UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

LEONARDO DIAS CAGNANI

Processamento *roll-to-roll* aplicado na fabricação de células eletroquímicas emissoras de luz totalmente impressas

São Carlos
2018

LEONARDO DIAS CAGNANI

Processamento *roll-to-roll* aplicado na fabricação de células eletroquímicas emissoras de luz totalmente impressas

Versão Corrigida

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Roberto Mendonça Faria

São Carlos

2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

CC131p

Cagnani, Leonardo Dias
Processamento roll-to-roll aplicado na fabricação de células eletroquímicas emissoras de luz totalmente impressas / Leonardo Dias Cagnani; orientador Roberto Mendonça Faria. São Carlos, 2018.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

1. Eletrônica orgânica. 2. Roll-to-roll. 3. Nanofios de prata. 4. Célula eletroquímica. 5. Luminescente. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **LEONARDO DIAS CAGNANI.**

Título da tese: "Processamento roll-to-roll aplicado na fabricação de células eletroquímicas emissoras de luz totalmente impressas".

Data da defesa: 22/11/2018.

Comissão Julgadora:	**Resultado:**
Prof. Titular **Roberto Mendonça Faria** **(Orientador)** (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)	Aprovado
Prof. Dr. **Lucas Fugikawa Santos** (Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP – Rio Claro)	Aprovado
Prof. Dr. **Rodrigo Fernando Bianchi** (Universidade Federal de Ouro Preto/UFOP)	APROVADO
Prof. Dr. **Roberto Koji Onmori** (Escola Politécnica/EP-USP)	APROVADO
Prof. Titular **Antonio José Felix de Carvalho** (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)	Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:
Prof. Titular **Antonio José Felix de Carvalho**

Decano da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

À minha musa inspiradora, companheira e amor da minha vida, minha esposa Gi, por quem tenho a mais profunda admiração.

Aos meus pais, por todo amor, carinho e apoio ao longo de todos os passos que me trouxeram até aqui.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu orientador, Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria pela confiança e autonomia depositados sobre mim no decorrer deste projeto, além de todo suporte e discussões que contribuíram para meu crescimento científico e intelectual.

À minha esposa Giovana um agradecimento especial, por todo o apoio, carinho, e paciência para me acompanhar por toda a trajetória deste doutorado, sempre ajudando com boas ideias. Aos meus pais, Alexandre e Inês, agradeço pelos exemplos de persistência e luta que sempre me foram passados e o incentivo em procurar o novo e desconhecido sem temer os desafios. Agradeço também a meus irmãos, Felipe e Arthur, por todos os momentos de desabafos, boas risadas e tantos outros em que me aguentaram falando sobre este trabalho.

Agradeço a meus sogros, Antônio e Adirlei (*in memoriam*), que me adotaram como um filho e estiveram presentes no decorrer de grande parte deste trabalho.

À pequena Mel, minha princesa, sempre disposta a uma festa e lambidas sinceras de amor e alegria mesmo nos dias mais complicados.

Aos funcionários do IFSC, em especial os funcionários do grupo de polímeros: Ademir, Bertho, Níbio, Bruno, Débora, Marcos, Rosângela e Simone. Ao departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, pela oportunidade de realização do doutorado, em especial ao Victor, sempre presente e disposto a ajudar.

Aos amigos do laboratório, agradeço por toda a ajuda, parceira e troca de ideias que tanto engrandeceram este trabalho. Aos meu sócios e companheiros nesta louca jornada do empreendedorismo, agradeço por acreditarem neste projeto e abraçarem como se fosse de vocês também. Aos amigos e irmãos da república Chico Lopes, agradeço por todos os anos de convívio e inúmeros momentos de diversão. Aos demais amigos espalhados pelo mundo, cada um tem uma parte especial em minha história e em minhas lembranças.

À CAPES, agradeço pela concessão da bolsa de doutorado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa. À FAPESP, agradeço pela concessão do projeto PIPE, sem o qual o início da empresa seria muito mais difícil.

Enfim, a todos que de uma forma ou outra estiveram envolvidos na realização desde trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

Se você estiver cansado aprenda a descansar, não a desistir.

Banksy

Falhar é uma opção aqui.
Se as coisas não estão falhando,
você não está inovando o suficiente.

Elon Musk

RESUMO

CAGNANI, L. D. **Processamento *roll-to-roll* aplicado na fabricação de células eletroquímicas emissoras de luz totalmente impressas.** 136p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Dispositivos baseados em eletrônica orgânica já estão presentes há vários anos no mercado com displays de OLEDs com alta definição de cores e contraste. Atualmente, essas telas são fabricadas com o uso de pequenas moléculas orgânicas depositadas por técnicas de evaporação a vácuo. A possibilidade de deposição dos materiais poliméricos em solução traz vantagens de fabricação com relação a custos e a velocidade de processamento, além de maiores escalas dimensionais. No entanto, diversos entraves técnicos ainda precisam ser superados para garantir desempenho e estabilidade de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos orgânicos. Neste sentido, este trabalho apresenta um equipamento de deposição *roll-to-roll* de proporções laboratoriais, com o intuito de servir de ponte entre o desenvolvimento acadêmico e as técnicas de produção industriais. Uma primeira versão do equipamento, já apresentado no trabalho de mestrado, foi agora modificado e atualizado com novas funcionalidades. Ele tornou-se mais completo e de operacionalidade mais eficiente, e foi utilizado para a deposição de várias camadas de dispositivos, incluindo a fabricação de eletrodos semitransparentes e da camada ativa de dispositivos luminescentes. Para solucionar as limitações do óxido de estanho e índio (principal condutor semitransparente atualmente) sobre substratos flexíveis, foi validado um eletrodo alternativo, através da síntese e aplicação de nanofios de prata e do polímero condutor PEDOT:PSS por diferentes técnicas de deposição. Também foi investigada a camada ativa de células eletroquímicas emissoras de luz (LEC), depositadas pela técnica *slot-die*, variando-se o polímero luminescente, de emissão azul, e o solvente utilizado. Por fim, foram fabricados dispositivos luminescentes do tipo LEC com diferentes arquiteturas e sobre diferentes substratos. O dispositivo final apresentado foi fabricado com eletrodos otimizados, depositados por *spray* com nanofios de prata e PEDOT:PSS, sendo os dois eletrodos semitransparentes. Com isso, obteve emissão em ambas as polaridades e em ambas as direções.

Palavras-chave: Eletrônica orgânica. Roll-to-roll. Nanofios de prata. Célula eletroquímica. Luminescente.

ABSTRACT

CAGNANI, L. D. **Roll-to-roll processing applied to the production of fully printed light-emitting electrochemical cells.** 136p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Devices based on organic electronics have been present for some years on the market with OLED displays with high color definition and contrast. Currently, these screens are manufactured using organic small molecules deposited by vacuum evaporation techniques. The possibility of deposition of polymeric materials in solution brings manufacturing advantages in terms of costs and processing speed, as well as larger dimensional scales. However, several technical barriers still need to be overcome to ensure performance and stability of organic electronic and optoelectronics devices. In this sense, this work presents roll-to-roll deposition equipment of laboratory proportions, in order to serve as a bridge between academic development and industrial production techniques. A first version of the equipment, already presented in the master's work, has now been modified and updated with new functionalities. It has become more complete and more operationally efficient, and has been used for the deposition of several layers of devices, including the manufacture of semitransparent electrodes and the active layer of luminescent devices. To solve the limitations of indium tin oxide (the main semitransparent conductor today) on flexible substrates, an alternative electrode was validated through the synthesis and application of silver nanowires and the PEDOT: PSS conductive polymer by different deposition techniques. It was also investigated the active layer of light-emitting electrochemical cells (LEC), deposited by the slot-die technique, varying the blue-emitting luminescent polymer and the solvent used. Finally, luminescent LEC devices were manufactured with different architectures and on different substrates. The final device presented was manufactured with optimized electrodes, deposited by spray with silver nanowires and PEDOT:PSS, the two electrodes being semi-transparent. With this, it obtained emission in both polarities and in both directions.

Keywords**:** Organic Electronics. Roll-to-roll. Silver nanowires. Electrochemical cell. Luminescent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplos de pequenas moléculas e polímeros utilizados em eletrônica orgânica..28

Figura 2 - Estrutura química de alguns polímeros conjugados: poli(p-fenileno vinileno) (PPV), polifluoreno (PFO) e politiofeno (PT).....33

Figura 3 - Diagrama esquemático dos níveis energéticos do orbital pz do carbono, da dupla ligação do acetileno e do poliacetileno (24).....34

Figura 4 - Estrutura química do PEDOT e PSS.....36

Figura 5- Preço de mercado do Índio e Prata nos últimos 8 anos. 38

Figura 6 - Esquemático do processo de revestimento wire-bar; estrutura da barra com ampliação para o fio enrolado e processo de revestimento por arrasto. 41

Figura 7 - Esquemático do processo de revestimento por faca (esquerda) e simulação 3D da deposição (direita). 42

Figura 8 - Esquemático dos processos de impressão por rotogravura (esquerda) e simulação 3D da deposição (direita).....45

Figura 9 - Esquemático do processo de revestimento por Slot-die (esquerda) e simulação 3D da deposição (direita).....46

Figura 10 - Esquemático frontal e lateral de uma cabeça de deposição slot-die, onde (a) representa uma cabeça pequena, sem distribuição da tinta e (b) e (c) uma cabeça grande com sistema de distribuição de tinta na entrada e no centro, respectivamente. 47

Figura 11 - Tela serigráfica com lineatura de 60 e 120 fios/cm e simulação 3D da tela gravada. 49

Figura 12 - Esquemático de funcionamento da serigrafia. 49

Figura 13 - Fotografia dos aparatos de impressão por serigrafia (telas e rodo) e tintas utilizadas (PEDOT:PSS e pasta de prata) à esquerda e esquemático de funcionamento da serigrafia rotativa à direita.....50

Figura 14 - Esquemático do processo de revestimento por spray (esquerda) e simulação 3D da deposição (direita). 51

Figura 15 – Equipamento para deposição spray SPALAS^{TM} Coater da empresa Nanotrons. . 53

Figura 16 - Diferentes arquiteturas de células solares orgânicas, com seus respectivos níveis energéticos. 56

Figura 17 - Arquitetura básica de um dispositivo luminescente orgânico e representação de seus níveis de energia a direita. 57

Figura 18 - Representação esquemática do estado da arte em OLEDs e LECs. Enquanto dispositivos OLED dependem de multicamadas para um eficiente transporte de cargas, dispositivos LEC com apenas uma camada e eletrodos estáveis no ambiente consegue este transporte devido aos íons dissociados. 59

Figura 19 - Representação esquemática dos mecanismos de operação das LECs com tensão suficiente para formação da junção PIN. Adaptado de (71). 60

Figura 20 – Fórmula química dos materiais utilizados na síntese de nanofios de prata (acima) e reações envolvidas no processo (abaixo). 62

Figura 21 - Estrutura química dos polímeros luminescentes, do eletrólito PEO e do Sal de Lítio. 64

Figura 22 - Sistema 4-pontas desenvolvido no grupo e fonte Keithley utilizados para medidas de resistência de folha. A direita um esquema de funcionamento com indicação dos eletrodos por onde a corrente é injetada. 66

Figura 23 - Equipamento R2R laboratorial desenvolvido pelo pesquisador no trabalho de mestrado (esquerda) e com atualizações recentes como chapa de cobre, bomba de seringa e cabeça slot-die (direita). 67

Figura 24 – Fotografia do sistema de secagem dos filmes finos. Chapa de cobre com furação para o termopar sobre a chapa aquecedora. 68

Figura 25 - Primeira versão da cabeça de *Slot-die* desenvolvida em SolidWorks® (esquerda) e montada (direita). 68

Figura 26 - Segunda versão da cabeça de deposição *Slot-die* em SolidWorks® (acima) e montada (abaixo). 69

Figura 27 – Fotografia da bomba de seringa desenvolvida. 70

Figura 28 - Sistema de controle do equipamento fechado (esquerda) e aberto (direita). 71

Figura 29 - Fotografia da coifa montada sobre o equipamento para exaustão dos gases no

Grupo de Polímeros Bernhard Gross - IFSC. 72

Figura 30 - Equipamento montado no Instituto Tyndall em Cork - Irlanda (esquerda) e deposição de P3HT por *Slot-die* na fabricação de OPVs impressas (direita). 73

Figura 31 - Imagem de MEV e medidas do diâmetro dos nanofios de prata sintetizados. 76

Figura 32 - Medidas de diâmetro dos nanofios sintetizados pela rota padrão. 76

Figura 33 - Distribuição de diâmetros das amostras analisadas. 77

Figura 34 - Imagem de MEV e medidas do comprimento dos nanofios de prata sintetizados. 77

Figura 35 - Medidas de comprimento dos nanofios sintetizados pela rota padrão. 78

Figura 36 - Distribuição de comprimentos das amostras analisadas. 78

Figura 37 - Espectro EDX dos nanofios de prata sintetizados. 79

Figura 38 - Imagem de MEV e medidas do diâmetro dos nanofios de prata sintetizados com PVP 1M. 80

Figura 39 - Medidas de diâmetro dos nanofios sintetizados com PVP 1M. 80

Figura 40 - Distribuição dos diâmetros das amostras analisadas. 81

Figura 41 - Imagem de MEV e medidas do comprimento dos nanofios de prata sintetizados com PVP 1M. 81

Figura 42 - Medidas de comprimento dos nanofios sintetizados com PVP 1M. 82

Figura 43 - Distribuição de comprimentos das amostras analisadas. 82

Figura 44 - Imagem de MEV e medidas do diâmetro dos nanofios de prata sintetizados com relação PVP:$AgNO_3$ = 3:1. 83

Figura 45 - Medidas de diâmetro dos nanofios sintetizados com variação na relação PVP:$AgNO_3$. 84

Figura 46 - Distribuição dos diâmetros das amostras analisadas. 84

Figura 47 - Imagem de MEV e medidas do comprimento dos nanofios de prata sintetizados com relação PVP:AgNO3 = 3:1. 85

Figura 48 - Medidas de comprimento dos nanofios sintetizados com variação na relação PVP:AgNO3. 85

Figura 49 - Distribuição dos comprimentos das amostras analisadas..... 86

Figura 50 - Microscopia óptica dos filmes de PEDOT:PSS com 10% em peso de Nanofios de Prata (esquerda) e 30% em peso de Nanofios de Prata (direita)..... 88

Figura 51 - Transmitância em função do comprimento de onda (esquerda) e tensão em função da corrente (direita) para os 4 filmes de PEDOT:PSS e nanofios analisados. 88

Figura 52 – Microscopia óptica dos filmes de PEDOT:PSS com 10% em peso de Nanofios de Prata (esquerda) e 30% em peso de Nanofios de Prata (direita)..... 90

Figura 53 - Transmitância em função do comprimento de onda (esquerda) e tensão em função da corrente (direita) para os filmes de PEDOT:PSS e nanofios com espessura teórica fixa. .. 90

Figura 54 - Lâmina de vidro colada ao substrato de PET para deposição pela técnica *slot-die*. 91

Figura 55 - Transmitância em função do comprimento de onda (esquerda) e tensão em função da corrente (direita) para os filmes de PEDOT:PSS e nanofios depositados sobre vidro..... 92

Figura 56 - Microscopia óptica dos filmes de PEDOT:PSS (esquerda) e com 2% em peso de Nanofios de Prata (direita) depositados por serigrafia em tela de 120 fios por centímetro..... 94

Figura 57 - Transmitância em função do comprimento de onda (esquerda) e tensão em função da corrente (direita) para os filmes de PEDOT:PSS e nanofios depositados por serigrafia. ... 95

Figura 58 - Transmitância em função do comprimento de onda para os filmes de PEDOT:PSS depositados por *spray*. Os valores de resistência de folha se encontram na legenda, assim como a velocidade de deposição. 97

Figura 59 - Nanofios de prata depositados pela técnica de spray com diferentes velocidades, onde a numeração sobre as imagens corresponde à velocidade utilizada em pol/min. 98

Figura 60 - Transmitância em função do comprimento de onda para os filmes de Nanofios de prata depositados por spray. Os valores de resistência de folha das amostras se encontram na legenda, assim como a velocidade de deposição. 98

Figura 61 - Transmitância em função do comprimento de onda para os filmes multicamada depositados por spray. Os valores de resistência de folha das amostras se encontram na legenda, assim como a velocidade de deposição, onde P representa a velocidade de deposição do PEDOT:PSS e NF a dos nanofios. 100

Figura 62 - Resistência de folha em função da transmitância a 450 nm para todas as amostras

produzidas, divididas por técnica de deposição utilizada. 101

Figura 63 - Resistência de folha em função da transmitância a 450 nm para todas as amostras produzidas, divididas pela presença ou não de nanofios de prata na solução. 102

Figura 64 - Microscopia de força atômica da camada ativa com o polímero Poli[9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil] e diferentes solventes. 107

Figura 65 - Espectro de absorção normalizado em função do espectro de luz sobre os filmes do polímero ADS129BE depositados com diferentes solventes. 108

Figura 66 - Arquitetura das LECs fabricadas sobre vidro para estudo da camada ativa. 109

Figura 67 - Curvas de corrente e luminância em função da tensão aplicada a dispositivos fabricados com o polímero ADS129BE e os solventes THF, Tolueno e Cicloexanona. 109

Figura 68 - Curvas de corrente e luminância em função da tensão aplicada a dispositivos fabricados com o polímero ADS129BE e mistura de solventes. 110

Figura 69 - Microscopia de força atômica da camada ativa com o polímero Poli[9,9-di-(2-etil-hexil)-fluorenil-2,7-diil] e diferentes solventes. 112

Figura 70 - Espectro de absorção normalizado em função do espectro de luz dos filmes do polímero ADS131BE depositados com diferentes solventes. 113

Figura 71 - Curvas de corrente e luminância em função da tensão aplicada a dispositivos fabricados com o polímero ADS131BE e os solventes THF, Tolueno e Cicloexanona. 114

Figura 72 - Curvas de corrente e luminância em função da tensão aplicada a dispositivos fabricados com o polímero ADS131BE e mistura de solventes. 115

Figura 73 –Desenho esquemático do dispositivo Modelo 1 fabricado e em operação (esquerda). Camada ativa depositada sobre papel alumínio por slot-die (direita). 118

Figura 74 - Dispositivos após impressão do ânodo por serigrafia no processo de secagem. . 118

Figura 75 - Fotografia dos dispositivos emissores de luz acesos com uma tensão de 12 V e flexionados na vertical e horizontal à esquerda. Densidade de corrente e luminância em função da tensão de excitação obtidas de um dispositivo emissor de luz produzido utilizando a arquitetura Al/CA/PEDOT:PSS à direita. 119

Figura 76 - Fotografia do dispositivo fabricado completamente por slot-die, apagado à

esquerda, durante o início da operação no centro e completamente aceso à direita. 120

Figura 77 - Desenho esquemático do dispositivo Modelo 3 fabricado e em operação..... 121

Figura 78 - Densidade de corrente e luminância em função da tensão de operação (esquerda). Fotografia do dispositivo em operação, Vp = 10V (direita). 121

Figura 79 - Substratos preparados com deposição por spray de PEDOT:PSS e nanofios de prata..... 122

Figura 80 - Deposição da camada ativa sobre os substratos de PET com eletrodo semitransparente impresso por *spray*..... 123

Figura 81 – Desenho esquemático do dispositivo Modelo 4 fabricado e em operação (esquerda). Fotografia do dispositivo final (direita). 124

Figura 82 - Fotografia dos dispositivos em operação com emissão pelo lado inferior acima e superior abaixo, Vp = 10V (esquerda). Densidade de corrente e luminância em função da tensão de operação (direita). 124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparativo de técnica de deposição presentes no equipamento. (50) (49) (51) ... 40

Tabela 2 - Características dos filmes de PEDOT:PSS e nanofios analisados. 89

Tabela 3 - Características dos filmes de PEDOT:PSS e nanofios com espessura teórica fixa analisados. 91

Tabela 4 - Características dos filmes de PEDOT:PSS e nanofios depositados sobre vidro. 93

Tabela 5 - Características dos filmes de PEDOT:PSS e nanofios depositados por serigrafia. . 95

Tabela 6 - Análise de solubilidade dos materiais que compõe a camada ativa das LECs em diferentes solventes. Os itens que apresentam o símbolo V obtiveram boa solubilidade, ~ uma solubilidade limitada e X não solubilizaram. 104

Tabela 7 - Soluções testadas no estudo, com o solvente utilizado para dissolver cada material e a aparência da solução final na proporção de 1:1:0,2 dos materiais Luminescente:PEO:Sal. 105

Tabela 8 - Parâmetros de deposição e secagem dos filmes finos pela técnica *Slot-die*. As propriedades das misturas de solventes com asterisco (*) representam aproximações calculadas, uma vez que não foram medidas. 106

LISTA DE SIGLAS

ADS – American Dye Source

ADS128GE - Poli[(9,9-dioctil-2,7-divinilenofluorenileno)-alt-co-(1,4-fenileno)]

ADS129BE - Poli[9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil]

ADS131BE - Poli[9,9-di-(2-etil-hexil)-fluorenil-2,7-diil]

AFM – Microscopia de força atômica

C.A. – Camada ativa

DAQ – Sistema de aquisição de dados

DCE – Dupla camada elétrica

DMSO – Dimetilsulfóxido

ECD – Modelo de dopagem eletroquímica

ED – Modelo eletrodinâmico

EDX - Espectroscopia de raio-X

EG – Etileno glicol

EO – Eletrônica orgânica

FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

FTO - Óxido de estanho e flúor

HOMO – *Highest occupied molecular orbital*

ITO - Óxido de estanho e índio

LCD – Display de cristal líquido

LEC - Célula eletroquímica emissora de luz

LUMO - *Lowest unoccupied molecular orbital*

MCT – Material condutor transparente

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

NF - Nanofio

OLED - Diodo emissor de luz orgânico

OPV – Fotovoltaico orgânico

OTFT – Transistor orgânico de filme fino

PEDOT - Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)

PEO – Poli(óxido de etileno)

PET – Poli(tereftalato de etileno)

PFO – Polifluoreno

PID – Controle proporcional integral derivativo

PIPE - Pesquisa Inovativa em Pequenas Empresas

PLED - Diodo emissor de luz polimérico

PPV - Poli(p-fenileno vinileno)

PSS - Poli(ácido estirenossulfônico)

PT – Politiofeno

PVD – Deposição física de vapor

PVDF - Poli(fluoreto de vinileno)

PVP - Poli(vinilpirrolidona)

R2R – Roll-to-roll

RFID – Identificação por rádio frequência

SM-OLED - Diodo emissor de luz orgânico de moléculas pequenas

SPALAS™ - *Spray Assisted Layer-by-layer Assembly*

S-PVD - Deposição física de vapor por pulverização

THF - Tetrahidrofurano

TriLi - Trifluorometanosulfonato de lítio

UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 27

2. DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS ORGÂNICOS IMPRESSOS 33

2.1. Atividade semicondutora dos polímeros conjugados 33

2.2. Eletrodo semitransparente 35

2.2.1. PEDOT:PSS 36

2.2.2. Nanofios metálicos 37

2.3. Técnicas de deposição *Roll-to-roll* 39

2.3.1. Wire-bar 40

2.3.2. Knife-over-roll 42

2.3.3. Rotogravura 44

2.3.4. Slot-die 46

2.3.5. Serigrafia 48

2.3.6. Spray 51

2.4. Dispositivos impressos 53

2.4.1. Fotovoltaicos orgânicos (OPV) 54

2.4.2. Luminescentes orgânicos (OLED) 56

2.4.3. Células eletroquímicas emissoras de luz (LEC) 57

3. MATERIAIS E MÉTODOS 61

3.1. Síntese poliol para fabricação de nanofios de prata 61

3.2. Polímeros e materiais utilizados 63

3.2.1. PEDOT:PSS 63

3.2.2. Camada ativa 64

3.3. Métodos e equipamentos de caracterização 65

4. EQUIPAMENTO *ROLL-TO-ROLL* 67

4.1. Conclusões parciais 73

5. ELETRODO SEMITRANSPARENTE 75

5.1. Síntese de Nanofios de prata 75

5.1.1. Variação da massa molar do Poli(vinilpirrolidona) (PVP) 79

5.1.2. Variação da relação molar PVP:$AgNO_3$ 82

5.2. Deposição do eletrodo semitransparente 86

5.2.1. *Slot-die* de PEDOT:PSS com nanofios sintetizados 87

5.2.2. Serigrafia de PEDOT:PSS com nanofios sintetizados 93
5.2.3. Spray de PEDOT:PSS e nanofios sintetizados 96
5.3. Conclusões parciais 100
6. FILMES DE POLIFLUORENO DE EMISSÃO NO AZUL 103
6.1. Polímero luminescente azul: Poli[9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil] – ADS129BE 106
6.2. Polímero luminescente azul: Poli[9,9-di-(2-etil-hexil)-fluorenil-2,7-diil] – ADS131BE 110
6.3. Conclusões parciais 115
7. FABRICAÇÃO DE CÉLULAS ELETROQUÍMICAS EMISSORAS DE LUZ (LEC) 117
7.1. Modelo 1 - Papel Alumínio / C.A. (*slot-die*) / PEDOT:PSS (serigrafia) 117
7.2. Modelo 2 - Papel Alumínio / C.A. (*slot-die*) / PEDOT:PSS (*slot-die*) 119
7.3. Modelo 3 - PEDOT:PSS (*slot-die*) / C.A. (*slot-die*) / Alumínio (evaporado) 120
7.4. Modelo 4 –PEDOT:PSS (*spray*) / Nanofios de prata (*spray*) / C.A. (*slot-die*) / PEDOT:PSS (spray) 122
7.5. Conclusões parciais 125
CONCLUSÕES 127
REFERÊNCIAS 129

1. INTRODUÇÃO

Tendemos a imaginar os polímeros como materiais isolantes e baratos, com uma infinidade de aplicações em nossa vida cotidiana. Estes materiais vêm revolucionando a indústria nas últimas décadas e nos dias de hoje está presente em inúmeros produtos de consumo. Estima-se que desde os anos 1950, quando se iniciou a produção em larga escala desses materiais, até hoje, mais de 8,3 bilhões de toneladas de plástico já foram produzidos (1). Porém, uma nova classe desses materiais vem revolucionando a indústria eletrônica, hoje dominada pelo silício. Os polímeros conjugados, cuja estrutura molecular tem a característica de alternar ligações simples e duplas, apresentam propriedades optoeletrônicas únicas, com aplicações potenciais em células solares, luminescentes, sensores e transistores.

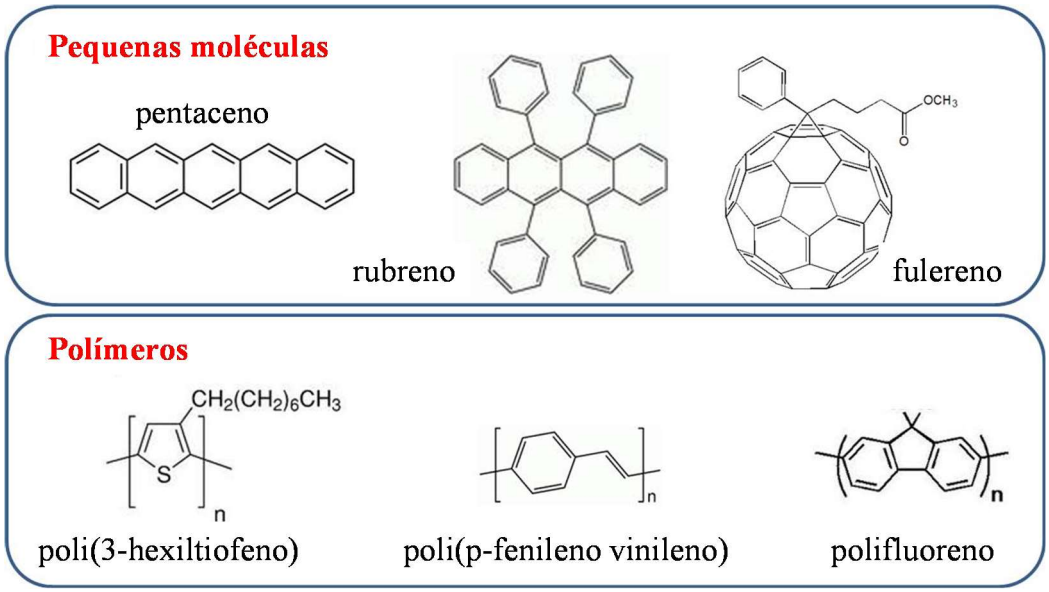
Um resultado científico relevante com esses materiais data de 1976, quando Murayama e colaboradores observaram que o poli(fluoreto de vinileno), ou PVDF, apresentava ferroeletricidade intrínseca e consequentemente atividade piezoelétrica (2). No ano seguinte, Chiang, junto dos professores Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid e Alan Heeger, observaram que a dopagem de filmes de poliacetileno com iodo resultava em um brilho metálico e elevada condutividade elétrica (3). Os três cientistas foram agraciados com o Nobel em química de 2000 pelo trabalho na compreensão do processo de oxidação da cadeia polimérica e consequente geração da carga positiva (buraco) que se move ao longo da cadeia, conferindo a característica condutora elétrica (3) (4) (5).

A partir desta descoberta, durante os anos 1980, diversos outros materiais poliméricos passaram a ser estudados sob o efeito da dopagem química (6) (7). Até que em 1990, Burroughes e colaboradores, da Universidade de Cambridge – UK, fabricam o primeiro diodo emissor de luz polimérico (PLED), utilizando poli(p-fenileno vinileno) (PPV) como camada ativa (8). Este estudo intensificou as pesquisas na síntese e aplicação de novos polímeros condutores e luminescentes (9) (10) (11), demonstrando as vantagens desta tecnologia com alta eficiência, baixa tensão de operação e emissão em praticamente todo espectro visível (12).

O estudo desta nova classe de materiais optoeletrônicos à base de carbono recebe o nome de Eletrônica Orgânica (EO) e se divide entre pequenas moléculas e polímeros, como ilustrado na Figura 1. Dispositivos luminescentes à base de pequenas moléculas, ou diodos emissores de

luz orgânicos (OLED), já são uma realidade atualmente, estando presentes em telas de celulares, *tablets* e até mesmo televisores com até 65 polegadas e curvos (13). Por outro lado, os dispositivos luminescentes à base de polímeros (PLED) ainda enfrentam dificuldades relacionadas ao processamento e estabilidade, impedindo-os de se tornarem produtos comerciais.

Figura 1 - Exemplos de pequenas moléculas e polímeros utilizados em eletrônica orgânica.



O custo de produção dos produtos OLED disponíveis no mercado é igual ou superior à tecnologia LCD, devido ao fato de utilizar as mesmas técnicas de evaporação física de vapor (PVD) da eletrônica inorgânica, ou seja, em câmaras de alto vácuo (14). Uma das principais vantagens da EO está no fato dos materiais permitirem o processamento em soluções, viabilizando um sistema de produção contínuo, em larga escala e a baixo custo. No ramo de pesquisas, a técnica de *spin-casting* tem grande aceitação, mas cada dispositivo deve ser tratado individualmente, tornando assim, o processo lento e não reprodutível em escala industrial. Além disso existe uma perda considerável de material, tornando inviável do ponto de vista financeiro.

O processamento *roll-to-roll* (R2R) tem sido utilizado há muito tempo pela indústria gráfica na impressão de jornais, revistas, embalagens e diversos outros materiais de comunicação, devido principalmente às altas velocidades de impressão sem perda de resolução. Além disso, possibilita sobrepor diversas camadas de cores primárias com boa precisão, permitindo cobrir praticamente todo o espectro de cores (15). Nos últimos anos, com os estudos em eletrônica orgânica avançando, a indústria eletrônica tem se voltado para essas técnicas de impressão com grande interesse, uma vez que os materiais poliméricos podem ser depositados em solução. Além disso, os custos de produção são reduzidos drasticamente e permite a

fabricação de dispositivos de grandes áreas de forma contínua.

Este processamento se baseia na deposição de filmes finos sobre substratos flexíveis de largura fixa e de comprimento variável. Os substratos devem possuir propriedades mecânicas como flexibilidade e resistência à tração, uma vez que são desenrolados de uma bobina inicial e tencionados por diversos rolos. As camadas de filmes finos (espessuras nanométricas) com diferentes propriedades são depositadas em solução, umas sobre as outras em uma estrutura do tipo sanduíche, que caracteriza os dispositivos optoeletrônicos ou sensores orgânicos. Uma vez efetuado o processamento das camadas sobre o substrato este é rebobinado em outro rolo no final do processo. Além das operações de deposição dos filmes em camadas, pode haver outros processos ou passos envolvidos, tais como limpeza do substrato, tratamento de superfície, pré-aquecimento, secagem, cura por UV, encapsulamento e corte.

Algumas das aplicações mais promissoras da eletrônica impressa em grandes áreas são células fotovoltaicas, antenas de RFID, sensores e luminescentes com aplicações em iluminação (16). Porém, o mercado de eletrônica impressa a base de polímeros encontra-se em estágio inicial, sendo ainda muito dependente de pesquisa e desenvolvimento tanto de materiais com maior desempenho e confiabilidade como de novas técnicas de produção e encapsulamento.

Outra vertente da eletrônica impressa tem o foco na produção de dispositivos miniaturizados, com necessidade de alta resolução. Entre estes dispositivos podemos citar transistores, sensores e luminescentes com aplicações em displays. Nesta vertente, técnicas como jato de tinta e de impressão gráfica como rotogravura e flexografia vem sendo investigadas (17) (18) (19) (20).

A versatilidade do processamento *roll-to-roll*, que pode ser composto por diversas técnicas de deposição em sequência, possibilita a fabricação de diversos dispositivos de forma contínua. Porém, avanços científicos e tecnológicos precisam ser alcançados para que os atuais dispositivos desenvolvidos em laboratório, utilizando técnicas de fabricação manuais e individuais, com alto desperdício de material, possam vir a ser fabricados no futuro por processos R2R a custo competitivo (21). Um dos principais desafios é a adaptação das diversas camadas que formam os dispositivos, depositadas em laboratório por *spin-casting* e evaporação em alto vácuo, para técnicas de deposição contínua.

Embora existam equipamentos de impressão gráfica próprios para pesquisas, seu uso se restringe a limitados grupos pelo mundo devido ao alto custo de aquisição e manutenção, além

da grande quantidade de material necessário para operar, tanto em relação às soluções quanto substrato. Com o auxílio desses equipamentos podem ser estudadas diversas técnicas disponíveis no processo *roll-to*-roll, e assim verificar a que melhor se enquadra na deposição de cada camada (16). Porém, há ainda de considerar outras variáveis como escolha de solventes, adaptação das tintas à cada técnica, temperatura e tempo de secagem, cura dos materiais e ajustes relativos ao melhor desempenho das técnicas de deposição.

Visando esta necessidade, empresas ao redor do mundo tem criado modelos de equipamento *roll-to-roll* de pequeno porte destinados à pesquisa, sendo esses equipamentos essenciais para a conexão entre os processos de fabricação laboratoriais e uma linha de produção industrial. No geral, esses equipamentos são destinados a testes de tintas e substratos para a indústria em casos onde seria inviável a utilização de uma linha de impressão completa para testes. Porém, esses mesmos equipamentos vêm sendo adaptados e se mostram úteis em estudos das técnicas de fabricação de dispositivos escaláveis.

Uma análise dos poucos equipamentos disponíveis no mercado constatou uma grande deficiência, longe das reais necessidades de pesquisa, e principalmente, muito aquém da expectativa de crescimento deste mercado. Os equipamentos, no geral, apresentam poucos ajustes, pouco ou nenhum *feedback* das variáveis de processo, e limitados sistemas de deposição, com apenas uma técnica por equipamento. Estas características inviabilizam a alternância de técnicas de deposição nas diversas camadas necessárias para o desenvolvimento de um dispositivo funcional.

Por estes motivos, surgiu o interesse de desenvolver um equipamento que seja voltado especificamente para a realidade das pesquisas em eletrônica impressa, que demandam um equipamento versátil e com baixo consumo de materiais. Um equipamento nacional, que possa acelerar as pesquisas no setor, reduzindo os obstáculos para o desenvolvimento de dispositivos orgânicos na área de luminescentes e fotovoltaicos, com técnicas de impressão em grandes áreas e baixo desperdício de material, atuando como uma ponte entre a pesquisa e a fabricação de dispositivos orgânicos em escala industrial.

Neste contexto, o objetivo principal desse trabalho foi o aprimoramento do equipamento desenvolvido durante o mestrado (22), melhorando os ajustes ao operador e incluindo novas técnicas de deposição. Além de demonstrar a viabilidade técnica e operacional para o uso do equipamento, ainda tem-se por objetivo o desenvolvimento de um dispositivo luminescente totalmente impresso. Para que isso seja possível um eletrodo semitransparente que possa ser fabricado em solução, substituindo os óxidos evaporados geralmente utilizados em dispositivos

sobre vidro, se faz necessário.

No Capítulo 2 serão introduzidas as propriedades dos dispositivos orgânicos impressos, com descrição dos polímeros conjugados que os compõe e dos eletrodos semitransparentes disponíveis, com opções processadas em solução. Também serão descritas as técnicas de deposição presentes no equipamento e outras compatíveis com processamento contínuo utilizadas neste trabalho, e por fim serão apresentados os principais dispositivos fabricados por estas técnicas. Já o Capítulo 3 aborda os materiais e métodos envolvidos nos processos realizados neste trabalho, com apresentação da rota de síntese dos nanofios de prata, além da apresentação dos polímeros utilizados e dos métodos de análise envolvidos nas caracterizações.

Iniciando os resultados do trabalho, o Capítulo 4 apresenta o equipamento *roll-to-roll* desenvolvido. Um protótipo que vem abrindo novas alternativas à pesquisa e ao desenvolvimento desta tecnologia, tanto para estudos de construção de novos dispositivos orgânicos, como o aperfeiçoamento das técnicas de impressão *roll-to-roll* em larga escala. O equipamento proposto teve apoio da FAPESP para o seu desenvolvimento, na alínea de Pesquisa Inovativa em Pequenas Empresas (PIPE – Processo FAPESP 2014/50600-7). Com isso, o principal resultado deste trabalho de pós-graduação foi e está sendo a criação de uma empresa para o desenvolvimento de equipamentos laboratoriais nacional, focados principalmente no estudo do processo de fabricação de eletrônica orgânica, podendo viabilizar diversos projetos brasileiros nas instituições de pesquisa neste ramo.

No Capítulo 5, o equipamento desenvolvido foi utilizado na fabricação de eletrodos semitransparentes sobre substratos plásticos e vidro. O eletrodo semitransparente é um item primordial em dispositivos optoeletrônicos, uma vez que permite a passagem da corrente e da luz emitida ou absorvida. Neste sentido, foram sintetizados nanofios de prata e incorporados em filmes de PEDOT:PSS utilizando três técnicas de deposição. Assim, foi obtido um eletrodo processado em solução, com características ópticas e elétricas compatíveis com o ITO sobre PET.

Além dos eletrodos, no Capítulo 6, foi depositada a camada ativa de dispositivos luminescentes do tipo célula eletroquímica emissora de luz (LEC). Neste estudo, dois polímeros de emissão azul derivados do polifluoreno foram utilizados e comparados quanto a morfologia dos filmes e performance. Além da variação do polímero semicondutor, o solvente utilizado na solução foi estudado. No total, foram testados 5 solventes ou combinações destes para cada um

dos polímeros, chegando a escolha de um material mais indicado para aplicações em LEC.

Para finalizar, por meio de deposições feitas no equipamento e por outras técnicas compatíveis com produção *roll-to-roll*, chegou-se a dispositivos luminescentes totalmente impressos e flexíveis, com emissão frontal e traseira, como apresentado no Capítulo 7. Além da arquitetura final, outras variações com uso de substratos metálicos foram apresentadas.

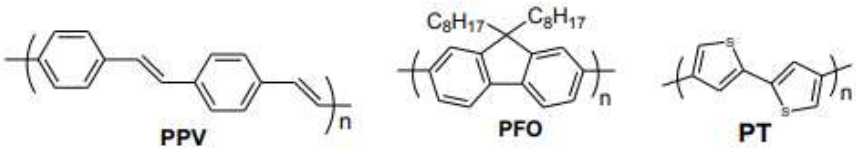
2. DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS ORGÂNICOS IMPRESSOS

Neste capítulo são apresentadas desde as propriedades dos polímeros conjugados (Seção 2.1), as quais são base do seu caráter semicondutor e que propiciam a essas moléculas serem elementos ativos de toda eletrônica orgânica, até os materiais utilizados como eletrodo semitransparente e uma breve descrição de suas propriedades, com destaque aos nanofios metálicos (Seção 2.2). Também são apresentadas as técnicas de deposição que integram o equipamento *roll-to-roll* desenvolvido neste trabalho, e aquelas compatíveis com o processamento contínuo e também utilizadas neste trabalho (Seção 2.3). Por fim, é apresentada uma revisão atualizada sobre os dispositivos orgânicos fabricados por técnicas de impressão (Seção 2.4)

2.1. Atividade semicondutora dos polímeros conjugados

Os polímeros orgânicos conjugados são caracterizados, no geral, pela conjugação de grupos vinil e aromáticos e compostos heterocíclicos, ou seja, alternância de ligações duplas e simples na cadeia principal. Na Figura 2 são apresentadas as estruturas de alguns dos mais importantes e estudados polímeros conjugados, sendo os derivados de polifluoreno (PFO) os principais materiais utilizados nesta Tese.

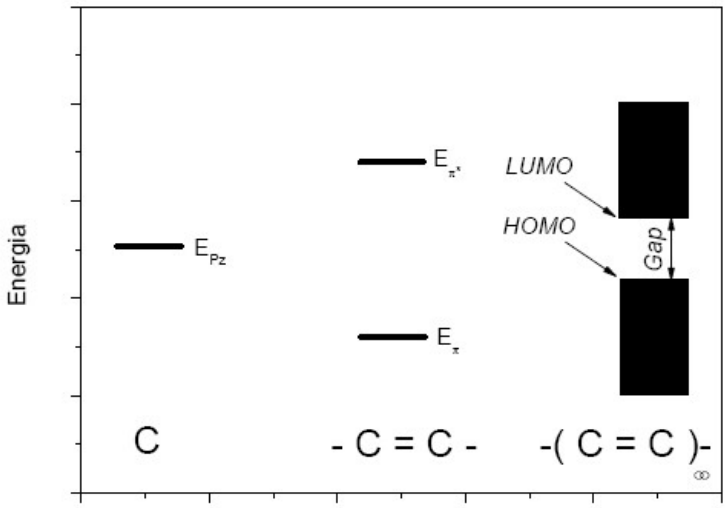
Figura 2 - Estrutura química de alguns polímeros conjugados: poli(p-fenileno vinileno) (PPV), polifluoreno (PFO) e politiofeno (PT).



Em teoria, a ligação entre dois átomos resulta em dois estados de energia, que recebem o nome de orbital ligante e antiligante, como está demonstrado na Figura 3. A estrutura eletrônica molecular, que apresenta níveis discretos de energia, leva à formação de bandas no caso de moléculas muito grandes. Como resultado, os polímeros conjugados apresentam estrutura de bandas compatíveis com a de um semicondutor, como mostra a Figura 3 (23). No caso das ligações duplas, o conjunto dos orbitais π leva uma das bandas a ficar totalmente preenchida por elétrons, cujo nível mais elevado é denominado de HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). Já no conjunto dos orbitais π*, completamente vazios, o nível de energia

mais baixo desocupado recebe o nome de LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). A diferença entre estes dois níveis de energia define o *gap* eletrônico do material, cujos valores são em geral de alguns elétron-volts.

Figura 3 - Diagrama esquemático dos níveis energéticos do orbital pz do carbono, da dupla ligação do acetileno e do poliacetileno (24).



Assim como um semicondutor inorgânico, com bandas de valência e de condução, quando há a excitação energética de um elétron do HOMO para o LUMO, um par elétron-buraco é formado. No caso de polímeros conjugados, é formado um par elétron-buraco ligado através da interação coulombiana, chamado de éxciton. Este éxciton se comporta como uma partícula, podendo se mover pela cadeia polimérica até ser dissociado ou se recombinar voltando ao estado fundamental, emitindo luz (fóton) e/ou gerando vibrações nas cadeias (fônon). A energia liberada no decaimento do éxciton corresponde, em princípio, ao *gap* do material subtraída a sua energia de ligação (25) (26).

Esta característica de condução dos polímeros conjugados, com um *bandgap* proibido, assim como nos semicondutores inorgânicos, é o que confere a estes materiais inúmeras aplicações na área de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos (27). Suas propriedades eletrônicas os levam a ser também utilizados como condutores em proteções antiestáticas, em blindagem eletromagnética e em materiais de eletrodos. Entre os dispositivos optoeletrônicos mais comumente estudados, podemos citar os fotovoltaicos, com excitação fotônica, dissociação dos éxcitons formados e extração dos portadores livres através dos eletrodos, e também os dispositivos luminescentes, que emitem luz quando portadores injetados pelos eletrodos se encontram formando éxcitons, os quais se recombinam emitindo fótons.

2.2. Eletrodo semitransparente

Dispositivos optoeletrônicos podem converter eletricidade em luz ou a luz em eletricidade, mas sua operação exige que ao menos um dos eletrodos deve obrigatoriamente ser transparente. Este eletrodo transparente deve ter boa condutividade, evitando perdas elétricas e aquecimento e permitindo o aumento da área destes dispositivos e a operação em baixas tensões. Além disto, a alta transmitância principalmente no espectro visível é de extrema importância, uma vez que deve permitir que o dispositivo emita ou absorva praticamente toda a luz que o atravessa. Óxidos metálicos são atualmente os maiores exemplos de materiais com estas características, e entre eles o óxido de estanho dopado com índio (ITO) é o condutor transparente mais utilizado, com venda de aproximadamente $1.6 bilhões em 2013, ou 93% de todo o mercado de condutores transparentes (28), isso devido principalmente à alta transmitância (> 90%) e baixa resistência elétrica (10 Ω/□ no vidro) deste material.

O ITO tem sido utilizado por toda a indústria de displays LCD, plasma e telas sensíveis ao toque, além de revestimentos ópticos como refletor infravermelho e camada anti-congelamento em para-brisas de aviões ou em extensômetros em ambientes hostis. Entretanto, quando falamos de dispositivos optoeletrônicos orgânicos e flexíveis fabricados por técnicas de impressão gráficas o ITO apresenta algumas limitações críticas. O primeiro ponto que podemos levantar está relacionado ao ITO ser uma cerâmica e por este motivo ser rígido e propenso a fratura quando flexionado. Isto limita seu uso em dispositivos flexíveis e também aos processos de fabricação *roll-to-roll*.

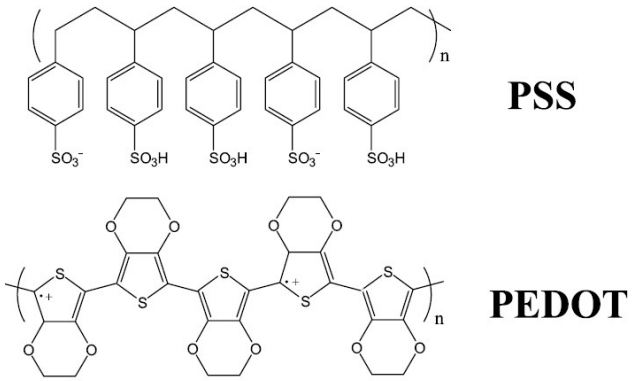
Outro fator de extrema importância quando se leva em conta a fabricação em larga escala de dispositivos impressos é o custo de fabricação de cada etapa e o gasto energético envolvido neste processo. A quantidade de índio disponível na crosta terrestre é baixa (0,05ppm), e seu custo é consequentemente alto, em média $600/kg (29). Porém, no caso de filmes finos, somente 2% do custo final é atribuído ao preço do material Índio. A maior parte do custo do ITO vem do lento e custoso processo de fabricação por Deposição Física de Vapor por Pulverização (S-PVD - *sputtering physical vapor deposition*) (30), um processo realizado em alto vácuo com aplicação de tensões da ordem de quilovolts (kV) para formação do plasma necessário ao processo. Por este motivo, o consumo de energia para deposição do ITO corresponde a 87% do total de consumo de energia na produção de fotovoltaicos orgânicos (OPV) (31). Além de representar mais de 51% do custo destes dispositivos (32).

Outras características deste óxido que podem ser consideradas desvantajosas, dependendo da aplicação, são: quimicamente instável em condições ácidas e básicas (33), baixa adesão à materiais poliméricos, liberação de oxigênio e índio na camada orgânica e menor transparência na região azul (34). Por estes motivos tem se buscado alternativas ao ITO que agreguem as qualidades ópticas e elétricas deste óxido com melhores características mecânicas e de custo, preferencialmente algum material em solução que possa ser depositado por processo *roll-to-roll* como o restante das camadas.

2.2.1. PEDOT:PSS

Desde o final dos anos 1970, diversos polímeros têm sido investigados devido às suas propriedades condutoras, como polianilinas, polipirróis, politiofenos, polifenilenos e poli(p-fenileno vinileno)s. Durante a segunda metade dos anos 1980, cientistas da Bayer AG na Alemanha desenvolveram um novo derivado de politiofeno, o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) ou PEDOT (35), um material com alta condutividade (até 300 S cm^{-1}) e transparência quando em filmes finos, mas com baixa solubilidade. O problema da insolubilidade foi resolvido adicionando um polieletrólito solúvel em água, poli(ácido estirenossulfônico) ou PSS, durante a polimerização (36). Ambas as estruturas citadas podem ser vistas na Figura 4. Esta combinação resultou em um sistema polieletrólito solúvel em água com boas propriedades de formação de filmes, alta condutividade (até 10 S cm^{-1}), alta transmitância no espectro visível e excelente estabilidade (37).

Figura 4 - Estrutura química do PEDOT e PSS.



Em comparação com outros materiais, o PEDOT:PSS traz vantagens em relação ao processamento, flexibilidade mecânica e propriedades ópticas. Com boa solubilidade em água e outros solventes orgânicos polares, quando na forma de filmes finos possui alta transparência no espectro visível. Porém, para níveis de transmitância superior a 90% a resistência típica de

filmes de PEDOT:PSS é maior que 100 Ω/□ (38) (39). Este valor pode ser suficiente para algumas aplicações que não requeiram alta capacidade de carga, como sensores de toque e dissipadores de eletricidade estática, mas não é suficiente como substituto ao ITO em fotovoltaicos e luminescentes.

Para tentar aumentar sua condutividade, da ordem de 1 S cm^{-1} em estado puro, diversos trabalhos têm sido reportados nos últimos anos. A começar pela adição de compostos orgânicos na solução de PEDOT:PSS, como dimetilsulfóxido (DMSO) ou etileno glicol (EG). Filmes preparados com PEDOT:PSS Clevios PH1000, fornecido pela Heraeus, com adição de DMSO ou EG tiveram um aumento de condutividade para 680 S cm^{-1} (40). Em 2011, Kim e colaboradores utilizaram EG não apenas misturado à solução de PH1000, mas também para um pós-tratamento de imersão, alcançando mais de 1400 S cm^{-1} (41). Nesta mesma linha de pós-tratamentos, há relatos de filmes de PEDOT:PSS tratados por dióis geminais, compostos anfifílicos ou álcoois com a condutividade superior a 1000 S cm^{-1} (34) (42).

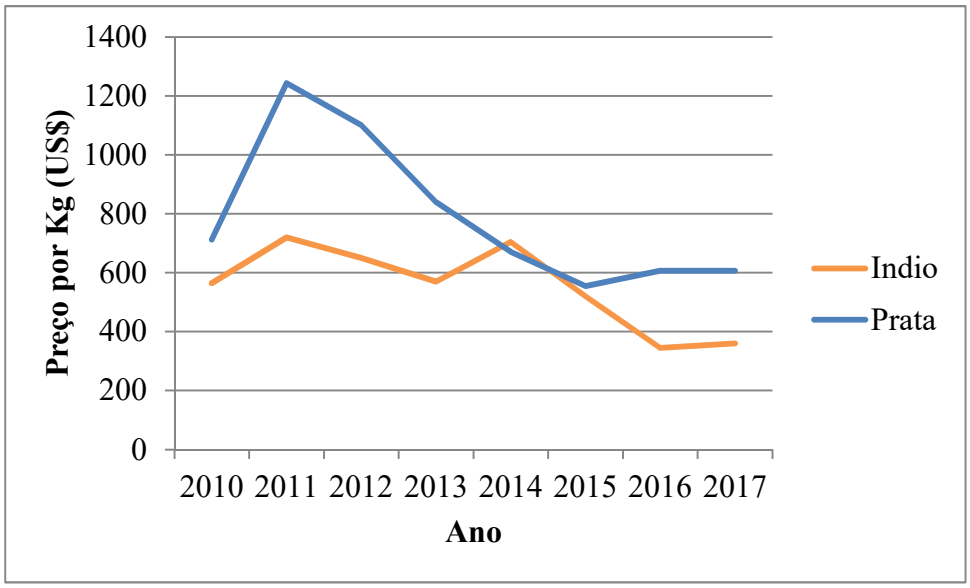
Embora os pós-tratamentos pareçam promissores, nem todos são aplicáveis a indústria, seja pelo tempo necessário em imersão, que tornaria impraticável em um sistema *roll-to-roll* contínuo, ou pelo fato de utilizar materiais de alta periculosidade e potenciais danos ambientais, como ácido sulfúrico (43). Em 2013, Ouyang propôs um método de pós-tratamento com ácidos mais fracos que o sulfúrico (e.g. metanosulfônico e malônico) que pode alcançar condutividade da ordem de 3000 S cm^{-1} (44), mas ainda não há registros deste tipo de tratamento em sistemas contínuos.

2.2.2. Nanofios metálicos

Tecnicamente, um fio é uma estrutura metálica estendida numa direção (longitudinal) e fortemente confinada nas outras duas direções (transversais). Um atributo fundamental de tal dispositivo de duas extremidades é a continuidade elétrica, isto é, a capacidade de transporte de carga ao longo do seu comprimento sob um potencial de polarização longitudinal. Há muito interesse científico e tecnológico na fabricação e compreensão de fios de metal com dimensões transversais que se aproximam da escala nanométrica, chamados nanofios (45). Estes elementos apresentam características muito requeridas para aplicações em eletrodos semitransparentes, como alta condutividade, transparência, flexibilidade e possibilidade de serem processados em solução.

Dentre os materiais mais estudados e promissores para serem usados em estruturas de nanofios podemos citar a prata que, embora não seja a opção economicamente mais atrativa, possui outras vantagens como baixa oxidação e maleabilidade (30). O valor do quilo da prata teve um grande salto em 2011, principalmente por conta da crise econômica mundial, pois a prata assim como o ouro é usada como lastro para evitar desvalorização de patrimônio com moedas em queda. Porém, como pode ser observado na Figura 5, desde 2015 o valor da prata (aproximadamente $600/kg) retornou a um valor estável. Neste mesmo período, o valor do Índio sofreu uma queda, de uma média de $600/kg chegando a aproximadamente $350/kg (29). Apesar do preço dos materiais, a principal vantagem dos nanofios envolve eles poderem ser processados em solução via *roll-to-roll* a baixas temperaturas, sem necessidade de vácuo e, consequentemente, com menor custo.

Figura 5- Preço de mercado do Índio e Prata nos últimos 8 anos.



Como dito anteriormente, somente 2% do valor de filmes de ITO se deve ao material Índio, de modo que mesmo com o valor da prata superior ao Índio, filmes impressos deste material sempre podem ser considerados mais baratos. Outra alternativa ainda pouco explorada, mas extremamente promissora, são os nanofios de cobre. Isto devido ao cobre ser apenas 6% menos condutivo que a prata, mas mil vezes mais abundante e cem vezes mais barato que a prata (30). No entanto, ainda existe o desafio de proteger os nanofios de cobre contra a oxidação, mantendo o mesmo desempenho durante longos períodos.

Diversos parâmetros influenciam nas características ópticas e elétricas dos filmes de nanofios metálicos, mas principalmente concentração, comprimento e diâmetro dos fios. Opticamente, o diâmetro dos fios tem um papel importante nas características do filme.

Considerando que a luz bloqueada pelo filme de nanofios depende majoritariamente desta variável (46). Idealmente se busca que o diâmetro do fio seja muito menor que o comprimento de onda da luz visível (e.g. < 40 nm), para que o espalhamento de luz na superfície metálica seja reduzido ao máximo em comparação com diâmetros maiores.

Do ponto de vista elétrico, a densidade de nanofios deve exceder significativamente o limiar de percolação, de modo a obter baixa resistência de folha (33). A densidade crítica para obter percolação em uma rede randômica é inversamente proporcional ao quadrado do comprimento médio dos fios, como mostrado na Equação 1:

$$L\sqrt{\pi N_c} = 4{,}326 \tag{1}$$

Onde, L é o comprimento médio dos nanofios e N_C a densidade crítica de nanofios.

De modo que, para alcançar os melhores resultados de transparência e condutividade, os nanofios devem ser longos e finos (47), aumentando o número de conexões entre eles (30), e permitindo menores concentrações.

A chave para compor um eletrodo transparente com qualidades ópticas e elétricas compatíveis ao ITO e características mecânicas e de custo mais atraentes esteja talvez na combinação das propriedades de diferentes materiais. Nesta linha, podemos citar dois trabalhos que demonstram a eficiência destas combinações. C. Jeong e colaboradores usaram simulações computacionais para descrever como nanofios de prata sobre filmes de grafeno policristalino podem diminuir a alta resistência dos contornos de grão da estrutura de grafeno, criando caminhos alternativos para o transporte de carga (33). Já L. Wu adicionou nanofios de prata em uma solução de PEDOT:PSS, reduzindo a resistência de folha do filme polimérico de 150 Ω/□ para 40 Ω/□ sem comprometer a transparência (redução de 2% na transmissão de luz) (48).

2.3. Técnicas de deposição *Roll-to-roll*

O processamento *roll-to-roll* tem a vantagem de poder combinar um grande número de técnicas de deposição em sequência para a fabricação de dispositivos em série. Estas técnicas se dividem em duas categorias principais, revestimento e impressão. Os processos de revestimento se caracterizam pela ausência de gravação de padrão e falta de contato entre a ferramenta de deposição e o substrato. Já nas técnicas de impressão há o contato entre a ferramenta de deposição e o substrato com transferência de um padrão (49). Algumas técnicas

permeiam as duas categorias e no geral podem ser tratadas como pertencendo aos dois grupos, como é o caso do jato de tinta ou *ink-jet*, onde há a formação de padrões sem o contato da cabeça de deposição com o substrato. Ou o *spray* que essencialmente é uma técnica de revestimento mas permite a formação de padrões com o uso de máscaras.

Cada técnica tem características e finalidades próprias, de modo que, no geral, um dispositivo totalmente impresso deve partir da combinação de técnicas de impressão e revestimento dependendo da camada a ser depositada. Na Tabela 1 pode-se observar algumas diferenças de parâmetros das quatro técnicas presentes no equipamento laboratorial desenvolvido. Com esta combinação de técnicas uma ampla gama de soluções pode ser utilizada na fabricação de filmes finos, variando a viscosidade entre 1 e 100.000 cP, e permitindo a formação de filmes molhados com espessuras que variam entre 5 e 700 µm.

Tabela 1 - Comparativo de técnica de deposição presentes no equipamento. (49) (50) (51)

Técnica	Velocidade (m/min)	Viscosidade (cP)	Espessura Molhada (µm)	Desperdício de Material
Knife	0,1 – 100	100 – 100.000	20 - 700	Moderado
Wire-bar	1 – 100	1 – 1.000	5 – 500	Moderado
Slot-die	0,1 – 1.000	10 – 100.000	10 – 250	Baixo
Gravura	1 – 1.000	1 – 1.000	5 – 80	Baixo

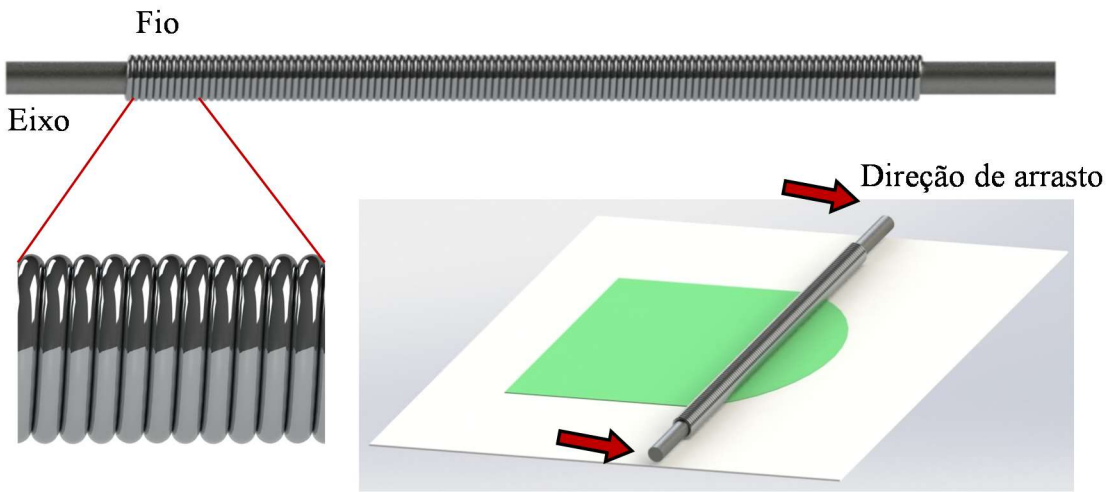
Além das quatro técnicas presentes no equipamento, durante este trabalho foram utilizadas as técnicas de deposição por *spray* e serigrafia. A seguir tem-se uma breve descrição do funcionamento de todas as seis técnicas citadas, incluindo esquemáticos de funcionamento e possíveis ajustes.

2.3.1. Wire-bar

A técnica de revestimento por *wire-bar*, também chamada de *metering rod* ou *meyer bar*, consiste basicamente de um fio de aço inoxidável enrolado em torno de um eixo Figura 6). Esta barra é pressionada contra o cilindro de impressão que orienta o substrato permitindo a

passagem da tinta apenas nos intervalos entre cada fio da barra, depositando assim uma camada de tinta uniforme sobre o substrato. Neste processo, contanto que a velocidade e o fornecimento de tinta sejam constantes, é indiferente a barra se mover sobre o substrato, em um sistema portátil, ou o substrato se mover sob a barra, em um sistema contínuo.

Figura 6 - Esquemático do processo de revestimento wire-bar; estrutura da barra com ampliação para o fio enrolado e processo de revestimento por arrasto.



Na técnica de *wire-bar*, a formação do filme é afetada principalmente pelo diâmetro do fio utilizado sendo a espessura do filme molhado de aproximadamente 0,173 vezes o diâmetro do fio (52). Além disso, a velocidade do substrato, energia de superfície, tensão e viscosidade do fluído afetam a qualidade do filme. A vantagem desta técnica é o controle da espessura molhada do filme sem a necessidade de alterar a formulação da tinta, apenas mudando o diâmetro do fio da barra. Entretanto, há um limite na velocidade do substrato, pois é necessário um tempo para as tiras de tinta se juntarem e formarem um filme homogêneo. Por esta limitação, essa técnica funciona melhor com soluções de baixa viscosidade.

Do ponto de vista da instrumentação, como a espessura da camada depositada depende diretamente da espessura do fio enrolado ao eixo é importante ter a disposição diversas barras com fios de espessuras diferentes para variação da espessura, e um sistema onde a troca destas barras seja simples. Como a barra deve estar apenas em contato com o substrato para que o revestimento seja efetivo, o controle da distância não se faz necessário, sendo suficiente somente um sistema que pressione a barra sobre o substrato.

Vantagens

- Baixo custo de aquisição e operação;
- Facilidade de limpeza;
- Facilidade em produzir diferentes espessuras com a mesma solução (apenas trocando a barra).

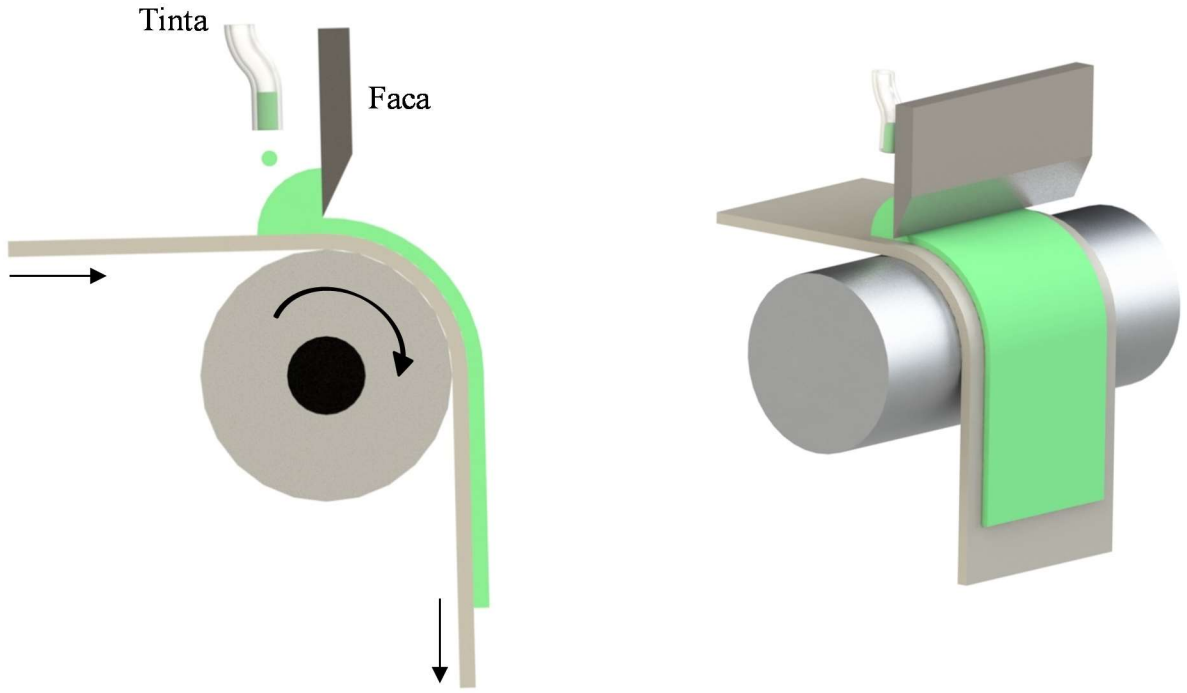
Desvantagens

- Mal funcionamento com alta viscosidades;
- Falta de padronização.

2.3.2. Knife-over-roll

No revestimento por faca sobre cilindro, ou *knife-over-roll*, a tinta é fornecida em frente a uma lâmina posicionada rente ao substrato, conforme esquemático da Figura 7. À medida que o substrato se move a ferramenta retém o excesso de tinta, permitindo somente a passagem do que corresponde ao intervalo entre a lâmina e o substrato. No revestimento por faca, toda rugosidade e depressões no substrato são preenchidos pela solução, resultando em uma superfície final lisa e homogênea (53).

Figura 7 - Esquemático do processo de revestimento por faca (esquerda) e simulação 3D da deposição (direita).



Nesta técnica, a espessura molhada é bem definida e controlada principalmente pelo

espaçamento entre a lâmina e a superfície do substrato. Este controle é realizado, geralmente, por um parafuso micrométrico, garantindo precisão e reprodutibilidade no processo. Uma das dificuldades na utilização deste ajuste é a variação de espessuras do substrato, uma vez que nem sempre a distância da faca tem por referência o substrato e sim o cilindro de impressão abaixo dele. Com isso variações na espessura do substrato devem ser consideradas no ajuste da altura da ferramenta.

A espessura final da camada molhada é aproximadamente metade da largura do intervalo entre a lâmina e o substrato, e a da camada seca (d) pode ser calculada pela Equação 2:

$$d \approx \frac{1}{2} . g . \frac{c}{p} \tag{2}$$

Onde, d = espessura da camada seca em µm, g = largura do intervalo entre a lâmina e o substrato em µm, c = concentração de sólidos na tinta g/cm^3 e p = densidade do filme seco g/cm^3

Outros parâmetros que influenciam a formação do filme são a energia de superfície do substrato, a temperatura e a velocidade do substrato, além da tensão superficial e viscosidade do fluido (49).

Vantagens

- Facilidade de limpeza;
- Ajuste da espessura do filme;
- Baixo custo de aquisição e operação.

Desvantagens

- Mal funcionamento em baixas viscosidades;
- Dificuldade em obter filmes finos (menor que 1 µm)
- Falta de padronização.

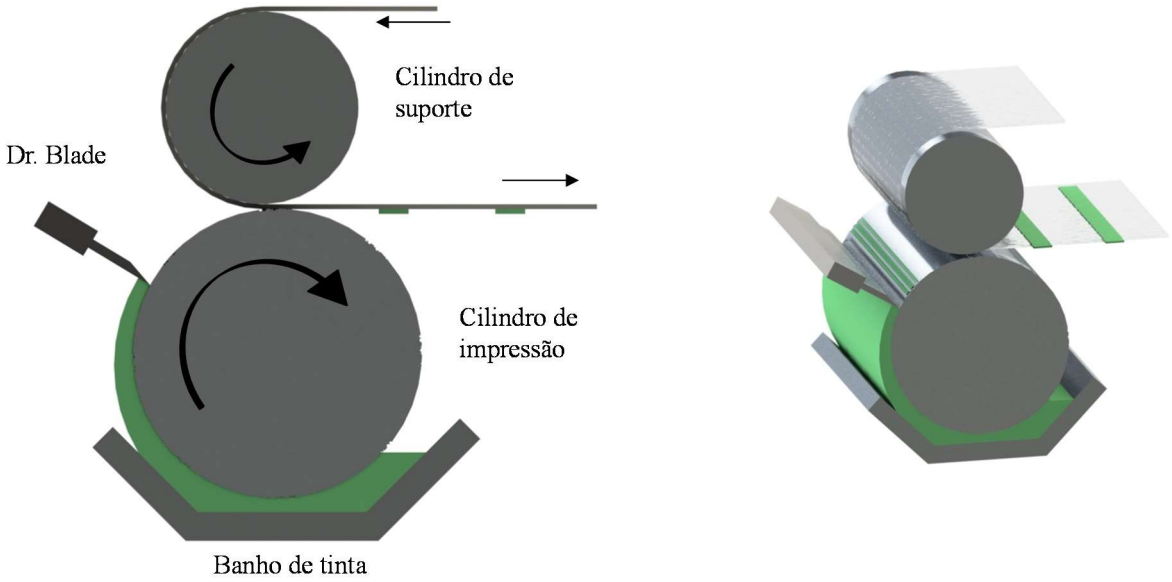
2.3.3. Rotogravura

A técnica de gravura é amplamente utilizada na impressão gráfica de grandes volumes como catálogos, revistas e embalagens, devido à grande durabilidade dos cilindros e elevadas velocidade e qualidade de impressão. Em sua forma mais simples é constituído por um sistema de dois rolos (muitas vezes referida como rotogravura direta), em que o rolo de impressão tem um padrão gravado. Este cilindro de impressão é parcialmente inserido em um banho de tinta para manter-se continuamente recarregado. O excesso de tinta é raspado para fora do rolo por uma lâmina (*Doctor Blade*) antes do mesmo entrar em contato com o substrato. O rolo de impressão é tensionado contra o cilindro de suporte que orienta o substrato. O rolo de apoio é frequentemente fabricado com um revestimento de borracha dura, para garantir um bom contato entre o substrato e o cilindro de impressão. No contato entre os dois rolos é transferida a tinta para o substrato no padrão gravado (54). Uma ilustração do funcionamento desta técnica pode ser observada na Figura 8.

O cilindro de impressão metálico recebe banhos eletrolíticos (galvanoplastia) para deposição de níquel e cobre antes da gravação. Esta camada de cobre macio é polida e retificada para permitir a gravação da arte em baixo relevo (alvéolos) por diversas técnicas, sendo as mais comuns a eletromecânica, a química e a laser. Os alvéolos podem ser gravados em diferentes geometrias (piramidal, quadrada, hexagonal), lineaturas (linhas/cm), profundidades (tonalidade) e ângulos, dependendo da tecnologia utilizada e da quantidade de cores a serem sobrepostas na imagem. Após a gravação do cilindro um banho final de cromo é realizado para dar durabilidade e resistência ao processo de raspagem da lâmina.

Este processo de gravação é um dos principais limitantes desta tecnologia, uma vez que a troca do padrão impresso exige a confecção e gravação de um novo cilindro, com todas as etapas descritas anteriormente.

Figura 8 - Esquemático dos processos de impressão por rotogravura (esquerda) e simulação 3D da deposição (direita).



Neste sistema diversos parâmetros definem a qualidade da impressão e espessura da camada depositada. Estes fatores podem ser divididos em três grupos: variações na gravação do cilindro (método de gravação, lineatura, tonalidade), variações nos parâmetros de impressão (velocidade, pressão entre os rolos) e variações com a tinta (viscosidade, solvente, concentração de sólidos).

Vantagens

- Alta velocidade;
- Alta resolução;
- Excelente resistência a solventes.

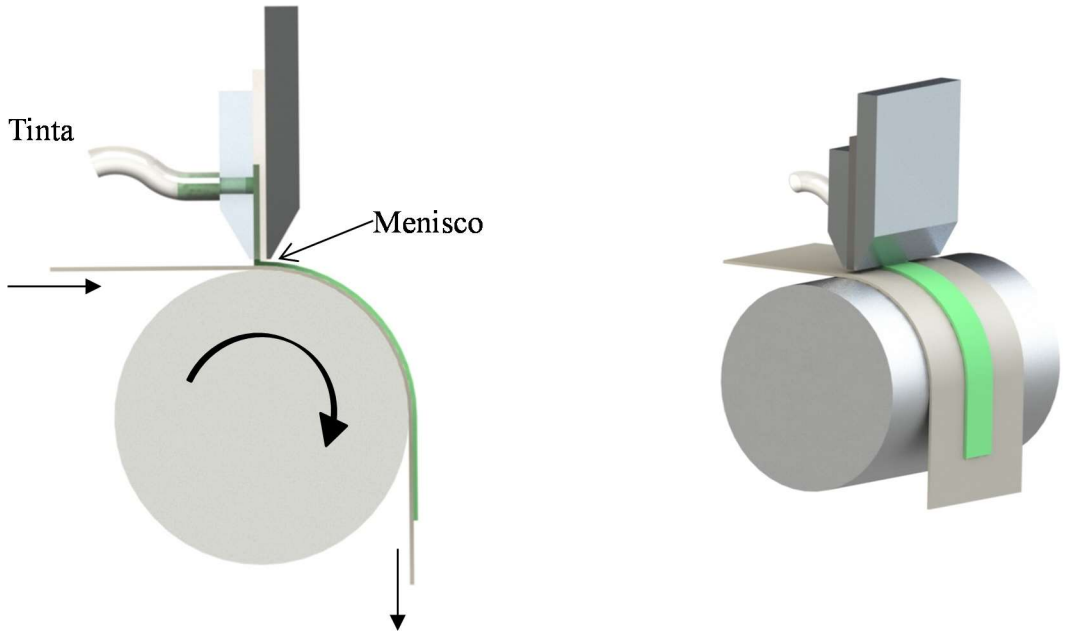
Desvantagens

- Alto custo para mudança de padrão;
- Alta pressão na transferência de tinta;
- Faixa de viscosidade limitada.

2.3.4. Slot-die

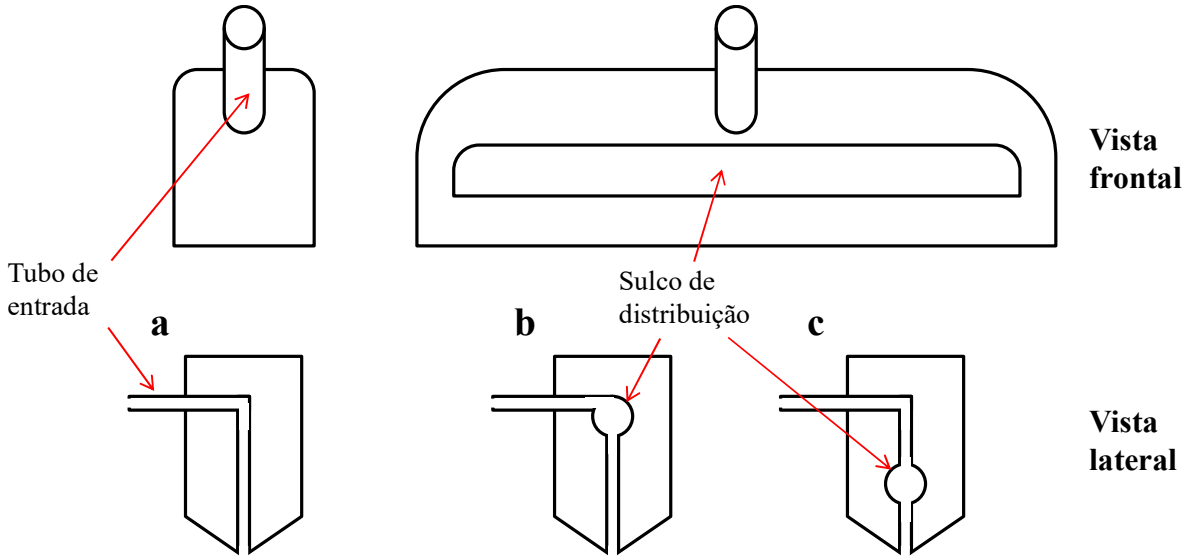
No revestimento *slot-die*, a tinta é bombeada através de uma cabeça de deposição colocada muito perto do substrato, mas sem lhe tocar. A fonte constante de tinta forma um menisco permanente entre o substrato em movimento e a cabeça de deposição (Figura 9). Isto cria um revestimento contínuo de espessura bastante uniforme ao longo de uma área controlada.

Figura 9 - Esquemático do processo de revestimento por Slot-die (esquerda) e simulação 3D da deposição (direita).



A cabeça de deposição pode ter largura de alguns centímetros até metros dependendo da aplicação e o seu desenho depende desta e de outras variáveis (52). Conforme o esquema apresentado na Figura 10 (a), temos as vistas frontal e lateral para uma cabeça de deposição pequena, onde a tinta é inserida pelo tubo de entrada e vazada pelo *gap* preenchendo todo o espaço sem dificuldades. No caso de uma cabeça maior, a inserção da tinta no meio ocasionaria o vazamento apenas no centro sem homogeneidade e controle. Para solucionar isto, um sulco que percorre toda a largura da cabeça é fabricado na entrada da tinta (b) ou no centro do comprimento (c). Quando a tinta é bombeada à cabeça ela preenche todo este sulco antes de vazar pela abertura da cabeça, garantido a deposição em toda a largura da ferramenta. Em casos onde a largura da cabeça excede os 20 cm se torna necessário a entrada de tinta em mais de um ponto para garantir a distribuição uniforme da solução, podendo chegar a mais de uma dezena de pontos de injeção de tinta em uma única cabeça de deposição *slot-die*.

Figura 10 - Esquemático frontal e lateral de uma cabeça de deposição slot-die, onde (a) representa uma cabeça pequena, sem distribuição da tinta e (b) e (c) uma cabeça grande com sistema de distribuição de tinta na entrada e no centro, respectivamente.



A técnica *slot-die* é considerada um revestimento de espessura predeterminada onde, em teoria, toda a tinta fornecida é depositada, sem perdas (16). Neste sistema, como demonstrado, o ajuste do fluxo de tinta é primordial para garantir o controle da espessura e homogeneidade do filme depositado. Portanto, é importante que o sistema de bombeamento da solução até a cabeça seja confiável e contínuo. Em casos de cabeças pequenas e sistemas laboratoriais, tem-se o controle do fluxo de tinta bombeada com o uso de uma bomba de seringa. Já em casos de sistemas de grande porte utiliza-se tanques pressurizados e sistemas de controle de vazão.

A espessura do filme úmido é controlada pelo fluxo da solução, largura da abertura da cabeça e velocidade do substrato. Desta forma, a espessura da camada seca (d) pode ser calculada pela espessura molhada, concentração e densidade, como sendo aproximadamente:

$$d = \frac{f}{v.w} . \frac{c}{p} \tag{3}$$

Onde, d = espessura seca em cm, f = fluxo de solução em cm^3/min, v = velocidade do substrato em cm/min, w = largura da abertura da cabeça em cm, c = concentração de sólidos na tinta em g/cm^3 e p = densidade do filme seco em g/cm^3 (49).

Outra vantagem desta técnica sobre outras de deposição é a possibilidade de padronização em 1 dimensão, permitindo a fabricação de tiras com largura definida. Para definir o padrão das tiras, são utilizadas máscaras internas (*shim*) entre as duas metades da cabeça de deposição. Estas máscaras permitem a saída da tinta por certos espaços, bloqueando o restante. Ao utilizar estes *shims*, o operador deve levar em conta que a largura da cabeça (w) corresponde apenas às áreas vazadas por onde a tinta pode sair no cálculo da espessura.

Vantagens

- Grande faixa de viscosidades;
- Baixo desperdício;
- Padronização em 1 dimensão (tiras).

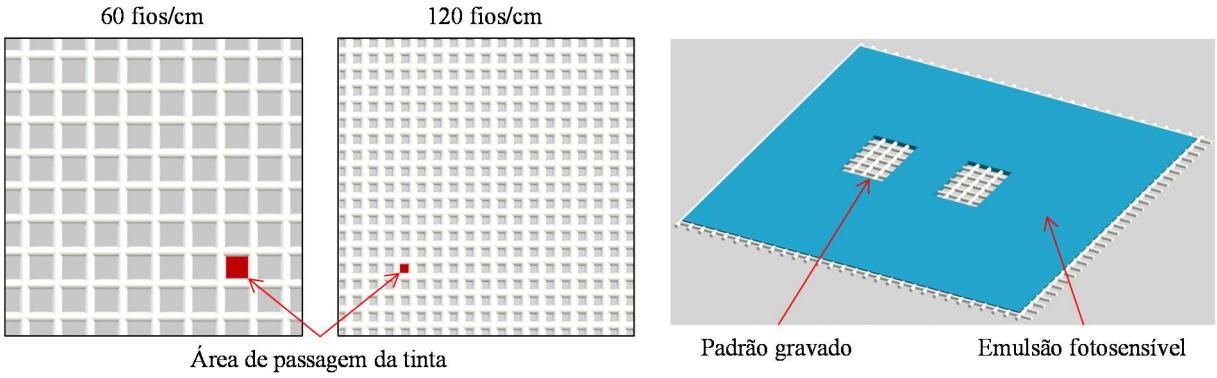
Desvantagens

- Dificuldade de limpeza;
- Necessita sistema de posicionamento da cabeça;
- Necessita sistema de controle de fluxo.

2.3.5. Serigrafia

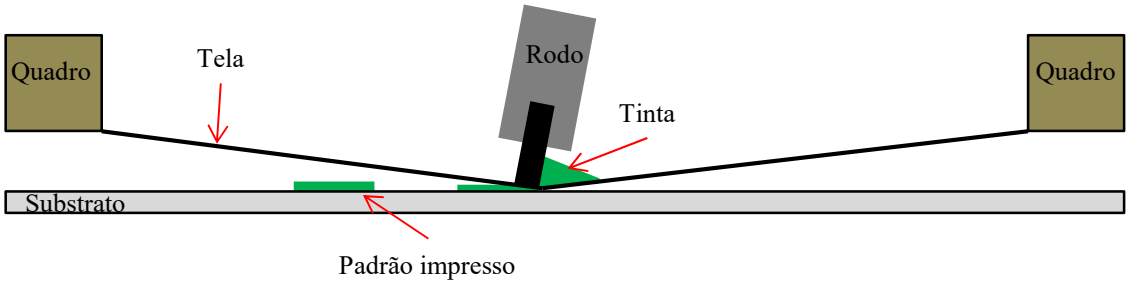
A serigrafia é também um processo de impressão, o que significa que permite gravar padrões bem definidos, no qual a tinta é vazada pela pressão de um rodo ou puxador através de uma tela gravada. Os fios que compõem a tela (matriz serigráfica), normalmente de poliéster ou nylon, são esticados em um quadro de madeira ou alumínio. Esta matriz possui uma lineatura definida, ou seja, uma quantidade de fios por centímetro que corresponde à definição de pontos do desenho a ser gravado (Figura 11 a esquerda). A "gravação" da tela se dá pelo processo de foto sensibilidade, onde a matriz preparada com uma emulsão fotossensível é colocada sobre um fotolito, sendo este conjunto colocado sobre uma mesa de luz. Os pontos escuros do fotolito correspondem aos locais que ficarão vazados na tela, permitindo a passagem da tinta pela trama do tecido, e os pontos claros (onde a luz passará pelo fotolito atingindo a emulsão) são impermeabilizados pela cura da resina e endurecimento da emulsão fotossensível exposta à luz (Figura 11 a direita).

Figura 11 - Tela serigráfica com lineatura de 60 e 120 fios/cm e simulação 3D da tela gravada.



Durante a impressão, a tela gravada é posicionada sobre o substrato com tinta em excesso sobre a matriz, com posterior arrasto do rodo sobre a tela. Com a pressão aplicada do rodo sobre a tela a tinta é vazada pela matriz descoberta nos pontos gravados, conforme a Figura 12. A elasticidade da matriz de fios permite o contato temporário da tela com o substrato, transferindo a tinta. Para evitar o vazamento da solução pela matriz, a técnica exige tintas com alta viscosidade, geralmente na forma de pastas, isto gera filmes relativamente espessos antes da secagem (> 10 µm) (52).

Figura 12 - Esquemático de funcionamento da serigrafia.

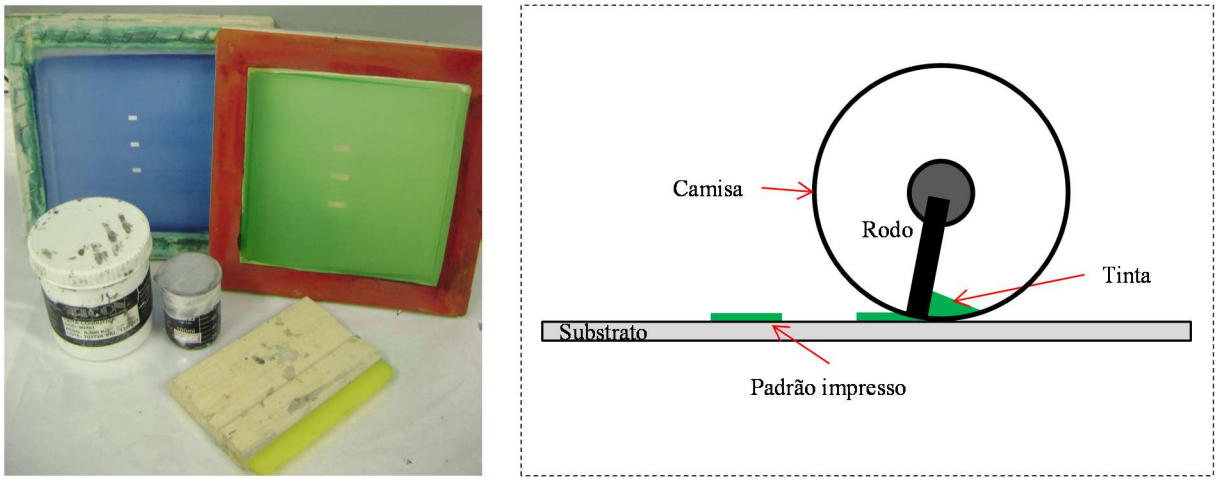


Um item importante a ser levado em consideração na impressão por serigrafia é a taxa de evaporação do solvente utilizado. É indicado a utilização de solventes com baixas taxas de evaporação, permitindo a uniformização do filme impresso (sem marcas da trama de fios) e impedindo a secagem precoce da tinta na matriz, causando entupimento. Além deste fator, a consistência da tinta, características do substrato, material da matriz serigráfica, material do rodo, ângulo e velocidade de raspagem, distância da tela ao substrato e material da emulsão, todos podem afetar a espessura e uniformidade do filme de alguma forma (55).

A técnica de impressão serigráfica exige o menor investimento para produção em escala laboratorial de todas as apresentadas, sendo necessário apenas telas, um rodo e as tintas a serem utilizadas, como pode ser visto na Figura 13 à esquerda, sem necessidade de nenhum

equipamento específico. Porém, neste tipo de impressão manual, diversas variáveis como velocidade e ângulo do rodo são aplicadas de forma arbitrária, gerando variações na impressão.

Figura 13 - Fotografia dos aparatos de impressão por serigrafia (telas e rodo) e tintas utilizadas (PEDOT:PSS e pasta de prata) à esquerda e esquemático de funcionamento da serigrafia rotativa à direita.



Para escalas de produção industrial existe uma variação da técnica conhecida como serigrafia rotativa. Nesta configuração o padrão é gravado com pequenos furos em um cilindro de níquel (camisa). Assim como nas matrizes de fios, a lineatura define a quantidade de furos produzidos por centímetro linear nesta camisa, que após gravada é colocada em um equipamento com o rodo posicionado em seu interior, como mostrado no esquemático da Figura 13 à direita. Neste caso, o substrato se movimenta sob o cilindro que gira em sincronia, transferindo a tinta no padrão gravado. A espessura do filme nestes sistemas é dada pela escolha da lineatura, pressão do rodo (definida pelo ângulo entre o rodo e a camisa), viscosidade da pasta e pressão do cilindro sobre o substrato (52).

Vantagens

- Baixo custo de aquisição e operação;
- Facilidade na troca do padrão;
- Escalável para produção R2R.

Desvantagens

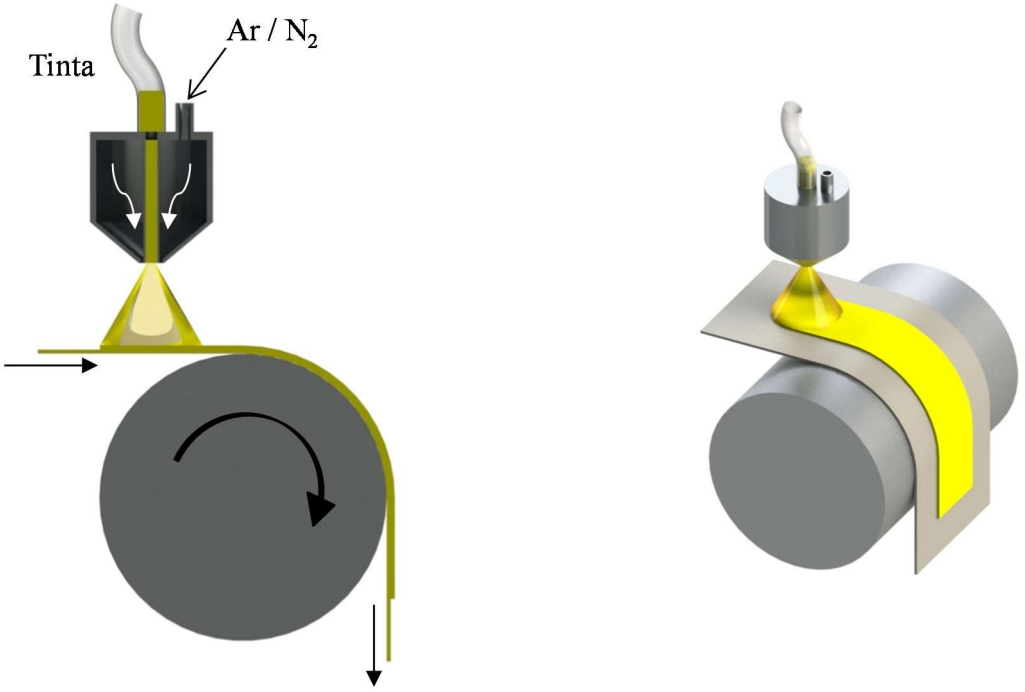
- Necessidade de altas viscosidades;
- Dificuldade em obter filmes finos (menor que 1 μm).

2.3.6. Spray

No revestimento por spray, a tinta é fornecida no bico de pulverização e, quando pressurizada por uma entrada de ar ou nitrogênio controlada é atomizada em pequenas gotículas, sendo lançadas contra a superfície logo abaixo do bico (Figura 14). A energia cinética das gotículas ajuda a espalhá-las sobre o substrato no momento do impacto. Existem diversos tipos de bicos de pulverização, com variações no sistema de atomização, formato do jato e parâmetros de controle.

De modo geral, os dois principais sistemas de atomização disponíveis na indústria e pesquisa são por pressão e ultrassônico. No primeiro caso, a atomização é realizada pela pressão do ar sobre a saída de tinta, como descrito acima e no segundo um sistema vibracional ultrassônico na saída da tinta gera a atomização desta sem pressão de ar. Existem muitas diferenças entre os dois sistemas como custo, sistema de controle, pressão de trabalho e limitações.

Figura 14 - Esquemático do processo de revestimento por spray (esquerda) e simulação 3D da deposição (direita).



Com relação ao formato do jato, este pode ser cônico (como na Figura 14), plano (no formato de uma linha) ou direcional (focado em um ponto). O formato mais comum é o cônico,

porém aplicações industriais utilizam com frequência outras variações. Quanto aos parâmetros de controle presentes no bico, podemos observar a abertura de entrada de ar, de entrada de tinta, a posição da mistura ar/tinta no interior do bico e a abertura de saída do fluído atomizado. O bico pode apresentar mecanismos de controle de algumas ou todas estas variáveis (para sistemas laboratoriais) até bicos otimizados para aplicação específica sem nenhum controle presente.

Nesta técnica, a qualidade e a espessura da camada de revestimento é baseada em vários parâmetros do processo, tais como a distância do bico de pulverização do substrato, a velocidade de revestimento, o número de camadas pulverizadas, além da temperatura do substrato. As propriedades do líquido (tensão superficial, densidade, viscosidade), do fluxo de gás e o desenho do bico, também influenciam o processo de atomização.

A vantagem do revestimento por spray é o seu alto rendimento e baixo desperdício de material para deposição em grandes espaços sem padronização. A padronização pode ser obtida através do uso de máscaras mecânicas, entretanto, isto eleva a quantidade de resíduos e o desperdício de tinta.

Além dos ajustes no bico relacionados aos parâmetros de deposição, o spray pode ser controlado através de sistemas automatizados, podendo ser configurado certas características da deposição como posicionamento do bico e acionamento das válvulas de fornecimento de tinta e ar.

O sistema de revestimento por spray SPALAS^{TM} (*Spray Assisted Layer-by-layer Assembly*), que pode ser visto na Figura 15, é um equipamento com simples sistema de programação e operação que permite o controle da posição e fluxo depositados de cada camada, podendo através do uso de até quatro cabeças de pulverização intercalar camadas em sequência sem precisar parar o processo para limpeza ou ajuste do substrato. O sistema de revestimento permite aplicações de camadas em vários materiais de substrato, incluindo plásticos e vidro. Na área de deposição sob os bicos pulverizadores foi montada uma chapa aquecida, com controle de temperatura e dimensões de 13x13 cm, para aquecimento do substrato e secagem dos solventes no processo de deposição.

Figura 15 – Equipamento para deposição spray SPALAS™ Coater da empresa Nanotrons.

Vantagens

- Grande faixa de viscosidades;
- Possibilidade do uso de máscaras mecânicas para padronização em 2 dimensões.

Desvantagens

- Desperdício moderado;
- Dificuldade de limpeza;
- Custo elevado do sistema de controle.

2.4. Dispositivos impressos

Segundo *review* de Søndergaard e colaboradores (2013), haviam sido descritos na literatura 76 dispositivos fabricados por técnicas compatíveis com *roll-to-roll*, sendo 50 OPV (fotovoltaico), 7 OTFT (transistor), 1 LEC (luminescente), 4 PLED (luminescente), 2 OLED (luminescente), 11 eletrocrômicos e 1 alto-falante (16). Neste *review*, aparecem as técnicas de fabricação *Slot-die*, Gravura, Flexografia, *Spray* e *Knife* aplicadas em pelo menos uma das camadas dos dispositivos fabricados, e em alguns casos a combinação de mais de uma. Vários destes dispositivos fabricados em escala laboratorial alcançam resultados de desempenho muito elevados, como OPVs com eficiência superior a 5% (56) e luminescentes com eficiência de 63 cd/A (57). Porém, nestes casos, apenas a camada ativa foi depositada por técnicas *roll-to-roll*,

de modo que estes resultados obtidos em laboratório dificilmente se repetem quando elevamos a escala de produção para níveis industriais. Se considerarmos apenas dispositivos fabricados totalmente por técnicas de deposição em solução, temos uma queda de eficiência para 1,8% em OPVs (58) e 6,1 cd/A em PLEDs (59).

Pode ser visto, por este estudo, que o maior foco na fabricação de dispositivos impressos tem se concentrado nos fotovoltaicos, com 2/3 do volume de publicações. Será descrito a seguir o funcionamento e principais arquiteturas destes dispositivos, assim como dos luminescentes (OLED e LEC), foco deste trabalho.

2.4.1. Fotovoltaicos orgânicos (OPV)

Nos polímeros conjugados, os níveis de energia HOMO e LUMO são separados por um *bandgap* tipicamente da ordem de 1 a 3 elétron-volts, posicionando estes compostos como semicondutores. A transição entre estes dois níveis pode ser excitada pela luz no espectro visível, tornando estes materiais possíveis escolhas para o uso como fotovoltaicos (60). Além disso, quando levamos em conta que o consumo de energia cresce a cada ano, temos que a geração de energia solar deve ser da ordem de dezenas de Terawatts (10^{12} W) até 2050, passando a ocupar um lugar de destaque entre as fontes de energia no futuro. Temos, nestes dispositivos orgânicos, a vantagem de a disponibilidade de carbono ser extremamente superior às reservas de outros materiais empregados em outras tecnologias de células solares (61).

As primeiras células solares orgânicas, descobertas no fim dos anos 1970, eram baseadas em uma camada ativa simples com somente um material semicondutor, entre dois eletrodos de função trabalho diferentes (62). Através da absorção da luz um par elétron-buraco é criado, chamado de éxciton singleto. Estes éxcitons precisam ser dissociados em pares elétrons-buracos para então criar foto corrente, mas este processo não é eficiente em baixas temperaturas e com espessuras de camada ativa superiores à difusão do éxciton (~10 nm). Consequentemente, células solares orgânicas com somente um material na camada ativa tinham eficiências inferiores a 1% no espectro solar (63).

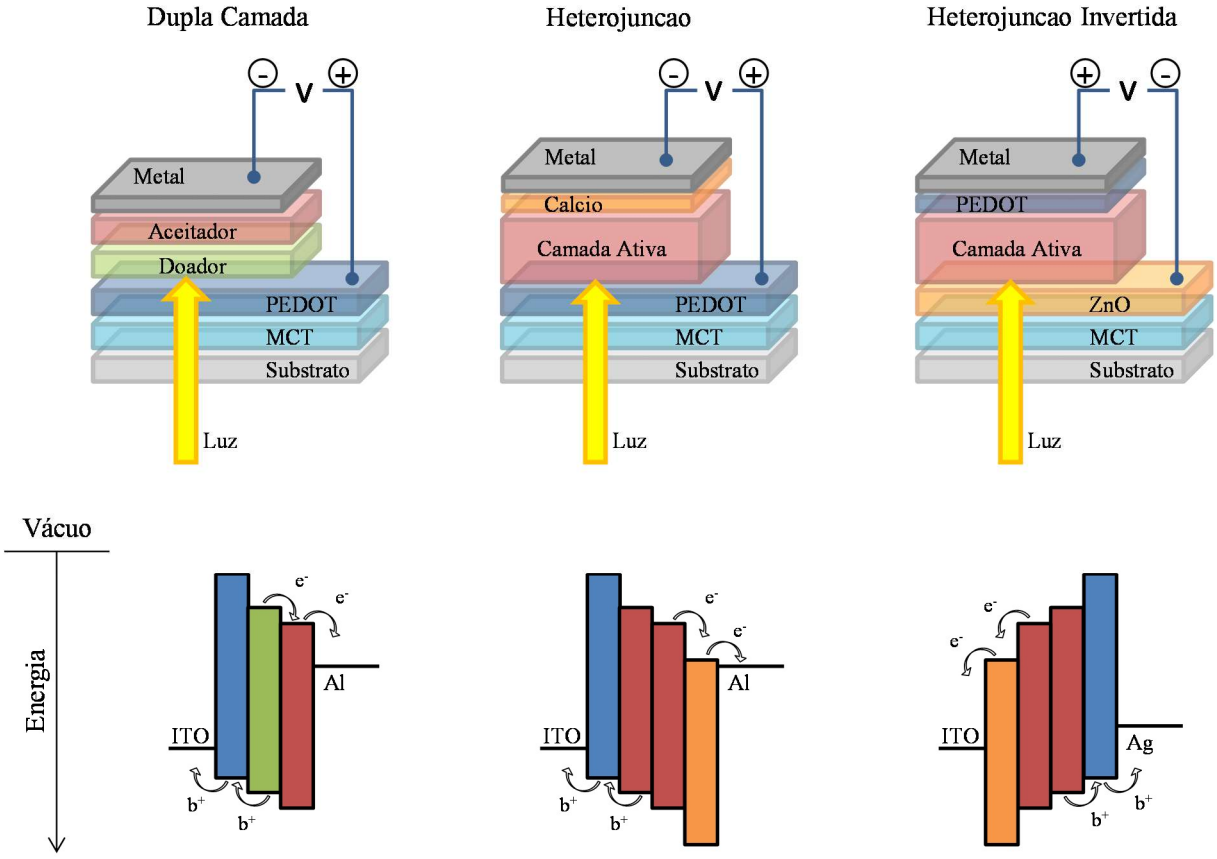
A introdução de um segundo material semicondutor orgânico foi apresentado por Tang em meados dos anos 1980 (64). Estes dispositivos, representados na Figura 16 como dupla camada, apresentavam uma camada formada por um material doador, bom condutor de buracos que gera e difunde o éxciton até a interface, e um material aceitador, altamente eletronegativo que separa as cargas e conduz os elétrons. Na tentativa de solucionar os problemas da curta

distância de difusão do éxciton no doador e da espessura da camada ativa necessária para uma boa absorção da luz, foi introduzido um novo conceito de dispositivo nos anos 90, chamado heterojunção de volume (65). Nesta configuração, os materiais doador e aceitador são misturados e, portanto, a interface entre eles deixa de ser planar e se torna espacialmente distribuída. Isto traz a vantagem de evitar desperdício dos éxcitons gerados, uma vez que seu comprimento de difusão é semelhante ao da distância que eles se encontram da interface doador-aceitador. A desvantagem nesse tipo de estrutura fica por conta do aumento da probabilidade de recombinação bimolecular, que também ocorre nessa interface. Por este motivo um bom controle da morfologia da camada ativa é de extrema importância.

Buscando melhorar a extração das cargas geradas no interior do material e facilitar seu deslocamento para fora do dispositivo, foram introduzidas camadas transportadoras de cargas em ambos os lados da camada ativa. Uma estrutura completa de célula solar orgânica nesta configuração está representada na Figura 16 como heterojunção. Estes dispositivos, fabricados sobre vidro e ITO, com evaporação de metais, alcançam eficiências acima de 8%, mas estão ainda distantes dos pré-requisitos de fabricação necessários para se tornarem comercialmente viáveis. Principalmente devido ao fato desta configuração não permitir o processamento de todas as camadas em solução e consequentemente não conseguir alta velocidade e baixo custo de produção, itens chave para esta tecnologia ser competitiva.

A partir de 2005, começam a surgir trabalhos descrevendo uma configuração invertida das OPVs de heterojunção (66). Esta estrutura invertida foi primordial nos avanços de dispositivos fotovoltaicos totalmente fabricados por técnicas *roll-to-roll* por permitir por exemplo a substituição do alumínio e cálcio, evaporados em vácuo, por nanopartículas de prata e PEDOT:PSS, depositados em solução. Além da substituição do ITO, item mais caro nos dispositivos tradicionais, por outros materiais condutivos transparentes como descrito anteriormente na seção 2.2.

Figura 16 - Diferentes arquiteturas de células solares orgânicas, com seus respectivos níveis energéticos.

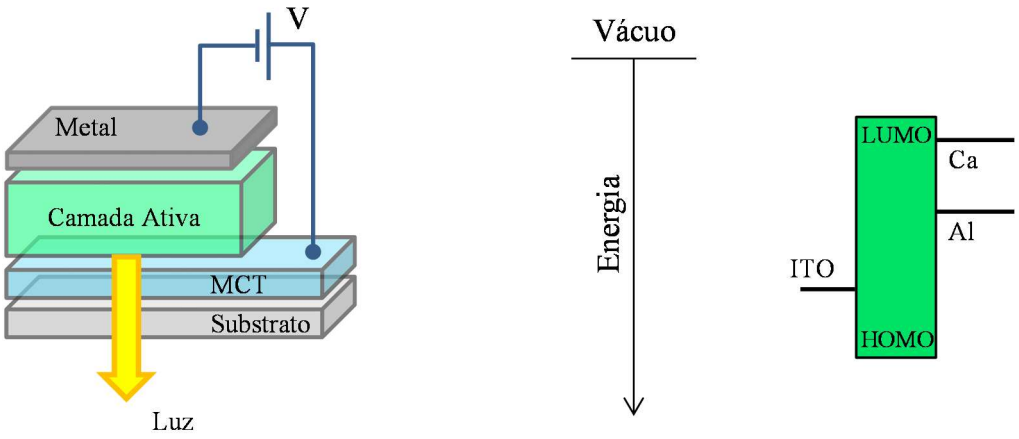


Desde então, um grande número de trabalhos vem relatando avanços na fabricação de fotovoltaicos por R2R (16) (56), com dispositivos totalmente impressos (58) (67), sem o uso de ITO ou prata (68), com formato livre (69) ou até sobre papel (70). Mas os dois pontos chave para a comercialização destes dispositivos ainda continua sendo a estabilidade das células no longo prazo e a baixa eficiência dos dispositivos fabricados em larga escala, que ainda demandam muitos estudos de produção em escala reduzida, porém simulando condições reais de processamento.

2.4.2. Luminescentes orgânicos (OLED)

Assim como nos dispositivos fotovoltaicos, as propriedades semicondutoras dos polímeros conjugados podem ser aplicadas na emissão de luz. Neste caso, a arquitetura mais básica destes dispositivos é apresentada na Figura 17, com apenas dois eletrodos e uma camada emissora entre os dois. Neste caso, a camada ativa pode ser formada por pequenas moléculas (SM-OLED) ou cadeias poliméricas (PLED), além de um dos eletrodos ser, obrigatoriamente, semitransparente.

Figura 17 - Arquitetura básica de um dispositivo luminescente orgânico e representação de seus níveis de energia a direita.



Por definição, o eletrodo que injeta buracos no HOMO é chamado de ânodo, enquanto o eletrodo que injeta elétrons no LUMO é chamado de cátodo. O efeito de eletroluminescência do material ocorre no momento da recombinação destes portadores e tem comprimento de onda relacionado à energia do *gap* do material (27). Desta forma, para que haja emissão de luz eficiente, os portadores devem transpor as barreiras de potencial de interface entre os eletrodos e os níveis de energia HOMO e LUMO do material com menor perda possível.

Nesta arquitetura, o ITO vem sendo utilizado como injetor de buracos, com uma pequena barreira para o nível ocupado da maioria dos materiais. Já na parte do cátodo, materiais com baixas barreiras para injeção de elétrons, como cálcio e magnésio, são também altamente reativos ao oxigênio, exigindo encapsulamentos de alta barreira. Uma alternativa é a utilização de materiais menos reativos, como o alumínio, porém isto aumenta a barreira de potencial para a injeção de elétrons causando um desbalanceamento de cargas. Para que não ocorra este desbalanceamento e a injeção de portadores seja otimizada a principal estratégia adotada é a inclusão de novas camadas intermediárias entre os eletrodos e a camada ativa. Estas novas camadas tem a função de injeção e transporte dos portadores, fazendo o efeito de degraus para os portadores que, assim, atravessam uma barreira menor entre cada interface.

2.4.3. Células eletroquímicas emissoras de luz (LEC)

O estado da arte em OLEDs estáveis e eficientes é baseado em uma arquitetura multicamadas com componentes de baixa massa molar, uso de camadas de injeção e transporte de portadores e metais altamente reativos para um balanceamento de cargas mais eficiente

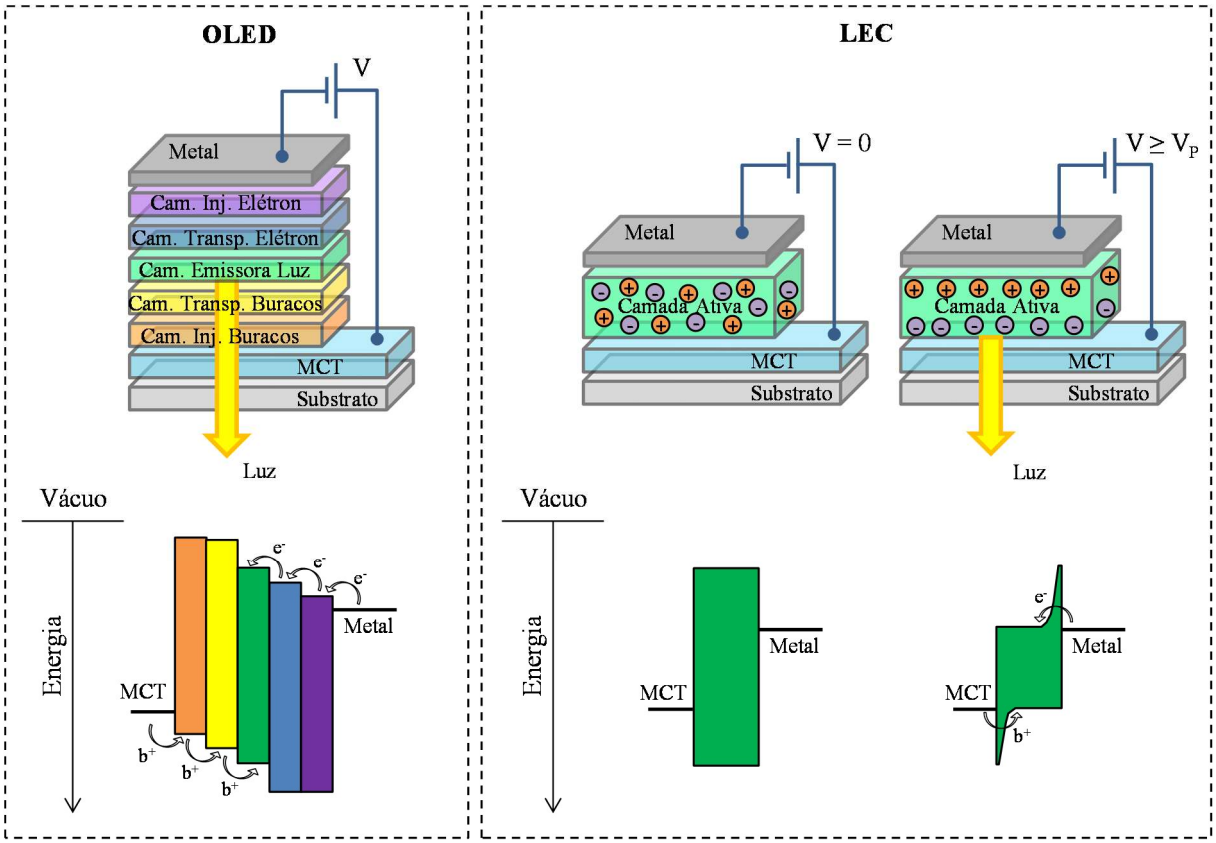
(Figura 18). Esta geometria multicamada é obtida pela evaporação sequencial dos materiais ativos sob condições de alto vácuo. Estes dispositivos requerem sistemas de encapsulamento rigoroso para prevenir a degradação dos materiais, altamente sensíveis ao ar e umidade, mantendo sua eficiência. Como resultado, os custos de produção de OLEDs permanecem altos e estão consideravelmente retardando sua entrada em larga escala no mercado de iluminação (71).

Em meados dos anos 90, Pei e colaboradores descobriram que as propriedades dos OLEDs podiam ser drasticamente alteradas misturando altas concentrações de íons móveis com o polímero conjugado e um eletrólito sólido (72). Os mecanismos de operação peculiar destes dispositivos, relacionados à presença dos íons móveis na camada ativa, permite o uso de materiais estáveis no ambiente como eletrodos, reduzindo a necessidade de encapsulamento tão rigoroso. Além disso, permite o uso de filmes mais espessos na camada ativa, tornando estes dispositivos mais tolerantes a falhas e consequentemente mais atraentes para processos de fabricação industrial, onde as primeiras empresas já se arriscam com protótipos funcionais utilizando esta tecnologia (73).

Dois modelos foram propostos para descrever o funcionamento das LECs, o modelo eletrodinâmico (ED) (74) e o modelo de dopagem eletroquímica (ECD) (72) (75), ambos corroborados por resultados experimentais. Atualmente, se acredita que ambos os modelos descrevam as propriedades das LECs considerando casos limites de uma descrição unificada (76), também corroborado por resultados experimentais e um modelo fenomenológico com base em resultados de espectroscopia de impedância nas camadas dopadas (77).

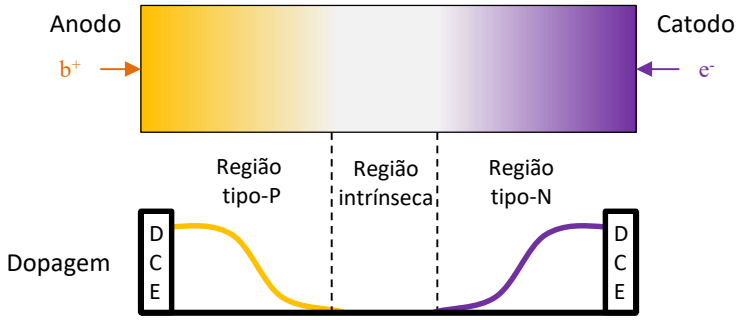
Após aplicar uma tensão externa, o primeiro evento que ocorre envolve a redistribuição dos íons na camada ativa. Impulsionados pelo campo elétrico, ânions e cátions migram para as interfaces dos respectivos eletrodos formando finas camadas de carga descompensada, também chamada dupla camada elétrica (DCE) (74), como mostrado na Figura 19. Estas camadas têm entre 2 e 6 nm na geometria de sanduiche, segundo estudos de espectroscopia de superfície (78) (79). Enquanto a tensão aplicada permanece baixa, geralmente abaixo de 2,5 V, a injeção de portadores é limitada e a corrente no dispositivo é dominada por transporte iônico e difusão de portadores. Nesta situação, toda a tensão aplicada cai sobre as DCEs e o volume permanece livre de campo (76). Com a aplicação de tensões maiores ocorre um aumento do fluxo de cargas injetadas, favorecendo a oxidação e redução do material semicondutor, o que gera a emissão de fótons.

Figura 18 - Representação esquemática do estado da arte em OLEDs e LECs. Enquanto dispositivos OLED dependem de multicamadas para um eficiente transporte de cargas, dispositivos LEC com apenas uma camada e eletrodos estáveis no ambiente consegue este transporte devido aos íons dissociados.



A geração de regiões dopadas, tipo P no ânodo e tipo N no cátodo, leva a formação de regiões de alta condutividade que lentamente crescem uma em direção à outra. O restante da tensão aplicada que não é usada para injeção de carga dos eletrodos, cai sobre a região intrínseca e pouco condutiva entre as regiões dopadas, onde ocorre a recombinação dos elétrons e dos buracos e a consequente emissão de luz. Este é o principal motivo que permite o uso de praticamente qualquer material como eletrodo nestes dispositivos, independentemente da função trabalho.

Figura 19 - Representação esquemática dos mecanismos de operação das LECs com tensão suficiente para formação da junção PIN. Adaptado de (71).



Um dos principais trunfos desta tecnologia é sua versatilidade, podendo ser processada em solução por processo *roll-to-roll* sobre substratos plásticos (80), fabricada em grandes áreas sob atmosfera ambiente (81), de serem flexíveis e livres de metal com o uso de nanotubos de carbono (82) e grafeno como eletrodos (83), além de dispositivos extensível, usando uma matriz de elastômero (84). Todas estas possibilidades de fabricação se dão como consequência de seus princípios de funcionamento, que permite a estes dispositivos serem extremamente tolerantes a variações de espessura da camada ativa e independentes da função trabalho de seus eletrodos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

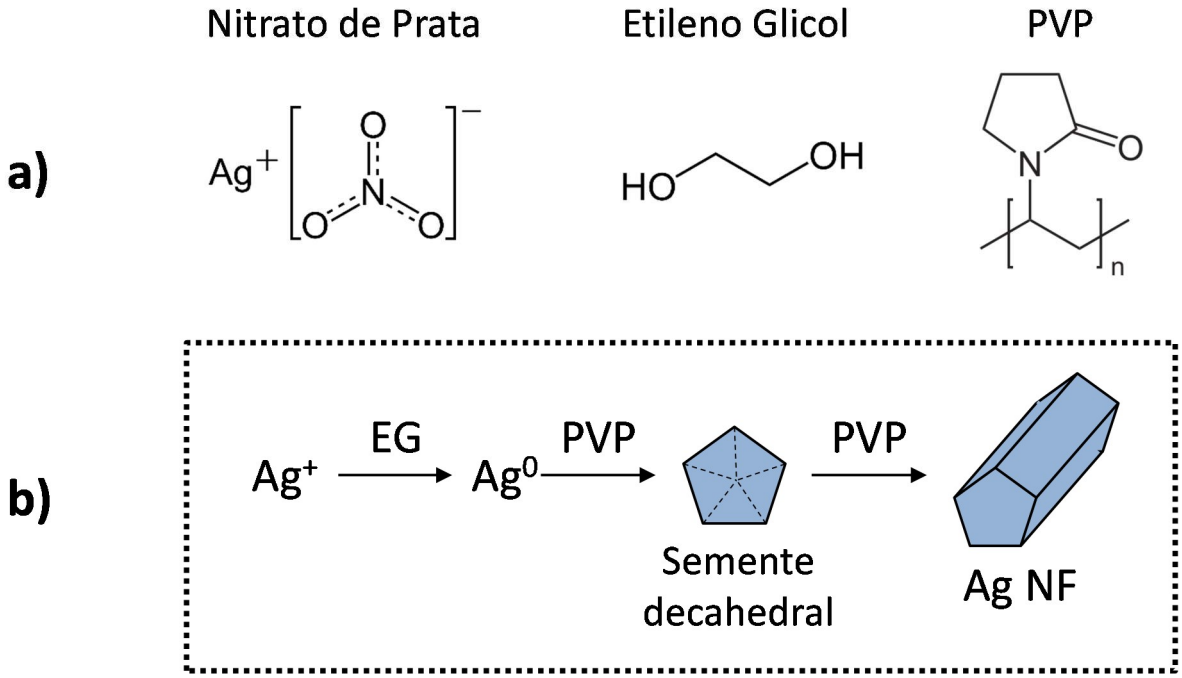
Neste capítulo são descritos o processo de síntese dos nanofios de prata utilizados como candidatos a substituir o ITO em dispositivos flexíveis como MCT (material condutivo transparente) (Seção 3.1), as modificações feitas na solução do polímero condutor PEDOT:PSS para torná-la adequada aos processos de impressão, e os materiais utilizados na fabricação dos dispositivos luminescentes do tipo LEC (Seção 3.2). Por fim são descritos os métodos e os equipamentos utilizados na caracterização das camadas e dispositivos (Seção 3.3).

3.1. Síntese poliol para fabricação de nanofios de prata

Poliol, por definição, é um composto orgânico contendo múltiplos grupos hidroxila (OH). No caso da preparação de nanopartículas metálicas, sejam esféricas, cúbicas ou bastões o composto poliol envolvido na síntese é, geralmente, uma variação de um diol (duas hidroxilas) com formulação $(CH_2)_n(OH)_2$, sendo um grupo hidroxila em cada ponta. Estes diois tem a função de agir como redutores e agentes protetores de superfície para as nanopartículas (85). No caso da síntese de nanofios de prata o diol utilizado na reação é o etileno glicol $(CH_2)_2(OH)_2$.

O processo Poliol convencional para a fabricação de nanofios de prata envolve o aquecimento do etileno glicol a altas temperaturas e a inclusão do polímero protetor PVP e do precursor de prata com taxas de injeção controladas para o crescimento das nanopartículas ordenadas (Figura 20). Neste estudo uma rota de síntese modificada, proposta por Wu, L.Y.L. e colaboradores (48), adiciona traços de cloreto de cobre para induzir a formação de fios de maior comprimento sem a necessidade de controle preciso da injeção de prata. Os reagentes utilizados foram: nitrato de prata ($AgNO_3$), etileno glicol (EG, $(CH_2)_2(OH)_2$), Poli(vinilpirrolidona) (PVP, $(C_6H_9NO)_n$) e cloreto de cobre ($CuCl_2$).

Figura 20 – Fórmula química dos materiais utilizados na síntese de nanofios de prata (a) e reações envolvidas no processo (b).



Os processos de síntese realizados obedeceram a seguinte sequência:

- 15 ml de etileno glicol são aquecidos até 160 °C em um frasco;
- 120 µl de solução 0.10M de $AgNO_3$ são adicionados para iniciar a nucleação da prata;
- Após 10 minutos, 9 ml de solução 0.13M de PVP é adicionado ao frasco, sem alterar a cor da solução;
- Após 5 minutos, 9 ml de solução 0.10M de $AgNO_3$ e 0.5 ml de 9×10^{-4}M de $CuCl_2$ são adicionados ao frasco para iniciar o crescimento dos nanofios, cuja cor se torna túrbida acinzentada;
- O frasco deve ser mantido aquecido (160 °C) e sob agitação por uma hora para garantir o completo crescimento dos nanofios, e após este período o aquecimento é retirado e a solução resfria naturalmente até atingir a temperatura ambiente;
- A solução é então centrifugada três vezes a 4000 rpm por 15 minutos e lavada com água (1 vez) e etanol (2 vezes) para remover excesso de solventes, PVP e outras impurezas no sobrenadante. Os nanofios de prata precipitados foram redispersos em etanol.

A solução foi depositada sobre um substrato de silício para caracterização dos nanofios por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raio-X (EDX).

3.2. Polímeros e materiais utilizados

Durante o desenvolvimento deste trabalho o primeiro polímero conjugado utilizado foi o PEDOT:PSS com características condutivas. Este material foi utilizado como base no desenvolvimento de soluções para aplicação em diferentes técnicas de deposição. Além deste, três polímeros conjugados derivados do polifluoreno foram utilizados na fabricação dos dispositivos eletroquímicos luminescentes (LEC) com emissão no verde e azul. Abaixo serão expostos estes e outros materiais utilizados na fabricação das células.

3.2.1. PEDOT:PSS

Os materiais utilizados para a composição do eletrodo polimérico condutor foram:

- Poli(3,4-etilenodioxitiofeno):Poli(estireno sulfonado) (PEDOT:PSS) PH1000, fornecido pela Heraeus;
- Etileno glicol (EG), fornecido pela Synth;
- Surfactante Dodecilbenzenosulfonato de Sódio ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$), fornecido pela Sigma Aldrich;
- Álcool Isopropílico (C_3H_8O), fornecido pela Synth.

Para a adequação da solução de PEDOT:PSS à técnica de **serigrafia**, inicialmente o PEDOT:PSS foi misturado com etileno glicol (5% vol.) para aumento da condutividade e então concentrada em estufa, mantida a 50 °C sob vácuo para aumentar a viscosidade e adequá-la à técnica de serigrafia. Foi removido 2/3 do volume de água da solução até que se tornasse uma pasta de acordo com as especificações da técnica.

Para a adequação da solução de PEDOT:PSS com etileno glicol (5% vol.) à técnica de ***slot-die***, esta foi misturada à álcool isopropílico nas proporções de 30, 50 e 70% em volume sob agitação constante. Observou-se que o melhor resultado foi obtido com a proporção de 50% vol., que apresentou melhor molhabilidade no substrato e menor formação de agregados. O surfactante adicionado coopera para melhorar a molhabilidade da solução sobre os substratos plásticos. Sem este item o filme se retrai durante a secagem e compromete a formação de filmes uniformes. Ao final, a solução para *slot-die* foi filtrada com filtros com porosidade de 0,45 µm.

Para a deposição por ***spray***, a mesma solução com 50% em volume de álcool

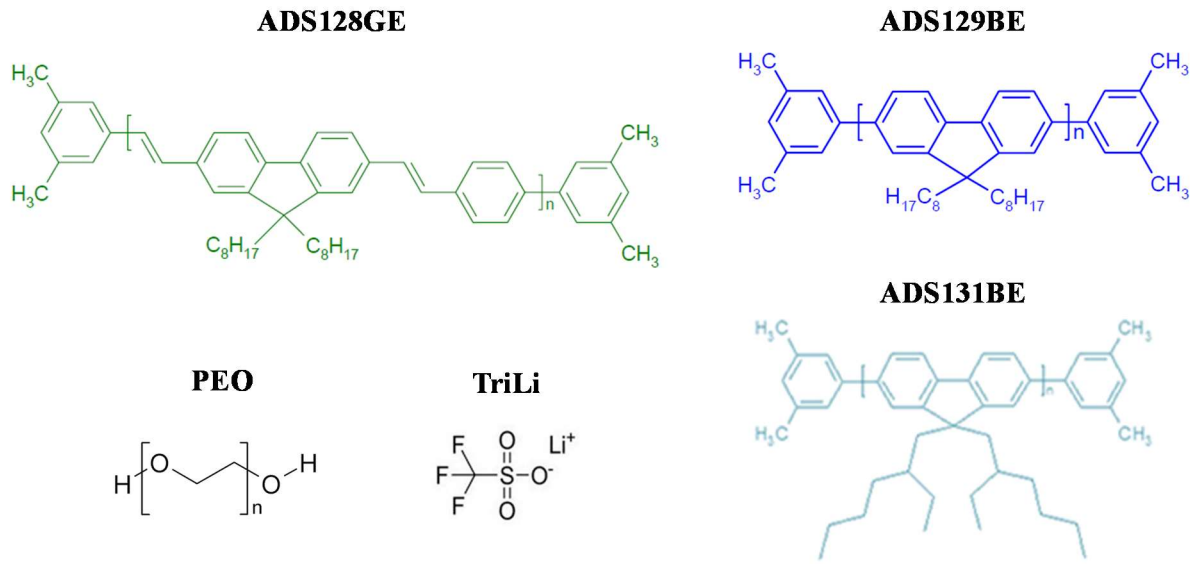
isopropílico e surfactante foi utilizada.

3.2.2. Camada ativa

Os materiais utilizados para a composição da blenda polimérica luminescente foram (Figura 21):

- Eletroluminescente verde: Poli[(9,9-dioctil-2,7-divinilenofluorenileno)-alt-co-(1,4-fenileno)] (ADS128GE), fornecido pela American Dye Source™;
- Eletroluminescente azul: Poli[9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil] (ADS129BE), fornecido pela American Dye Source™;
- Eletroluminescente azul: Poli[9,9-di-(2-etil-hexil)-fluorenil-2,7-diil] (ADS131BE), fornecido pela American Dye Source™;
- Eletrólito polimérico: Poli óxido de etileno (PEO) com sal trifluorometanosulfonato de lítio CF_3SO_3Li (TriLi), ambos fornecidos pela Sigma Aldrich.

Figura 21 - Estrutura química dos polímeros luminescentes, do eletrólito PEO e do Sal de Lítio.



Inicialmente, os polímeros secos ADS e PEO foram dissolvidos em clorofórmio nas concentrações de 15 g/l e 10 g/l, respectivamente. O sal seco foi dissolvido em acetonitrila na concentração de 30 g/l. Todas as soluções foram mantidas em agitação a 40 °C por 24 h antes de serem misturadas (ADS:PEO:TriLi) na proporção em peso de (1:1:0.2) para formar a camada ativa. Todas as soluções foram preparadas no ambiente, sem atmosfera controlada.

3.3. Métodos e equipamentos de caracterização

Uma das formas de analisar os filmes e principalmente estruturas como os nanofios é através de técnicas de microscopia. Neste trabalho foram utilizadas três versões deste método, microscopia óptica, eletrônica e de força atômica, sendo cada uma indicada a uma caracterização:

- Microscópio óptico Olympus, modelo BX41. Com aumento de até 50x o microscópio nos permite avaliar a qualidade e uniformidade de filmes finos de forma rápida.
- Microscópio eletrônico de varredura (MEV) da ZEISS equipado com EDX da Oxford Instruments. O microscópio eletrônico foi utilizado na caracterização dos nanofios sintetizados, tanto para geração de imagens em alta resolução para medidas de diâmetro e comprimento, como também para a análise de composição.
- Microscópio de força atômica (AFM) da Bruker modelo Dimension Icon. O AFM foi utilizado para análise superficial dos filmes depositados. Com o uso do software NanoScope Analysis é possível o tratamento das imagens geradas e medidas de rugosidade sobre elas.

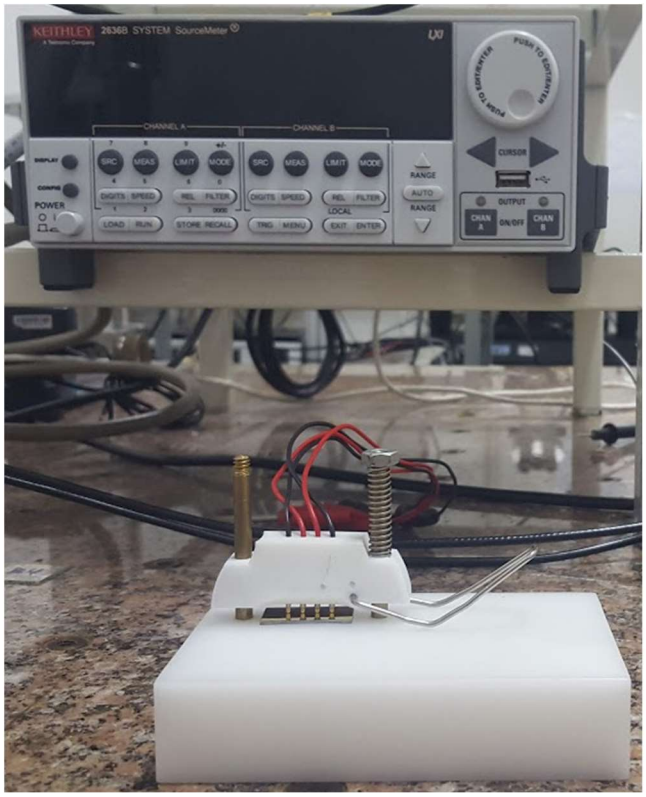
Os filmes fabricados para servir de eletrodo semitransparente, substitutos ao ITO, foram caracterizados quanto à transmitância de luz no espectro visível utilizando um espectrofotômetro UV/Vis da Hitachi modelo U-2900. Estes filmes também foram analisados quanto à resistência de folha, com o uso de um sistema 4 pontas fabricados no Grupo de Polímeros "Bernhard Gross" e ligado a uma fonte/medidor Keithley 2636B. Este sistema pode ser visto na Figura 22, e seu funcionamento se baseia na utilização de 4 pontas em linha igualmente espaçadas. Nesta configuração, uma corrente é fornecida entre os dois eletrodos mais externos (1 e 4 na imagem) e a tensão é medida entre os dois centrais (2 e 3 na imagem).

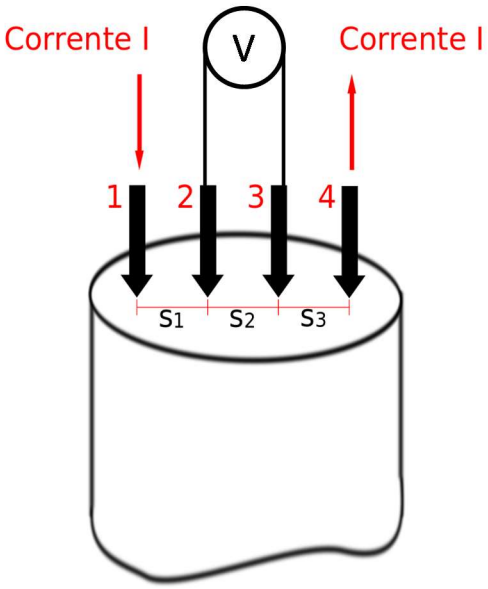
A resistência de folha (R_s) para um filme de proporções finitas, pode ser expressa pela equação:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V}{I} \tag{4}$$

Onde, R_s é a resistência de folha do filme dado em Ω/□, V é a tensão medida em volts e I é a corrente aplicada em amperes (86).

Figura 22 - Sistema 4-pontas desenvolvido no grupo e fonte Keithley utilizados para medidas de resistência de folha. A direita um esquema de funcionamento com indicação dos eletrodos por onde a corrente é injetada.





Para finalizar as análises dos filmes utilizados como eletrodo, foi utilizado um perfilômetro *Dektak* 150 para medida da espessura dos filmes. Este equipamento permite a medida da espessura dos filmes finos, com resolução de 10Å, assim como rugosidade e possíveis ondulações superficiais na mesma escala.

Os dispositivos luminescentes fabricados foram analisados quanto a corrente de operação e luminância em função da tensão aplicada. Para estas medidas foi utilizada a Fonte/Medidor Keithley 2636B, com dois canais independentes, sendo um ligado ao dispositivo para fornecimento de tensão e medida da corrente e o outro canal ligado a um fotodiodo para medida da corrente gerada pela luminância.

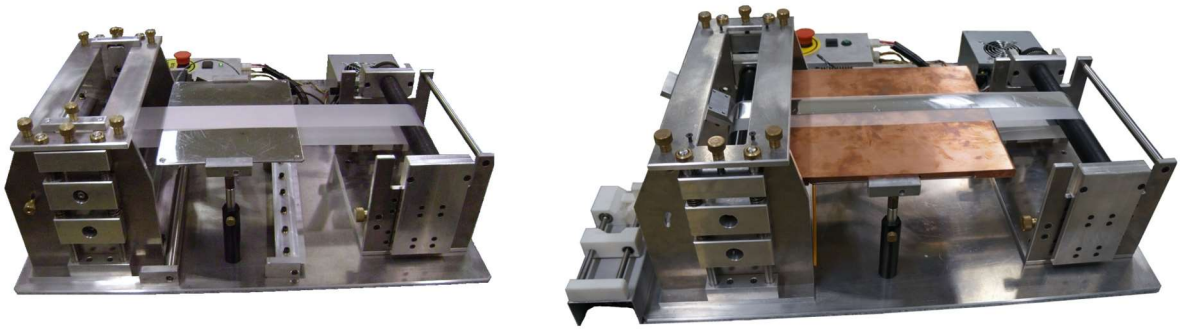
4. EQUIPAMENTO *ROLL-TO-ROLL*

O equipamento utilizado nos testes de deposição *roll-to-roll* para as diferentes camadas e fabricação de dispositivos foi o sistema desenvolvido no trabalho de mestrado em 2013 (22). Esse protótipo *roll-to-roll* tem a grande vantagem de ser portátil e servir de testes a processos que venham a ser utilizados para produção em grande escala e que usem máquinas de portes bem maiores, com grande consumo de matéria-prima.

As características do equipamento desenvolvido, a princípio (Figura 23 – esquerda), eram: utilização de três técnicas de deposição reunidas em um único equipamento, sendo rotogravura, *wire-bar* e *knife-over-roll,* com fácil comutação entre as técnicas; velocidades do substrato variando de 20 a 70 cm/min, e sistema de secagem com temperatura controlada por PID até 200 °C. Ambos os sistemas são controlados por uma interface no computador de fácil operação; utilização de apenas um metro de substrato e aplicação de tintas com o uso de uma seringa, garantindo controle sobre o volume de solução aplicada (22). Desde então diversas alterações foram realizadas no equipamento para garantir melhor controle sobre os processos e qualidade dos filmes depositados (Figura 23 – direita).

Figura 23 - Equipamento R2R laboratorial desenvolvido pelo pesquisador no trabalho de mestrado (esquerda) e com atualizações recentes como chapa de cobre, bomba de seringa e cabeça slot-die (direita).

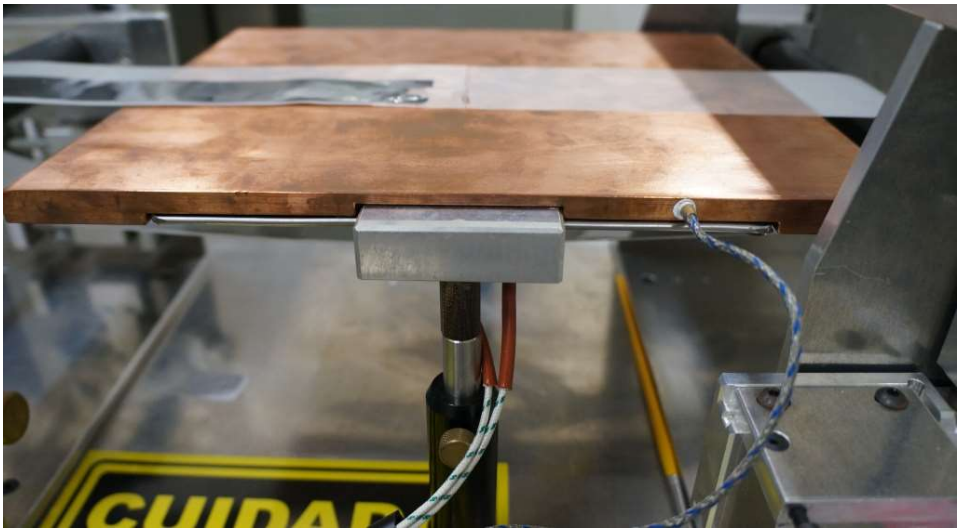
Versão inicial (mestrado) **Versão atualizada**



A chapa aquecida utilizada inicialmente chegava a apresentar um gradiente de temperatura de 25 ºC (em 200ºC) entre a borda e o centro, comprometendo o controle de aquecimento e processo de secagem dos filmes. De modo a solucionar estes problemas do gradiente de temperatura e de erros de leitura foi adicionada uma peça de cobre sobre a chapa aquecedora, como pode ser observado na Figura 24, garantindo assim uma melhor distribuição

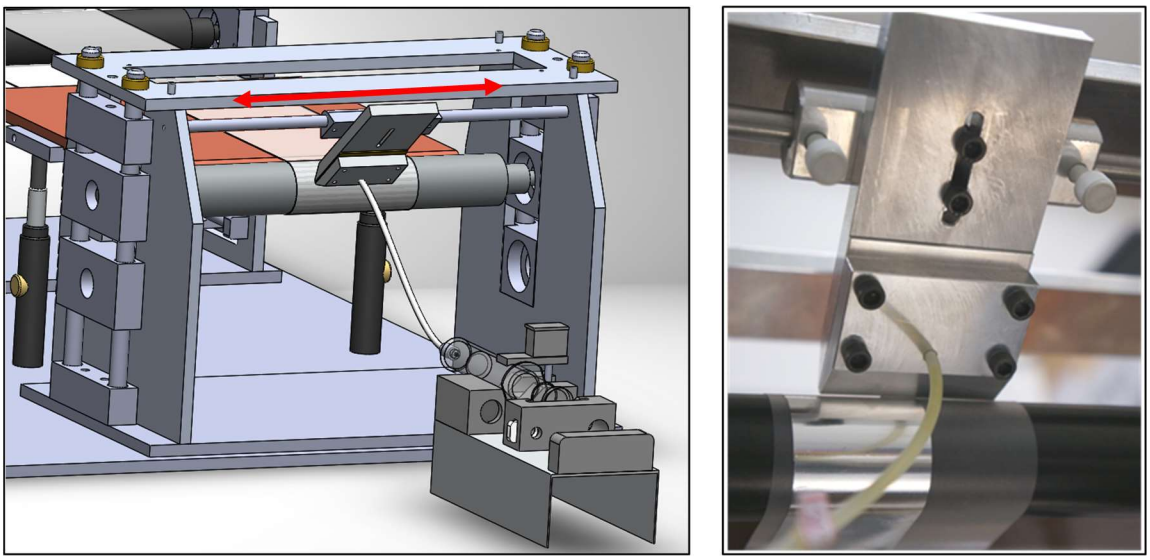
do calor e melhor leitura da temperatura através do termopar.

Figura 24 – Fotografia do sistema de secagem dos filmes finos. Chapa de cobre com furação para o termopar sobre a chapa aquecedora.



A solução do problema foi testada com o uso de dois termômetros sobre a chapa de cobre, um no centro e outro em uma das extremidades. Foi acompanhada a leitura dos dois termômetros e do termopar alojado no interior da chapa de cobre durante o aquecimento até 200 ºC e os três sensores obtiveram leituras com diferença inferior a 2 ºC no intervalo de 30 ºC a 200 ºC.

Figura 25 - Primeira versão da cabeça de *Slot-die* desenvolvida em SolidWorks® (esquerda) e montada (direita).

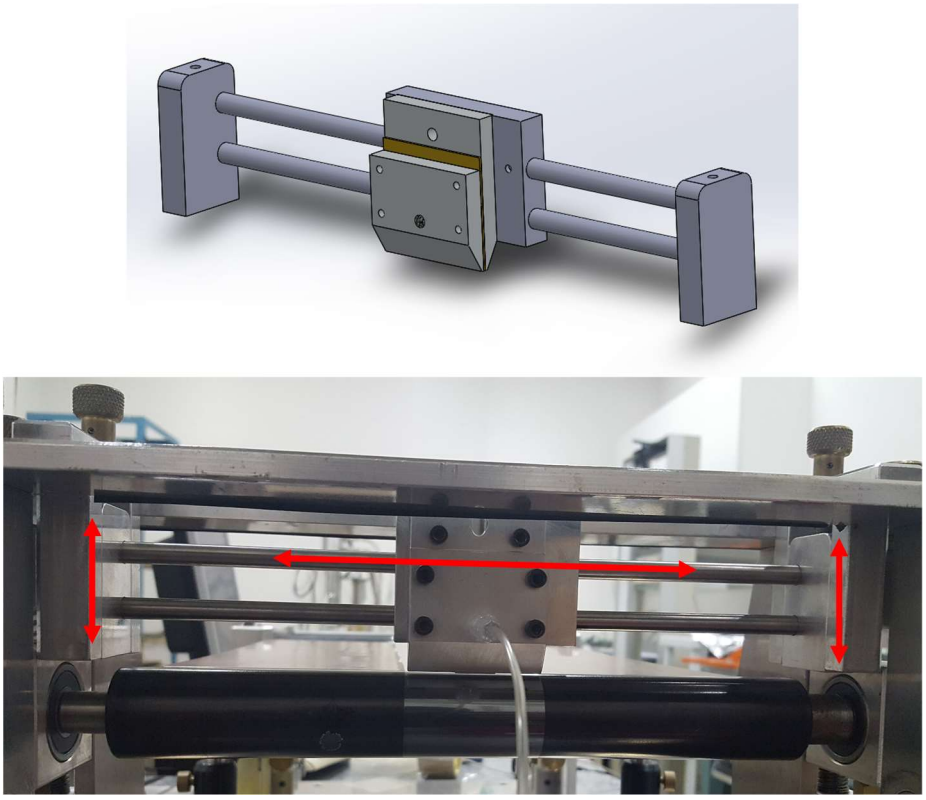


Além da atualização no sistema de secagem, foi adicionada a técnica de revestimento *slot-die* ao equipamento, com melhor controle de posição que as demais (*wire-bar e knife-over-roll*) possibilitando a deposição em tiras de largura fixa. A cabeça de deposição foi desenvolvida

no software de desenho CAD 3D SolidWorks®, com possibilidades de dimensionamento e simulações quanto a encaixes e ângulo de movimento, conforme Figura 25 à esquerda. A ferramenta foi fabricada na oficina mecânica do IFSC e pode ser observada na Figura 25 à direita, operando durante a deposição da camada ativa de um dispositivo luminescente com 15 mm de largura.

Esta versão da cabeça de *slot-die*, funcionou muito bem com relação ao vazamento da tinta e deposição de tiras bem definidas de solução, mas havia uma grande dificuldade de posicionamento da mesma sobre o substrato. Devido à ferramenta correr horizontalmente sobre um eixo fora de centro com o cilindro abaixo, permitia o posicionamento horizontal, mas não o posicionamento vertical. Esta característica ocasionava que o acerto prévio da distância entre a cabeça e o substrato era imprescindível, não sendo prático ajustar durante a operação. Visando solucionar este problema uma nova versão da ferramenta foi desenvolvida, de modo que pudesse ser posicionada no porta-ferramentas já utilizado pelas técnicas *wire-bar* e *knife*, com controle da altura em ambos os lados por parafusos de ajuste. A nova versão pode ser observada na Figura 26, com simples ajustes de posicionamento horizontal e vertical.

Figura 26 - Segunda versão da cabeça de deposição *Slot-die* em SolidWorks® (acima) e montada (abaixo).

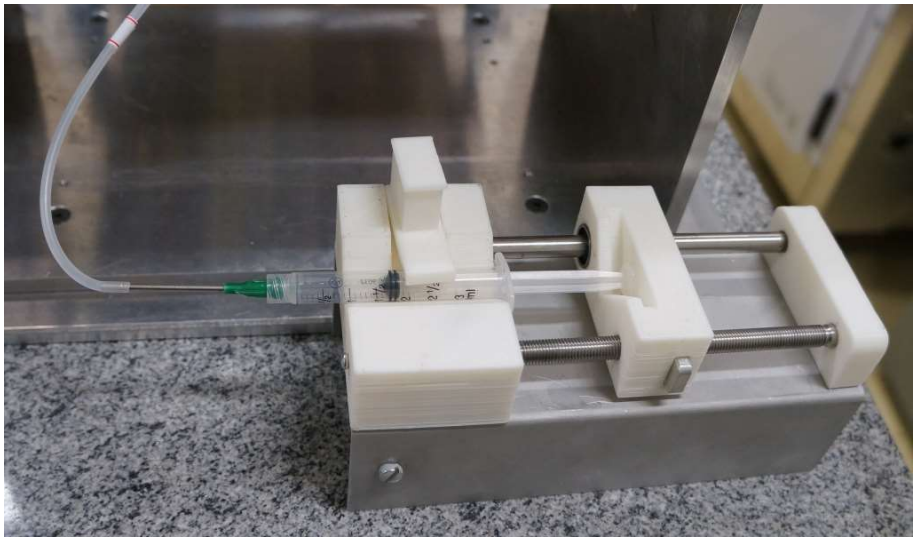


De modo a tornar o processo de impressão mais reprodutível, torna-se necessário

substituir os processos executados de forma manual, com alto grau de imprecisão, por processos automatizados. Pensando neste fato, a seringa de abastecimento da tinta na máquina foi fixada em um trilho de passo controlado, também conhecido por bomba de seringa. O equipamento, que pode ser observado na Figura 27, foi fabricado em partes na Oficina Mecânica do IFSC e em partes com o uso de uma impressora 3D doméstica.

O sistema de movimento da bomba de seringa foi desenvolvido com o uso de um motor de passo NEMA 17, um *driver* (EasyDriver) e de uma placa Arduino® Uno, enquanto a interface de controle no computador foi desenvolvida com o software LabVIEW® 2008. Assim é possível controlar a quantidade de tinta (ml) e o fluxo (ml/min) com que esta é bombeada para os sistemas de revestimento.

Figura 27 – Fotografia da bomba de seringa desenvolvida.

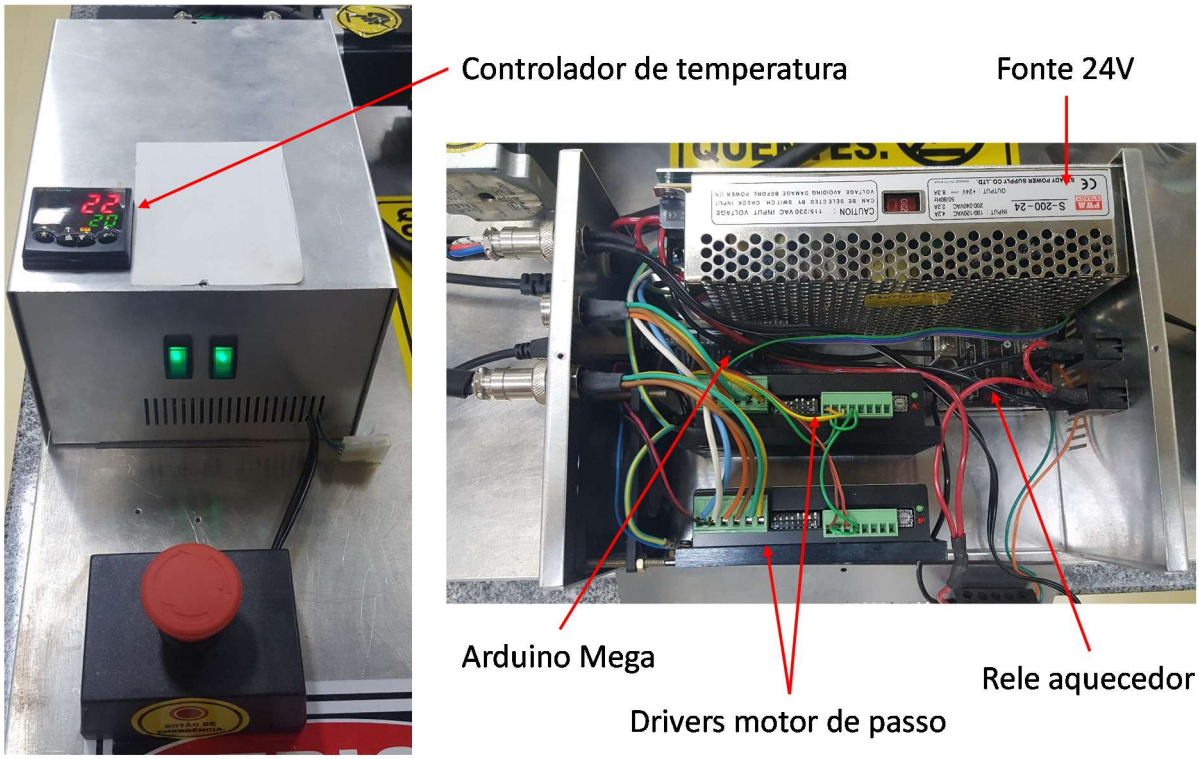


Por fim, de modo a garantir um melhor controle de movimento do substrato e das ferramentas de impressão, o sistema de controle foi totalmente atualizado. Com a adoção de *drivers* próprios aos motores de passo, que permitem o controle de até 200 micropassos entre cada passo, o movimento se torna claramente mais suave e preciso. Em conjunto com estes *driver*s foi substituído o sistema de controle através de uma placa de aquisição de dados (DAQ - EMANT300) por um sistema Arduino® Mega 2560 com poder de processamento *in loco* que permitiu o aumento da faixa de velocidades de operação de 20 a 70 cm/min para 1 a 200 cm/min sem trepidação.

Optou-se por utilizar um sistema de controle independente para a chapa aquecida, com entrada para termopar (modelos J, K e PT100) e saída de controle ligada a um relé de estado sólido. Este controlador (Contemp C454) possui PID auto ajustável com lógica fuzzy, ou lógica

difusa, ajustando os valores para melhorar a rampa de aquecimento com o uso continuado do controlador. Todo o sistema de controle foi acondicionado em uma caixa de alumínio desenvolvida para este propósito, como pode ser observado na Figura 28. Além dessas atualizações, a fonte de alimentação 24V para os motores, que anteriormente era uma fonte de computador adaptada, foi substituída por uma fonte compacta e mais robusta incluída dentro da caixa de controle.

Figura 28 - Sistema de controle do equipamento fechado (esquerda) e aberto (direita).



Foi adicionada uma coifa sobre o equipamento com sistema de exaustão para o ambiente externo, que pode ser vista na Figura 29. Este item é de suma importância uma vez que diversas soluções utilizam solventes orgânicos que podem trazer problemas de saúde se inalados pelo operador. Com preocupação na segurança e bem-estar do usuário este item foi fabricado e instalado por uma empresa especializada.

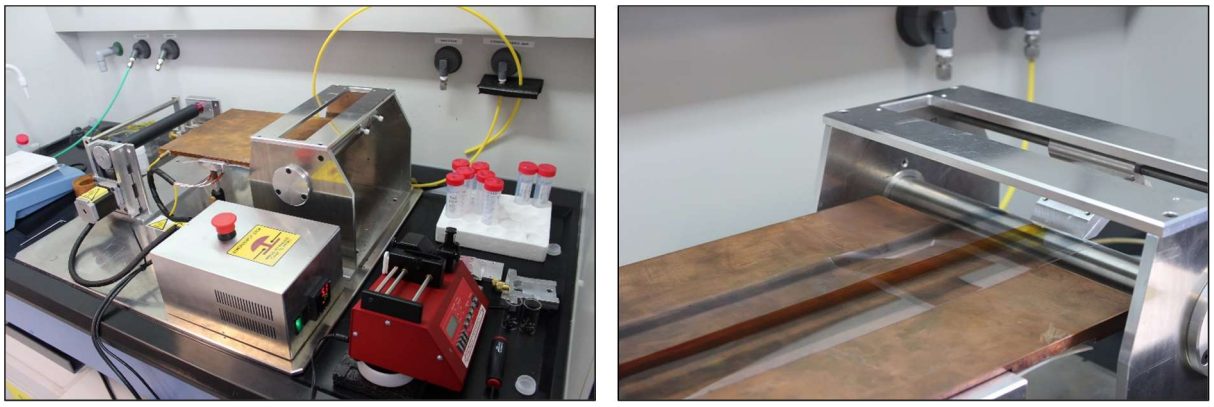
O equipamento desenvolvido neste período teve grande aceitação pela comunidade acadêmica, tanto do grupo de pesquisa, como de instituições fora do Brasil. Prova disso foi uma parceria firmada entre o aluno e o Prof. Roberto Mendonça Faria (orientador) com o Instituto Tyndall em Cork na Irlanda para envio de uma versão do equipamento. Este equipamento foi uma réplica da versão mais atual com todas as melhorias já citadas, mas sem o sistema de

impressão por rotogravura, uma vez que a fabricação e gravação dos cilindros de impressão não poderia ser realizada com facilidade lá.

Figura 29 - Fotografia da coifa montada sobre o equipamento para exaustão dos gases no Grupo de Polímeros Bernhard Gross - IFSC.

Esta parceria envolveu ainda a estadia na cidade de Cork por 4 meses para transferência de conhecimento sobre processo de fabricação por *roll-to-roll* e arquitetura de fotovoltaicos impressos. O equipamento foi montado em uma capela (Figura 30 – esquerda) para auxiliar na exaustão dos gases evaporados no processo de deposição. Pode ser observado pela imagem que há uma variação na montagem do cilindro principal com relação ao equipamento original, uma vez que não existe o cilindro de impressão por rotogravura. O equipamento foi utilizado na confecção de dispositivos fotovoltaicos de heterojunção com deposição de camadas de PEDOT:PSS e P3HT:PCBM (Figura 30 – direita), além de um trabalho pioneiro de deposição de cristais fotônicos por técnicas *roll-to-roll*.

Figura 30 - Equipamento montado no Instituto Tyndall em Cork - Irlanda (esquerda) e deposição de P3HT por *Slot-die* na fabricação de OPVs impressas (direita).



4.1. Conclusões parciais

O uso contínuo do equipamento em laboratório tem gerado uma evolução constante no mesmo. A inclusão da técnica de deposição *slot-die* foi um grande avanço na aplicabilidade do equipamento, com possibilidade de deposição com padronização em tiras. Em conjunto, com o desenvolvimento da bomba de seringa, necessária para sua operação, foi possível uma melhora no controle sobre a espessura das camadas depositadas com as técnicas de revestimento. Com o conhecimento adquirido no desenvolvimento dos dois protótipos foi possível a aprovação de um projeto junto à FAPESP na modalidade Pesquisa Inovativa em Pequenas Empresas (PIPE), para o desenvolvimento de um equipamento comercial para pesquisas em deposição *roll-to-roll*, comprovando o interesse da comunidade científica neste projeto.

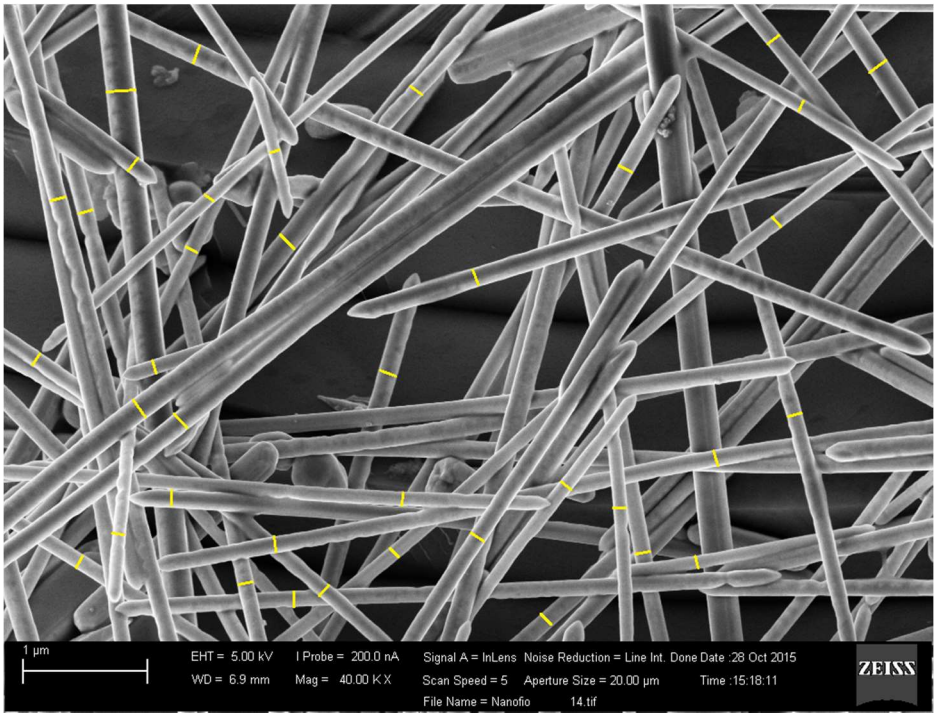
5. ELETRODO SEMITRANSPARENTE

Eletrodos transparentes são de extrema importância na área de dispositivos optoeletrônicos, e hoje são disponíveis poucos materiais com essa propriedade, sendo o ITO (óxido de estanho e índio) o mais presente comercialmente. A maior desvantagem do ITO é seu alto custo. Além disso, o processo de deposição do ITO, e de outros eletrodos transparentes como ZnO dopados (óxido de zinco) e o FTO (óxido de estanho-flúor), é incompatível com o de deposição por impressão. Nesse trabalho, buscamos alternativas ao eletrodo transparente para aplicá-los em dispositivos optoeletrônicos fabricados por impressão. O ânodo estudado, foi baseado no polímero condutor PEDOT:PSS, obtido comercialmente e alterado para deposição por diferentes técnicas de modo a analisar as características de transmitância e resistência de folha. A contribuição desse trabalho, nessa área, foi a de sintetizar nanofios de prata e incorporá-los ao PEDOT:PSS, procurando manter as melhores características mecânicas e de transmitância óptica e resistência.

5.1. Síntese de Nanofios de prata

Os nanofios de prata foram fabricados seguindo a rota de síntese poliol descrita anteriormente (Seção 3.1). O material final, após centrifugação e lavagem, foi redisperso em etanol para utilização. Deste material, uma gota foi depositada sobre substrato de silício para análise por microscopia eletrônica (MEV). Pode ser observado, através da imagem de MEV na Figura 31, que o processo de síntese é coerente, fabricando estruturas com diâmetro reduzido e comprimento longitudinal considerável. Foram caracterizados os diâmetros de 38 amostras, cujas medidas foram obtidas através do software ImageJ (versão 1.52a), e podem ser observadas em amarelo na imagem.

Figura 31 - Imagem de MEV e medidas do diâmetro dos nanofios de prata sintetizados.



O resultado destas medidas pode ser observado na Figura 32, com diâmetro entre 85 e 235 nm, apresentando um valor médio de 121 nm. As amostras analisadas mostram uma distribuição concentrada principalmente (47%) entre 100 e 120 nm, como pode ser observado na Figura 33.

Figura 32 - Medidas de diâmetro dos nanofios sintetizados pela rota padrão.

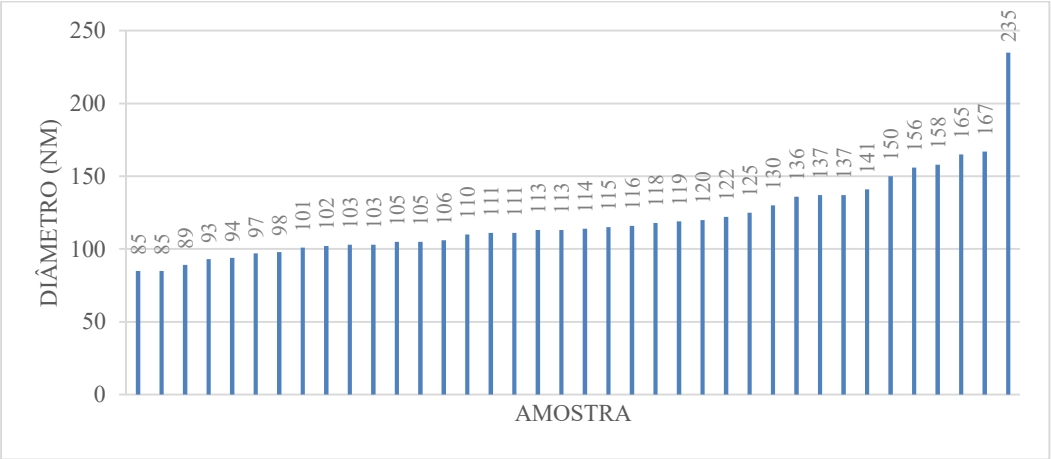
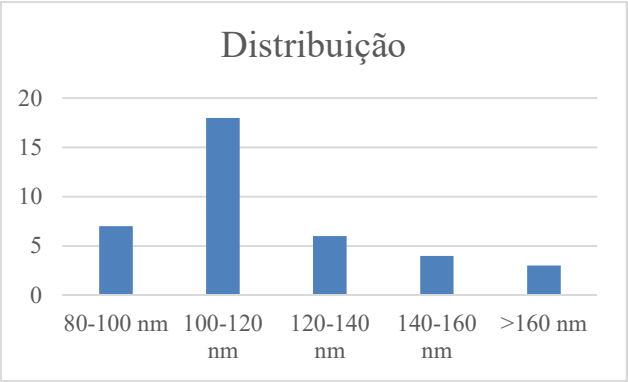
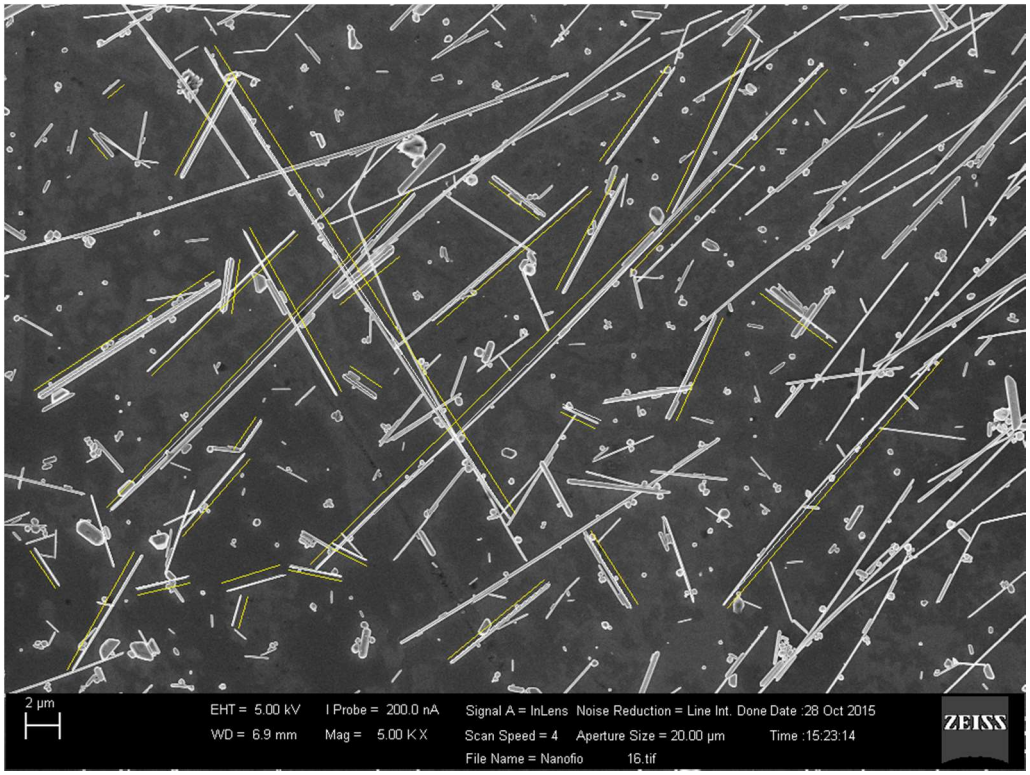


Figura 33 - Distribuição de diâmetros das amostras analisadas.



Localizando uma região com menor concentração de nanofios, foi capturada uma imagem para caracterização do comprimento. Através da imagem de MEV, mostrada na Figura 34, pode ser observado que existe a presença de nanofios de diversos comprimentos além de partículas que não cresceram de forma ordenada durante a síntese. Através do software ImageJ, foram medidos os comprimentos de 37 amostras de nanofios, destacados em amarelo na imagem.

Figura 34 - Imagem de MEV e medidas do comprimento dos nanofios de prata sintetizados.



O resultado destas medidas pode ser observado na Figura 35, com comprimentos entre

1,8 e 33 µm e média de 8,55 µm. Porém, diferentemente dos diâmetros, a distribuição dos comprimentos é mais espaçada, como pode ser visto na Figura 36. A distribuição se concentra principalmente nos comprimentos inferiores, com 43% das amostras entre 1 e 5 µm e 30% entre 5 e 10 µm e apenas 13% das amostras maiores que 15 µm.

Figura 35 - Medidas de comprimento dos nanofios sintetizados pela rota padrão.

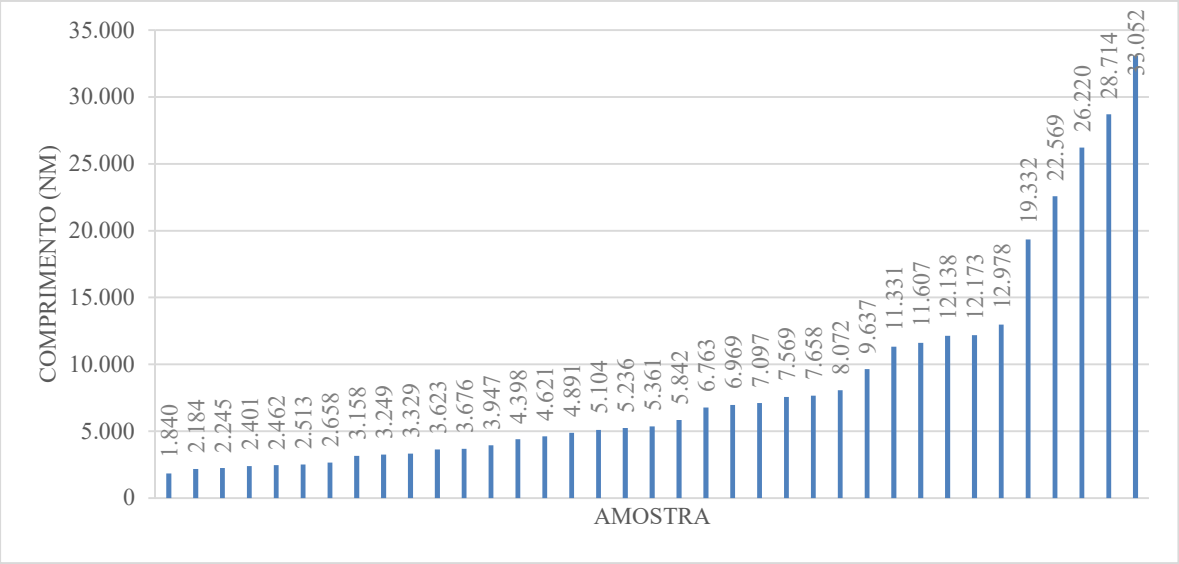
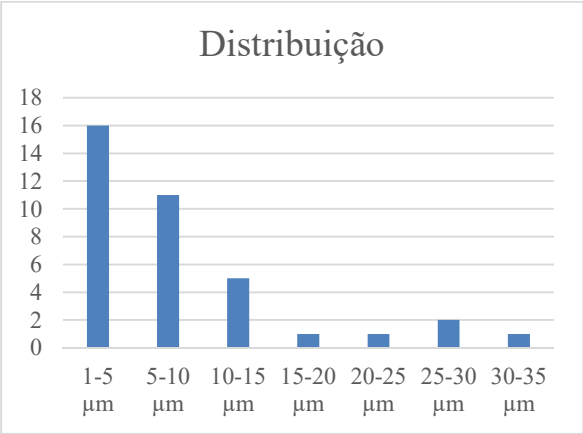


Figura 36 - Distribuição de comprimentos das amostras analisadas.

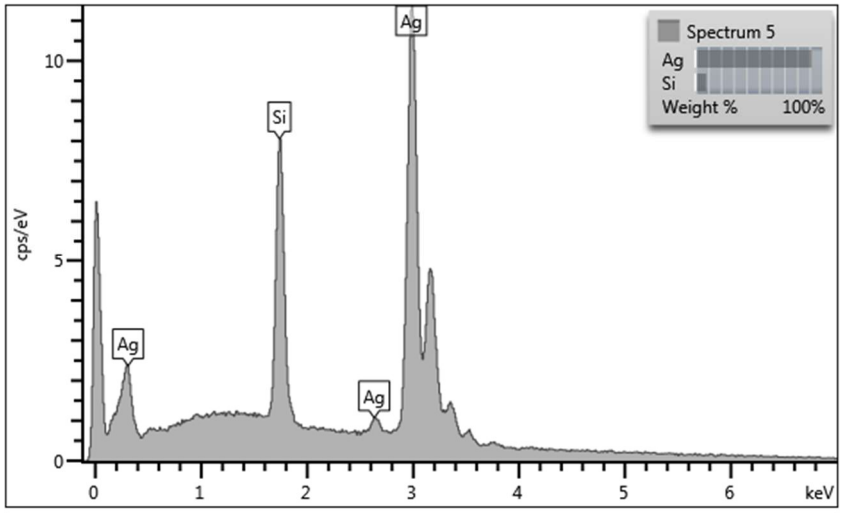


Estes resultados representam uma relação L/D média de 71, podendo chegar a 388 de máximo. Este valor baixo se deve principalmente pelo fato do comprimento médio dos nanofios ser curto, dificilmente passando dos 15 µm (13% das amostras).

De modo a confirmar a constituição dos nanofios e a qualidade do processo de lavagem e centrifugação no material, foi realizado uma espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX). A análise do espectro EDX, Figura 37, mostra que os nanofios são compostos por prata pura, com uma pequena interferência do substrato de silício. Estes resultados comprovam que o cloreto de cobre adicionado para auxiliar no crescimento dos nanofios foi

removido junto ao sobrenadante durante a lavagem, assim como o PVP.

Figura 37 - Espectro EDX dos nanofios de prata sintetizados.



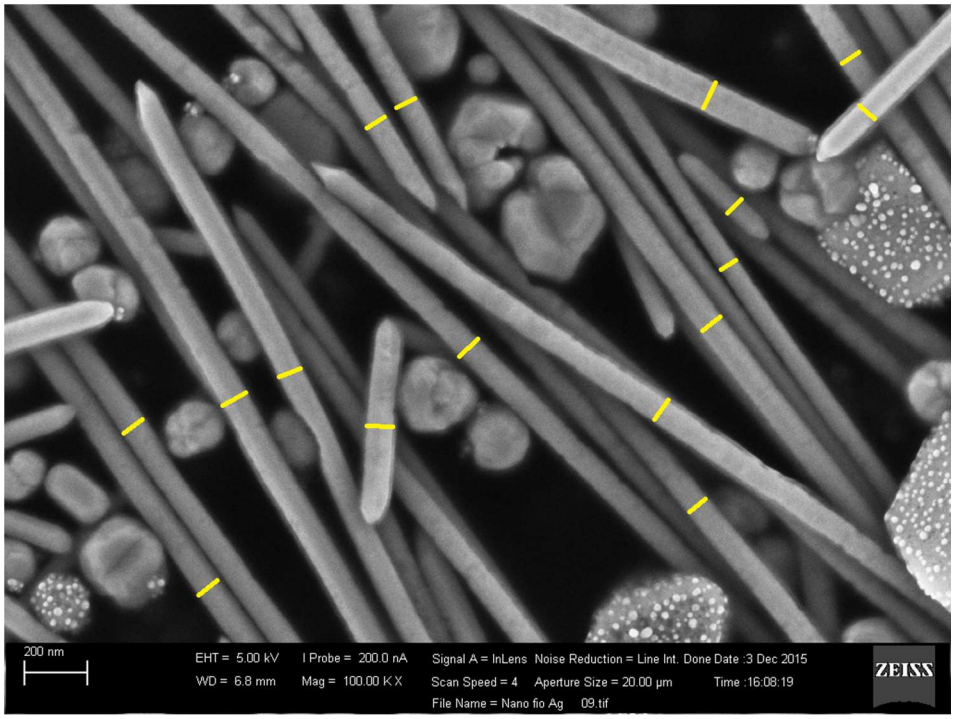
5.1.1. Variação da massa molar do Poli(vinilpirrolidona) (PVP)

De modo a buscar uma melhoria nos nanofios produzidos, ou seja, melhor relação L/D e menor formação de partículas, buscou-se na literatura variações na síntese que pudessem alterar o resultado dos materiais produzidos. Foi observado que a escolha do PVP tem grande importância neste fator, conforme descrito por Tsuji M. e colaboradores, onde se descreve a importância da variação da massa molar do PVP utilizado (87).

A síntese inicial mostrada na seção anterior utilizou PVP com massa molar de 360.000 g/mol, e obteve relação L/D média de 71, com diâmetros entre 85 e 235 nm. A mesma rota de síntese foi refeita alterando apenas o PVP com maior massa molar, de 1.000.000 g/mol.

O resultado da síntese foi analisado no microscópio eletrônico de varredura, para determinar o diâmetro e comprimento nos nanofios produzidos. A imagem de MEV, mostrada na Figura 38, foi utilizada para amostragem de diâmetro, com 16 amostras selecionadas e marcadas em amarelo na imagem. Pode ser visto na imagem que além dos nanofios houve a formação de diversas partículas.

Figura 38 - Imagem de MEV e medidas do diâmetro dos nanofios de prata sintetizados com PVP 1M.



O resultado das medidas de diâmetro pode ser observado na Figura 39 e a distribuição de tamanhos em faixas de 20 nm na Figura 40. As amostras selecionadas apresentaram entre 58 e 96 nm (média de 77 nm), com pouca variação nas medidas. Com relação ao diâmetro, a nova síntese produziu nanofios mais finos que a anterior, cujo valor médio foi 121 nm.

Figura 39 - Medidas de diâmetro dos nanofios sintetizados com PVP 1M.

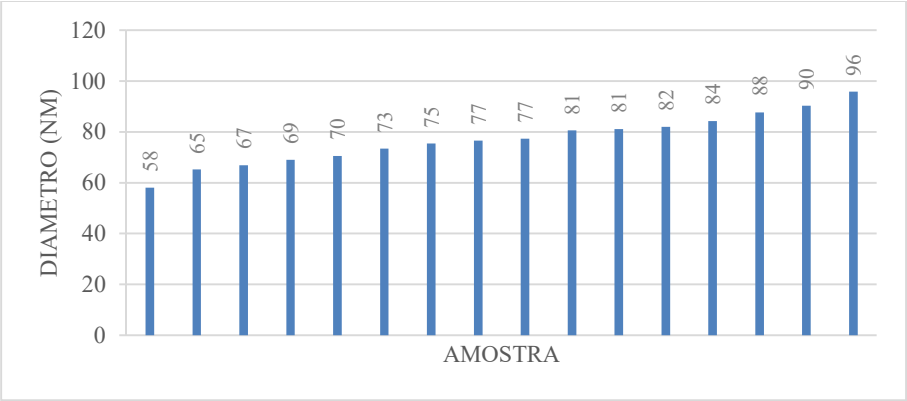
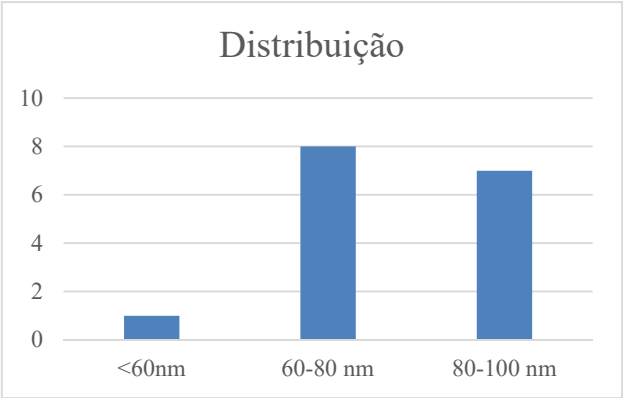
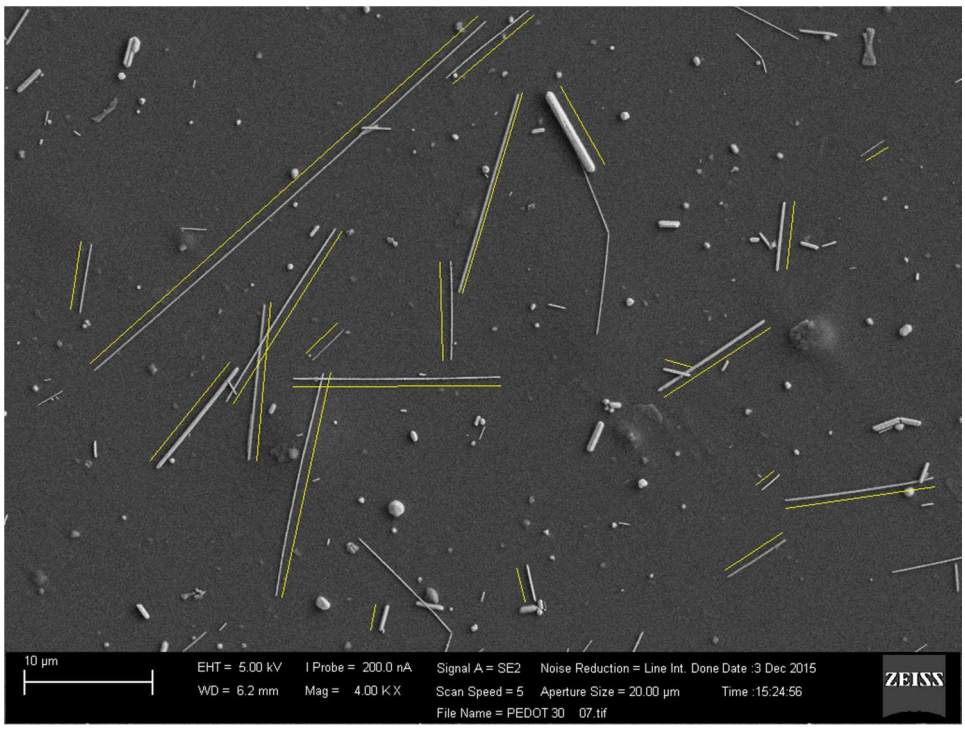


Figura 40 - Distribuição dos diâmetros das amostras analisadas.



A imagem de MEV, mostrada na Figura 41, foi utilizada para amostragem de comprimento dos nanofios, com 21 amostras selecionadas e marcadas em amarelo na imagem.

Figura 41 - Imagem de MEV e medidas do comprimento dos nanofios de prata sintetizados com PVP 1M.



As medidas de comprimento podem ser vistas na Figura 42, com resultado entre 1,7 e 18 µm, podendo chegar a 40 µm em alguns poucos nanofios isolados (média de 9,7 µm). A distribuição de comprimentos amostrados, apresentado na Figura 43, se concentra principalmente nas medidas menores, com 28% entre 1 e 5 µm e 38% entre 5 e 10 µm,

totalizando 66% das amostras.

Figura 42 - Medidas de comprimento dos nanofios sintetizados com PVP 1M.

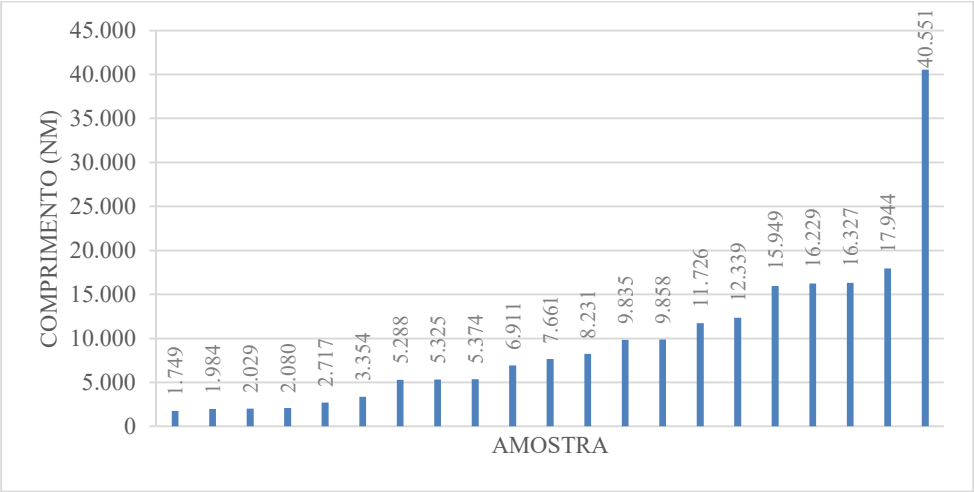
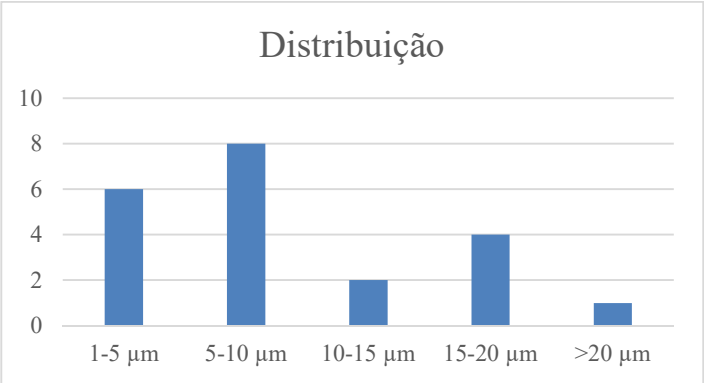


Figura 43 - Distribuição de comprimentos das amostras analisadas.



Estes resultados representam uma relação L/D média de 126, podendo chegar a 690 de máxima. Embora seja visível pelas imagens que a nova síntese gerou muitas partículas junto aos nanofios, mostra que a variação da massa molar do PVP teve interferência no formato dos nanofios durante a síntese. Neste caso formando fios mais finos sem comprometer o crescimento longitudinal destes.

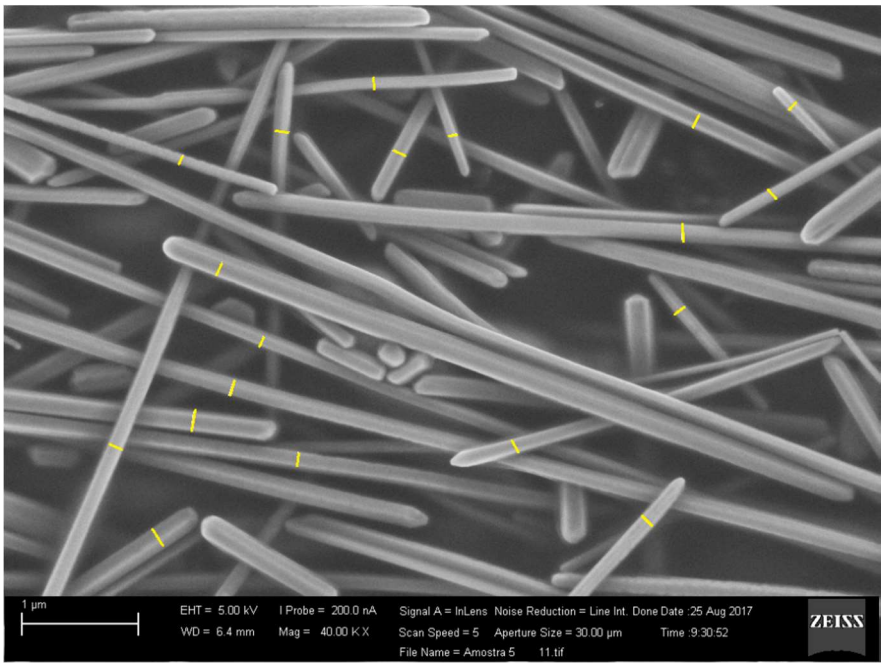
5.1.2. Variação da relação molar PVP:$AgNO_3$

Além da massa molar, a relação molar PVP:$AgNO_3$ tem grande importância no resultado da síntese, como descreve Coskun, S. e colaboradores (88). Novos estudos relacionados a variação da relação molar PVP:$AgNO_3$ foram realizados para tentar encontrar o ponto de equilíbrio na geração de nanofios finos com menor volume de partículas. Neste sentido alterou-se a relação entre as concentrações de PVP e $AgNO_3$ de 1,3:1 para 3:1, utilizando PVP com

massa molar de 360.000 e 1.000.000 g/mol.

Os resultados da síntese com PVP de 360.000 g/mol foram caracterizados de imagens de MEV como nos casos anteriores, para determinar diâmetro e comprimento. A Figura 44 foi selecionada para medida de diâmetro com 19 amostras selecionadas e destacadas em amarelo.

Figura 44 - Imagem de MEV e medidas do diâmetro dos nanofios de prata sintetizados com relação molar PVP:$AgNO_3$ = 3:1.



O resultado das medidas de diâmetro pode ser observado na Figura 45 e a distribuição de tamanhos em faixas de 20 nm na Figura 46. As amostras selecionadas apresentaram entre 80 e 170 nm (média de 114 nm), com relativa variação nas medidas, distribuídas principalmente nas menores faixas (32% entre 80 e 100 nm).

Figura 45 - Medidas de diâmetro dos nanofios sintetizados com variação na relação PVP:$AgNO_3$.

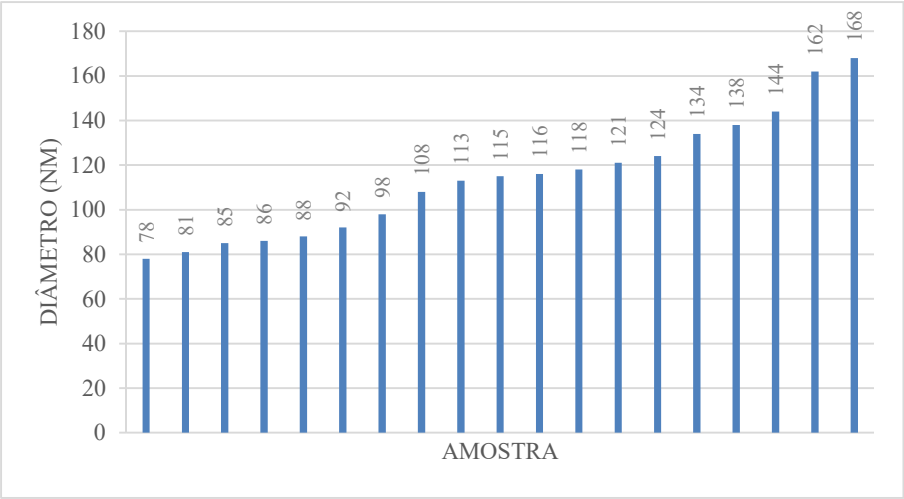
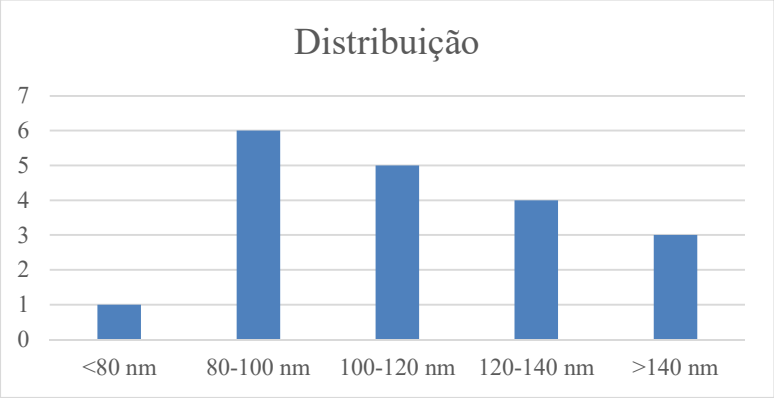
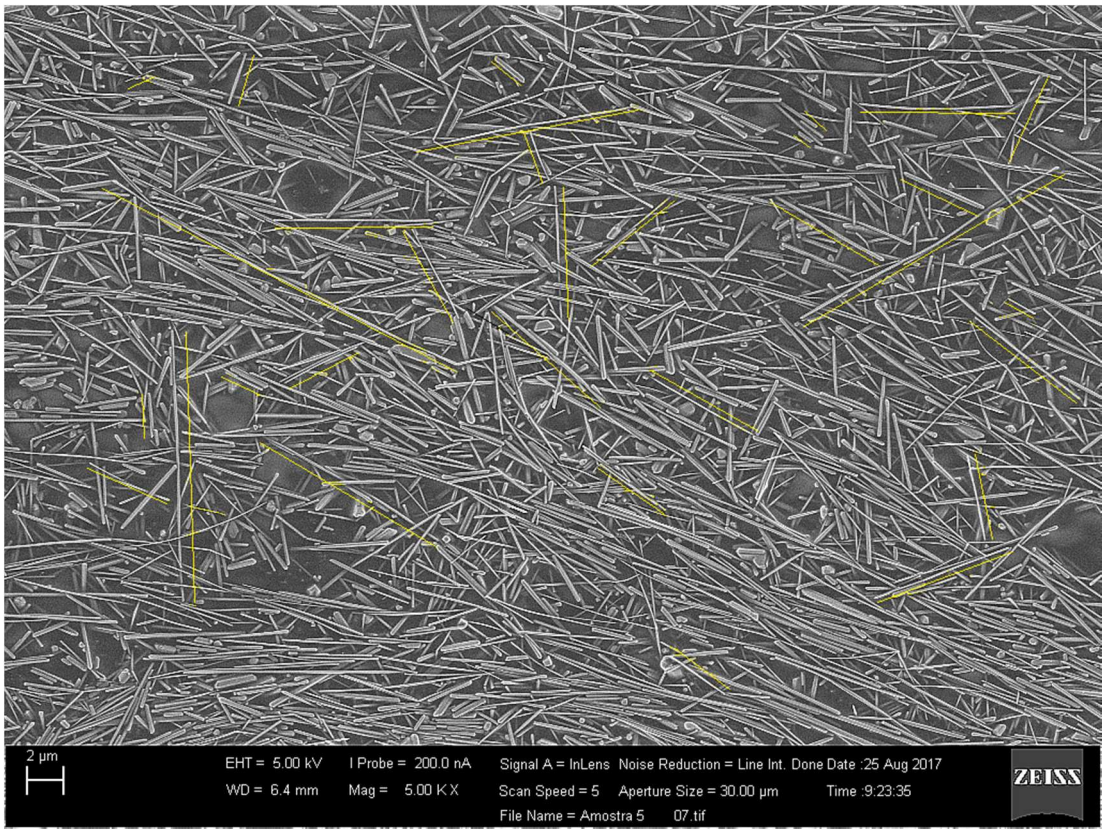


Figura 46 - Distribuição dos diâmetros das amostras analisadas.



A imagem de MEV, mostrada na Figura 47, foi utilizada para amostragem de comprimento dos nanofios, com 32 amostras selecionadas e marcadas em amarelo na imagem.

Figura 47 - Imagem de MEV e medidas do comprimento dos nanofios de prata sintetizados com relação molar PVP:$AgNO_3$ = 3:1.



As medidas de comprimento podem ser vistas na Figura 48, com resultado entre 1 e 22 µm (média de 6,5 µm). A distribuição de comprimentos amostrados, apresentada na Figura 49, se concentra principalmente nas medidas menores, com 47% entre 1 e 5 µm e 37% entre 5 e 10 µm, totalizando 84% das amostras.

Figura 48 - Medidas de comprimento dos nanofios sintetizados com variação na relação PVP:$AgNO_3$.

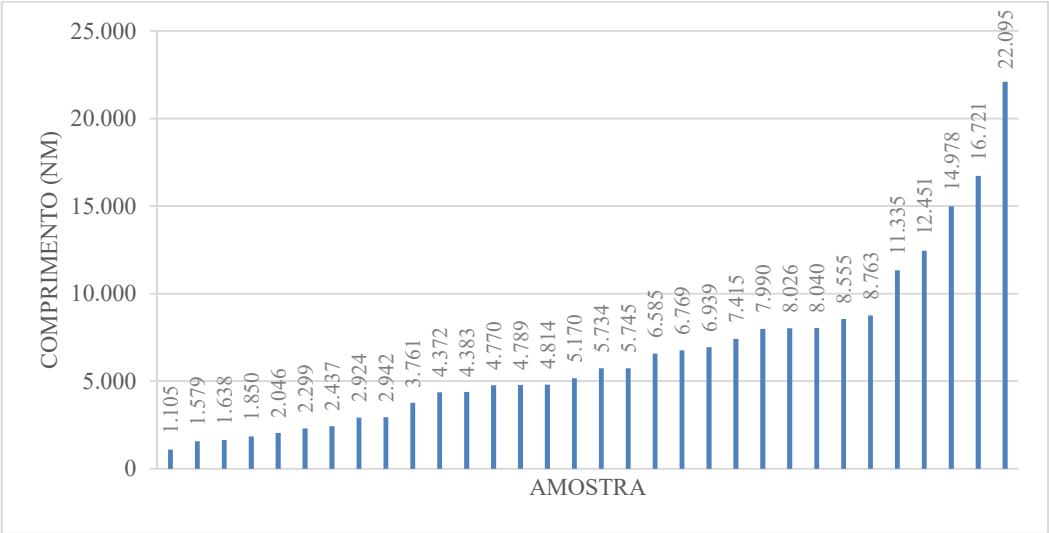
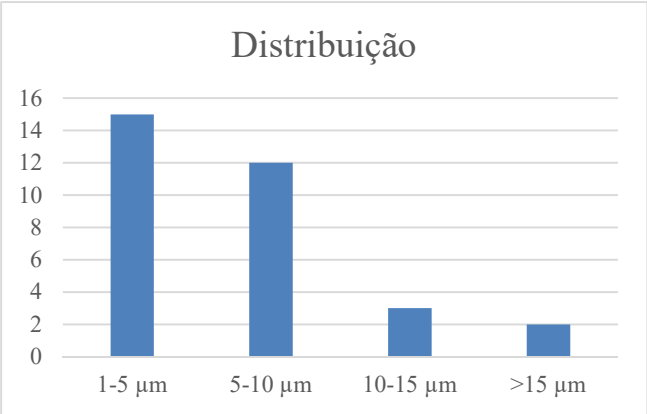


Figura 49 - Distribuição dos comprimentos das amostras analisadas.



Estes resultados representam uma relação L/D média de 57. Este baixo índice foi ocasionado principalmente pelo aumento dos diâmetros quando comparado ao estudo com PVP 1M, sem incremento do comprimento. Porém, pode ser observado nas imagens de MEV que o aumento da relação entre o PVP e o nitrato de prata praticamente extinguiu a formação de partículas, formando apenas nanofios na síntese.

A síntese com uso do PVP de peso molecular 1.000.000 g/mol e relação 3:1 não gerou nanofios.

5.2. Deposição do eletrodo semitransparente

Nesta etapa, os nanofios sintetizados foram misturados ao polímero condutivo PEDOT:PSS na tentativa de formar um eletrodo semitransparente substituto ao ITO, com melhores características mecânicas e processamento em solução. Idealmente, procuramos um eletrodo que apresente características ópticas e elétricas próximas do óxido e potencialmente apto a ser utilizado em dispositivos optoeletrônicos, com valores de transmitância superior a 80% na região do visível e resistência de folha inferior a 100 Ω/□. Foram utilizadas três técnicas de deposição com características bastante diferentes de formação dos filmes e espessura final. As técnicas utilizadas neste experimento foram, *slot-die*, serigrafia e *spray*. De forma a comparar os resultados foi padronizada área de 15x15 mm em todas as amostras utilizadas nas medidas de resistividade. A seguir serão descritos os ensaios realizados com cada técnica e apresentados os resultados.

5.2.1. *Slot-die* de PEDOT:PSS com nanofios sintetizados

Inicialmente, foram fabricados e caracterizados quatro filmes para o eletrodo sendo, dois de PEDOT:PSS e dois com adição de nanofios de prata na busca por um material em solução para substituir o ITO com menor custo e melhores características mecânicas. Para desenvolver as soluções contendo os nanofios, foi utilizada a solução base de PEDOT:PSS para *slot-die* (PEDOT:PSS + EG (5% vol.) + Surfactante). Foram adicionados nanofios em etanol (10mg/ml) de modo a obter 10% e 30% em peso na solução final, por fim foi adicionado etanol até alcançar 50% em volume de álcool para permitir a deposição via *slot-die*.

Os quatro filmes que serão analisados são:

1º - PEDOT:PSS + EG + Surfactante + etanol - 1 camada

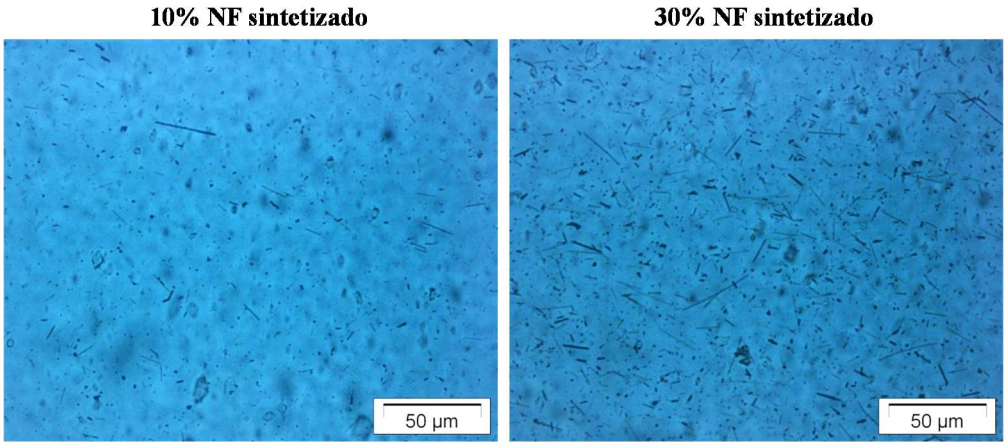
2º - PEDOT:PSS + EG + Surfactante + etanol - 2 camadas

3º - PEDOT:PSS + EG + Surfactante + etanol + Nanofios (10%) - 1 camada

4º - PEDOT:PSS + EG + Surfactante + etanol + Nanofios (30%) - 1 camada

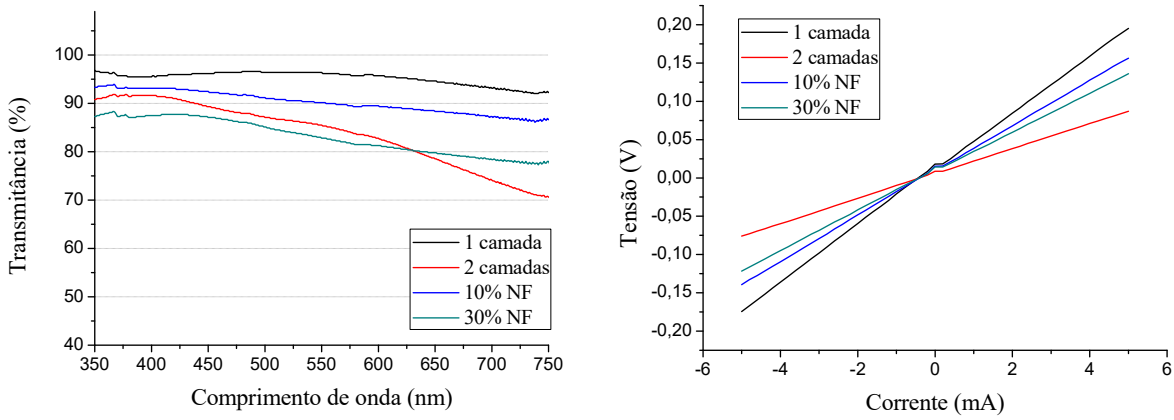
Todas as soluções foram depositadas por *slot-die* com as mesmas configurações no equipamento: temperatura de secagem de 60 °C, velocidade do substrato de 40 cm/min e fluxo de tinta de 0,15 ml/min, com a cabeça de *slot-die* de 15 mm de largura. Os filmes depositados foram analisados primeiramente em microscópio óptico para tentar observar como os nanofios de prata se dispersam no filme de PEDOT:PSS. As imagens da Figura 50 mostram a diferença entre o número de fios no filme, que em 10% são esparsos e em 30% tem boa cobertura e espalhamento no filme.

Figura 50 - Microscopia óptica dos filmes de PEDOT:PSS com 10% em peso de Nanofios de Prata (esquerda) e 30% em peso de Nanofios de Prata (direita)



Os filmes foram então analisados opticamente pela técnica de espectroscopia UV/Visível para determinar a transmitância do material em todo espectro de luz visível. Os resultados podem ser observados na Figura 51 à esquerda, e mostram que no caso de uma camada de material, conforme a quantidade de nanofios é aumentada, a absorção de luz segue o mesmo comportamento, como era de se esperar pela adição de mais material sólido. Quando passamos para duas camadas do PEDOT:PSS a transmitância se manteve alta para a região do azul (~90%), mas diminuiu significativamente na região do vermelho (menor que 75%).

Figura 51 - Transmitância em função do comprimento de onda (esquerda) e tensão em função da corrente (direita) para os 4 filmes de PEDOT:PSS e nanofios analisados.



A medida elétrica de resistência foi realizada com um sistema 4-pontas fabricado no grupo, e seguindo a Equação 4 para o cálculo da resistência de folha em filmes finos (86).

Todas as informações deste estudo foram agrupadas na Tabela 2, que nos mostra que os filmes contendo nanofios de prata tiveram perda de transparência quando comparados ao filme

sem nanofios, em acordo, a resistência de folha também é reduzida. No caso de filmes mais espessos de PEDOT:PSS há grande perda de transmitância óptica, porém a resistência de folha foi a menor observada, alcançando 73,9 Ω/□ com transmitância superior a 80% em comprimentos de luz abaixo de 620 nm.

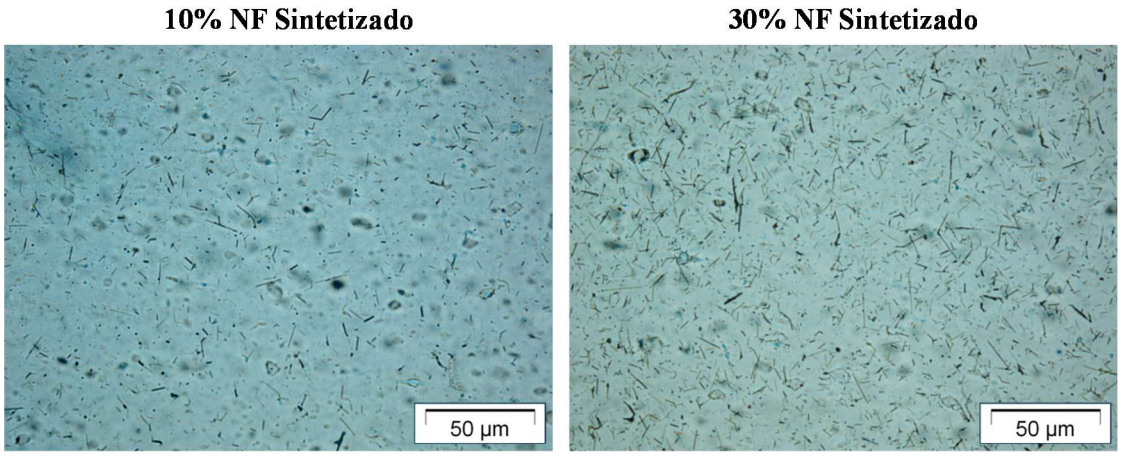
Tabela 2 - Características dos filmes de PEDOT:PSS e nanofios analisados.

Análise 1 – Slot-die (PEDOT:PSS e NF sintetizado)				
	Espessura Teórica (nm)	**Transmitância no azul (% @ 450nm)**	**Transmitância no vermelho (% @ 700nm)**	**Resistência de folha (Ω/□)**
1 Camada PEDOT:PSS	152	96,2	93,1	167,6
2 Camadas PEDOT:PSS	304	89,3	74,1	73,9
1 Camada 10% NF	172	92,5	87,3	134,1
1 Camada 30% NF	219	87,1	78,3	116,7

Embora a adição dos nanofios aparente melhorar as características elétricas dos filmes analisados, a variação de espessura parece ter grande efeito sobre esta variável. Desta forma os parâmetros de impressão por *slot-die* foram ajustados para que todos os filmes apresentem a mesma espessura teórica, garantindo assim que a variação de espessuras não interfira no resultado final. Para isso, fixamos a velocidade de deposição em 50 cm/min e variamos o fluxo de bombeamento da solução, sendo 0,277 ml/min (PEDOT:PSS), 0,250 ml/min (10% NF) e 0,194 ml/min (30% NF), de modo a obter um filme com 226 nm de espessura teórica em todas as amostras.

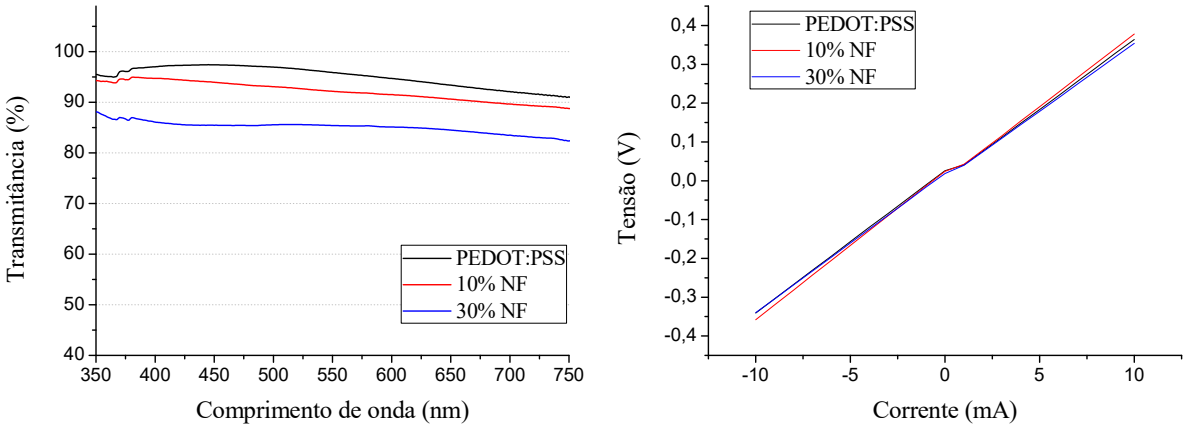
Assim como no estudo anterior, a microscopia óptica apresentada na Figura 52, mostra um bom espalhamento dos nanofios no filme, mas devido ao pequeno comprimento destes não atinge a percolação mesmo em 30%.

Figura 52 – Microscopia óptica dos filmes de PEDOT:PSS com 10% em peso de Nanofios de Prata (esquerda) e 30% em peso de Nanofios de Prata (direita)



As análises de transmitância e resistência, apresentadas na Figura 53, mostram que a inclusão dos nanofios na solução fizeram a transmitância diminuir, de 97,4% no PEDOT:PSS puro para 93,9% com 10% de nanofios e 85,5% com 30% de nanofios na região de 450nm. Em contrapartida, a resistência dos filmes se manteve igual, mostrando que não houve melhora nas características elétricas do material.

Figura 53 - Transmitância em função do comprimento de onda (esquerda) e tensão em função da corrente (direita) para os filmes de PEDOT:PSS e nanofios com espessura teórica fixa.



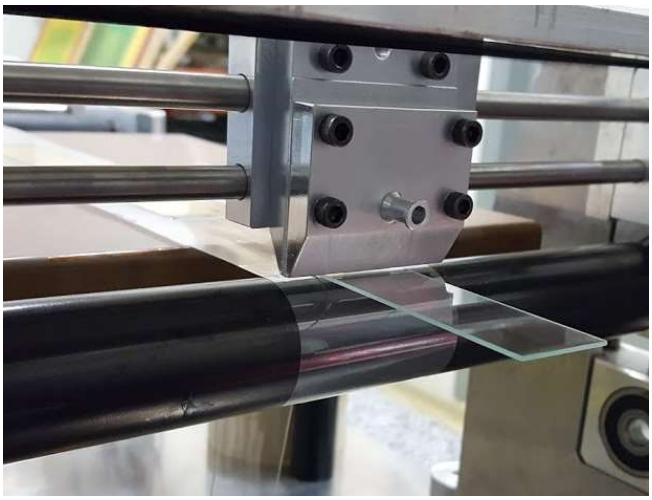
Os resultados deste estudo se encontram compilados na Tabela 3.

Tabela 3 - Características dos filmes de PEDOT:PSS e nanofios com espessura teórica fixa analisados.

Análise 2 – Slot-die (PEDOT:PSS e NF sintetizado)				
	Espessura Teórica (nm)	**Transmitância no azul (% @ 450nm)**	**Transmitância no vermelho (% @ 700nm)**	**Resistência de folha (Ω/□)**
PEDOT:PSS	226	97,4	92,1	159,8
10% NF	226	93,9	89,6	166,7
30% NF	226	85,5	83,5	157,3

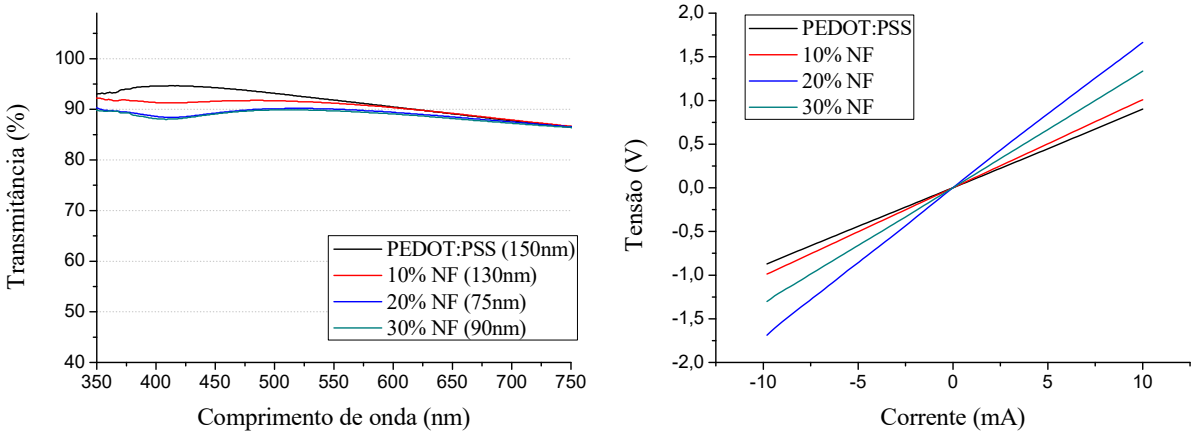
Foi observado que o material utilizado é determinante na transmitância do filme enquanto a espessura do material aparenta ser o fator mais relevante na resistência do eletrodo. Para comprovar esta informação se faz necessário a confirmação da espessura dos filmes depositados, porém a medida de espessura sobre filmes de PET não é fácil, exigindo quebra do material em nitrogênio líquido e análise lateral em microscópio eletrônico de varredura. Desta forma, uma lâmina de vidro foi colada com fita durex ao substrato de PET pela extremidade, de forma que se mantenha em posição horizontal mesmo na curvatura do substrato no cilindro de impressão, como pode ser observado na Figura 54. Isto possibilitou a deposição pela técnica *slot-die* sobre a lâmina de vidro, de modo a facilitar as medidas de espessura do filme por perfilometria.

Figura 54 - Lâmina de vidro colada ao substrato de PET para deposição pela técnica *slot-die*.



Neste ponto foram fabricados filmes de PEDOT:PSS para validação da técnica e com adição de 10, 20 e 30 % em peso de nanofios. As quatro amostras obtidas neste estudo foram caracterizadas quanto a transmitância (espectroscopia), espessura do filme (perfilometria) e resistência de folha (4 pontas). Os resultados de transmitância, presentes na Figura 55 à esquerda, mostram que a adição dos nanofios tem pouco ou nenhum efeito nos comprimentos de onda maiores, porém comprometem a passagem da luz na região do azul. Com relação à resistência, o comportamento foi o oposto do esperado, aumentando com a adição dos nanofios.

Figura 55 - Transmitância em função do comprimento de onda (esquerda) e tensão em função da corrente (direita) para os filmes de PEDOT:PSS e nanofios depositados sobre vidro.



Com as medidas de espessura, destacadas na Tabela 4, podemos calcular a resistividade do material para compreender sua dependência com os nanofios. Tendo que a resistência de folha para uma secção transversal quadrada, onde a largura e comprimento são iguais, é dada por:

$$R_S = \frac{\rho}{t} \tag{5}$$

Onde, ρ é a resistividade do material e t a espessura medida (86).

Desta forma, temos que a resistividade corresponde a resistência de folha multiplicada pela espessura. Analisando por esta variável podemos observar que a adição dos nanofios no polímero praticamente não alterou sua resistividade e, portanto, confirma que a resistência de folha é ditada apenas pela espessura do filme quando depositado com os materiais analisados.

Tabela 4 - Características dos filmes de PEDOT:PSS e nanofios depositados sobre vidro.

Análise 3 – Slot-die sobre vidro (PEDOT:PSS e NF sintetizado)					
	Espessura Medida (nm)	**Transmitância no azul (% @ 450nm)**	**Transmitância no vermelho (% @ 700nm)**	**Resistência de folha (Ω/□)**	**Resistividade (Ω.m)**
1 Camada	150	94,3	87,8	391,9	$5,88\ E^{-5}$
10% NF	130	91,6	87,9	440,3	$5,72\ E^{-5}$
20% NF	75	89,2	87,5	745,6	$5,59\ E^{-5}$
30% NF	90	89,1	87,3	585,6	$5,27\ E^{-5}$

Segundo os resultados obtidos para a técnica de deposição *slot-die*, ficou claro que a adição dos nanofios sintetizados no PEDOT:PSS não contribuiu para a melhora da performance do eletrodo semitransparente.

5.2.2. Serigrafia de PEDOT:PSS com nanofios sintetizados

A técnica de deposição por serigrafia exige alta viscosidade do material, que se apresenta na forma de uma pasta. A solução de PEDOT:PSS preparada para esta finalidade foi concentrada em 300% através da evaporação de 2/3 de seu solvente e adição de etileno glicol para aumento da condutividade. Dito isto, a adição de grandes quantidades de nanofios em álcool compromete a viscosidade necessária para a deposição e o valor de 2% em peso foi o limiar encontrado para a solução.

Foram fabricadas duas telas de impressão, uma com 60 e outra com 120 fios por centímetro com o padrão gravado de um quadrado de 15x15 mm. Com estas telas foram impressas quatro amostras, sendo:

1º - PEDOT:PSS + EG - Tela de 60 fios / cm

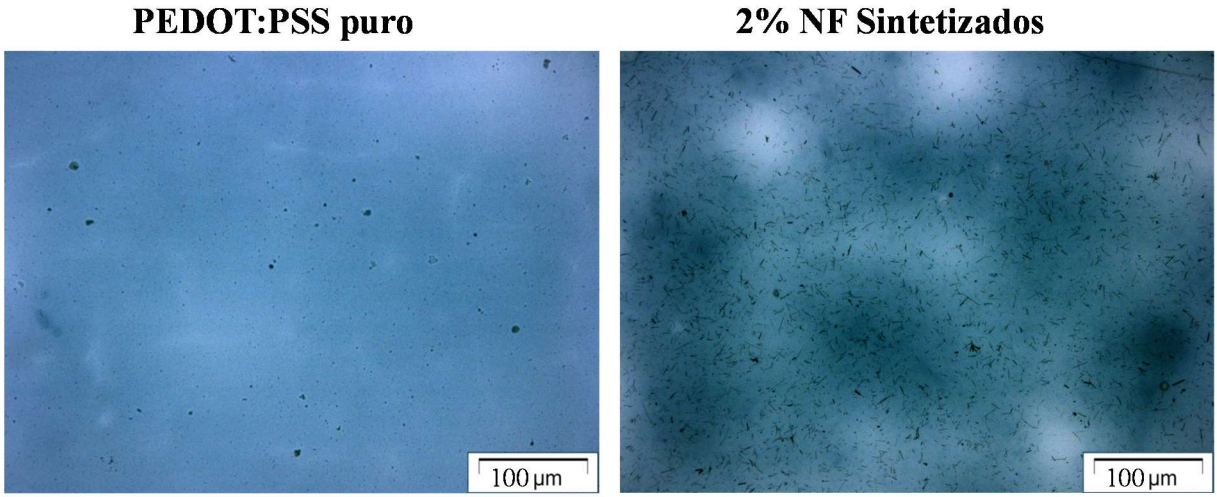
2º - PEDOT:PSS + EG - Tela de 120 fios / cm

3º - PEDOT:PSS + EG + Nanofios (2%) - Tela de 60 fios / cm

4º - PEDOT:PSS + EG + Nanofios (2%) - Tela de 120 fios / cm

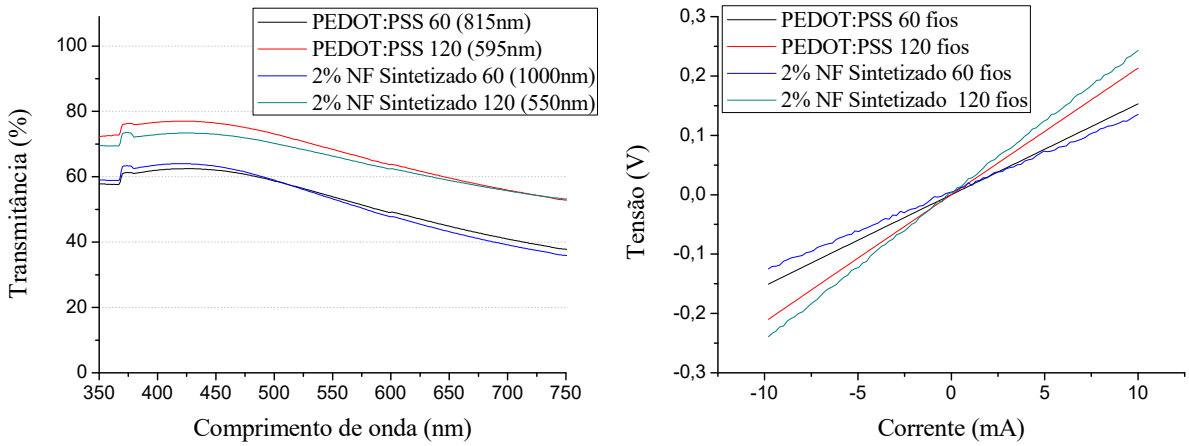
Os filmes foram impressos sobre uma lâmina de vidro para permitir a caracterização da espessura por perfilometria. Assim como nos filmes depositados por *slot-die*, a primeira análise realizada foi a microscopia óptica para visualização da distribuição e espalhamento dos nanofios no filme. Na Figura 56 observase as duas impressões feitas com a tela de 120 fios por centímetro, com PEDOT:PSS puro à esquerda e com presença de nanofios à direita, onde observa-se boa distribuição dos fios no volume.

Figura 56 - Microscopia óptica dos filmes de PEDOT:PSS (esquerda) e com 2% em peso de Nanofios de Prata (direita) depositados por serigrafia em tela de 120 fios por centímetro.



Os filmes impressos foram analisados quanto a transmitância, mostrando comportamentos similares com e sem nanofios. Na Figura 57 à esquerda temos que ambos os filmes com tela de 60 fios apresentam uma transmitância pouco acima 60% na região de 450nm enquanto os filmes com tela de 120 fios apresentam transmitância na faixa de 75% na mesma região. Da mesma forma, a resistência de folha calculada a partir da curva de corrente e tensão no sistema 4 pontos, apresentada na Figura 57 à direita, parece seguir o mesmo comportamento.

Figura 57 - Transmitância em função do comprimento de onda (esquerda) e tensão em função da corrente (direita) para os filmes de PEDOT:PSS e nanofios depositados por serigrafia.



Através da análise de espessura dos filmes, apresentada na Tabela 5, pode ser calculado o valor de resistividade. Assim como no caso das deposições por *slot-die*, percebe-se que não houve alteração significativa na resistividade do material com a inclusão dos nanofios, de modo que o valor de resistência de folha é dependente apenas da espessura do material.

Tabela 5 - Características dos filmes de PEDOT:PSS e nanofios depositados por serigrafia.

Análise 4 – Serigrafia (PEDOT:PSS e NF sintetizados)					
	Espessura (nm)	**Transmitância no azul (% @ 450nm)**	**Transmitância no vermelho (% @ 700nm)**	**Resistência de folha (Ω/□)**	**Resistividade (Ω.m)**
PEDOT:PSS 60 fios	815	62,0	40,9	67,3	$5,48\ E^{-5}$
PEDOT:PSS 120 fios	595	76,4	55,9	93,7	$5,58\ E^{-5}$
2% NF Sint. 60 fios	1000	63,2	39,2	55,6	$5,56\ E^{-5}$
2% NF Sint. 120 fios	550	73,0	55,7	104,1	$5,72\ E^{-5}$

Segundo os resultados obtidos para a técnica de deposição serigrafia, ficou claro que a adição dos nanofios sintetizados não contribuiu para a melhora da performance do eletrodo

semitransparente. Vale ressaltar que as características de viscosidade da técnica limitaram a adição de quantidades significativas de nanofios em álcool na solução. Uma solução seria utilizar uma solução mais concentrada de nanofios para aumentar esta relação de nanofios no PEDOT:PSS, porém problemas de estabilidade, dispersão e precipitação dos nanofios em soluções mais concentradas podem surgir.

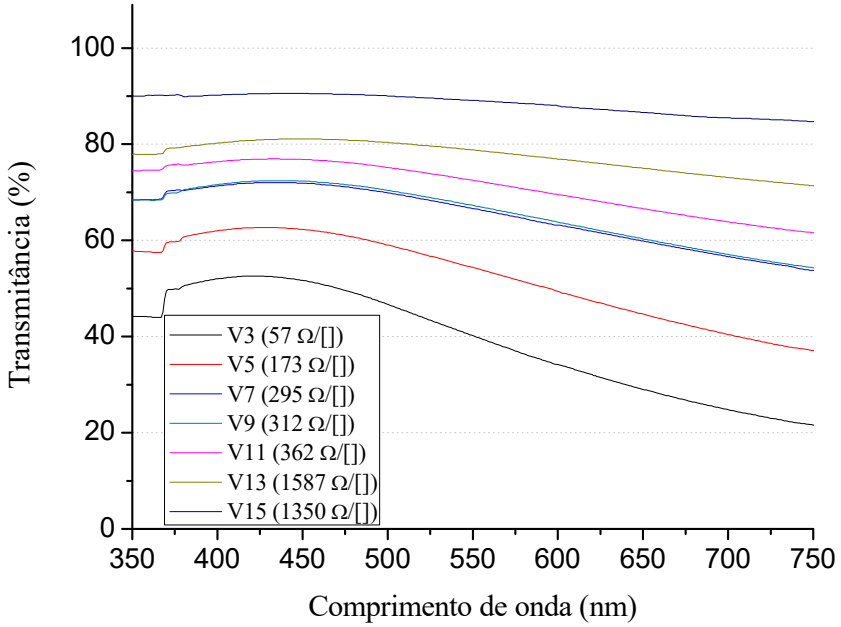
5.2.3. Spray de PEDOT:PSS e nanofios sintetizados

A última técnica de deposição avaliada para a confecção do eletrodo semitransparente foi o *spray*, com aplicações de PEDOT:PSS puro e nanofios puro. Foi testada também a utilização de PEDOT:PSS com nanofios misturados na proporção de 10% em peso, porém a mistura dos dois materiais gera agregados que, embora não comprometam a deposição em outras técnicas, entopem o bico de deposição do *spray* impedindo sua utilização. Desta forma, para avaliar a combinação dos dois materiais, foram depositadas camadas sobrepostas dos dois materiais em diversas configurações.

Inicialmente foi utilizada a solução de PEDOT:PSS com etileno glicol (5% vol.), com posterior adição de álcool isopropílico na proporção de 50% em volume. O fluxo de tinta fornecida ao sistema através da bomba de seringa foi fixado em 40 µL/min e a variação da espessura se deu pela variação da velocidade de deposição. Assim como nas análises das outras técnicas, um padrão de 15 x 15 mm foi utilizado para as caracterizações elétricas e ópticas de modo a garantir um padrão de comparação. A velocidade de deslocamento do bico de pulverização nos eixos X e Y, dada em polegadas por minuto, foi variada de 3 a 15 em intervalos de 2, totalizando 7 amostras.

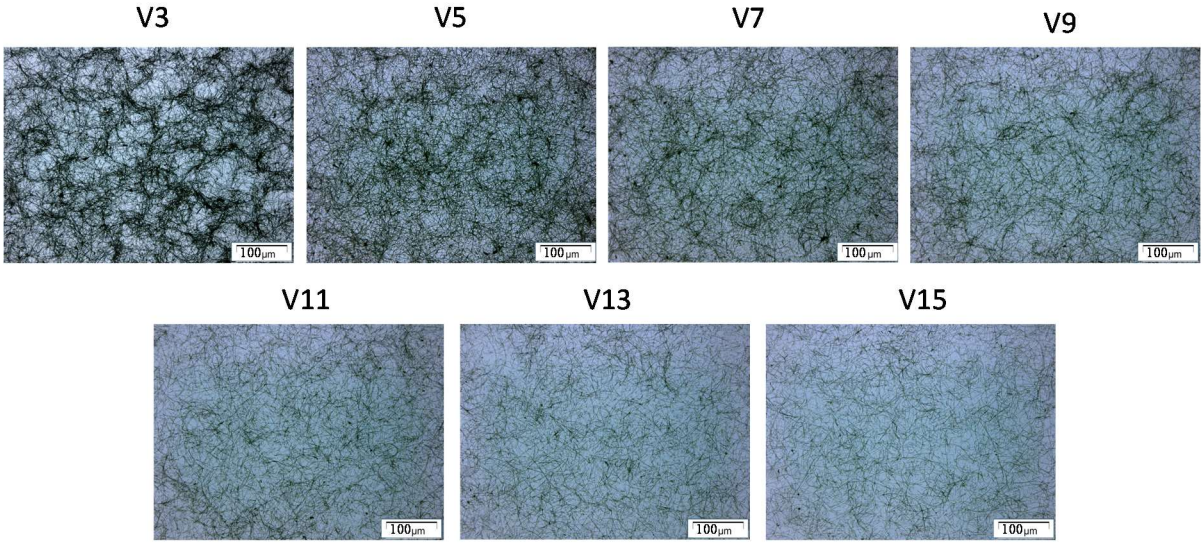
Os resultados de transmitância e resistência de folha podem ser vistos na Figura 58, com evidente aumento da transmitância e da resistência de folha com o aumento da velocidade. Partindo da menor velocidade (3 pol/min), com transmitância próxima de 50% na região dos 450 nm e resistência de 57 Ω/□, até a maior velocidade (15 pol/min), com transmitância de 90% na mesma faixa e resistência de 1350 Ω/□, a técnica e material utilizados apresentam uma ampla faixa de valores.

Figura 58 - Transmitância em função do comprimento de onda para os filmes de PEDOT:PSS depositados por *spray*. Os valores de resistência de folha se encontram na legenda, assim como a velocidade de deposição.



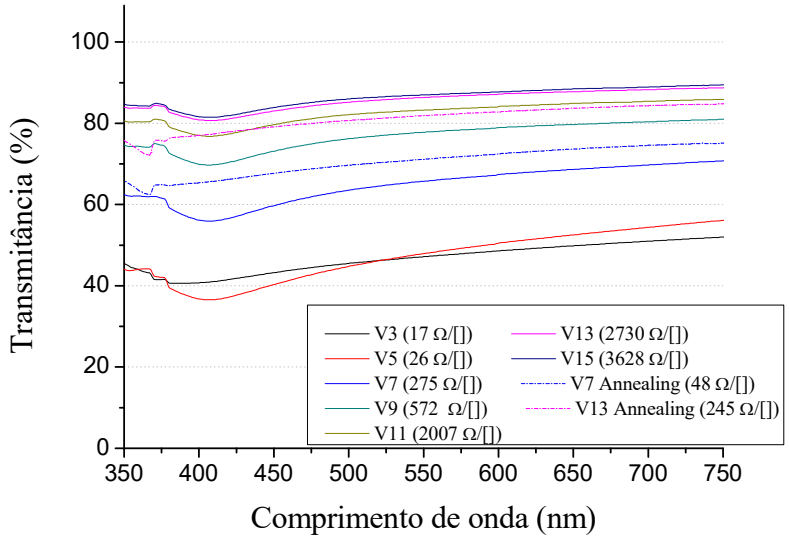
Uma vez caracterizadas as amostras com PEDOT:PSS, os mesmos parâmetros de fluxo e velocidade foram utilizados para a deposição dos nanofios sobre o substrato de vidro. O material foi depositado com concentração de 0,5% em isopropanol e pode ser visto na Figura 59 que houve distribuição dos nanofios por todo o substrato, mesmo nas maiores velocidades. Por outro lado, pode ser observado que para velocidades baixas há a sobreposição e concentração do material em regiões de preferência.

Figura 59 - Nanofios de prata depositados pela técnica de spray com diferentes velocidades, onde a numeração sobre as imagens corresponde à velocidade utilizada em pol/min.



As amostras de nanofios produzidas foram caracterizadas quanto à transmitância e resistência de folha para comparação com as demais técnicas e o resultado se encontra na Figura 60. Além das 7 amostras depositadas com variação da velocidade, duas amostras extras com baixa (7 pol/min) e alta velocidade (13 pol/min) de deposição foram submetidas a um tratamento térmico de 150 ºC por 15 minutos para melhorar o contato "soldando" os fios.

Figura 60 - Transmitância em função do comprimento de onda para os filmes de Nanofios de prata depositados por spray. Os valores de resistência de folha das amostras se encontram na legenda, assim como a velocidade de deposição.



No gráfico acima podemos ver que assim como os filmes de PEDOT:PSS, o aumento da velocidade gera um aumento da transmitância e da resistência de folha. Com transmitância próxima de 45% na região dos 450 nm e resistência de 17 Ω/□ para velocidade de 3 pol/min até

transmitância de 85% na mesma faixa e resistência de 3628 Ω/□ para velocidade de 15 pol/min. As amostras submetidas ao tratamento térmico mostraram uma queda significativa na resistência de folha sem comprometer a transmitância. As amostras com velocidade de 7 pol/min houve diminuição da resistência de folha de 275 para 48 Ω/□, com transmitância superior (> 5%) na amostra com tratamento térmico. Já no caso da velocidade superior (13 pol/min), a resistência caiu de 2730 para 245 Ω/□ com perda de menos de 5 % na transmitância. Estes resultados comprovam a importância do tratamento térmico em filmes de nanofios metálicos diminuindo a resistência de folha dos filmes em uma ordem de grandeza.

Como observa-se nos dois gráficos anteriores a transmitância dos filmes de PEDOT:PSS fica mais comprometida para os maiores comprimentos de onda, enquanto nos filmes com nanofios este comportamento é o inverso. Desta forma, uma combinação dos dois materiais pode acarretar em um filme com boa transmitância em todo o espectro e alta condutividade. Neste sentido foram fabricadas 7 amostras multicamada variando as velocidades e ordem dos materiais, como se segue:

1º - PEDOT:PSS (V13) / NanoFio (V13)

2º - PEDOT:PSS (V13) / NanoFio (V7)

3º - PEDOT:PSS (V7) / NanoFio (V13)

4º - PEDOT:PSS (V13) / NanoFio (V13) / PEDOT:PSS (V13)

5º - NanoFio (V13) / PEDOT:PSS (V13)

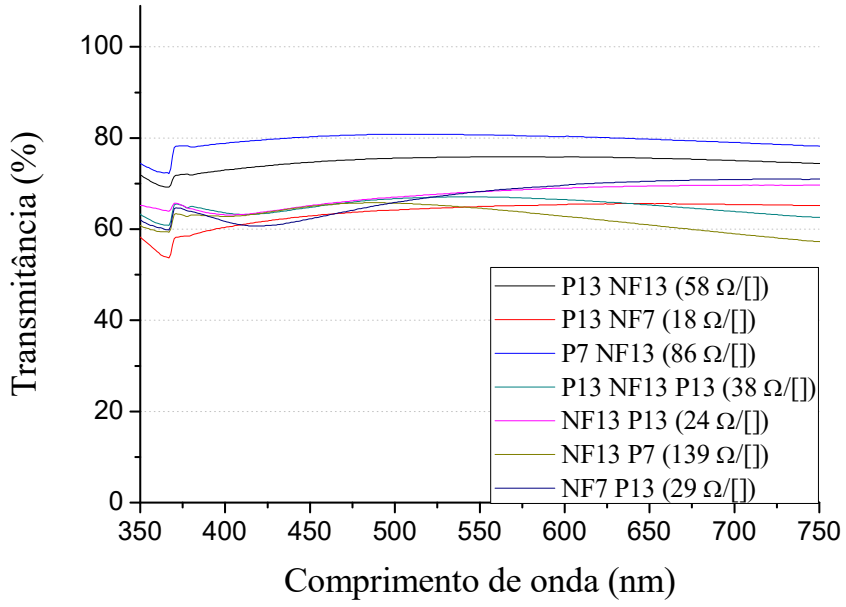
6º - NanoFio (V13) / PEDOT:PSS (V7)

7º - NanoFio (V7) / PEDOT:PSS (V13)

Em três amostras foi depositado inicialmente o PEDOT:PSS e posteriormente os nanofios, enquanto em outras três a ordem de impressão foi inversa. Uma amostra foi composta por 3 camadas, sendo uma camada de nanofios posicionada entre duas camadas de PEDOT:PSS. As medidas de transmitância e resistência de folha estão reunidas no gráfico da Figura 61, onde as amostras são classificadas quanto a velocidade de deposição do PEDOT:PSS, designado apenas por P na legenda e dos nanofios, indicado por NF.

Como analisa-se no gráfico, o objetivo de buscar um sistema multicamada para garantir uma transmitância uniforme em todo o espectro visível foi alcançado, com valores variando entre 60 e 80 %. Sendo que a grande maioria das estruturas fabricadas obtiveram transmitância entre 60 e 70 % em todo o espectro, com apenas duas ultrapassando os 70 %. As duas amostras com melhor transmitância foram as fabricadas com a primeira camada de PEDOT:PSS, em ambas as velocidades e nanofios com velocidade de 13 pol/min. Os valores de resistência de folha destas amostras, por outro lado foram as maiores nesta configuração. Já as amostras iniciadas com nanofios e finalizadas com PEDOT:PSS na velocidade 13 pol/min obtiveram valores de resistência abaixo de 30 Ω/□ e transmitância média de 65%. Por outro lado, a amostra finalizada com PEDOT:PSS na velocidade 7 teve grande perda de transmitância a partir de 600 nm e valor de resistência de folha elevado.

Figura 61 - Transmitância em função do comprimento de onda para os filmes multicamada depositados por spray. Os valores de resistência de folha das amostras se encontram na legenda, assim como a velocidade de deposição, onde P representa a velocidade de deposição do PEDOT:PSS e NF a dos nanofios.



No geral pode-se dizer que os filmes multicamada obtiveram ótimos valores de resistência de folha, com transmitância uniforme na região do visível, porém abaixo dos 80 % buscados idealmente no eletrodo semitransparente substituto ao ITO.

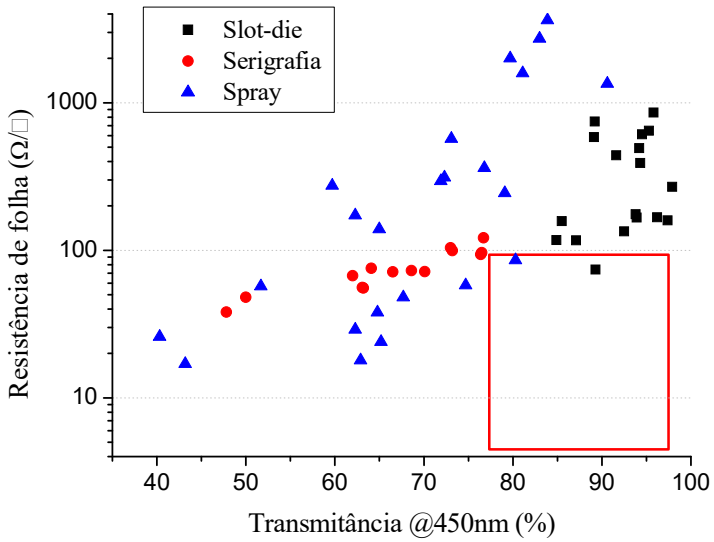
5.3. Conclusões parciais

Todas as amostras preparadas no período foram agrupadas em função da resistência de

folha e transmitância a 450nm. Estes dados foram divididos pela técnica de deposição utilizada para a confecção do eletrodo, e o resultado pode ser visto na Figura 62, onde a área do quadrado em vermelho representa o eletrodo ideal buscado com transmitância acima de 80% e resistência de folha menor que 100 Ω/□.

Do gráfico pode-se concluir que a técnica de deposição *Slot-die* produz filmes com boa transmitância (> 80%) e resistência que varia de 80 a 900 Ω/□. Enquanto que a técnica de deposição Serigrafia produz filmes com boa resistência (< 100 Ω/□), mas transmitância abaixo de 80 %. Filmes fabricados por spray têm grande distribuição em relação à transmitância e resistência, causados principalmente pela espessura do filme e material utilizado.

Figura 62 - Resistência de folha em função da transmitância a 450 nm para todas as amostras produzidas, divididas por técnica de deposição utilizada.



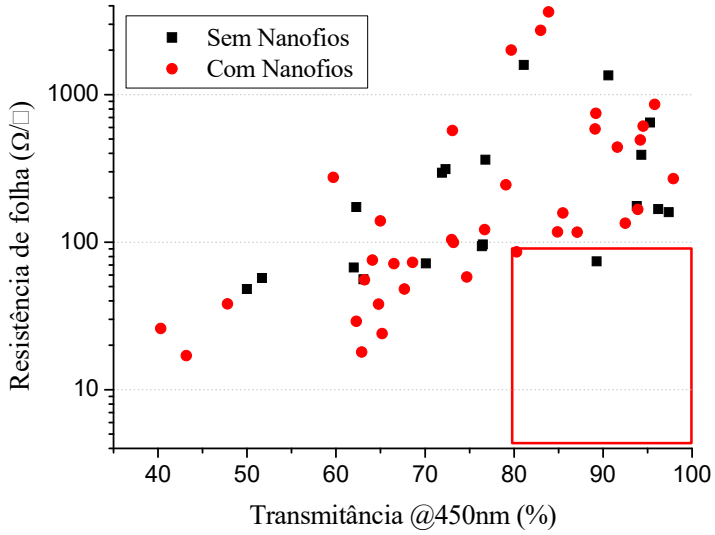
Os dois pontos dentro do quadrado foram:

- *Slot-die* com 2 camadas de PEDOT:PSS, e

- *Spray* multicamada PEDOT:PSS (V7) / NanoFio (V13).

Os mesmos dados foram divididos agora pela presença ou não de nanofios na solução. Neste quesito, todos os filmes que contenham nanofios no eletrodo foram incluídos, desde aqueles em solução com PEDOT:PSS até os nanofios puros ou eletrodos multicamada fabricados por spray. O resultado deste estudo pode ser visto no gráfico da Figura 63, onde o quadrado em vermelho segue destacando o eletrodo ideal buscado.

Figura 63 - Resistência de folha em função da transmitância a 450 nm para todas as amostras produzidas, divididas pela presença ou não de nanofios de prata na solução.



Deste gráfico conclui-se que filmes fabricados apenas com PEDOT:PSS, sem nanofios, alcançam uma resistência mínima de 70 Ω/□, valores menores que este só foram alcançados com o uso dos nanofios metálicos. Porém, para valores baixos de resistência, a transmitância é comprometida.

6. FILMES DE POLIFLUORENO DE EMISSÃO NO AZUL

Uma das aplicações potenciais na área dos dispositivos optoeletrônicos orgânicos passíveis de processamento via impressão são as células eletroquímicas emissoras de luz (LECs). Nesses dispositivos a recombinação entre os portadores eletrônicos é o fenômeno responsável pela emissão luminosa, tal qual nos diodos emissores de luz (OLEDs). No entanto, seu funcionamento elétrico é bem distinto ao dos diodos uma vez que envolve portadores eletrônicos e iônicos. Portanto, a confecção da camada ativa do dispositivo torna-se mais complexa, pois necessita ajustar corretamente a concentração dos elementos iônicos assim como a compatibilidade entre as mobilidades iônicas e eletrônicas. Dito isto, é necessário entender e controlar a morfologia dos filmes finos e, neste sentido, a escolha do solvente e dos parâmetros de impressão tem grande impacto no desempenho final do dispositivo. Neste capítulo apresentamos os resultados de um estudo sistemático sobre a forma como o solvente afeta a morfologia e as propriedades eletroluminescentes da camada ativa destes dispositivos. Foram selecionados dois polímeros luminescentes azuis derivados do polifluoreno, ambos adquiridos da American Dye Source, sob os códigos ADS129BE (Poli[9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil]) e ADS131BE (Poli[9,9-di-(2-etil-hexil)-fluorenil-2,7-diil]). Os solventes cicloexanona, tolueno, xileno, tetrahidrofurano (THF), clorofórmio, diclorobenzeno e acetonitrila foram testados neste estudo.

Durante a confecção dos primeiros dispositivos luminescentes foi utilizada a blenda para camada ativa já estudada e validada por Gozzi em seu trabalho de doutorado (89), porém realizada por deposição via *spin-coating*. Nesta blenda, o polímero luminescente verde Poli[(9,9-dioctil-2,7-divinilenofluorenileno)-alt-co-(1,4-fenileno)] (fornecido pela American Dye Source sob o código ADS128GE) e o Poli (óxido de etileno) (PEO) foram dissolvidos em clorofórmio e o sal triflato de lítio foi dissolvido em acetonitrila, resultando em uma mistura de solventes. Para aplicações por *spin-coating* esta mistura não traz grandes problemas, mas do ponto de vista da fabricação *roll-to-roll* solventes com pontos de ebulição diferentes podem acarretar uma separação de fases no filme, prejudicando o desempenho da célula eletroquímica.

Inicialmente foi testada a solubilidade dos materiais nos diferentes solventes onde os polímeros e o sal secos foram dissolvidos na concentração de 10 mg/ml, o resultado pode ser observado na Tabela 6. A tabela exibe as temperaturas em que os polímeros (eletrônicos e

iônicos) e o triflato foram dissolvidos para diversos solventes. O símbolo “V”, em verde, representa boa solubilidade aparente, o símbolo “~”, em laranja, representa solubilidade limitada e o símbolo “X”, em vermelho, representa a falta de solubilidade.

Tabela 6 - Análise de solubilidade dos materiais que compõe a camada ativa das LECs em diferentes solventes. Os itens que apresentam o símbolo V obtiveram boa solubilidade, ~ uma solubilidade limitada e X não solubilizaram.

Análise de Solubilidade				
Solvente	**ADS131BE (10mg/ml)**	**ADS129BE (10mg/ml)**	**PEO (10mg/ml)**	**TriLi (10mg/ml)**
THF	V (@25°C)	V (@25°C)	V (@40°C)	V (@25°C)
Tolueno	V (@25°C)	V (@40°C)	V (@40°C)	~ (@80°C, 5 mg/ml)
Diclorobenzeno	X (@80°C)	X (@80°C)	-	X (@80°C)
Xileno	V (@80°C)	~ (@80°C)	-	X (@80°C)
Acetonitrila	X (@80°C)	X (@80°C)	V (@40°C)	V (@25°C, 30 mg/ml)
Clorofórmio	V (@25°C)	V (@25°C)	V (@25°C)	X (@50°C)
Cicloexanona	V (@40°C)	V (@80°C)	V (@40°C)	V (@25°C)

O material com a solubilidade mais limitada é o sal de lítio, que solubilizou apenas em três dos sete solventes de forma completa e parcialmente no tolueno. Foram testados a solubilidade dos dois polímeros luminescentes azuis, que não aceitaram em absoluto os solventes diclorobenzeno e acetonitrila. Quanto ao solvente xileno, foi possível a solução do polímero ADS131, mas não do 129, mesmo sob aquecimento intenso (80 ºC).

Por fim o poli (óxido de etileno), devido a suas características anfifílicas, solubilizou em todos os solventes testados, exigindo apenas temperaturas amenas (40 ºC) e períodos de algumas horas sob agitação constante para a completa solução. Os solventes diclorobenzeno e xileno não foram testados quanto a dissolução do PEO, uma vez que não solubilizaram o sal

nem os materiais luminescentes. Com isso, chegando aos possíveis solventes para substituir a solução atual como sendo THF, cicloexanona e tolueno. Além das três soluções, a mistura de clorofórmio e acetonitrila já utilizada anteriormente foi incluída para comparação e uma mistura de clorofórmio e cicloexanona foi proposta, conforme a Tabela 7. Esta mistura final tenta solucionar o problema da mistura do sal ao clorofórmio com um solvente que dissolve todos os materiais.

Tabela 7 - Soluções testadas no estudo, com o solvente utilizado para dissolver cada material e a aparência da solução final na proporção de 1:1:0,2 dos materiais Luminescente:PEO:Sal.

Análise de Soluções				
Solução	**Polímero (1)**	**PEO (1)**	**TriLi (0,2)**	**Solução (1:1:0,2 peso)**
THF	THF	THF	THF	Homogênea
Tolueno	Tolueno	Tolueno	Tolueno	Sal precipita ao resfriar
Cicloexanona	Cicloexanona	Cicloexanona	Cicloexanona	Homogênea
Clorofórmio + acetonitrila	Clorofórmio	Clorofórmio	Acetonitrila	PEO e sal cristalizam nas bordas do frasco
Clorofórmio + cicloexanona	Clorofórmio	Clorofórmio + Cicloexanona (1:1 vol.)	Cicloexanona	Homogênea

Os parâmetros de deposição e secagem pela técnica *slot-die* foram ajustados para cada solução dependendo da densidade e da temperatura de ebulição do solvente, e se encontram resumidos na Tabela 8. Devido ao fato da densidade dos solventes variar nas soluções, a espessura final dos filmes também varia, conforme a Equação 3. Desta forma, os parâmetros de velocidade do substrato e fluxo de solução foram ajustados para garantir espessuras teóricas entre 420 e 450 nm.

Foram analisadas todas as cinco soluções propostas com os dois polímeros azuis selecionados, totalizando dez soluções. Serão apresentados os resultados de caracterização dos dois polímeros, iniciando pelo Poli[9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil].

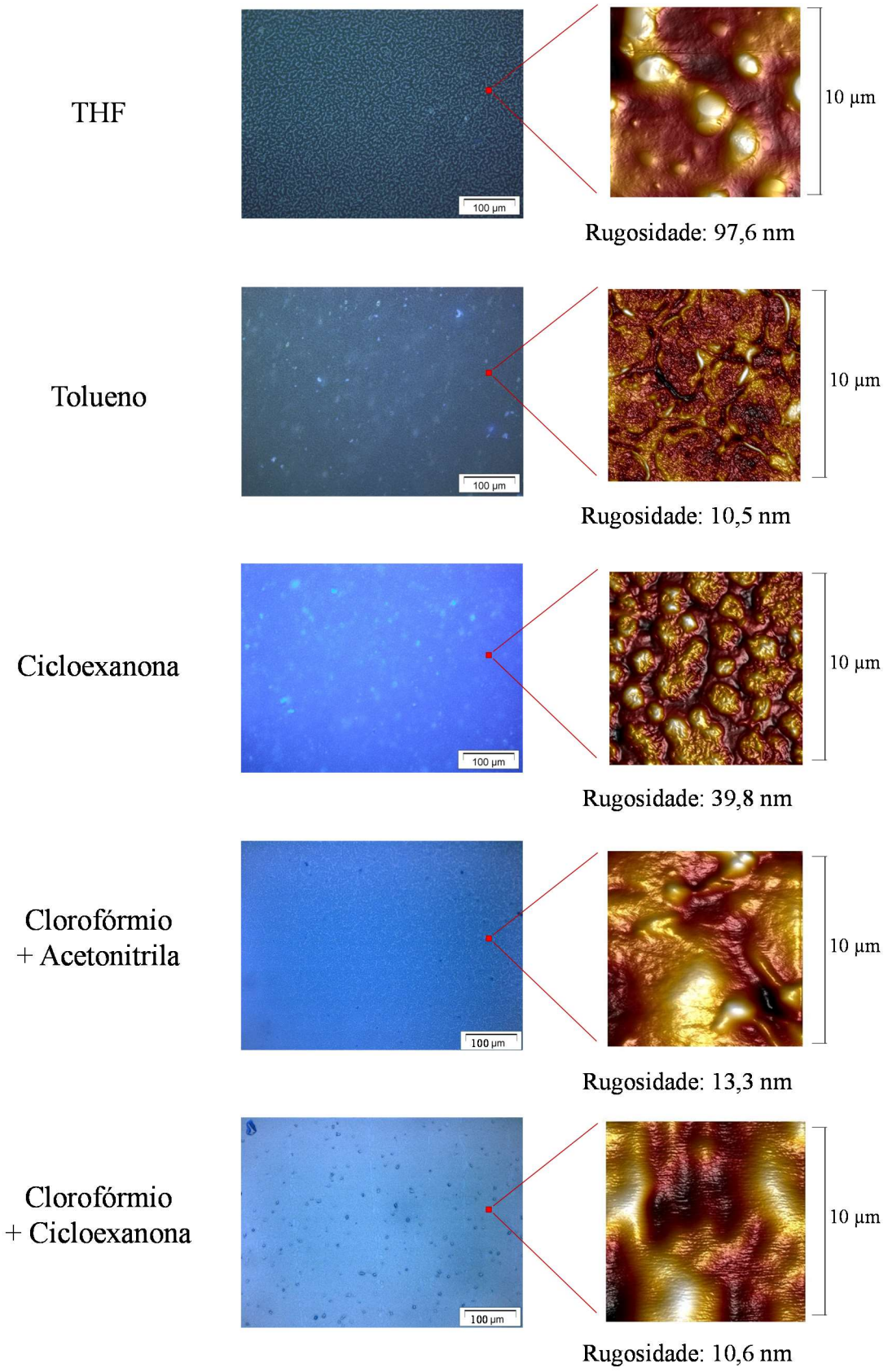
Tabela 8 - Parâmetros de deposição e secagem dos filmes finos pela técnica *Slot-die*. As propriedades das misturas de solventes com asterisco (*) representam aproximações calculadas, uma vez que não foram medidas.

Parâmetros de deposição e secagem – *Slot-Die*						
Solvente	Densidade (g/cm^3)	Temp. Ebulição (°C)	Temp. Secagem (°C)	Velocidade Substrato (cm/min)	Fluxo (ml/min)	Espessura Teórica (nm)
THF	0,889	66	60	50	0,3	450
Tolueno	0,870	111	100	50	0,3	440
Cicloexanona	0,948	155	120	50	0,3	420
Clorofórmio + acetonitrila	1,466*	61*	60	45	0,4	430
Clorofórmio + cicloexanona	1,317*	91*	100	45	0,4	450

6.1. Polímero luminescente azul: Poli[9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil] – ADS129BE

Inicialmente foram analisadas as morfologias dos filmes depositados pela técnica *slot-die* sobre PET, por microscopia óptica e microscopia de força atômica (AFM). Os resultados desta análise estão expostos na Figura 64, onde pode ser observado que o filme com THF como solvente apresentou a pior homogeneidade e consequentemente a maior rugosidade superficial. Este fato pode ter se dado devido a problemas na secagem do material e ainda demanda um estudo mais aprofundado. O filme com o solvente tolueno, embora apresente baixa rugosidade na imagem de AFM com área de 100 μm^2, apresenta pontos brancos na imagem do microscópio óptico que podem sugerir a presença de sal não dissolvido na solução. Já o filme utilizando cicloexanona como solvente apresentou rugosidade inferior a 40 nm que é um valor aceitável para a aplicação a que se destina, embora exija temperaturas mais elevadas de secagem que pode ser um fator limitante dependendo do substrato utilizado.

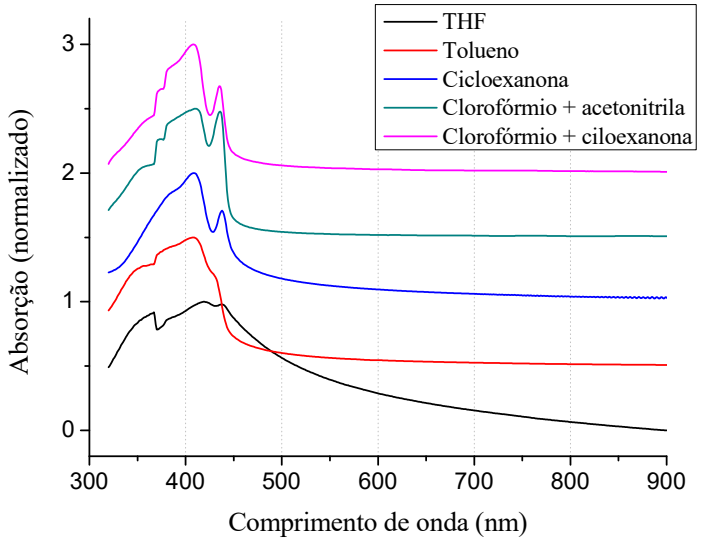
Figura 64 - Microscopia de força atômica da camada ativa com o polímero Poli[9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil] e diferentes solventes.



Nos dois filmes em que se utilizou a mistura de solventes apresentaram rugosidade abaixo de 15 nm na imagem de AFM, mas pela microscopia é evidente que o filme com clorofórmio e cicloexanona tem diversos pontos de deformação, ocasionados provavelmente por conta da grande diferença entre as temperaturas de ebulição dos solventes (61 ºC para o clorofórmio e 155 ºC para a cicloexanona). Esta diferença, no momento da deposição, faz com que o clorofórmio evapore quase instantaneamente após a deposição enquanto a cicloexanona precisa de duas passagens no equipamento a 100 ºC para a secagem completa.

Após a análise da morfologia foi realizado um estudo sobre o espectro de absorção por espectroscopia UV/Visível dos filmes depositados. Este resultado, apresentado na Figura 65 mostra dois picos de absorção, um em 408 nm e outro em 436 nm para todos os solventes. Para os solventes THF e tolueno o pico principal em 408 nm é bem definido e o segundo pico é menos evidente, enquanto para os outros solventes os dois picos são bem definidos.

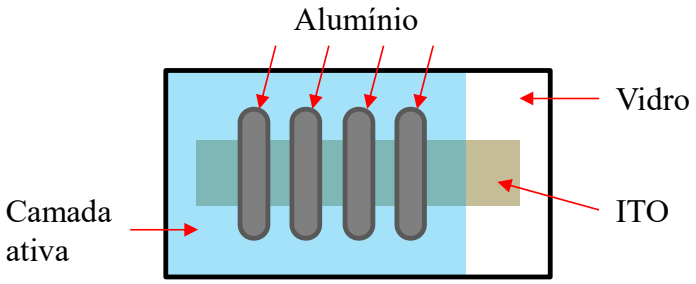
Figura 65 - Espectro de absorção normalizado em função do espectro de luz sobre os filmes do polímero ADS129BE depositados com diferentes solventes.



Para avaliar a funcionalidade dos filmes fabricados com os diferentes solventes, foram fabricados dispositivos na arquitetura Vidro/ITO/Camada Ativa/Alumínio, conforme a Figura 66. Esta estrutura é interessante pois os eletrodos são fabricados por técnicas com pouca influência do operador, garantindo uma reprodutibilidade e removendo falhas causados por erros no eletrodo, focando assim apenas na performance da camada ativa. O vidro com ITO foi lavado segundo os protocolos de limpeza e decapado, deixando uma faixa de 5mm de largura no centro. Posteriormente a camada ativa foi depositada por *spin coating* com velocidade de 1000 rpm por 30 segundos em atmosfera ambiente. As amostras foram então fixas a uma

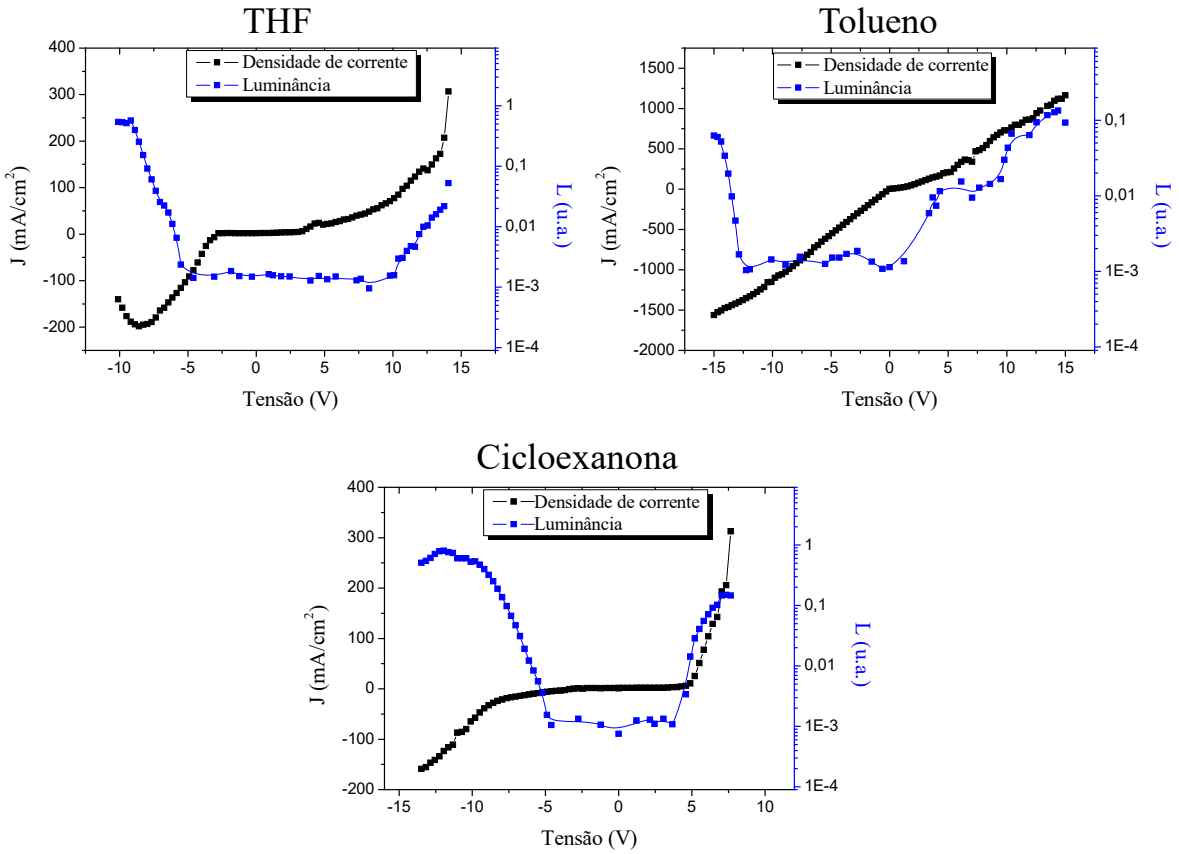
máscara com aberturas de 2 mm de largura para evaporação do eletrodo de alumínio com 100 nm de espessura. Cada amostra contém 4 dispositivos com 10 mm^2 de área útil, que foram operados dentro de criostato mantido sob vácuo por ao menos 1 hora.

Figura 66 - Arquitetura das LECs fabricadas sobre vidro para estudo da camada ativa.



Entre os dispositivos fabricados com um único solvente, apresentados na Figura 67, pode-se observar que o tolueno não produziu células eletroquímicas emissoras de luz, uma vez que a curva de corrente é puramente resistiva e os valores de luminância são inconsistentes.

Figura 67 - Curvas de corrente e luminância em função da tensão aplicada a dispositivos fabricados com o polímero ADS129BE e os solventes THF, Tolueno e Cicloexanona.

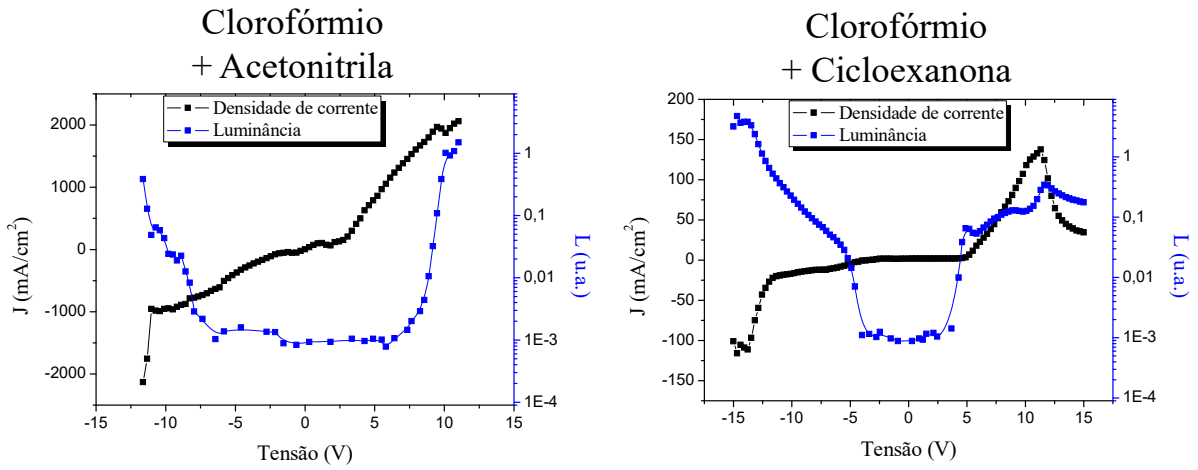


Já os dispositivos fabricados com THF e cicloexanona apresentaram boa resposta tanto

para tensões negativas quanto positivas, demonstrando a migração de cargas dentro da camada ativa e operação como células eletroquímicas.

Quando se utilizou a mistura de solventes com clorofórmio (Figura 68), podemos destacar que a solução clorofórmio e acetonitrila produziu dispositivos com curvas de corrente resistivas, não condizentes com células eletroquímicas, embora seja evidente que houve emissão de luz em ambas as polaridades. Quanto a combinação de clorofórmio e cicloexanona produziu dispositivos com curvas de corrente e luminância condizentes com LEC e operação em ambas as polaridades.

Figura 68 - Curvas de corrente e luminância em função da tensão aplicada a dispositivos fabricados com o polímero ADS129BE e mistura de solventes.



Com estas análises podemos afirmar que o solvente tolueno não é indicado para ser utilizado na produção de células eletroquímicas emissoras de luz. Quanto ao solvente clorofórmio, a análise de microscopia óptica indicou a mistura com acetonitrila mais uniforme, porém, os dispositivos fabricados com a mistura deste com cicloexanona se mostraram melhores.

6.2. Polímero luminescente azul: Poli[9,9-di-(2-etil-hexil)-fluorenil-2,7-diil] – ADS131BE

Todas as análises realizadas anteriormente com o polímero Poli[9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil] foram aplicadas também ao polímero Poli[9,9-di-(2-etil-hexil)-fluorenil-2,7-diil] para caracterização da camada ativa e escolha da melhor combinação entre polímero emissor azul e solvente. Iniciou-se pela análise morfológica dos filmes depositados pela técnica *slot-die* sobre PET, mantendo as mesmas configurações de deposição anteriores (Tabela 8) para garantir

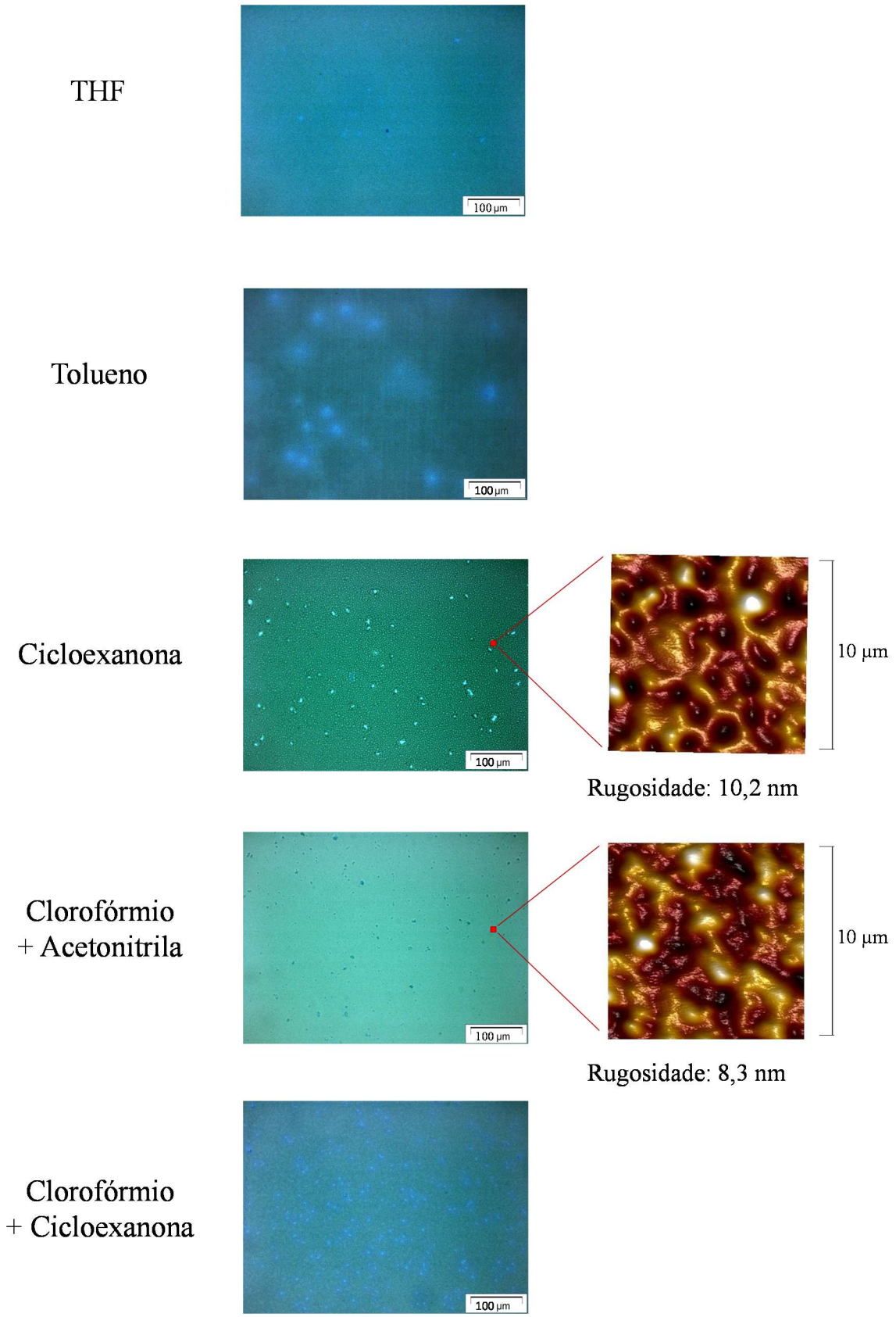
filmes com espessura entre 420 e 450 nm.

As imagens de microscopia óptica dos filmes, expostas na Figura 69, mostram que para solução com THF a superfície aparenta uma boa uniformidade, porém, a análise por microscopia de força atômica não foi possível para esta amostra. O motivo aparente para esta impossibilidade, assim como nas amostras com tolueno e clorofórmio com cicloexanona, foi a consistência do material, que pode não ser sólida à temperatura ambiente. Mesmo realizando tratamento térmico em estufa a vácuo para completa remoção de solventes o filme não pôde ser analisado pela técnica de AFM. Este problema poderia ser causado por um valor de temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero abaixo da temperatura ambiente, porém os filmes fabricados com cicloexanona e clorofórmio com acetonitrila puderam ser medidos.

O filme com tolueno, assim como no outro polímero, aparenta boa uniformidade na superfície, porém, com pontos brancos bem definidos podendo significar a presença de sais não dissolvidos na solução. Enquanto o filme com cicloexanona apresenta muitos defeitos, embora a superfície do filme fora dos defeitos apresente rugosidade baixa na faixa de 10 nm.

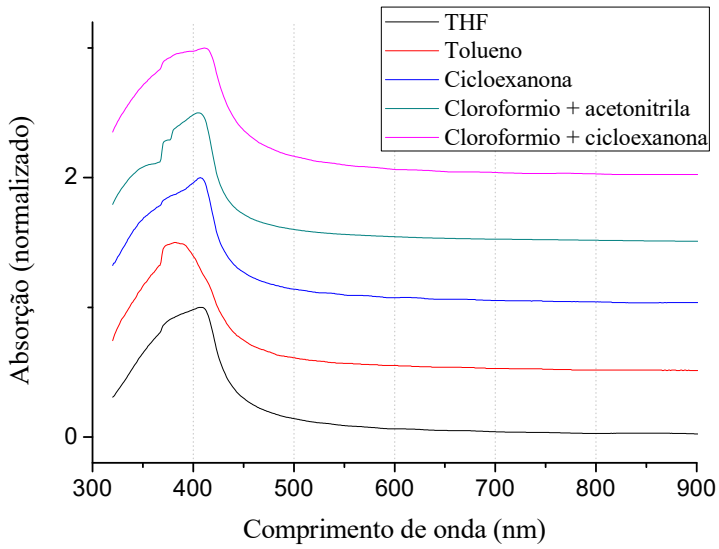
Os filmes com a mistura de clorofórmio apresentaram resultados opostos aos obtidos para o polímero ADS129BE, com a mistura com acetonitrila apresentando pontos de deformação enquanto a mistura com cicloexanona apresenta uma superfície mais uniforme. A análise de AFM da primeira amostra mostra um valor de rugosidade abaixo de 10 nm.

Figura 69 - Microscopia de força atômica da camada ativa com o polímero Poli[9,9-di-(2-etil-hexil)-fluorenil-2,7-diil] e diferentes solventes.



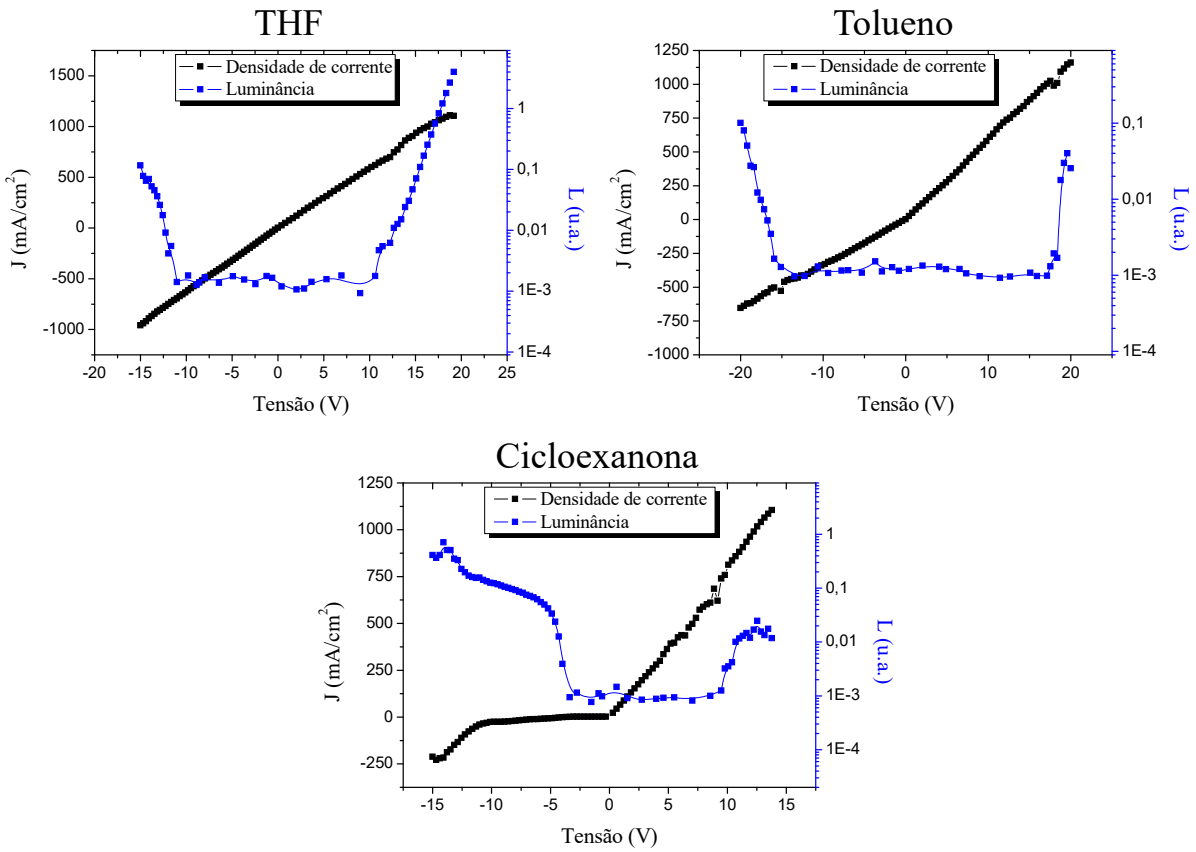
Após a análise da morfologia dos filmes foi realizado um estudo sobre o espectro de absorção por espectroscopia UV/Visível. Claramente observa-se na Figura 70 que o espectro de absorção da camada ativa com tolueno é o único que apresenta um pico diferente dos demais. Enquanto todos os filmes apresentam um pico bem definido em torno de 408 nm o filme com tolueno mostra este pico em 382 nm. Este comportamento diferente de absorção para o solvente pode ser decorrente do empacotamento e cristalinidade dos filmes que variam com a velocidade de secagem e interação intramolecular em cada solvente (90).

Figura 70 - Espectro de absorção normalizado em função do espectro de luz dos filmes do polímero ADS131BE depositados com diferentes solventes.



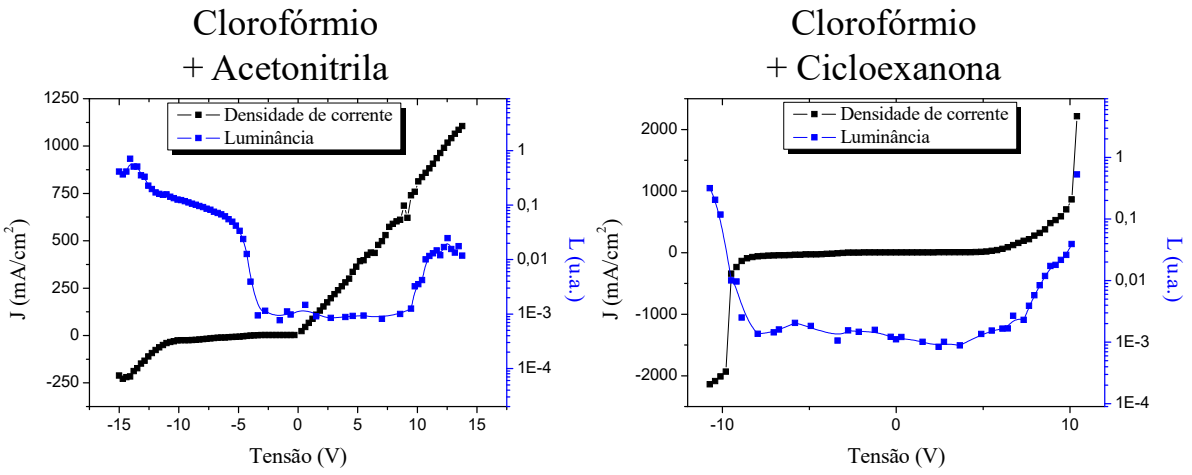
Dando continuidade ao estudo com o polímero luminescente azul, foram fabricados dispositivos seguindo a arquitetura descrita anteriormente, utilizando vidro com ITO e alumínio evaporado como eletrodos. Os dispositivos fabricados foram operados em criostato mantido sob vácuo por ao menos uma hora antes de realizar as medidas. O resultado dos dispositivos fabricados com solvente único na camada ativa está exposto na Figura 71, mostrando que o comportamento de corrente com THF e Tolueno parece resistivo, com baixa luminância em ambas as polaridades. Já o filme com cicloexanona apresenta uma curva resistiva para potencial positivo, mas uma curva característica de LEC no negativo.

Figura 71 - Curvas de corrente e luminância em função da tensão aplicada a dispositivos fabricados com o polímero ADS131BE e os solventes THF, Tolueno e Cicloexanona.



Entre os filmes fabricados com a mistura de clorofórmio, pode ser visto que a solução com acetonitrila apresenta curvas resistivas até a dopagem do material e início da emissão, acima de 20 volts, com posterior queda de corrente e aumento da luminância. Enquanto a solução com cicloexanona apresenta um comportamento muito característico de células eletroquímicas emissoras de luz, com polarização da camada ativa até os 5V, sem corrente elétrica significativa, quando se inicia um pequeno aumento da corrente e luminância, culminando em um máximo próximo de 10V. Este comportamento no dispositivo pode ser visto em ambas as polaridades, mostrando mobilidade dos íons no volume.

Figura 72 - Curvas de corrente e luminância em função da tensão aplicada a dispositivos fabricados com o polímero ADS131BE e mistura de solventes.



6.3. Conclusões parciais

Os dois polímeros luminescentes de emissão azul foram analisados quanto a solubilidade em diversos solventes, mistura com o eletrólito (PEO + Sal) para formação da blenda, morfologia dos filmes fabricados pela técnica *slot-die*, absorção de luz no espectro visível e operação como dispositivos LEC. Destes resultados, pode-se dizer que o polímero Poli [9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil], sob o código do fornecedor ADS129BE, possui melhores resultados para a aplicação em LEC por diversos motivos. Primeiramente, a consistência dos filmes é mais firme, permitindo a análise por AFM e garantindo assim a permanência do material durante processos de impressão das camadas posteriores. Quanto a operação dos dispositivos fabricados com o polímero ADS129BE, apenas a solução com tolueno não operou adequadamente ao menos em uma das polaridades, enquanto para o polímero ADS131BE apenas as soluções contendo o solvente cicloexanona operaram como LEC ao menos em uma das polaridades.

Com relação aos solventes analisados podemos concluir, resumidamente, que:

- THF
    - Solubiliza todos os materiais, mas forma filmes com alta rugosidade.
    - Operou bem apenas para o ADS129BE no negativo.

- Tolueno
    - Não solubiliza bem o sal, forma filmes com pontos.
    - Não operou bem em nenhum dos casos.

- Cicloexanona
    - Solubiliza todos os materiais, forma filmes com pontos.
    - Operou bem para o polímero ADS129BE e para o ADS131BE apenas no negativo.

- Clorofórmio e Acetonitrila
    - Sal não dissolve bem no PEO, mas forma filmes com baixa rugosidade.
    - Acendeu em ambos os polímeros, mas a curva de corrente não condiz com LEC.

- Clorofórmio e Cicloexanona
    - Solubiliza todos os materiais, forma filmes com pontos.
    - Operou bem para o polímero ADS129BE e ADS131BE

Pode-se, portanto, concluir que a melhor combinação de polímero e solvente para fabricação de células eletroquímicas emissoras de luz azul foi o Poli[9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil] com a combinação de solvente clorofórmio e cicloexanona.

7. FABRICAÇÃO DE CÉLULAS ELETROQUÍMICAS EMISSORAS DE LUZ (LEC)

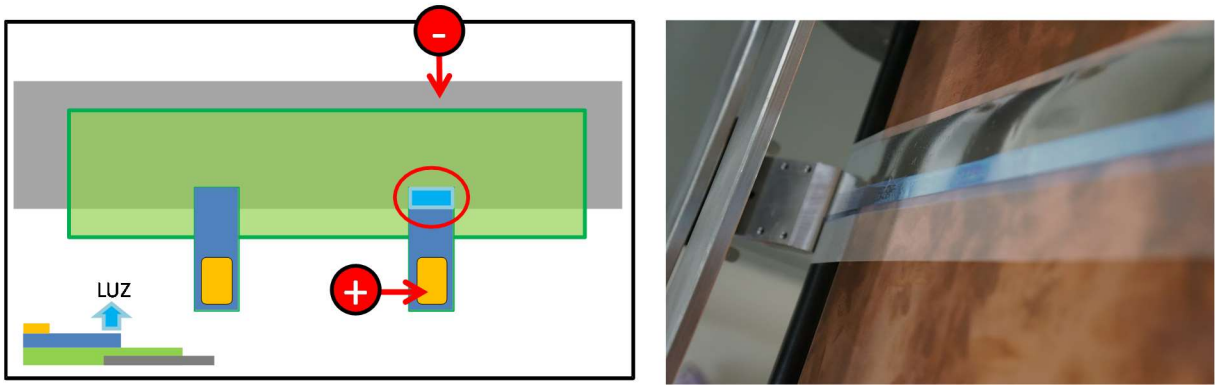
As células eletroquímicas emissoras de luz têm vantagens de processamento já mencionadas, como pouca dependência ao material dos eletrodos e espessura da camada ativa. Por este motivo são ideais para serem fabricadas por técnicas *roll-to-roll* em grandes áreas. Neste trabalho foram testadas quatro configurações de dispositivos, duas com emissão de luz através do eletrodo superior, uma através do inferior e uma por ambos os eletrodos. Nos dois primeiros modelos o dispositivo foi impresso sobre um substrato com papel alumínio e a emissão se dá pela última camada de PEDOT:PSS. No terceiro modelo, a arquitetura foi invertida e a emissão de luz se dá através do substrato e da camada de PEDOT:PSS depositada sobre ele. Na última arquitetura ambos os eletrodos foram fabricados por deposição spray, sendo um eletrodo composto por PEDOT:PSS e nanofios de prata e o outro apenas de PEDOT:PSS. Abaixo temos em detalhes as características de cada um dos modelos fabricados.

7.1. Modelo 1 - Papel Alumínio / C.A. (*slot-die*) / PEDOT:PSS (serigrafia)

Foi fabricado um dispositivo luminescente com a arquitetura observada na Figura 73 (Esquerda), onde a parte cinza representa o eletrodo de papel alumínio comercial, fixado sobre um substrato de poliéster através de uma plastificadora de bobina. Desta forma unimos as propriedades elétricas do papel alumínio às propriedades mecânicas do substrato plástico, como resistência e flexibilidade. Para este dispositivo a camada ativa (C.A.) foi composta pelo polímero luminescente azul Poli[9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil] (ADS129BE) em solução na mistura clorofórmio e acetonitrila.

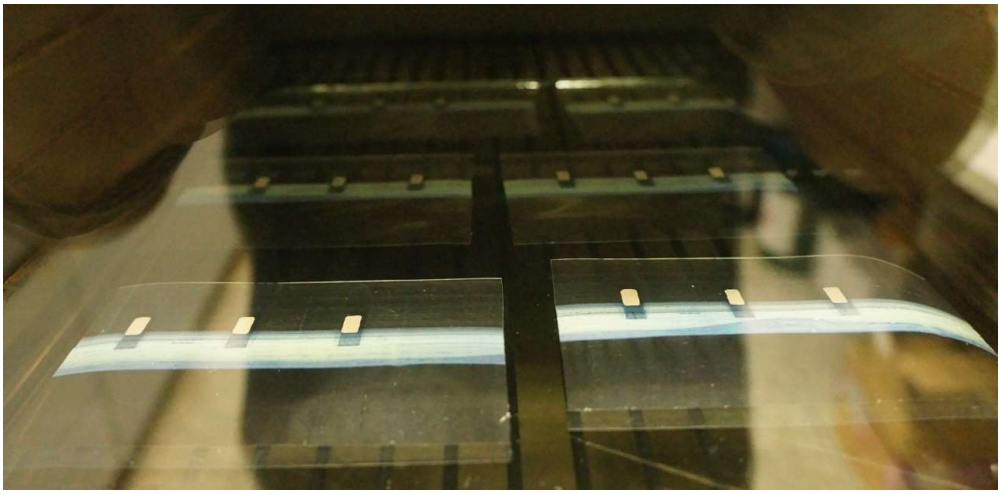
A deposição da camada ativa do dispositivo (em verde no esquemático) foi feita no equipamento *roll-to-roll* desenvolvido através da técnica *slot-die,* utilizando a abertura de 15 mm que corresponde à largura do filme depositado, como pode ser observado na Figura 73 à direita. Foram utilizadas as seguintes configurações do equipamento: velocidade do substrato de 40 cm/min, vazão de tinta de 0,4 ml/min e temperatura de secagem de 70 °C.

Figura 73 –Desenho esquemático do dispositivo Modelo 1 fabricado e em operação (esquerda). Camada ativa depositada sobre papel alumínio por slot-die (direita).



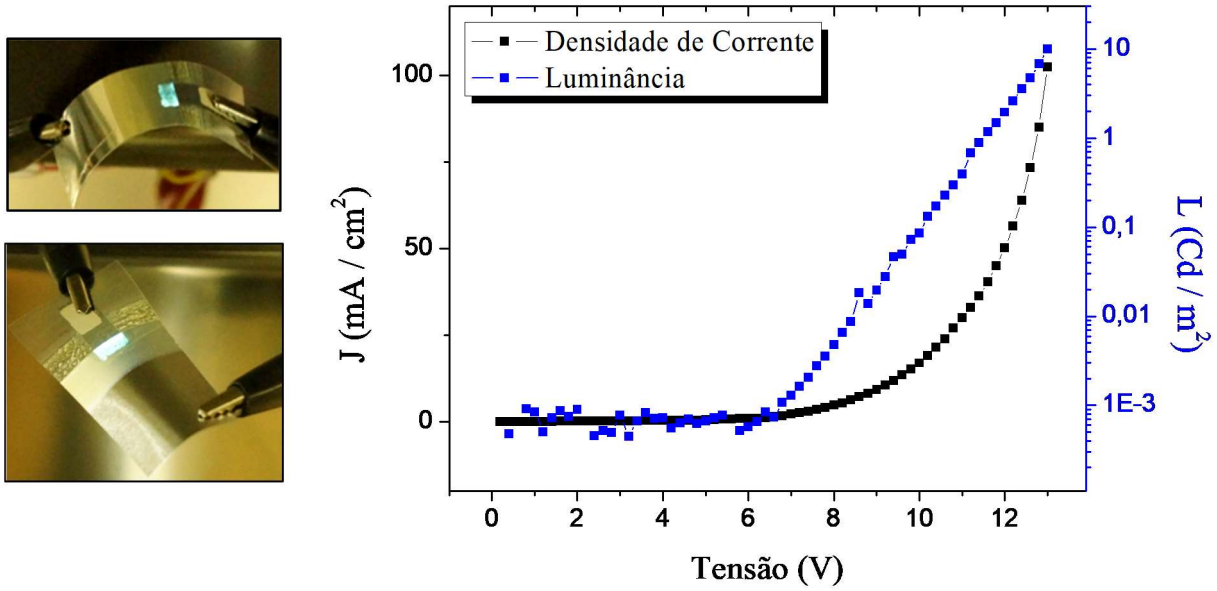
A impressão do ânodo semitransparente (em azul no esquemático) foi feita por serigrafia, com tela de 120 fios/cm e a solução de PEDOT:PSS preparada para esta finalidade. Por fim, um contato em tinta prata (em amarelo no esquemático) foi fabricado por serigrafia com tela de 120 fios/cm e uma solução comercial da empresa Ticon®, com posterior secagem em forno a 100 ºC por 1 hora, conforme mostrado na Figura 74.

Figura 74 - Dispositivos após impressão do ânodo por serigrafia no processo de secagem.



Os dispositivos fabricados obtiveram uma boa taxa de funcionamento, com 56 deles acendendo de um total de 60, ou 93,3%, mostrando que o método de fabricação foi satisfatoriamente reprodutível. Estas LECs com área ativa de 15 mm^2 apresentaram uma luminância de até 10 cd/m^2 como mostrado na Figura 75. As curvas de corrente e luminância apresentaram uma boa simetria no regime positivo, mas não acenderam na polaridade inversa. Um item que vale ressaltar é a flexibilidade dos dispositivos que pode ser conferida nas fotos na Figura 75, onde os dispositivos são acesos enquanto flexionados na vertical e horizontal.

Figura 75 - Fotografia dos dispositivos emissores de luz acesos com uma tensão de 12 V e flexionados na vertical e horizontal à esquerda. Densidade de corrente e luminância em função da tensão de excitação obtidas de um dispositivo emissor de luz produzido utilizando a arquitetura Al/CA/PEDOT:PSS à direita.



7.2. Modelo 2 - Papel Alumínio / C.A. (*slot-die*) / PEDOT:PSS (*slot-die*)

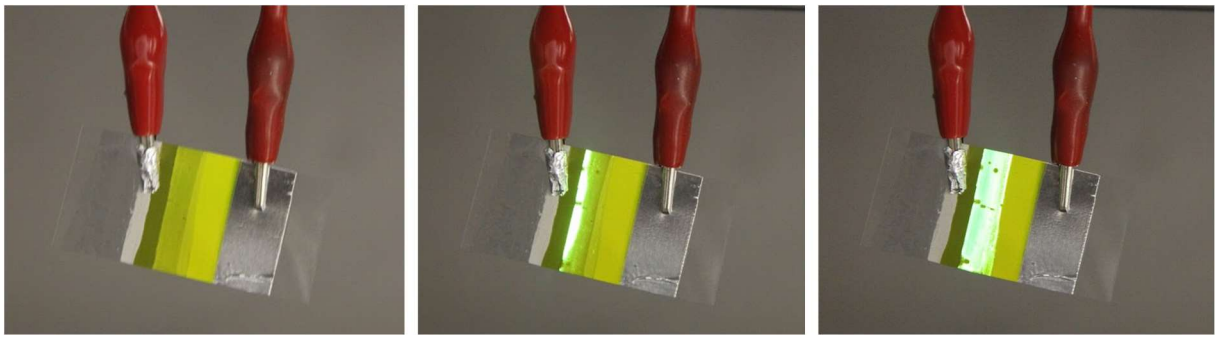
Utilizando a mesma estrutura base de papel alumínio fixado ao substrato de poliéster e a camada ativa depositada por *slot-die*, foi preparada uma arquitetura para fabricação de grandes dispositivos. Neste sentido, o eletrodo de PEDOT:PSS depositado por serigrafia foi substituído por *slot-die* cobrindo toda a extensão do substrato. Para a deposição da camada de PEDOT:PSS sobre a camada ativa, com características hidrofóbicas, a solução foi diluída em álcool isopropilico na proporção de 30/70 em volume de polímero/álcool. Desta forma pode-se produzir, em teoria, um dispositivo com um metro de comprimento no equipamento.

Neste estudo a camada ativa foi composta pelo polímero de emissão verde Poli[(9,9-dioctil-2,7-divinilenofluorenileno)-alt-co-(1,4-fenileno)] (código do fornecedor ADS128GE) em solução de clorofórmio e acetonitrila.

Embora seja possível a produção das fitas com um metro funcionais, problemas na fixação do papel alumínio, como dobras e vincos, e de ajustes na deposição de cada camada inviabilizam este tamanho de dispositivo na escala produzida. A fita foi então cortada em partes e um contato de tinta prata foi preparado para distribuição uniforme do potencial e, assim, proporcionar um funcionamento adequado do dispositivo. Na Figura 76 pode-se observar um

dispositivo com dimensões de 5 x 20 mm em operação.

Figura 76 - Fotografia do dispositivo fabricado completamente por slot-die, apagado à esquerda, durante o início da operação no centro e completamente aceso à direita.

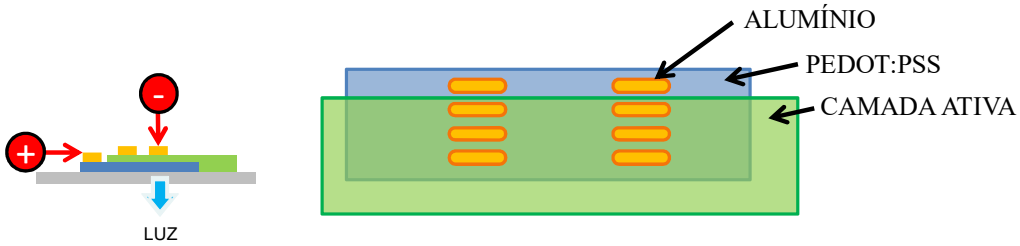


Esta arquitetura de dispositivo tem a grande vantagem de utilizar apenas uma técnica de deposição que pode ser aplicada em grandes áreas com altas velocidades e demonstrou a fabricação de dispositivos com áreas maiores.

7.3. Modelo 3 - PEDOT:PSS (*slot-die*) / C.A. (*slot-die*) / Alumínio (evaporado)

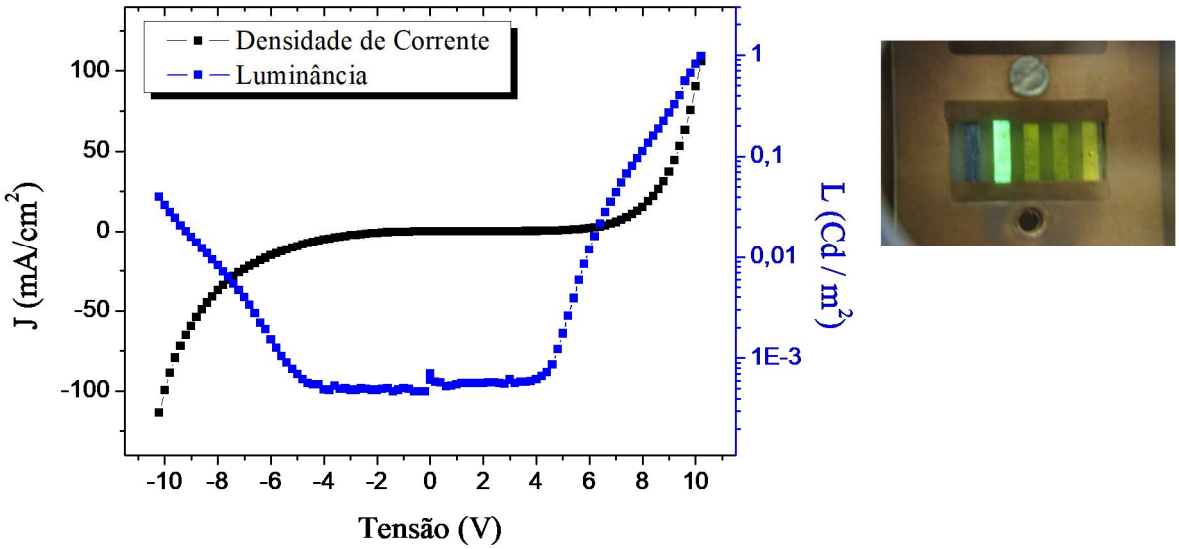
As duas arquiteturas anteriores foram baseadas em um eletrodo de papel alumínio fixado termicamente a um substrato de poliéster termo adesivo para plastificadora. Este processo de fixação agrega ao substrato muitos problemas de rugosidade e defeitos na borda do alumínio. Na tentativa de melhorar a eficiência e reprodutibilidade destes dispositivos decidimos por utilizar outro substrato polimérico flexível e transparente à base de PET doado pela empresa Terphane. Este novo substrato possui menor rugosidade que o anterior, e tratamento Corona em uma das faces que facilita a aderência das tintas. Com este novo substrato decidiu-se inverter a arquitetura das LECs, conforme demonstrado na Figura 77. Portanto, primeiramente foi depositado o eletrodo semitransparente de PEDOT:PSS (em azul no esquemático) pela técnica de *slot-die*. Em sequência foi depositada a camada ativa (em verde no esquemático) deslocada 5 mm do eletrodo. Então, o substrato foi cortado no tamanho adequado e colocado em máscaras para a evaporação do eletrodo de alumínio (em amarelo no esquemático) com espessura de 100 nm.

Figura 77 - Desenho esquemático do dispositivo Modelo 3 fabricado e em operação.



Estas LECs com área ativa de 20 mm^2 apresentaram uma luminância de até 1 cd/m^2. As curvas de operação destes dispositivos e uma fotografia dos mesmos em operação podem ser vistos na Figura 78.

Figura 78 - Densidade de corrente e luminância em função da tensão de operação (esquerda). Fotografia do dispositivo em operação, Vp = 10V (direita).

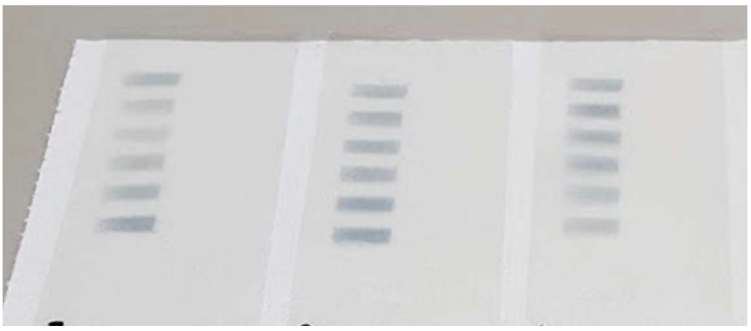


Estes dispositivos apresentam menor tensão de operação (5 V) que o modelo anterior (6 V) devido a dois fatores. Primeiro, de acordo com as características de funcionamento por dopagem destes dispositivos a tensão de operação é dependente da energia da banda proibida do semicondutor (*gap*), que no caso do polímero de emissão verde é menor que no azul. O segundo fator é relacionado ao processamento e interface entre as camadas, que no caso do papel alumínio é difícil garantir uma boa uniformidade. Além da tensão de operação, os dispositivos fabricados por este método mostraram boa operação em ambas as polaridades.

7.4. Modelo 4 –PEDOT:PSS (*spray*) / Nanofios de prata (*spray*) / C.A. (*slot-die*) / PEDOT:PSS (spray)

Os modelos apresentados até o momento tiveram boa operação e seus méritos quanto a facilidade de processamento e tamanho, porém ainda apresentam um eletrodo em alumínio, seja como substrato ou evaporado. Na busca por um dispositivo totalmente impresso, optou-se pela solução com spray multicamadas com PEDOT:PSS e nanofios de prata como eletrodo semitransparente. Este eletrodo foi depositado sobre um filme PET cortado nas dimensões de 6 x 12 cm. A camada de PEDOT:PSS foi depositada com fluxo de 40 µL/min e velocidade do bico de 7 pol/min, utilizando uma máscara de papel cartonado com 6 eletrodos de dimensão 5 x 15 mm, espaçados por 5 mm, como pode ser visto na Figura 79.

Figura 79 - Substratos preparados com deposição por spray de PEDOT:PSS e nanofios de prata.



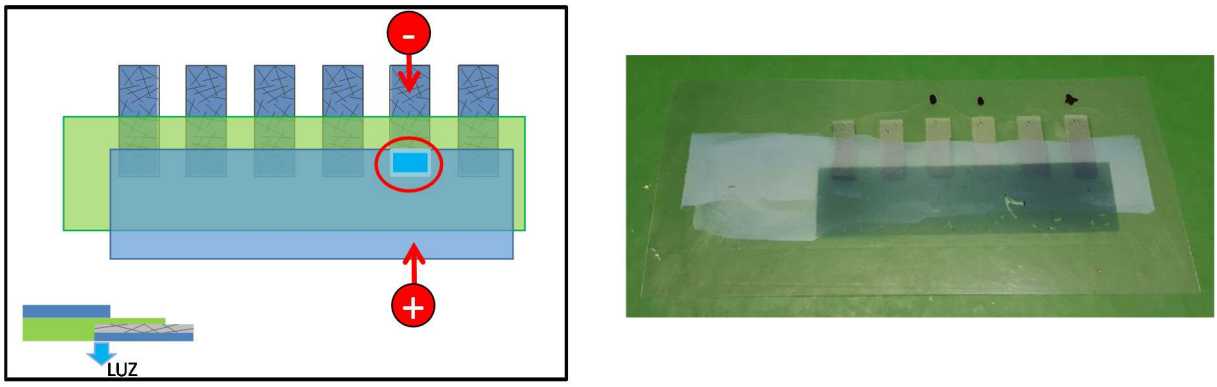
Após a deposição da camada de PEDOT:PSS a camada de nanofios foi impressa com mesmo fluxo e velocidade de 13 pol/min, utilizando a mesma máscara da camada anterior. Ao final da deposição os substratos foram submetidos ao tratamento térmico a 150 ºC por 15 minutos antes da deposição da camada ativa. Para deposição da camada ativa estes substratos foram fixos a uma tira com um metro de PET que foi então presa ao equipamento, como pode ser visto na Figura 80.

Neste dispositivo, além do eletrodo semitransparente otimizado, a camada ativa também foi escolhida entre as melhores opções levantadas no estudo anterior, com utilização do polímero Poli[9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil] (ADS129BE) dissolvido com a mistura de clorofórmio e cicloexanona. A solução foi depositada pela técnica *slot-die* com velocidade do substrato de 45 cm/min, fluxo de 0,35 ml/min e temperatura de secagem de 80 ºC.

Figura 80 - Deposição da camada ativa sobre os substratos de PET com eletrodo semitransparente impresso por *spray*.

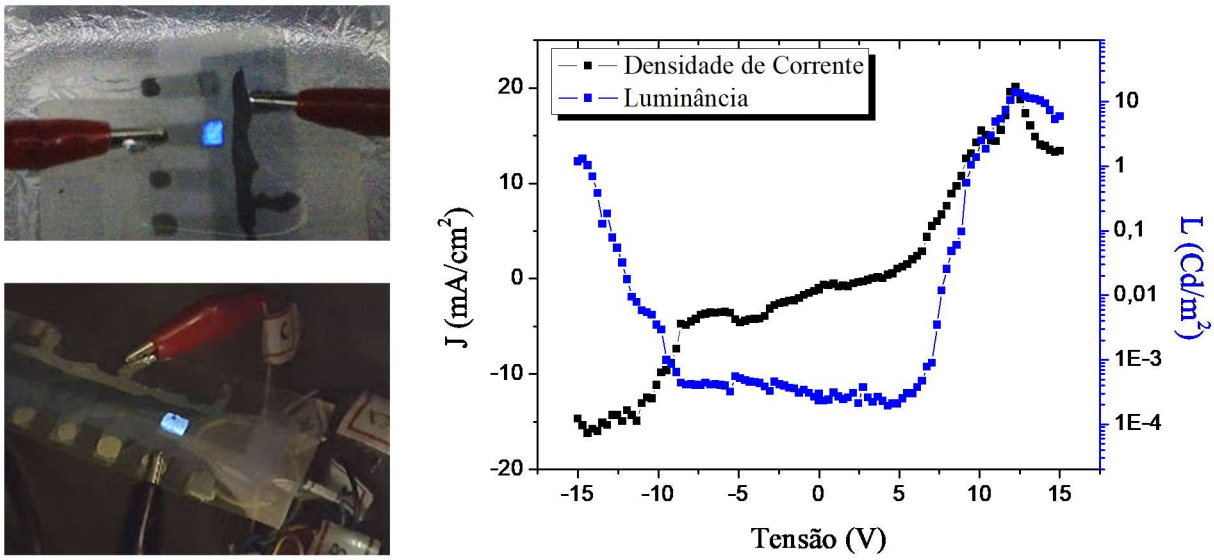
Por fim, o eletrodo superior foi fabricado utilizando o sistema spray para deposição de 2 camadas de PEDOT:PSS com fluxo de 40 µL/min e velocidade de 7 pol/min, utilizando uma máscara com abertura de 15 x 60 mm, como pode ser visto na Figura 81. Foi escolhido a utilização de 2 camadas de PEDOT:PSS uma vez que o eletrodo transparente nesta arquitetura é o com nanofios e, portanto, preferiu-se garantir baixa resistência no eletrodo superior, embora seja claro pela fotografia do dispositivo final (Figura 81 à direita) que o eletrodo superior também apresenta transparência. Este fato representa uma inovação com relação aos outros dispositivos fabricados, com possibilidade de emissão em ambos os lados.

Figura 81 – Desenho esquemático do dispositivo Modelo 4 fabricado e em operação (esquerda). Fotografia do dispositivo final (direita).



Os dispositivos fabricados foram operados e caracterizados no interior da glove-box para evitar degradação pelo contato com umidade e oxigênio. Pode ser visto na Figura 82 o dispositivo em operação e emitindo luz em ambas as direções, com a fotografia superior mostrando a emissão pelo eletrodo com nanofios de prata, e a fotografia inferior mostrando a emissão pelo eletrodo com PEDOT:PSS puro.

Figura 82 - Fotografia dos dispositivos em operação com emissão pelo lado inferior acima e superior abaixo, Vp = 10V (esquerda). Densidade de corrente e luminância em função da tensão de operação (direita).



O gráfico de densidade de corrente e luminância, presente na Figura 82 à direita, nos mostra que o dispositivo apresentou uma tensão de início de operação em torno de 5V, acendendo em ambas as polaridades. Vale ressaltar que a densidade de corrente durante a operação do dispositivo, em torno de 15 mA/cm^2, foi bem abaixo das configurações anteriores, com 100 mA/cm^2. Além disso, o valor máximo de 13 Cd/m^2 em 12 volts foi a melhor marca alcançada para os dispositivos fabricados.

7.5. Conclusões parciais

Células eletroquímicas emissoras de luz foram fabricadas utilizando diversas arquiteturas, eletrodos e materiais emissores até alcançar um dispositivo totalmente impresso com emissão no azul e dois eletrodos semitransparentes. O modelo final deste trabalho utiliza os melhores eletrodos pesquisados no período, com combinação do polímero condutor PEDOT:PSS e nanofios de prata de um lado e o polímero puro do outro para produzir eletrodos com boa transparência e condutividade. Além dos eletrodos otimizados, desenvolvidos no período, este modelo utilizou uma composição de camada ativa também estudada e validada, com a proposta de uma nova mistura de solventes que visa a melhor dissociação do sal no polieletrólito, facilitando a mobilidade das cargas iônicas. Como resultado, obteve-se um dispositivo com boas características elétricas, baixa densidade de corrente em operação e boa emissão em ambas as direções.

CONCLUSÕES

A eletrônica orgânica já se posicionou no mercado de displays com a tecnologia dos OLED sendo considerada por muitos especialistas a melhor disponível atualmente no setor de telas, com contraste e definição de cores superiores à tecnologia LCD, além de possibilidades de telas curvas impossíveis com outras tecnologias. Porém, o maior trunfo desta tecnologia é a possibilidade de utilização dos materiais em solução, com custos de produção inferiores e possibilidades de impressão em grandes áreas. Neste sentido, a maior promessa são dispositivos fotovoltaicos e de iluminação com possibilidades estruturais e de formas praticamente ilimitadas.

A entrada destes dispositivos impressos no mercado ainda depende de diversos avanços em pesquisa, tanto com relação aos materiais quanto ao processamento e estrutura dos dispositivos. Além disso, o fato dos materiais serem reativos ao oxigênio e umidade faz com que o encapsulamento seja um ponto chave para garantir durabilidade aos dispositivos, principalmente aqueles expostos ao ambiente. Dito isto, o campo de pesquisa e desenvolvimento nesta área segue aquecida em centros de referência por todo o planeta.

Com o aprimoramento do equipamento desenvolvido no mestrado, passos importantes no estudo das técnicas de deposição vêm sendo realizados. A inclusão da técnica *slot-die* trouxe novas possibilidades com a deposição de filmes com padronização em faixas e bom controle de espessura. A fabricação de um segundo equipamento para envio à Irlanda ajudou a atualizar e validar o projeto, servindo de base para a criação de uma empresa focada no desenvolvimento de equipamentos inovadores.

Na busca por dispositivos que possam ser fabricados totalmente por técnicas de deposição em solução, um estudo importante foi realizado para apresentar um substituto ao ITO. Neste sentido, nanofios de prata foram sintetizados e aplicados junto de PEDOT:PSS pelas técnicas *slot-die*, serigrafia e *spray*. Foi constatado que cada técnica apresenta características e qualidades próprias, com melhor transmitância para filmes fabricados por *slot-die* e menor resistência de folha para os fabricados por serigrafia. Porém, na técnica de deposição por spray foi onde os nanofios mostraram maior contribuição ao eletrodo.

Além dos eletrodos semitransparentes depositados em solução, outro estudo envolvendo a morfologia e operação da camada ativa de células eletroquímicas emissoras de luz, com dois

derivados do polifluoreno com emissão azul, foi realizado. Neste ensaio, foi avaliada a dependência dos filmes produzidos pela técnica *slot-die* com o solvente utilizado, ficando claro que a homogeneidade, cristalinidade e propriedades dos filmes são alterados. Neste estudo, foi proposta uma nova mistura de solventes para melhor complexação do sal ao polieletrólito e homogeneização da solução final.

Por fim, a fabricação de dispositivos luminescentes do tipo LEC com o uso do equipamento e de técnicas de deposição compatíveis, vem seguindo um avanço considerável. Iniciando com a deposição de apenas duas camadas sobre um substrato metálico até uma arquitetura final totalmente impressa, com 4 camadas depositadas sobre PET. O dispositivo final deste trabalho, uma célula eletroquímica emissora de luz azul, foi fabricado utilizando tanto o eletrodo otimizado com a presença dos nanofios quanto a camada ativa selecionada com o melhor polímero e combinação de solventes. Este dispositivo apresentou operação em ambas as polaridades com boa simetria e emissão de luz em ambas as direções com o uso de dois eletrodos semitransparentes, avançando consideravelmente na busca por dispositivos luminescente totalmente impressos.

É fato que muita pesquisa ainda se faz necessária, tanto nos materiais quanto nos processos. Neste ponto, tanto os materiais poliméricos ativos como também os estruturais e de encapsulamento, são gargalos para melhorar a durabilidade e performance dos dispositivos e entrada desta tecnologia no mercado. Dito isto, a presença do equipamento desenvolvido pode ser de grande importância para o grupo e para a pesquisa nacional no estudo dos processos e arquiteturas, servindo de ponte entre os trabalhos realizados em laboratório e possíveis aplicações comerciais.

REFERÊNCIAS

1. GEYER, R., JAMBECK, J. R. e LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**. 2017, Vol. 3, 7.

2. MURAYAMA, N. et al. The strong piezoelectricity in polyvinylidene fluroide (PVDF). **Ultrasonics**. 1976, Vol. 14, 1, pp. 15-24.

3. CHIANG, C. K. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letter**. 1977, Vol. 39, 17, pp. 1098-1101.

4. SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)x. **Journal of the Chemical Society**. 1977, Vol. Chem. Commun., 578.

5. CHIANG, C. K. et al. Conducting Polymers: halogen doped polyacetylene. **The Journal of Chemical Physics**. 1978, Vol. 69, pp. 5098-5104.

6. SKOTHEIN, T. A. **Handbook of conducting polymers**. New York : Marcel Dekker Inc., 1986.

7. NALWA, H. S. **Organic conductive molecules and polymers**. New Jersey : John Wiley & Sons, 1997.

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

9. BAIGENT, D. R. et al. Light-emitting diodes fabricated with conjugated polymers – recent progress. **Synthetic Metals** 1994, Vol. 67, p. 3.

10. GUSTAFSSON, G., et al. Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers. **Nature**. 1992, Vol. 357, p. 477.

11. POPE, M. e SWENBERG, C. E. **Electronic process in organic crystals and polymers**. Clarenfon press, Oxford press. 1999.

12. FRIEND, R., BURROUGHES, J. e SHIMODA, T. Polymer diodes. **Physics Word**. 6, 1999, Vol. 12, p. 35-40.

13. LG OLED TV. [Online] **LG**. [Acesso em: 11 out. 2018.] Disponível em: https://www.lg.com/br/lgoled.

14. HAN, C. W. e TAK, Y. H. OLED Manufacturing Process for TV Application. [book auth.] S. Morozumi, F. Luo and I. Bita J. Souk. **Flat Panel Display Manufacturing** doi:10.1002/9781119161387.ch8_02 : Wiley Online Library, 2018.

15. Manual de Impressão Flexográfica. **ABTG** [Online 27 abr. 2016]. [Acesso em: 11 jan. 2019.] Disponível em: http://www.abtg.org.br/content-site/manual-de-impressao-flexografica/193.

16. SONDERGAARD, R. R., HOSEL, M. e KREBS, F. C. Roll-to-Roll Fabrication of Large Area Functional Organic Materials. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**. 2013, Vol. 51, pp. 16-34.

17. SIRRINGHAUS, H. et al. High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits. **Science**. 2000, 290, pp. 2123-2126.

18. LINDH, M. E., SANDSTROM, A. e EDMAN, L. Inkjet Printed Bilayer Light-Emitting Electrochemical Cells for Display and Lighting Applications. **Small**. 2014, Vol. 10, 20, pp. 4148–4153.

19. NOH, J., et al. Scalability of Roll-to-Roll Gravure-Printed Electrodes on Plastic Foils. **IEEE Transactions On Electronics Packaging Manufacturing**. 2010, Vol. 33, 4, pp. 275-283.

20. KOOY, N. et al. A review of roll-to-roll nanoimprint lithography. **Nanoscale Research Letters**. 2014, Vol. 9, 320.

21. MACHUI, F. et al. Cost analysis of roll-to-roll fabricated ITO free single and tandem organic solar modules based on data from manufacture. **Energy & Environmental Science**. 2014, DOI: 10.1039/c4ee01222d.

22. CAGNANI, L. D. **Desenvolvimento e fabricação de protótipo de impressão roll-to-roll para estudos de produção em série de dispositivos orgânicos**. Dissertação (Mestrado). s.l. : Universidade de São Paulo - Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, 2013. p. 123.

23. FEYNMAN, R. P. La molécula de hidrógeno. **Física III: Mecánica cuántica**. México : Addison Wesley Iberoamericana, 1987.

24. GOZZI, G. **Fabricação e caracterização de dispositivos poliméricos emissores de luz com camada ativa de poli(2-metóxi, 5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno) (MEH-PPV).** Dissertação (Mestrado). São Carlos : Universidade de São Paulo, 2008.

25. SU, P. W., SCHRIEFFER, J. R. e HEEGER, A. J. Solitons in Polyacetylene. **Physical Review Letters**. 1979, Vol. 42, 25, pp. 1698-1701.

26. DIFLEY, S e VAN VOORHIS, T. Exciton/Charge-Transfer Electronic Couplings in Organic Semiconductors. **Journal Of Chemical Theory And Computation**. 3, 2011, Vol. 7, pp. 594-601.

27. SHINAR, J. **Organic Light-emitting Devices: A Survey**. New York : Springer, 2004.

28. GHAFFARZADEH, K. e DAS, R. Transparent Conductive Films (TCF), Forecasts, Markets, Technologies. s.l. : **IDTechEx**. pp. 2014-2024.

29. Mineral Commodity Summaries. **US Geological Survey**. [Online] [Acesso em: 10 set. 2018.] Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/index.html>.

30. YE, S. et al. Metal Nanowire Networks: The Next Generation of Transparent Conductors. **Advanced Material**. 2014, 26, pp. 6670-6687.

31. ESPINOSA, N. et al. A life cycle analysis of polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods under ambient conditions. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. 2011, Vol. 95, 5, pp. 1293-1302.

32. AZZOPARDI, B. et al. Economic assessment of solar electricity production from organic-based photovoltaic modules in a domestic environment. **Energy & Environmental Science**. 2011, 4, pp. 3741-3753.

33. JEONG, C. et al. Prospects for Nanowire-Doped Polycrystalline Graphene Films for Ultratransparent, Highly Conductive Electrodes. **Nano Letters**. 2011, 11, pp. 5020-5025.

34. ALEMU, D. et al. Highly conductive PEDOT:PSS electrode by simple film treatment with methanol fot ITO-free polymer solar cells. **Energy & Environmental Science**. 2012, 5, pp. 9662-9671.

35. BAYER, AG. **Polythiophenes, process for their preparation and their use.** Europe Patent 339 340, 1988.

36. GROENENDAAL, L. et al. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivattives: past, present and future. **Advanced Materials**. 2000, Vol. 12, 7, pp. 481-494.

37. BAYER, AG. **New polythiophene dispersions, their preparation and their use.** Europe Patent 440 957, 1991.

38. HERAEUS Clevios Conductive Polymers. **Heraeus** [Online] [Acesso em: 10 set. 2018.] Disponível em: <www.heraeus-clevios.com>.

39. AGFA Orgacon Materials. **AGFA** [Online] [Acesso em: 10 set. 2018.] Disponível em: <www.agfa.com>.

40. ZHOU, Y. et al. Indium tin oxide-free and metal-free semitransparent organic solar cells. **Applied Physics Letters**. 2010, 97, p. 153304.

41. KIM, Y. M. et al. Highly conductive PEDOT:PSS electrode with optimized solvent and thermal post-treatment for ITO-free organic solar cells. **Advanced Functional Materials**. 2011, 21, pp. 1076–1081.

42. XIA, Y. e OUYANG, J. Highly conductive PEDOT:PSS films prepared through a treatment with geminal diols or amphiphilic fluoro compounds. **Organic Electronics**. 2012, Vol. 13, 10, pp. 1785–1792.

43. XIA, Y., SUN, K. e OUYANG, J. Solution-Processed Metallic Conducting Polymer Films as Transparent Electrode of Optoelectronic Devices. **Advanced Materials**. 2012, 24, pp. 2436–2440.

44. OUYANG, J. Solution-Processed PEDOT:PSS Films with Conductivities as IndiumTin Oxide through a Treatment with Mild and Weak Organic Acids. **Applied Materials & Interfaces**. 2013, 5, p. 13082−13088.

45. NATELSON, D. Fabrication of metal nanowires. **arXiv:cond-mat.** Vol. 0307600.

46. KHANARIAN, G. et al. The optical and electrical properties of silver nanowire mesh films. **Journal of Applied Physics**. 2013, 114, p. 024302.

47. KIRAN KUMAR, A. B. V. et al. Silver nanowire based flexible electrodes with improved properties: High conductivity, transparency, adhesion and low haze. **Materials Research Bulletin.** 2013, 48, pp. 2944-2949.

48. WU, L. Y. L., KERK, W. T. and WONG, C. C. Transparent conductive film by large area roll-to-roll processing. **Thin Solid Films**. 2013, 544, pp. 427-432.

49. KREBS, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. 2009, Vol. 93, pp. 394–412.

50. GALAGAN, Y e ANDRIESSEN, R. Organic Photovoltaics: Technologies and Manufacturing. [book auth.] V FTHENAKIS. **Third Generation Photovoltaics**. Eindhoven : InTech, 2013.

51. KITANO, T, MAEDA, Y. e AKASAKA, T. Preparation of transparent and conductive thin films of carbon nanotubes using a spreading/coating technique. **Carbon**. 2009, 47, pp. 3559–3565.

52. TRACTON, A. A. **Coatings Technology: Fundamentals, Testing, and Processing Techniques**. Boca Raton : CRC Press, 2006. 1420044060.

53. COHEN, E. e GUTOFF, E. **Modern Coatind and Drying Technology**. s.l. : VCH Publishers, 1992. 1-56081-097-1.

54. SUBRAMANIAN, V. et al. Printing Techniques for Thin-Film Electronics. [book auth.] H. KLAUK. **Organic Electronics II**. Weinhein : WILEY-VCH, 2012.

55. CARTER, S. A. Print-Based Manufacturing Technologies for Organic Light-Emitting Displays. [book auth.] H. MENG Z. LI. **Organic Light-Emitting Materials and Devices**. Boca Raton : Taylor & Francis, 2007.

56. NIE, W. Y. et al. High efficiency organic solar cells with spray coated active layers comprised of a low band gap conjugated polymer. **Applied Physics Letters**. 2012, Vol. 100, p. 083301.

57. LEE, D. H. et al. Highly efficient phosphorescent polymer OLEDs fabricated by screen printing. **Displays.** 2008, Vol. 29, pp. 436–439.

58. YU, J. S. et al. Silver front electrode grids for ITO-free all printed polymer solar cells with embedded and raised topographies, prepared by thermal imprint, flexographic and inkjet roll-to-roll processes. **Nanoscale**. 2012, Vol. 4, pp. 6032-6040.

59. SHIN, S. et al. Roll-to-roll cohesive, coated, flexible, hight-efficiency polymer light-emitting diodes utilizing ITO-free polymer anodes. **Small.** 2013, Vol. 9, 23, pp. 4036-4044.

60. DEIBEL, C. e DYAKONOV, V. Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. **Reports on Progress in Physics**. 2010, Vol. 73, p. 096401.

61. TAO, C. S., JIANG, J. e TAO, M. Natural resource limitations to terawatt-scale solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. 2011, Vol. 95, 12, pp. 3176–3180.

62. GHOSH, A. K. e FENG, T. Rectification, space-charge-limited current, photovoltaic and photoconductive properties of Al/tetracene/Au sandwich cell. **Journal of Applyed Physics**. 1973, Vol. 44, p. 2781.

63. CHAMBERLAIN, G. A. Organic Solar Cells: A Review. **Solar Cells**. 1983, Vol. 8, pp. 47-83.

64. TANG, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. **Apllied Physics Letters**. 1986, Vol. 48, p. 183.

65. YU, G. et al. Polymer photovoltaics cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. **Science.** 1995, Vol. 270, pp. 1789-1791.

66. GLATTHAAR, M. et al. Organic solar cells using inverted layer sequence. **Thin Solid Films**. 2005, Vol. 491, pp. 298–300.

67. CARLE, J. E. et al. A laboratory scale approach to polymer solar cells using one coating/printing machine, flexible substrates, no ITO, no vacuum and no spincoating. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. 2013, Vol. 108, pp. 126-128.

68. LARSEN-OLSEN, T. T. et al. All printed transparent electrodes through an electrical switching mechanism: A convincing alternative to indium-tin-oxide, silver and vacuum. **Energy & Environmental Science**. 2012, Vol. 5, pp. 9467-9471.

69. EGGENHUISEN, T. M. et al. High efficiency, fully inkjet printed organic solar cells with freedom of design. **Journal of Materials Chemistry A**. 2015, Vol. 3, 14, pp. 7255-7262.

70. HUBLER, A. et al. Printed Paper Photovoltaic Cells. **Advanced Energy Materials**. 2011, Vol. 1, pp. 1018–1022.

71. MEIER, S. B. et al. Light-emitting electrochemical cells: recent progress and future prospects. **Materials Today**. 2014, Vol. 17, 5, pp. 217-223.

72. PEI, Q. B. et al. Polymer Light-Emitting Electrochemical-Cells. **Science.** 1995, Vol. 269, 5227, pp. 1086-1088.

73. LunaLEC. **LunaLEC** [Online]. [Acesso em: 18 set. 2018.] Disponível em: <http://lunalec.com/>.

74. DEMELLO, J. C. et al. Ionic space-charge effects in polymer light-emitting diodes. **Physical Review B**. 1998, Vol. 57, pp. 12951-12963.

75. SMITH, D. Steady state model for polymer light-emitting electrochemical cells. **Journal of Applied Physics**. 1997, Vol. 81, 6, pp. 2869–2880.

76. REENEM, S. et al. Unifying model for the operation of light-emitting electrochemical cells. **Journal of American Chemical Society**. 2010, Vol. 132, 39, pp. 13776–13781.

77. GOZZI, G. et al. Phenomenological model for the interpretation of impedance/admittance spectroscopy results in polymer light-emitting electrochemical cells. **Journal of Solid State Electrochemistry**. 11, 2014, Vol. 18, pp. 3181-3190.

78. REENEM, S., JANSSEN, R. A. J. e KEMERINK, M. Dynamic Processes in Sandwich Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells. **Advanced Functional Materials**. 2012, Vol. 22, 21, pp. 4547–4556.

79. MUNAR, A. et al. Shedding Light on the Operation of Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells Using Impedance Spectroscopy. **Advanced Functional Materials**. 2012, Vol. 22, 7, pp. 1511–1517.

80. MATYBA, P. et al. Graphene and Mobile Ions: The Key to All-Plastic, Solution-Processed Light-Emitting Devices. **ACS Nano**. 2010, Vol. 4, 2, pp. 637–642.

81. SANDSTROM, A. et al. Ambient fabrication of flexible and large-area organic light-emitting devices using slot-die coating. **Nature Communications**. 2012, Vol. 3, (1002), pp. 1–5.

82. YU, Z. et al. Highly flexible polymer light-emitting devices using carbon nanotubes as both anodes and cathodes. **Journal of Photonics for Energy.** 2011, Vol. 1, 1, p. 011003.

83. MATYBA, P. et al. Flexible and metal-free light-emitting electrochemical cells based on graphene and PEDOT-PSS as the electrode materials. **ACS Nano**. 2011, Vol. 5, 1, pp. 574-580.

84. LIANG, J. et al. Elastomeric polymer light-emitting devices and displays. **Nature Photonics**. 2013, Vol. 7, pp. 817-824.

85. PARK, J. et al. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. **Angewandte Chemie International Edition.** 2007, Vol. 46, pp. 4630–4660.

86. VALDES, L. B. Resistivity Measurements on Germanium for Transistors. s.l. : **Proceedings of the IRE**, February 1954. pp. 420-427.

87. TSUJI, M. et al. Rapid Preparation of Silver Nanorods and Nanowires by a Microwave-Polyol Method in the Presence of Pt Catalyst and Polyvinylpyrrolidon. **Crystal Growth & Design**. 2007, Vol. 7, 2, pp. 311 - 320.

88. COSKUN, S., AKSOY, B. e UNALAN, H. E. Polyol Synthesis of Silver Nanowires: An Extensive Parametric Study. **Crystal Growth & Design.** 2011, Vol. 11, pp. 4963 - 4969.

89. GOZZI, G. **Estudo das propriedades elétricas de células eletroquímicas emissoras de luz de derivados de polifluoreno**. Tese (Doutorado). São Carlos : Universidade de São Paulo , 2011. p. 137 p.

90. SHI, Y., LIU, J. e YANG, Y. Polymer Morphology and Device Performance in Polymer Electronics. [book auth.] J. SHINAR. **Organic Light-emitting Devices: A Survey.** New York : Springer, 2004.