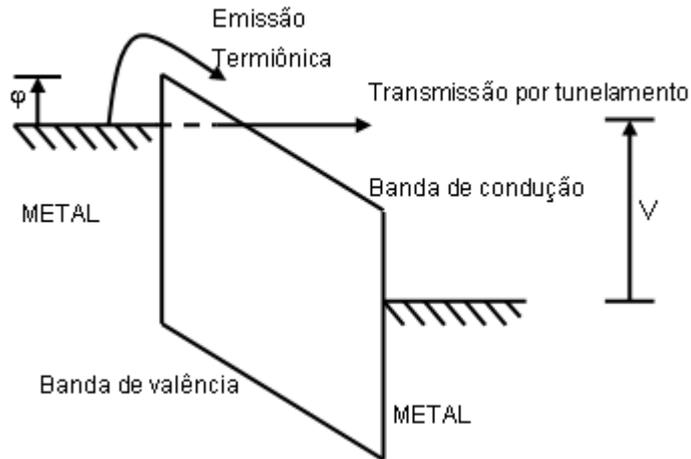


Figura 2.13: Representação dos mecanismos de injeção Fowler-Nordheim e emissão termoiônica, onde  $\phi$  é a altura da barreira de potencial e  $V$  é a tensão aplicada.

### 2.6.1.3. Transporte de carga

A transferência intermolecular dos elétrons entre as moléculas adjacentes é realizada por diferentes mecanismos, que são influenciados pela mobilidade dos portadores e pelo número de armadilhas presente nos materiais (KALINOWSKI, 1999). Os compostos de baixo peso molecular normalmente apresentam baixa mobilidade de elétrons enquanto a mobilidade de buracos é maior, da ordem de  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V.s contra  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/V.s, respectivamente (SCOTT, BROCK, *et al.*, 2000). Os diferentes mecanismos de transporte de cargas podem ser identificados através da curva logarítmica da densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>) em função do campo elétrico aplicado (V/cm<sup>2</sup>), Figura 2.14. Podemos identificar os mecanismos de transporte: (I) ôhmico, (II) corrente limitada por carga espacial (SCLC – do inglês, *space charge limited current*), (III) corrente limitada por cargas aprisionadas (TCL – do inglês, *trapped-charge limited current*), e (IV) corrente limitada por carga espacial livre de armadilhas (TFSCLC – do inglês, *trap free space charge limited current*).

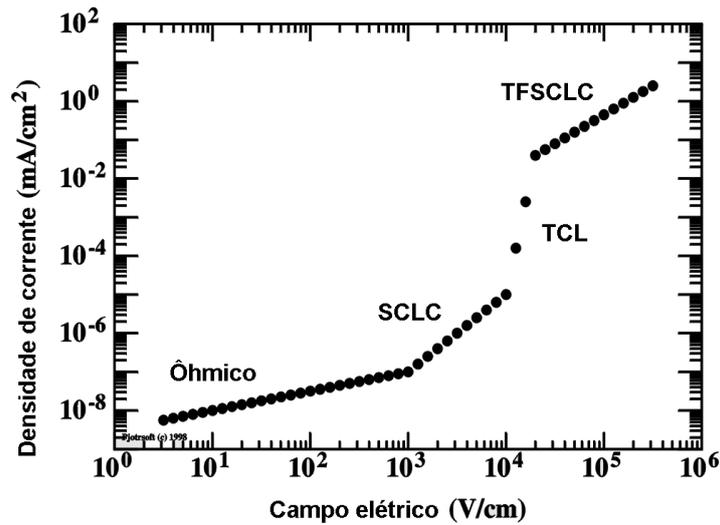


Figura 2.14: Comportamento  $J \times \xi$  para um OLED, e os respectivos tipos de transporte em cada região da curva (KALINOWSKI, 1999).

Resumidamente, podemos descrever os regimes de transporte de cargas da seguinte maneira:

- I. **Ôhmico:** ocorre quando há uma estrutura metal/semicondutor/metal sem armadilhas para os portadores de carga. Para baixos valores de tensão, espera-se que a densidade de corrente varie linearmente com a tensão aplicada (KALINOWSKI, 1999).
- II. **SCLC (corrente limitada por carga espacial):** observa-se no caso da densidade de carga livre gerada termicamente ser desprezível em relação à densidade de cargas injetadas e o nível de Fermi estar localizado abaixo da energia das armadilhas. A corrente no dispositivo é limitada devido a formação de excesso de carga nas proximidades do eletrodo (carga espacial). Neste caso, a densidade de corrente é proporcional a  $V^2$  e é dada pela Lei de Mott-Gurney (MECH, KARBOWIAK, *et al.*, 2008), (QUIRINO, LEGNANI, *et al.*, 2008), (KIDO, NAGAI e OHASHI, 1990), (MONTERO, BISQUERT, *et al.*, 2009).
- III. **TCL (corrente limitada por cargas aprisionadas):** ao aumentar a tensão aplicada no dispositivo, o nível de Fermi move-se em direção ao LUMO devido ao aumento da densidade de elétrons injetados. Desta forma, as armadilhas abaixo do nível de Fermi são preenchidas, reduzindo a quantidade de armadilhas vazias e aumentando a

movilidade efetiva dos elétrons. Neste regime a densidade de corrente é regida por uma lei de potência (CAMPOS e MERGULHÃO, 1980).

- IV. **TFSCLS (corrente limitada por carga espacial livre de armadilhas):** com o aumento da tensão aplicada, a densidade de portadores torna-se grande o suficiente para que todas as armadilhas estejam ocupadas. Após a última armadilha ser preenchida, uma nova mudança no regime de transporte observado: novamente a dependência da densidade de corrente com a tensão é quadrática, porém, neste caso, a mobilidade é maior que no caso da SCLC (CAMPOS e MERGULHÃO, 1980).

#### **2.6.1.4. Formação de éxciton e emissão**

Conforme mencionado anteriormente, o processo de eletroluminescência é composto pela formação de éxcitons. O éxciton é considerado uma quasi-partícula neutra com valor de spin não nulo, e deve ser conservado na emissão de um fóton. De acordo com a mecânica quântica, 25% dos éxcitons formados têm spin total  $S=0$  e são anti-simétricos – chamados éxcitons de singleto, os outros 75% têm spin total  $S=1$ , são simétricos e chamados éxcitons de tripleto (BALDO, THOMPSON e FORREST, 1999), (TSUBOI, 2006). Devido às regras de seleção, apenas os éxcitons de singleto são permitidos, pois, em geral, o estado fundamental possui spin anti-simétrico com spin total  $S=0$ . Desta forma, sem a energia dos éxcitons de tripleto para a luminescência do material, a eficiência máxima dos OLEDs fica limitada a apenas 25%.

Entretanto, alguns mecanismos, como o acoplamento spin-órbita ou o acoplamento com estados vibracionais, permitem que a simetria de spin seja relaxada. O acoplamento spin-órbita combina estados singleto e tripleto e possui uma dependência que varia com a quarta potência de  $Z$  (onde  $Z$  é o número atômico), de forma que este efeito torna-se mais pronunciado em complexos baseados em metais pesados, como Os, Ru, Pd, Pt, Ir ou Au (BALDO, THOMPSON e FORREST, 1999), (TSUBOI, 2006), (IDE, MATSUSUE, *et al.*, 2006). Assim, é possível encontrar materiais cuja emissão seja proveniente de transições de estados tripleto (fosforescência) podendo, a princípio, alcançar uma eficiência quântica interna de 100%.

## 2.6.2. Dispositivo Orgânico Fotovoltaico (OPV)

Um dispositivo orgânico fotovoltaico consiste em substâncias orgânicas colocadas entre dois eletrodos (ou extratores de corrente), que gera corrente elétrica sob iluminação. Para converter a energia solar em energia elétrica, o dispositivo fotovoltaico deve gerar cargas negativas e positivas e possuir uma diferença de potencial para direcionar as cargas a um circuito elétrico externo, Figura 1.5. A geração de foto-corrente pode ser resumido em 6 passos: 1) absorção de luz; 2) criação do éxciton; 3) difusão do éxciton; 4) separação das cargas; 5) transporte de cargas; e 6) coleta nos eletrodos.

O processo de geração de cargas em materiais orgânicos é mais complexo que em células solares inorgânicas (como uma junção p-n de silício), pois a absorção de um fóton cria um estado excitado (o éxciton, como já vimos anteriormente) ao invés de cargas livres, como é no caso de células inorgânicas. Para que a geração de fotocorrente seja eficiente, os éxcitons devem ser dissociados antes que processos de recombinação de cargas ocorram. A recombinação das cargas fotogeradas podem ocorrer devido ao aparecimento de estados de menor energia, dentro da banda proibida, causados por defeitos ou outros fenômenos que ocorrem na estrutura do semicondutor. Além disso, a recombinação pode ocorrer de maneira radiativa, ou seja, através de processos de fotoluminescência. Em geral, a dissociação dos éxcitons ocorre na interface entre o polímero e o metal.

A determinação da eficiência de um dispositivo fotovoltaico depende de algumas características importantes. A caracterização de um dispositivo fotovoltaico retorna quantidades importantes como eficiência quântica externa (IPCE), tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ), corrente de curto circuito ( $J_{SC}$ ), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão de potência ( $\eta$ )\*\* (SJTERNA, OLSSON e GRANQVIST, 1994). Esses parâmetros serão melhor discutidos nas próximas sessões.

---

\*\* : As siglas IPCE,  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$  e FF vem do inglês: IPCE (*incident photon converted to electron*);  $V_{OC}$  “OC” (*open circuit*);  $J_{SC}$  “SC” (*short circuit*) e FF (*fill factor*).



iluminação quando nenhuma tensão externa é aplicada, dividido pela área do dispositivo.

### 2.6.2.3.

#### Fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão de potência ( $\eta$ )

O fator de preenchimento (FF) é uma medida de qualidade de dispositivos fotovoltaicos e nos informa a quantidade de energia elétrica que pode ser extraída de uma célula fotovoltaica. Ele pode ser obtido a partir da resposta elétrica de cada dispositivo, através de sua curva característica de densidade de corrente versus tensão aplicada ( $J \times V$ ). A Figura 2.16 apresenta uma curva característica hipotética para um dispositivo no escuro e sob iluminação, em que a  $V_{OC}$  e a  $J_{SC}$  estão identificadas na curva sob iluminação.

Um dispositivo fotovoltaico no escuro possui a resposta de um diodo retificador, ou seja, possui corrente elétrica apenas para tensão direta. Quando sob iluminação, a curva é deslocada para baixo pela corrente de curto circuito. Define-se o FF como a razão entre a potência máxima fornecida pelo dispositivo,  $(J \cdot V)_{MÁX}$ , e sua potência nominal,  $J_{SC} \cdot V_{OC}$ . Já a eficiência de conversão de potência ( $\eta$ ) relaciona a potência elétrica máxima gerada pela célula,  $(J \cdot V)_{MÁX}$ , com a potência de luz incidente.

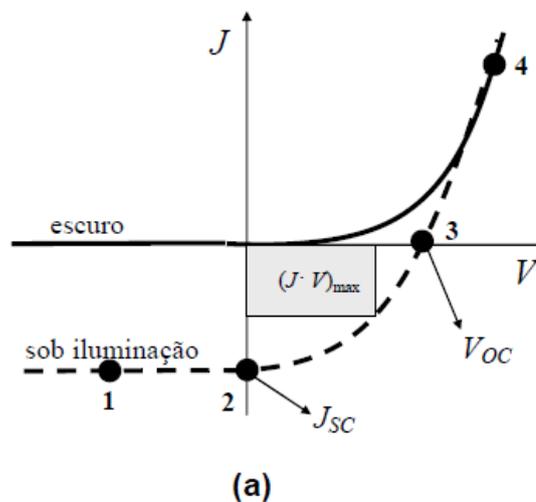


Figura 2.16: Curva característica  $J \times V$  para um dispositivo fotovoltaico.

Um dispositivo ideal, ou seja, sem perdas por recombinação e dissipação de energia por efeito Joule nos contatos e/ou no interior da camada ativa, a potência máxima extraída do dispositivo coincide com o produto de  $J_{SC}$  por  $V_{OC}$ , desta forma

o FF iguala-se a unidade, ou 100%. Já num dispositivo real, o aumento das resistências de contato e da resistência interna (aumento da espessura da camada ativa) levam a um aumento da resistência em série do dispositivo, reduzindo o valor de FF e de sua eficiência de conversão de potência. Atualmente, a eficiência de conversão de potência para sistemas orgânicos está em torno de 10% com um fator de preenchimento menor que 70%. Outras tecnologias, como as baseadas em silício cristalino ou as chamadas células III-V de filmes finos de Gálio-Arsênico (GaAs), já possuem eficiência de conversão superior a 25% e 28%, respectivamente, com FF de 82% e 86% (GREEN, EMERY, *et al.*, 2014).

### 3 Métodos Experimentais

#### 3.1. Compósitos Poli(éter imida)/ Nanotubos de Carbono (PEI/CNT)

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 na forma de pastilhas. Este polímero é um termoplástico de alto desempenho, amorfo com temperatura de transição vítrea de 216°C e coloração âmbar transparente. Sua densidade amorfa a 25°C é de 1,27 g/cm<sup>3</sup>. Na Figura 3.1 é apresentada as estruturas moleculares do polímero e do solvente, NMP. Antes do preparo da solução as pastilhas de PEI foram secas em estufa por 72 horas a 100 °C, para eliminar água absorvida. A solução polimérica foi obtida pela dissolução do polímero no solvente NMP, sob agitação magnética até sua homogeneização.

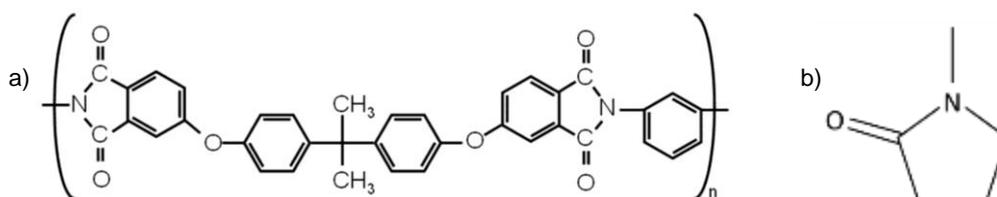


Figura 3.1: Estrutura molecular a) do polímero poli(éter imida) (PEI) e b) do solvente n-metil-pirrolidona (NMP).

Os nanotubos de carbono utilizados neste trabalho foram do tipo de paredes múltiplas e foram adquiridos da empresa Heji (Heji, Inc., 2004). Os CNTs possuem características como: 95% de pureza, diâmetro externo maior que 50 nm e comprimento na faixa de 0,5 a 200 µm. Após os primeiros testes de produção de compósitos PEI/CNTs, descritos no Apêndice 1, optou-se por realizar um estudo da dispersão dos nanotubos de carbono no solvente como será descrito na próxima seção.

### 3.1.1.

#### Dispersão de nanotubos de carbono no solvente NMP

As novas soluções estudadas foram mais diluídas, sendo que os CNTs foram dispersos em NMP nas concentrações de: 0,002%, 0,004%, 0,006%, 0,008%, e 0,010% p/p. A Tabela 3.1 apresenta as massas obtidas do solvente e dos CNTs para a preparação das soluções estudadas. Neste caso não foi possível realizar estimativa de erro pelo desvio padrão, pois as soluções foram preparadas apenas uma vez. Com isso, os erros relativos apresentados foram calculados pela precisão nominal da balança, 0,0001 g. Todas as soluções passaram pelo mesmo processo de dispersão: 3 ciclos de dispersão, cada um composto de 10 min no ultra-som de ponta, sendo 10 s ligado e 10 s desligado (para evitar aquecimento), seguido de 30 min no ultra-som de banho. Este procedimento foi escolhido devido a um estudo sistemático realizado pelo grupo da Prof. Sonia Louro do Departamento de Física da PUC-Rio. Desta vez, a dispersão de CNTs em NMP não apresentou o caráter gelatinoso como obtido anteriormente.

Tabela 3.1: Soluções utilizadas para a dispersão de CNTs em NMP (a precisão da balança utilizada na pesagem dos materiais é de 0,0001 g).

| <b>Concentração nominal da solução</b> | <b>0,002%</b> | <b>0,004%</b> | <b>0,006%</b> | <b>0,008%</b> | <b>0,010%</b> |
|--|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| <b>Massa de NMP</b>                    | 49,9990       | 35,9923       | 30,8923       | 32,3853       | 31,6512       |
| <b>Massa de CNT</b>                    | 0,0010        | 0,0014        | 0,0019        | 0,0026        | 0,0032        |
| <b>Concentração efetiva</b>            | 0,0020%       | 0,0039%       | 0,0062%       | 0,0080%       | 0,0101%       |
| <b>Erro relativo</b>                   | 0,0002%       | 0,0003%       | 0,0003%       | 0,0003%       | 0,0003%       |

A estabilidade da solução foi observada analisando-a através de uma coluna graduada. Fotografias digitais foram tiradas num intervalo de 24 h pelo período mínimo de 1 semana. A solução foi considerada estável caso não houvesse precipitação durante o período de estudo. Além disso, espectros de transmissão na região do UV-Visível foram realizados também com um intervalo de 24 h durante uma semana, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 mm na faixa de 200 a 800 nm. O equipamento utilizado foi descrito anteriormente.

Os CNTs foram analisados por espectroscopia Raman, microscopia ótica e eletrônica para avaliar o impacto do processo de dispersão sobre eles. As amostras foram preparadas pingando 2 gotas de cada solução sobre silício e colocados sobre uma lâmina de vidro. As amostras foram secas em estufa a 70°C durante 24 h para a eliminação do solvente. A amostra de referência foi obtida com uma solução 0,002% p/p dos CNTs em NMP dispersos por 10 min em ultra-som de banho. As mesmas lâminas foram utilizadas para realizar todas as medidas.

Com essa nova metodologia de dispersão, novos compósitos PEI/CNTs foram produzidos numa concentração de 0,05%, 0,1% e 0,2% p/p utilizando a solução de CNTs/NMP de 0,006% e uma solução de PEI/NMP numa concentração de 20% para todas as concentrações PEI/CNT. A relação PEI/CNT foi alterada a partir da quantidade de solução de CNT/NMP adicionadas na solução de PEI. Os valores de massa utilizados estão resumidos na Tabela 3.2. Os valores de erros nas medidas de concentração foram estimados através do cálculo do desvio padrão de 7 (sete) soluções PEI/NMP produzidas independentemente, enquanto para o cálculo do erro das soluções de CNT/NMP foram usadas 3 (três) soluções produzidas independentemente. O erro relativo associado à concentração efetiva dos compósitos foi obtido por propagação de erros.

Tabela 3.2: Resumo das soluções utilizadas na produção dos novos compósitos PEI/CNT.

| <b>Concentração nominal do compósito</b>         | <b>0,05% CNTs</b>       | <b>0,1% CNTs</b>        | <b>0,2% CNTs</b>        |
|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| <b>Solução CNT/NMP</b>                           | $(0,0059 \pm 0,0002)\%$ | $(0,0061 \pm 0,0002)\%$ | $(0,0062 \pm 0,0002)\%$ |
| <b>Solução PEI/NMP</b>                           | $(20,2 \pm 0,2)\%$      | $(19,6 \pm 0,2)\%$      | $(20,0 \pm 0,2)\%$      |
| <b>Concentração efetiva do compósito CNT/PEI</b> | $(0,048 \pm 0,002)\%$   | $(0,106 \pm 0,004)\%$   | $(0,200 \pm 0,007)\%$   |

Estes compósitos foram secos em estufa a vácuo, sendo que a temperatura da estufa foi aumentada de 10°C por dia, de 50°C a 70°C, seguido de um aumento de 5°C por dia até atingir 80°C. O filme foi mantido nesta temperatura sob vácuo durante dois dias e só então foi retirado para análise. Este procedimento foi realizado para diminuir ao máximo a quantidade de solvente no interior do filme.

Os compósitos foram analisados através das microscopias ótica, de força atômica e eletrônica de varredura, além de espectroscopia UV-Vis e análises termomecânicas como o DMA.

### 3.2. Compósitos Celulose Bacteriana-Poli(éter imida) (CB-PEI)

Os compósitos de Celulose Bacteriana/Poli(éter imida) (CB-PEI) foram produzidos a partir de filmes de CB secos encontrado comercialmente sob o nome de Biofill, da empresa Fribocel – Produtos Biotecnológicos. O filme foi mergulhado no solvente NMP durante 24h, para facilitar a aderência da solução de PEI. A seguir, o filme encharcado de NMP foi mergulhado na solução de PEI por um período de 24h. Rapidamente o filme encharcado agora de solução de PEI foi colocado num molde conforme ilustrado na Figura 3.2. O molde foi então colocado na estufa a vácuo por aproximadamente 8 horas, até completa secagem do solvente. O tempo de secagem neste caso é menor que no caso do compósito PEI/CNT, pois, aqui, a quantidade de solução é menor que no caso do PEI/CNT.

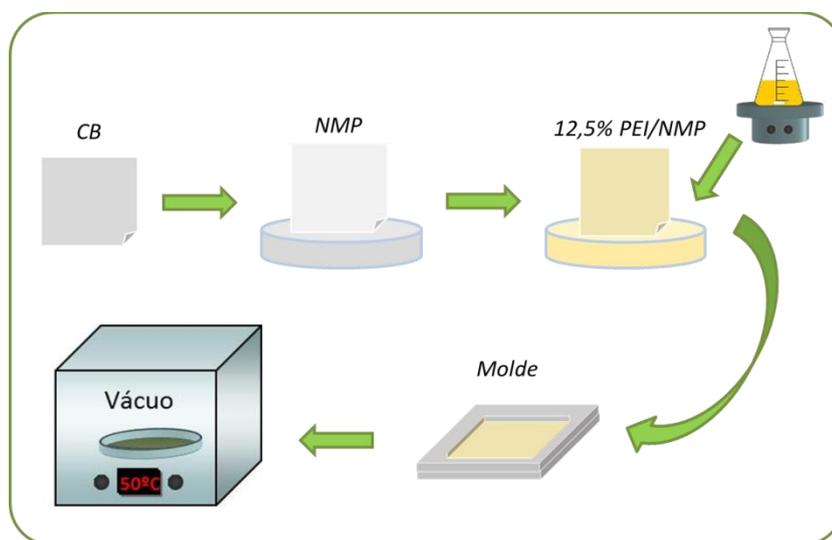


Figura 3.2: Esquema do processo de produção dos compósitos CB/PEI.

Para a produção de compósitos uniformemente transparentes, diversas concentrações de PEI foram testadas: 5%, 10%, 20%. A concentração de 10% foi a que deixou o compósito mais transparente, entretanto, ao repetirem-se os experimentos notou-se que devido à fluidez da solução, formaram-se pontos de acúmulo de polímero e regiões sem revestimento, assim, optou-se por aumentar a

concentração para 12,5%. Os filmes produzidos com esta concentração se mostraram mais uniformes e melhores para a aplicação em dispositivos flexíveis.

Os compósitos foram analisados através de microscopias de força atômica e eletrônica de varredura, além de espectroscopia de UV-Vis, análise termogravimétrica (TGA) e termomecânicas, como o DMA.

### 3.3.

#### **Substratos de Celulose Bacteriana com camada de dióxido de titânio dopado com alumínio (AlTiO<sub>2</sub>)**

Os substratos de CB receberam uma camada de dióxido de titânio dopado com alumínio (AlTiO<sub>2</sub>) para melhorar a aderência do filme de ITO em ambientes aquosos. O AlTiO<sub>2</sub> foi escolhido pois apresenta características-chave para aplicação em fotodetectores como ser estável em ambientes aquosos, possuir mobilidade de elétrons alta o suficiente para agir como coletor de elétrons e plataformas fotoeletroquímicas (OU, TADYTIN, *et al.*, 2013), (STEIM, KOGLER e BRABEC, 2010), (RATCLIFF, ZACHER e ARMSTRONG, 2011). Entretanto, para que seu funcionamento seja adequado, sua espessura deve ser reduzida enquanto deve apresentar uma morfologia sem a presença de buracos e defeitos que podem levar à recombinação das cargas próximo ao eletrodo. Além disso, este material já era alvo de estudo no LADOR, sob responsabilidade do pesquisador Dr. R. Valaski, para aplicação em células solares orgânicas.

Para a deposição dos filmes de AlTiO<sub>2</sub> optou-se pela deposição por via úmida (processo sol-gel). Sol-gel é um processo químico utilizado para a síntese de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido (sol) e, subsequentemente, a formação de um material de fase dupla de um corpo sólido ocupado com um solvente (gel úmido). Quando o solvente é removido, o gel úmido pode ser convertido em um xerogel caso a secagem ocorra a pressão ambiente ou um aerogel por uma secagem acima de uma pressão e temperatura críticas (BRINKER e SCHERER, 1990), (AVELLANEDA, 1995), (MORAIS, 2002).

Neste trabalho a solução precursora utilizada para a deposição via sol-gel consistiu em:

- 43 mg de cloreto de alumínio;
- 1 mL de etóxítitânio;

- 10 mL de isopropanol.

A solução foi homogeneizada de um dia pra outro em agitador magnético até que a solução apresentasse aspecto transparente.

Os filmes foram depositados via *spin-coating*, sendo que a velocidade de rotação foi variada entre 3000 rpm e 7500 rpm e o tempo de rotação foi de 1 min. Logo após a deposição, os filmes foram colocados sobre placa aquecedora para tratamento térmico. A temperatura e o tempo do tratamento foram variados de acordo com a relação abaixo, sendo que tanto o tratamento térmico quanto a deposição do filme foram feitos em *glove-box* com atmosfera de nitrogênio.

- 1) 200 °C por 30 min (6000 rpm);
- 2) 50 °C por 6 h (3000 rpm, 4500 rpm, 6000 rpm);
- 3) 50 °C por 20 min seguido de 100 °C por 2 h (6000 rpm, 7500 rpm);
- 4) 50 °C por 20 min seguido de 100 °C por 6 h (6000 rpm, 7500 rpm);
- 5) 100 °C por 4 h (6000 rpm, 7500 rpm);
- 6) 100 °C por 6 h (6000 rpm, 7500 rpm);
- 7) 50 °C por 12h (7500 rpm).

Após este estudo, todos os experimentos foram realizados com rotações de 7500 rpm e tratamento térmico a 100 °C por 4h, pois foi o experimento que retornou o menor valor de resistividade para a camada de ITO depositada sobre o substrato modificado.

Os filmes de AlTiO<sub>2</sub> foram caracterizados através da técnica de AFM para cálculo da rugosidade superficial. Outras caracterizações foram realizadas apenas nos filmes de ITO depositados sobre os substratos modificados.

### **3.4. Deposição de filmes finos de óxido de índio-estanho (ITO)**

Os filmes finos de ITO deste trabalho foram depositados no sistema de deposição do Laboratório de Dispositivos Orgânicos (LADOR) localizado no 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 deposição #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 ( $2,0 \cdot 10^{-2}$  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  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Pa ( $10^{-6}$  torr), já o vácuo da câmara de transferência é mantido a pressões inferiores a  $1,3 \cdot 10^{-3}$  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  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Pa). Os valores de pressão descritos ao longo desta tese 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 (Nitrogênio 6.0 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 3.3.

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 distância entre alvo e substrato é de aproximadamente 12 cm, sendo que o alvo está inclinado de cerca de  $30^\circ$  com relação à vertical. 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  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Pa ( $10^{-6}$  torr). Antes de realizar a deposição dos filmes finos de ITO, faz-se necessário retirar os gases atmosféricos residuais 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 sccm – do inglês, *Standard Cubic Centimeters per Minute* - (medidor da MKS Type 247 4 Channel Readout) atingindo uma pressão de 1,6 Pa ( $12 \cdot 10^{-3}$  torr) e deixada nesta configuração

por 2 minutos. O medidor de pressão utilizado 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 faz-se vácuo novamente. Este processo deve ser realizado por no mínimo três vezes, a fim de evitar as moléculas residuais durante a deposição.

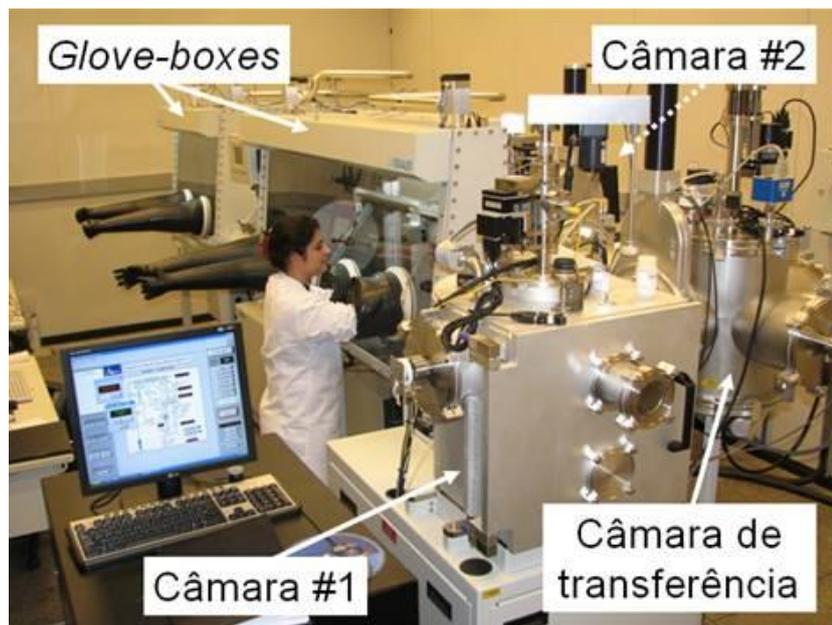


Figura 3.3: Sistema de deposição e caracterização de dispositivos do LADOR.

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 1,6 Pa ( $12 \cdot 10^{-3}$  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, devido a um obturador colocado entre o alvo e os substratos, conforme indicado na Figura 3.4. 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.

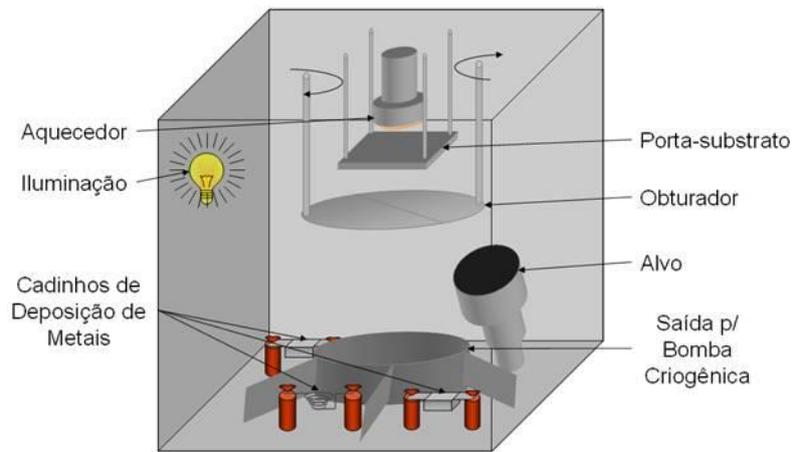


Figura 3.4: Esquema da câmara de deposição de metais.

Durante o trabalho de mestrado diversas deposições variando pressão de trabalho e potência de radiofrequência foram realizadas com objetivo de encontrar a combinação destes parâmetros que retornasse as melhores características elétricas e ópticas dos filmes de ITO sobre substratos flexíveis. Desta forma, nesta tese os parâmetros utilizados foram aqueles otimizados durante o Mestrado: 0,3 Pa ( $2 \cdot 10^{-3}$  torr) de pressão de trabalho e 80 W de potência de radiofrequência. A espessura também foi utilizada como estudada durante o período de mestrado, 300 nm (CALIL, 2010).

### 3.5. Fabricação dos OLEDs

Os dispositivos orgânicos flexíveis foram fabricados no sistema localizado no LADOR/Dimat/Inmetro segundo o esquema da Figura 3.5. Inicialmente depositou-se o eletrodo transparente (ITO), como detalhado na seção 3.4. Depois, iniciou-se 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  $1,2 \cdot 10^{-5}$  Pa ( $9 \cdot 10^{-8}$  torr) com taxas de 1 Å/s cada um: CuPC (15 nm)/NPB (50 nm)/Alq<sub>3</sub> (45 nm) com as finalidades descritas na seção 1.4 do Capítulo 1. Esta configuração foi escolhida pois estes materiais já foram intensamente estudados na literatura, e assim como no caso do eletrodo de ITO, são mais adequados para estabelecer bons comparativos entre os diversos substratos estudados. As espessuras das camadas orgânicas foram definidas de acordo com um

estudo sistemático realizado no LADOR em que um OLED padrão foi estabelecido, baseado em suas propriedades eletroluminescentes. Após a deposição das camadas orgânicas os substratos voltam para a câmara #1 onde é depositado o contato de alumínio via evaporação térmica resistiva, à pressão de  $1,1 \cdot 10^{-4}$  Pa ( $8 \cdot 10^{-7}$  torr), à taxa de  $3 \text{ \AA/s}$  até a espessura de 120 nm. 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%.

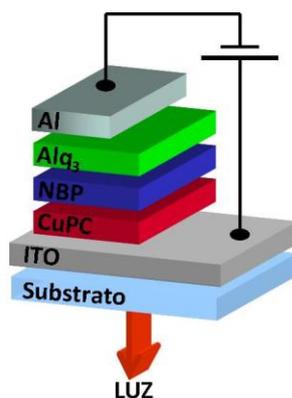


Figura 3.5: Camadas utilizadas para fabricação dos OLEDs.

A seguir as amostras são levadas à “glove-box”, sem entrar em contato com ar atmosférico, para sua caracterização. A característica de corrente-voltagem (IxV) dos dispositivos foi medida usando uma fonte de tensão programável, Keithley 2400, ao mesmo tempo em que a potência da luz emitida era captada por 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 Alq<sub>3</sub> 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.

### 3.6. Métodos e equipamentos de análise

#### 3.6.1. Análise Termogravimétrica (TGA – *Thermogravimetric Analysis*)

A análise por TGA foi utilizada para determinar a quantidade de celulose bacteriana nestes compósitos com relação a PEI. A análise foi realizada num equipamento TGA/DSC 1 da Mettler Toledo disponível na Dimat/Dimci/Inmetro sob responsabilidade da pesquisadora Dra. Gabriela Fernandes Moreira. 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 $\mu$ L (Figura 3.6) com aproximadamente 5 mg de material (determinados em uma balança analítica, marca Mettler, modelo UMX5) em triplicata.



Figura 3.6: Panela de alumina usada para as análises de TGA.

#### 3.6.2. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Os compósitos passaram por análise dinâmico-mecânica para extração de propriedades mecânicas como módulo de Young, alongação e tensão na ruptura. As medidas foram realizadas num equipamento da Mettler Toledo modelo DMA/SDTA 861e, Figura 3.7, sob responsabilidade do pesquisador Dr. Rodrigo de Santis Neves. As amostras foram recortadas com tesoura na forma de um retângulo de dimensões aproximadas de 10,5 mm de comprimento e 5 mm de largura. A espessura de cada material variou conforme sua produção e está sumarizada na Tabela 3.3 abaixo.



Figura 3.7: Equipamento da Mettler Toledo modelo DMA/SDTA 861e utilizado para realizar os ensaios mecânicos desta tese.

Tabela 3.3: Espessura dos compósitos utilizados nos ensaios mecânicos.

| Espessura (mm)       | CB    | PEI   | CB-PEI | PEI-0,05%CNT | PEI-0,10%CNT | PEI-0,20%CNT |
|----------------------|-------|-------|--------|--------------|--------------|--------------|
| 1                    | 0,012 | 0,058 | 0,035  | 0,120        | 0,123        | 0,162        |
| 2                    | 0,012 | 0,056 | 0,030  | 0,107        | 0,089        | 0,149        |
| 3                    | 0,020 | 0,054 | -      | 0,082        | 0,116        | 0,170        |
| <b>Média</b>         | 0,015 | 0,056 | 0,033  | 0,10         | 0,11         | 0,160        |
| <b>Desvio padrão</b> | 0,004 | 0,002 | 0,003  | 0,02         | 0,1          | 0,009        |

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

As medidas de transmitâncias total e difusa, e de *haze* na região do ultravioleta visível (UV-Vis) foram realizadas na Dimat utilizando um espectrofotômetro da Perkin Elmer modelo Lambda 950. Este equipamento conta com um acessório que realiza medidas de transmitância especular (onde o valor de transmitância é obtido quando se mede apenas o fluxo de luz transmitido na mesma direção do feixe incidente) e um outro acessório que permite a realização de medidas de transmitância difusa (onde o valor de transmitância é obtido quando se mede o fluxo de luz transmitido em todas as direções exceto na mesma direção do feixe incidente). A transmitância total é a soma das transmitâncias especular e difusa e o cálculo de *haze*

foi obtido através da equação (2.1, página 60, como descrito na seção Fundamentos Teóricos. As medidas foram realizadas utilizando filmes com aproximadamente  $4 \times 4 \text{ cm}^2$ , na faixa de 300 nm a 800 nm, com passo de 1 nm.

#### **3.6.4. Medida de espessura dos compósitos**

As medidas de espessura dos compósitos foram realizadas utilizando um micrômetro digital da Mitutoyo. Por se tratar de filmes compósitos poliméricos, 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 e das camadas orgânicas foram depositados sobre silício e sua espessura foi medida através de um perfilômetro da Veeco modelo Dektak 6M calibrado pertencente à Dimat/Dimci/Inmetro. Este tipo de medida é realizada individualmente, para cada camada, para calibração do tempo de deposição, no caso do ITO, e das microbalanças de quartzo, no caso dos filmes orgânicos. 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  $800 \mu\text{m}$  com o auxílio de um programa de computador, e a força da agulha na amostra foi de 10 N, para medida do ITO, e 3 N, para medida dos orgânicos. 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.

#### **3.6.5. Microscopia de Força Atômica (AFM – Atomic Force Microscopy)**

A morfologia da superfície dos compósitos foi analisada através de um microscópio de força atômica, da JPK modelo NanoWizard (JPK Instruments AG, Germany), pertencente à Dimat e sob responsabilidade da pesquisadora Dra. Clara Muniz da Silva de Almeida. As imagens foram obtidas com pontes 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  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ , tipicamente.

### 3.6.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens foram realizadas para a análise da seção transversal dos nanocompósitos. 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 sob responsabilidade da pesquisadora Dra. Lidia Agata de Sena, 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 segundos.

### 3.6.7. Medida do Efeito Hall

Para efetuar a caracterização elétrica dos filmes de ITO 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 3.8.



Figura 3.8: Equipamento de medida e porta amostra para medidas de efeito Hall da ECOPIA Hall Effect Measurement System HS 3000

Testes de flexibilidade mecânica dos compósitos funcionalizados também foram realizados a fim de observar a tolerância dos filmes de ITO à flexão do substrato em determinados diâmetros. As medidas foram realizadas utilizando um molde de teflon composto por cilindros de diversos tamanhos (de 30mm a 5mm),

Figura 3.9. As amostras foram caracterizadas sem flexão e, na sequência, colocadas na superfície curva do cilindro e mantidas nesta configuração por 1 minuto. Após esse período as amostras foram novamente caracterizadas eletricamente, na configuração plana. As amostras foram flexionadas em todos os diâmetros sequencialmente do maior para o menor.

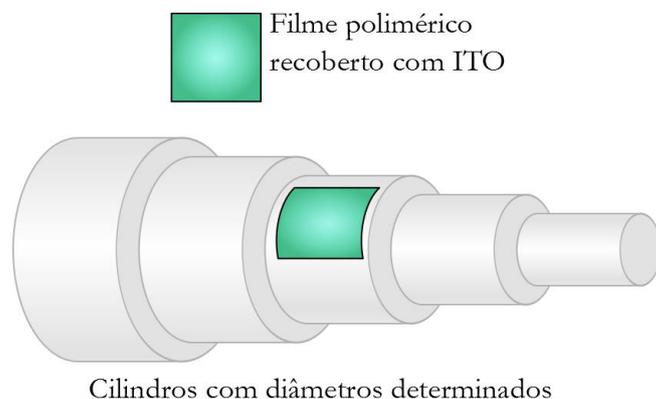


Figura 3.9: Esquemática do aparato experimental utilizado para realizar teste de flexibilidade dos filmes funcionalizados com camada de ITO.

### 3.6.8. Caracterização elétrica e óptica dos FOLEDS

Os OLEDs podem ser tratados como diodos orgânicos, e conseqüentemente, é possível obter algumas curvas características, como por exemplo, a curva  $I \times V$ . Em determinados casos a relação entre a tensão  $V$  e a densidade de corrente  $J$ , definida como a corrente  $I$  por unidade de área ativa do dispositivo  $A$ , esta dada pela lei de Mott-Gurney (ABKOWITZ, FACCI e REHM, 1998):

$$J = \frac{9}{8} \mu_n \varepsilon \frac{V^2}{d^3} \quad (3.1)$$

Aqui  $\mu_n$  é a mobilidade do elétron,  $\varepsilon$  a constante dielétrica da camada orgânica e  $d$  a espessura. As medidas foram realizadas utilizando uma fonte programável marca Keithley modelo 2240, e a aquisição de dados foi realizada através de um software desenvolvido no Departamento de Física, sob a plataforma LabView, e que também dá a possibilidade de fazer medidas de potência óptica. Para isso foi usado um medidor de potência óptica marca Newport modelo 1830C.

## 4

### **Resultados e Discussões: Compósito Poli(éter imida)/Nanotubos de Carbono**

Como vimos, o polímero PEI mostra-se como um ótimo candidato a matriz em compósitos poliméricos, enquanto os CNTs são ótimos candidatos a material de reforço. Os novos compósitos foram produzidos conforme descrito na seção Materiais e Métodos foram caracterizados através de técnicas ópticas, para determinação da transmitância total, transmitância difusa e *haze* na região do espectro visível, além de suas propriedades morfológicas através da técnica de microscopias de força atômica e eletrônica de varredura. No último caso foram realizadas imagens da superfície e seção transversal dos filmes. Ademais, análises térmicas, mecânicas e espectroscópicas foram realizadas através das técnicas de análise termogravimétrica, análise dinâmico-mecânica e espectroscopia Raman, respectivamente.

Após a caracterização do substrato, este foi funcionalizado a partir da deposição de um óxido condutor transparente (TCO – do inglês *Transparent Conducting Oxide*). Os substratos funcionalizados foram caracterizados por suas propriedades elétricas. Além disso, foram realizados testes de flexibilidade mecânica dos diversos substratos e analisados por suas propriedades elétricas. Utilizando os substratos funcionalizados, construíram-se dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs), e suas propriedades elétricas foram caracterizadas.

Os resultados obtidos serão discutidos nas próximas seções e estão subdivididos em caracterização do substrato compósito, caracterização de sua funcionalização, e caracterização do dispositivo orgânico construído.

## 4.1.

### Análise sistemática da dispersão dos CNTs em NMP

#### 4.1.1.

##### Fotografia digital

Inicialmente a estabilidade das soluções de CNTs no solvente NMP foi analisada por fotografia digital dos tubos de centrífuga de 15 mL em que se encontravam. A Tabela 4.1 mostra as imagens obtidas de todas as soluções imediatamente após a dispersão e uma semana depois, sendo que os valores de concentração estão indicados na relação peso por peso.

Tabela 4.1: Fotografias das soluções de CNTs em NMP logo após a dispersão e uma semana depois.

| Conc. nominal                  | 0,002%  | 0,004%  | 0,006%  | 0,008%   | 0,010%  |
|--------------------------------|---|---|---|--|---|
| Imediatamente após a dispersão |   |   |   |   |   |
| 1 semana após a dispersão      |  |  |  |  |  |

As soluções 0,008% e 0,010% apresentaram corpo de fundo (precipitação) antes de completar uma semana, sendo consideradas instáveis para os objetivos do experimento. Esta análise nos mostrou que a solução de 0,006% CNTs/NMP é a mais adequada para a produção de compósitos homogêneos, pois apresentou estabilidade no período de uma semana com a maior concentração, dentre as estudadas.

#### 4.1.2.

##### Espectroscopia óptica na região do UV-Visível

As soluções de CNTs/NMP foram colocadas em cubetas de quartzo de 1 mm de caminho óptico para serem analisadas via espectroscopia na região do UV-Vis (de 200 a 800 nm). As medidas foram realizadas pela técnica de transmissão, a fim de analisar a estabilidade da solução ao longo do período determinado de 7 dias, sendo que as soluções foram mantidas nas cubetas em que foram armazenadas, sempre na posição vertical, até a próxima medida.

O gráfico da Figura 4.1a mostra que é possível distinguir uma solução da outra a partir da quantidade de luz transmitida. Entretanto, não é possível observar mudanças significativas da transmissão da luz em um comprimento de onda definido em função do tempo decorrido, Figura 4.1b, indicando que esta técnica não foi conclusiva para analisar a estabilidade das soluções no período de uma semana.

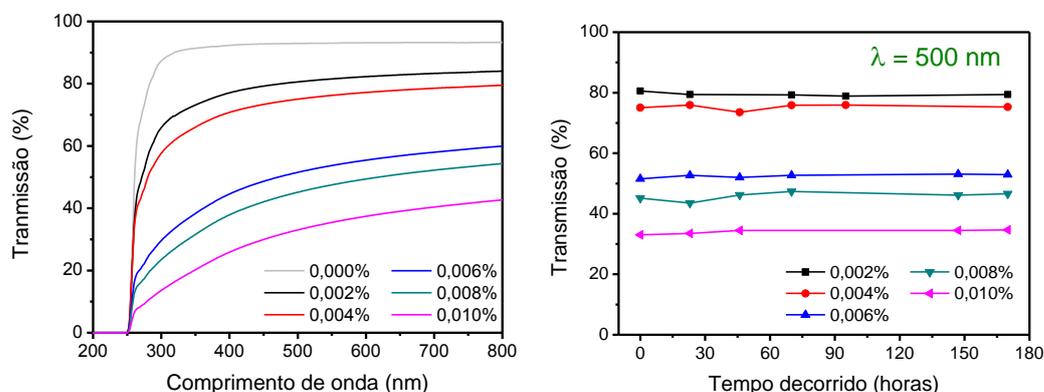


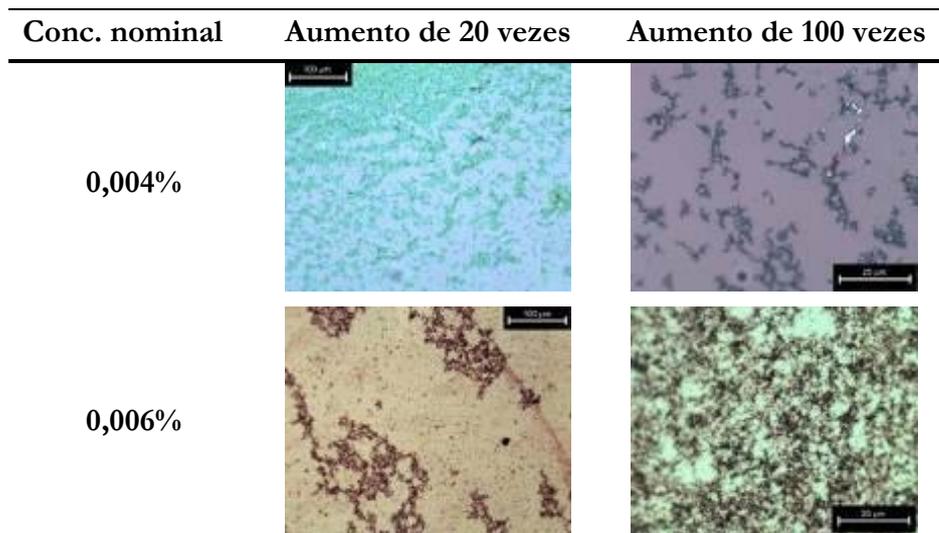
Figura 4.1: a) Espectros de transmissão na região do UV-Visível das soluções de CNTs/NMP logo após a dispersão. b) Espectros de transmissão em 500 nm das soluções de CNTs/NMP em função do tempo decorrido após a dispersão.

### 4.1.3. Microscopia óptica

A Tabela 4.2 apresenta as imagens por microscopia óptica dos CNTs após o procedimento de dispersão. É possível observar que a dispersão feita em solução de 0,006% apresenta CNTs aparentemente destruídos, onde a aparência longilínea do CNT é totalmente perdida. Isso ocorreu também para as dispersões em concentrações de 0,008% e 0,010% (não apresentadas aqui). Já na dispersão em solução de 0,004% é possível observar, no aumento de 100 vezes, o formato longilíneo dos CNTs.

Como veremos nas seções seguintes, o processo de dispersão não destruiu completamente os CNTs, entretanto reduziu significativamente seu comprimento. Esta redução influencia diretamente nas propriedades mecânicas do compósito, como veremos na seção 4.2.5 Caracterização mecânica.

Tabela 4.2: Microscopia óptica dos CNTs após dispersão. Aumentos de 20 e 100 vezes.



#### 4.1.4. Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de MEV, apresentadas na Figura 4.2, mostram que os CNTs antes do processo de dispersão encontram-se agrupados na forma de “novelos”, Figura 4.2a. Já a imagem dos CNTs dispersos com a maior concentração, 0,010%, os CNTs encontram-se mais “soltos”, conforme podemos observar na Figura 4.2b.

Entretanto, é possível observar também que o comprimento dos CNTs diminuiu drasticamente, porém não o suficiente para destruir completamente o caráter tubular do material.

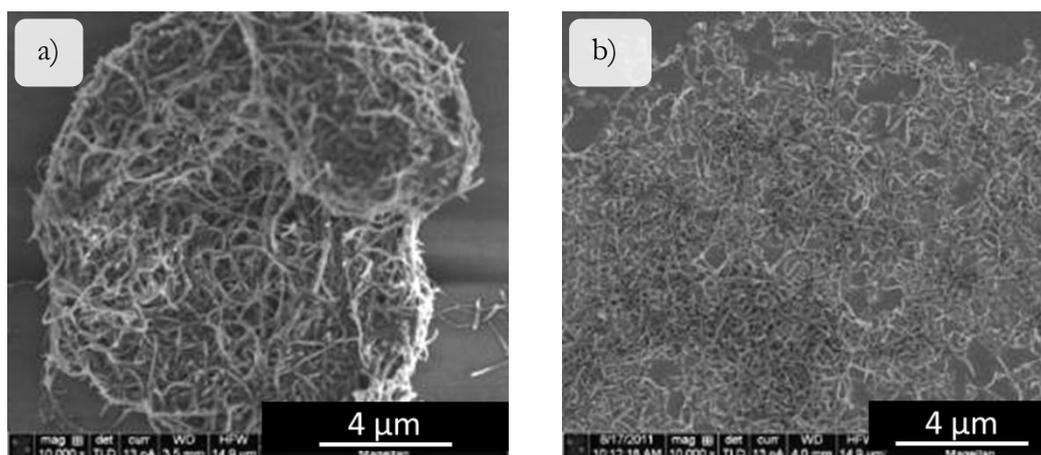


Figura 4.2: Microscopia eletrônica de varredura dos CNTs a) sem dispersar, b) 0,010% após o processo de dispersão.

#### 4.1.5. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman dos CNTs utilizados revelou que o processo de dispersão não os danificou. Esta informação foi obtida a partir da análise da intensidade das bandas D e G, relacionadas à presença de estruturas desordenadas, como nanotubos defeituosos e carbono não cristalino e ao movimento de vibração da ligação C–C ao longo do plano dos grafenos que os constituem, respectivamente. Encontra-se na literatura que relações  $I_D/I_G$  menores que 0,5 indicam CNTs com poucos defeitos (JORIO, KAUPPINEN e HASSANIEN, 2008). Neste caso, a relação  $I_D/I_G$  obtida para todas as concentrações estudadas ficaram abaixo do valor 0,5, conforme indicado na Tabela 4.3. Assim, podemos concluir que o processo de dispersão utilizado neste estudo foi eficiente e não danificou a estrutura dos nanotubos de carbono.

Além disso, podemos perceber que o centro da banda D dos CNTs a 0,004% (Figura 4.3) está  $4\text{ cm}^{-1}$  deslocado em relação ao centro da banda para as outras concentrações. Este pequeno deslocamento foi, provavelmente, provocado pelo solvente, que não evaporou totalmente da amostra, como mostrado na imagem de microscopia óptica (sombra esverdeada em toda a extensão da amostra). Uma vez que o processo de preparação das amostras foi o mesmo para todas as concentrações, não podemos inferir um motivo para que esta concentração específica apresente este tipo de comportamento.

Tabela 4.3: Relação entre as bandas D e G dos CNTs de referência e CNTs dispersos

|                   | Área<br>( $A_D/A_G$ ) | Altura<br>( $I_D/I_G$ ) | Centro da banda D<br>( $\pm 1\text{ cm}^{-1}$ ) | Centro da banda G<br>( $\pm 1\text{ cm}^{-1}$ ) |
|-------------------|-----------------------|-------------------------|---|---|
| <b>Referência</b> | 0,38                  | 0,22                    | 1334  | 1582  |
| <b>0,002%</b>     | 0,40                  | 0,31                    | 1332  | 1579  |
| <b>0,004%</b>     | 0,38                  | 0,27                    | 1324  | 1578  |
| <b>0,006%</b>     | 0,31                  | 0,24                    | 1332  | 1580  |
| <b>0,008%</b>     | 0,32                  | 0,23                    | 1329  | 1579  |
| <b>0,010%</b>     | 0,36                  | 0,23                    | 1330  | 1579  |

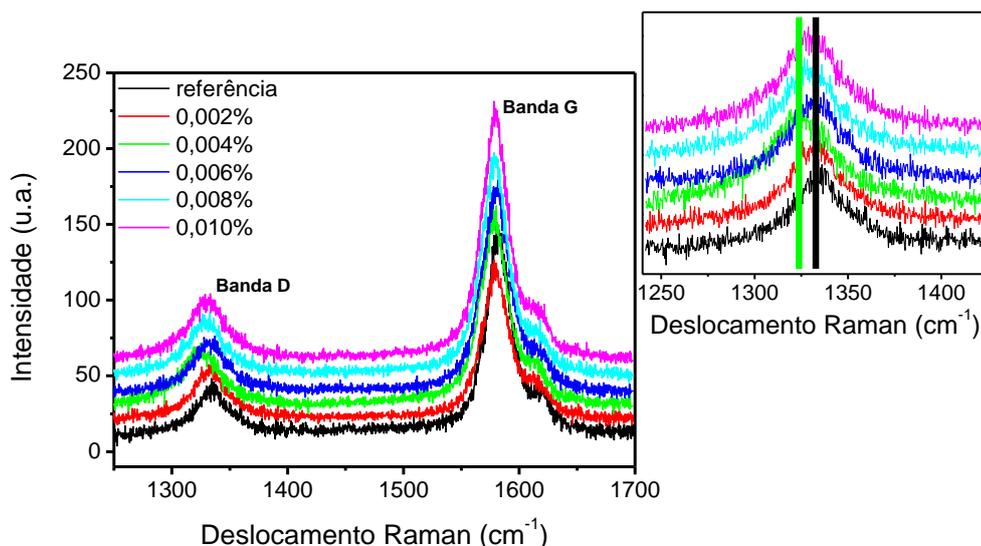


Figura 4.3: Espectros Raman dos CNTs dispersos em diferentes concentrações. Inserção: Região da banda D aumentada para mostrar o deslocamento da concentração de 0,004%.

Os resultados apresentados nesta seção foram realizados apenas uma vez, devido à escassez de tempo, de forma que para chegar a uma melhor conclusão os experimentos devem ser repetidos. A reprodução dos resultados fica como sugestão para eventuais trabalhos futuros.

## 4.2. Caracterização do substrato

Com essa nova metodologia de dispersão, novos compósitos PEI/CNTs foram produzidos em concentrações de 0,05%, 0,1% e 0,2% utilizando a solução de CNTs/NMP de 0,006%. Os resultados obtidos estão apresentados na sequência.

### 4.2.1. Fotografia Digital

O novo método de dispersão utilizado resultou em compósitos mais homogêneos, como mostra a Figura 4.4. Podemos perceber que quanto maior a concentração, mais escuro se torna o compósito. Entretanto, uma vez que o filme é produzido por espalhamento da solução e a solução é viscosa, torna-se difícil produzir compósitos de mesma espessura, o que também contribui para a coloração do compósito. No caso dos compósitos apresentados na Figura 4.4 estes apresentam espessuras médias de 0,09 mm, 0,17 mm, 0,19 mm, respectivamente, sendo que

houve grande variação de espessura ao longo do mesmo compósito, Tabela 4.4. As espessuras foram medidas utilizando um micrômetro calibrado, como descrito na seção Materiais e Métodos.

Tabela 4.4: Espessuras obtidas para os compósitos estudados. Espessuras e desvio padrão dados em *mm*.

| Compósito             | 0,05% | 0,1%  | 0,2%  |
|-----------------------|-------|-------|-------|
| Espessura máxima (mm) | 0,102 | 0,177 | 0,192 |
| Espessura mínima (mm) | 0,076 | 0,149 | 0,168 |
| Espessura média (mm)  | 0,09  | 0,17  | 0,19  |
| Desvio padrão (mm)    | 0,01  | 0,01  | 0,01  |

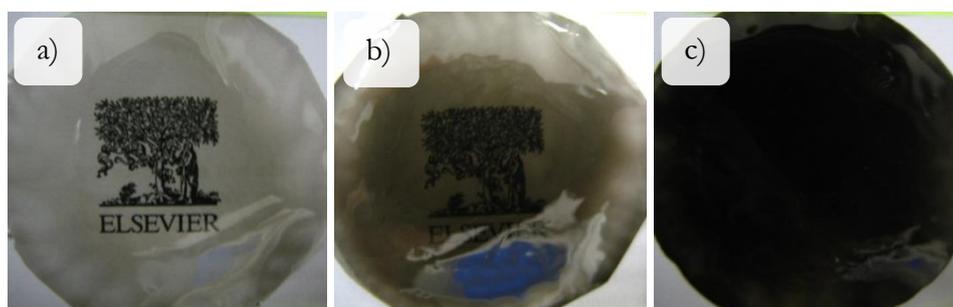


Figura 4.4: Imagens de câmera digital dos compósitos formados por (a) 0,05%, (b) 0,1% e (c) 0,2% de CNTs na matriz polimérica, PEI. As espessuras médias dos filmes são de 0,09 mm, 0,17 mm, 0,19 mm, respectivamente.

#### 4.2.2.

#### Espectroscopia óptica na região do UV-Visível

Uma medida mais acurada do efeito da transmitância dos compósitos foi obtida através de análises espectroscópicas na região do UV-Visível. As medidas foram realizadas em pelo menos duas diferentes regiões da amostra. É possível obter diferentes tipos de transmitância apenas trocando um acessório de medida, conforme descrito na seção Materiais e Métodos. Assim, todas as amostras foram analisadas segundo sua **transmitância especular, difusa e total**, além de medidas de *haze*. Como observado visualmente, os compósitos de concentração nominal de 0,1% e 0,2% são heterogêneos enquanto o compósito de 0,05% possui maior homogeneidade. Através de medidas realizadas em diferentes porções da amostra obtivemos maior dispersão de valores de transmitância especular para os compósitos

heterogêneos do que para o compósito homogêneo. A Figura 4.5 mostra os espectros UV-Vis em que se obteve maior transmitância para cada compósito. Como esperado, a inserção de apenas 0,05% CNT na matriz polimérica diminui a transparência especular do filme em aproximadamente 35%. Já o compósito 0,10% CNT apresentou diminuição da transparência de 66% e o de 0,20% CNT teve diminuição de 89% de transmitância.

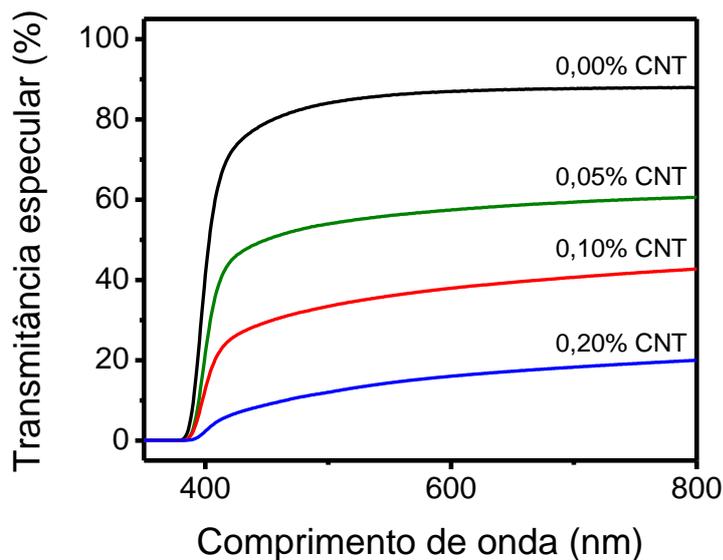


Figura 4.5: Espectros de transmitância especular dos compósitos estudados em comparação com o espectro do polímero puro, correspondendo à porcentagem de 0,00% CNT.

Observando os espectros de transmitância total obtida para os compósitos podemos observar a influência dos CNTs como centros espalhadores de luz. Isto por que a transmitância total para o polímero puro não sofre alteração significativa, Figura 4.6a, passando de 86% em 550 nm para 87%. Já o compósito com 0,05% CNT apresentou variação de aproximadamente 10% passando de 56% de transmitância especular em 550 nm para 62% de transmitância total. Já os compósitos 0,10% CNT e 0,20% CNT apresentaram grande variação onde a transmitância total em 550 nm é quase o dobro que a transmitância especular, passando de 29% e 9% para 57% e 16%, respectivamente. A Figura 4.6b mostra a transmitância difusa obtida para todas as amostras ensaiadas. Podemos observar que a transmitância difusa do compósito 0,10% CNT é muito maior que as demais amostras ensaiadas, estando entre os 3% e 5%.

O compósito preparado com 0,20% CNT parece não possuir seus CNTs bem dispersos, uma vez que, devido à alta absorção dos CNTs agregados, não

observamos grandes variações entre transmitância total e especular. Maior dispersão da radiação está geralmente associada à presença de nanoestruturas. Assim, o compósito de menor concentração de CNT parece possuir os CNTs distribuídos mais homogênea e bem dispersos, enquanto no de 0,10% CNT os CNTs, embora bem dispersos, não estão bem distribuídos na matriz polimérica.

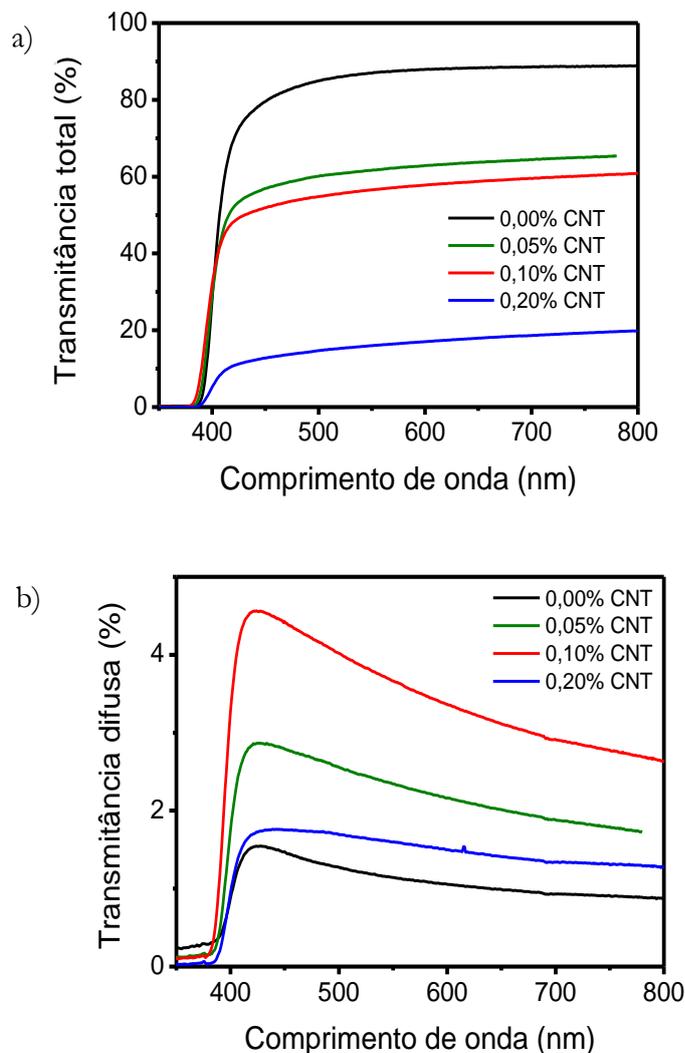


Figura 4.6: Espectros de transmitância a) total e b) difusa dos compósitos estudados em comparação com o espectro do polímero puro, correspondendo à porcentagem de 0,00% CNT.

Outra importante caracterização de substratos poliméricos com aplicação em dispositivos emissores de luz é a medida de *haze*, que é uma medida da quantidade de luz que é espalhada pelo substrato dando uma aparência enevoada. Diferentes aplicações, como iluminação e telas de alta definição, requerem diferentes valores de *haze*. No caso de dispositivos voltados para iluminação, um *haze* maior fará com que a luz espalhe melhor no ambiente, sendo que para valores acima de 30% o substrato é

considerado difusivo (ASTM D1003 - 13). Já no caso de telas de alta definição faz-se necessário um *haze* de menor valor. Encontra-se na literatura que os valores de *haze* requeridos para telas flexíveis devem ser menores que 0,7% (CHOI, KIM e HA, 2008). Os substratos estudados não apresentaram valor de *haze* menor que 0,7%, entretanto todos ficaram abaixo dos 15%, e por isso são considerados não difusivos, Figura 4.7. Ademais, o compósito de menor concentração, 0,05% CNT, apresentou *haze* menor que 5%, já o polímero puro apresenta *haze* menor que 2,5%.

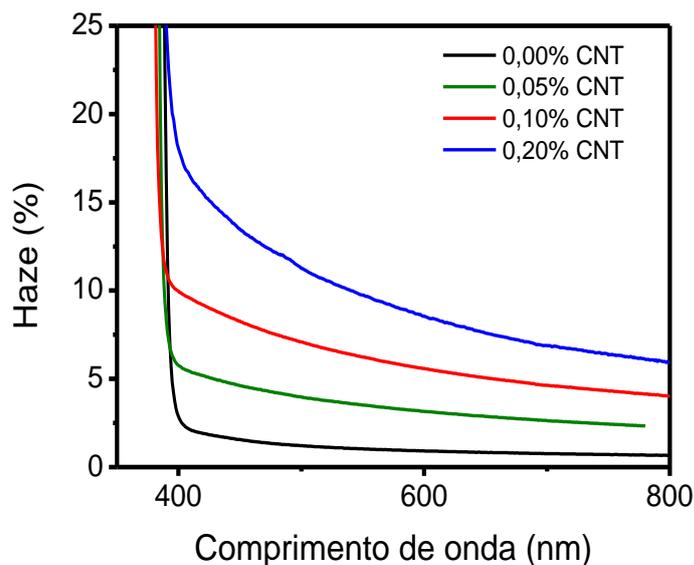


Figura 4.7: Espectros de *Haze* dos compósitos estudados em comparação com o espectro do polímero puro, correspondendo à porcentagem de 0,00% CNT.

Esta análise indica que no caso de dispositivos com emissão através do substrato não seria possível obter boa resolução de *pixels* para nenhum dos compósitos estudados. Além disso, no caso de dispositivos voltados para iluminação os compósitos também não são adequados, uma vez que substratos difusivos são os mais convenientes, pois espalham melhor a luz no ambiente.

### 4.2.3. Microscopia óptica

Através de imagens de microscopia óptica dos compósitos é possível observar os nanotubos de carbono dispersos na matriz polimérica, Figura 4.8. Entretanto, como discutido anteriormente, provavelmente os nanotubos de carbono estão agrupados em feixes e não totalmente dispersos, uma vez que podemos observá-los através desta técnica. As imagens apresentadas foram as melhores possíveis, sendo

que a dificuldade de visualização dos CNTs pode ser atribuída à melhor dispersão dos CNTs quando comparado ao compósito preliminar. A Figura 4.9 apresenta uma comparação dos compósitos de mesma concentração, 0,1% CNT/PEI, produzidos antes e após o estudo sistemático de dispersão de CNTs no solvente NMP.

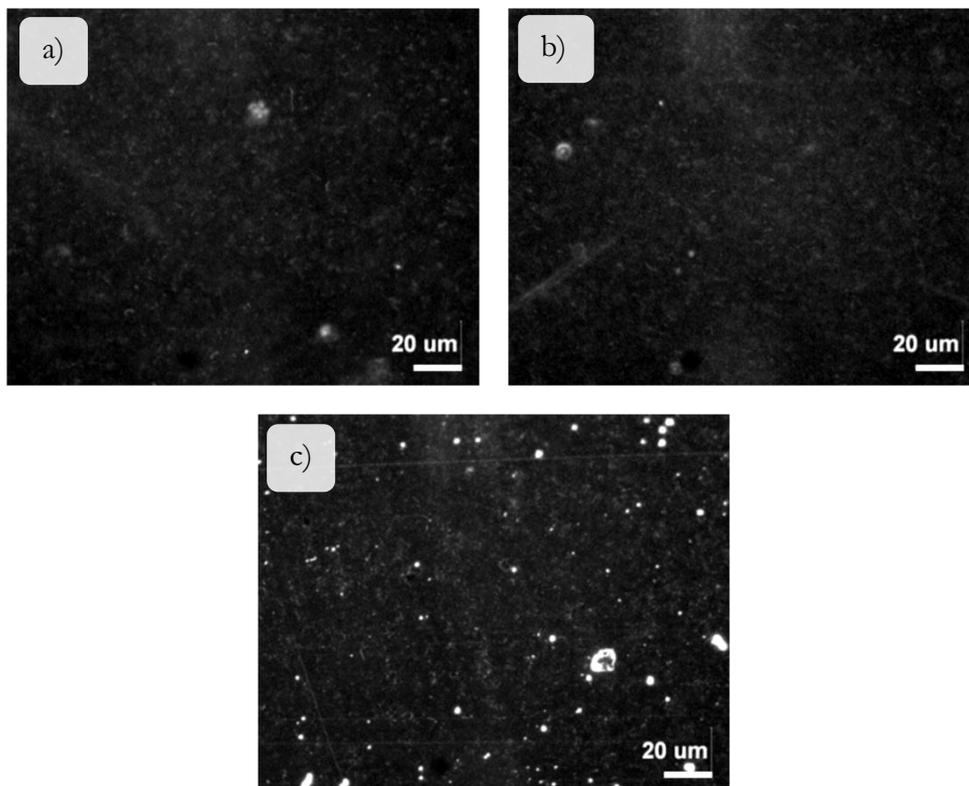


Figura 4.8: Imagens de microscopia óptica dos compósitos de concentração (a) 0,05%, (b) 0,1% e (c) 0,2% CNT em PEI.

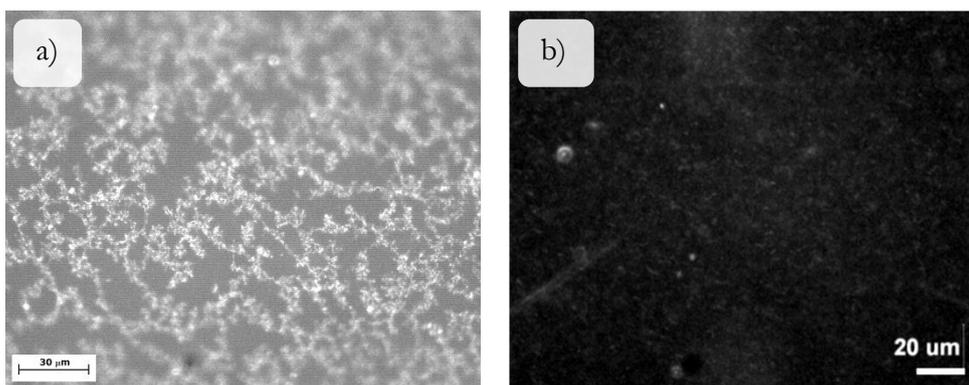


Figura 4.9: Imagens de microscopia óptica dos compósitos de concentração 0,1% CNT em PEI produzidos (a) antes e (b) após estudo de dispersão dos CNTs no solvente.

#### 4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura

Através de imagens de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal dos compósitos não foi possível identificar os CNTs dispersos na matriz polimérica, Figura 4.10. Este pode ser um indicativo de que os CNTs estão bem distribuídos na matriz, uma vez que não é possível observar aglomerados de CNTs, como os observados nos primeiros compósitos descritos anteriormente.

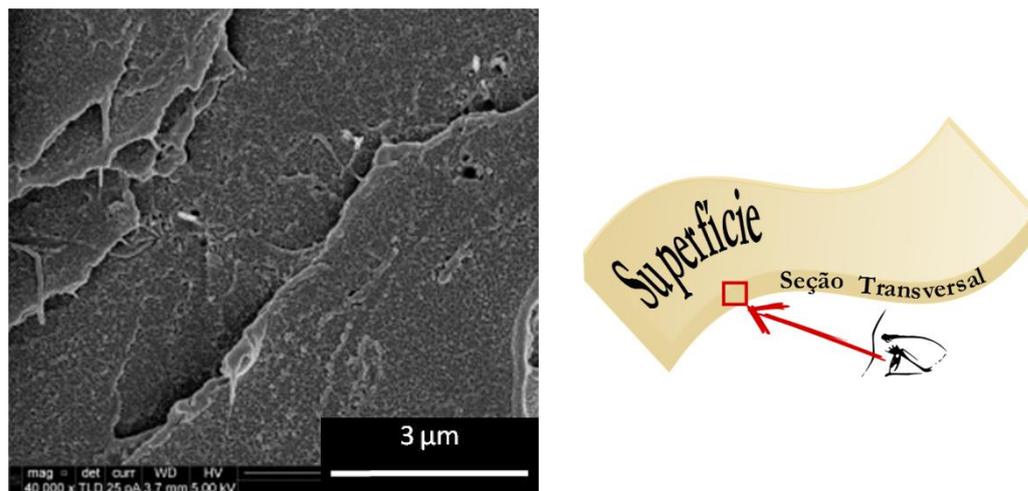


Figura 4.10: Imagem de MEV da seção transversal do compósito de 0,1% CNT em PEI e esquematização da seção transversal de um filme.

#### 4.2.5. Caracterização mecânica

Os compósitos produzidos foram analisados segundo suas propriedades mecânicas, uma vez que o objetivo principal da inserção de CNTs na matriz polimérica é melhorar as propriedades mecânicas do PEI.

A Figura 4.11 mostra os valores de módulo de Young obtidos para o filme de PEI puro e os compósitos com diferentes concentrações, onde a barra de erro corresponde ao desvio padrão de três (3) medições. Nela é possível observar que o valor obtido para o polímero puro está aproximadamente 20% abaixo do valor encontrado na literatura, 2,80 GPa. Isto ocorre devido à presença de solvente aprisionado no filme, que corresponde a aproximadamente 8% em peso, medido pela técnica de termogravimetria e discutido em minha dissertação de mestrado (CALIL, 2010). É possível observar uma tendência a melhora para os compósitos de 0,05% CNT e 0,10% CNT onde os valores encontrados, em média, foram

aproximadamente 2,85 GPa e 3,10 GPa, respectivamente. O valor de módulo de elasticidade obtido para o compósito de 0,10% CNT representa um aumento de aproximadamente 10% em relação ao polímero puro. Já o compósito 0,20% CNT apresentou queda no valor médio do módulo de elasticidade, 2,90 GPa, indicando que a concentração máxima de carga já foi atingida. O baixo incremento dos valores de módulo de elasticidade encontrado também pode ser atribuído à maior quantidade de solvente aprisionado devido à presença dos CNTs. Como foi visto anteriormente, os CNTs aprisionam solvente dentro e fora dele.

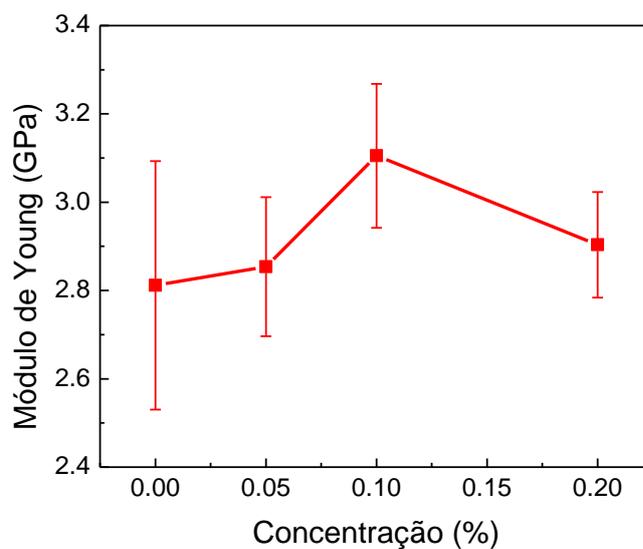


Figura 4.11: Valores de módulo de Young encontrados pela média de três (3) medidas em diferentes amostras e seu respectivo desviopadrão.

A Figura 4.12 apresenta os valores de alongamento na ruptura e de tensão de rompimento obtidos nos ensaios dinâmico-mecânicos. É possível observar que o valor de alongamento na ruptura diminui quase linearmente com o incremento de concentração de CNT, enquanto a tensão de rompimento apresenta uma tendência a aumentar até 0,10% CNT e depois cai abruptamente, novamente indicando que a concentração máxima de carga foi atingida.

Os resultados das medições das propriedades mecânicas dos compósitos estudados não são conclusivos pois revelam possível melhora em relação ao polímero puro, porém mascarado na dispersão dos resultados. Melhoras mais significativas podem ser obtidas através da produção dos compósitos em extrusora, pois, além da ausência de solvente, os CNTs podem adquirir alinhamento preferencial. Além disso, poderia-se usar CNTs modificados, com funções orgânicas que interajam com a matriz polimérica. Desta forma a carga de CNTs pode desempenhar um papel mais

significativo nas propriedades mecânicas do compósito (MONIRUZZAMAN e WINEY, 2006), (BALASUBRAMANIAN e BURGHARD, 2005), (ZHANG, SPRAFKE, *et al.*, 2009). Este tipo de pesquisa fica como sugestão para eventuais trabalhos futuros.

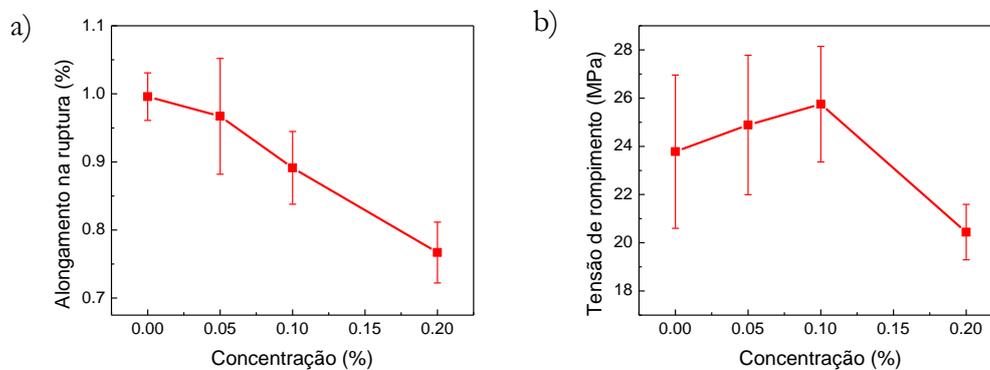


Figura 4.12: Valores de a) alongamento na ruptura e b) de tensão de rompimento encontrados pela média de 3 medidas em diferentes amostras e seu respectivo desvio padrão.

### 4.3.

#### Caracterização do recobrimento dos compósitos por uma camada de ITO (funcionalização)

Após a caracterização do substrato, uma camada de 300 nm de óxido de índio-estanho (ITO) foi depositada via *r.f. magnetron sputtering* conforme descrito na seção Materiais e Métodos. Esta camada visa a funcionalização da superfície do compósito, tornando-a condutora para ser utilizada como eletrodo transparente no desenvolvimento de novos dispositivos (eletrônica flexível). O filme de ITO assim depositado foi caracterizado segundo suas propriedades elétricas através de medidas de efeito Hall e de resistividade pelo método de Van der Pauw. Os resultados estão sumarizados na Tabela 4.5.

Podemos verificar que não há variações significativas nas propriedades elétricas do filme de ITO com o aumento da concentração de CNT, como era de se esperar. Apesar das ótimas propriedades elétricas apresentadas pelos CNTs, os mesmos encontram-se totalmente imersos na matriz polimérica, que é isolante. Podemos, entretanto, observar que todos os materiais estudados são ótimos candidatos para serem utilizados como suportes em dispositivos orgânicos flexíveis, uma vez que

apresentam ótima resistividade de folha, menor que  $20 \Omega/\square$ , resultado comparável aos filmes de ITO sobre vidro disponíveis comercialmente.

Tabela 4.5: Valores de número e mobilidade de portadores, resistividade e resistência de folha de filmes de ITO de 300 nm de espessura depositados sobre compósitos PEI-CNT com concentrações variadas.

| Concentração CNT/PEI   | 0,00%      | 0,05%      | 0,10%      | 0,20%      |
|--|------------|------------|------------|------------|
| <b>Número de portadores</b><br>( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) | $-6 \pm 2$ | $-6 \pm 2$ | $-7 \pm 2$ | $-8 \pm 2$ |
| <b>Mobilidade dos portadores</b><br>( $\text{cm/V.s}$ )      | $21 \pm 3$ | $21 \pm 3$ | $22 \pm 3$ | $21 \pm 3$ |
| <b>Resistividade</b><br>( $10^{-4} \Omega.\text{cm}$ )       | $5 \pm 1$  | $5 \pm 1$  | $4 \pm 1$  | $4 \pm 1$  |
| <b>Resistência de folha</b><br>( $\Omega/\square$ )          | $15 \pm 4$ | $16 \pm 4$ | $14 \pm 4$ | $13 \pm 4$ |

Ademais, testes de flexibilidade mecânica dos compósitos funcionalizados foram realizados a fim de observar a tolerância dos filmes de ITO à flexão do substrato em determinados diâmetros. As medidas foram realizadas utilizando um molde de teflon composto por cilindros de diversos tamanhos, conforme descrito na seção Materiais e Métodos. As amostras foram, uma por vez, colocadas na superfície curva do cilindro e mantidas nesta configuração por 1 minuto. Após esse período as amostras foram novamente caracterizadas eletricamente. O gráfico a seguir, Figura 4.13, mostra a variação de resistividade após a flexão em um diâmetro determinado entre os substratos estudados além de uma esquematização do aparato utilizado.

É possível observar que a resistividade do filme de ITO não possui variação significativa até uma curvatura de diâmetro de 10 mm, ou seja, raio de curvatura de 5 mm, tanto para o substrato de PEI quanto para o compósito 0,05% CNT/PEI. Já os demais compósitos sofreram variações significativas para curvaturas maiores, indicando a fragilidade destes filmes sobre estes compósitos. Essa fragilidade pode ser um indicativo de que a concentração dos CNTs na matriz polimérica já alcançou o seu limiar de carga, o que está de acordo com o resultado encontrado na análise mecânica-dinâmica descrito na seção anterior.

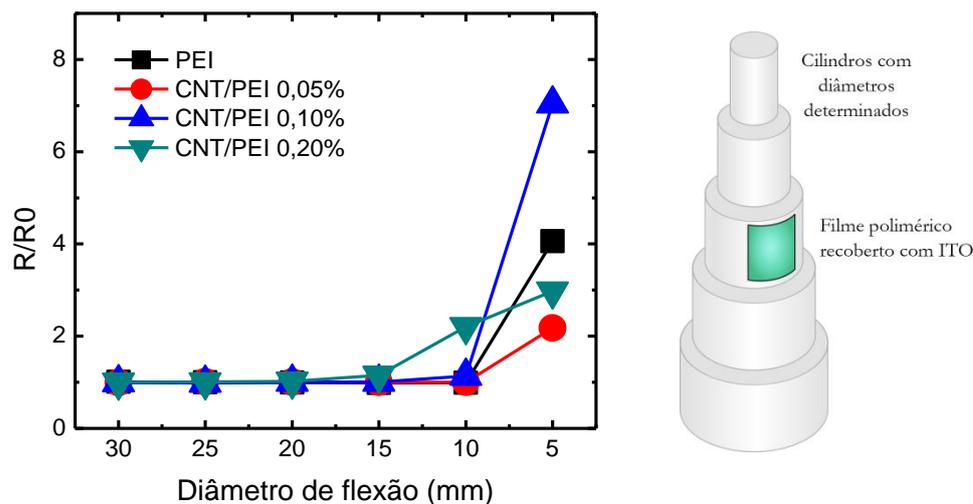


Figura 4.13: Variação de resistividade após flexão em diâmetro determinado de substratos de PEI e compósitos 0,05%, 0,1%, 0,2% CNT em PEI e esquematização do aparato utilizado.

#### 4.4.

#### Utilização do compósito PEI/CNT para a fabricação de um dispositivo orgânico eletroluminescente (OLED).

Como discutido nas seções anteriores, apesar de todos os esforços empregados na produção de compósitos PEI/CNT com elevadas propriedades mecânicas e ópticas, o substrato compósito obtido não apresentou uma melhora significativa em relação ao polímero puro. Entretanto, a resposta do dispositivo orgânico eletroluminescente (FOLED) produzido sobre o compósito de 0,05% CNT mostrou-se melhor, Figura 4.14. Os OLEDs foram produzidos com a seguinte estrutura: ITO(300)/CuPC(15)/NPB(45)/Alq<sub>3</sub>(50)/Al(120), onde os números entre parênteses representam a espessura dos filmes, em nanômetros. A Figura 4.14 apresenta o espectro de eletroluminescência (EL) do dispositivo referência (vidro) e dos dispositivos flexíveis de PEI e PEI-0,05% CNT, (a) com espectros normalizados e (b) com densidade de corrente constante passando pelos dispositivos.

Uma banda larga com máximo de emissão centrada em 520 nm é observada e atribuída a emissão do Alq<sub>3</sub> (LI, JONES, *et al.*, 2006). Não observamos diferenças em comparação ao dispositivo de referência, evidenciando que o substratos utilizado não influencia a EL do dispositivo. Entretanto, ao observarmos a intensidade da EL quando a densidade de corrente passando pelo dispositivo é constante, notamos a

superioridade do dispositivo produzido sobre vidro, mesmo levando em consideração perdas devido à diferenças na transmitância como discutido anteriormente.

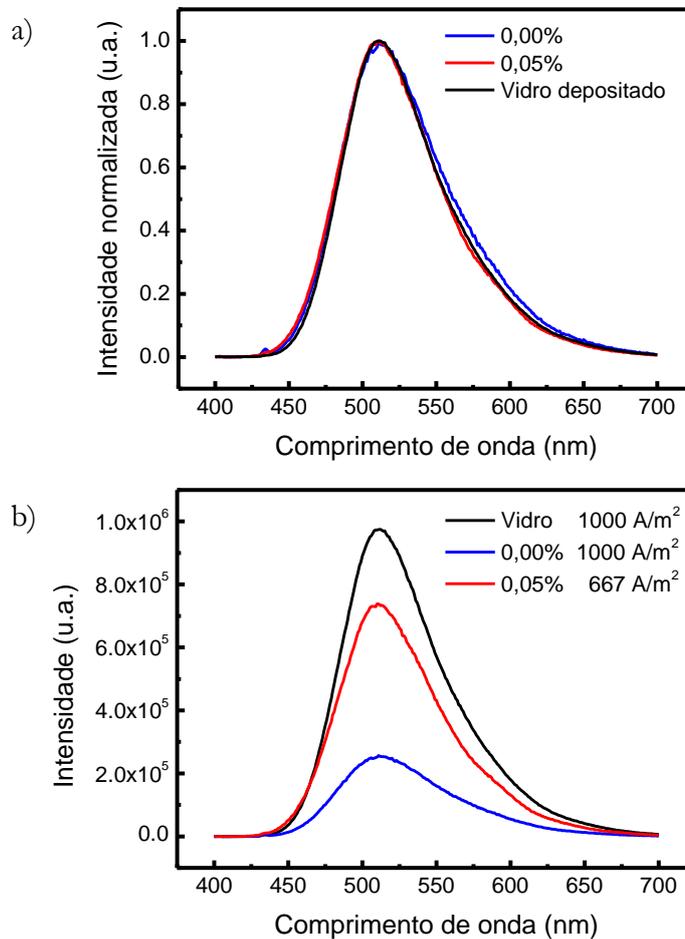


Figura 4.14: Espectos de eletroluminescência de FOLEDs (a) com intensidade normalizada e (b) com densidade de corrente constante passando pelo dispositivo.

Aqui, vale ressaltar que as medidas foram realizadas em condições de corrente constante (5 mA). Entretanto, devido a diferenças nas áreas ativas dos dispositivos a densidade de corrente não foi a mesma para todos os dispositivos. Como indicado no gráfico, os substratos de vidro e PEI foram analisados com densidade de corrente de 1000 A/m<sup>2</sup> enquanto o substrato de PEI-0,05% CNT foi analisado com 667 A/m<sup>2</sup>.

A Figura 4.15 mostra as curvas características de (a) densidade de corrente ( $J$ ) vs. tensão, (b) luminância vs. densidade de corrente e (c) eficiência luminosa vs. densidade de corrente. É possível observar que os FOLEDs atingem a mesma densidade de corrente que OLEDs (substratos de vidro), porém com menor tensão aplicada. Comparando a mesma densidade de corrente (1500 A/m<sup>2</sup>, por exemplo) para todos os dispositivos produzidos, obtivemos maior luminância para os

dispositivos rígidos ( $\sim 2500 \text{ cd/m}^2$ ) que para os FOLEDs ( $\sim 2000 \text{ cd/m}^2$  para o PEI e  $\sim 1000 \text{ cd/m}^2$  para o PEI-0,05% CNT). Analisando a máxima luminância obtida

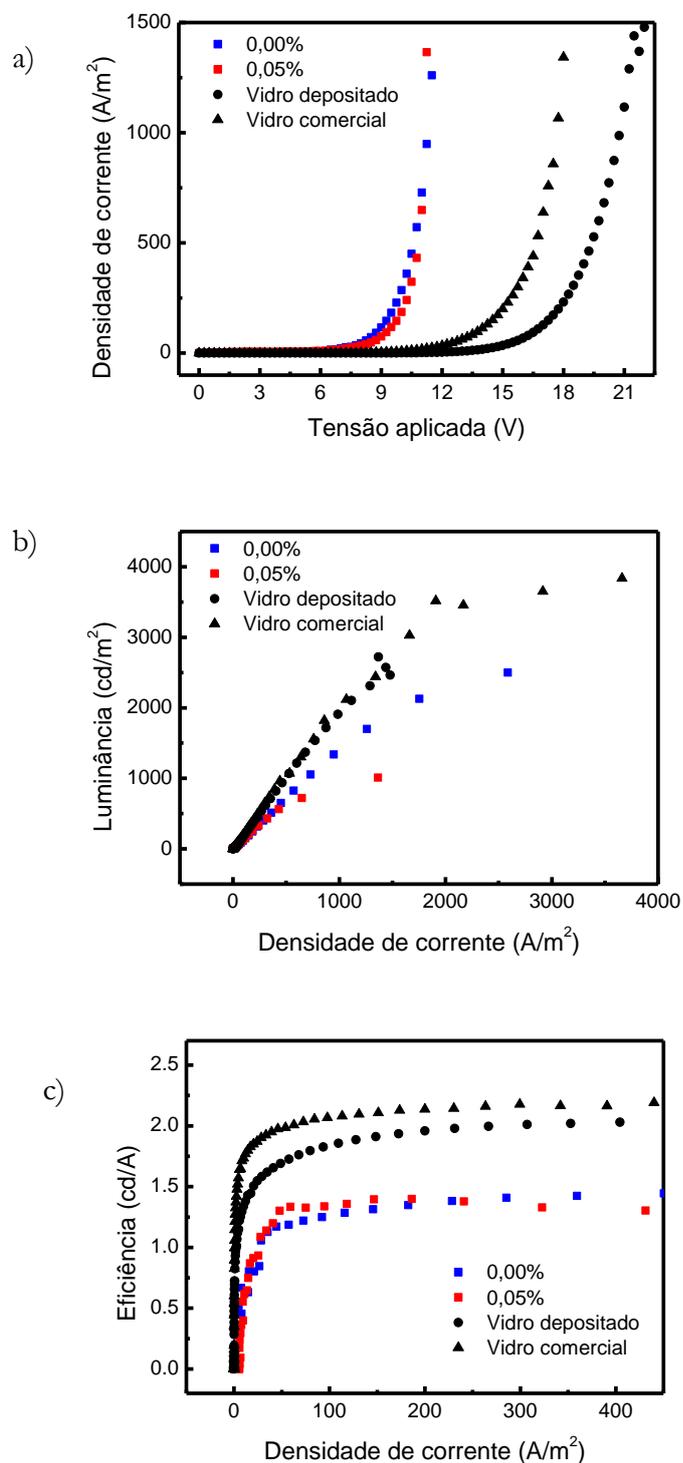


Figura 4.15: Curvas características de (a) densidade de corrente vs. tensão (b) luminância vs. densidade de corrente e (c) eficiência luminosa vs. densidade de corrente.

pelos dispositivos obtivemos  $3700 \text{ cd/m}^2$  para o vidro com ITO comercial,  $2500 \text{ cd/m}^2$  para o vidro com ITO depositado e para o substrato flexível PEI, e  $1000 \text{ cd/m}^2$  para o substrato compósito PEI-0,05% CNT. A curva (c) representa a eficiência luminosa pela densidade de corrente. É possível observar que a eficiência atinge seu limite máximo para baixas densidades de corrente ( $< 500 \text{ A/m}^2$ ), sendo que atinge os valores de  $2,15 \text{ cd/A}$  para o vidro com ITO comercial,  $2,00 \text{ cd/A}$  para o vidro com ITO depositado,  $1,45 \text{ cd/A}$  para o substrato de PEI e de PEI-0,05% CNT. Estes resultados estão sumarizados na Tabela 4.6.

Apesar dos resultados obtidos para os FOLEDS serem inferiores aos resultados obtidos para os substratos rígidos, os FOLEDS mostram-se promissores, pois foram produzidos seguindo a arquitetura padrão aperfeiçoada especificamente para substratos rígidos como o vidro. Provavelmente, um estudo sistemático da arquitetura dos dispositivos sobre substratos flexíveis deve melhorar significativamente o desempenho de cada dispositivo. Além disso, tratamentos térmicos no eletrodo transparente (ITO) melhoram suas propriedades elétricas e influenciam diretamente o funcionamento do dispositivo. Estas pesquisas fogem do escopo deste trabalho e ficam como sugestão para eventuais trabalhos futuros.

Tabela 4.6: Resumo dos resultados obtidos na caracterização elétrica dos dispositivos rígidos e flexíveis.

| Substrato                   | Luminância                                   | Eficiência                                | Luminância                    |
|-----------------------------|--|---|-------------------------------|
|                             | ( $\text{cd/m}^2$ )<br>J=1500 $\text{A/m}^2$ | ( $\text{cd/A}$ )<br>J=500 $\text{A/m}^2$ | máxima<br>( $\text{cd/m}^2$ ) |
| <b>Vidro/ITO comercial</b>  | 2500   | 2,15                                      | 3700                          |
| <b>Vidro/ITO depositado</b> | 2500   | 2,00                                      | 2500                          |
| <b>PEI</b>                  | 2000   | 1,45                                      | 2500                          |
| <b>PEI/0,05% CNT</b>        | 1000   | 1,45                                      | 1000                          |

Imagens do FOLED de 0,05% CNT ligado e desligado estão apresentadas na Figura 4.16. Nela são mostradas imagens do dispositivo flexível em seu estado plano e flexionado num raio de curvatura de aproximadamente  $0,25 \text{ mm}$ . Podemos observar que não há mudanças na emissão do dispositivo quando flexionado. Entretanto, claramente o dispositivo não possui emissão homogênea ao longo do dispositivo. Isto pode ocorrer devido a sujeiras no substrato ocorridas durante sua produção, uma vez que este tipo de substrato não passa pela sequência de limpeza descrita na seção Materiais e Métodos, para evitar a ocorrência de riscos. O uso de reagentes químicos para remover gordura residual pode melhorar visualmente o

desempenho do FOLED, entretanto deve-se tomar cuidado na secagem pois pode acarretar acúmulo de resíduos e/ou riscos e dobras.

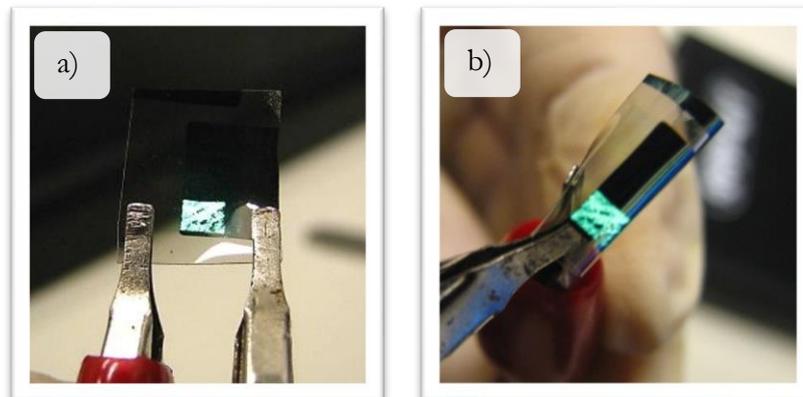


Figura 4.16: Fotografias do dispositivo produzido sobre compósito 0,05% CNT a) plano e b) flexionado.

Os resultados obtidos e apresentados nesta seção indicam que o compósito produzido não retornou as características desejadas, uma vez que não apresentou melhoras significativas nas propriedades do material em relação ao filme de polímero puro. Seu desempenho foi similar ou, por vezes, até pior que o substrato original. Entretanto, o trabalho foi eficiente no sentido do aprendizado obtido, principalmente no manuseio dos CNTs e na preparação de amostras para as diferentes técnicas de caracterização. Este trabalho influenciou diretamente na contribuição dos trabalhos realizados no Inmetro, especialmente no envolvimento em interlaboratoriais, a nível internacional, no preparo de amostras para as diversas técnicas requeridas (GRINBERG, STURGEON, *et al.*, 2014).

Como sugestão para trabalhos futuros ficam o uso de CNTs modificados (Transmission Haze, 2010), (FANG, ZHU, *et al.*, 2014), (CAIRNS, PAINE, *et al.*, 2001) a fim de obter alguma interação entre os CNTs e a matriz, possibilitando a melhoria nas propriedades mecânicas do novo material. Além disso, é necessário realizar o aperfeiçoamento da arquitetura do dispositivo nos diferentes substratos flexíveis para melhorar o desempenho do FOLED.

## 5

### Resultados e Discussões: Compósito Celulose Bacteriana-Poli(éter imida)

A nanocelulose (CB) surgiu como um reforço “verde” para nanocompósitos devido às suas propriedades mecânicas excelentes. A nanocelulose desempenha um papel fundamental na melhoria das propriedades mecânicas e estabilidade dimensional dos substratos. as poli(éter imidas) são boas candidatas como matriz em compósitos termoplásticos e, por isso, este trabalho também idealizou o seu uso em compósitos envolvendo a PEI e a CB.

Todos os compósitos produzidos conforme descrito na seção Materiais e Métodos foram caracterizados por suas propriedades ópticas, morfológicas, térmicas e mecânicas. Após a caracterização do substrato, este foi funcionalizado pela deposição de um óxido condutor transparente (TCO – do inglês *Transparent Conducting Oxide*). Os substratos funcionalizados foram caracterizados por suas propriedades elétricas, morfológicas e estruturais e, na sequência, utilizados para produzir dispositivos eletrônicos orgânicos emissores de luz (OLEDs), os quais foram caracterizados por suas propriedades elétricas e eletroluminescentes.

Os resultados obtidos serão discutidos nas próximas seções e estão subdivididos em caracterização do substrato compósito, caracterização de sua funcionalização, e caracterização do dispositivo eletrônico orgânico construído.

#### 5.1. Caracterização do substrato

##### 5.1.1. Fotografia Digital

Os compósitos CB-PEI produzidos a partir de soluções PEI/NMP com concentrações diferentes estão mostrados na Figura 5.1, onde (a) é a membrana de CB e (b), (c) e (d) são o compósito CB-PEI produzido a partir da solução PEI/NMP

de concentração 2,5%, 5% e 10%, respectivamente. Na imagem, os compósitos foram colocados sobre um teclado de computador para evidenciar sua transparência.

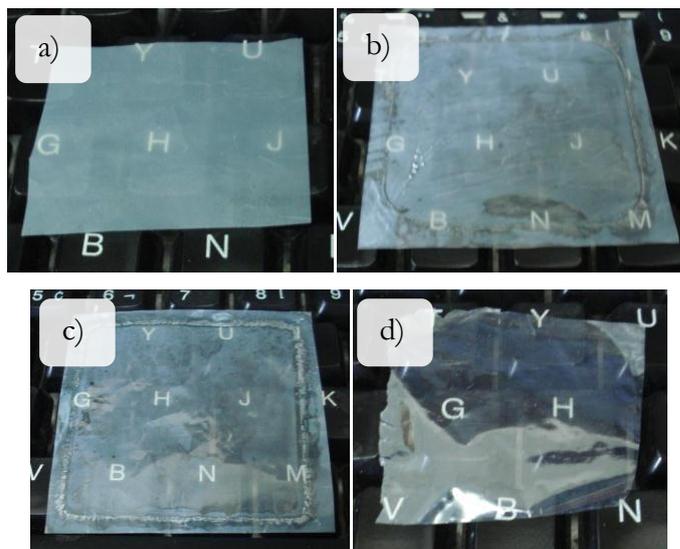


Figura 5.1: Imagens de câmera digital (a) da membrana de CB, e dos compósitos CB-PEI produzidos a partir de soluções de PEI de (b) 2,5%, (c) 5% e (d) 10%.

O compósito obtido com solução de PEI/NMP de concentração 10% foi o mais transparente, portanto foi escolhido para dar continuidade ao trabalho. Entretanto, durante a reprodução do compósito percebeu-se que nesta concentração a solução de PEI ainda é bastante fluida, resultando em seu acúmulo em determinadas regiões tornando o compósito heterogêneo, Figura 5.2a). Assim, passou-se a usar uma concentração de 12,5% PEI/NMP. O resultado deste compósito está ilustrado na Figura 5.2b), onde há uma comparação com uma membrana de CB pura. Como é possível observar, o compósito produzido a partir de uma solução de 12,5% PEI é bastante homogêneo e transparente. A partir deste momento todos os compósitos CB-PEI estudados se referem a este compósito produzido a partir de solução de 12,5% de PEI.

Devido ao processo de produção deste compósito não há um controle rigoroso da concentração PEI/CB no substrato final. Entretanto é possível fazer uma estimativa a partir de um cálculo simples de variação de massa, utilizando uma balança analítica. A estimativa foi realizada de duas formas diferentes: a) foi recortada uma área de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  da membrana de CB antes de submergi-la na solução de PEI e, após o compósito pronto, foi recortada uma área de mesma dimensão e ambas as partes foram pesadas; b) uma área de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  do compósito foi pesada e na sequência submergida em NMP para dissolução da PEI, após secagem, a membrana

resultante foi pesada. O método (a) foi repetido apenas duas (2) vezes, pois a ausência de um pedaço de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  no filme de CB dificulta sua fixação no molde de secagem.

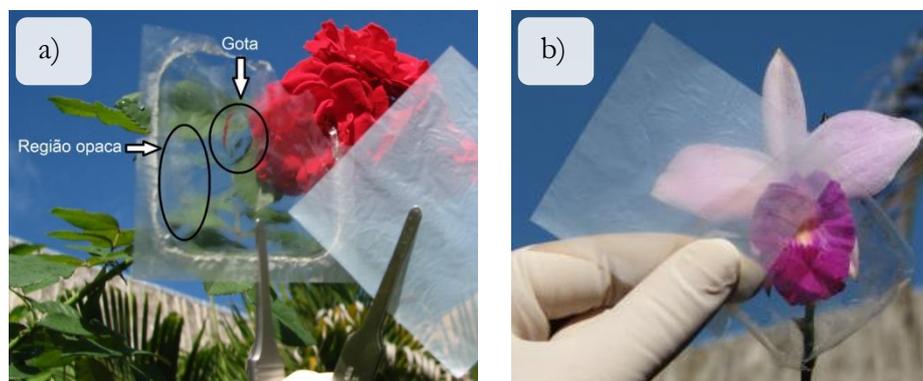


Figura 5.2: Imagens de câmera digital dos compostos produzidos a partir de solução de PEI com concentração de (a) 10% e (b) 12,5%. A figura da esquerda apresenta um composto heterogêneo, em que os círculos pretos indicam regiões de acúmulo de solução durante o processo de secagem. Já na figura da direita, o uso de uma concentração mais elevada resultou em um composto mais homogêneo.

Os resultados obtidos para ambos os métodos encontra-se na Tabela 5.1. Podemos perceber que os valores de concentração variam bastante conforme o composto produzido, sendo que em média a concentração é de aproximadamente 60% de celulose. Esses valores podem ser corroborados através de curvas de termogravimetria, como será descrito na próxima seção.

Tabela 5.1: Concentrações de celulose dos compostos CB-PEI obtidas de maneira indireta através de dois métodos.

| Repetições | Método (a)     | Método (b)     |
|------------|----------------|----------------|
| 1          | $(57 \pm 5)\%$ | $(67 \pm 2)\%$ |
| 2          | $(43 \pm 8)\%$ | $(62 \pm 1)\%$ |
| 3          | –              | $(68 \pm 1)\%$ |
| 4          | –              | $(50 \pm 1)\%$ |

### 5.1.2. Análise termogravimétrica

Através da análise termogravimétrica dos compostos e dos polímeros puros foi possível realizar uma estimativa da concentração (média) dos compostos. Não é

possível determinar a concentração com maior exatidão, pois as etapas de perda de massa por evaporação do solvente (como pode ser observado na curva vermelha referente à PEI puro) e de degradação da celulose (como pode ser observado na curva preta referente à CB pura) são coincidentes, Figura 5.3. O cálculo foi realizado pela observação do patamar formado após a degradação quase completa do CB no compósito, em aproximadamente 400°C. Nesta temperatura podemos observar que ainda restam aproximadamente 8% de CB puro, assim, proporcionalmente podemos inferir que há aproximadamente 47% de CB no compósito. Outras três medidas foram realizadas a fim de estabelecer a incerteza na medição destes compósitos. Os valores encontrados variaram de 33% a 69%, onde a média foi de 51% com dispersão de 13%, Tabela 5.2. As altas dispersões encontradas tanto pelo método da balança quanto pelo TGA podem ser explicados pela falta de controle na produção do compósito, uma vez que a folha de celulose seca é embebida na solução de PEI e não há controle rigoroso da quantidade de PEI em contato com a folha de celulose.

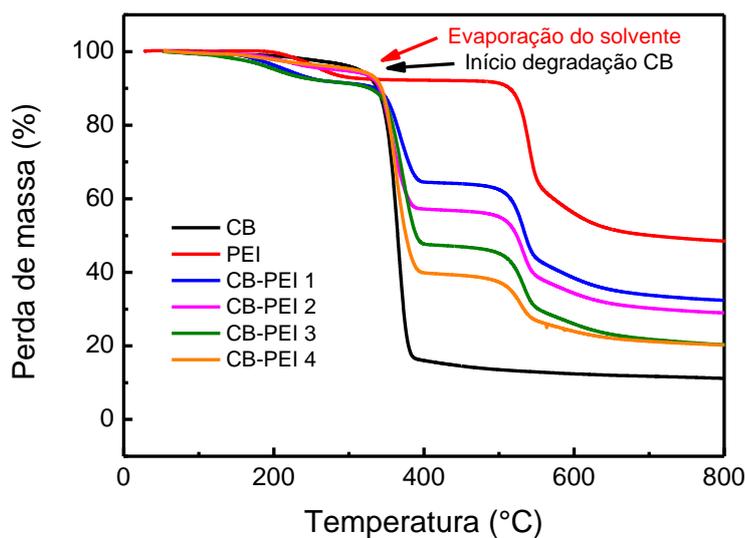


Figura 5.3: Análise termogravimétrica do compósito CB-PEI em comparação com os polímeros puros. É possível observar que as curvas de decomposição dos compósitos apresentam as mesmas etapas de degradação dos polímeros puros.

Para a produção de compósitos em lotes homogêneos há que se pensar em uma forma de controlar melhor a impregnação da PEI na CB. Isto pode ser realizado pela deposição de uma quantidade específica de solução de PEI sobre a CB já no molde, um lado de cada vez. Outra alternativa seria o uso de nanofibras de celulose dispersas no solvente, para posterior homogeneização na solução de PEI. Este tipo de trabalho fica como sugestão para eventuais trabalhos futuros.

Tabela 5.2: Concentrações dos compósitos CB-PEI obtidas através da técnica de TGA.

| Amostra  | Concentração |
|----------|--------------|
| CB-PEI 1 | 33%          |
| CB-PEI 2 | 47%          |
| CB-PEI 3 | 55%          |
| CB-PEI 4 | 69%          |

### 5.1.3. Espectroscopia óptica na região do UV-Visível

A transparência dos compósitos foi testada através da espectroscopia óptica na região do UV-Visível. A Figura 5.4 apresenta as curvas de transmitância especular e total <sup>††</sup> dos polímeros puros em comparação ao compósito estudado. A transmitância especular, Figura 5.4a, mostra que o compósito quase atinge o nível de transparência da PEI, por volta de 80% na região do espectro visível enquanto a CB apresenta baixa transmitância, estando sempre abaixo de 60%. Entretanto, ao observar a transmitância total, Figura 5.4b, é possível observar que o compósito alcança a transparência da PEI, ultrapassando os 80% na região do visível. Além disso, a CB apresenta boa transmitância no visível ultrapassando 60% de transmitância na região do visível. Isto deve-se ao espalhamento da luz ao passar pelas fibras da CB, ou seja, há uma contribuição muito forte da transmitância difusa, como podemos observar na Figura 5.5, onde comparamos as transmitâncias total, difusa e especular dos polímeros puros e o compósito estudado. O gráfico da transmitância difusa deixa ainda mais clara a melhora obtida no compósito em comparação à celulose pura, pois essa diminui de valores entre 20% e 60% para valores entre 0% e 10%, enquanto a transmitância especular aumenta.

<sup>††</sup> Transmitância total é a proporção de luz transmitida em relação a luz incidente. A luz totalmente transmitida consiste na porção de luz transmitida diretamente (transmitância especular) e os componentes difusos (transmitância difusa).

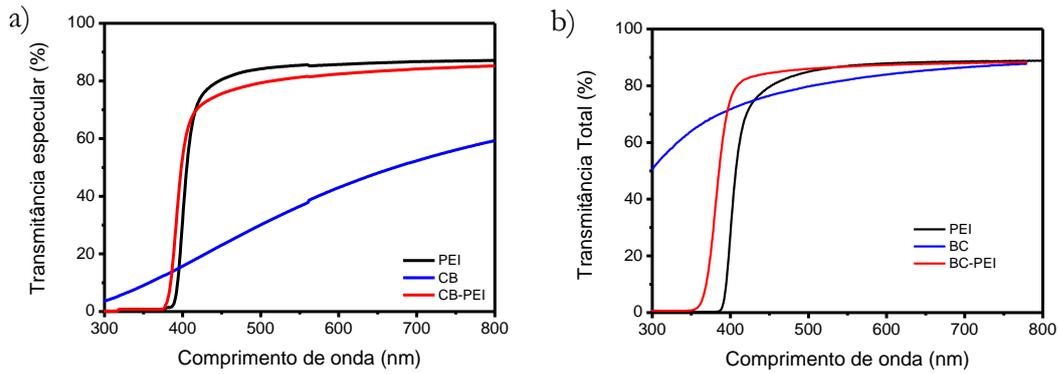


Figura 5.4: Espectros de transmitância a) especular e b) total dos compósitos estudados em comparação com o espectro dos polímeros puros.

Podemos observar também que o comprimento de onda de corte, abaixo do qual a transmitância é nula, é ligeiramente diferente para a PEI e para a BC-PEI. Este fato se deve, provavelmente, a diferença de espessura de PEI no compósito, pois para filmes de PEI de menor espessura o comprimento de onda de corte diminui, como ilustrado na Figura 5.6a. Assim, podemos inferir, através de medidas de UV-Visível, que a espessura do compósito está entre 0,03 mm e 0,10 mm, o que está de acordo com o valor encontrado através de medidas utilizando um micrômetro calibrado (0,05 mm), Figura 5.6b.

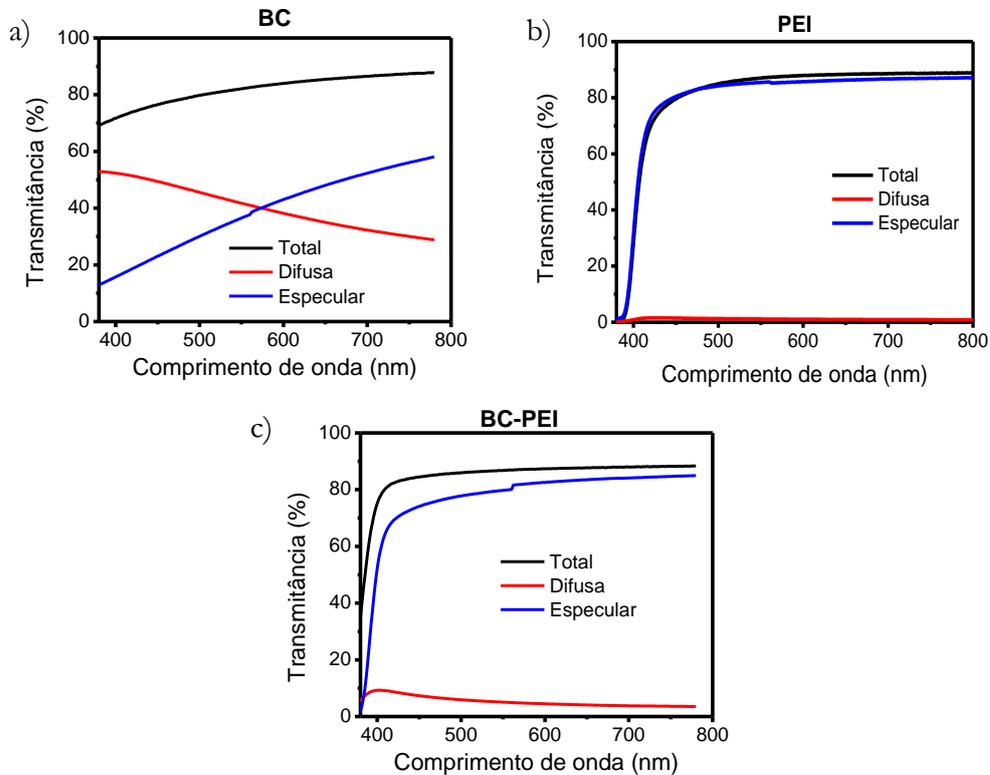


Figura 5.5: Espectros de transmitâncias especular, difusa e total de membrana de celulose e compósito BC-PEI.

A obtenção de um compósito de celulose altamente transparente ocorre devido ao bom acoplamento entre os índices de refração da PEI (1,67) e da CB (1,62 ao longo das fibras e 1,54 na direção transversal) (BANDGRUP, IMMERGUT e GRULKE, 1999). Através das medidas de transmitância difusa podemos observar que a membrana de celulose possui caráter opaco devido ao espalhamento da luz. Entretanto, devido ao diâmetro nanométrico das fibras de celulose, estas são praticamente livres de espalhamento na região do visível. Outros exemplos podem ser encontrados na literatura, em que há acoplamento entre os índices de refração da matriz e da celulose sendo possível a obtenção de compósitos transparentes (YANO, SUGIYAMA, *et al.*, 2005), (BARUD, CAIUT, *et al.*, 2012).

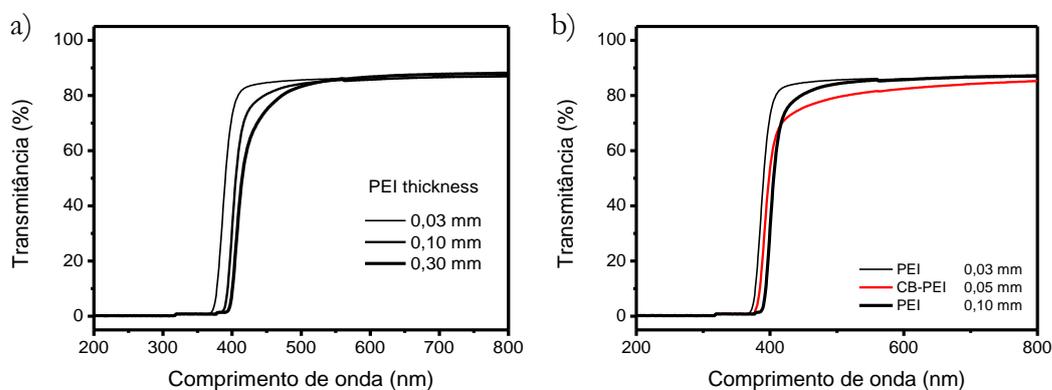


Figura 5.6: a) Espectro de filmes de PEI com diferentes espessuras. b) Espectros do compósito CB-PEI em comparação com diferentes espessuras do filme de PEI.

A busca por compósitos altamente transparentes, entretanto, depende da aplicação pretendida. No caso de dispositivos emissores de luz, como os OLEDs aplicados para *displays*, o substrato não deve espalhar a luz para não alterar o formato do pixel. Já em aplicações como OLED para iluminação, um pouco de espalhamento deve ocorrer para que a luz preencha o cômodo a ser iluminado (PRESTON, FANG, *et al.*, 2014). Desta forma, podemos concluir que a celulose bacteriana poderia ser utilizada como substrato para o desenvolvimento de OLED para iluminação, enquanto o compósito CB-PEI e o polímero puro, PEI, poderiam ter aplicações na procura de novos substratos flexíveis para *displays*.

#### 5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura

Seções transversais dos polímeros, PEI e CB, e do compósito, CB-PEI, foram analisadas através da microscopia eletrônica de varredura, Figura 5.7. Para esta medida foi utilizada a técnica de resfriamento com N<sub>2</sub> líquido discutido no capítulo de Materiais e Métodos. Podemos observar, através da metodologia utilizada, que o filme de PEI é denso ao contrário da membrana de CB, que apresenta espaços vazios entre suas fibras, Figura 5.7a) e b). A seção transversal do compósito, Figura 5.7c), ainda apresenta as fibras de celulose bem definidas, porém aparentemente mais grossas, provavelmente devido à inserção de PEI que as revestiu. Além disso, o espaço entre as fibras parece ter aumentado significativamente, o que também pode estar relacionado à obtenção da transparência do compósito.

Em dois diferentes trabalhos desenvolvidos por Barud et. al. (BARUD, CAIUT, *et al.*, 2012), (BARUD, RIBEIRO, *et al.*, 2013), outros dois efeitos foram alcançados. No primeiro trabalho (BARUD, CAIUT, *et al.*, 2012), os filmes de CB secos foram imersos em suspensões estáveis provenientes da reação entre a Boehmita e o 3-glicidiloxi-propil trimetoxi-silano (Boe-GPTS) durante o período de 24 horas, e posteriormente secas com auxílio de um molde em estufa a 40°C, por 12 horas. Neste caso, a imagem obtida da seção transvesal do compósito obtido mostra que o sistema Boe-GPTS apenas recobre a microfibras de CB sem penetração nos interstícios da CB. Já no segundo trabalho (BARUD, RIBEIRO, *et al.*, 2013), os filmes de CB foram previamente mergulhados em acetona e posteriormente embebido na solução de policaprolactona (PCL) durante 72 horas. Os CB/PCL foram, então, lavados várias vezes com acetona para remover o excesso de PCL, para só depois serem secas. A imagens da seção transversal do compósito revelaram que os interstícios da CB foram completamente preenchidos pela PCL.

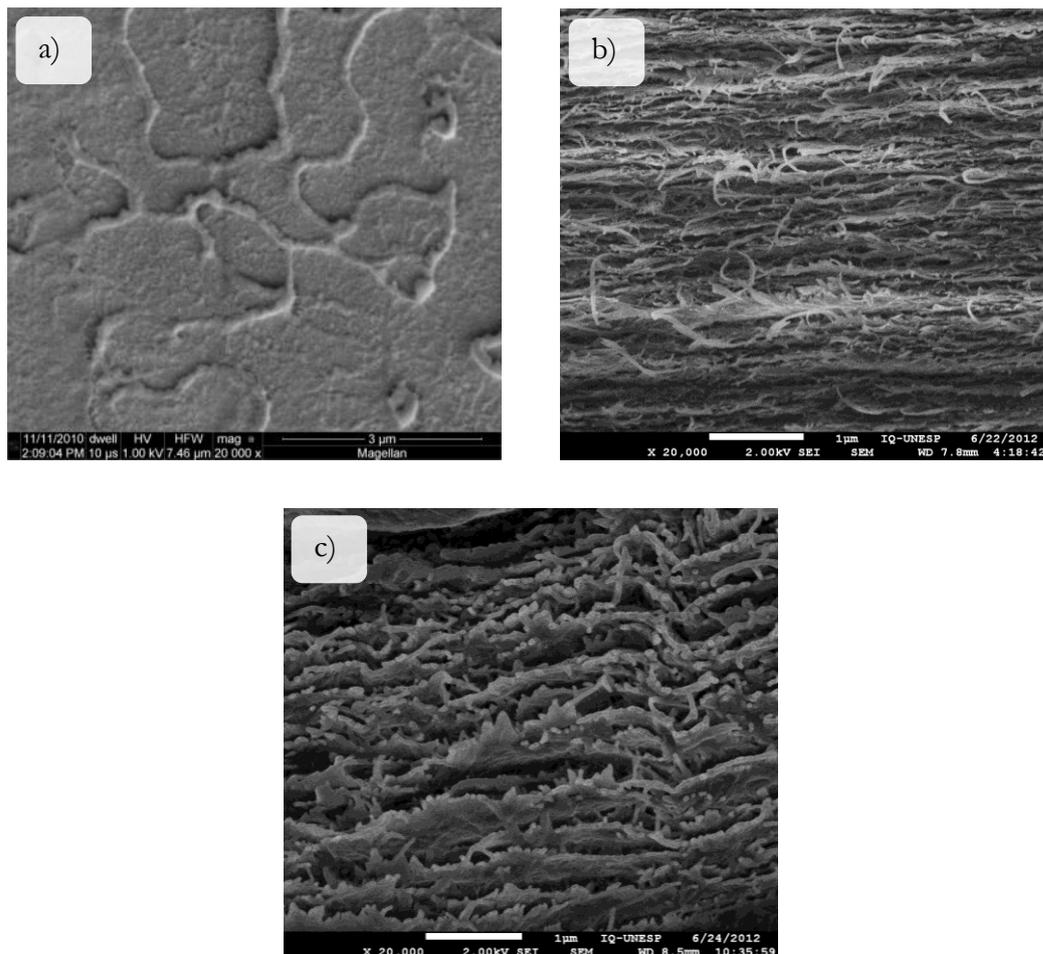


Figura 5.7: Imagem de MEV da seção transversal dos polímeros (a) PEI, (b) CB e (c) do compósito CB-PEI.

As causas da inserção da PEI apenas nas fibras, mantendo o aspecto laminar ainda não foi bem entendido, e será mantido como tema de eventuais trabalhos futuros.

### 5.1.5. Microscopia de força atômica

Uma característica muito importante a ser considerada para o uso de substratos em dispositivos orgânicos é a rugosidade de sua superfície. Isto se deve ao fato de que superfícies rugosas podem acarretar em curtos-circuitos ao longo da área do dispositivo revelando pontos de escape de corrente, como ilustrado na Figura 2.4 do capítulo Fundamentação Teórica. Por esta razão, a superfície dos polímeros e do compósito foram analisados através de microscopia de força atômica (AFM). A Figura 5.8 apresenta imagens de CB e PEI puras e imagens de CB-PEI produzidas

com duas (2) diferentes concentrações de solução de PEI. A imagem c) da Figura 5.8 representa a superfície de um compósito produzido com solução de PEI 10% p/p.

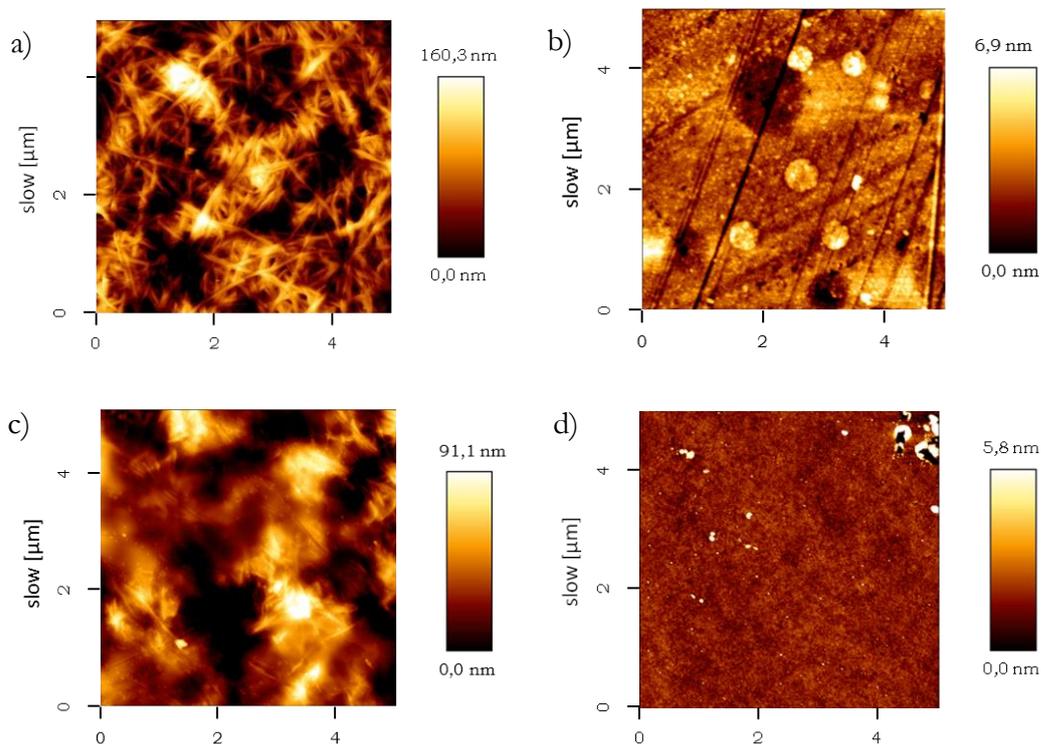


Figura 5.8: Imagem de AFM da superfície dos polímeros (a) CB, (b) PEI, (c) do compósito CB-PEI produzido com solução de PEI 10% p/p e (d) CB-PEI produzido com solução de PEI 12,5% p/p. As linhas encontradas na superfície da PEI se devem a micro riscos provenientes de armazenamento e/ou armazenamento dos filmes.

Os valores de rugosidade da superfície encontradas foram de  $(38 \pm 5)$  nm para a membrana de CB e  $(3 \pm 1)$  nm para filmes de PEI. Os valores e incertezas foram calculados a partir da média e desvio padrão de pelo menos 3 imagens realizadas em diferentes posições da amostra com tamanho de  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ . É possível observar que a PEI não cobriu totalmente a superfície da CB, resultando em uma superfície não homogênea com rugosidade de  $(25 \pm 12)$  nm. Entretanto, ao utilizar uma solução mais concentrada e, portanto, mais viscosa, foi possível obter filmes compósitos com rugosidade tão baixa quanto o filme de PEI,  $(2 \pm 1)$  nm. Assim, concluímos que a rugosidade do compósito, desde que produzido de maneira adequada, é ideal para produção de dispositivos orgânicos que exigem superfícies lisas, com rugosidades abaixo de 20 nm (CHOI, KIM e HA, 2008).

### 5.1.6. Análise mecânica dinâmica

A Figura 5.9 apresenta curvas típicas de tensão vs. deformação para os substratos de CB, de PEI e do compósito CB-PEI. O valor do módulo de Young é obtido a partir da parte linear da curva e os valores encontrados para cada amostra medida estão sumarizadas na Tabela 5.3. Os valores encontrados para os filmes puros estão de acordo com os encontrados na literatura (BRYDSON, 1999), (FERNANDES, OLIVEIRA, *et al.*, 2009), (KIM, JUNG, *et al.*, 2009). Como podemos observar o módulo de Young do compósito aumentou consideravelmente em comparação ao filme de PEI (aumento de 266%), entretanto sua elongação na ruptura caiu bastante (queda de 60%) enquanto a tensão na ruptura não apresentou grande variação. Quando comparado ao substrato de celulose pura, observamos uma queda de 38% no módulo de Young, 40% na elongação na ruptura e 64% na tensão na ruptura.

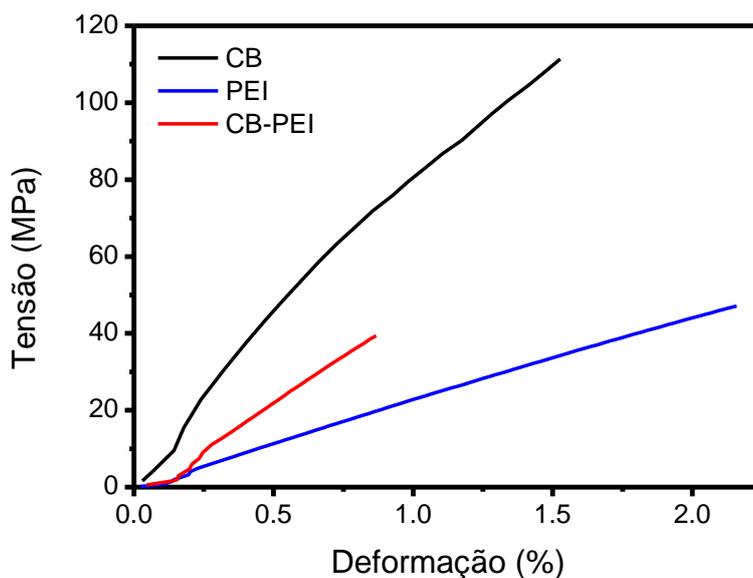


Figura 5.9: Curva típica Tensão versus Deformação de: (a) CB, (b) PEI e (c) CB-PEI.

Em seu trabalho de doutoramento Barud, H.S. (BARUD, 2010) verificou diferença significativa nas propriedades mecânicas ao produzir seus compósitos a partir de membranas de CB seca e na forma de hidrogel. Barud chegou a conclusão que a produção de compósitos utilizando CB já secas possuem apenas recobrimento superficial da matriz no reforço (no nosso caso, PEI em CB), enquanto a utilização de CB em hidrogel tem-se uma interação mais efetiva entre reforço e matriz. Nesta

metodologia a membrana de CB hidratada possui uma estrutura porosa que pode permitir a difusão da matriz empregada para dentro dos seus interstícios aumentando a interação e portanto melhorando ainda mais suas propriedades mecânicas.

Tabela 5.3: Propriedades mecânicas encontradas para os filmes puros de CB e PEI e o compósito CB-PEI. Os valores e incertezas referem-se à média e desvio padrão de pelo menos 3 amostras.

| Propriedade                     | CB            | PEI           | CB-PEI          |
|---------------------------------|---------------|---------------|-----------------|
| <b>Módulo de Young (GPa)</b>    | $13 \pm 2$    | $3 \pm 1$     | $8 \pm 1$       |
| <b>Elongação na ruptura (%)</b> | $1,5 \pm 0,2$ | $2,2 \pm 0,1$ | $0,91 \pm 0,03$ |
| <b>Tensão na ruptura (Mpa)</b>  | $111 \pm 20$  | $48 \pm 7$    | $40 \pm 1$      |

No caso do estudo desta tese, o uso do hidrogel de CB também pode ser aplicado. Testes iniciais foram realizados, porém a troca de solvente (água por NMP) não foi efetiva, causando rápida precipitação da PEI quando em contato com o hidrogel de CB. Este trabalho pode ser desenvolvido em eventuais trabalhos futuros.

## 5.2. Caracterização da funcionalização de superfície

Após a caracterização do substrato, uma fina camada de óxido de índio-estanho foi depositada via *r.f. magnetron sputtering* conforme descrito na seção Materiais e Métodos, página 8. Esta camada visa a funcionalização da superfície do compósito, tornando-a condutora para ser utilizada como eletrodo transparente em eletrônica flexível. As propriedades elétricas foram analisadas através de medidas de efeito Hall e de resistividade pelo método de Van der Pauw, como descrito no capítulo Materiais e Métodos. Os resultados estão sumarizados na Tabela 5.4.

Os parâmetros de deposição foram selecionados após estudo sistemático realizado durante o trabalho de mestrado, conforme indicado na seção Materiais e Métodos (CALIL, 2010). Como é possível observar na Tabela 5.4 o compósito apresentou boa funcionalização, uma vez que as propriedades elétricas do filme de

ITO se assemelham àquelas obtidas para a funcionalização do vidro. Vale notar que as propriedades obtidas para as membranas de CB são inferiores que as obtidas para os demais substratos, provavelmente devido à rugosidade de sua superfície (aproximadamente 40 nm contra menos que 5 nm para os demais substratos). Este resultado também mostra a melhora significativa nas propriedades morfológicas do substrato compósito estudado.

Tabela 5.4: Valores de número e mobilidade de portadores, resistividade e resistência de folha de filmes de ITO de 300 nm de espessura sobre compostos CB-PEI, polímeros puros (PEI e CB) e vidro.

| Propriedade elétrica                                  | CB-PEI     | PEI        | CB         | Vidro      |
|---|------------|------------|------------|------------|
| Número de portadores<br>( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) | $-4 \pm 2$ | $-5 \pm 2$ | $-2 \pm 2$ | $-4 \pm 2$ |
| Mobilidade dos portadores<br>(cm/V.s)                 | $25 \pm 3$ | $21 \pm 3$ | $12 \pm 3$ | $23 \pm 3$ |
| Resistividade<br>( $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ) | $6 \pm 1$  | $6 \pm 1$  | $24 \pm 1$ | $7 \pm 1$  |
| Resistência de folha<br>( $\Omega/\square$ )          | $20 \pm 4$ | $19 \pm 4$ | $81 \pm 4$ | $23 \pm 4$ |

Ademais, testes de flexibilidade dos compostos foram realizados a fim de observar a tolerância dos filmes de ITO à flexão do substrato em determinados diâmetros. O gráfico a seguir, Figura 5.10, mostra a variação de resistividade após flexão em diâmetro determinado entre os substratos estudados. É possível observar que a resistividade do filme de ITO não possui variação significativa até uma curvatura de diâmetro de 10 mm, ou seja, raio de curvatura de 5 mm, para todos os substratos testados. Abaixo deste valor os filmes de ITO depositados sobre PEI apresentam piora abrupta, possivelmente devido a microfaturas ocorridas no filme de ITO, enquanto nos outros substratos se mantêm inalterado. Mais uma vez o substrato compósito apresenta uma melhora significativa combinando a boa transparência e rugosidade superficial da PEI com a boa resistência a flexão como obtida para os substratos de CB.

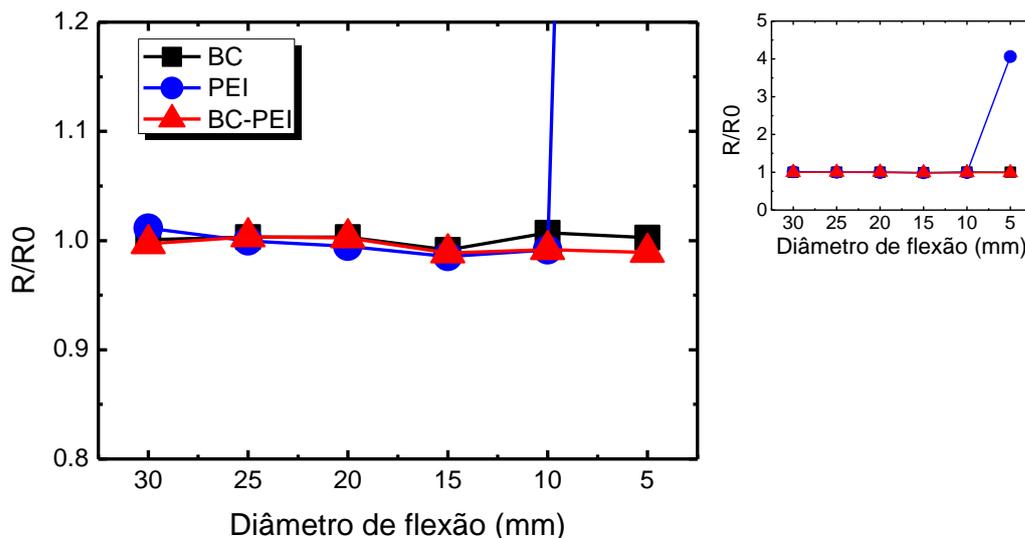


Figura 5.10: Variação de resistividade após flexão em diâmetro determinado de substratos de PEI e compósitos 0,05%, 0,1%, 0,2% CNT em PEI. No gráfico inserido é possível observar o aumento de resistividade sofrido pelo substrato de PEI quando flexionado em 5 mm de diâmetro.

### 5.3. Caracterização do dispositivo orgânico

A Figura 5.11 apresenta o espectro de eletroluminescência (EL) do dispositivo referência (vidro) e dos dispositivos flexíveis sobre PEI e sobre CB-PEI, (a) com espectros normalizados e (b) com densidade de corrente constante passando pelos dispositivos. Os OLEDs foram produzidos com a seguinte estrutura: ITO(300)/CuPC(15)/NPB(45)/Alq<sub>3</sub>(50)/Al(120), onde os números entre parênteses representam a espessura dos filmes, em nanômetros.

A banda larga com máximo de emissão centrada em 520 nm é atribuída à emissão do Alq<sub>3</sub> (LI, JONES, *et al.*, 2006). Não observamos diferenças na forma da emissão em comparação ao dispositivo de referência, evidenciando que o substratos utilizado não influencia a EL do dispositivo. Entretanto, ao observarmos a intensidade da EL quando a densidade de corrente passando pelo dispositivo é constante, notamos a superioridade do dispositivo produzido sobre vidro, mesmo levando em consideração perdas devido à diferenças na transmitância como discutido anteriormente.

Aqui, vale ressaltar que as medidas foram realizadas passando a mesma corrente pelos dispositivos (5 mA), entretanto, devido às diferenças nas áreas ativas

dos dispositivos a densidade de corrente não foi a mesma para todos. Como indicado no gráfico, os substratos de vidro e PEI foram analisados com densidade de corrente de  $1000 \text{ A/m}^2$  enquanto o substrato de CB-PEI foi analisado com  $800 \text{ A/m}^2$ .

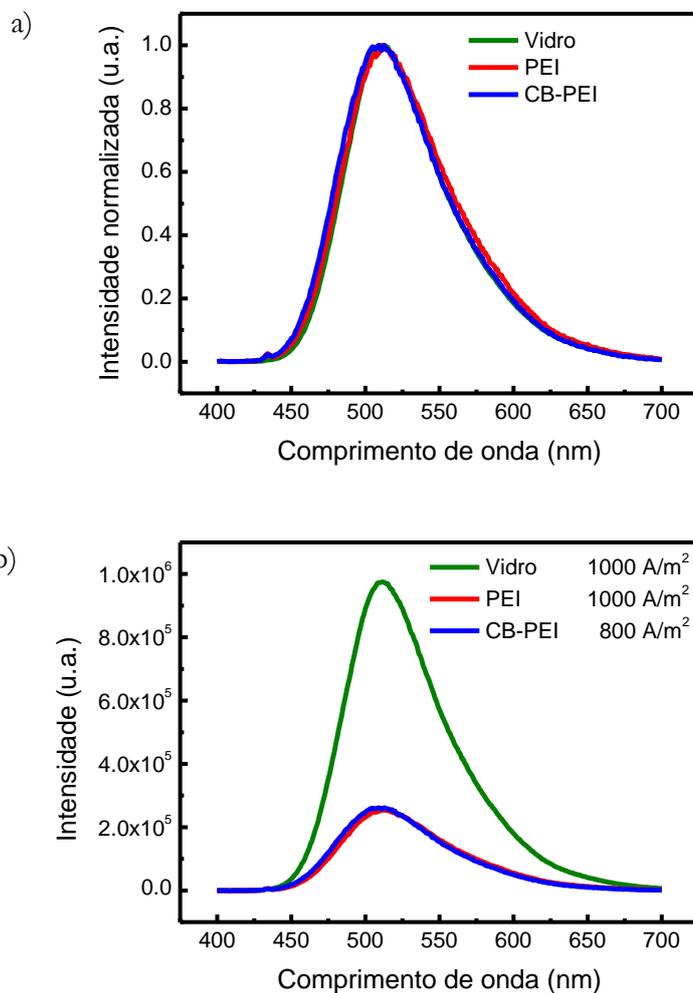


Figura 5.11: Espectos de eletroluminescência de FOLEDs (a) com intensidade normalizada e (b) com densidade de corrente constante passando pelo dispositivo.

A Figura 5.12 mostra as curvas características de (a) densidade de corrente vs. tensão, (b) luminância vs. densidade de corrente e (c) eficiência luminosa vs. densidade de corrente. É possível observar que os FOLEDs atingem a mesma densidade de corrente que OLEDs (substratos de vidro) com uma menor tensão aplicada. Comparando a mesma densidade de corrente ( $1000 \text{ A/m}^2$ , por exemplo) para todos os dispositivos produzidos, obtivemos maior luminância para os dispositivos rígidos ( $\sim 2000 \text{ cd/m}^2$ ) que para os FOLEDs ( $\sim 1360 \text{ cd/m}^2$  para o PEI e  $\sim 1000 \text{ cd/m}^2$  para o CB-PEI). Analizando a máxima luminância obtida pelos dispositivos, obtivemos valores maiores,  $3700 \text{ cd/m}^2$  para o vidro com ITO comercial,  $2500 \text{ cd/m}^2$  para o vidro com ITO depositado e para o substrato flexível

PEI, e 1050 cd/m<sup>2</sup> para o substrato compósito CB-PEI. A curva (c) representa a eficiência luminosa pela densidade de corrente. É possível observar que a eficiência atinge seu limite máximo para baixas densidades de corrente (< 500 A/m<sup>2</sup>), sendo que atinge os valores de 2,15 cd/A para o vidro com ITO comercial, 2,00 cd/A para o vidro com ITO depositado, 1,45 cd/A para o substrato de PEI, e 2,5 cd/A para o substrato compósito CB-PEI. Os resultados encontrados estão sumarizados na Tabela 5.5. Apesar do ótimo desempenho do FOLED compósito, sua eficiência decai com o aumento da densidade de corrente. Zhou et al. observou que a temperatura na superfície de um OLED baseado no material orgânico (N,N'-difenil-N,N-bis[3-metilfenil]-1,1'-bifenil-4,4'-diamina)(TPD) pode atingir até 86°C, o que sugere que a temperatura real dentro do dispositivo pode atingir até 200°C (ZHOU, HE, *et al.*, 2000). Choi et al. encontrou uma relação inversa entre o tempo de vida de um OLED e sua temperatura interna (CHOI, LEE, *et al.*, 2008). O melhor desempenho do FOLED no substrato compósito em relação ao polímero puro pode estar relacionado à melhor dissipação de calor do substrato compósito, devido a sua menor espessura, para valores de corrente mais baixos. Ao aumentar a corrente passando pelo dispositivo, a temperatura atingida aumenta, e a dissipação já não influencia mais o desempenho do FOLED. Desta forma, a eficiência do FOLED no substrato compósito decai e atinge o mesmo valor que o encontrado para o substrato polimérico, 1,45 cd/A.

Tabela 5.5: Resumo dos resultados obtidos na caracterização elétrica dos dispositivos rígidos e flexíveis.

| <b>Substrato</b>            | <b>Luminância<br/>(cd/m<sup>2</sup>)<br/>J=1000 A/m<sup>2</sup></b> | <b>Eficiência<br/>(cd/A)<br/>J=500 A/m<sup>2</sup></b> | <b>Luminância<br/>máxima<br/>(cd/m<sup>2</sup>)</b> |
|-----------------------------|---|--|---|
| <b>Vidro/ITO comercial</b>  | 2000  | 2,15   | 3700  |
| <b>Vidro/ITO depositado</b> | 2000  | 2,00   | 2500  |
| <b>PEI</b>                  | 1360  | 1,45   | 2500  |
| <b>CB-PEI</b>               | 1000  | 2,50   | 1050  |

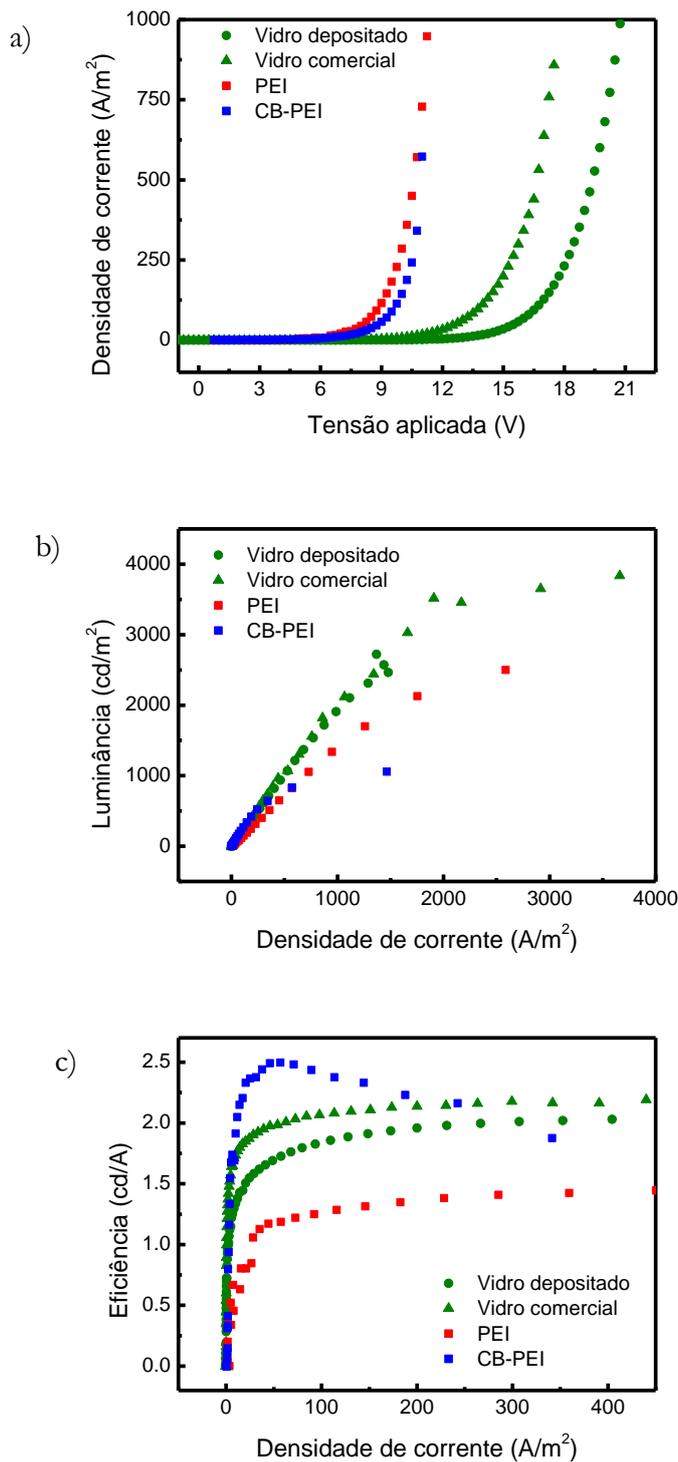


Figura 5.12: Curvas características de (a) densidade de corrente vs. tensão (b) luminância vs. densidade de corrente e (c) eficiência luminosa vs. densidade de corrente.

Os resultados obtidos mostram FOLEDs promissores. O uso do material composto melhorou o desempenho do dispositivo, quando comparado ao uso do polímero puro. Entretanto, a aparência do FOLED no substrato composto

apresentou diversas falhas, como ilustrado na Figura 5.13. A imagem (b) mostra o dispositivo ligado. As falhas observadas no dispositivo podem ter ocorrido devido a imperfeições na superfície já na escala milimétrica, observáveis na própria imagem.

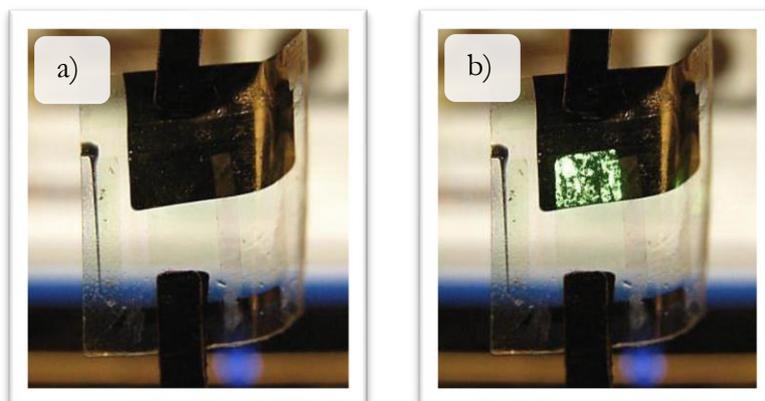


Figura 5.13: Fotografias do dispositivo produzido sobre compósito CB-PEI a) desligado e b) ligado. É possível observar a não homogeneidade do dispositivo. Isto pode ocorrer devido a imperfeições na superfície em escala milimétrica, observáveis na própria imagem.

Vale ressaltar que a arquitetura do OLED padrão utilizado foi obtido com estudo sistemático utilizando substrato rígido revestido com ITO comercial, por isso as propriedades elétricas deste dispositivo foram superiores aos encontrados para os demais dispositivos. É provável que melhorando a estrutura do dispositivo para cada substrato estudado pode-se melhorar significativamente o desempenho de cada dispositivo. Para melhorar ainda mais o desempenho dos dispositivos, é possível realizar o tratamento térmico do eletrodo transparente (ITO).

Em conclusão, o compósito obtido apresentou propriedades comparáveis ou melhores que dos polímeros puros. Podemos destacar a grande melhoria em sua transparência óptica na região do visível, em que foi possível observar melhora significativa em relação aos filmes de CB. Além disso, a rugosidade superficial do compósito ficou comparável à encontrada para substratos de vidro e apresentou maior homogeneidade em relação aos substratos de PEI (ausência de marcas de manipulação e/ou armazenamento). A análise da funcionalização da superfície mostrou que os filmes de ITO sobre o compósito apresentou propriedades elétricas também comparáveis aos obtidos para substratos de vidro e PEI, porém apresentou melhor estabilidade do filme nos testes de flexão. Já os dispositivos produzidos no substrato compósito apresentou excelente eficiência, sendo maiores que os obtidos para substratos revestidos com ITO comercial, porém apenas para baixos valores de corrente. Além disso, a aparência do dispositivo deve ser melhorada.

Como sugestão para trabalhos futuros ficam o desenvolvimento de novos métodos de produção do compósito, como o uso do hidrogel de CB, com a finalidade de aumentar a interação das fibras com a PEI, possivelmente melhorando as propriedades mecânicas do compósito. Além disso, o dispositivo produzido deve receber maior atenção com relação a sua otimização, desde a deposição do eletrodo transparente (ITO) através de tratamentos térmicos durante e/ou após sua deposição, até a arquitetura das camadas orgânicas, modificando suas espessuras e taxas de deposição até a obtenção de dispositivos com melhores desempenhos.

## 6

### **Resultados e Discussões: Celulose Bacteriana/ Dióxido de Titânio dopado com Alumínio**

Como visto anteriormente, na seção de fundamentos teóricos, as propriedades de um substrato flexível devem ser definidas de acordo com suas aplicações tecnológicas e com as suas propriedades. Desta forma, os substratos de celulose bacteriana podem ser bem empregados como suportes flexíveis para dispositivos biocompatíveis na área de sensores e fotovoltaica. Além disso, devido as suas propriedades óticas de aproximadamente 80% de transmitância total e 30% de transmitância difusa no visível a celulose bacteriana pode ter aplicações específicas também na área de iluminação.

Os dispositivos fotovoltaicos podem ser divididos em duas classes dependendo de sua aplicação tecnológica: conversão de potência elétrica (células solares) ou detecção de luz (fotodetectores, fotocondutores). Uma importante aplicação dos fotodetectores é o uso em implantes de retina para recuperar a sensação visual em pacientes cegos (TANAKA, SATO, *et al.*, 2007), (ARAZI e GEFEN). Recentemente, um dispositivo orgânico fotovoltaico de camada simples foi utilizado para a estimulação neuronal por meio de um processo de foto-excitação (GHEZZI, ANTOGNAZZA, *et al.*, 2013). Os resultados obtidos foram promissores devido principalmente à simplicidade do dispositivos e à utilização de camadas orgânicas não tóxicas. A Figura 6.1 apresenta (a) a resposta elétrica à estimulação luminosa de uma retina controle sobre um substrato de vidro/ITO, onde é possível observar a resposta em voltagem por milisegundo após a estimulação, (b) a resposta de uma retina degenerada sobre um substrato de vidro/ITO, onde já não é possível observar a resposta elétrica após o estímulo, e (c) a resposta uma retina degenerada sobre o substrato de vidro/ITO com uma camada de P3HT, onde é possível observar novamente a resposta elétrica após o estímulo similar à encontrada para a retina controle.

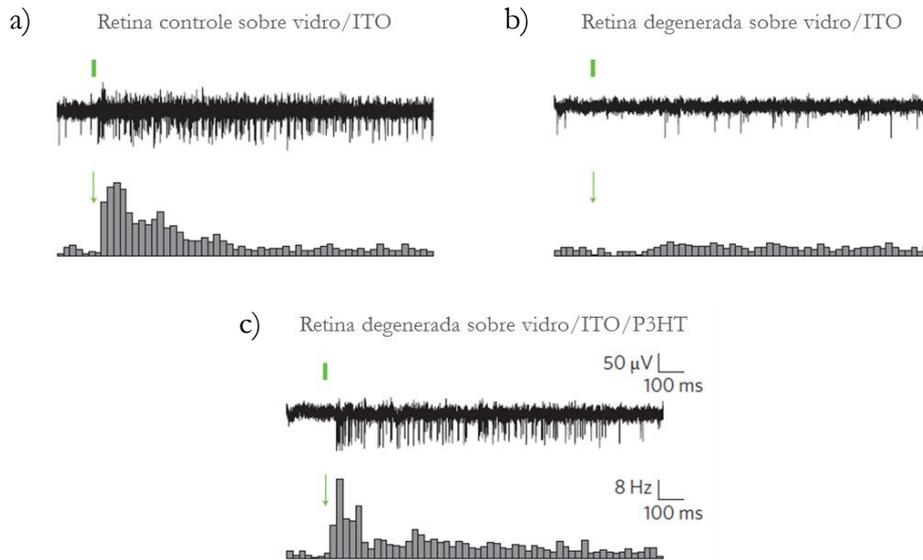


Figura 6.1: Atividade obtida com estimulação luminosa de uma retina controle sobre um vidro/ITO (a), retina degenerada sobre vidro/ITO (b) e retina degenerada sobre vidro/ITO com uma camada de P3HT (c) (GHEZZI, ANTOGNAZZA, *et al.*, 2013).

Os resultados encontrados por D. Ghezzi e colaboradores (GHEZZI, ANTOGNAZZA, *et al.*, 2013) são muito promissores na área de implantes de retina utilizando dispositivos orgânicos. Entretanto, o dispositivo foi construído sobre vidro, conforme ilustração da Figura 6.2. Uma forma de melhorar a adaptação dos pacientes à prótese está na utilização de um substrato flexível e biocompatível para produção do dispositivo. Neste contexto, foi idealizado o uso de substratos de celulose bacteriana, devido às suas importantes características como ser um polímero biodegradável e biocompatível, não tóxico e não alergênico (JONAS e FARAH, 1998), (KLEMM, SCHUMANN, *et al.*, 2001). Além disso, membranas de CB utilizadas como lentes de contato vêm apresentando resultados promissores na regeneração de tecidos e sistemas de liberação de medicamentos.

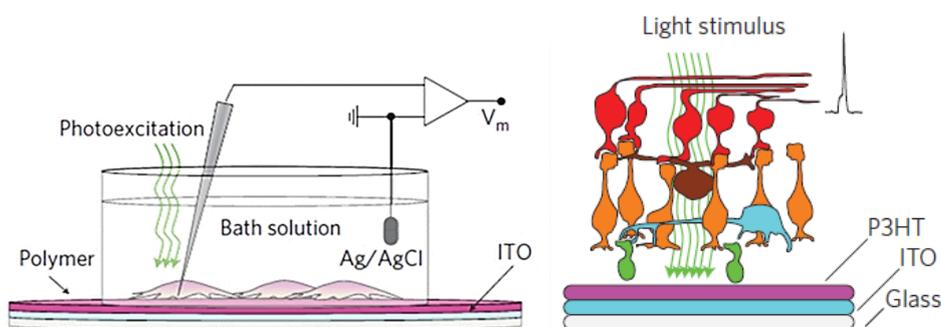


Figura 6.2: Aparato experimental utilizado pelo grupo do Prof. G. Lanzani (GHEZZI, ANTOGNAZZA, *et al.*, 2013).

Em colaboração com o grupo de pesquisas do Professor G. Lanzani do Departamento de Física do *Politecnico di Milano* e do Instituto Italiano de Tecnologia (IIT), que realizou os experimentos *in-vitro* com um dispositivo orgânico fotovoltaico de camada simples, uma membrana de CB funcionalizada com uma camada de ITO foi utilizada para testes iniciais. A deposição de 300 nm de ITO ocorreu pela técnica de pulverização catódica assistida por radiofrequência utilizando 0,3 Pa ( $2 \cdot 10^{-3}$  torr) de pressão de trabalho e 80 W de potência de radiofrequência. Imediatamente observou-se a baixa aderência do filme de ITO sobre a membrana de CB em ambientes aquosos, Figura 6.3.



Figura 6.3: Membrana de CB recoberta com ITO após contato com água. É possível observar o filme de ITO trincado e não aderido ao substrato após a deposição de apenas uma gota de água.

Assim, fez-se necessário modificar a superfície da CB a fim de melhorar a aderência do ITO. Em colaboração com o Dr. R. Valaski, pesquisador do Lador no Inmetro, idealizou-se a modificação da superfície da CB com uma camada de dióxido de titânio dopado com alumínio ( $\text{AlTiO}_2$ ), conforme descrito na seção Materiais e Métodos. Este material foi escolhido pois apresenta características-chave para aplicação em fotodetectores em ambientes aquosos. Outros materiais poderiam ter sido testados, principalmente óxidos metálicos como o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) (OU, TADYTTIN, *et al.*, 2013), entretanto optou-se por utilizar o  $\text{AlTiO}_2$ , pois este material já era alvo de estudo no LADOR. A camada de  $\text{AlTiO}_2$  foi obtida pela técnica de sol-gel e depositada utilizando a técnica de *spin-coating*, para que a camada seja fina o suficiente para apresentar melhor desempenho.

Inicialmente foram testadas três velocidades de rotação do substrato, 3000 rpm, 4500 rpm e 6000 rpm. Imediatamente após a deposição e a secagem (6 h numa placa aquecedora em *glove-box* com atmosfera inerte) da camada de  $\text{AlTiO}_2$  sobre a membrana de CB (seção Materiais e Métodos) o substrato foi colocado em água a fim de averiguar a aderência do filme sobre a CB. Este experimento mostrou que o filme de  $\text{AlTiO}_2$  não se solta da superfície da CB, diferentemente do que

ocorreu com o filme de ITO. A partir deste resultado, uma camada de ITO foi depositada nas condições otimizadas: 80 W, 0,27 Pa, 300 nm, sobre filmes de CB modificados com  $\text{AlTiO}_2$  e novamente os substratos foram submersos em água para testar, desta vez a aderência da camada de ITO. A Figura 6.4 apresenta o resultado desta nova imersão, onde é possível observar que o filme de ITO já não se solta do substrato de CB.

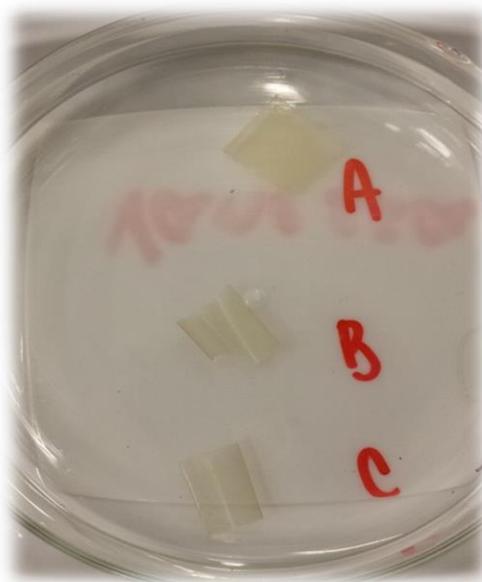


Figura 6.4: Membrana recoberta com camada de  $\text{AlTiO}_2$  e ITO submersas em água. O filme de ITO permanece sobre a membrana. Na figura as letras A, B e C indicam substratos que receberam camada de  $\text{AlTiO}_2$  com diferentes velocidades de rotação: 3000 rpm, 4500 rpm e 6000 rpm, respectivamente.

Com a finalidade de determinar os melhores parâmetros de deposição para a camada de  $\text{AlTiO}_2$ , foram realizadas medidas elétricas do filme de ITO depositado sobre a CB “passivada” com a camada de  $\text{AlTiO}_2$  antes e após a imersão em água. A Tabela 6.1 mostra os valores encontrados para os diferentes parâmetros de deposição empregados na deposição da camada de  $\text{AlTiO}_2$  e a comparação do valor encontrado para a deposição na CB não modificada.

Após este experimento, verificou-se que maiores velocidades de rotação na deposição por *spin-coating* da camada de  $\text{AlTiO}_2$  retornaram valores menores de resistividade do filme de ITO. A redução foi de aproximadamente 63% entre a resistividade obtida para velocidade de rotação de 6000 rpm e 3000 rpm, passando de 20,1  $\Omega\cdot\text{cm}$  para 7,3  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Desta forma, optou-se por testar a maior velocidade de rotação possível no equipamento utilizado, 7500 rpm, e reduzir o tempo de secagem para 4 h na placa aquecedora em atmosfera inerte (ao invés das 6 h originais). Os

resultados estão sumarizados na Tabela 6.2. Uma possível explicação do porque a resistividade diminui com o aumento da velocidade de rotação pode estar relacionado com a rugosidade superficial atingida pela camada de AlTiO<sub>2</sub>. Velocidades de rotação maiores produzem filmes mais finos e homogêneos, enquanto com velocidades menores os filmes ficam mais grossos e heterogêneos.

Tabela 6.1: Valores de resistividade, mobilidade e número de portadores da camada de ITO depositada sobre substratos de CB/AlTiO<sub>2</sub> antes e após imersão em água. A camada de AlTiO<sub>2</sub> foi depositada com diferentes velocidades de rotação (indicadas na tabela).

| Substrato                        | $\rho$<br>( $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ) | $\mu$<br>( $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ) | $n$<br>( $\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) |
|----------------------------------|--|--|---|
| Vidro                            | 3,9  | 20,64  | -7,69                                       |
| CB                               | 7,2  | 13,62  | -6,41                                       |
| CB/AlTiO <sub>2</sub> 6000 antes | 7,3  | 9,64   | -8,81                                       |
| CB/AlTiO <sub>2</sub> 6000 após  | 27,2   | 3,29   | -6,97                                       |
| CB/AlTiO <sub>2</sub> 4500 antes | 11,1   | 9,46   | -5,93                                       |
| CB/AlTiO <sub>2</sub> 4500 após  | 40,2   | 3,89   | -3,99                                       |
| CB/AlTiO <sub>2</sub> 3000 antes | 20,1   | 6,08   | -5,11                                       |
| CB/AlTiO <sub>2</sub> 3000 após  | 59,1   | 2,45   | -4,32                                       |

Com a velocidade de rotação otimizada foi obtida uma nova redução de resistividade, sendo possível, agora, obter resistividades comparáveis às encontradas em substratos de vidro. A partir dos valores de resistividade encontrados, foi possível estabelecer uma velocidade de rotação e tempo de secagem ideais para o filme de AlTiO<sub>2</sub>, 7500 rpm e 4 h de secagem, respectivamente. A resistividade do filme de ITO aumentou uma ordem de grandeza após imersão em água. Isto pode ter ocorrido, pois, como mostrado na Figura 6.4, quando submersas em água o filme se curva relaxando possíveis tensões do filme de ITO formadas durante a deposição. Ao retornar para a posição plana, microrachaduras podem se formar, tanto no filme de ITO quanto no de AlTiO<sub>2</sub>, comprometendo a estabilidade elétrica do eletrodo.

Tabela 6.2: Valores de resistividade, mobilidade e número de portadores da camada de ITO depositada sobre membranas de CB/AlTiO<sub>2</sub> com diferentes velocidades de rotação e tempos de secagem, antes e após imersão em água.

| Substrato                            | $\rho$<br>(10 <sup>-4</sup> Ω·cm) | $\mu$<br>(cm <sup>2</sup> /V·s) | $n$<br>(×10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup> ) |
|--------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|--|
| Vidro                                | 3,9                               | 20,64                           | -7,69  |
| CB                                   | 7,2                               | 13,62                           | -6,41  |
| CB/AlTiO <sub>2</sub> 7500 4h antes  | 3,7                               | 13,16                           | -12,90                                       |
| CB/AlTiO <sub>2</sub> 7500 4h depois | 19,7                              | 3,07                            | -10,31                                       |
| CB/AlTiO <sub>2</sub> 7500 6h antes  | 3,7                               | 15,57                           | -10,94                                       |
| CB/AlTiO <sub>2</sub> 7500 6h depois | 12,4                              | 4,66                            | -10,81                                       |
| CB/AlTiO <sub>2</sub> 6000 4h antes  | 6,8                               | 4,59                            | -20,01                                       |
| CB/AlTiO <sub>2</sub> 6000 4h depois | 19,3                              | 1,35                            | -23,84                                       |
| CB/AlTiO <sub>2</sub> 6000 6h antes  | 9,2                               | 5,63                            | -12,06                                       |
| CB/AlTiO <sub>2</sub> 6000 6h depois | 24,4                              | 2,07                            | -12,41                                       |

A morfologia dos filmes de AlTiO<sub>2</sub> sobre CB foi caracterizada por microscopia de força atômica e, a partir dela, foram realizadas medidas de rugosidade. As imagens foram feitas em triplicata (em três locais diferentes da amostra) e apenas nos substratos recobertos com velocidade de rotação de 6000 rpm e 7500 rpm e tempo de secagem de 4h. A rugosidade foi calculada pela média da rugosidade das três imagens. A Figura 6.5 mostra imagens de AFM obtidas nos substratos de CB (a), CB recoberto com AlTiO<sub>2</sub> com velocidade de rotação de 6000 rpm (b) e 7500 rpm (c). A inserção da camada de AlTiO<sub>2</sub> proporcionou a redução da rugosidade superficial da membrana da CB, sendo que quanto maior a velocidade de rotação maior a redução. As imagens realizadas nos filmes de CB recobertos com AlTiO<sub>2</sub> com velocidade de rotação de 6000 rpm apresentaram uma redução pouco significativa – de (43±5) nm para (38±9) nm – apesar do aspecto visual já estar bastante diferente – no filme de CB puro podemos identificar as nanofibras de celulose, enquanto no substrato recoberto a superfície já não as apresenta. Ao analisarmos a superfície recoberta com velocidade de rotação de 7500 rpm, nota-se uma redução de aproximadamente 46%, passando de (43±5) nm para (23±1) nm. Possivelmente, devido a essa redução foi possível obter eletrodos de ITO com resistividades comparáveis aos encontrados em substratos de vidro.

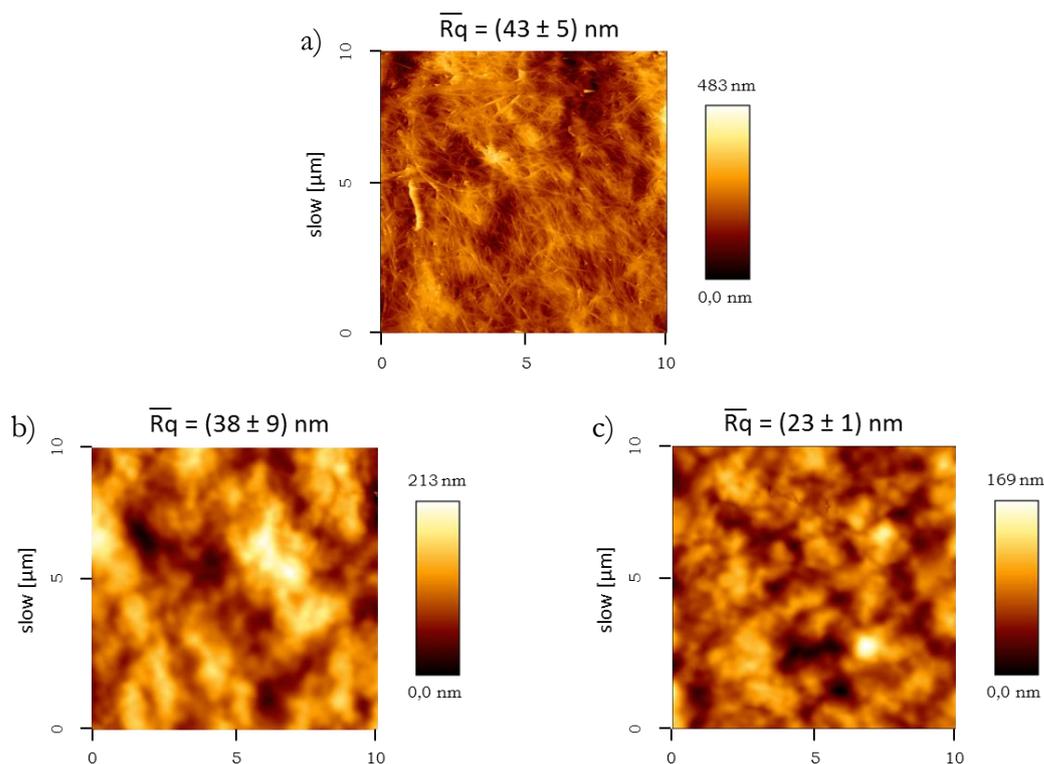


Figura 6.5: Imagens de AFM dos substratos CB (a) e CB recoberta com  $\text{AlTiO}_2$  com velocidade de rotação 6000 rpm (b) e 7500 rpm (c).

Para utilizar materiais orgânicos sensíveis a luz em dispositivos fotodetectors trabalhando em um ambiente aquoso utiliza-se um dispositivo híbrido sólido/líquido. A Figura 6.6 mostra esquematicamente dispositivos (a) sólido e (b) híbrido sólido/líquido. Em dispositivos sólidos o circuito é fechado pela deposição de uma camada de alumínio, enquanto nos dispositivos híbridos é necessária a utilização de uma solução eletrolítica e um contra-eletrodo. Em ambos os casos, ao fechar o circuito é possível medir o espectro de ação de fotocorrente.

Os dispositivos tratados nesta tese foram produzidos no grupo de pesquisas do Professor G. Lanzani do Departamento de Física do *Politecnico di Milano* e do Istituto Italiano de Tecnologia (IIT). Os materiais orgânicos utilizados neste trabalho foram os conhecidos PEDOT:PSS (Baytron PH1000) dopado com DMSO (10% vol) para aumentar a condutividade; e P3HT:PCBM, ambos depositados via *spin-coating* sobre a membrana de CB e substrato de vidro, para comparação. Para aumentar a molhabilidade do PEDOT:PSS adicionou-se à solução os aditivos GOPS (1% vol.) e ZONYL (0,2% vol.). Inicialmente a camada de PEDOT:PSS foi depositada, em duas etapas, e recebeu um tratamento térmico de 120°C por 5 min, logo após, a camada de P3HT:PCBM foi depositada e o conjunto foi tratado termicamente a 120°C por 20 min em atmosfera inerte (*glove-box*). A solução eletrolítica utilizada foi cloreto de

sódio (NaCl) em água (0,2 M) e a corrente foi extraída pelo contra-eletródo – um fio de platina de 1 mm de diâmetro, imerso em cerca de 2,5 cm e colocado a uma distância de 0,8 cm do eletrodo de trabalho, ITO.

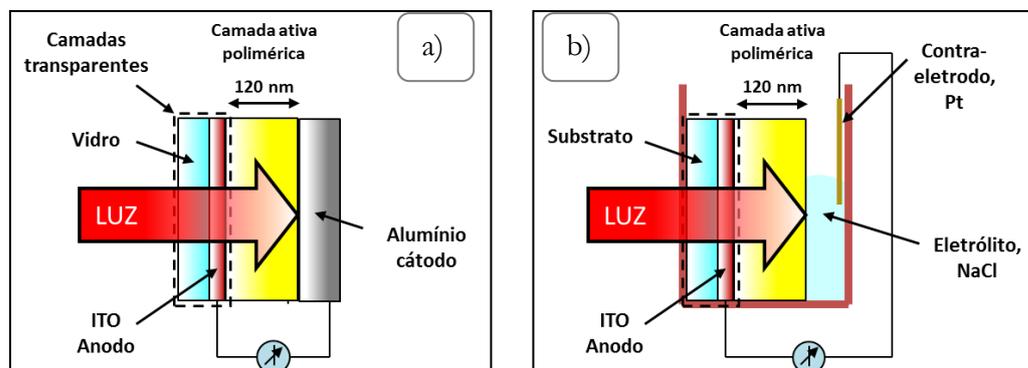


Figura 6.6: Esquema do aparato experimental utilizado para testes de fotodetectors (a) sólidos, (b) híbrido sólido/líquido para aplicações em implantes de retina.

A fotocorrente extraída usando a estrutura híbrida reproduziu a responsividade espectral obtida por meio de dispositivos sólidos, Figura 6.7. Os dados demonstram que a adoção do substrato de CB é possível, uma vez que suporta a deposição das camadas funcionais (PEDOT: PSS e P3HT: PCBM) e a resposta espectral foi obtida de forma satisfatória. No entanto, em contato com a água, os filmes de CB apresentam ondulações, o que pode estar comprometendo a resposta do dispositivo.

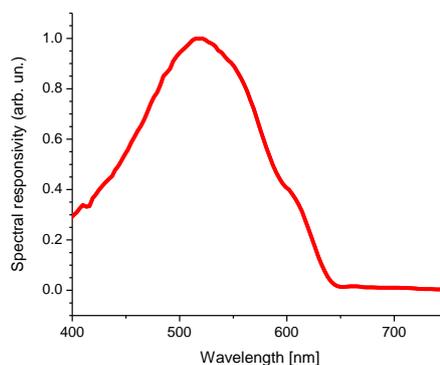


Figura 6.7: Responsividade espectral do dispositivo fotodetector híbrido sólido/líquido produzido em membrana de CB.

Este efeito pode ser melhor observado no gráfico de fotocorrente vs. tempo, Figura 6.8, onde a barra verde indica o momento em que o dispositivo está exposto a iluminação. Os picos positivos e negativos podem ser atribuídos ao carregamento capacitivo da interface orgânico/água; e o platô negativo a reações de transferência que ocorrem na interface, possivelmente levando a geração de hidrogênio por fenômenos de decomposição da água (ANTOGNAZZA, GHEZZI, *et al.*, 2009). Em

comparação com o dispositivo construído em vidro, Figura 6.8a, os dispositivos em substratos de CB apresentam correntes muito mais baixas (cerca de três ordens de grandeza), Figura 6.8b. Esta queda pode estar associada a: (i) deposição não otimizada das camadas ativas, (ii) ondulações ocorridas no substrato em contato com água, (iii) contato elétrico ruim. Estes problemas devem ser resolvidos para testes *in-vitro* e, mais importante para aplicações *in-vivo*.

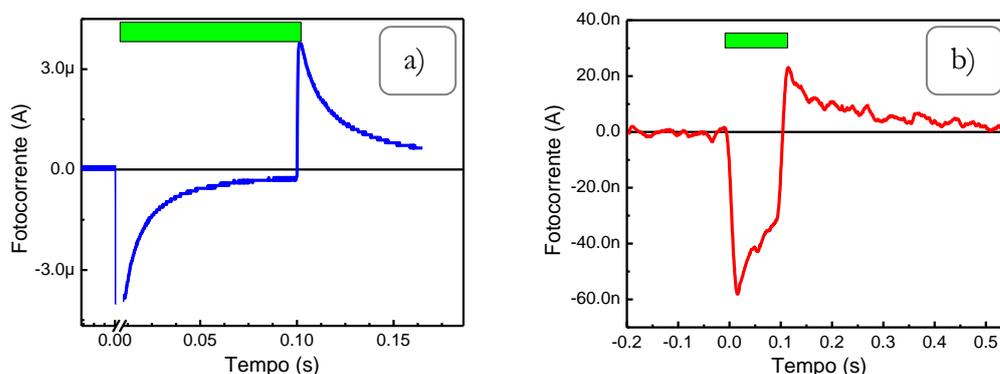


Figura 6.8: Gráficos de fotocorrente vs. tempo para os dispositivos produzidos em substratos de (a) vidro e (b) CB. A barra verde indica a exposição a iluminação.

Os resultados obtidos e apresentados nesta seção indicam ótimas perspectivas no desenvolvimento de substratos biocompatíveis para uso em meios aquosos. O uso da camada de  $\text{AlTiO}_2$  não só melhorou a adesão do eletrodo (ITO) ao substrato, quando em contato com água, como suavizou sua superfície resultando em um eletrodo com melhores propriedades elétricas, sem qualquer tratamento direto no eletrodo. Apesar de o dispositivo fotodetector apresentar resposta bastante inferior ao apresentado pelo dispositivo com substrato de vidro, os resultados mostram-se bastante promissores.

Novos estudos devem ser realizados com a finalidade de aprimorar o dispositivo flexível e biocompatível. O uso de nanocompósitos de CB, como a estrutura híbrida orgânica/inorgânica CB/Bohemita-GPTS (BARUD, CAIUT, *et al.*, 2012), CB/PU (PINTO, 2007) ou mesmo o estudado nesta tese, CB/PEI, e a troca do eletrodo transparente por um polímero condutor (eletrodo orgânico) podem ser formas de melhorar o dispositivo para aplicações em implantes de retina.

## 7 Considerações Finais

Os dispositivos orgânicos possuem grande gama de aplicações em diferentes áreas. No caso dos dispositivos emissores de luz, podemos citar os dispositivos baseados em materiais orgânicos fosforescentes (PHOLED), em que a eficiência interna pode ser aumentada significativamente; os dispositivos emissores de luz branca (WOLED), para utilização em iluminação; os dispositivos transparentes (TOLED), com possível utilização em janelas inteligentes; e, finalmente, os dispositivos flexíveis (FOLED), com diversas aplicações como, por exemplo, dispositivos portáteis. As imagens da Figura 7.1, apresentam alguns dispositivos produzidos nos laboratórios da PUC-Rio e do Inmetro, como parte do desenvolvimento de diferentes dissertações de Mestrado e teses de Doutorado (PINTO, 2007), (OLIVEIRA, 2013), (BAYONA, 2012), (PAREDES, 2012).

A chamada eletrônica flexível pode ser aplicada em diferentes áreas como cartões inteligentes (*smart cards*), roupas e etiquetas eletrônicas e eletrônica flexível em geral. Em seu artigo de revisão, M.-C. Choi *et. al.* sugerem valores e limites para diferentes propriedades dos substratos utilizados em *displays* flexíveis, Figura 7.2, entre eles estão a transmitância total e *haze*, resistência de folha do cátodo transparente, taxa de permeação a vapor de água, habilidade de ser flexionado, entre outros (CHOI, KIM e HA, 2008). Desta forma, esta tese visou o estudo cuidadoso de algumas destas propriedades e o estudo de outras foram iniciadas, em diferentes tipos de substratos (polímeros e seus compósitos) desenvolvidos nos laboratórios da PUC-Rio e do Inmetro e por colaboradores.

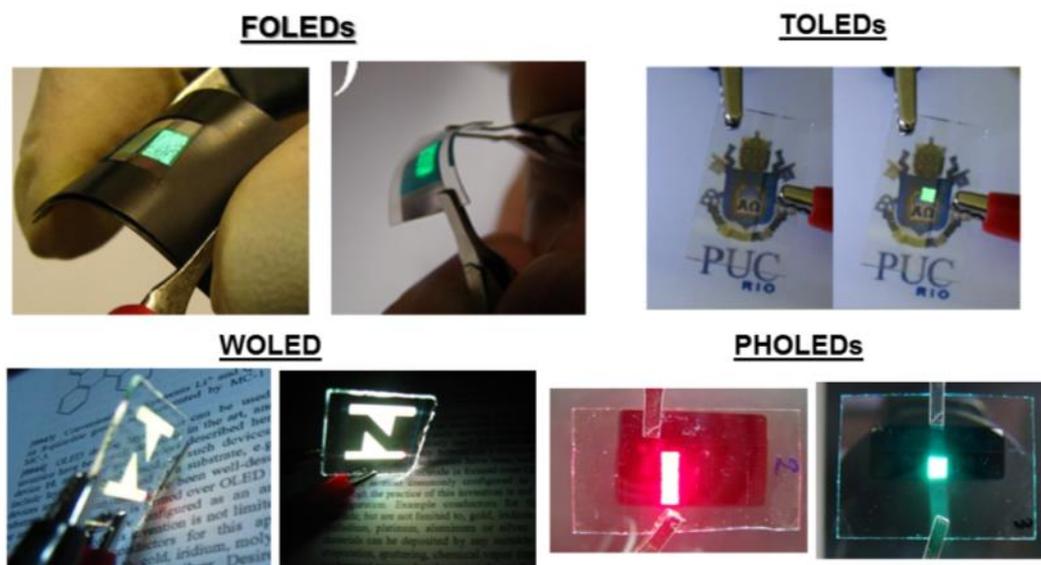


Figura 7.1: OLEDs desenvolvidos nos laboratórios da PUC-Rio e do Inmetro.

|                                     | Property  | Requirement                                     |
|-------------------------------------|---|---|
| Polymer substrates                  | Total light transmittance over 400–800 nm (%)             | > 85  |
|                                     | Haze (%)  | < 0.7   |
|                                     | Upper operating temperature (°C)                          | > 150   |
|                                     | Coefficient of thermal expansion (ppm/°C)                 | < 20  |
|                                     | Average surface roughness (nm)                            | < 5   |
|                                     | Chemical resistance                                       | Resistance to acid, alkali, and solvent         |
| Barrier coated substrates           | Water vapor transmission rate (g/m <sup>2</sup> /day/atm) | OLED < 10 <sup>-6</sup>                         |
|                                     |   | LCD < 10 <sup>-3</sup>                          |
|                                     |   | EPD < 10 <sup>-2</sup>                          |
|                                     |   | TFT < 10 <sup>-3</sup>                          |
| Transparent anode coated substrates | Resistance (Ω/sq)   | < 20  |
|                                     | Total light transmittance (%)                             | > 80  |
|                                     | Flexibility   | Ability to bend over a 1 in diameter 1000 times |

Figura 7.2: Reprodução dos valores e limites para diferentes propriedades de substratos poliméricos para utilização em *displays* (CHOI, KIM e HA, 2008).

Em publicações em revistas internacionais, poucos são os trabalhos em substratos flexíveis que caracterizam os materiais com relação a suas propriedades ópticas e elétricas, de acordo com valores e limites estabelecidos por M.-C. Choi *et. al.*. Neste sentido, este trabalho visou estender as caracterizações o mais amplamente possível para, então, determinar as possíveis aplicações de determinado substrato.

Comparando a transmitância total dos materiais estudados é possível eleger os melhores candidatos ao uso em dispositivos com emissão através do substratos e descartar aqueles que apresentam desempenho abaixo do recomendado. Os substratos estudados incluem os já discutidos nesta tese: CB, PEI, CB-PEI, PEI/CNT com diferentes concentrações; substratos desenvolvidos pelo grupo de

Química da UNESP-Araraquara: CB-PU, CB-Boe/GPTS, AC; e substratos para comparação como o vidro e o PVC-PVA (transparência de uso comercial da Hewlett-Packard).

No caso dos trabalhos desenvolvidos durante o período de doutorado, foi estabelecido que os compósitos PEI/CNT não são adequados, pois apresentam transmitância total na região do visível de apenas 61%, 56% e 16% para concentrações de CNT de 0,05%, 0,1% e 0,2%, respectivamente. Além disso, a inclusão dos CNTs não alteraram as propriedades ópticas e mecânicas da matriz polimérica (PEI). No caso do segundo tipo de compósito estudado, o CB-PEI, foi obtido um substrato com ótima transparência total na região do visível, de 87%, ao mesmo tempo que diminuiu a dispersão da luz quando comparado com os substratos de CB puro. A diminuição da dispersão acarretou na diminuição do *haze* de 48% para apenas 6%, com um método de produção bastante simplificado. Entretanto este valor de *haze* ainda está muito acima do esperado, de 0,7%. Os outros substratos foram testados com relação ao *haze* e nenhum deles chegou ao limite de 0,7%, exceto o substrato de vidro e o substrato de PVC-PVA, que chegou próximo ao valor estipulado, 0,77%. Estes valores estão sumarizados na Tabela 7.1. Com relação à resistência de folha associado ao eletrodo depositado sobre o substrato flexível, M.-C. Choi *et. al.* sugerem que estes devem possuir valores inferiores a 20  $\Omega$ /sq. De fato, em todos os casos estudados este valor foi obtido e, como discutido nos capítulos de resultado, este valor se manteve após flexão de 10 mm de diâmetro de curvatura.

Durante o período de Doutorado foram produzidos diversos OLEDs utilizando os materiais mencionados anteriormente. A Figura 7.3 mostra alguns dos OLEDs produzidos, todos com mesma estrutura: ITO/CuPc/NPB/Alq<sub>3</sub>/Al. Em todos os dispositivos podemos observar sua flexibilidade, pois não observamos falhas devido à flexão. Entretanto, alguns dispositivos não apresentaram uniformidade na emissão da luz, provavelmente devido a defeitos na superfície do substrato. É possível observar este efeito, principalmente, nos substratos compósitos de CB-PEI e de PEI-CNT. É possível que esses defeitos (variações de altura, por exemplo) tenham ocorrido durante processo de secagem dos nanocompósitos, pois é possível observar a presença de partículas já incorporadas no filme.

Tabela 7.1: Sumário de algumas propriedades importantes para o emprego de substratos flexíveis em *displays*.

| <b>Substrato</b>   | <b>Espessura<br/>(<math>\mu\text{m}</math>)</b> | <b><math>T_t</math><br/>(%)</b> | <b>Haze<br/>(%)</b> | <b><math>R_{\square}</math><br/>(<math>\Omega/\text{sq}</math>)</b> |
|--------------------|---|---------------------------------|---------------------|---|
| <b>CB</b>          | 24  | 82                              | 48                  | 12  |
| <b>PEI</b>         | 74  | 88                              | 2.5                 | 11  |
| <b>PEI-05CNT</b>   | 85  | 61                              | 3.4                 | 16  |
| <b>PEI-10CNT</b>   | 66  | 56                              | 6.0                 | 14  |
| <b>PEI-20CNT</b>   | 74  | 16                              | 9.4                 | 13  |
| <b>CB-PEI</b>      | 34  | 87                              | 5.7                 | 13  |
| <b>CB-PU</b>       | 54  | 89                              | 2.0                 | 10  |
| <b>CB-Boe/GPTS</b> | 38  | 90                              | 8.0                 | 12  |
| <b>AC</b>          | 40  | 93                              | 2.3                 | 13  |
| <b>Vidro</b>       | 996   | 90                              | 0.56                | <10   |
| <b>PVC-PVA</b>     | 115   | 88                              | 0.77                | -   |

É importante frisar que a construção e caracterização dos OLEDs flexíveis apresentam algumas dificuldades devido à possível flexão dos dispositivos durante estes processos. A maior dificuldade encontrada no desenvolvimento desta tese foi a obtenção de substratos perfeitamente planos. No caso dos compósitos PEI-CNT, assim como para os substratos de PEI, após um período de aproximadamente 2h a 3h da retirada do filme da placa de Petri, o substrato apresentava encurvamento convexo. Para contornar este problema os filmes eram colocados entre duas lâminas de microscópio, prensadas e colocadas em estufa a 100°C por cerca de 10 a 20 minutos. Após este processo, os filmes ficavam mais planos, porém ainda curvos. Isto pode acarretar problemas de homogeneidade nas espessuras das camadas orgânicas que compõe o OLED, podendo resultar em falhas e curtos circuitos. Além disso, a caracterização óptica dos OLEDs ficava prejudicada pois a utilização do medidor de potência requer que a incidência de luz seja normal à superfície do sensor, o que pode não ocorrer devido à curvatura do substrato. Uma forma de contornar este problema é através da utilização de sensores tipo esfera integradora, porém este tipo de equipamento não estava disponível nos laboratórios da PUC nem do Inmetro. Já no caso dos compósitos CB-PEI, uma vez que a solução de PEI não pode entrar em contato com o ar atmosférico, não era possível esticar o filme durante o processo de secagem, o que acarretou em filmes amassados. A única solução encontrada para este problema foi planificar os substratos através de

pequenos pedaços de fita adesiva colocados em suas extremidades. Tal método não resolve o problema e, novamente, era possível encontrar os mesmos problemas descritos anteriormente.

Apesar de todas estas dificuldades, os FOLEDs funcionaram tão bem quanto os produzidos sobre substratos de vidro. Como apresentado nas discussões foram obtidas eficiências em torno de 2 cd/A para os substratos rígidos, 1,45 cd/A para os substratos de PEI e compósito PEI/CNT e 2,50 cd/A para o compósito CB-PEI.

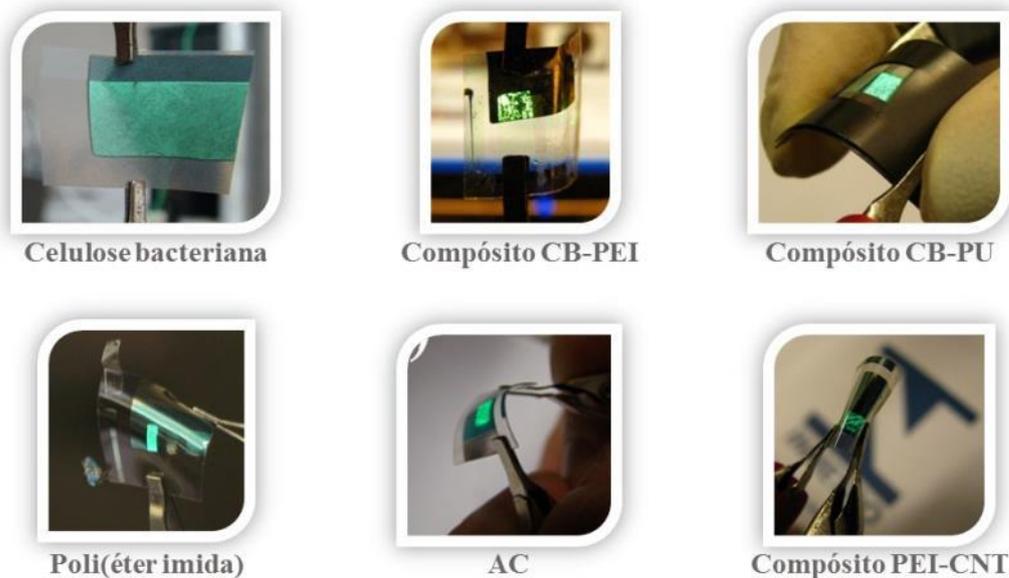


Figura 7.3: OLEDs flexíveis produzidos durante período do Doutorado.

Outra tecnologia de importante impacto são os dispositivos orgânicos fotovoltaicos flexíveis. Ao contrário das células de silício, os dispositivos orgânicos podem ser flexíveis, transparentes, de fácil transporte e instalação. Eles permitem utilização limpa e ampla da energia solar para geração de eletricidade. A tecnologia fotovoltaica orgânica pode ser produzida por impressão em painéis solares leves, transparentes e flexíveis e podem ser instalados em estruturas transparentes, fachadas, janelas, dispositivos eletrônicos e veículos, sendo que possuem a importante propriedade de serem portáteis. Neste contexto, os substratos flexíveis estudados nesta tese passaram a ser testados como substratos para OPVs. Inicialmente optou-se pela utilização de filmes de PEI, pois este polímero apresenta maior temperatura de degradação (750 K – 477 °C) e grande resistência a produtos químicos. Assim, foi produzido um dispositivo com a arquitetura: PEI/ITO/PEDOT:PSS/F8T2/C<sub>60</sub>/Al, onde a camada e PEDOT:PSS foi modificada por um composto fluoro-anfifílico (HFA – hexafluoracetona) aumentando sua

condutância (YAMAMOTO, LIMA, *et al.*, 2013). Este dispositivo apresentou melhora de 65% na eficiência de conversão de energia, passando de 0,45% para 1,3% com a aplicação do HFA. Apesar de o valor atingido para o dispositivo flexível ainda estar abaixo do encontrado em dispositivos produzidos em vidro, 2,8%, a melhoria alcançada é um indicativo de que é possível melhorar ainda mais sua eficiência, através de outras técnicas de modificação de eletrodos.

Durante o período de Doutorado houve oportunidade de publicação dos seguintes artigos:

- YAMAMOTO, N.A.D.; LIMA, L.F.; PERDOMO, R.E. ; VALASKI, R.; CALIL, V.L. ; MACEDO, A.G.; CREMONA, M.; ROMAN, L. S. *Modification of PEDOT:PSS anode buffer layer with HFA for flexible polymer solar cells*. Chemical Physics Letters, v. 572, p. 73-77, 2013.
- ARAUJO, J.R.; ADAMO, C.B.; ROCHA, W.F.C. ; COSTA E SILVA, M. V.; CAROZO, V; CALIL, V.L. ; DE PAOLI, M.-A. *Elastomer composite based on EPDM reinforced with polyaniline coated curaná fibers prepared by mechanical mixing*. Journal of Applied Polymer Science, 131, 2013.

O primeiro artigo possui relação com o trabalho desenvolvido em Doutorado, enquanto o segundo está relacionado a trabalhos paralelos desenvolvidos durante pesquisas no Inmetro (Prometro). Além destes artigos há possibilidade de publicação de outros artigos, especialmente com relação aos novos compósitos desenvolvidos.

Além dos trabalhos publicads, houve também a oportunidade de apresentar trabalhos em Congressos Nacionais e Internacionais:

- XXXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. Development of Poly(ether imide)/Carbon Nanotube composite as advanced flexible substrate for organic devices. 2011.
- Workshop Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica. Study of an advanced flexible substrate of Poly(ether imide)/Carbon Nanotube composite to be used in organic devices. 2011.
- 5th International Symposium on Flexible Organic Electronics. Transparent bacterial cellulose/poly(ether imide) nanocomposite as substrate for flexible organic devices. 2012.
- XI Encontro da SBPMat. Transparent bacterial cellulose/ poly(ether imide) nanocomposite as substrate for flexible organic devices. 2012.

- XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. Biocompatible flexible substrate for retinal prosthesis polymer photo detector. 2014.
- Workshop Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica. Flexible Organic Photovoltaic Devices Based on Modified Bacterial Cellulose Substrates. 2014.

Como sugestão para trabalhos futuros ficam o uso de CNTs modificados (MONIRUZZAMAN e WINEY, 2006), (BALASUBRAMANIAN e BURGHARD, 2005), (ZHANG, SPRAFKE, *et al.*, 2009) a fim de obter alguma interação entre os CNTs e a matriz, possibilitando a melhoria nas propriedades mecânicas do novo material. Além disso, é necessário realizar o aperfeiçoamento da arquitetura do dispositivo nos diferentes substratos flexíveis para melhorar o desempenho do FOLED. Além disso, ficam o desenvolvimento de novos métodos de produção do compósito CB/PEI, como o uso do hidrogel de CB, com a finalidade de aumentar a interação das fibras com a PEI, possivelmente melhorando as propriedades mecânicas do compósito. O dispositivo produzido sobre este substrato deve receber maior atenção com relação a sua otimização, desde a deposição do eletrodo transparente (ITO) através de tratamentos térmicos durante e/ou após sua deposição, até a arquitetura das camadas orgânicas, modificando suas espessuras e taxas de deposição até a obtenção de dispositivos com melhores desempenhos. No caso dos dispositivos para prótese de retina, novos estudos devem ser realizados com a finalidade de aprimorar o dispositivo flexível e biocompatível como, por exemplo, através do uso de nanocompósitos de CB, como a estrutura híbrida orgânica/inorgânica CB/Bohemita-GPTS (BARUD, CAIUT, *et al.*, 2012), CB/PU (PINTO, 2007) ou mesmo o estudado nesta tese, CB/PEI, e a troca do eletrodo transparente por um eletrodo orgânico podem ser formas de melhorar o dispositivo para aplicações em implantes de retina.

## 8 Referências Bibliográficas

ABKOWITZ, M.; FACCI, J. S.; REHM, J. Direct evaluation of contact injection efficiency into small molecule based transport layers: Influence of extrinsic factors. **Journal of Applied Physics**, v. 83, p. 2670, 1998.

ABOUT CES. **International CES the global stage for innovation**, 2014. Disponível em: <<http://www.cesweb.org/About-CES.aspx#335>>. Acesso em: 24 october 2014.

ACHETE, et al. **Dispositivo orgânico emissor de luz biocompatível e processo para sua produção**. PI0903286-0A2. 2010., 2009.

AJAYAN, P. M. et al. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite. **Science**, v. 265, p. 1212 - 1214, 1994.

ANDERSSON, V.; TVINGSTEDT, K.; INGANÄS, O. Optical modeling of a folded organic solar cell. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 9, p. 094520, 2008.

ANTOGNAZZA, M. R. et al. A hybrid solid-liquid polymer photodiode for the bioenvironment. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 24, p. 243501, 2009.

ARAZI, ; GEFEN,. **Nano-retina**. Disponível em: <<http://www.nano-retina.com/>>. Acesso em: 03 junho 2014.

ASSIS, O. B. G. **Funcionalização de Superfícies por Plasma a Frio**. Embrapa. São Carlos. 2001. (ISSN 1517-4786).

ASTM D1003 - 13. Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics. [S.l.].

ATALLA, R. H. Celluloses. In: ATALLA, R. H. **Celulloses**. Madison: [s.n.], 1999. Cap. 1, p. 529-598.

AVELLANEDA, C. A. O. **Preparação e Caracterização de Filmes Finos Sol-Gel de Nb2O5**. Dissertação de Mestrado. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos. Universidade de São Paulo. 1995.

AZIZ, H.; POPOVIC, Z. D. Degradation Phenomena in Small-Molecule Organic Light-Emitting Devices. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 23, p. 4522-4532, 2004.

BAE, S. et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. **Nature Technologies**, v. 5, p. 574–578, 2010.

BAEDEKER, K. Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen. **Annals of Physics**, v. 22, p. 749–766, 1907.

BAI, J. Evidence of the reinforcement role of chemical vapour deposition multi-walled carbon nanotubes in a polymer matrix. **Carbon**, v. 41, p. 1325 - 1328, 2003.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

BALASUBRAMANIAN, K.; BURGHARD, M. Chemically Functionalized Carbon Nanotubes. **Small**, v. 1, p. 180–192, 2005.

BALDO, M. A.; THOMPSON, M. E.; FORREST, S. R. Phosphorescent materials for application to organic light emitting devices. **Pure and Applied Chemistry**, v. 71, n. 11, p. 2095-2106, 1999.

BALRAJU, P. et al. Effect of counter electrode, thickness and sintering temperature of TiO<sub>2</sub> electrode and TBP addition in electrolyte on photovoltaic performance of dye sensitized solar cell using pyronine G (PYR) dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 206, n. 1, p. 53-63, 2009.

BANDGRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer handbook**. New York: Wiley, 1999. 2250 p.

BARUD, H. D. S. **Novos Materiais Multifuncionais Baseados em Celulose Bacteriana**. Tese de Doutorado. Araraquara: Universidade Estadual Paulista. 2010. p. 172.

BARUD, H. S. et al. Antimicrobial Bacterial Cellulose-Silver Nanoparticles Composite Membranes, v. 2011, p. 1-8, 2011.

BARUD, H. S. et al. Transparent bacterial cellulose–boehmite–epoxi-siloxane nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 6, p. 973-977, 2012.

BARUD, H. S. et al. Optically transparent membrane based on bacterial cellulose/polycaprolactone. **Polímeros**, v. 23, n. 1, p. 135-142, 2013.

BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; DE HEER, W. A. Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications. **Science**, v. 297, p. 787-792, 2002.

BAYONA, G. A. L. **Desenvolvimento de filmes de ITO para dispositivos orgânicos eletroluminescentes invertidos (IOLEDs) e transparentes (TOLEDs)**. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2012. p. 106.

BERNANOSE, A.; COMTE, M.; VOUAUX, P. **Journal de Chimie Physique et Physico-Chimie Biologique**, v. 50, n. 1, p. 64, 1953.

BRAUN, D.; HEEGER, A. J. Visible light emission from semiconducting polymer diodes. **Applied Physics Letters**, v. 58, n. 18, p. 1982–1984, 1991.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. San Diego: Academic Press, 1990.

BRYDSON, J. A. **Plastic materials**. 7th. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999. 920 p.

BURROUGHES, J. H. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, p. 539–541, 1990.

CAIRNS, D. R. et al. The effect of thermal shrinkage on ITO coated PET for flexible display applications. **Society of Information Display Digest**, v. 32, p. 654–657, 2001.

CALIL, V. L. **Desenvolvimento de substratos poliméricos avançados para aplicação em dispositivos orgânicos flexíveis**. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2010. p. 109.

CALIL, V. L. et al. Transparent thermally stable poly(etherimide) film as flexible substrate for OLEDs. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 5, p. 1419-1423, 2009.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7ed. ed. São Paulo: LTC, 2008.

CAMPOS, M.; MERGULHÃO, S. One-carrier thermally stimulated currents and space-charge-limited currents in naphthalene crystals: Doped and irradiated samples. **Journal of Applied Physics**, v. 51, n. 9, p. 4870, 1980.

CARCIA, P. F. et al. Influence of energetic bombardment on stress, resistivity, and microstructure of indium tin oxide films grown by radio frequency magnetron sputtering on flexible polyester substrates. **Journal of Vacuum Science Technology**, v. 21, n. 3, p. 745-751, 2003.

CHAMBERLAIN, G. A. Organic solar cells: A review. **Solar Cells**, v. 8, n. 1, p. 47-83, 1983.

CHEN, ; MA,. Organic semiconductor heterojunctions as charge generation layers and their application in tandem organic light-emitting diodes for high power efficiency. **Journal of Material Chemistry**, v. 22, p. 18718–18734, 2012.

CHOI, et al. The effect of electrode heat sink in organic-electronic devices. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 18, p. 183301, 2008.

CHOI, M. -C.; KIM, Y.; HA, C. -S. Polymers for flexible displays: From material selection to device applications. **Progress in Polymer Science**, v.33, p.581-630, 2008, v. 33, n. 6, p. 581 - 630, 2008.

CRAWFORD, G. P. **Flexible Flat Panel Displays**. [S.l.]: Brown University: John Wiley & Sons Ltd, 2005.

CRUZ, L. R. et al. Influence of pressure and annealing on the microstructural and electro-optical properties of RF magnetron sputtered ITO thin films. **Materials Research Bulletin**, v. 39, n. 7-8, p. 993-1003, 2004.

DEKKER, A. et al. Surface modification of hydrophobic polymers for improvement of endothelial cell-surface interactions. **Clinical Materials**, v. 11, p. 157-162, 1992.

DU, J. H.; BAI, J.; CHENG, H. M. The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites. **Express Polymer Letters**, v. 1, p. 253 - 273, 2007.

ERBIL, H. Y. **Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces**. Oxford: Blackwell Publishing, 2006.

ETTOUNEY, H.; MAJEED, U. Permeability functions for pure and mixture gases in silicone rubber and polysulfone membranes: Dependence on pressure and. **Journal of Membrane Science**, n. 135, p. 251–261, 1997.

FANG, et al. Novel Nanostructured Paper with Ultrahigh Transparency and Ultrahigh Haze for Solar Cells. **Nano Letters**, v. 14, p. 765–773 , 2014.

FERNANDES, C. M. et al. Novel transparent nanocomposite films based on chitosan and bacterial cellulose. **Green Chemistry**, n. 12, p. 2023-2029, 2009.

FILHO, K. D. S. O.; SARAIVA, M. D. F. O. A Esfera Celeste. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, 2010. Disponível em: <<http://astro.if.ufrgs.br/esf.htm>>. Acesso em: 03 junho 2014.

FOWLER, R. H.; NORDHEIM, L. Electron Emission in Intense Electric Fields. **Proceedings of the Royal Society A**, v. 119, p. 173-181, 1928.

GEFFROY, B.; LE ROY, P.; PRAT, C. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. **Polymer International**, v. 55, n. 6, p. 572–582, 2006.

GHEZZI, D. et al. A polymer optoelectronic interface restores light sensitivity in blind rat retinas. **Nature Photonics**, v. 7, p. 400–406, 2013.

GHEZZI, et al. A hybrid bioorganic interface for neuronal photoactivation. **Nature Communications** 2, v. 166, n. 2, p. 1-7, 2011.

GRAY, H. B. **Chemical Bonds: An Introduction to Atomic and Molecular Structure**. 2a. ed. [S.l.]: University Science Books, 1996.

GREEN, M. A. et al. Solar cell efficiency tables (version 44). **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 22, n. 7, p. 701–710, 2014.

GRINBERG, P. et al. **Single-Wall Carbon Nanotube Certified Reference Material - SWCNT-1**. [S.l.]. 2014.

GUHADOS, G.; WAN, W.; HUTTER, J. L. Measurement of the elastic modulus of single bacterial cellulose fibers using atomic force microscopy. **Langmuir**, v. 21, p. 6642-6646, 2005.

HALL Effect Measurements. **Physical Measurement Laboratory**, 2011. Disponível em: <<http://www.nist.gov/pml/div683/hall.cfm>>. Acesso em: 05 junho 2014.

HAM, ; CHOI, ; CHUNG,. An explanation of dispersion states of single-walled carbon nanotubes in solvents and aqueous surfactant solutions using solubility parameters. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n. 1, p. 216-223, 2005.

HAN, C. et al. ITO-free flexible organic light-emitting diode using ZnS/Ag/MoO<sub>3</sub> anode incorporating a quasi-perfect Ag thin film. **Organic Electronics**, v. 14, n. 12, p. 3437-3443, 2013.

HEJI, Inc., 2004. Disponível em: <<http://www.nanotubeseu.com/>>. Acesso em: 05 junho 2014.

HELFRICH, W.; SCHNEIDER, W. G. Recombination Radiation in Anthracene Crystals. **Physical Review Letters**, v. 14, n. 7, p. 229-231, 1965.

HOLSTEIN, T. Studies of polaron motion : Part I. The molecular-crystal model. **Annals of Physics**, v. 8, n. 3, p. 325-342, 1959.

HOLSTEIN, T. Studies of polaron motion: Part II. The “small” polaron. **Annals of Physics**, v. 8, n. 3, p. 343–389, 1959.

HSICH, Y. C. et al. An estimation of the Young's modulus of bacterial cellulose filaments. **Cellulose**, v. 15, p. 507-513, 2008.

HU, J.; GORDON, R. G. Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 71, n. 11, p. 880, 1992.

HU, L.; HECHT, D. S.; GRUNER, G. Carbon nanotube thin films: Fabrication, properties, and applications. **Chem. Rev.**, v. 110, p. 5790–5844, 2010.

HU, L.; WU, H.; CUI, Y. Metal nanogrids, nanowires, and nanofibers for transparent electrodes. **MRS Bulletin**, v. 36, p. 760–765, 2011.

IDE, et al. Photoluminescence properties of facial- and meridional-Ir(ppy)<sub>3</sub> thin films. **Thin Solid Films**, v. 509, n. 1–2, p. 164-167, 2006.

JANCAR, J. et al. Current issues in research on structure–property relationships in polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 51, n. 15, p. 3321-3343, 2010.

JARZEBSKI, Z. M. Preparation and physical properties of transparent conducting oxide films. **physica status solidi (a)**, v. 71, n. 1, p. 13–41, 1982.

JESUS, A. Lista de presentes hi-tech para o Natal. **TechTudo**, 2012. Disponível em: <<http://www.techtudo.com.br/artigos/noticia/2012/12/lista-de-presentes-hi-tech-para-o-natal.html>>. Acesso em: 02 junho 2014.

JONAS, R.; FARAH, L. F. Production and application of microbial cellulose. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 101 - 106, 1998.

JØRGENSEN, et al. The state of organic solar cells—A meta analysis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 119, p. 84-93, 2013.

JORIO, A.; KAUPPINEN, E.; HASSANIEN, A. Carbon-Nanotube Metrology. **Microscopy**, v. 100, p. 63–100, 2008.

JORIO, A.; KAUPPINEN, E.; HASSANIEN, A. Carbon-Nanotube Metrology. In: JORIO, A.; DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. **Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications**. Heidelberg: Springer-Verlag GmbH, v. 111, 2008. p. 63-100.

KALINOWSKI, J. Electroluminescence in organics. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 32, n. 24, p. R179, 1999.

KENNEDY, J. F. et al. **Cellulose and Its Derivatives: Chemistry, Biochemistry and Applications**. New York: John Wiley & Sons Inc, 1985. 551 p.

KERMANI, ; FALLAH, ; HAJIMAHMOODZADEH,. Design and fabrication of nanometric ZnS/Ag/MoO<sub>3</sub> transparent conductive electrode and

investigating the effect of annealing process on its characteristics. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 47, p. 303-308, 2013.

KIDO, J.; NAGAI, K.; OHASHI, Y. Electroluminescence in a terbium complex. **Chemistry Letters**, v. 19, n. 4, p. 657–660, 1990.

KIM, et al. Transparent nanocomposites prepared by incorporating microbial nanofibrils into poly(l-lactic acid). **Current Applied Physics**, v. 9, n. 1, p. S69–S71, 2009.

KIM, H. et al. Indium tin oxide thin films for organic light-emitting devices. **Applied Physics Letters**, v. 74, n. 23, p. 3444, 1999.

KIM, J. Y. et al. Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents. **Synthetic Metals**, v. 126, p. 311–316, 2002.

KIM, S. J. et al. Geometric light trapping with a V-trap for efficient organic solar cells. **Optics Express**, v. 21, n. S3, p. A305-A312, 2013.

KITTEL, C. **Elementary solid state physics: a short course**. New York: Wiley, 1962. 339 p.

KLEMM, et al. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.

KLEMM, et al. Bacterial synthesized cellulose — artificial blood vessels for microsurgery. **Progress in Polymer Science**, v. 26, n. 9, p. 1561-1603, 2001.

KLEMM, et al. Nanocellulose Materials – Different Cellulose, Different Functionality. **Macromolecular Symposia**, v. 280, p. 60 - 71, 2009.

KOBAYASHI, H. et al. Properties of indium tin oxide films prepared by the electron beam evaporation method in relation to characteristics of indium tin oxide/silicon oxide/silicon junction solar cells. **Journal of Applied Physics**, v. 72, n. 11, p. 5288, 1992.

KUMAR, et al. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—Trends and future perspectives. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 6, p. 479-515, 2009.

LAMB, D. R. **Electrical Conduction Mechanism in Thin Insulating Films**. London: Methuen and Co., 1967.

LEE, et al. Flexible all-polymer field effect transistors with optical transparency using electrically conducting polymers. **Thin Solid Films**, v. 477, n. 1–2, p. 169-173, 2005.

LEE, et al. Negative mold transfer patterned conductive polymer electrode for flexible organic light-emitting diodes. **Organic Electronics**, v. 14, n. 1, p. 416-422, 2013.

LEE, H.-C.; PARK, O.. Electron scattering mechanisms in indium-tin-oxide thin films: grain boundary and ionized impurity scattering. **Vacuum**, v. 75, n. 3, p. 275-282, 2004.

LEE, J.-H.; LIU, D. N.; WU, S.-T. **Introduction to flat panel displays**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2008. 280 p.

LEE, L. et al. Polymer nanocomposite foams. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 15–16, p. 2344-2363, 2005.

LEGNANI, C. **Propriedades de filmes finos de óxido de índio-estanho produzidos por “pulverização catódica com radiofrequência assistida por um campo magnético constante”**. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia. 2002. p. 99.

LEGNANI, C. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos supramoleculares**. Tese de Doutorado. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2006. p. 213.

LEGNANI, C. et al. Indium tin oxide films prepared via wet chemical route. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 2–4, p. 193-197, 2007.

LEGNANI, C. et al. Bacterial cellulose membrane as flexible substrate for organic light emitting devices. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 3, p. 1016–1020, 2008.

LEWIS, J. Material challenge for flexible organic devices. **Materials Today**, v. 9, p. 38–45, 2006.

LI, et al. Fabrication of flexible conductive graphene/Ag/Al-doped zinc oxide multilayer films for application in flexible organic light-emitting diodes. **Organic Electronics**, v. 14, n. 9, p. 2139-2143, 2013.

LI, N. et al. Towards large-scale production of solution-processed organic tandem modules based on ternary composites: Design of the intermediate layer, device optimization and laser based module processing. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 120, p. 701, 2014.

LI, W. et al. Maximizing Alq3 OLED internal and external efficiencies: charge balanced device structure and color conversion outcoupling lenses. **Journal of Display Technology**, v. 2, n. 2, p. 143-152, 2006.

LI, Z.-H.; KE, Y.-P.; REN, D.-Y. Effects of heat treatment on morphological, optical and electrical properties of ITO films by sol-gel technique. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 18, n. 2, p. 366-371, 2008.

LIM, et al. Correlation between dark spot growth and pinhole size in organic light-emitting diodes, v. 78, n. 15, p. 2116, 2001.

LIU, et al. ZnS/Ag/ZnS nano-multilayer films for transparent electrodes in flat display application, v. 183, n. 1–2, p. 103-110, 2001.

LOGOTHETIDIS, S. Flexible organic electronic devices: Materials, process and applications. **Materials Science and Engineering B**, v. 152, p. 96–104, 2008.

LUNA, J. A. G. **Estudo de dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos a base de semicondutores orgânicos utilizando a Ressonância Magnética Detectada Eletricamente**. Tese de Doutorado. Ribeirão Preto: Universidade de São Paulo. 2009. p. 156.

MACDONALD, W. A. Engineered films for display technologies. **Journal Of Materials Chemistry**, v. 14, n. 1, p. 4-10, 2004.

MAGAZINE LUIZA, 2014. Disponível em: <<http://www.magazineluiza.com.br/>>.

MAJOR, S.; CHOPRA, K. L. Indium-doped zinc oxide films as transparent electrodes for solar cells. **Solar Energy Materials**, v. 17, n. 5, p. 319-327, 1988.

MCCLUNEY, W. **Introduction to radiometry and photometry**. Boston - London: Artech House Publishers, 1994.

MECH, et al. The luminescence properties of three tetrakis dibenzoylmethane europium(III) complexes with different counter ions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 451, n. 1–2, p. 215-219, 2008.

MONIRUZZAMAN, ; WINEY, I. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. **Macromolecules**, v. 39, n. 16, p. 5194–5205, 2006.

MONTERO, J. et al. Trap-limited mobility in space-charge limited current in organic layers. **Organic Electronics**, v. 10, n. 2, p. 305-312, 2009.

MORAIS, E. A. **Incorporação de Er em SnO2 obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos**. Dissertação de Mestrado. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos. Universidade de São Paulo. 2002.

MORMINO, R. P. **Evaluation and applications of a rotating disk reactor producing bacterial cellulose**. Thesis (Chemical Engineering). New York: Faculty of Rensselaer Polytechnic Institute. 2002. p. 130.

MOSELEY, H. et al. Ambulatory photodynamic therapy: a new concept in delivering photodynamic therapy. **British Journal of Dermatology**, v. 154, n. 4, p. 747–750, 2006.

OHRING, M. **The materials science of thin films**. San Diego: Academic Press, 1992. 704 p.

OLIVEIRA, G. H.; GUIMARÃES, A.; BOTELHO, C. Influência da Temperatura no Desempenho Mecânico de Compósitos Pei/Fibras de Vidro. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 4, p. 305-312, 2009.

OLIVEIRA, R. L. **Preparação e caracterização de derivados celulósicos obtidos a partir da celulose bacteriana e obtenção de filmes para aplicações ópticas**. Tese de Doutorado. Araraquara: Universidade Estadual Paulista. 2013. p. 176.

OU, K.-L. et al. Titanium dioxide electron-selective interlayers created by chemical vapor deposition for inverted configuration organic solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 6794–6803, 2013.

PAETZOLD, et al. Performance of flexible polymeric light-emitting diodes under bending conditions. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 19, p. 3342, 2003.

PAINE, D. C.; YEOM, H. -Y.; YAGLIOGLU, B. Transparent Conducting Oxide Materials and Technology. In: WONG, W. S.; SALLEO, A. **Flexible Electronics: Materials and applications**. New York: Springer Science+Business Media, 2009. Cap. 5, p. 79-98.

PANKOVE, J. L. **Optical Processes in Semiconductors**. New York: Dover Publications, Inc., 1971. 422 p.

PAREDES, Y. D. R. A. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos fosforescentes baseados em compostos orgânicos de baixo peso molecular**. Tese de Doutorado. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2012. p. 211.

PARK, S.-W. et al. Inverted top-emitting organic light-emitting diodes using transparent conductive NiO electrode. **Applied Surface Science**, v. 244, n. 1–4, p. 439-443, 2005.

PINTO, E. R. P. **Estudo do sistema celulose bacteriana-poliuretano para a produção de novos compósitos**. Dissertação de Mestrado. Araraquara: Universidade Estadual Paulista. 2007. p. 151.

POLYETHER Imide (PEI) Plastic. **Prospector**, 2014. Disponível em: <<http://plastics.ides.com/generics/28/polyether-imide-pei>>. Acesso em: 03 junho 2014.

POPE, M.; KALLMANN, H. P.; MAGNANTE, P. Electroluminescence in Organic Crystals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 38, n. 8, p. 2042-2043, 1963.

PRESTON, et al. Silver nanowire transparent conducting paper-based electrode with high optical haze. **Journal of Materials Chemistry C**, n. 7, p. 1248-1254, 2014.

QUIRINO, W. G. et al. Electroluminescent devices based on rare-earth tetrakis  $\beta$ -diketonate complexes. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 3, p. 1096-1100, 2008.

RADIAÇÃO solar incidente. **Universidade Federal do Paraná**. Disponível em: <<http://fisica.ufpr.br/grimm/aposmeteo/cap2/cap2-7.html>>. Acesso em: 03 junho 2014.

RATCLIFF, E. L.; ZACHER, B.; ARMSTRONG, N. R. Selective Interlayers and Contacts in Organic Photovoltaic Cells. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 11, p. 1337–1350, 2011.

RAY, S. ; OKAMOTO,. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539-1641, 2003.

ROBB, W. L. Thin silicone membranes--their permeation properties and some applications. **Annals of the New York Academy of Sciences**, n. 146, p. 119, 1968.

ROBERT, R.; BERLEZE, S. M. Teorema de Van der Pauw. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 29, n. 1, p. 15-18, 2007. Disponível em: <<http://www.nist.gov/eeel/semiconductor/hall.cfm>>.

ROMAN, L. S. et al. Determination of electroaffinity and ionization potential of conjugated polymers via Fowler–Nordheim tunneling measurements: Theoretical formulation and application to poly (p-phenylene vinylene). **The Journal of chemical physics**, v. 105, n. 23, p. 10614-10620, 1996.

RUIÇ., Os 7 principais lançamentos da CES 2013. **Revista Exame**, 2013. Disponível em: <<http://exame.abril.com.br/tecnologia/noticias/os-7-principais-lancamentos-da-ces-2013?p=3>>. Acesso em: 20 agosto 2014.

SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. 1 st. ed. London: Imperial College Press, 1998. 259 p.

SALEHI, A. The effects of deposition rate and substrate temperature of ITO thin films on electrical and optical properties. **Thin Solid Films**, v. 324, n. 1–2, p. 214-218, 1998.

SALVETAT, J.-P. et al. Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes. **Physical Review Letters**, v. 82, p. 944, 1999.

SARICIFTCI, N. S. et al. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. **Science**, v. 258, n. 5087, p. 1474-1476, 1992.

SATO, Y. et al. Structural, electrical, and optical properties of transparent conductive In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> films. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 23, n. 4, p. 1167, 2005.

SCHADLER, L. S.; GIANNARIS, S. C.; AJAYAN, P. M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites. **Applied Physics Letters**, v. 73, p. 3842 - 3844, 1998.

SCHARBER, M. C.; SARICIFTCI, N. S. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 12, p. 1929-1940, 2013.

SCOTT, J. et al. Charge transport processes in organic light-emitting devices. **Synthetic Metals**, v. 111–112, p. 289-293, 2000.

SHEATS, J. R. Roll-to-roll manufacturing of thin film electronics. **Proc. SPIE 4688, Emerging Lithographic Technologies VI**, p. 240, 2002.

SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 16, p. 578-580, 1977.

SJOSTROOM, E. **Wood chemistry: fundamental and applications**. Cellulose. New York: Academic Press, 1981. 1683 p.

SJTERNA, B.; OLSSON, E.; GRANQVIST, C. G. Optical and electrical properties of radio frequency sputtered tin oxide films doped with oxygen vacancies, F, Sb, or Mo. **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 6, p. 3797, 1994.

SLIKKERVEER, P. J. Bending the rules. **Information Display**, v. 19, n. 3, p. 20–24, 2003.

SONG, T.-B.; LI, Emerging Transparent Conducting Electrodes for Organic Light Emitting Diodes. **Electronics**, v. 3, p. 190-204, 2014.

SPITALSKY, et al. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 3, p. 357-401, 2010.

STAIA, M. H. et al. Microstructural characterization of chemically vapor deposited TiN coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 86-87, p. 432-437, 1996.

STEIM, R.; KOGLER, F. R.; BRABEC, C. J. Interface materials for organic solar cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 2499-2512, 2010.

SUTHERLAND, I. W. Novel and established applications of microbial polysaccharides. **Trends in Biotechnology**, v. 16, n. 1, p. 41-46, 1998.

SUZUKI, S. et al. Work functions and valence band states of pristine and Cs-intercalated single-walled carbon nanotube bundles. **Applied Physics Letters**, v. 76, p. 4007–4009, 2000.

TADAYYON, S. M. et al. CuPc buffer layer role in OLED performance: a study of the interfacial band energies. **Organic Electronics**, v. 5, n. 4, p. 157-166, 2004.

TAHAR, R. B. H. et al. Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties. **Journal of Applied Physics**, v. 83, n. 5, p. 2631-2645, 1998.

TALIK, N. A. et al. Efficient green phosphorescent tandem organic light emitting diodes with solution processable mixed hosts charge generating layer. **Journal of Luminescence**, v. 154, p. 345-349, 2014.

TANAKA, T. et al. Fully implantable retinal prosthesis chip with photodetector and stimulus current generator. **IEEE International - Electron Devices Meeting Technical Digest**, p. 1015-1018, 2007.

TANG, C. W. **Hole injecting zone comprising porphyrinic compound between anode and luminescent zone**. US4356429 A, 26 outubro 1982.

TANG, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. **Applied Physics Letters**, v. 48, n. 2, p. 183-185, 1986.

TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. Organic electroluminescent diodes. **Applied Physics Letters**, v. 51, n. 12, p. 913-915, 1987.

TERRONES, M. Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes. **Annual Review of Materials Research**. v.33,p.419-501, 2003, v. 33, p. 419-501, 2003.

THE Nobel Prize in Chemistry 2000. **Nobelprize.org Nobel Media AB**, 2013. Disponível em: <[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2000/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/)>. Acesso em: 24 fevereiro 2014.

THOMPSON, M. E. et al. **Organometallic Complexes for Optoelectronic Applications**. [S.l.]: Elsevier Ltd, 2007.

Transmition Haze. BYK-Gardner GmbH. [S.l.]. 2010.

TSUBOI, Electronic states of phosphorescent molecules Ir(ppy)<sub>3</sub> and PtOEP used in organic light emitting diodes. **Journal of Luminescence**, v. 119–120, p. 288-292, 2006.

TSUTSUI, ; TERAJ, M. Electric field-assisted bipolar charge spouting in organic thin-film diodes. **Applied Physics Letters**, v. 84, p. 440, 2004.

UDUM, Y. et al. Inverted bulk-heterojunction solar cell with cross-linked hole-blocking layer. **Organic Electronics**, v. 15, n. 5, p. 997-1001, 2014.

VITORINO, F. Testamos a Flex OLED TV da LG, a televisão com ou sem curva. **TechTudo**, 2014. Disponível em: <<http://www.techtudo.com.br/noticias/noticia/2014/01/testamos-flex-oled-tv-da-lg-televisao-com-ou-sem-curva.html>>. Acesso em: 02 junho 2014.

WALMART, 2014. Disponível em: <<http://www.walmart.com.br/>>.

WILLIAMS, C. **Electronics World**, v. 10, p. 40 - 41, 2007.

WILLIAMS, W. C.; CANNON, E. R. Alternative Environmental Roles for Cellulose Produced by *Acetobacter xylinum*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 55, p. 2448-2452, 1989.

WONG, W. S.; SALLES, A. **Flexible Electronics: Materials and applications**. Nova York: Springer Science+Business Media, 2009.

WU, et al. Flexible organic light emitting diodes based on double-layered graphene/PEDOT:PSS conductive film formed by spray-coating. **Vacuum**, v. 101, p. 53-56, 2014.

YAMAMOTO, A. D. et al. Modification of PEDOT:PSS anode buffer layer with HFA for flexible polymer solar cells. **Chemical Physics Letters**, n. 572, p. 73–77, 2013.

YANG, C.-H. et al. The effect of annealing treatment on microstructure and properties of indium tin oxides films. **Materials Science and Engineering: B**, v. 129, n. 1–3, p. 154-160, 2006.

YANG, J. et al. Organic tandem solar cell using active inter-connecting layer. **Organic Electronics**, v. 13, n. 6, p. 1018, 2012.

YANO, H. et al. Optically Transparent Composites Reinforced with Networks of Bacterial Nanofibers. **Advanced Materials**, v. 17, n. 2, p. 153-155, 2005.

YOO, B. et al. Enhancement of efficiencies for tandem green phosphorescent organic light-emitting devices with a p-type charge generation layer. **Materials Research Bulletin**, v. 58, p. 141–144, 2014.

ZADSAR, et al. The effect of Ag layer thickness on the properties of WO<sub>3</sub>/Ag/MoO<sub>3</sub> multilayer films as anode in organic light emitting diodes. **Journal of Luminescence**, v. 132, n. 4, p. 992-997, 2012.

ZHANG, et al. Modular Functionalization of Carbon Nanotubes and Fullerenes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 131, n. 24, p. 8446–8454, 2009.

ZHANG, H.; CLOUD, A. **The Permeability Characteristics of Silicone Rubber**. SAMPE - Fall Technical Conference, Global Advances in Materials and Process Engineering, Coatings and Sealants Section. Dallas, Texas: [s.n.]. 2006.

ZHANG, M. et al. Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets. **Science**, v. 309, p. 1215–1219, 2005.

ZHAO, J.; HAN, J.; LU, J. P. Work functions of pristine and alkali-metal intercalated carbon nanotubes and bundles. **Physical Review B**, v. 65, p. 193401, 2002.

ZHOU, X. et al. Real-Time Observation of Temperature Rise and Thermal Breakdown Processes in Organic LEDs Using an IR Imaging and Analysis System. **Advanced Materials**, v. 12, n. 4, p. 265–269, 2000.

Filmes do compósito poli(éter imida) (PEI)/ nanotubos de carbono (CNTs), foram produzidos inicialmente em concentrações de 0,1%, 1% e 10% de CNT em PEI. Os filmes foram produzidos a partir de **duas (2)** soluções separadas: uma de PEI dissolvida no solvente n-metil pirrolidona (NMP), suas estruturas estão representadas na Figura 3.1, e outra dos CNTs dispersos no mesmo solvente, NMP. Optou-se pela dispersão dos CNTs neste solvente para evitar a precipitação do polímero no momento da mistura das duas soluções. Além disso, encontrou-se na literatura que este solvente é adequado para dispersão de CNTs, pois mantém a solução estável (sem aglomeração ou precipitação dos nanotubos com o tempo (HAM, CHOI e CHUNG, 2005).

As soluções de CNTs/NMP foram preparadas com uma proporção peso por peso (p/p) como indicado na Tabela 9.1, e foram dispersos usando um ultra-som de ponta da Cole Parmer, modelo Ultrasonic Processor, numa potência de 30 W por 1 hora consecutiva. Entretanto, ao final do processo a solução ficou com uma consistência gelatinosa, provavelmente devido a alta concentração de CNTs.

Tabela 9.1: Resumo das soluções utilizadas na produção de compósitos PEI/CNT (a precisão da balança utilizada na pesagem dos materiais é de 0,0001 g).

| <b>Concentração nominal do compósito CNT/PEI</b> | <b>0,1% CNTs/PEI</b> | <b>1% CNTs/PEI</b> | <b>10% CNTs/PEI</b> |
|--|----------------------|--------------------|---------------------|
| <b>Solução CNT/NMP</b>                           | (2,2 ± 0,1) %        | (2,1 ± 0,1) %      | (2,0 ± 0,1) %       |
| <b>Solução PEI/NMP</b>                           | (10,1 ± 0,2) %       | (10,5 ± 0,2) %     | (19,9 ± 0,2) %      |
| <b>Concentração efetiva do compósito CNT/PEI</b> | (0,131 ± 0,006) %    | (2,0 ± 0,1) %      | (9,2 ± 0,5) %       |

As soluções de PEI e de CNT, descritas anteriormente, foram misturadas despejando a solução de CNT na solução de PEI com o auxílio de uma pipeta

equipada com uma “pêra” de borracha, de maneira a se obter as concentrações de CNTs em PEI desejadas no compósito final (cálculo sem solvente). A solução final foi colocada sob agitação magnética por 30 minutos, para sua homogeneização. A dificuldade encontrada na produção da solução de concentração nominal de 1% CNTs deveu-se à dificuldade de manipulação da solução CNT/NMP (devido à sua consistência gelatinosa). Apesar de a solução de CNT/NMP possuir a mesma consistência em todos os compósitos investigados, apenas para o compósito 1% CNT/PEI a sua concentração ficou distante do pretendido, sendo que a concentração real deste compósito ficou próximo a 2% CNT/PEI.

Os valores de erros nas medidas de concentração foram estimados através do cálculo do desvio padrão de 7 (sete) soluções PEI/NMP produzidas independentemente. Já para o cálculo do erro das soluções de CNT/NMP foram usadas 3 (três) soluções produzidas independentemente. O erro relativo associado à concentração efetiva dos compósitos foi obtido por propagação de erros.

Os compósitos foram obtidos através do espalhamento da solução em placa de Petri e posterior evaporação do solvente em estufa a vácuo. A temperatura da estufa foi aumentada de 10°C por dia, de 50°C a 70°C, seguido de um aumento de 5°C por dia até atingir 80°C. O filme foi mantido nesta temperatura sob vácuo durante dois dias e só então foi retirado para análise. Este procedimento foi realizado para diminuir ao máximo a quantidade de solvente no interior do filme, uma vez que o compósito formado possui espessura na ordem de 0,1mm.

A dispersão dos CNTs na matriz polimérica foi analisada a partir de imagens de microscopia óptica (MO), eletrônica de varredura (MEV) e de força atômica (AFM). Todos os equipamentos utilizados são pertencentes à Divisão de Metrologia de Materiais do Inmetro (Dimat/Dimci/Inmetro). As imagens por MO foram obtidas por um microscópio Olympus, modelo BX51M, no modo de iluminação de campo escuro com até 50x de aumento. Neste modo de iluminação a luz é direcionada para o exterior do cone que a objetiva compreende para iluminar a lâmina obliquamente. A iluminação de campo escuro aumenta a visibilidade de detalhes que são frequentemente ignorados pela iluminação de campo claro. Mesmo detalhes estruturais pequenos, que se encontram abaixo do limite de resolução da objetiva, tornam-se visíveis com campo escuro.

Imagens de MEV da superfície e da seção transversal do compósito foram realizadas. Para tanto, os compósitos foram imersos em nitrogênio líquido e partidos,

garantindo assim que a seção transversal não se deformasse. A morfologia da superfície foi analisada através de um microscópio de força atômica, da JPK modelo NanoWizard (JPK Instruments AG, Germany). As imagens foram obtidas com ponteiros de Silício (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 o de contato intermitente (*tapping mode*).

Os compósitos também foram analisados por espectroscopia Raman para caracterizar os CNTs na matriz polimérica. Os dados foram coletados em um espectrômetro Jobin Yvon no modo triplo na configuração *backscattering*, com um laser de excitação de 632.8 nm e potência de 2 mW, pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foi realizada utilizando um espectrofotômetro da Perkin Elmer modelo Lambda 950, a partir de medidas de absorção por transmitância na região entre 300 e 800 nm.

Neste trabalho, um compósito inicial foi realizado de maneira simples: dispersão de nanotubos de carbono (CNTs) com alta concentração (2%) em uma única etapa de agitação ultrassônica em n-metil pirrolidona (NMP). Já no momento em que a dispersão foi realizada, percebeu-se que a solução apresentou um aspecto gelatinoso, possivelmente por estar concentrada demais. Após a preparação desta solução (CNT/NMP), as soluções precursoras dos compósitos foram preparadas conforme descrito na seção Materiais e Métodos, para a produção de compósitos com concentração de 0,1%, 1% e 10% CNT em PEI. Estes compósitos foram analisados através de microscopias óptica e eletrônica de varredura, e espectroscopia Raman.

As imagens de microscopia óptica (MO) realizadas no modo de iluminação por campo escuro usando aumento 50 vezes, Figura 9.1, confirmam o resultado encontrado pela análise visual, em que já era possível observar aglomerados de CNT. Podemos observar que os CNTs (pontos claros nas imagens) estão aglomerados na matriz polimérica até mesmo no compósito de menor concentração (0,1% CNTs).

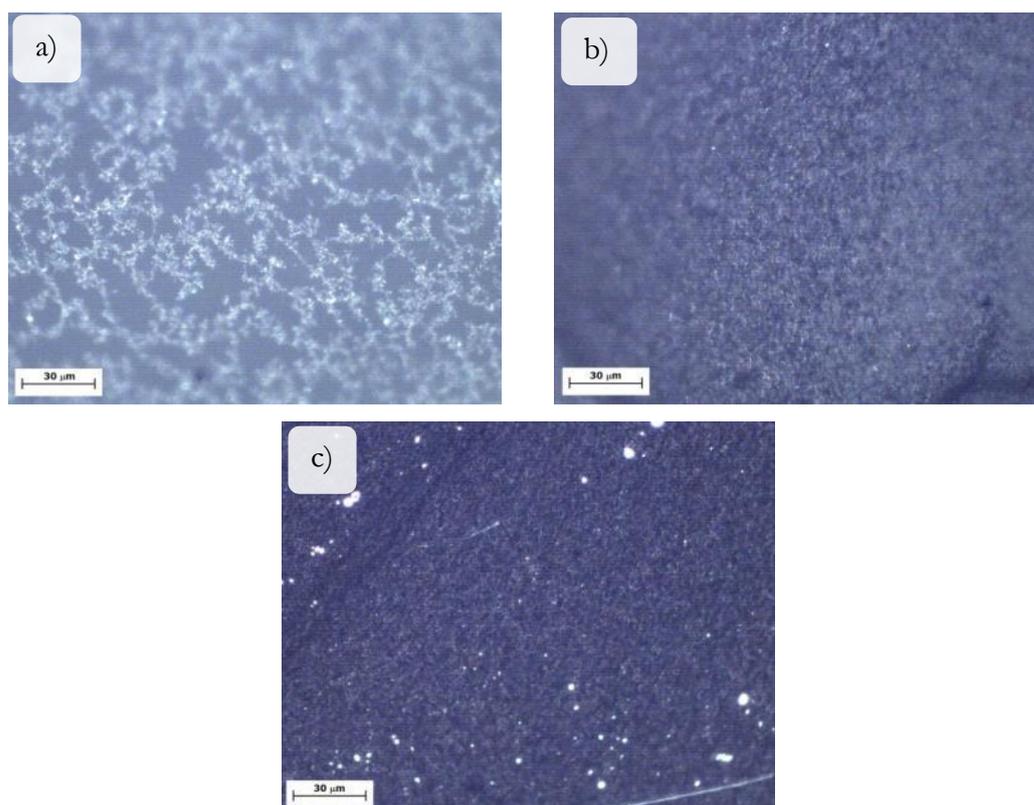


Figura 9.1: Imagem de microscopia óptica por campo escuro dos compósitos de (a) 0,1%, (b) 1%, (c) 10% CNTs em PEI com aumento de 50 vezes, onde a barra de escala corresponde a 30  $\mu\text{m}$ .

Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal dos compósitos (Figura 9.2) também foi possível observar os aglomerados de CNTs. Isto é percebido devido à formação de duas fases: uma mais densa, polímero, e outra formada por CNTs, Figura 9.2c. Observamos, também, que se formam espaços vazios na matriz polimérica, ao redor dos CNTs. Isso pode ter ocorrido, pois o CNT aprisionou solvente e/ou solução em seu interior e ao seu redor. No momento em que a amostra foi preparada para o MEV o solvente foi substituído por água atmosférica, precipitando o polímero com pequenos poros próximos aos CNTs.

A comparação entre as imagens dos nanotubos de carbono e do compósito nos revela que os tubos encontrados na matriz polimérica possuem o mesmo formato (espessura e comprimento) que os tubos nas imagens dos CNTs sozinhos, Figura 9.2b, indicando que, muito provavelmente, não há interação química entre polímero e CNTs. Este resultado corrobora os resultados encontrados na espectroscopia Raman, que será apresentada na sequência.

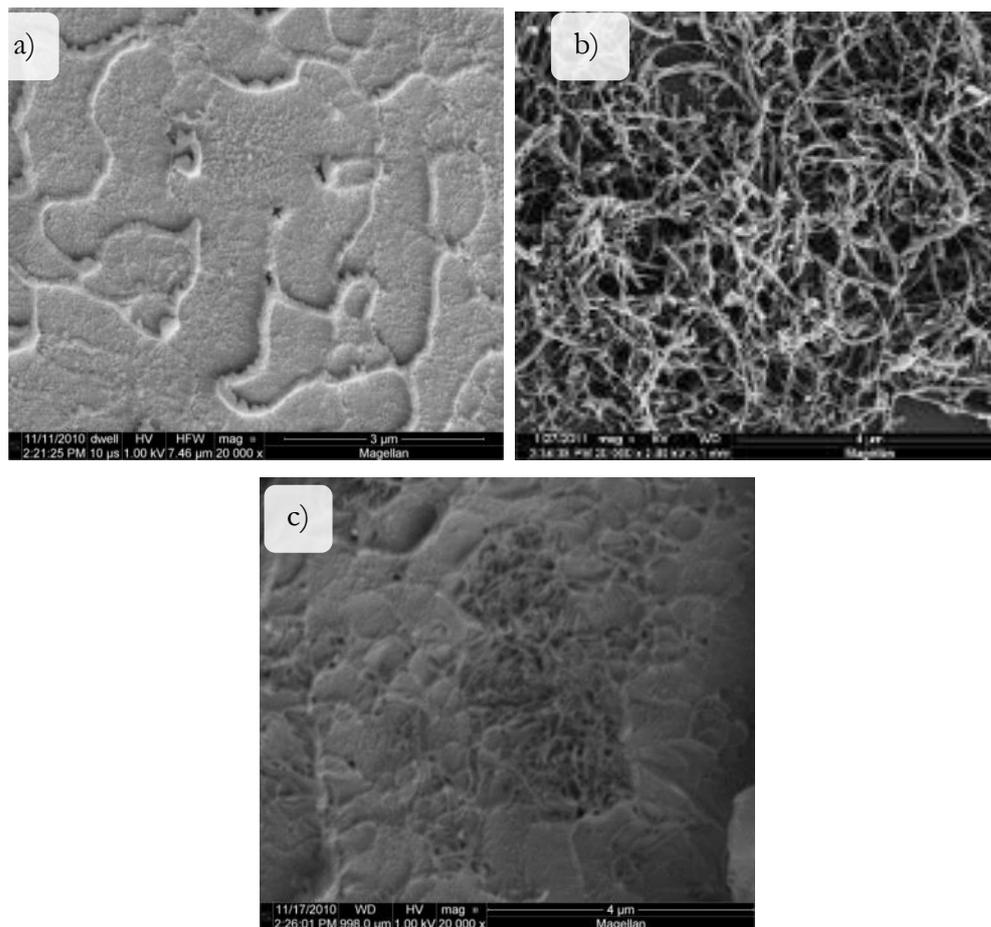


Figura 9.2: Imagens de MEV com 20000x de aumento da seção transversal de: a) PEI, b) nanotubos de carbono e c) compósito de 0,1% CNTs em PEI.

Os espectros Raman dos compósitos CNT/PEI (Figura 9.3) apresentaram as bandas G e G' características de espectros Raman de CNTs (SAITO, DRESSELHAUS e DRESSELHAUS, 1998). O primeiro gráfico apresenta um espectro normalizado do compósito e do polímero na região da banda G,  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ . É importante observar que nesta região o polímero apresenta dois picos Raman, um centrado em  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  e outro em  $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$  (espectro em vermelho). O fato de ser possível identificar as bandas relacionadas ao polímero e aos nanotubos de carbono no espectro do compósito é um indicativo de que não há interação entre a matriz e a fase dispersa. Já na região da banda G',  $2600 \text{ cm}^{-1}$ , Figura 9.3b, este caso é ainda mais evidente, uma vez que o polímero não apresenta picos nesta região, e ainda assim encontramos a banda G' no espectro do compósito.

Uma vez que os compósitos não estão homogêneos, os espectros foram obtidos apenas nas regiões onde há presença visível de CNTs (aglomerados). Fora dessas regiões o espectro é composto, apenas, do sinal do polímero.

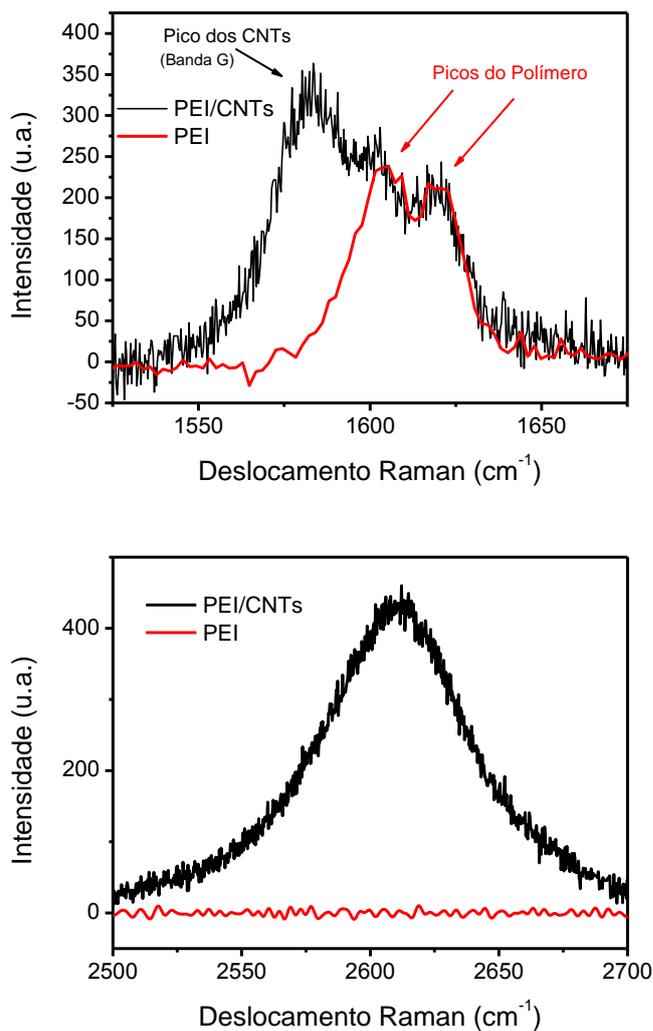


Figura 9.3: Espectro Raman do composto 0,1% CNT em PEI e do polímero PEI a) na região da banda G, 1580 cm<sup>-1</sup>, b) na região da banda G', aproximadamente 2700 cm<sup>-1</sup>.

Como descrito até aqui pudemos perceber que uma simples etapa de dispersão dos CNTs em alta concentração no solvente não possibilita a formação de compostos homogêneos com CNTs bem dispersos. Desta forma, para atingir o objetivo proposto fez-se necessária a análise sistemática da dispersão dos CNTs no solvente utilizando técnicas de dispersão variadas e soluções com diferentes concentrações.

## Apêndice 2 – Montagem do equipamento para medição de permeação a gases de substratos poliméricos

Outra propriedade importante dos substratos para dispositivos orgânicos é a permeabilidade a gases como oxigênio e vapor de água. Encontra-se na literatura que as taxas de permeação para estes gases devem ser menores que  $10^{-5}$   $\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{dia}$ , para o oxigênio e que  $10^{-6}$   $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{dia}$ , para o vapor de água. Neste sentido, um sistema de medição da permeação a gases de filmes poliméricos foi montado nos laboratórios da Dimat. O esquema e a fotografia do sistema pronto estão mostrados na Figura 10.1. O sistema consiste em uma entrada de gás (a) conectada à célula de permeação (b) e uma saída de escape com possibilidade de conexão com bomba de vácuo (c). A célula é composta de duas partes separadas pelo filme a ser medido, a entrada, com pressão ajustada pela entrada do cilindro, e o permeado, com pressão variável conforme permeação. As pressões de entrada e de permeado são medidas através de dois transdutores de pressão (d,e) e o sistema é isolado através de diversas válvulas (f-i).

O cálculo da permeação é realizado através da equação 1, em que as variáveis são: taxa de variação da pressão de permeado, volume de permeado, temperatura do ambiente, espessura do filme, área de permeação e pressão de entrada (BAKER, 2004).

$$P(\text{CNTP}) = \frac{\frac{dp_p}{dt}}{\left[ \text{inclinação } \frac{\text{cmHg}}{\text{s}} \right]} \frac{\frac{\overbrace{V_p}^{\left[ \text{volume Permeado, cm}^3 \right]}}{T}}{\left[ \text{Temperatura, K} \right]} \frac{273,15[\text{K}]}{76[\text{cmHg}]} \frac{\frac{\overbrace{\delta}^{\left[ \text{espessura de membrana, cm} \right]}}{A}}{\left[ \text{área de permeação, cm}^2 \right]} \frac{1}{\underbrace{P_A}_{\left[ \text{pressão manométrica de alimentação} \right]}} \quad (1)$$

Para testar o sistema montado foram utilizados filmes de silicone, pois são considerados filmes padrão para medidas de permeação (ETTOUNEY e MAJEED, 1997), (ZHANG e CLOUD, 2006). Os testes foram realizados com diferentes amostras, diferentes pressões de entrada (78 cmHg a 465 cmHg) e diferentes gases ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , He). Para comparar com os valores encontrados na literatura os valores de seletividade foram calculados, através da razão de permeabilidade entre dois gases. Os valores médios encontrados estão sumarizados na Tabela 10.1, onde também é

apresentado um valor típico encontrado na literatura. Como podemos observar, os valores de seletividade independem da pressão de entrada e estão de acordo com os valores encontrados na literatura.

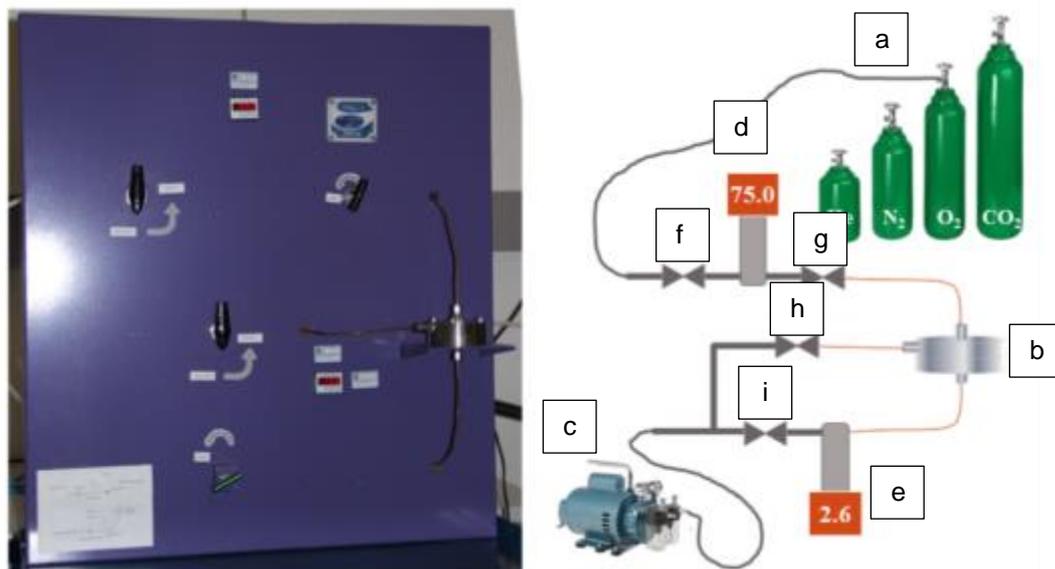


Figura 10.1: Fotografia e esquema do sistema de permeação a gases montado nos laboratórios da Dimat/Inmetro. O sistema consiste em uma entrada de gás (a) conectada à célula de permeação (b) e uma saída de escape com possibilidade de conexão com bomba de vácuo (c). A célula é composta de duas partes separadas pelo filme a ser medido, a entrada, com pressão ajustada pela entrada do cilindro, e o permeado, com pressão variável conforme permeação. As pressões de entrada e de permeado são medidas através de dois transdutores de pressão (d,e) e o sistema é isolado através de diversas válvulas (f-i)

Após a verificação do sistema foram realizadas medidas em filmes de CB. A Figura 10.2 apresenta dois gráficos comparativos indicando a variação da pressão de permeado com o tempo. O gráfico (a) representa um experimento com gás nitrogênio passando através do filme de silicone e o gráfico (b) a passagem de  $N_2$  através do filme de CB. Podemos observar que o filme de silicone permite o término da medida em menos de 3h de experimento. Já o filme de CB foi testado por aproximadamente 4 dias e não houve alteração na pressão de permeado. Diversas tentativas de modificação do sistema foi testado, porém nenhuma com êxito. Novas alterações devem ser realizadas para que o sistema seja passível de realizar medidas em filmes pouco permeáveis, como é o caso da maioria dos substratos utilizados em dispositivos orgânicos.

Tabela 10.1: Valores de seletividade encontrados para filmes padrão de silicone.

| Pressão<br>(cmHg) | Seletividade                               |                               |                        |
|-------------------|--|-------------------------------|------------------------|
|                   | $\alpha$ (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ) | $\alpha$ (He/N <sub>2</sub> ) | A (O <sub>2</sub> /He) |
| 78                | 2,44                                       | 1,48                          | 1,64                   |
| 155               | 2,33                                       | 1,38                          | 1,69                   |
| 233               | 2,25                                       | 1,43                          | 1,57                   |
| 310               | 2,32                                       | 1,39                          | 1,66                   |
| 388               | 2,34                                       | 1,44                          | 1,63                   |
| 465               | 2,24                                       | 1,40                          | 1,60                   |
| REF (ROBB, 1968)  | 2,14                                       | 1,25                          | 1,70                   |

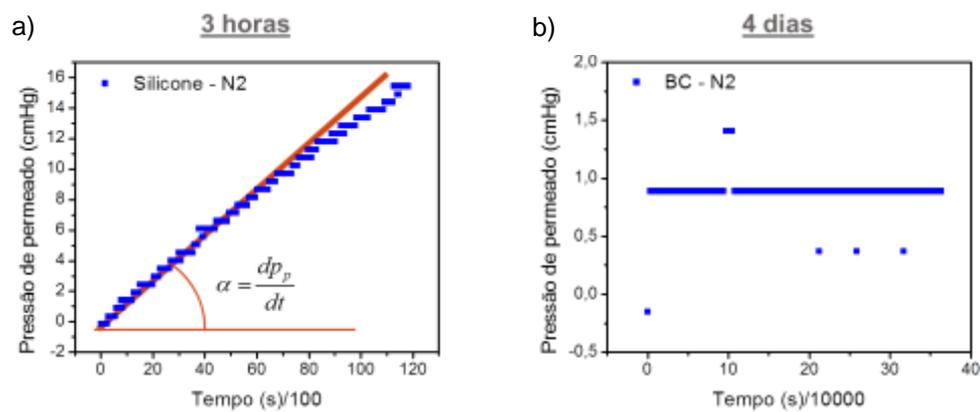


Figura 10.2: Gráficos da variação da pressão de permeação (N<sub>2</sub>) com o tempo dos filmes (a) de silicone e (b) de CB.