



**Universidade de Brasília  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química**

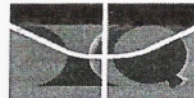
**Dispositivos Eletrônicos Orgânicos  
Baseados no Óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa* L.)**

**Jussara Angélica Durães**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
do Instituto de Química da Universidade de Brasília,  
como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria José Araújo Sales  
Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Artemis Marti Ceschin**

Brasília-2008



Universidade de Brasília – Instituto de Química

## COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese de Doutorado da aluna **Jussara Angélica Durães**, intitulada " **DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS ORGÂNICOS BASEADOS NO ÓLEO DE BURITI (MAURITIA FLEXUOSA L)**" apresentada no Instituto de Química da Universidade de Brasília em 28 de agosto de 2008.

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria José Araújo Sales  
Presidente (IQ – UnB)

Prof. Dr. Geraldo Magela e Silva  
Membro Titular (IF – UnB)

Prof. Dr. João Batista Lopes Martins  
Membro Titular (IQ – UnB)

Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi  
Membro Titular (IQ – UnB)

Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira  
Membro Titular (UFPA)

Brasília, 28 de agosto de 2008.

À Deus pelas oportunidades, saúde e força!

À minha mãe, D. Izabel Durães, minha companheira, minha riqueza, meu amor!

## AGRADECIMENTOS

*À Professora Doutora Maria José Araújo Sales, por sua orientação e demonstrações constantes de empenho, competência, disponibilidade, amizade e alegria contagiante! Obrigada por compartilhar seus conhecimentos! Obrigada pelos ensinamentos sobre a vida!*

*E obrigada principalmente pela confiança depositada em mim.*

*À Professora Doutora Artemis Martí Ceschin, por sua contribuição inestimável para a realização deste trabalho. Por seu exemplo de dedicação e competência, sua amizade e paciência, obrigada!*

À minha família, especialmente Roberto Wolff, por tudo o que representa na minha vida, obrigada! Ao Sr. Pedro Luiz Wolff e à D. Ana Maria Velloso Wolff, pelo apoio total e cuidados que me serviram de acalanto, obrigada!

Ao Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira do Departamento de Física da Universidade Federal do Pará, pela cessão do óleo de buriti e discussões valiosas.

Ao Professor José Camargo da Costa, do Departamento de Engenharia Elétrica (FT/UnB), por sua especial colaboração.

À Alessandra Vilela e aos Professores Dr. João Batista Lopes Martins (IQ/UnB), Dr. Ricardo Gargano (IF/UnB), Dr. Geraldo Magela e Silva (IF/UnB) e ao Dr. Elton Anderson de Castro pela contribuição inestimável ao estudo teórico.

A Rafael Fontes Souto, Lorena Melo e Hélder Guimarães pelo empenho na aquisição das curvas características dos dispositivos.

Ao Prof. Dr. Julio Lemos Macedo, pelos espectros Raman.

A Rosana Falcão, do Laboratório de Microscopia Eletrônica da Embrapa RGB.

À Dra. Priscila Monteiro Kosaka, pelas imagens de AFM e medidas do ângulo de contato.

À Carla Daniela Canestraro, pelas imagens de AFM.

Ao Prof. Dr. Newton Frateschi (IQ/Unicamp) pelas discussões e tentativas de caracterizar a eletroluminescência dos dispositivos.

Ao Prof. Dr. Alexandre Romariz (ENE/UnB) e à Prof<sup>a</sup>. Janaína Guimarães (ENE/UnB) pelas discussões valiosas.

Ao Professor Aderbaldo Oliveira (IF/UnB) e ao Dr. Anselmo Ruiz pelas medidas de PAS.

Aos amigos do LabPol e do LDCI, pelo companheirismo e respeito mútuo que tornam o ambiente produtivo e agradável.

Ao Faustino dos Santos, pela amizade, colaboração e incrível capacidade de viabilizar acessos.

Aos funcionários do IQ/UnB, especialmente o Júnior, Thiago, Rafael e Inocência.

Ao IQ/ UnB e ao Programa de Pós-Graduação em Química.

Às agências FINATEC e CNPq pelo apoio financeiro.

Ao Projeto Namitec.

Ao Projeto FINEP-CT INFRA nº 0970/01.

## Resumo

Dispositivos eletrônicos orgânicos tais como diodos, transistores, sensores, sistemas de armazenamento e circuitos são construídos com polímeros a partir da constatação de condução eletrônica nesses materiais. Frequentemente, são empregados na construção de tais dispositivos materiais orgânicos conjugados, nos quais a condutividade eletrônica ocorre por meio de seqüência de ligações duplas ( $\pi$ -conjugadas) na cadeia polimérica. Todavia, são conhecidas a baixa estabilidade térmica e a tendência para desenvolver reações de auto-oxidação e, em conseqüência disso, apresentam baixa durabilidade. Alternativamente, é comum o uso de polímeros não-condutores, nos quais um sal encontra-se dissolvido, formando assim eletrólitos sólidos poliméricos. Neste trabalho, visando contribuir para o avanço no processo de preparação de dispositivos orgânicos eletrônicos, relata-se a possibilidade de fabricação dos mesmos sob condições ambientes normais (temperatura, pressão e atmosfera), empregando-se para tanto uma matriz isolante dopada com óleo de buriti (OB), a qual é fotoluminescente assim como o óleo. Além disso, a matriz poliestireno PS:OB apresenta uma morfologia totalmente adequada para a proteção e manutenção das propriedades físicas, químicas e eletrônicas do óleo e de seus constituintes. Os resultados de um estudo teórico indicaram que os carotenóides têm participação expressiva na absorção óptica dos materiais PS:OB. Investigou-se a viabilidade de utilização de misturas do OB com o PS, constituindo a camada ativa em dispositivos eletrônicos orgânicos do tipo FTO/PEDOT:PSS/PS:OB/Ag. Embora não se tenha caracterizado a emissão de luz nos dispositivos e a despeito das irregularidades morfológicas, a partir de suas curvas  $I$ - $V$ , verificou-se que exibem comportamento de diodo, resistência diferencial negativa (NDR) e histerese associados. Tais dispositivos mostram, portanto, potencial para aplicação como componentes de memória, chaveadores, transistores e outros. Destaca-se também o fato de que o dopante usado é um material orgânico natural, relativamente barato e de fácil obtenção, e abundante no Brasil, qual seja o óleo de buriti.

## Abstract

Organic electronic devices such as diodes, transistors, sensors, storage systems and circuits are constructed using polymers from the premise of electronic conductivity on these materials. Often are employed in the construction of such devices conjugated organic materials, where the electronic conductivity occurs through a sequence of double bonds ( $\pi$ -conjugated) in the polymer chain. However, they are known at low thermal stability and tend to develop self-oxidation reactions and, consequently, have low durability. Alternatively, it is the common use of non-conductive polymers, in which a salt is dissolved, thus forming polymer solid electrolyte. In this work, aiming to contribute to the progress in the preparation of organic electronic devices, it is reported the possibility of manufacturing them under normal ambient conditions (temperature, pressure and atmosphere), using for both an insulating matrix (polystyrene, PS ) doped with buriti oil (OB) (*Mauritia flexuosa* L.), which is photoluminescent as well as oil. In addition, the PS: OB matrix presents a morphology totally appropriate for the protection and maintenance of physical, chemical and electronic properties of the oil and its constituents. The results of a theoretical study indicated that the carotenoids have expressive participation in the optical absorption of the PS: OB materials. Up investigated the feasibility of using blends of OB with the PS as the active layer in organic electronic devices of the type FTO/ PEDOT:PSS/PS:OB/Ag. While light emissions were not characterized and despite the high morphological dependence, from their curves IV, there was displaying diode behavior, negative differential resistance (NDR) and associated hysteresis. They show, therefore, potential for application as components of memory, switch, transistors and others. It is standing out also the fact that the used dopant is a natural organic material, relatively cheap and easy to obtain, and abundant in Brazil, which is the buriti oil.



## Índice

Capítulo 1 – Apresentação do Trabalho .....	1
1. Introdução.....	2
1.1. Motivação.....	3
1.2. Justificativa.....	5
1.3. Objetivos.....	8
1.4. Estrutura do Trabalho.....	9
Capítulo 2 – Fundamentação Teórica .....	11
2. A Tecnologia dos Dispositivos Poliméricos Opto-eletrônicos.....	12
2.1. Dispositivos Poliméricos Eletroluminescentes.....	13
2.1.1. Diodos orgânicos emissores de luz.....	14
2.1.2. Células eletroquímicas luminescentes.....	21
2.1.3. Polímeros condutores e seus mecanismos de condução.....	23
Capítulo 3 – Estudo Teórico das Propriedades Ópticas dos Materiais PS:OB .....	31
3. As propriedades ópticas dos materiais PS-OB.....	32
3.1. Ferramentas .....	34
3.2. Avaliação dos Resultados.....	36
Capítulo 4 - Procedimentos Experimentais .....	40
4. Parte experimental.....	41
4.1. Materiais.....	41
4.2. Preparação e caracterização dos materiais polímero:OB.....	41
4.3. Preparação e caracterização dos filmes ativos.....	43
4.3.1. Medidas do ângulo de contato.....	43
4.3.2. Microscopia de força atômica (MFA).....	45
4.3.3. Voltametria cíclica.....	47
4.4. Montagem e caracterização dos dispositivos.....	48
Capítulo 5 - Discussão dos Resultados.....	51
5. Discussão dos resultados experimentais .....	52
5.1. Caracterização dos materiais PS:OB e PMAM:OB.....	52
5.2. Caracterização da camada ativa dos dispositivos.....	54
5.2.1. Microscopia de força atômica (MFA).....	54
5.2.2. Ângulo de contato.....	57
5.2.3. Voltametria cíclica.....	58
5.3. Caracterização elétrica dos dispositivos.....	60

5.3.1. Dispositivos de estrutura rígida – substrato de vidro com FTO.....	60
5.3.2. Dispositivos de estrutura flexível – substrato de poliéster.....	69
5.3.3. Considerações finais.....	70
Capítulo 6 - Conclusões e perspectivas .....	75
Referências.....	78
Capítulo 7 - Anexos .....	82
Anexo 1.....	82
Anexo 2.....	84
Anexo 3 .....	85
Anexo 4.....	86
Anexo 5.....	87
Anexo 6.....	97
Anexo 7.....	100

## Lista de Abreviaturas e Acrônimos

$\Phi$	Função trabalho
$\theta_A$	Ângulo de avanço
$\theta_R$	Ângulo de recesso
AE	Afinidade eletrônica
AFM/ MFA	Microscopia de força atômica
AM1	Austin Model 1
AO	Ácido oléico
B3LYP	Three-parameter Becke3-Lee-Yang-Parr exchange-correlation (xc) functionals
bCAR	Betacaroteno
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
DC	Constante dielétrica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DFT	Teoria do Funcional Densidade (Density functional theory)
E	Energia
$E_F$	Nível da energia de Fermi
$E_g$	Gap energético
$E^0$	Potencial formal de oxidação-redução
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor ( <i>fluorine doped tin oxide</i> )
HOMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia
$i_{pA}$	Corrente de pico anódica
$i_{pC}$	Corrente de pico catódica
$I_p$	Corrente de tunelamento de pico
$I_s$	Corrente de saturação reversa
$I_v$	Corrente de vale
INDO	Intermediate neglect of differential overlap method
LEC / CEL	Célula eletroquímica luminescente
LUMO	Orbital molecular ocupado de mais baixa energia
$\overline{M}_w$	Massa molar média
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
n	Índice de refração

$\eta_{\text{ext}}$	Eficiência quântica externa teórica
$\eta_{\text{int}}$	Eficiência quântica interna teórica
$\eta_{\text{PL}}$	Eficiência quântica de fluorescência do polímero emissor
$\eta_r$	Fração de portadores de carga injetados que formam estados excitados
NDR	Resistência diferencial negativa
OB	Óleo de Buriti
OL	Óleo de linhaça
OLED	Diodo orgânico emissor de luz ( <i>Organic light emitting diode</i> )
OOO	Trioleína
OPO/ POO	Palmitato dioleína
PAS	Espectroscopia fotoacústica ( <i>Photo-acoustic Spectroscopy</i> )
PEC	Polímeros extrinsecamente condutores
PEO	Poli(óxido de etileno)
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilenedioxitiofeno):poli(4-estirenosulfonato)
PI	Potencial de ionização
PLED	Polymer light emitting diode
PM3	Parametric Method 3
PMAM	Poli(metacrilato de metila)
PS	Poliestireno
PVK	Polivinilcarbazol
RMN	Ressonância magnética nuclear
Rms	Rugosidade média
$\sigma_{\text{sv}}$	Interface sólido-vapor
$\sigma_{\text{sl}}$	Interface sólido-líquido
$\sigma_{\text{lv}}$	Interface líquido-vapor
STOLED	Diodos orgânicos emissores de luz empilhados ( <i>Stacked organic light emitting diodes</i> )
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
U	Voltagem
UV	Ultravioleta
VIS	Visível
$V_c$	Volume crítico
$\chi$	Fração de estados excitados singlete gerados
ZINDO/S	Método INDO espectroscópico parametrizado por Zerner e colaboradores.

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1. 1.</b> Composição química típica do óleo extraído da casca e da polpa do buriti.....	04
<b>Tabela 2.1.</b> Função trabalho ( $\Phi$ ) de alguns óxidos/metais usados como eletrodos.....	14
<b>Tabela 2.2.</b> Gap energético de alguns isolantes e semicondutores.....	23
<b>Tabela 2.3.</b> Estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores.....	37
<b>Tabela 3.1.</b> Valores da diferença LUMO-HOMO (eV) dos principais triglicerídeos do OB.....	38
<b>Tabela 4.1.</b> Composição percentual (m/m) da camada ativa dos dispositivos.....	43
<b>Tabela 5.1.</b> Valores estimados da rugosidade média (rms) da superfície das amostras depositadas sobre vidro/FTO.....	55
<b>Tabela 5.2.</b> Valores de $\theta_A$ , $\theta_R$ e da histerese da amostra.....	58

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.1.</b> Espectros de (a) absorção e (b) emissão do OB e de seus componentes.....	05
<b>Figura 1.2.</b> Imagens por MEV das amostras PS, PS:OB8%, PS:OB15%, PMAM, PMAM:OB8% e PMAM:OB15%.....	06
<b>Figura 1.3.</b> Espectros de absorção (UV) dos materiais PS:OB e PMAM:OB.....	07
<b>Figura 1.4.</b> Espectros de transmissão (VIS) dos materiais PS:OB e PMAM:OB.....	07
<b>Figura 1.5.</b> Espectros de emissão dos materiais PS:OB e PMAM:OB.....	08
<b>Figura 2.1.</b> Exemplos de aplicação da tecnologia de OLEDs em produtos comerciais.....	12
<b>Figura 2.2.</b> Configuração padrão de um OLEDs.....	14
<b>Figura 2.3.</b> Estrutura cristalina do SnO <sub>2</sub> .....	15
<b>Figura 2.4.</b> Componentes de um diodo de junção <i>p-n</i> e sua operação sob ausência de polarização e polarização reversa.....	16
<b>Figura 2.5.</b> Representação esquemática da geração da eletroluminescência em um OLED.....	17
<b>Figura 2.6.</b> Representação esquemática simplificada dos níveis eletrônicos de energia em um LED polimérico.....	17
<b>Figura 2.7.</b> Representação da configuração de um OLED com uma camada transportadora.....	19
<b>Figura 2.8.</b> Representação esquemática do funcionamento de um LED polimérico de monocamada e outro de bicamada.....	20
<b>Figura 2.9.</b> Estrutura da blenda polimérica PEDOT:PSS.....	20
<b>Figura 2.10.</b> Representação esquemática dos processos eletroquímicos em uma célula eletroquímica emissora de luz.....	21
<b>Figura 2.11.</b> Representação esquemática da estrutura química do óxido de etileno e da interação entre uma cadeia de polióxido de etileno (PEO) e um sal.....	22
<b>Figura 2.12.</b> Metais, semicondutores e isolantes, do ponto de vista da teoria de bandas.....	23
<b>Figura 2.13.</b> Efeito da fração de volume da carga na resistividade de sistemas poliméricos condutores de matriz isolante.....	24

<b>Figura 2.14.</b> Representação esquemática da estrutura química do polivinilcarbazol, PVK.....	26
<b>Figura 2.15.</b> (a) duplas ligações isoladas são separadas uma das outras por um ou mais carbonos hibridizados $sp^3$ . (b) Em um dieno conjugado, a sobreposição de dois orbitais $\pi$ formam um sistema $\pi$ estendido abrangendo quatro átomos de carbono.....	27
<b>Figura 2.16.</b> Efeito da conjugação nos níveis energéticos moleculares.....	28
<b>Figura 2.17.</b> Representação esquemática dos pólarons.....	29
<b>Figura 2.18.</b> Representação esquemática dos níveis eletrônicos de um sólido desordenado para demonstrar a condutividade por “saltos”.....	29
<b>Figura 3.1.</b> Espectros de fotoluminescência do OB e do ácido oléico.....	32
<b>Figura 3.2.</b> Diagrama simplificado dos níveis de energia de trans-carotenos.....	33
<b>Figura 3.3.</b> Diferenças HOMO-LUMO para cadeias de PS (a) simétrica e (b) assimétrica.....	36
<b>Figura 3.4.</b> Orbitais (a) $\pi$ (HOMO) and (b) $\pi^*$ (LUMO) do <i>trans</i> - $\beta$ -caroteno a partir dos cálculos ZINDO/S.....	33
<b>Figura 3.5.</b> Espectros de absorção eletrônica adquiridos via cálculos ZINDO/S.....	39
<b>Figura 4.1.</b> Gota em repouso sobre uma superfície sólida.....	44
<b>Figura 4.2.</b> Diagrama de funcionamento do microscópio de varredura de força, cantilevers triangulares vistos por MEV e ponta triangular vista por MEV.....	46
<b>Figura 4.3.</b> Representação esquemática de um voltamograma cíclico. ....	47
<b>Figura 4.4.</b> Diferentes arquiteturas empregadas na construção dos dispositivos.....	49
<b>Figura 4.5.</b> Imagens digitais do “spin coater” construído no LTSD.....	49
<b>Figura 4.6.</b> Sistema Programável de caracterização de semicondutores Keithley 2400..	50
<b>Figura 5.1.</b> Micrografias das amostras PS, PS:OB5, PMAM e PMAM:OB5.....	52
<b>Figura 5.2.</b> Imagens topográficas por MFA das amostras PS:OB8, PS:OB15, PS:OB34, PS:OB47 depositadas em substrato de vidro/ FTO.....	54
<b>Figura 5.3.</b> Imagem topográfica por MFA da amostra PS depositada em substrato de vidro/ FTO.....	55
<b>Figura 5.4.</b> Imagens topográficas por MFA das amostras dos materiais PS:OB8, PS:OB34 e PS:OB47, depositadas em substrato de poliéster.....	56
<b>Figura 5.5.</b> Voltamograma cíclico da amostra de FTO.....	59
<b>Figura 5.6.</b> Voltamogramas cíclicos das amostras de PS:OB nas diferentes concentrações.....	59
<b>Figura 5.7.</b> Componentes da corrente de um diodo túnel.....	61
<b>Figura 5.8.</b> Curva I-V do dispositivo A23.FTO/PEDOT:PSS/PS:OB47/Ag.....	62
<b>Figura 5.9.</b> Curvas I-V do dispositivo A19. FTO/PEDOT:PSS/PS:OB47/Ag.....	63

<b>Figura 5.10.</b> Representação esquemática do modelo de Rozenberg para dispositivos de memória não volátil.....	64
<b>Figura 5.11.</b> Curvas I-V dos dispositivos FTO/PEDOT:PSS/PS:OB8/Ag, (b) FTO/PEDOT:PSS/PS:OB15/Ag e FTO/PEDOT:PSS/PS:OB34/Ag.....	66
<b>Figura 5.12.</b> Curvas I-V dos dispositivos FTO/PEDOT:PSS/PS-AO50, FTO/PEDOT:PSS/PS-AO76/Ag, FTO/PEDOT:PSS/PS-bCAR700/Ag e FTO/PEDOT:PSS/PS-OL50/Ag.....	68
<b>Figura 5.13.</b> Curvas I-V dos dispositivos PEDOT:PSS/PS:OB8/Ag, PEDOT:PSS/PS:OB15/Ag, PEDOT:PSS/PS:OB34/Ag e PEDOT:PSS/PS:OB47/Ag.....	69
<b>Figura 5.14.</b> Curvas I-V do dispositivo PEDOT:PSS/PS:OB47/Ag sob polarização reversa: ciclos 1 e 2: 0 a -10V; ciclos 3, 4 e 5: 0 a -5V.....	71
<b>Figura 5.15.</b> Representação esquemática da estrutura dos dispositivos mostrando os caminhos pelos quais a condução pode ocorrer.....	72
<b>Figura 5.16.</b> Curvas I-V do dispositivo PEDOT:PSS/PMAM:OB35/Alq <sub>3</sub> /Ag sob polarização reversa: ciclos 1 e 2: 0 a -10V; ciclos 3, 4 e 5: 0 a -5V.....	73



# Capítulo I

## *Apresentação do trabalho*

# 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, é quase impossível encontrar alguma área da vida cotidiana na qual a aplicação e importância dos polímeros não sejam reconhecidas. A disseminação e consolidação do uso deste tipo de material são devidas, em grande parte, à sua capacidade de substituir satisfatoriamente a madeira, o papel, o vidro e os metais, entre outros. No cenário atual, entretanto, a busca por novos materiais dessa classe é justificada pela necessidade crescente de matéria-prima, renovável, e pela carência de artefatos de qualidade menos danosos ao meio ambiente. Por outro lado, desde a descoberta de que os plásticos podem conduzir eletricidade, têm sido intensos os esforços a fim de elucidar os mecanismos da condução, por exemplo.

Propriedades especiais de polímeros, como a condutividade elétrica tem sido objeto de interesse de comunidades de pesquisa básica e também aplicada. A descoberta de polímeros orgânicos que possuem propriedades ópticas, magnéticas, elétricas e eletrônicas de um metal, mantendo suas propriedades mecânicas, de processabilidade, entre outras, tornou-se de especial importância tecnológica com o seu uso em diodos emissores de luz.<sup>[1-3]</sup> Nessa aplicação, os plásticos eletrocromicos condutores e semicondutores estão sendo utilizados na pesquisa e desenvolvimento de dispositivos eletrônicos que apresentam como principais características a alta eficiência e o baixo custo de produção.<sup>[1]</sup>

Mesmo os materiais poliméricos convencionais podem ter suas propriedades enriquecidas por meio da incorporação de dopantes, resultando em materiais híbridos, com características que podem ser pré-determinadas e otimizadas graças à escolha adequada da matriz polimérica e do dopante, com o controle da sua concentração.

As razões para a incorporação de aditivos em polímeros são variadas, como também são diversos os tipos de aditivos disponíveis no mercado. Dependendo da função específica que exercem nos polímeros, os aditivos podem ser classificados em auxiliares de polimerização e de processamento, estabilizantes e modificadores de propriedades.<sup>[4]</sup> A vitamina E, reconhecida combatente de radicais livres, por exemplo, tem sido empregada como aditivo polimérico da classe dos estabilizantes, pois atua prevenindo a oxidação desses materiais.<sup>[5]</sup>

Ainda são incipientes os estudos de materiais poliméricos dopados com óleo vegetal, mas já é possível vislumbrar uma boa interação entre a tecnologia de polímeros e o uso de óleos vegetais como aditivos de variadas funções.<sup>[6-9]</sup> Óleos vegetais epoxidados, obtidos principalmente a partir de soja, girassol e linhaça, são bastante utilizados como plastificantes (conferem maior flexibilidade às cadeias do polímero) de materiais poliméricos empregados na fabricação de móveis, laminados para o setor automotivo e perfis para a construção civil, além de mangueiras e peças para eletrodomésticos.<sup>[4]</sup> Por outro lado, muitos têm se dedicado à busca de materiais poliméricos de qualidade, a partir de fontes renováveis, como os óleos vegetais ou animais.<sup>[10-17]</sup> O desafio principal é, sem dúvida, obter materiais biodegradáveis, de custo razoavelmente baixo, com propriedades satisfatórias. Muito interessante, apesar de fugir ao escopo desse trabalho, que se aproxima da aditivação de polímeros.

Um material promissor para a área de modificação de polímeros é sem dúvida o óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa* L.), que apresenta composição rica em ácido oléico e pigmentos carotenóides, e absorve fortemente a radiação eletromagnética na região do ultravioleta (UV) e do visível (VIS).<sup>[18-20]</sup> Na qualidade de dopante em matrizes de poliestireno (PS) e de poli(metacrilato de metila) (PMAM), o óleo de Buriti (OB) mostrou-se bastante adequado à produção de compósitos poliméricos que apresentam maior estabilidade térmica e flexibilidade que o polímero puro.<sup>[21]</sup> Embora sutil, o efeito da plastificação interna promovida pelo óleo nas matrizes foi evidenciado pela diminuição da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Estudos de ressonância magnética nuclear (RMN)  $^{13}\text{C}$ , no estado sólido, e microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirmaram que o óleo encontra-se bastante disperso nas matrizes poliméricas, fato também confirmado em análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC).<sup>[21, 22]</sup>

## 1.1. Motivação

O potencial sócio-econômico da exploração sustentável do Buriti para os povos da região Amazônica é amplo,<sup>[23,24]</sup> graças à sua capacidade de fornecer uma variedade de matérias-primas para o artesanato, fabricação de móveis ou

pequenos barcos, construção de casas, utilização na culinária e preparação de extratos com finalidades medicinais.<sup>[25,26]</sup> Além disso, os frutos maduros do Buriti têm sido usados para a extração de um óleo bastante valioso.

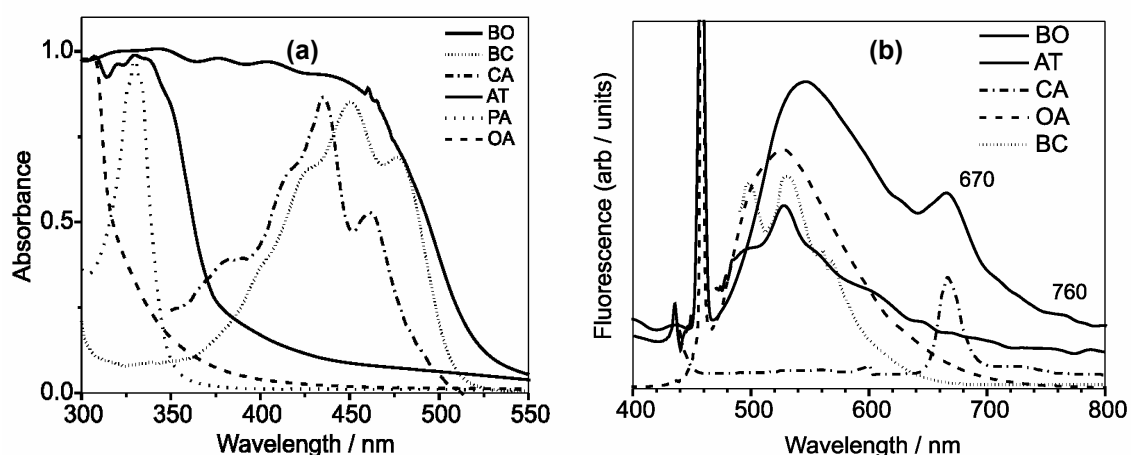
O óleo de cor vermelha-alaranjada, que se obtém por extração com solventes ou por fluido supercrítico, apresenta uma composição química bastante interessante devido ao seu elevado teor em ácidos graxos de cadeias longas e pigmentos carotenóides. No caso dos triglicerídeos, a composição do óleo de Buriti se assemelha com a do azeite de oliva, com predominância do ácido oléico. Quanto aos carotenóides, em especial o  $\beta$ -caroteno, o óleo de Buriti é imbatível: a polpa do fruto maduro apresenta a maior concentração desse caroteno entre todas as outras polpas de frutas.<sup>[19,20]</sup> A composição química do óleo de Buriti já foi investigada por cromatografia gasosa e em camada delgada. Os resultados estão sumarizados na Tabela 1.1.

**Tabela 1. 1.** Composição química típica do óleo extraído da casca e da polpa do Buriti.<sup>[19,20]</sup>

Substância	Concentração
Ácidos graxos saturados (%)	
Mirístico	0,1
Palmítico	17,0- 20,0
Esteárico	2,0
Ácidos graxos insaturados (%)	
Oléico	73,0- 79,0
Linoleico	2,5- 4,0
Linolênico	2,2
Tocoferóis (ppm)	800
Alguns Carotenóides (ppm)	
<i>trans</i> - $\beta$ -caroteno	672
13- <i>cis</i> - $\beta$ -caroteno	359
9- <i>cis</i> - $\beta$ -caroteno	150
fitoflueno	150
zeaxantina	98
$\beta$ -10- <i>apo</i> -caroteno	70
carotenóides totais	1707

Em um estudo espectroscópico, Albuquerque *et al.*<sup>[27]</sup> demonstraram que as propriedades físicas e químicas do OB são muito semelhantes e decorrentes

daquelas apresentadas por seus componentes majoritários isolados. Esse estudo está de acordo com os resultados encontrados por Garcia-Quiroz *et al.*<sup>[28]</sup> que investigaram as propriedades dielétricas do óleo por DSC (*differential scanning calorimetry*). Entre as propriedades mais significativas estão: a boa difusividade térmica (investigada por Bernal-Alvarado *et al.*),<sup>[29]</sup> a habilidade de absorver radiação com comprimento de onda entre 300 e 550 nm (Figura. 1.1a) e a fotoluminescência na região correspondente ao verde no espectro eletromagnético (Figura. 1.1b).<sup>[20]</sup> A contribuição individual dos principais componentes do óleo para tais fenômenos ópticos foram apresentadas recentemente por Zílio *et al.*<sup>[20]</sup> De acordo com os autores, a contribuição principal para a absorção de radiação visível do OB provém do ácido oléico e do  $\beta$ -caroteno, conforme ilustrado a seguir.

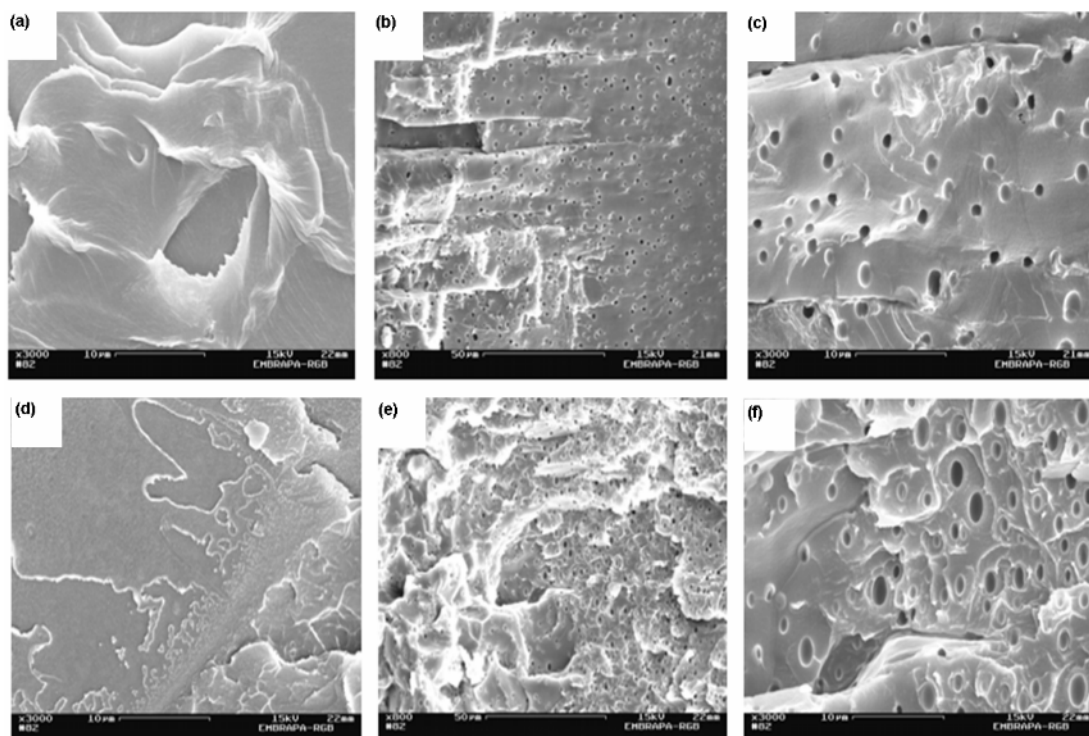


**Figura 1.1.** Espectros de (a) absorção e (b) emissão do OB e de seus componentes: BO = óleo de Buriti, BC =  $\beta$ -caroteno, CA = clorofila, AT =  $\alpha$ -tocoferol, PA = ácido palmítico, AO = ácido oléico.<sup>[20]</sup>

## 1.2. Justificativa

Devido às propriedades físicas e químicas interessantes que apresenta, tais como excelente difusividade térmica,<sup>[29]</sup> absorção de luz nas regiões UV e VIS e fotoluminescência na região de 500 nm (luz verde),<sup>[20]</sup> o OB foi utilizado em composições poliméricas com o PS e com o PMAM. Como resultado, materiais

híbridos e heterogêneos, formados pela matriz polimérica pontilhada de cavidades onde o óleo ficou localizado, foram obtidos.<sup>[21,22,30]</sup> Esta morfologia (Figura 1.3) revelou-se bastante favorável para a proteção das micro-gotas do óleo contra possíveis reações de oxidação.<sup>[21,22]</sup>



**Figura 1.2.** Imagens por MEV das amostras: (a, x3000) PS, (b, x800) PS:OB 8%, (c, x3000) PS:OB 15%, (d, x3000) PMAM, (e, x800) PMAM:OB 8% e (f, x3000) PMAM:OB 15%.<sup>[21]</sup>

Externamente, os materiais se mostraram mais resistentes e maleáveis que os polímeros puros, isso porque o óleo apresenta também uma pequena ação como plastificante polimérico dos plásticos. Indo mais além, as propriedades mais interessantes do OB também foram incorporadas nas matrizes: os materiais híbridos obtidos exibem absorção de luz UV (Figura 1.3) e visível (Figura 1.4), e ainda fotoemissão (Figura 1.5).<sup>[21,22,30]</sup>

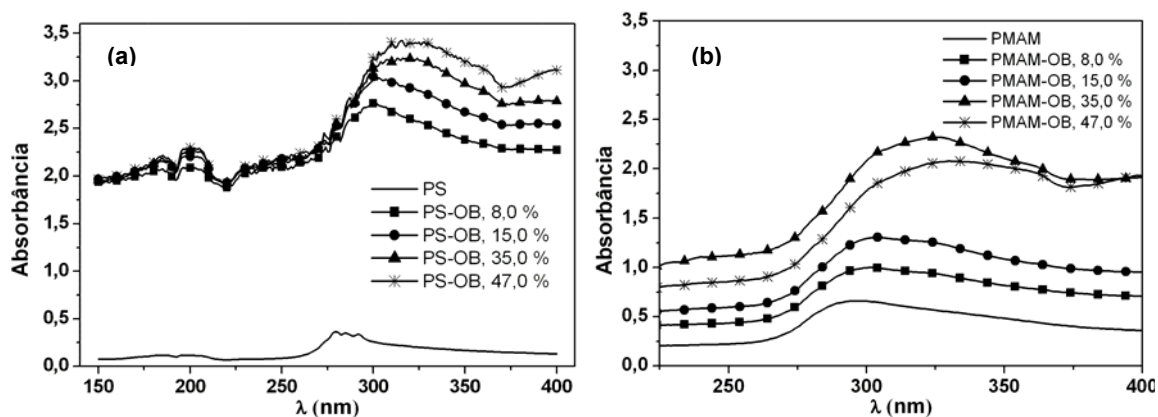


Figura 1.3. Espectros de absorção dos materiais (a) PS:OB e (b) PMAM:OB, na região UV.<sup>[30]</sup>

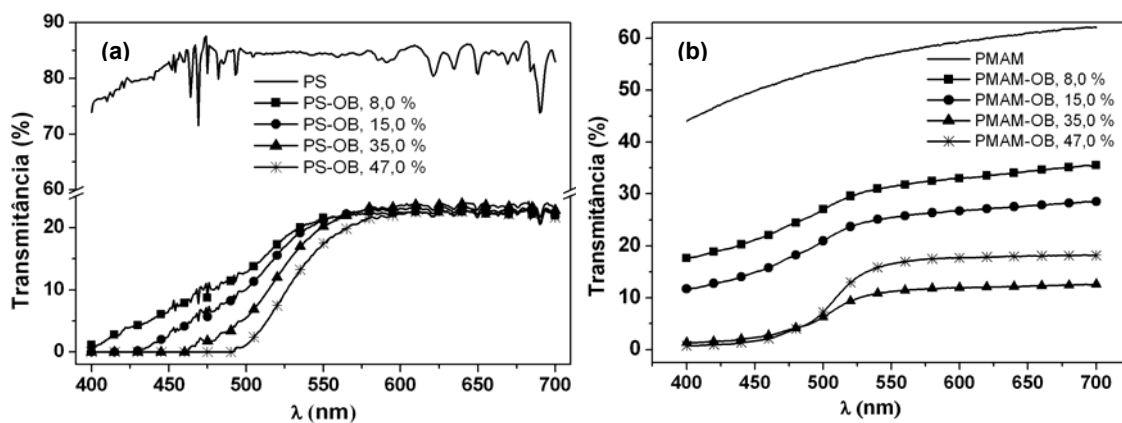


Figura 1.4. Espectros de transmissão dos materiais (a) PS:OB e (b) PMAM:OB, na região visível.<sup>[30]</sup>

Os espectros de emissão dos materiais PS:OB mostraram que o aumento na concentração do OB influenciou na intensidade e no comprimento de onda da emissão, o qual foi registrado em torno de 530 nm (Figura 1.5a). Esse comprimento de onda corresponde à luz verde, com energia de 2,34 eV. No caso dos materiais PMAM:OB o máximo de emissão foi observado um pouco mais deslocado para comprimentos de onda maiores (~552 nm), mas ainda na região do verde ( $E = 2,23$  eV), conforme ilustra a figura 1.5b. Salienta-se aqui, que esses valores de energia são referentes à diferença de energia entre dois níveis energéticos permitidos e denominados energias de *gap* ou *gap* energético dos materiais.

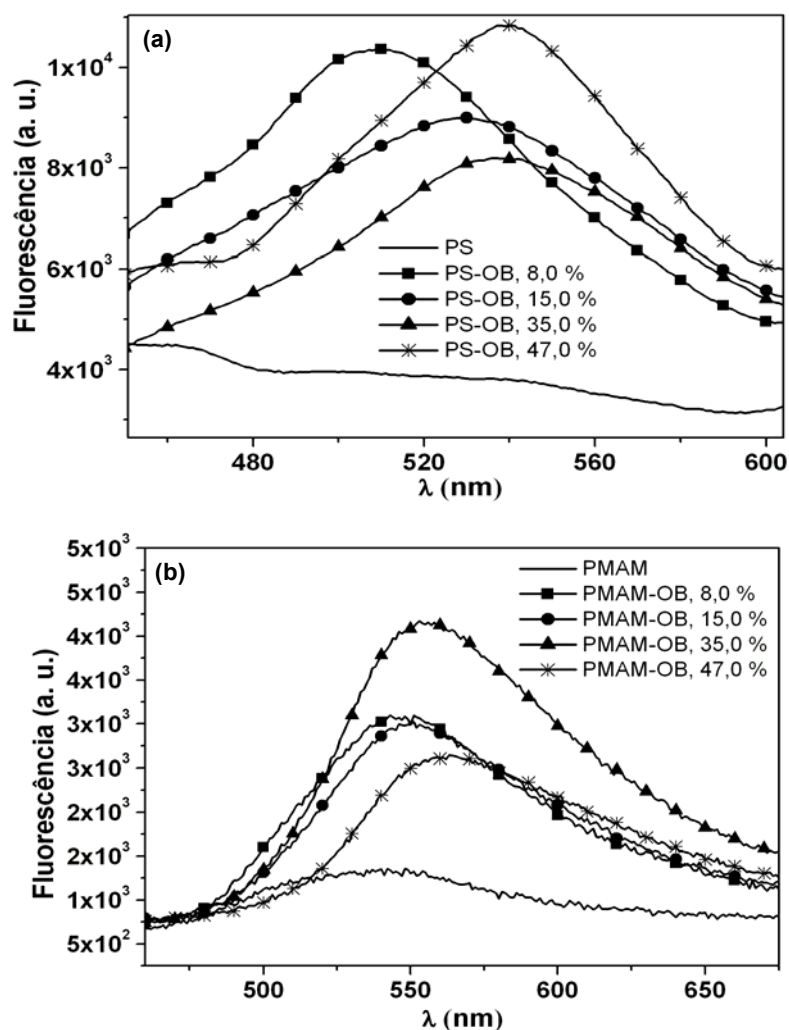


Figura 1.5. Espectros de emissão dos materiais (a) PS:OB e (b) PMAM:OB.<sup>[30]</sup>

As propriedades luminescentes do óleo e dos polímeros modificados indicaram a possibilidade de utilização desses materiais na construção de dispositivos emissores de luz. Aliado a isso, o fato de se tratar de novos materiais, especialmente nessa aplicação, obtidos a partir de um produto natural, barato e de fácil manipulação tornou o desafio mais interessante.

### 1.3. Objetivos

A proposta do presente estudo é centrada na montagem e caracterização de dispositivos emissores de luz, empregando um polímero isolante modificado com



óleo de Buriti (OB). Para tanto, os seguintes objetivos secundários foram delimitados:

1.3.1 Preparação das soluções poliméricas com o OB e deposição em substratos rígidos e flexíveis.

1.3.2. Caracterização morfológica e eletroquímica dos materiais poliméricos modificados com o OB, depositados em substratos rígidos e flexíveis.

1.3.3. Montagem dos dispositivos em substratos rígidos e flexíveis.

1.3.4. Caracterização elétrica dos dispositivos.

1.3.5. Proposição de modelo ou mecanismo para o funcionamento dos dispositivos.

## **1.4. Estrutura do Trabalho**

Além deste capítulo introdutório, outros seis completam essa obra. No segundo capítulo a fundamentação teórica da proposta é discutida, com base em uma revisão bibliográfica direcionada, sobretudo, para os seguintes tópicos: os diferentes tipos de diodo e os mecanismos de condução, aspectos que influenciam o funcionamento do diodo emissor de luz e a caracterização dos diodos emissores de luz.

O terceiro capítulo é dedicado ao estudo teórico da contribuição dos principais componentes do OB para o *gap* eletrônico dos materiais PS:OB. Nele são descritos sucintamente os métodos de cálculo (semi-empíricos e *ab initio*) escolhidos para a investigação, bem como as ferramentas utilizadas e discussão dos resultados obtidos. Mesmo sendo breve, esse estudo pretende esclarecer, do ponto de vista teórico, as transições eletrônicas dos materiais PS:OB, e assim contribuir para o entendimento dos fenômenos observados experimentalmente que serão relatados posteriormente.

A parte experimental começa a ser apresentada no quarto capítulo, onde há descrição dos materiais usados nos diversos experimentos, da metodologia adotada para preparação das amostras, e também dos procedimentos e instrumentos de caracterização usados.

Os resultados experimentais são apresentados e discutidos no capítulo cinco, divididos em duas sessões principais (substrato rígido e substrato flexível), as quais são, por sua vez, subdivididas em: composição da camada ativa, topografia da camada ativa, concentração, componente, comportamento de diodo e histerese.

A lista das referências citadas no trabalho encontra-se no capítulo 6, logo após as conclusões e perspectivas para novas abordagens do tema. No capítulo 7, vale a pena conferir outras tabelas, gráficos e imagens que não estão no corpo do texto, mas, trazem informações interessantes. Entre esses dados, por exemplo, imagens de AFM com diferentes áreas de varredura e curvas características dos dispositivos construídos.

# Capítulo 2

## *Dispositivos poliméricos opto-eletrônicos*

## 2. A TECNOLOGIA DOS DISPOSITIVOS POLIMÉRICOS OPTO-ELETRÔNICOS

Recentemente, o mercado mundial tem recebido e disponibilizado uma nova geração de *displays* que permitem ao usuário uma excelente visualização da imagem, num ângulo de até 160°, com alta resolução, mesmo contra uma fonte de luz muito intensa. Diversas câmeras digitais, telefones celulares, mostradores de som automotivo e barbeadores exibem pequenas telas feitas de diodos orgânicos emissores de luz, os OLEDs – *organic light emitting diodes*. Em dezembro de 2007, a Sony lançou no mercado japonês o primeiro aparelho de TV do mundo com tela de OLED. As ínfimas 11 polegadas da tela e o elevado custo, cerca de dois mil dólares, despertaram menos atenção do que os impressionantes 3 milímetros de espessura da novidade – a mesma de um cartão de crédito.

Estes novos *displays* (Figura 2.1) são o resultado direto e mais bem sucedido de uma tecnologia baseada no uso de polímeros condutores, desenvolvida nas últimas três décadas. Entretanto, não é esta a única área onde materiais poliméricos com propriedades condutoras encontram aplicação, haja vista os esforços empregados no desenvolvimento de células solares,<sup>[31,32]</sup> transistores orgânicos,<sup>[33]</sup> circuitos integrados poliméricos, sistema de armazenamento<sup>[34,35]</sup> e emissores tipo laser.<sup>[36]</sup>



**Figura 2.1.** Exemplos de aplicação da tecnologia de OLEDs em produtos comerciais.

Desde que Ito *et al.*<sup>[37]</sup> descobriram uma rota sintética que permitia obter filmes flexíveis de poliacetileno com ótima qualidade e, posteriormente, com a constatação de que este material apresentava condutividade elétrica comparável

à de um metal, os estudos têm se intensificado nessa área. Os investimentos visam novas possibilidades de aplicação, alcançar o melhor desempenho dos dispositivos existentes e ainda a descoberta de rotas sintéticas para materiais semicondutores poliméricos.<sup>[31, 38-46]</sup>

A imensa possibilidade de preparação de estruturas químicas diferentes figura como principal vantagem do uso de materiais orgânicos, poliméricos ou não, nos dispositivos eletrônicos orgânicos citados anteriormente. Junto a isso, o fato de sistemas com novas propriedades poderem ser formulados simplesmente a partir da mistura física entre os componentes é, sem dúvida, muito atraente. Mesmo porque isso sinaliza que os custos da produção serão menores do que aqueles obtidos por outra via sintética.<sup>[1]</sup>

Por outro lado, outros processos de síntese (como, por exemplo, a copolimerização) permitem alcançar polímeros cujas propriedades são projetadas para fornecer dispositivos mais eficientes. É válido lembrar que as maiores limitações do uso de blendas poliméricas decorrem da pouca homogeneidade do material e alta dependência com o método de preparação.

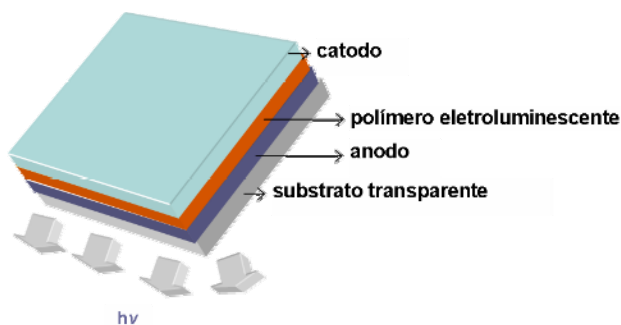
## 2.1. Dispositivos Poliméricos Eletroluminescentes

O termo *eletroluminescência* é usado para definir o processo de emissão gerado em um material através de excitação eletrônica promovida pela passagem de uma corrente elétrica.<sup>[45]</sup> O primeiro registro desse fenômeno em materiais orgânicos data do começo da década de 1960 e foi observado em um cristal de antraceno.<sup>[47]</sup> Cerca de vinte anos depois surgiram as primeiras demonstrações de dispositivos orgânicos eletroluminescentes.<sup>[41,48-52]</sup>

Os materiais poliméricos com essa característica são de particular interesse para a eletrônica por conta da principal aplicação que podem ter: a construção de dispositivos poliméricos eletroluminescentes. Isso, aliado às propriedades mecânicas dos polímeros, aumenta sobremaneira as possibilidades de *design* de dispositivos emissores de luz.

### 2.1.1. Diodos orgânicos emissores de luz

O primeiro grupo desses dispositivos compreende os já mencionados OLEDs ou PLEDs (*polymer light emitting diodes*), que são diodos de junção *p-n*. Em sua configuração padrão, chamada diodo Schottky (Figura 2.2), uma camada do polímero eletroluminescente (50 – 500 nm) é acomodada entre dois eletrodos de injeção de cargas, dos quais pelo menos um é transparente, a fim de permitir a extração de luz. Nessa configuração de monocamada, um anodo de alta função trabalho ( $\Phi_A$ ) e um catodo metálico de baixa função trabalho (Tabela 2.1) são usados com a finalidade de injetar buracos e elétrons, respectivamente, na camada polimérica do dispositivo.



**Figura 2.2.** Configuração padrão de um OLEDs.

**Tabela 2.1.** Função trabalho ( $\Phi$ ) de alguns óxidos/metais usados como eletrodos.

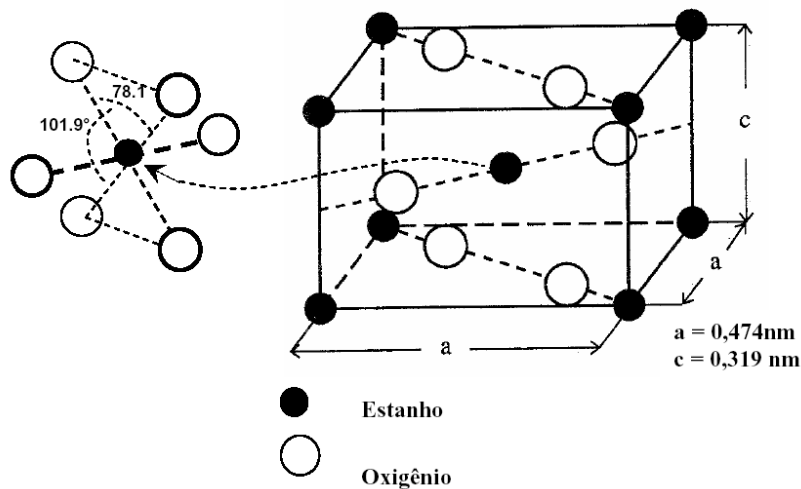
	$\Phi/ \text{eV}$
Au	5,47
ITO	4,50 -5,00*
FTO	4,40
Ag	4,64
Al	4,20*
Mg	3,66*
Ca	2,87*

**Fonte:** Encyclopedia of Polymer Science and technology<sup>[3]</sup> e \*Handbook of Chemistry Physics.<sup>[53]</sup>

A alta transparência na região do VIS, a também elevada condutividade elétrica e a boa estabilidade química e mecânica contribuem para que o óxido de

estanho ( $\text{SnO}_2$ , Figura 2.3) seja um dos eletrodos transparentes mais utilizados. A fim de se alcançar níveis de condutividade mais altos, é prática comum utilizar esse óxido na forma dopada. Sem dúvida, o óxido de estanho dopado com índio (ITO – do inglês, *indium-tin oxide*) é o mais citado na literatura, como componente dos mais variados dispositivos tais como diodos, fotodetectores e células solares.<sup>[42 44, 45,49-52]</sup>

O Flúor é outro dopante comumente usado,<sup>[53-58]</sup> levando a materiais dopados *tipo n*. A dopagem se dá quando o flúor substitui o oxigênio na estrutura cristalina do  $\text{SnO}_2$ . Por conta da semelhança entre os raios iônicos dos ânions  $\text{F}^-$  (1,33 Å) e  $\text{O}^{2-}$  (1,36 Å),<sup>[53]</sup> a dopagem intersticial praticamente não deforma a estrutura cristalina do óxido. Os materiais  $\text{SnO}_2:\text{F}$  são denominados de maneira corriqueira na literatura pela sigla FTO (do inglês, *fluorine-tin oxide*) e assim também serão identificados nesse texto.

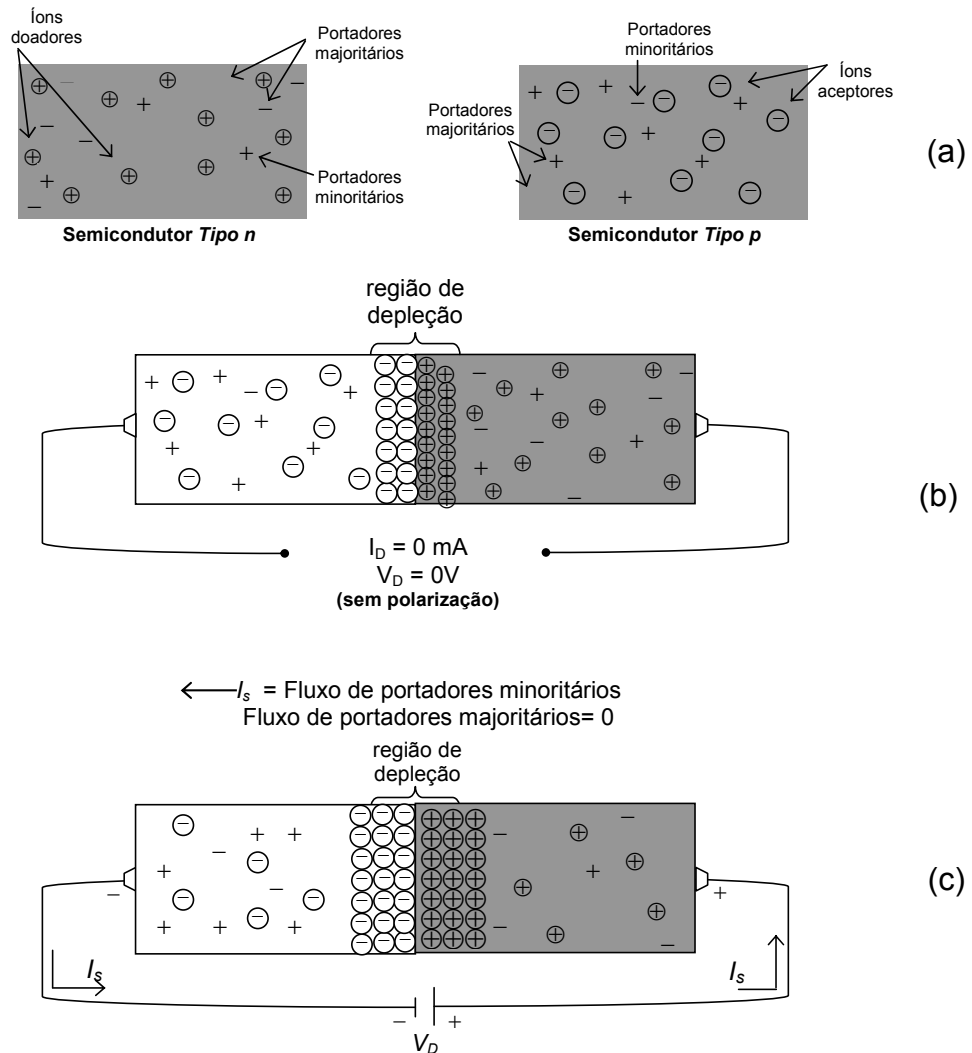


**Figura 2.3.** Estrutura cristalina do  $\text{SnO}_2$ .<sup>[58]</sup>

O funcionamento dos OLEDs é resultado da retificação linear da corrente elétrica aplicada e, portanto, o dispositivo é um diodo. A Figura 2.4 mostra os componentes de um diodo de junção (Figura 2.4a) e ilustra o seu funcionamento. Este, embora seja um dispositivo simples, tem diversas aplicações como componente de circuitos eletrônicos.

Na ausência de uma tensão de polarização aplicada, o fluxo líquido de cargas em qualquer direção para um diodo semiconductor é zero (Figura 2.4b). Sob

aplicação de polarização reversa (Figura 2.4c) surge uma corrente, chamada corrente de saturação reversa ( $I_s$ ), que raramente ultrapassa alguns microampères e é devida aos portadores de carga minoritários do material semiconductor.

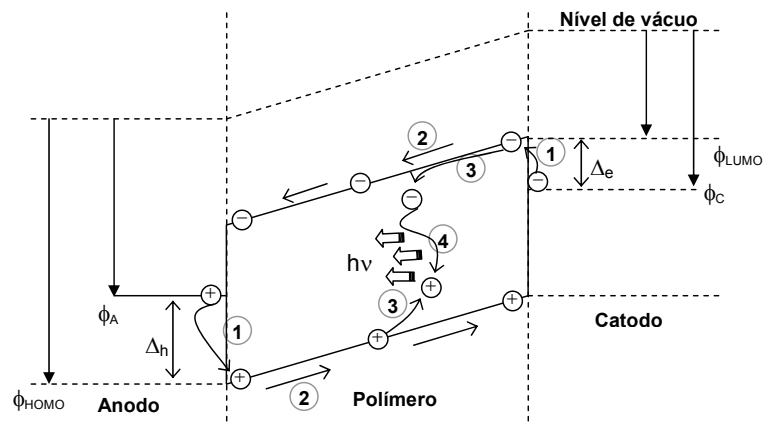


**Figura 2.4.** (a) Componentes de um diodo de junção p-n e sua operação sob (b) ausência de polarização e (c) polarização reversa.<sup>[60]</sup>

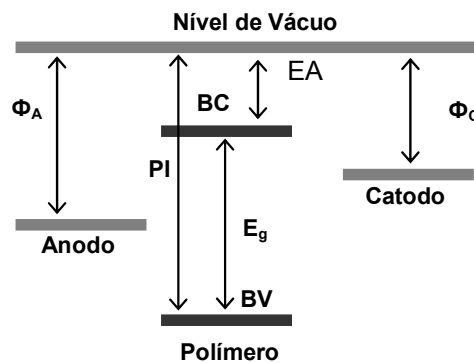
Se uma polarização direta é aplicada (Figura 2.5), então os portadores de carga positiva e negativa são injetados a partir do anodo e do catodo, respectivamente, dentro do polímero eletroluminescente, de modo que as cargas positivas (buracos ou lacunas) são injetadas na banda de valência (BV) do polímero, enquanto que as cargas negativas são injetadas na banda de condução (BC). Esses níveis de energia correspondem à afinidade eletrônica e ao potencial de ionização do polímero, nessa ordem, conforme ilustrado na Figura 2.6.



Os portadores de carga fluem em direções opostas dentro da camada polimérica e tomarão um dos seguintes caminhos: 1) recombinar com uma carga oposta dentro do polímero emissor e formar estados excitados singlete ou tripleto (éxcitons), ou 2) alcançar o eletrodo de carga oposta e descarregar, sem, nesse caso, contribuir para o efeito eletroluminescente. A emissão de luz ocorre quando os estados excitados relaxam para o estado eletrônico fundamental (Figura 2.5). A diferença de energia entre o estado excitado singlete e o estado fundamental, o *gap* energético ( $E_g$ ), é responsável pela cor da emissão.



**Figura 2.5.** Representação esquemática da geração da eletroluminescência em um OLED: (1) injeção dos portadores, (2) transporte dos portadores, (3) formação do éxciton e (4) processo de decaimento radiativo.  $\Phi_A$ : função trabalho do anodo,  $\Phi_C$ : função trabalho do catodo,  $\Delta_e$ : barreira energética para injeção de elétrons,  $\Delta_h$ : barreira energética para injeção de buracos (do inglês, *holes*).<sup>[61]</sup>



**Figura 2.6.** Representação esquemática simplificada dos níveis eletrônicos de energia em um LED polimérico.  $\Phi_A$  e  $\Phi_C$ : funções trabalho (ou níveis de Fermi) do anodo e do catodo, respectivamente;  $E_g$ : gap de energia; PI: potencial de ionização; AE: afinidade eletrônica; BC: banda de condução e BV: banda de valência.

Os polímeros eletroluminescentes apresentam potencial de oxidação tipicamente alto e afinidade eletrônica baixa, refletindo em grande diferença energética entre o estado excitado singlete e o estado eletrônico fundamental.<sup>[1]</sup> Esse é um dos fatores que dificultam o processo de emissão. O número de fótons gerados por cada elétron injetado define a eficiência quântica interna teórica ( $\eta_{int}$ ) de um diodo polimérico emissor de luz. Nota-se a partir da Equação 2.1 que  $\eta_{int}$  é função da eficiência quântica de fluorescência do polímero emissor ( $\eta_{PL}$ ), da fração de portadores de carga injetados que formam estados excitados ( $\eta_r$ ) e da fração de estados excitados singlete gerados ( $\chi$ ), em vez dos tripletes.<sup>[3]</sup>

$$\eta_{int} = \eta_{PL}\eta_r\chi \quad (\text{Equação 2.1})$$

Outro fator que dificulta a extração de luz do dispositivo é que  $\chi$  vale somente 0,25, ou seja, somente 1 em cada 4 recombinações elétron-buraco decai radiativamente. Mas, se  $\eta_{int}$  já sofre limitações, outros parâmetros dificultam mais ainda a extração de luz. Entre eles, a geometria do dispositivo e principalmente o índice de refração do polímero emissor ( $n$ ), levando a uma eficiência quântica externa ( $\eta_{ext}$ ) de aproximadamente 5%. Trata-se de um valor razoável, considerando que os dispositivos tradicionais, baseados em materiais semicondutores inorgânicos, apresentam  $\eta_{ext}$  variando entre 0,2 e 8%. A Equação 2.2 mostra a dependência de  $\eta_{ext}$  com o índice de refração do polímero.<sup>[3]</sup>

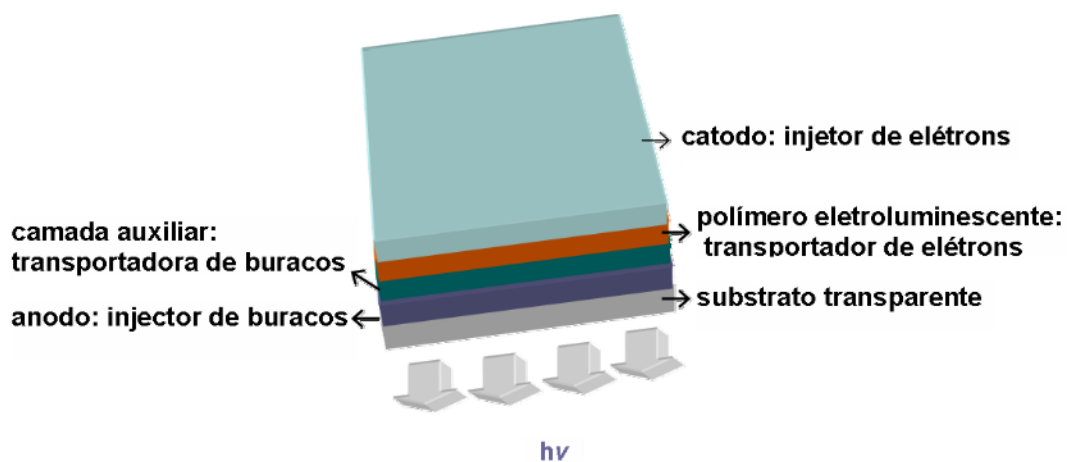
$$\eta_{ext} = \eta_{int} / 2n^2 \quad (\text{Equação 2.2})$$

E, por fim, mais uma exigência para o bom desempenho dos LEDs poliméricos: a escolha dos eletrodos deve ser feita de tal maneira que suas funções trabalho estejam ajustadas o mais próximo possível dos níveis energéticos do polímero emissor. Sem esse balanço de corrente, o portador majoritário pode atravessar a estrutura inteira sem encontrar um portador de carga oposta para se recombinar. Isso representa gasto de energia e leva à baixa eficiência na conversão de potência elétrica em óptica.

A eficiência de potência pode ser determinada a partir da eficiência quântica externa ( $\eta_{\text{ext}}$ ), da voltagem aplicada ( $U$ ) e da energia média dos fótons emitidos ( $E$ ), de acordo com a Equação 2.3.

$$\eta_{\text{pow}} = \eta_{\text{ext}} E/U \quad (\text{Equação 2.3})$$

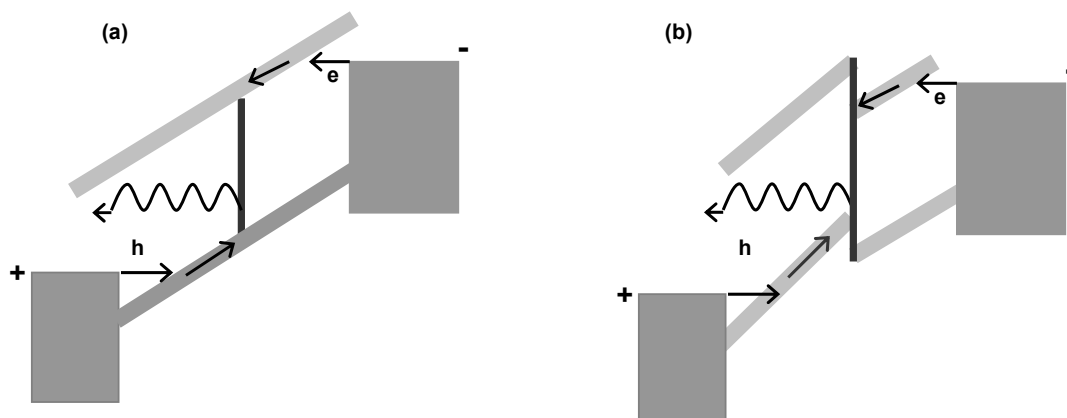
A alternativa usualmente encontrada para minimizar o problema da baixa eficiência luminosa é a modificação da estrutura física do dispositivo. Para tanto, camadas poliméricas transportadoras de carga podem ser acrescentadas, uma adjacente ao anodo e a outra ao catodo (Figura 2.7), formando uma estrutura em multicamadas. Essa estratégia permite também a construção dos STOLEDs – *stacked organic light emitting diodes* – que consistem em uma montagem de diversos diodos empilhados uns sobre os outros, com a finalidade de se obter uma maior variedades nas cores emitidas.



**Figura 2.7.** Representação da configuração de um OLED com uma camada transportadora.

Nesta nova configuração de multicamadas, a injeção de cargas na camada ativa do dispositivo torna-se mais eficiente, uma vez que as cargas ficam bloqueadas na interface entre as duas camadas orgânicas e tendem a esperar até que o seu par seja encontrado (Figura 2.8). Assim, a recombinação ocorre próximo da interface com a formação do éxciton no material orgânico com menor

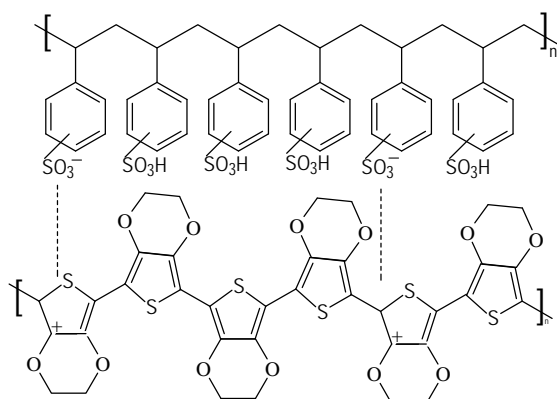
*gap* energético, prevenindo a supressão da luminescência que ocorre quando o éxciton é formado próximo dos eletrodos.



**Figura 2.8.** Representação esquemática do funcionamento de um LED polimérico (a) de monocamada e outro (b) de bicamada.

Além disso, a(s) camada(s) transportadora(s) funciona(m) como proteção contra a criação de armadilhas ocasionadas por oxidação ou migração de íons metálicos provenientes dos eletrodos para o interior da camada emissora.<sup>[1,3]</sup> Entretanto, a otimização da espessura e uniformidade dessas camadas é indispensável, do mesmo modo que o cuidado que se requer ao depositá-las.<sup>[1]</sup>

Na literatura, há muitos relatos da eficiência do poli(3,4-etilenedioxitiofeno):poli(4-estirenosulfonato) (PEDOT:PSS, Figura 2.9) usado como camada transportadora de buracos, puro ou adicionado de glicerol.<sup>[62-65]</sup> Conforme descrito na literatura,<sup>[2]</sup> trata-se de um derivado do politiofeno que experimenta variação de cor quando passa de seu estado neutro (azul escuro) para o condutor dopado (transparente com tom azul celeste); seu *band gap* varia entre 1,6 e 1,7 eV.



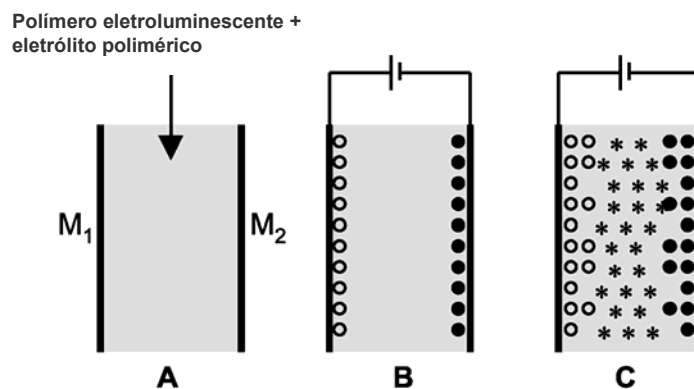
**Figura 2.9.** Estrutura da blenda polimérica PEDOT:PSS.

## 2.1.2. Células eletroquímicas luminescentes

Outra classe de dispositivos orgânicos emissores de luz comporta aqueles constituídos por eletrólitos sólidos poliméricos, operados tipicamente por reações de oxidação e redução – as células eletroquímicas emissoras de luz, do inglês: *light emitting electrochemical cells* (LEC).

A abordagem inicial da construção e caracterização de tais dispositivos se deu em 1995, promovida por Heeger *et al.*, com a finalidade de se alcançar uma alternativa eletroquímica para as dificuldades impostas pela junção *p-n*, as quais limitam o desempenho dos OLEDs.<sup>[68,69]</sup>

A montagem de uma célula eletroquímica luminescente (CEL) requer um meio ativo composto por um polímero semicondutor eletroluminescente e espécies iônicas suficientes para formar regiões dopadas tipo *p* e tipo *n*, e assim permitirem que se estabeleça a junção *p-n in situ*. A Figura 2.10 ilustra os processos eletroquímicos que ocorrem em uma CEL.<sup>[68]</sup>



**Figura 2.10.** Representação esquemática dos processos eletroquímicos em uma CEL. M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub> são os eletrodos, (○) são espécies oxidadas, (●) são as espécies reduzidas e (\*) são os pares elétron-buraco neutros. (A) a célula sob polarização zero, (B) dopagem dos lados opostos tipo-*p* e tipo-*n*, e (C) migração de carga e decaimento radiativo.<sup>[66]</sup>

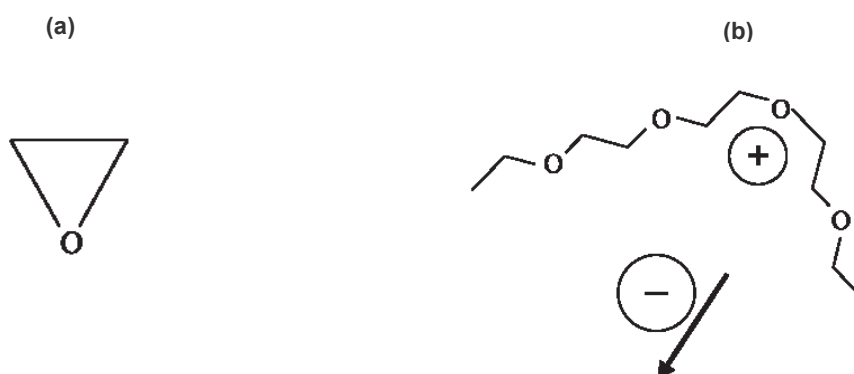
O envolvimento de um eletrólito polimérico é necessário porque ele é o responsável pela liberação das espécies iônicas na camada luminescente, resultando em um material ionicamente condutor. Quando uma tensão maior do que o *gap* energético do polímero é aplicada nos terminais, a região próxima ao anodo é oxidada e, de modo complementar, a região adjacente ao catodo é

reduzida, formando as regiões tipo-*p* e tipo-*n*, respectivamente. Esse processo consiste em uma dopagem eletroquímica.<sup>[43,44,68-71]</sup>

As seguintes qualidades tornam certos polímeros atraentes para aplicação nesse tipo de dispositivo: 1) são luminescentes no estado neutro (desdopado); prontamente oxidados e reduzidos eletronicamente; após o que, tornam-se 2) eletronicamente condutores.<sup>[68]</sup>

A velocidade da dopagem eletroquímica e da formação da junção *p-n* depende da difusão de contra-íons a partir do eletrólito para o polímero semicondutor luminescente.<sup>[43]</sup>

Em virtude da solubilidade e da condutividade, freqüentemente, os sais de lítio (LiClO<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) são usados junto a matrizes de poli(óxido de etileno) – PEO – do inglês *poly(ethylene oxid)*.<sup>[43,44,70,72,73]</sup> O uso difundido do PEO é consequência de sua natureza polar e estrutura predominantemente amorfa, conforme se abstrai da Figura 2.11.



**Figura 2.11.** Representação esquemática (a) da estrutura química do óxido de etileno e (b) da interação entre uma cadeia de polióxido de etileno (PEO) e um sal.<sup>[77]</sup>

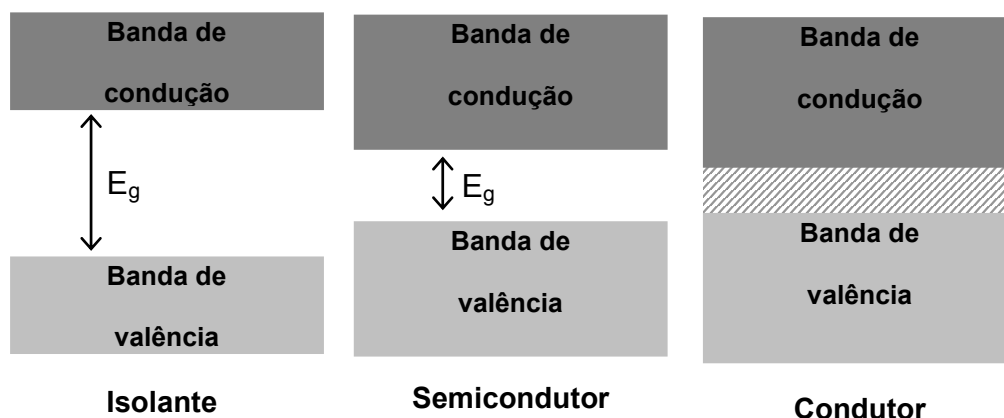
A despeito da baixa condutividade iônica, da segregação de fases que ocorre durante a operação do dispositivo e também do baixo tempo de resposta (1 segundo ou mais) – as quais representam as limitações principais no desempenho das CELs frente aos OLEDs – esses dispositivos fotoeletroquímicos encontram aplicação em sistemas electrocrômicos e baterias poliméricas recarregáveis.<sup>[68,69,73]</sup> Devido à sua importância tecnológica, esforços têm sido dedicados na tentativa de anular os efeitos deletérios da separação de fases.<sup>[74,75,76]</sup> A cor da luz emitida em um dispositivo dessa categoria depende da energia de *gap* ( $E_g$ ) do polímero semicondutor, no qual a junção *p-n* é formada.<sup>[68]</sup>

### 2.1.3. Polímeros Condutores e seus Mecanismos de Condução

Vale a pena iniciar esse tópico discutindo a ilustração da Figura 2.12. Nela são representados esquematicamente os níveis energéticos de três materiais classificados como isolante, semicondutor e condutor. A informação é imediata: o que os diferencia é a separação entre seus níveis energéticos, a energia de gap ( $E_g$ ).

Do ponto de vista da teoria de orbitais moleculares, um condutor é toda substância que apresenta a energia do primeiro estado eletrônico vazio (LUMO) imediatamente adjacente à energia do último estado eletrônico ocupado (HOMO). Extrapolando para a teoria de bandas, um condutor possui a última banda ocupada, porém, não completamente cheias, pois há trânsito livre de elétrons entre a banda de valência e a de condução.

Um isolante por sua vez é toda substância na qual a energia do LUMO encontra-se separada da energia do HOMO por uma banda de energia proibida (o gap energético ou band gap), que apresenta um valor finito de energia, (Tabela 2.2).



**Figura 2.12.** Metais, semicondutores e isolantes, do ponto de vista da teoria de bandas.

**Tabela 2.2.** Gap energético de alguns isolantes e semicondutores. [71, 77, 78,]

Isolantes	eV	Semicondutores	eV
Diamante	5,33	Silício	1,14
Óxido de zinco	3,20	Germânio	0,67
Cloreto de prata	3,20	Telúrio	0,33
Sulfeto de cádmio	2,42	Arsenato de gálio	1,43

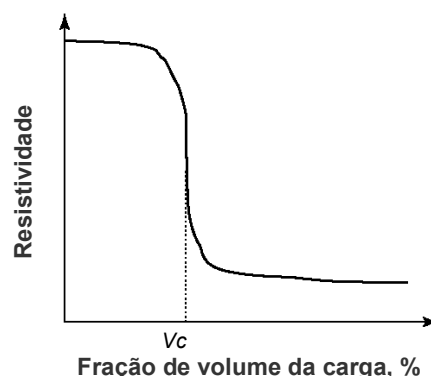
Os semicondutores podem ser definidos como isolantes de banda proibida estreita, isso considerando que à temperatura ambiente ( $T \approx 300\text{K}$ ) a energia transferida a um elétron da rede é da ordem de  $K_B T \approx 0,025\text{ eV}$ . Essa energia é suficiente para promover uma pequena fração dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Entretanto, em  $T = 0\text{K}$  nenhum elétron poderá “saltar” para a banda superior e, nessa condição, os semicondutores são isolantes.<sup>[78]</sup>

O *gap* energético dos semicondutores pode ser determinado por medidas de absorção óptica.<sup>[78]</sup>

Os polímeros eletroluminescentes e também aqueles que têm outra resposta aos estímulos elétricos (por exemplo, os que se contraem devido à ação de corrente elétrica) são os chamados polímeros eletricamente ativos, ou eletricamente condutores. Eles são os membros mais recentes da vasta classe de polímeros condutores, que comporta ainda: os polímeros dopados, os de condução iônica e os de transferência de carga.

Em uma abordagem cronológica, a condução em polímeros foi inicialmente observada em matrizes intrinsecamente isolantes (materiais dielétricos) dopadas com cargas condutoras, tais como partículas metálicas ou de óxidos metálicos, ou *carbon black*, resultando em materiais com razoável condutividade elétrica.<sup>[71,77]</sup>

Um material polimérico dopado com cargas condutivas tem sua resistividade acentuadamente diminuída assim que se atinge ou ultrapassa a fração de volume de percolação (ou volume crítico,  $V_c$ ) devido à formação de uma rede condutiva contínua (Figura 2.13).<sup>[71,77,78]</sup>



**Figura 2.13.** Efeito da fração de volume da carga na resistividade de sistemas poliméricos condutores de matriz isolante.



A ampla faixa de propriedades elétricas, a facilidade de processamento e o custo relativamente baixo fizeram com que esses sistemas fossem usados como componentes de dispositivos eletrônicos. Como desvantagem marcante desses materiais está o fato de serem heterogêneos (trifásicos: o polímero, a carga e a interface). A consequência é que a reprodutibilidade do sistema é bastante baixa e existe uma forte dependência com o processo de produção.

Ionômeros, polieletrólitos ou eletrólitos sólidos poliméricos formam o segundo grupo de polímeros condutores. Há mais de trinta anos, esses materiais são aplicados comercialmente como componentes de baterias recarregáveis, células solares e dispositivos emissores de luz.<sup>[41,77,79,80]</sup> Embora apresentem alta sensibilidade à umidade, esses materiais são altamente processáveis e podem ser sintetizados a partir de uma variedade de abordagens.<sup>[81,82]</sup>

De Paoli *et al.*<sup>[70]</sup> afirmam que o uso de polímeros em eletrólitos pode ser dividido nas seguintes categorias: (a) um polímero inchado com eletrólito líquido, que produz elevados valores de condutividade, sem, no entanto, eliminar os problemas relacionados aos eletrólitos líquidos (por exemplo, a exsudação); (b) cadeias poliméricas contendo cátions ou ânions, que fornecem baixos valores de condutividade devido à também baixa mobilidade dos portadores de carga; e finalmente, (c) as misturas de sais iônicos em matrizes poliméricas, de modo a eliminar os inconvenientes de se trabalhar com eletrólitos no estado líquido ou gel.

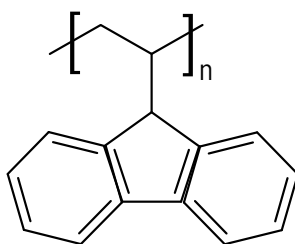
A explicação mais aceita para a condução em eletrólitos sólidos poliméricos dá conta de que os movimentos de segmentos da cadeia polimérica são indispensáveis para a transferência de carga.<sup>[43,44,58]</sup> Desse modo, um valor baixo de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero favorece a mobilidade das cadeias, as quais se encontram com cátions  $Li^+$  coordenados aos sítios básicos do PEO (Figura 2.11), por exemplo. Mais uma vez, a síntese de blendas aparece como rota para se ajustar as propriedades do material às necessidades em questão.<sup>[83]</sup>

Juntos, os polímeros dopados e os eletrólitos sólidos poliméricos formam os chamados polímeros extrinsecamente condutores (PEC), uma vez que a sua condução é devida à presença de partículas condutoras incorporadas

intencionalmente em uma matriz isolante. A condução nesses materiais tem caráter iônico.

A denominação polímeros de transferência de carga é dada àqueles que apresentam grupos fortemente doadores ou aceptores de elétrons na cadeia, e são adicionados de um oxidante. Por meio da variação das concentrações do oxidante e do polímero de transferência de carga, muitos polímeros semicondutores podem ser produzidos, com propriedades muito próximas das desejadas.

Como consequência dessa facilidade de obtenção, os polímeros semicondutores são encontrados com ampla faixa de condutividade, alta estabilidade, excelente resistência e alta constante dielétrica. Como principal fraqueza está a baixa condutividade, que gira em torno de  $10^{-5} \text{S/cm}$ .<sup>[71]</sup> Em virtude de seu uso bastante difundido, o polivinilcarbazol (PVK, Figura 2.14) representa bem esse grupo e suas características.<sup>[84-88]</sup>

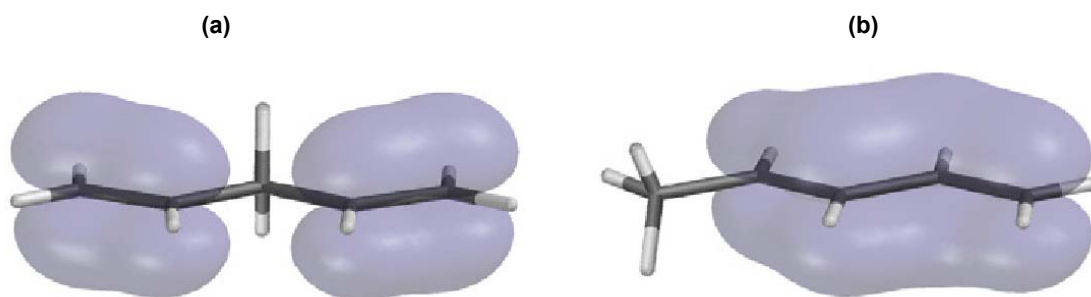


**Figura 2.14.** Representação esquemática da estrutura química do polivinilcarbazol, PVK.

E, finalmente, completam a classe dos polímeros condutores, os já mencionados polímeros eletricamente ativos, alguns dos quais, ilustrados na Tabela 2.3. Em comum, têm o fato de que nas suas cadeias carbônicas os átomos de carbono estão unidos por ligações duplas e simples alternadas entre si. Esse arranjo, denominado conjugação - e daí, polímeros conjugados - é o meio pelo qual ocorre o transporte de carga.

A Figura 2.15 ilustra a distribuição de cargas ao longo de ligações  $\sigma$  e  $\pi$ , isoladas e conjugadas. Por conta das longas cadeias conjugadas, esses materiais compõem o grupo dos semicondutores unidimensionais junto com os nanotubos de carbono e os fios quânticos. Os níveis de condutividade que alcançam em seu estado condutor (Tabela 2.3) são comparáveis àqueles apresentados por metais,

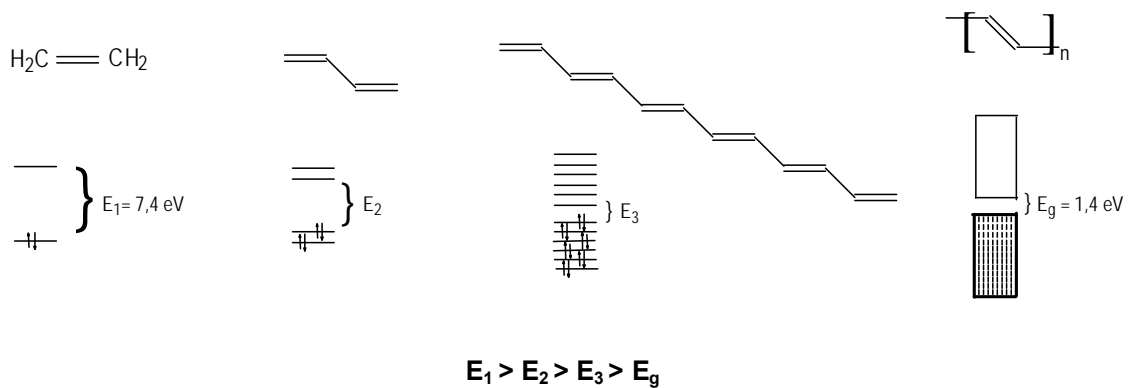
como cobre ( $10^6 \text{ Scm}^{-1}$ ), o ferro ( $10^5 \text{ Scm}^{-1}$ ) ou o mercúrio ( $10^4 \text{ Scm}^{-1}$ ) por exemplo; e, por essa razão, são também chamados de metais sintéticos.



**Tabela 2.3.** Estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores.<sup>[90]</sup>

Polímero Condutor	Condutividade/ $\text{Scm}^{-1}$
<p>Poliacetileno (PA)</p>	$10^3$ a $10^6$
<p>Polianilina (PANI)</p>	$10$ a $10^3$
<p>Polipirrol (PPy)</p>	600
<p>Politiofeno (PT)</p>	200
<p>Poli (<math>p</math>-fenileno) (PPP)</p>	500
<p>Poli (<math>p</math>-fenileno vinileno) (PPV)</p>	1

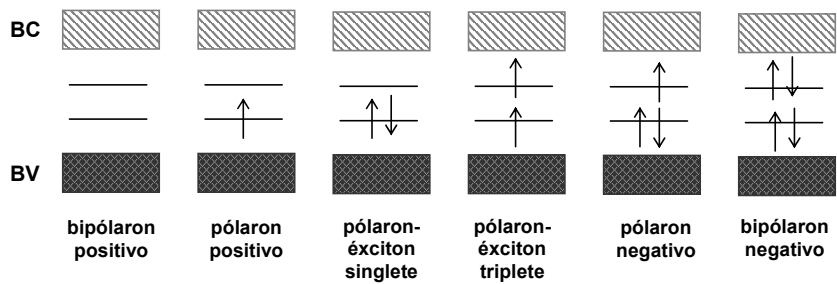
Na Figura 2.16 tem-se a ilustração do efeito da conjugação nos níveis energéticos moleculares, tomando-se como base a molécula do poliacetileno. Os orbitais degenerados se desdobram para formar bandas de energia não degeneradas e a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO diminui. Em moléculas simples essa diferença de energia corresponde simplesmente a uma transição  $\pi$ - $\pi^*$  e, no caso dos polímeros, é a  $E_g$ .



**Figura 2.16.** Efeito da conjugação nos níveis energéticos moleculares.<sup>[71]</sup>

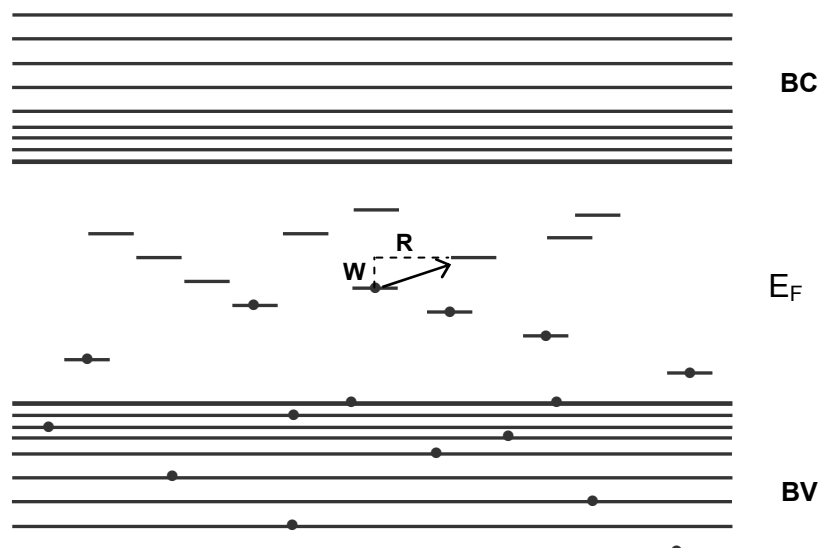
Os elétrons  $\pi$  da dupla ligação podem facilmente ser removidos ou adicionados, neste caso formando um íon polimérico; em um processo de oxidação/redução da cadeia polimérica. Durante o processo de oxidação (dopagem  $p$ ), elétrons são removidos da cadeia, enquanto que por meio da redução, elétrons são adicionados na cadeia carbônica. O íon polimérico, denominado pólaron, está associado a uma forte distorção do retículo, e promove a estabilização de defeitos de conjugação em um polímero com estado fundamental não - degenerado.

Os pólarons são caracterizados por dois estados energéticos dentro do *gap* energético do polímero, os estados de *gap*, os quais podem ser ocupados por zero, um ou dois elétrons cada um. Em consequência disso, esses defeitos podem ser carregados ou não, e também podem apresentar ou não momento magnético: via de regra, quando o defeito é carregado ele não tem *spin* e vice-versa, conforme ilustrado na Figura 2.17.



**Figura 2.17.** Representação esquemática dos pólarons.<sup>[71]</sup>

Conforme apontado por Roth e Carroll,<sup>[78]</sup> os dados experimentais sobre a condutividade em polímeros conjugados pode ser explicada por mecanismos de *hopping* – “saltos”. A melhor definição para esse termo é tunelamento mecânico quântico assistido por fônon, ilustrado na Figura 2.18.



**Figura 2.18.** Representação esquemática dos níveis eletrônicos de um sólido desordenado para demonstrar a condutividade por “saltos”.<sup>[78]</sup>

Na representação, os estados localizados no gap energético do polímero estão aleatoriamente distribuídos, tanto espacialmente quanto energeticamente. O nível da energia de Fermi ( $E_F$ ), localizado em torno do centro do gap, separa os estados preenchidos (inferiores) dos estados vazios (superiores). Os elétrons “saltam”, ou seja, tunelam, dos estados ocupados para os estados vazios, sendo que é maior a frequência de saltos para níveis superiores de energia, para cima.

A distância alcançada é variável, pois o aumento da temperatura aumenta a disponibilidade de fônons, os quais podem assistir os saltos para cima. Por outro lado, na medida em que os fônons são resfriados, os elétrons procuram por estados energeticamente mais acessíveis; com isso, a distância média dos saltos é reduzida. Considerado que o tunelamento decresce exponencialmente com a distância, a condutividade também diminui. Contudo, a contínua distribuição de energias de ativação – as distâncias energéticas entre estados – contribui para que essa redução na condutividade ocorra de maneira sutil.<sup>[78]</sup>

# Capítulo 3

## *Estudo Teórico das Propriedades Ópticas dos materiais PS:OB*

### 3. PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS MATERIAIS PS-OB

As propriedades ópticas do OB, por si, já são bastante interessantes. Mais ainda, se puderem ser relacionadas a materiais funcionais, como no caso dos polímeros PS e PMAM.<sup>[30]</sup> É razoável então, propor uma discussão, ainda que breve, sobre a origem das propriedades ópticas do OB, bem como das interações entre o óleo e as matrizes poliméricas. Os estudos teóricos, via Química Computacional, figuram como uma alternativa consistente e adequada para essa investigação.

A ausência de grupos cromóforos na estrutura molecular implica no fato de que polímeros comuns, tais como PS e PMAM, sejam opticamente transparentes a energias abaixo de 4,5 eV (275nm).<sup>[91]</sup> Esse é um indicativo de que as propriedades absorvedoras e emissivas dos materiais PS:OB e PMAM:OB são consequência exclusiva da presença do dopante.

Os estudos espectroscópicos descritos na literatura<sup>[20,22,27-29]</sup> indicam que as propriedades ópticas do OB são resultado das propriedades individuais e combinadas de seus componentes. É conhecido o fato, por exemplo, de que dentre os principais constituintes desse óleo, apenas o ácido oléico (AO) apresenta luminescência considerável (em torno de 540nm), à semelhança do óleo que apresenta máximo de emissão em 566nm, conforme ilustram as Figuras 1.1 e 3.1.

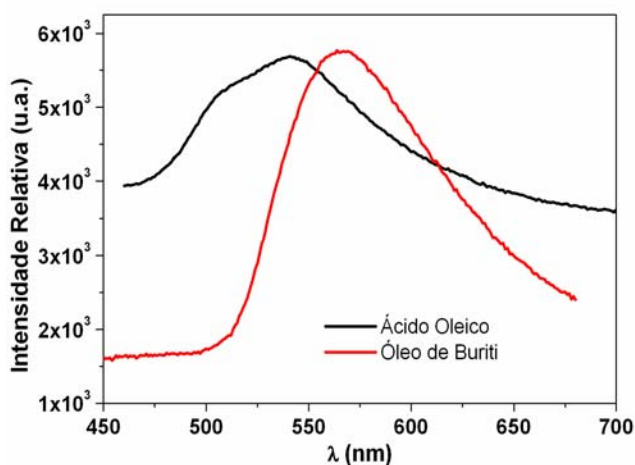


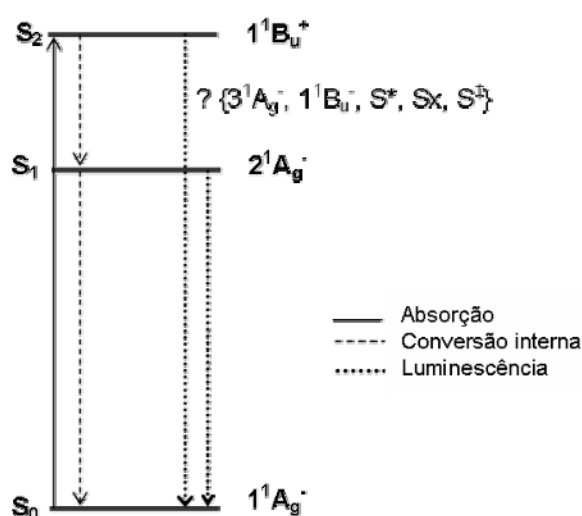
Figura 3.1. Espectros de fotoluminescência do OB e do ácido oléico.<sup>[92]</sup>



Em um estudo comparativo recente, Simenremis<sup>[22]</sup> constatou que materiais poliméricos modificados com AO não apresentam luminescência na região espectral de 550 a 900 nm, contrastando com o comportamento dos materiais PS:OB. Por outro lado, nessa mesma região do espectro, foi registrada luminescência em matrizes de PS dopadas com  $\beta$ -caroteno ( $\beta$ -car).

Há que se observar, no entanto, conforme advertência da autora,<sup>[22]</sup> que tal estudo ainda não é conclusivo a respeito da luminescência desses materiais modificados. Uma das questões mais intrigantes reside no fato de que a observação de luminescência nos carotenóides de ocorrência natural é bastante difícil, uma vez que o sinal gerado é fraco e resulta em espectros alargados, os quais dificultam a análise e identificação das bandas correspondentes a cada transição eletrônica.<sup>[91, 93-98]</sup>

Nos carotenóides, pertencentes ao grupo pontual  $C_{2h}$ , as regras de seleção proíbem a transição eletrônica entre o estado fundamental (denotado por  $S_0$  ou  $1^1A_g^-$ ) e o estado excitado singlete de mais baixa energia ( $S_1$  ou  $2^1A_g^-$ ), pois ambos apresentam a mesma simetria g. De acordo com relatos da literatura,<sup>[93,94]</sup> a principal absorção de um fóton nos *trans*-carotenóides e em polienos lineares corresponde a uma transição óptica altamente permitida entre o estado fundamental e o segundo estado excitado singlete ( $S_2$  ou  $1^1B_u^+$ ), conforme ilustrado na Figura 3.2.



**Figura 3.2.** Diagrama simplificado dos níveis de energia de *trans*-carotenos.<sup>[93]</sup>

A fluorescência  $S_2 \longrightarrow S_0$ , entretanto, apresenta rendimento quântico ( $\Phi_f$ ) baixo, próximo a  $10^{-4}$ , uma vez que somente uma pequena parte dos carotenóides excitados decaem a partir de  $S_2$  mediante processos radiativos.<sup>[93,96,98]</sup> O principal mecanismo de desativação desse estado excitado ocorre por meio de conversão interna rápida para o estado singlete de menor energia,  $2^1A_g^-$ . Mas, sendo a transição  $2^1A_g^- \longrightarrow 1^1A_g^-$  proibida por simetria, as moléculas excitadas sofrem conversão interna eficiente de volta para o estado fundamental; processo este que é fortemente associado com a significativa alteração na frequência de estiramento das ligações C=C.<sup>[93,98]</sup>

Na Figura 3.2 estão representados também outros estados excitados energéticos ( $3^1A_g^-$ ,  $1^1B_u^-$ ,  $S^*$ ,  $S_x$ ,  $S^\ddagger$ ), aos quais credita-se a habilidade de intensificar a luminescência dos carotenóides.<sup>[93,97,99]</sup> Tais estados situam-se em energias muito próximas  $1^1B_u^+$ , formando um arranjo que possibilita a sobreposição desses níveis energéticos. Em consequência dessa mistura de níveis energéticos, há um bloqueio da conversão interna do sistema e a fluorescência pode ser registrada com intensidade superior à observada usualmente.

Na tentativa de compreender a contribuição individual dos principais componentes do OB, para os fenômenos ópticos observados nos materiais PS:OB, uma investigação teórica foi realizada com base em métodos semi-empíricos e *ab initio*, além de um Hamiltoniano Modelo.

### 3.1. Ferramentas

A otimização das estruturas e a determinação das diferenças entre a energia do orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO) e a do orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) para unidades monoméricas de estireno, foram executadas por meio das ferramentas do HyperChem6. Os cálculos foram executados utilizando-se os modelos AM1, PM3 e INDO.

A contribuição do OB em termos de seus principais ácidos graxos foi investigada por meio da otimização das geometrias e determinação do band-gap dos triglicerídeos majoritários: trioleína (OOO) e palmitato dioleína (POO e OPO).

Nesse caso, além dos semi-empíricos AM1, PM3 (Mopac 2000) e Hartree–Fock INDO - intermediate neglect of differential overlap method com um conjunto de bases 6-31G (HF/6-31G\*, do pacote Gaussian03), empregou-se também o método da Teoria do Funcional Densidade (DFT – Density Functional Theory), para otimização das estruturas. Nesse caso, a opção foi pelo B3LYP (three-parameter Becke3-Lee-Yang-Parr exchange-correlation (xc)) combinado com um conjunto de bases 6-31G(d,p), também no Gaussian03.

Geradas a partir de um banco de dados, as geometrias dos estados eletrônicos fundamentais dos principais carotenóides encontrados no OB (trans-β-caroteno, 13-*cis*-β-caroteno, 9-*cis*-β-caroteno, fitoflueno e zeaxantina) foram otimizadas após manipulação de suas estruturas por meio dos métodos semi-empíricos AM1 e PM3.

Na etapa subsequente, tais estruturas serviram como ponto de partida para cálculos de DFT, os quais foram executados usando o modelo híbrido B3LYP combinado com um conjunto de bases 6-31G(d,p). O método semi-empírico INDO espectroscópico (ZINDO/S - *intermediate neglect of differential overlap method, spectroscopic* parameterized by Zerner and co-workers) foi a via utilizada para obtenção das energias e comprimentos de onda dos estados excitados e para o cálculo dos espectros de absorção dos referidos carotenóides. Novamente os cálculos foram executados usando o pacote Gaussian03. Um Hamiltoniano Modelo<sup>[100]</sup> também foi empregado no estudo da separação dos níveis energéticos dos carotenóides, descrevendo as interações elétron-elétron e impurezas da seguinte maneira:

$$H = \sum_{i,s} (t_{i,i+1} C_{i+1,s}^\dagger C_{i,s} + Hc) + U \sum_i (n_{i\uparrow} - 1/2) (n_{i\downarrow} - 1/2) +$$

$$V \sum_i (n_i - 1) (n_{i+1} - 1) + \sum_i k/2 y_i^2 + \sum_{p,s} V_p (C_{p,s}^\dagger C_{p,s})$$

onde,  $t_{i,i+1} = t_0 - \alpha y_i$ ,  $y_n \equiv U_{n+1} - U_n$ ,  $n_{i,s} \equiv C_{i,s}^\dagger C_{i,s}$ , e  $n_i \equiv \sum n_{i,s}$  .

## 3.2. Avaliação dos Resultados

Após otimização das geometrias de cadeias contendo cinco unidades monoméricas, os resultados confirmaram a expectativa de que a matriz polimérica isolante não contribui efetivamente para as propriedades ópticas do material PS-OB (Figura 3.3), exibindo um *gap* óptico maior que 6 eV. Independentemente do tipo de cadeia polimérica avaliada (simétrica ou assimétrica), os métodos AM1 e PM3 levaram a resultados muito semelhantes entre si. Embora seja necessário considerar que tais métodos apresentam erros intrínsecos, os valores alcançados estão mais coerentes do que aqueles obtidos via método INDO.

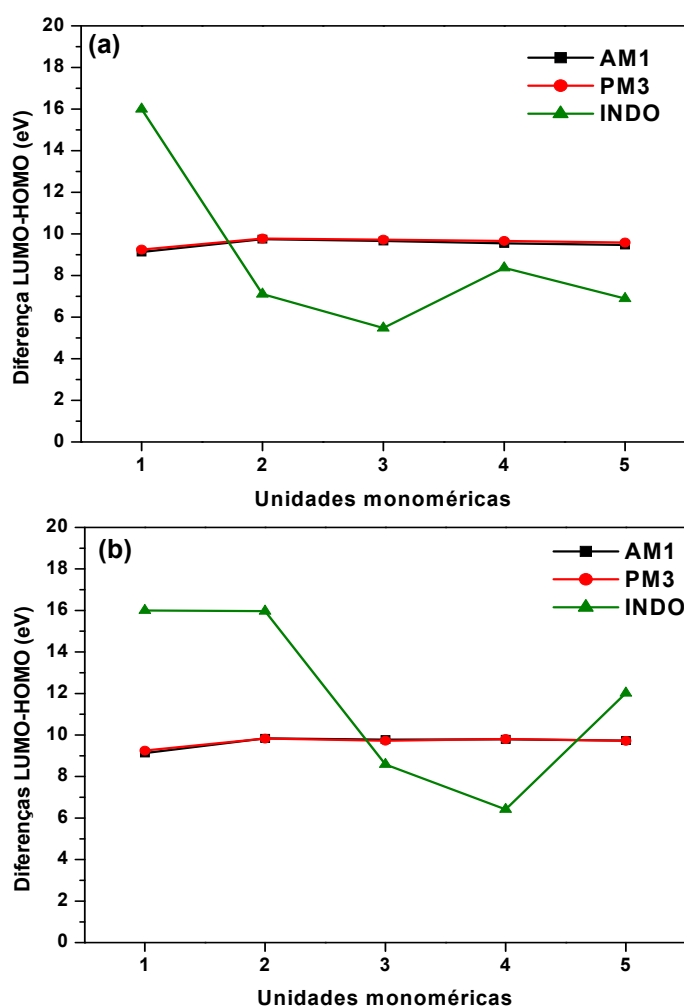


Figura 3.3. Diferenças HOMO-LUMO para cadeias de PS (a) simétrica e (b) assimétrica.

Em relação aos cálculos efetuados para as estruturas dos principais triglicerídeos do OB, os métodos semi-empíricos forneceram resultados semelhantes entre si, mas destoantes daqueles alcançados por meio do método DFT. Os valores da diferença LUMO-HOMO estão listados na Tabela 3.1, e todos são superiores aos dados experimentais registrados para o material PS:OB (2,34 eV).

**Tabela 3.1.** Valores da diferença LUMO-HOMO (eV) dos principais triglicerídeos do OB.

Método	OOO	OPO	POO
AM1 (eV)	10,47	10,34	10,51
PM3 (eV)	10,71	10,14	10,56
HF/6-31G*	13,75	13,24	13,45
B3LYP/6-31G*	6,04	5,91	6,18

Mesmo considerando que os métodos semi-empíricos geralmente fornecem valores superestimados de energia, ainda assim esses resultados são um indicativo de que a contribuição da matriz e dos triglicerídeos para o *gap* óptico dos materiais PS:OB, se não nula, é mínima.

Seriam então os carotenóides os responsáveis principais por esse *gap* óptico pouco menor que 2,5 eV? Os resultados obtidos por meio do Hamiltoniano Modelo<sup>[100]</sup> indicam que sim, uma vez que os valores de *gap* calculados para os carotenóides variou entre 1,6 e 2,3 eV.<sup>[101]</sup> Em torno dessa faixa estão também os valores calculados via B3LYP, que são listados na Tabela 3.2, junto com os valores obtidos por meio dos métodos AM1, PM3 e ZINDO/S.<sup>[101]</sup>

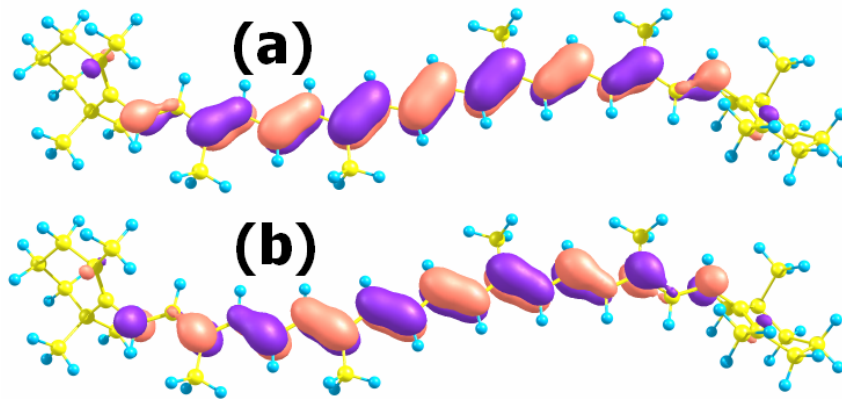
É importante destacar que esses resultados concordam também com o valor médio experimental de 2,4 eV para o *gap* dos carotenóides.<sup>[91,102]</sup> O Anexo 1 traz as geometrias otimizadas dos carotenos investigados.

A Figura 3.4, gerada a partir dos cálculos via método ZINDO/S, é uma ilustração dos orbitais HOMO-LUMO do *trans*- $\beta$ -car.<sup>[101]</sup> Mais adiante, a Figura 3.5 representa os espectros de absorção eletrônica dos carotenóides, calculados também a partir do ZINDO/S, onde se observa duas bandas de absorção. A primeira foi registrada em torno de 350 nm e outra, mais intensa, em torno de 500nm, revelando grande concordância com o valor experimental observado.

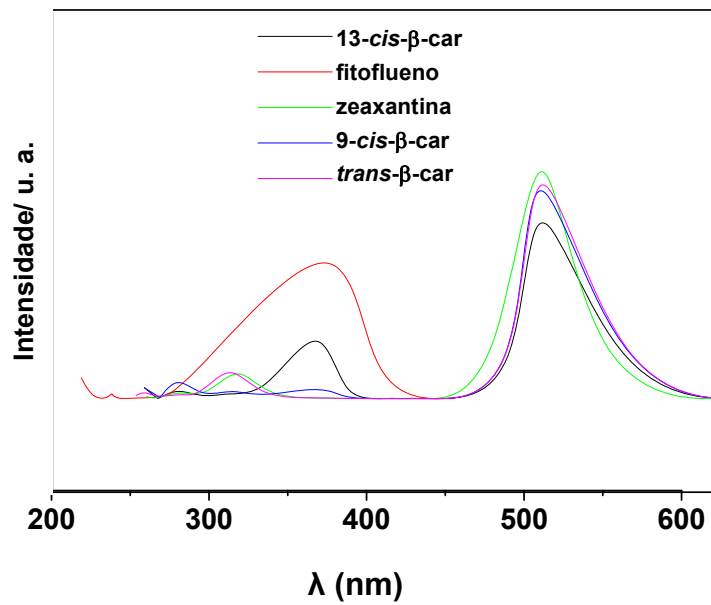
Esses resultados estão adequadamente apresentados e amplamente discutidos em publicação de Martins *et al.*<sup>[101]</sup>

**Tabela 3.2.** Valores de gap (LUMO-HOMO) e de |HOMO| calculados a partir das estruturas dos carotenóides no estado fundamental.<sup>[101]</sup>

		HOMO  (eV)	GAP (eV)
<b>Trans-β-car</b>	B3LYP	4,40	2,22
	AM1	7,63	6,69
	PM3	7,80	6,74
	ZINDO/S	6,33	5,24
<b>13-cis-β-car</b>	B3LYP	4,42	2,29
	AM1	7,64	6,71
	PM3	7,77	6,70
	ZINDO/S	6,36	5,22
<b>9-cis-β-car</b>	B3LYP	4,40	2,26
	AM1	7,64	6,71
	PM3	7,77	6,70
	ZINDO/S	6,41	5,44
<b>Fitoflueno</b>	B3LYP	4,67	3,16
	AM1	7,90	7,31
	PM3	8,04	7,33
	ZINDO/S	6,72	6,21
<b>Zeaxantina</b>	B3LYP	4,40	2,17
	AM1	7,69	6,70
	PM3	7,84	6,75
	ZINDO/S	6,35	5,18



**Figura 3.4.** Orbitais (a)  $\pi$  (HOMO) and (b)  $\pi^*$  (LUMO) do *trans*- $\beta$ -caroteno a partir dos cálculos ZINDO/S.<sup>[101]</sup>



**Figura 3.5.** Espectros de absorção eletrônica calculados por meio de cálculos ZINDO/S.

# Capítulo 4

## *Procedimentos experimentais*



## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. Materiais

O óleo de buriti (OB), extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico ( $\rho = 0,86 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $T_f = 12^\circ\text{C}$ ; índice de iodo = 77,2 mgI/100g), foi cedido gentilmente pelo Prof. Dr. Sanclayton Moreira do Departamento de Física da Universidade Federal do Pará (UFPA).

Amostras de poliestireno (PS) ( $\overline{M}_w = 280.000 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $\rho = 1,047 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $T_g = 100^\circ\text{C}$ ) e de poli(metacrilato de metila) (PMAM) ( $\overline{M}_w = 120.000 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\rho = 1,188 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $T_g = 114^\circ\text{C}$ ), procedentes da Aldrich Co., foram usadas como recebidas.

Amostras de  $\beta$ -caroteno (bCAR, Merck), ácido oléico (AO) (Aldrich Co.,  $\rho = 0,887 \text{ g cm}^{-3}$ ) e óleo de linhaça (OL) (Naturais da Amazônia,  $\rho = 0,86 \text{ g cm}^{-3}$ ) também foram envolvidas no estudo. Clorofórmio de pureza analítica, PA 99,8% (Merck) foi utilizado como solvente.

Substratos flexíveis e rígidos foram usados: no primeiro caso, folhas de poliéster leitoso, adquiridas no comércio local. No segundo, lâminas de vidro recoberto com uma camada de óxido de estanho dopado com flúor (FTO; 2,5 cm x 1,0 cm), produzidas pela Flexitec-Curitiba, apresentando resistividade planar média de  $40\Omega\text{cm}^{-1}$ .

Tintas condutivas de prata das marcas Prata Pura e *Ink Silver* foram empregadas como catodo. Como anodo, foi usado o poli(3,4-etilenedioxítiofeno):poli(4-estirenosulfonato)(PEDOT:PSS), adquirido da Bayer-AG, adicionado de 1% de glicerol (Aldrich Co.), e denominado então, PEDOT:PSS.

### 4.2. Preparação e Caracterização dos Materiais Polímero: OB

Conforme foi mencionado no capítulo introdutório, a escolha dos polímeros PS e PMAM se deu, em razão de suas propriedades mecânicas e térmicas, disponibilidade, baixo custo e, sobretudo, da boa compatibilidade que se estabeleceu no sistema polímero-solvente-óleo.

Inicialmente, soluções  $0,05 \text{ g mL}^{-1}$  foram preparadas a partir da dissolução do polímero e do óleo em clorofórmio, a  $60^\circ\text{C}$ , seguida da adição de OB em concentrações variando de 0 a 5%. Após 6 horas de agitação vigorosa, as soluções foram transferidas para placas de Teflon<sup>®</sup> e deixadas em repouso, em local escuro, por um período mínimo de 24 horas. Em seguida, os materiais foram submetidos a vácuo, aproximadamente 10 Torr durante 12 horas, para remoção completa do solvente. Ao final do processo, foram obtidas superfícies lisas dos materiais poliméricos modificados com OB (PS:OB e PMAM:OB), com espessura de 200 a 300  $\mu\text{m}$ , as quais foram, posteriormente, avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman e de fotoacústica.

Mannheimer<sup>[102]</sup> assinala que a obtenção de imagens de superfícies polidas ou rugosas, com grande profundidade de campo e alta resolução da figura está entre os principais atributos do MEV. Desse modo, amostras dos materiais PS:OB e PMAM:OB foram fraturadas em nitrogênio líquido ( $-196^\circ\text{C}$ ) e depois recobertas com ouro em um Sputter Coater Blazers, modelo sdc 050 (Instituto de Biologia-UnB) para serem investigadas em um MEV Zeiss DSM 962, operando a 15kV e  $80\mu\text{A}$ , no Laboratório de Microscopia Eletrônica da EMBRAPA RGB - Recursos Genéticos e Biotecnologia.

Os espectros Raman foram obtidos em um módulo Raman FRA 106/S conectado a um espectrofotômetro Bruker (LMC-IQ/UnB). As amostras foram irradiadas por um laser de Nd:YAG (1064 nm) com potência de 150 mW, usando um focador do feixe de laser. Todos os espectros foram registrados com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  média de 128 varreduras. Nesse caso, a técnica foi aplicada com a expectativa clara de se avaliar a interação entre os componentes principais dos materiais PS:OB e PMAM:OB, por meio da posição e intensidade dos picos.

O estudo de espectroscopia fotoacústica (PAS – *Photo-acoustic Spectroscopy*) foi realizado com o objetivo de investigar a fotoabsorção da matriz PS modificada com OB, adquirindo-se os espectros em temperatura ambiente, na faixa de 200 a  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , em um espectrômetro Bomem, usando o programa de ajuste Win-Bomem Easy (Instituto de Física-UnB).

### 4.3. Preparação e Caracterização dos Filmes Ativos

A fim de se constituir a camada ativa dos dispositivos propostos, amostras dos polímeros PS e PMAM foram dissolvidas juntamente com o OB ou alguns de seus componentes principais em clorofórmio, a 60°C, durante 6 horas. Desse modo, foram obtidas soluções PMAM:OB, PS:OB e PS-COB (componente do óleo de buriti) em concentrações variando de 0 a 70%, conforme ilustrado na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1.** Composição percentual (m/m) da camada ativa dos dispositivos.

	<b>Componentes</b>	<b>Concentração</b>	<b>Denominação</b>
<b>Tipo 1</b>	PMAM:OB	100:0	PMAM:OB
		65:35	PMAM:OB35
<b>Tipo 2</b>	PS:OB	100:0	PS:OB
		92:8	PS:OB8
		85:15	PS:OB15
		66:34	PS:OB34
		53:47	PS:OB47
<b>Tipo 3</b>	PS:βcar	99,9:0,1	PS:bCAR
<b>Tipo 4</b>	PS:AO	24:76	PS:AO24
		50:50	PS:AO50
<b>Tipo 5</b>	PS:OL	50:50	PS:OL50

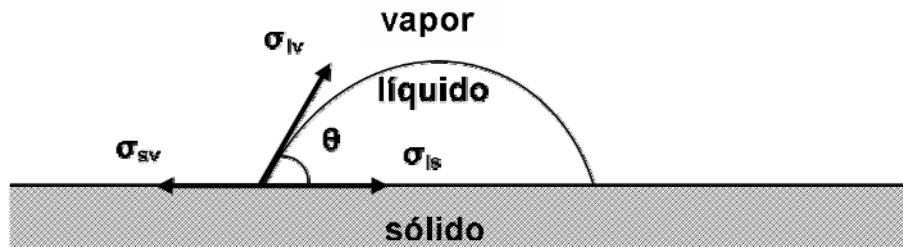
Todas as soluções foram preparadas e mantidas ao abrigo da luz e, apenas no caso do β-caroteno, optou-se por preparar a solução em temperatura ambiente, de modo a prevenir sua degradação.

#### 4.3.1. Medidas do ângulo de contato

O termo histerese é definido pelo Dicionário de Polímeros<sup>[103]</sup> como a “designação genérica do fenômeno que ocorre, quando a resposta de um sistema a uma ação externa depende do sentido da variação, isto é, tem um valor em uma direção e outro na direção contrária.” De acordo com Adamson,<sup>[104]</sup> por exemplo, a

rugosidade ou heterogeneidade de uma superfície pode ser avaliada por meio da histerese no ângulo de contato.

Considerando-se o sistema ilustrado na Figura 4.1, o ângulo de contato  $\theta$  é determinado a partir de um balanço de forças devido às tensões superficiais ao longo da linha de contato entre as fases sólida, líquida e vapor.<sup>[104]</sup>



**Figura 4.1.** Gota em repouso sobre uma superfície sólida.

Na direção horizontal, para uma gota em equilíbrio estático sobre uma superfície, tem-se que:  $\sigma_{sv} = \sigma_{sl} + \sigma_{lv}\cos\theta$  (Fórmula de Neumann ou Equação de Young). Então, ao ângulo de contato  $\theta$  é dada a definição :  $\theta = \cos^{-1}[(\sigma_{sv} - \sigma_{sl}) / \sigma_{lv}]$ .

O ângulo de contato pode variar se o líquido é empurrado para a superfície (ângulo de avanço,  $\theta_A$ ) ou puxado em relação a ela (ângulo de recesso,  $\theta_R$ ). Logo, a histerese do ângulo de contato determina a diferença entre  $\theta_A$  e  $\theta_R$ ; se  $\Delta\theta$  aumenta, é sinal de que a heterogeneidade da superfície também aumenta.

Portanto, com o objetivo de colher informações sobre a heterogeneidade do material constituinte dos dispositivos propostos, medidas do ângulo de contato foram realizadas em temperatura ambiente ( $24 \pm 1^\circ\text{C}$ ), em um aparato montado no Laboratório de Filmes Finos (IQ/USP); por meio da fotografia da gota de água depositada sobre a superfície em estudo. A histerese do ângulo de contato ( $\Delta\theta$ ) é dada pela diferença entre o ângulo de avanço ( $\theta_A$ ) e o ângulo recesso ( $\theta_R$ ), e informa sobre a rugosidade e a heterogeneidade química da superfície investigada.  $\theta_A$  corresponde ao ângulo formado por uma gota de  $8\mu\text{L}$  com a superfície em estudo e para a obtenção de  $\theta_R$  retira-se cuidadosamente  $4\mu\text{L}$  dessa gota, fotografando-se novamente o sistema.

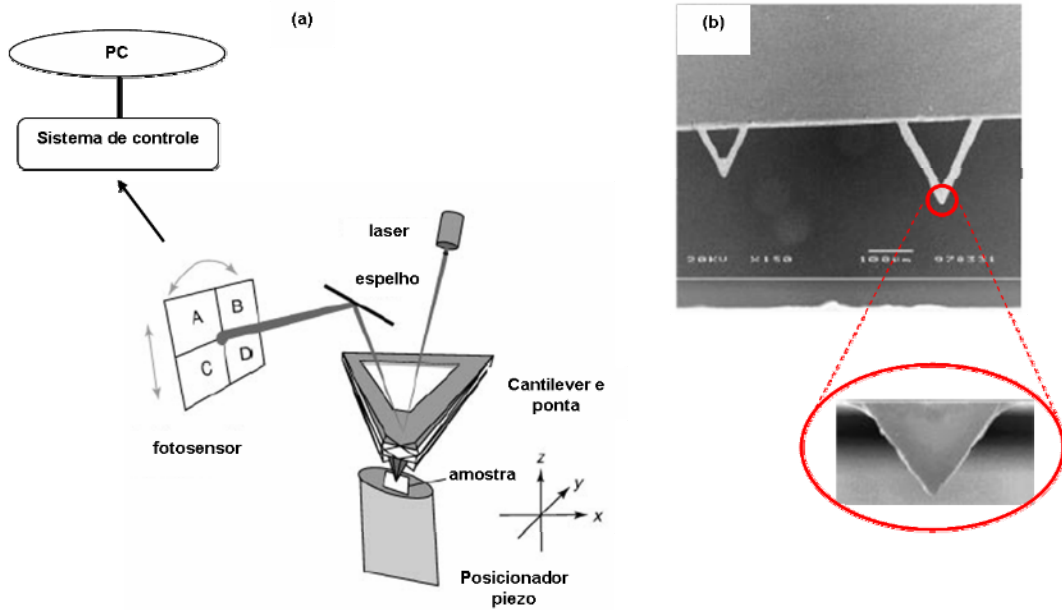
### 4.3.2. Microscopia de força atômica (MFA)

Na caracterização de materiais, a microscopia de força atômica (MFA – AFM *atomic force microscopy*) tem sido aplicada de maneira recorrente, graças à variedade de modos de operação e aquisição de imagens, simplicidade no procedimento de preparo das amostras, preservação da integridade física da amostra e, é claro, possibilidade de estudo de superfícies em escala micro ou nano. Além disso, devido ao caráter universal das forças repulsivas entre a amostra e a ponta, usada na análise de superfícies no MFA, a técnica permite o estudo de um número praticamente ilimitado de materiais.

A conformação dos equipamentos de MFA disponíveis atualmente no mercado pode variar em função de alguns acessórios, mas todos, em seu módulo básico, operam segundo os princípios elaborados por seus inventores.<sup>[105]</sup>

Num microscópio de força atômica, a superfície da amostra é varrida por uma sonda que consiste de uma haste flexível (o cantilever) em cuja extremidade inferior está acrescida uma ponta de dimensões mínimas (Figura 4.2). Durante a varredura, a ponta pode permanecer continuamente em contato com a superfície da amostra (modo de contato) ou tocá-la intermitentemente (modo dinâmico, contato intermitente ou não-contato), de modo que a imagem obtida corresponde à convolução da topografia real da amostra com a forma da ponta, ou agulha. Há de se considerar, portanto, que esta é uma das principais fontes de artefatos de imagens da técnica.<sup>[106]</sup>

A aquisição de imagens envolve o monitoramento das deflexões sofridas pelo cantilever durante a varredura por um sistema óptico. Um laser incide sobre o cantilever e é refletido em um sensor de posicionamento de quatro quadrantes; este, por sua vez, dá informações de localização para o sistema de realimentação e controle. A posição do cantilever é corrigida então, a fim de restabelecer as forças atrativas e/ou repulsivas que atuam no cantilever, permitindo a obtenção de imagens.



**Figura 4.2.** (a) Diagrama de funcionamento do microscópio de varredura de força, (b) cantilevers triangulares vistos por MEV e (c) ponta triangular vista por MEV.<sup>[106]</sup>

Particularmente no estudo de polímeros, esta técnica oferece pelo menos uma vantagem em relação ao MEV, uma vez que dispensa o recobrimento das amostras. Além disso, amostras podem ser investigadas em diferentes condições (ar, vácuo ou meio líquido), havendo a possibilidade de se tomar medidas diretas de rugosidade e altura. Em alguns casos, imagens são obtidas com resolução atômica.

Parte das imagens de MFA apresentadas e discutidas no capítulo seguinte foram adquiridas no Laboratório de Filmes Finos (IQ/USP), em um microscópio PICO SPM-LE, no modo de contato intermitente em atmosfera normal e temperatura ambiente, usando cantilever de silício com frequência de ressonância de aproximadamente 290kHz. O processamento das imagens e a determinação da rugosidade média (rms) das amostras foram executados pelo *software* Pico Scan. Para a aquisição das imagens de AFM, o material formador da camada ativa foi depositado por *spin coating*, a 1000 rpm, sobre substratos de vidro recoberto com FTO.

Outras amostras da camada ativa dos dispositivos foram depositadas em substratos de poliéster (*spin coating*, 1000rpm) e também investigadas por MFA. Nesse caso, os experimentos foram realizados no Departamento de Física da

Universidade Federal do Paraná (UFPR) em um microscópio J3/Shimadzu-9500, operado no modo dinâmico em pressão normal e temperatura ambiente.

### 4.3.3. Voltametria cíclica

Com o objetivo de investigar o comportamento eletroquímico do material PS:OB, um experimento de voltametria cíclica foi executado no Departamento de Química da UFPR.

Esta técnica eletroquímica, uma das mais efetivas e versáteis no estudo de sistemas redox, consiste na aplicação de um potencial sobre um eletrodo que está imerso em uma solução e na leitura simultânea da corrente resultante. O registro do potencial aplicado *versus* a corrente gerada com o tempo (voltamograma cíclico, Figura 4.3) é feito de um potencial  $E_1$  até um potencial  $E_2$ , e daí até o potencial  $E_1$  novamente.

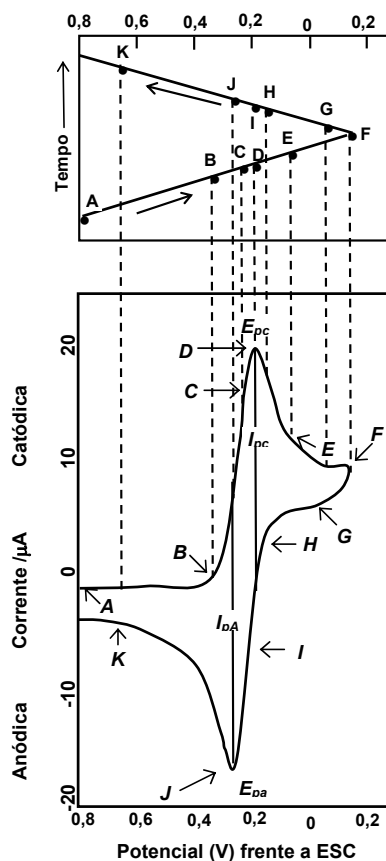


Figura 4.3. Representação esquemática de um voltamograma cíclico.<sup>[107]</sup>

A análise do voltamograma fornece parâmetros para a determinação do potencial formal de oxidação-redução ( $E^0$ ), por meio da equação 4.1; do mesmo modo que o número de elétrons transferidos no processo ( $n$ ) pode ser determinado pela equação 4.2. No caso de materiais para diodos, essa técnica permite também a avaliação da afinidade eletrônica da matriz.<sup>[108]</sup> Além disso, conforme a relação entre as correntes de pico anódica e catódica, o voltamograma permite classificar o sistema eletroquímico em reversível ( $i_{pA} / i_{pC} = 1$ ) ou irreversível.

$$E^0 = E_{pa} + E_{pc} / 2 \quad \text{Equação. 4.1}$$

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0,059/n \quad \text{Equação. 4.2}$$

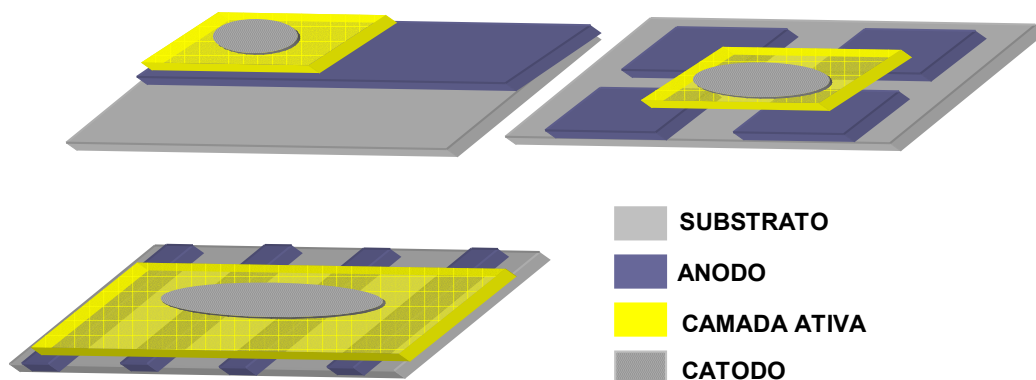
Para o estudo dos materiais PS:OB, amostras foram avaliadas em solução aquosa de KCl e em meio orgânico, quando se empregou solução de LiCl<sub>4</sub> em acetonitrila.

#### 4.4. Montagem e Caracterização dos Dispositivos

Os dispositivos foram construídos segundo uma arquitetura de monocamadas, sustentada, ora por substrato rígido, ora flexível. No primeiro caso, vidro puro ou vidro recoberto com FTO foram empregados, principalmente por serem transparentes. Já o poliéster, por sua vez, foi escolhido para servir de substrato flexível aos dispositivos, permitindo inclusive que a camada anódica fosse depositada por meio de impressão por jato de tinta. Os dispositivos foram montados de modo que a camada ativa ficasse acomodada entre os dois eletrodos e suportada pelo substrato, conforme indicado na Figura 4.4, variando a disposição da camada ativa e do eletrodo injetor de buracos.

O PEDOT:PSS adicionado de 1% de glicerol, cuja eficiência na injeção de buracos já foi demonstrada,<sup>[62-65]</sup> foi manualmente depositado sobre os substratos de vidro, com o auxílio de um pincel fino. A seguir, o processo de secagem desse contato foi acelerado por meio da exposição dos substratos a uma placa de aquecimento:  $\pm 5$  min, 100°C.





**Figura 4.4.** Diferentes arquiteturas empregadas na construção dos dispositivos.

No caso dos substratos de poliéster, a deposição se deu por meio de impressão por jato de tinta, usando uma impressora comercial adaptada. Cada substrato recebeu 10 camadas do PEDOT:PSS e foi deixado ao ar até a secagem completa.

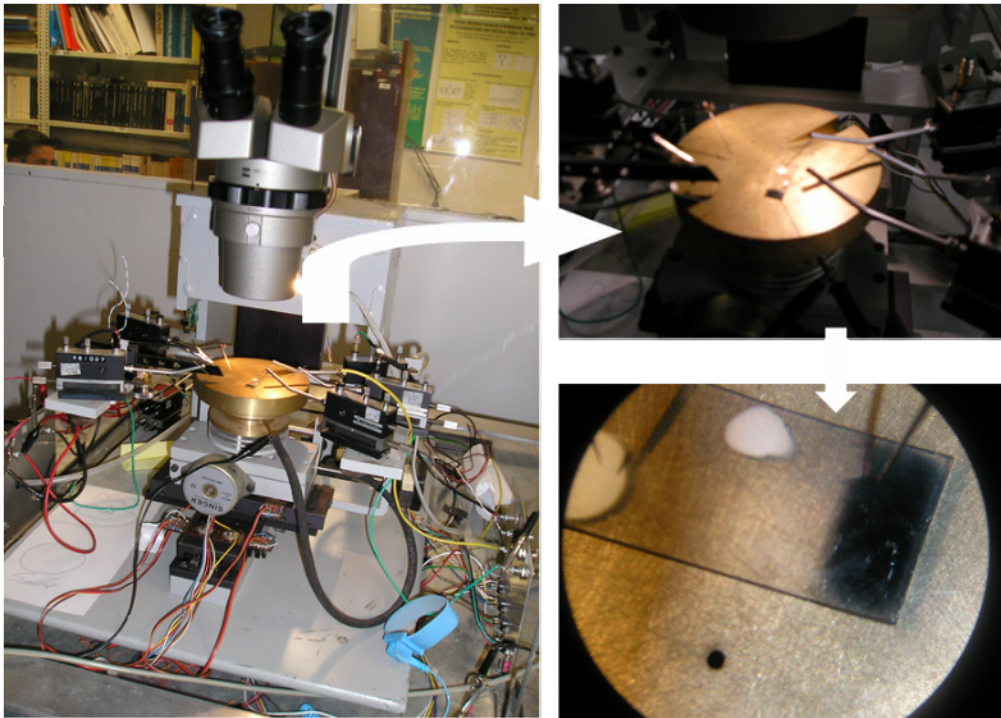
O método adotado para a deposição da camada ativa (solução polímero-OB ou polímero-COB) foi o espalhamento centrífugo da solução, com diferentes velocidades de rotação. Os experimentos foram realizados em um equipamento construído no Laboratório de Dispositivos e Circuitos Integrados– LDCI, do Departamento de Engenharia Elétrica da UnB, ilustrado na Figura 4.5.



**Figura 4.5.** Imagens digitais do “spin coater” construído no LTSD.

Por fim, como eletrodo superior foi empregado um condutor metálico de baixa função trabalho (para funcionar como injetor de elétrons): tinta condutiva de prata. Como técnica de aplicação foi adotada a pintura manual com um pincel fino, que depois de seca, permitiu a avaliação elétrica do dispositivo montado.

A caracterização dos dispositivos foi efetuada com base nas suas curvas características I-V, adquiridas em um Sistema Programável de Caracterização de Semicondutores Keithley 2400 (Figura 4.6), operando à temperatura ambiente. Uma vez que não foram registradas alterações nas medidas resultantes da variação de temperatura, luminosidade ou pressão, os experimentos foram realizados então em sala iluminada, sob temperatura e pressão ambientes. As rampas de voltagem foram aplicadas com uma frequência variando de 0,5 a 50,0 Hz.



**Figura 4.6.** Sistema Programável de Caracterização de Semicondutores Keithley 2400.

# Capítulo 5

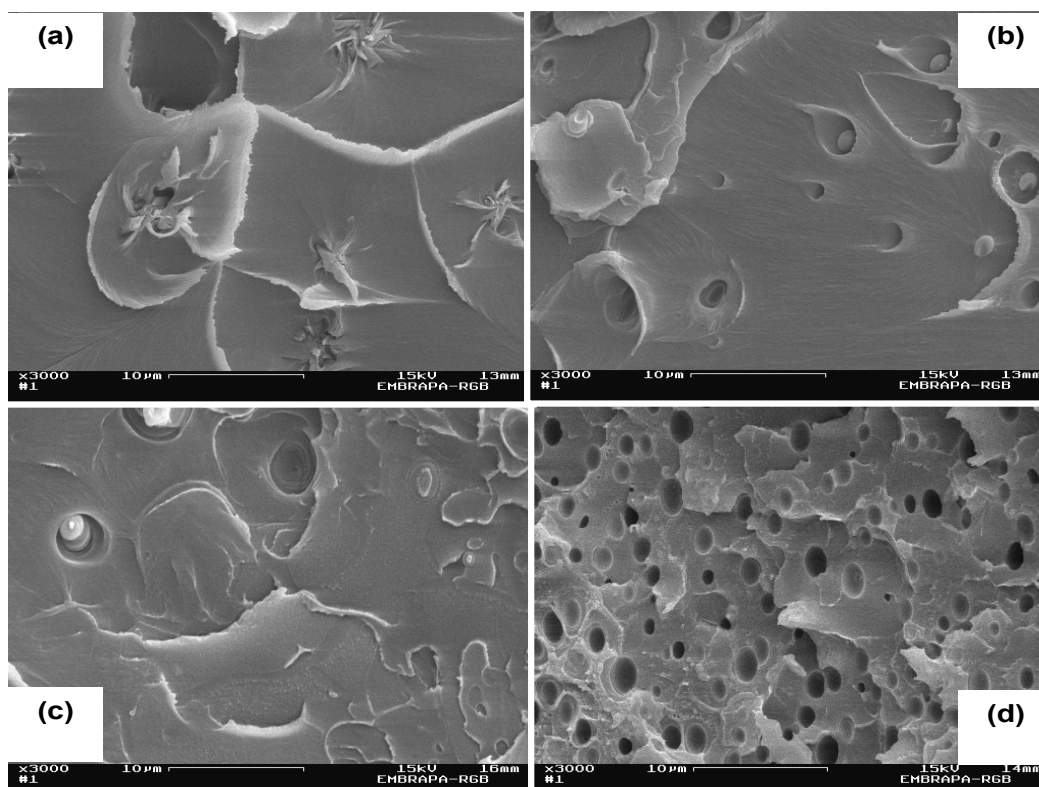
## *Discussão dos Resultados*

## 5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### 5.1. Caracterização dos Materiais PS:OB e PMAM:OB

Tendo em vista a proposta inicial desse trabalho, qual seja, a montagem e caracterização de um dispositivo polimérico emissor de luz, cuja camada ativa é composta por um polímero isolante modificado com o óleo de buriti (OB), uma rápida abordagem sobre as interações polímero:OB será apresentada nos próximos parágrafos.

Estudos calorimétricos<sup>[21,22]</sup> e espectroscópicos<sup>[22]</sup> em superfícies obtidas por *casting* (200 a 300  $\mu\text{m}$  de espessura) mostram que, após evaporação do solvente, ocorre separação de fases entre o óleo e os polímeros usados como matriz (PS e PMAM). Em decorrência da imiscibilidade entre os componentes, o óleo permanece aglomerado dentro da matriz. Essa observação está de acordo com os registros das imagens adquiridas por MEV (Figura 5.1) para amostras de PS:OB5 e PMAM:OB5, siglas usadas para designar matriz de PS ou PMAM modificada com 5% de OB.



**Figura 5.1.** Micrografias das amostras (a) PS, (b) PS:OB5, (c) PMAM e (d) PMAM:OB5; (x3000).

A morfologia das amostras revela uma vasta quantidade de microporos (1-5  $\mu\text{m}$ ) dispersos na matriz polimérica, contrastando com a superfície lisa dos polímeros puros.<sup>[22,109]</sup> Em comparação com estudos anteriores, aparentemente o teor de óleo reflete na quantidade de microporos, mas não influencia no tamanho das gotícula de óleo.<sup>[21,22,109]</sup>

A compatibilidade entre o OB e o PS mostrou-se mais efetiva do que a que se estabeleceu entre o óleo e o PMAM, pois para um mesmo percentual de óleo, a separação das fases ficou mais evidenciada para o segundo polímero.

Nessa configuração de gotículas, as propriedades do óleo permanecem inalteradas e o sistema assemelha-se de certo modo, aos sistemas poliméricos condutores gerados a partir da incorporação de partículas condutoras em uma matriz isolante, vide item 2.1.3. Além disso, matrizes poliméricas modificadas por corantes orgânicos, são freqüentemente utilizadas como componentes de OLED's.

Conforme indicaram os resultados de espectroscopia Raman, as interações polímero-óleo são mesmo fracas, pois não houve registro de surgimento ou deslocamento de picos em função do teor de óleo. Nos espectros mostrados nos Anexos 2 e 3, entretanto, é possível visualizar que a região correspondente ao estiramento dos grupos carbonila do OB ( $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ ) tem suas intensidades relativamente proporcionais ao teor de óleo nas matrizes poliméricas.<sup>[109]</sup>

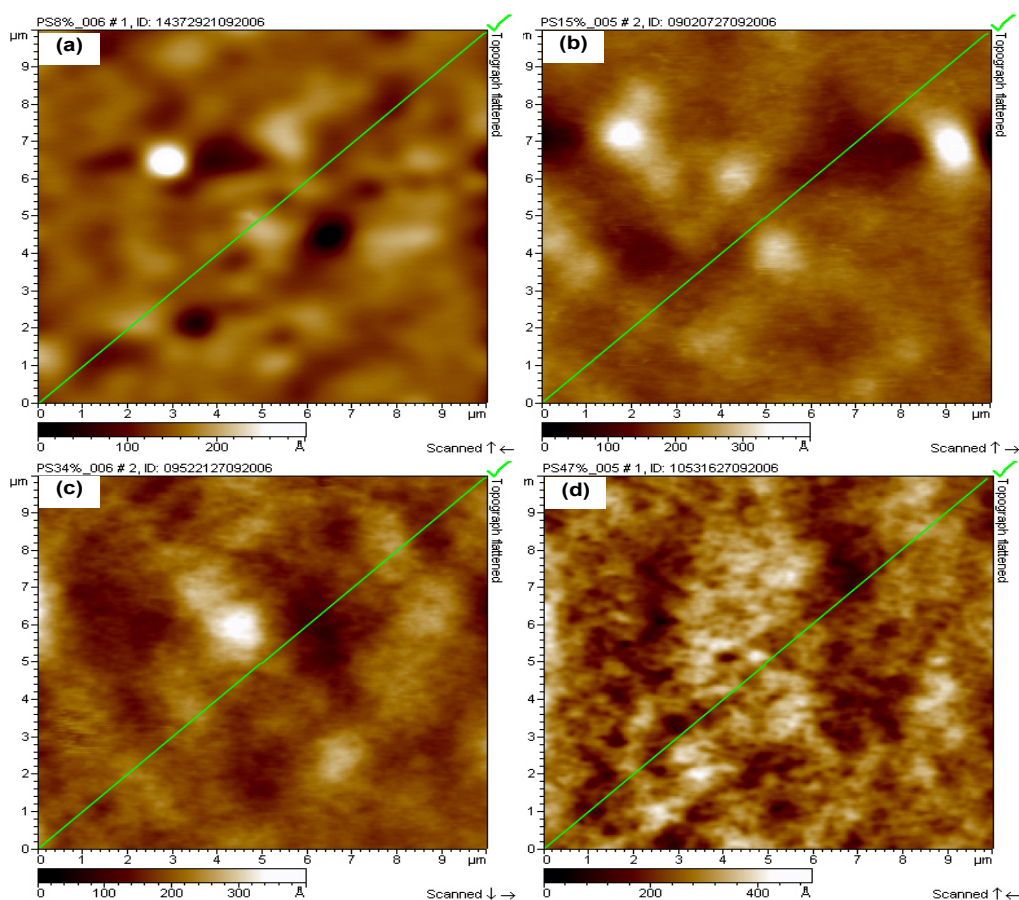
Por fim, espectros de absorção obtidos por meio da espectroscopia de fotoacústica (Anexo 4) mostraram que os materiais PS:OB apresentam considerável absorção na região de 300 a 500nm. Lamentavelmente, por conta de oscilações inerentes às medidas, não foi possível extrair desses espectros informações mais relevantes do que aquelas disponíveis até então. É importante salientar que essa investigação envolveu superfícies espessas dos materiais (200 a 300 $\mu\text{m}$ ), e que, por conta disso, alguns resultados podem eventualmente diferir daqueles que filmes finos apresentariam.

## 5.2. Caracterização da Camada Ativa dos Dispositivos

### 5.2.1. Microscopia de força atômica (MFA)

Um dos requisitos mais importantes para o bom desempenho de dispositivos eletrônicos poliméricos é, sem dúvida, a uniformidade da(s) camada(s) que os compõem. Fatores como a injeção e o transporte de cargas, podem ser facilitados ou bloqueados, dependendo da espessura da camada polimérica e da sua regularidade física e/ou química.

A topografia das camadas ativas dos dispositivos, obtidas por *spin coating* das soluções PS:OB (8, 15, 34 e 47%, referidas como PS:OB8, PS:OB15, PS:OB34 e PS:OB47, respectivamente) foi investigada por microscopia de força atômica (MFA). Na Figura 5.2 estão apresentadas as imagens topográficas 2D adquiridas para as amostras depositadas em substrato de vidro/FTO.



**Figura 5.2.** Imagens topográficas por MFA ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ) das amostras (a) PS:OB8, (b) PS:OB15, (c) PS:OB34, (d) PS:OB47 depositadas em substrato de vidro recoberto com FTO.

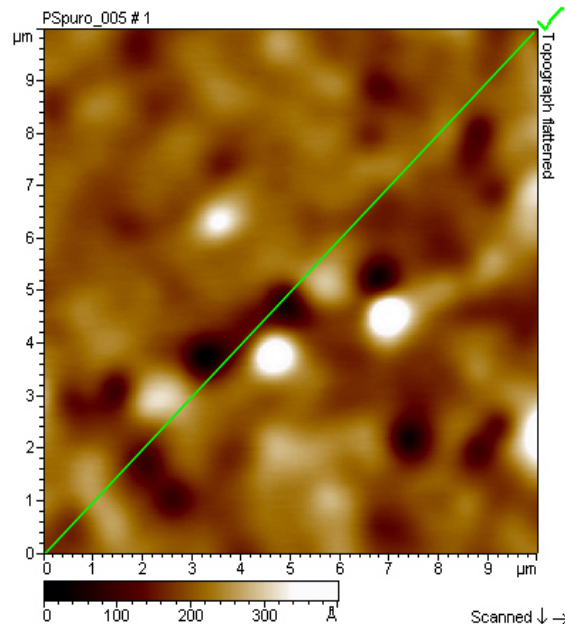
A linha verde sobre as imagens representa o corte transversal, uma ferramenta estatística que permite estimar a rugosidade média (rms) da superfície. Imagens adicionais, em 2D e 3D, bem como o gráfico rms de cada amostra, são apresentados no final deste volume, no Anexo 5.

O perfil geral das superfícies, ilustrado na Figura 5.2, é irregular, rugoso, composto de picos e vales. A frequência e a intensidade com que esses picos e vales são registrados guardam uma relação clara com o teor de óleo nas amostras. O aumento da concentração de óleo nos materiais PS:OB, depositados em substratos de vidro, reflete-se na quantidade e definição dos picos na superfície das amostras. Os valores de rms também apontam essa tendência, conforme a Tabela 5.1.

**Tabela 5.1.** Valores estimados da rugosidade média (rms) da superfície das amostras depositadas sobre vidro/FTO.

	PS:OB8	PS:OB15	PS:OB34	PS:OB47
rms (nm)	3,4	6,5	4,5	6,4

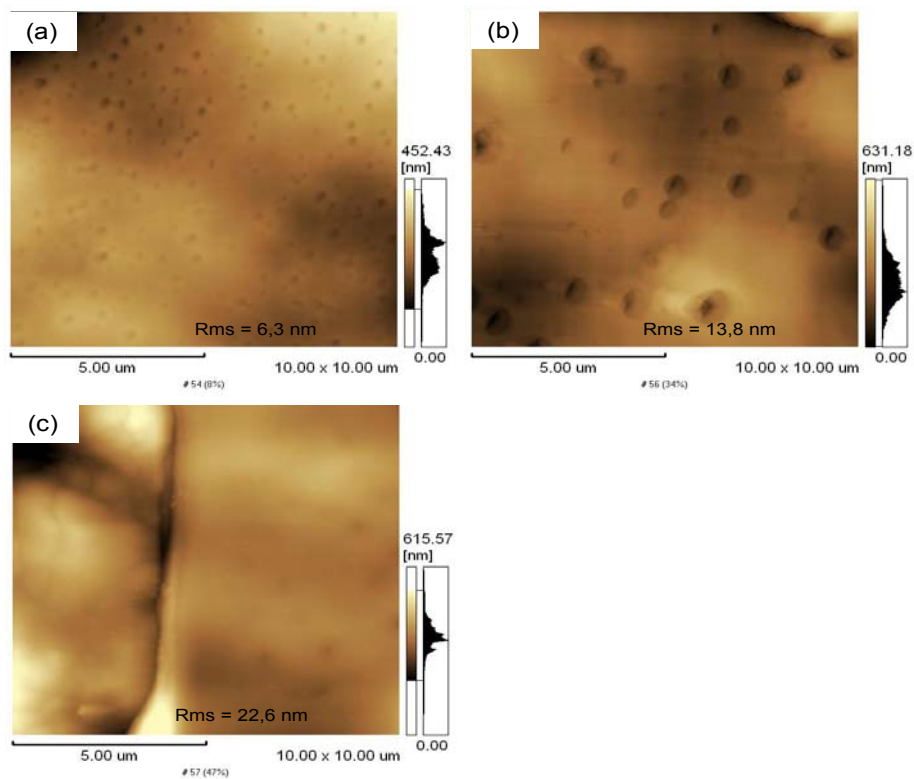
É interessante observar que a topografia das camadas PS:OB8 e PS:OB15 é muito semelhante àquela retratada para a amostra de PS puro (Figura 5.3).



**Figura 5.3.** Imagem topográfica por MFA ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ) da amostra PS depositada em substrato de vidro/FTO.

Por conta da baixa concentração, tais soluções são menos viscosas e, possivelmente, em consequência disso, apresentam melhor adesão ao substrato. Nesse caso, a superfície da camada apresenta também características do vidro, o qual é material amorfo e rugoso. Essas observações estão de acordo com o que foi registrado nas micrografias obtidas por MEV, tendo em vista a imiscibilidade do óleo com o polímero e a evaporação do solvente, a separação das fases é, então, inevitável e determina essa topografia bastante característica.

Em relação às camadas poliméricas depositadas em substrato de poliéster (Anexo 6), as seguintes observações se fazem necessárias. A primeira é que a irregularidade natural do substrato possibilita uma adesão mais efetiva da solução espalhada; colaborando também para isso, prováveis interações entre o substrato e o solvente. Embora a espessura dessas amostras não tenha sido medida, a partir das imagens topográficas mostradas na Figura 5.4, parece razoável propor que o volume de solução efetivamente aderido sobre a superfície plástica foi suficiente para encobrir praticamente todas as imperfeições do substrato e ainda permitir que se formasse uma superfície pontilhada de pequenos vales ( $\approx 1\mu\text{m}$ ).



**Figura 5.4.** Imagens topográficas por MFA das amostras dos materiais (a) PS:OB8 – (5x5  $\mu\text{m}^2$ ); (b) PS:OB34 – (5x5  $\mu\text{m}^2$ ) e (c) PS:OB47 – (10x10  $\mu\text{m}^2$ ), depositadas em substrato de poliéster.



Essa topografia lembra os registros por MEV das superfícies interiores fraturadas de amostras visivelmente mais espessas. A outra observação importante é que, aparentemente por conta da rugosidade elevada, não foi possível adquirir imagens da amostra PS:OB15 com razoável qualidade.

De modo geral, as imagens indicam que o aumento no teor de OB corresponde ao aumento nas dimensões dos vales, seja o substrato de vidro ou de poliéster. Tendo em vista a aplicação desses materiais como componente de dispositivos eletrônicos, esta característica é uma desvantagem em potencial. Tais irregularidades podem influenciar na distribuição do dopante e acelerar a degradação do dispositivo.

Entretanto, é preciso ter em mente que estes resultados representam apenas parcialmente as camadas poliméricas. Para um estudo mais consistente seria necessário um número maior de amostras e de imagens, bem como a utilização de outro modo de aquisição, uma vez que estas imagens topográficas nada permitem afirmar sobre o interior do material – trata-se de uma técnica estritamente superficial.

### **5.2.2. Ângulo de contato**

A variação do ângulo de contato, mais precisamente a histerese do ângulo de contato, também permite avaliar a rugosidade de uma superfície sólida. Os dados relacionados na Tabela 5.2 foram determinados para amostras de PS, PS:OB8, PS:OB15, PS:OB34 e PS:OB47 depositadas em substrato de vidro e de poliéster. A partir dessas informações, percebe-se uma leve tendência ao aumento da histerese da camada ativa com a concentração de óleo. Isto é, a superfície aparentemente fica mais rugosa, heterogênea. O valor de  $\theta_A$ , no entanto, não sofre mudança significativa no caso do substrato vidro, sinalizando que o OB não afeta a molhabilidade do polímero.

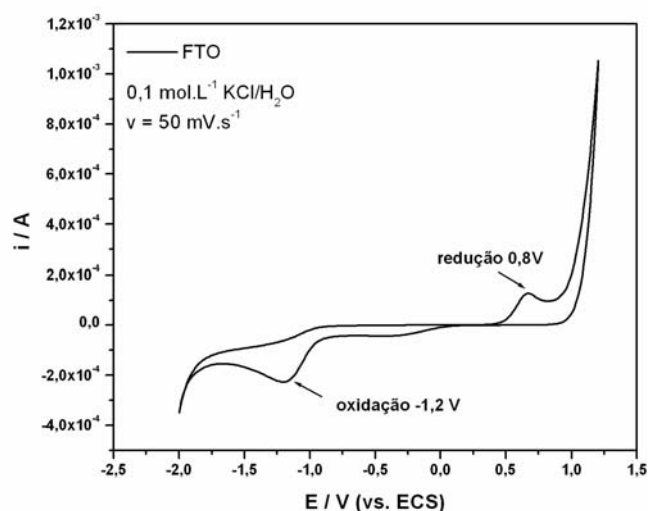
**Tabela 5.2.** Valores de  $\theta_A$ ,  $\theta_R$  e da histerese da amostra.

<b>Amostra</b>	<b><math>\theta_A</math> (°)</b>	<b><math>\theta_R</math> (°)</b>	<b><math>\Delta\theta</math> (°)</b>
<b>VIDRO</b>			
<b>Vidro puro</b>	47 ± 3	32 ± 0	15 ± 3
<b>FTO</b>	67 ± 5	41 ± 9	27 ± 4
<b>PS puro</b>	82 ± 3	78 ± 1	4 ± 2
<b>PS-8</b>	81,7 ± 0,6	78 ± 0	3,7 ± 0,6
<b>PS-15</b>	81 ± 2	77 ± 2	4 ± 2
<b>PS-34</b>	82 ± 2	76 ± 2	6,0 ± 0,6
<b>PS-47</b>	82 ± 2	76 ± 3	7 ± 2
<b>POLIÉSTER</b>			
<b>Poliéster</b>	81 ± 0	48 ± 2	34 ± 2
<b>PS puro</b>	96 ± 8	67 ± 5	29 ± 3
<b>PS-8</b>	81 ± 3	57 ± 4	24 ± 2
<b>PS-15</b>	90 ± 3	69 ± 6	21 ± 4
<b>PS-34</b>	117 ± 7	81 ± 11	36 ± 4
<b>PS-47</b>	93 ± 2	70 ± 3	23 ± 3

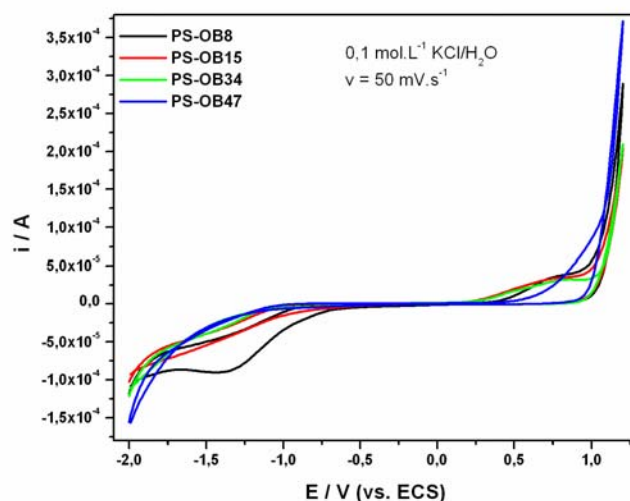
### 5.2.3. Voltametria cíclica

O comportamento eletroquímico das camadas ativas dos dispositivos foi investigado por meio de voltametria cíclica. A importância dessa técnica analítica aplicada à caracterização de materiais para diodos está no fato de que, por meio dela, pode-se identificar os processos de oxidação e redução e também determinar a afinidade eletrônica da matriz.<sup>[108]</sup>

Os voltamogramas adquiridos em solução aquosa de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> para uma camada do óxido de estranho dopado com flúor (FTO) e para as misturas PS:OB são mostrados a seguir. Em oposição ao que é observado no caso do FTO (Figura 5.5), as amostras de PS:OB usadas como camada ativa dos dispositivos não apresentam processo redox (Figura 5.6). O FTO tem sido usado com frequência, como camada bastante fina e transparente e eficiente injetor de buracos.



**Figura 5.5.** Voltamograma cíclico da amostra de óxido de estanho dopado com flúor, FTO.



**Figura 5.6.** Voltamogramas cíclicos das amostras de PS:OB nas diferentes concentrações.

A ausência de picos nos voltamogramas revela tratar-se de compostos desprovidos de espécies eletroativas, no meio em questão. Em consequência desse resultado, é razoável entender que a operação dos dispositivos baseados no OB ocorrerá por meio de outros mecanismos, que não processos de oxirredução.

### **5.3. Caracterização Elétrica dos Dispositivos**

O comportamento elétrico dos dispositivos construídos foi investigado por meio de suas curvas características I-V, ilustradas em fichas descritivas dispostas ao longo do texto, e também em anexos.

Os dispositivos são identificados por siglas que informam o número da amostra em questão, o anodo, a composição da camada ativa e o catodo. O substrato é mencionado apenas quando se trata do vidro recoberto com FTO, ressaltando a presença dessa camada. Dessa maneira, A23.FTO/PEDOT:PSS/PS:OB47/Ag identifica a amostra de número 23, depositada em substrato de vidro recoberto com FTO, constituída de anodo de PEDOT:PSS, camada ativa do material PS:OB47 e catodo de prata.

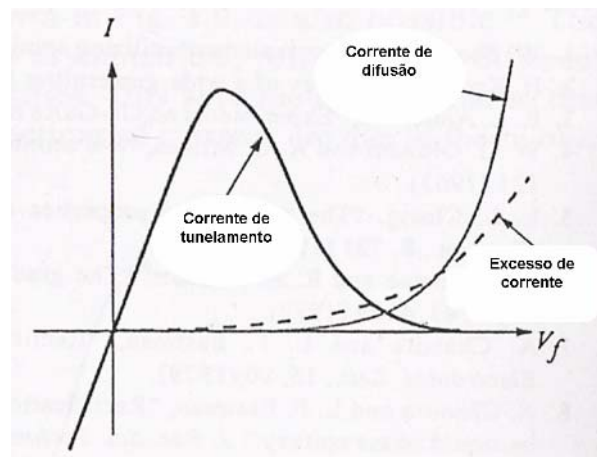
Os resultados para os dispositivos montados em substratos rígidos (vidro e vidro recoberto com FTO) e substrato flexível (poliéster) são apresentados, nessa ordem, nos parágrafos seguintes.

#### **5.3.1. Dispositivos de estrutura rígida – substrato de vidro recoberto com FTO**

Um dos parâmetros usados como indicadores do progresso da proposta foi a detecção de condutividade elétrica nas amostras. Além disso, considerando a estrutura básica dos dispositivos anodo/camada ativa/catodo, a expectativa era de que os mesmos funcionassem de acordo com um diodo. Mais precisamente, um diodo tipo Schottky, devido à natureza das barreiras que se estabelecem numa estrutura metal/semicondutor/metal.<sup>[110]</sup>

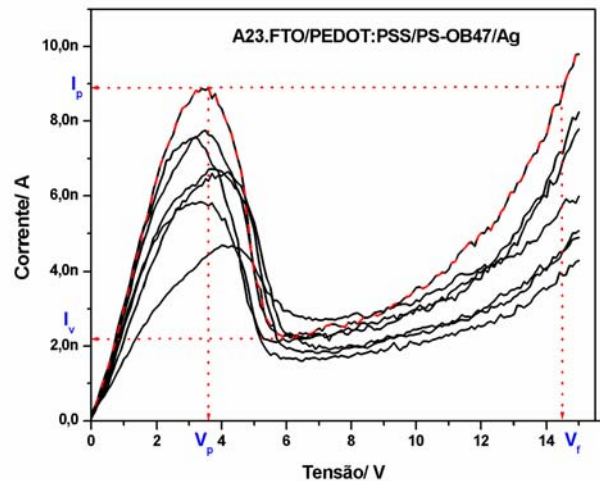
Já de início, foi registrado que os dispositivos construídos com as matrizes dopadas com o OB apresentavam condutividade apreciável, em contraste com aqueles dispositivos de camada polimérica isolante. Entretanto, é preciso ressaltar que, devido às irregularidades das camadas envolvidas, a reprodutibilidade do sistema fica prejudicada. Apesar disso, um percentual considerável das amostras apresentou não só o esperado comportamento de diodo, mas suas curvas I-V mostraram também o perfil de um diodo túnel, onde

certa região da curva exibe a forma de um “N”. Em um diodo tipo túnel, a corrente é composta por dois componentes, sendo que o tunelamento de elétrons entre a banda de condução e a banda de valência é o componente responsável pelo surgimento de uma região que apresenta resistência diferencial negativa – NDR, *negative differential resistance* – em referência à resistência negativa controlada pela tensão. A Figura 5.7 exemplifica bem a situação.<sup>[110]</sup>



**Figura 5.7.** Componentes da corrente de um diodo túnel.<sup>[111]</sup>

A Figura 5.8. mostra uma série de medidas realizadas em um dispositivo FTO/PEDOT:PSS/PS:OB47/Ag, adquiridas sob alternância de polarização direta e reversa (não mostradas na figura). Nesse tipo de curva, três parâmetros devem ser observados: primeiro, a tensão crítica ( $V_p$ ), que corresponde ao ponto de máximo tunelamento. Os outros dois são a corrente de tunelamento de pico ( $I_p$ ) e a corrente de vale ( $I_v$ ), de onde deriva a razão  $I_p/I_v$ , invariavelmente usada na caracterização de um diodo túnel. A razão  $V_p/V_f$  também é usada, para quantificar as variações de tensão entre duas regiões de resistência positiva.

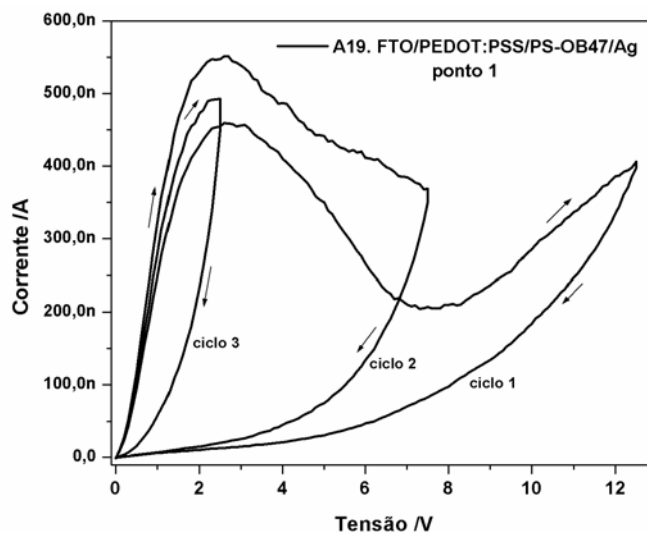


**Figura 5.8.** Curva I-V do dispositivo A23.FTO/PEDOT:PSS/PS:OB47/Ag.

Tomando-se como exemplo a linha vermelha, que refere-se aos dados adquiridos na primeira medida, tem-se uma tensão crítica de tunelamento baixa (3,6 V) e razão  $I_p/I_v$  de aproximadamente 4, comparável à do silício que varia entre 3 e 5.<sup>[110]</sup> Observou-se uma variação relativamente ampla de  $I_p$ , cujos valores oscilaram aleatoriamente entre vários micra e alguns nanoampère, de amostra para amostra, ou mesmo para pontos diferentes de uma mesma amostra. Conforme apontado anteriormente, a reprodutibilidade desses dispositivos é comprometida pelas características químicas, topográficas e morfológicas do material PS:OB. Então, salienta-se que a Figura 5.8 ilustra o comportamento de um considerável número de amostras montadas em substrato de vidro com FTO. Informações detalhadas de sua fabricação e de outras amostras, incluindo as diversas curvas adquiridas em diferentes pontos da amostra, são mostradas no Anexo 7.

Uma situação particular permite colocar os dispositivos em questão junto àqueles que apresentam duas condutividades para a mesma voltagem, os dispositivos biestáveis. Essa afirmação é baseada na observação de que eles apresentam um outro estado de condução, além da NDR, de acordo com ilustração da Figura 5.9. No caso específico, trata-se do dispositivo identificado por A19.FTO/PEDOT:PSS/PS:OB47/Ag, cujos eletrodos foram aplicados manualmente, mas a camada ativa (1 mL da solução PS:OB47) foi depositada por

espalhamento centrífugo, a 1000 rpm de acordo com descrição de sua ficha no Anexo 7.



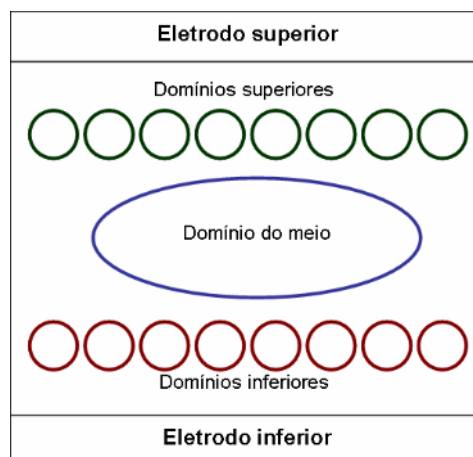
**Figura 5.9.** Curvas I-V do dispositivo A19. FTO/PEDOT:PSS/PS:OB47/Ag.

Uma primeira excursão de 0 a 12,5 V resulta em uma curva de mais alta condução, com uma notável região de NDR. Nesse ponto, se a voltagem é reduzida para 0V, uma segunda curva é registrada, de mais baixa condução. Ou seja, o dispositivo opera em uma situação rara, histerese associada à NDR. Outras excursões no sentido positivo da tensão, a partir desse estado, resultam na repetição da curva de baixa corrente. Porém, uma excursão no sentido negativo da tensão, até -12,5 V, restaura o estado de condução inicial, que corresponde a um diodo tunel.<sup>[111]</sup>

Registros semelhantes ao descrito aqui são relatados na literatura.<sup>[34,111-115]</sup> Propõe-se, então, uma analogia ao Modelo de Hubbard usado por Ma *et al.*,<sup>[116]</sup> para explicar as propriedades de transporte em dispositivos biestáveis formados por nanopartículas metálicas intercaladas entre duas camadas orgânicas. Ao se considerar que a NDR é devida ao preenchimento progressivo de estados energéticos degenerados que permitem o tunelamento, a ausência do perfil N nas curvas adquiridas após sucessivas excursões positivas deve indicar que os elétrons injetados permanecem armadilhados nesses estados por um período longo, mesmo quando a aplicação do potencial é suspensa. Daí, a aplicação sucessiva de tensão no sentido positivo mostrar-se dominada pela corrente de

difusão; uma vez que, aqueles estados antes vazios não se encontram mais disponíveis para que o tunelamento ocorra novamente. Desse modo, a curva obtida exhibe o perfil de um diodo convencional, evidenciando a histerese do dispositivo. A inversão do sentido da tensão parece promover o esvaziamento dos níveis degenerados, já que após isso, e depois da aplicação de potencial positivo, registrou-se novamente a NDR.

Rozenberg *et al.*<sup>[115]</sup> propuseram um modelo teórico para explicar a observação de fenômenos dessa natureza nos chamados dispositivos de memória não volátil, entre os quais encontram-se aqueles com estrutura semelhante à proposta nesse trabalho: um semiconductor encontra-se ensanduichado entre dois eletrodos metálicos, conforme representação esquemática da Figura 5.10.



**Figura 5.10.** Representação esquemática do modelo de Rozenberg para dispositivos de memória não volátil.<sup>[117]</sup>

O modelo considera o sistema como um meio inerte (isolante) no qual estão dispersos domínios metálicos não percolados, que correspondem, por sua vez, a armadilhas de carga tais como nanodomínios, dopantes ou *clusters* metálicos. Assume-se também que é possível a existência de três domínios distintos nesse meio isolante.

De acordo com os autores, pode-se considerar que os portadores de carga são encontrados, o tempo todo, nos eletrodos ou nos domínios. A corrente de deriva pode ser tomada como nula, uma vez que esses portadores somente se



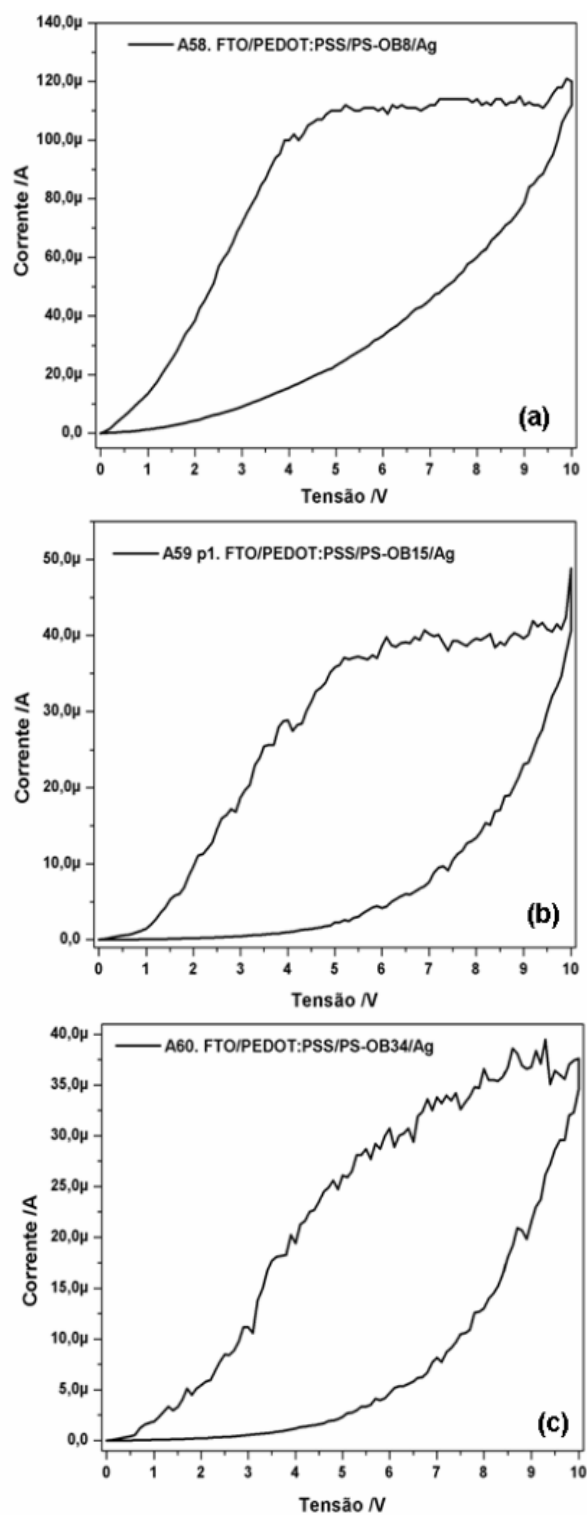
movimentam, por saltos entre os domínios e/ou entre um domínio e um eletrodo, quando uma tensão externa é aplicada. Ou seja, após a injeção de cargas, o tunelamento é o principal mecanismo de condução. Além disso, o modelo propõe que as dimensões físicas de um domínio são diretamente proporcionais ao número de estados que ele pode ter, sugerindo que a condução pode ser também limitada pela carga espacial.<sup>[117]</sup>

Esta última proposição parece indicar que menores teores de óleo na matriz isolante resultariam em uma menor quantidade de estados disponíveis, dificultando assim o tunelamento. De fato, não houve registro de NDR nas curvas características das amostras preparadas com 8, 15 e 34% de OB na matriz, conforme mostrado na Figura 5.11 e no Anexo 7.

No que diz respeito à histerese, as curvas características dos dispositivos FTO/PEDOT:PSS/PS:OB8/Ag, FTO/PEDOT:PSS/PS:OB15/Ag e FTO/PEDOT:PSS/PS:OB34/Ag) são similares às curvas dos dispositivos FTO/PEDOT:PSS/PS:OB47. As curvas de condução mais baixa têm o perfil de um diodo convencional, com a corrente máxima em torno de  $10^{-6}$  A.

Dois aspectos importantes se destacam no perfil das curvas de condução mais alta. O primeiro deles, observado nas curvas dos dispositivos com 8 e 15 % de OB na matriz de PS, é a estabilização da corrente de difusão observada quando a tensão aplicada está entre 5 e 9 V (Figuras 5.11a e 5.11b). Já o que chama atenção na curva do dispositivo com 34% de OB – e também na amostra com 15% de OB – é a presença do que lembra pequenos degraus ao longo da curva (Figuras 5.11b e 5.11c).

Assumindo que os diferentes teores de óleo adicionam diferentes quantidades de estados dentro do *gap* energético da matriz, então deve haver uma distribuição ótima dos domínios do óleo dentro da matriz, de modo a favorecer o tunelamento dos elétrons entre os estados disponíveis dentro do material isolante. Caso contrário, a condução ocorre por meio de outros mecanismos, os quais ainda não estão elucidados.



**Figura 5.11.** Curvas I-V dos dispositivos (a) FTO/PEDOT:PSS/PS:OB8/Ag, (b) FTO/PEDOT:PSS/PS:OB15/Ag e (c) FTO/PEDOT:PSS/PS:OB34/Ag.

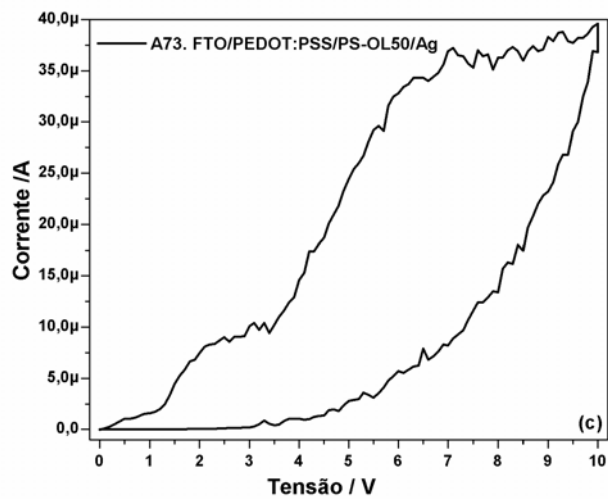
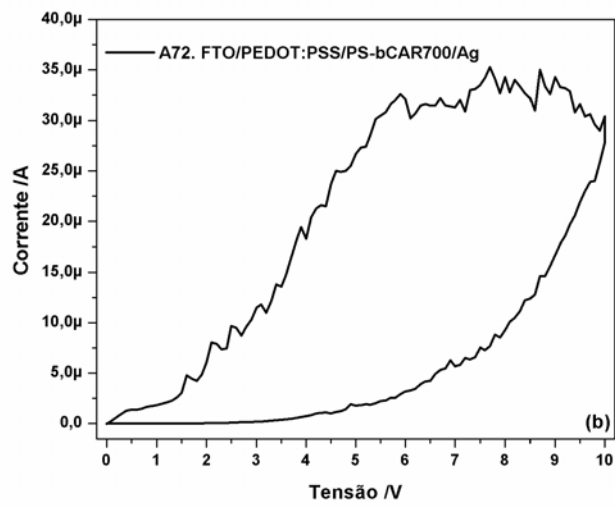
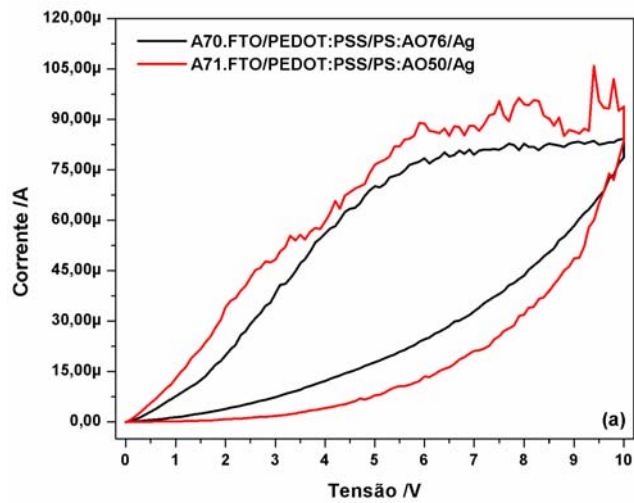
Infelizmente, as imagens micrográficas por MEV e por MFA foram tomadas em uma amostragem pequena e, por isso, não forneceram dados conclusivos sobre a morfologia, a topografia e interface das camadas dos dispositivos. Além disso,

somente um número reduzido das amostras preparadas teve a espessura das camadas determinadas (~5000 nm), mesmo levando-se em conta procedimentos experimentais em busca de uniformização da camada ativa. Portanto, fica evidente a necessidade de refinamentos experimentais (por exemplo, aquisição de imagens de MFA no modo de detecção de fases); visando uma descrição mais precisa desse material, a fim de esclarecer as relações com os fenômenos elétricos observados.

O comportamento tipicamente resistivo dos dispositivos formados por camada ativa isenta do OB (curvas não mostradas) confirma a expectativa de que os eventos elétricos observados são de fato consequência da dopagem da matriz, em conformidade com a proposta de Rozenberg *et al.*<sup>[117]</sup> As curvas I-V dos dispositivos baseados em dopantes diferentes do OB (Figura 5.12) mostram que é razoável propor uma analogia entre o modelo teórico de Rozenberg *et al.*<sup>[117]</sup> e os fenômenos descritos até aqui.

Conforme ilustra a Figura 5.12, as curvas características dos dispositivos baseados no ácido oléico (AO), no  $\beta$ -caroteno (bCAR) e no óleo de linhaça (OL) também apresentaram dois estados de condução. A curva de condução mais baixa exibe o perfil de um diodo convencional, onde a corrente máxima atinge algumas dezenas de microampères. Aparentemente o estado de condução mais alta nesses dispositivos é regido por mecanismos – ainda não determinados – semelhantes aos que operam naqueles com menor teor de OB na camada ativa (Figura 5.11).

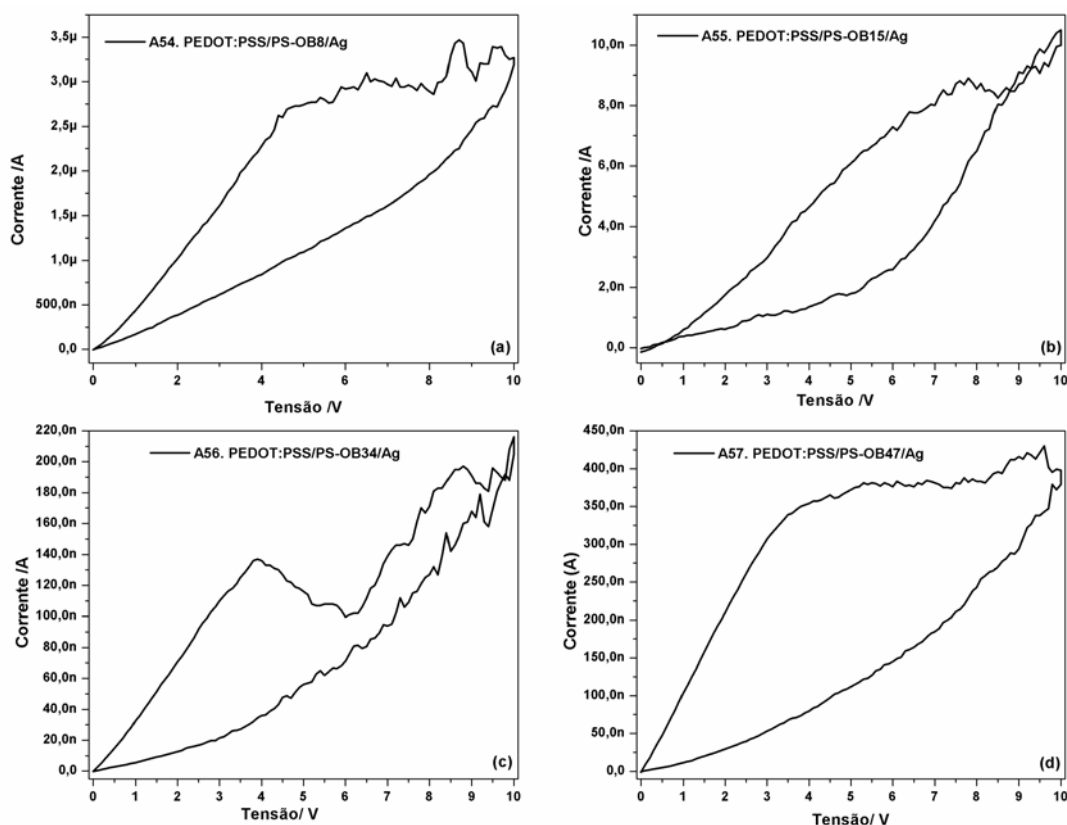
Do ponto de vista dos modelos teóricos apresentados, esses e os outros resultados já descritos sugerem que a distribuição do dopante na matriz polimérica isolante é responsável pelos fenômenos elétricos observados. Não há dúvida de que a interface entre a camada semicondutora e cada um dos eletrodos deve ser a mais regular possível, como forma de otimizar a injeção de cargas.



**Figura 5.12.** Curvas I-V dos dispositivos (a) FTO/PEDOT:PSS/PS-AO50 e FTO/PEDOT:PSS/PS-AO76/Ag, (b) FTO/PEDOT:PSS/PS-bCAR700/Ag e (c) FTO/PEDOT:PSS/PS-OL50/Ag.

### 5.3.2. Dispositivos de estrutura flexível – substrato de poliéster

As curvas I-V dos dispositivos flexíveis PEDOT:PSS/PS:OB8/Ag, PEDOT:PSS/PS:OB15/Ag, PEDOT:PSS/PS:OB34/Ag e PEDOT:PSS/PS:OB47/Ag, mostradas na Figura 5.13, exibem algumas semelhanças com aquelas discutidas na seção anterior. Entre elas, o fato de que todos os dispositivos apresentaram comportamento de diodo e histerese; houve estabilização da corrente nos dispositivos com 8 e 47% de OB, e a forma de “N” foi registrada nas curvas dos dispositivos com 15 e 34% do OB.



**Figura 5.13.** Curvas I-V dos dispositivos (a) PEDOT:PSS/PS:OB8/Ag, (b) PEDOT:PSS/PS:OB15/Ag, (c) PEDOT:PSS/PS:OB34/Ag e (d) PEDOT:PSS/PS:OB47/Ag.

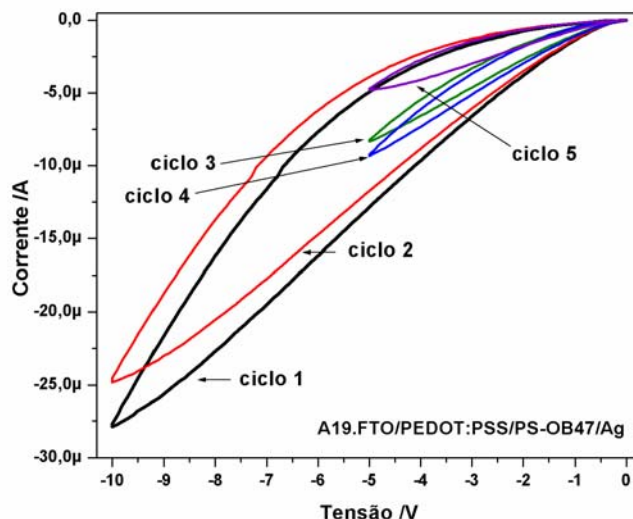
A causa mais provável desses resultados deve estar relacionada com a morfologia das camadas ativas, conforme sugerem as medidas do ângulo de

contato (Tabela 5.2) e os resultados de MFA (Tabela 5.1 e Figuras 5.2 - 5.4). As imagens topográficas dessas amostras mostram claramente a existência de vales profundos dispersos na superfície dos materiais PS:OB, os quais atuam como grandes armadilhas de cargas. A partir da constatação de que a observação desses fenômenos é altamente dependente da morfologia da camada ativa, fica ainda mais evidente a necessidade de controlar, especialmente, essa variável.

### **5.3.3. Considerações finais**

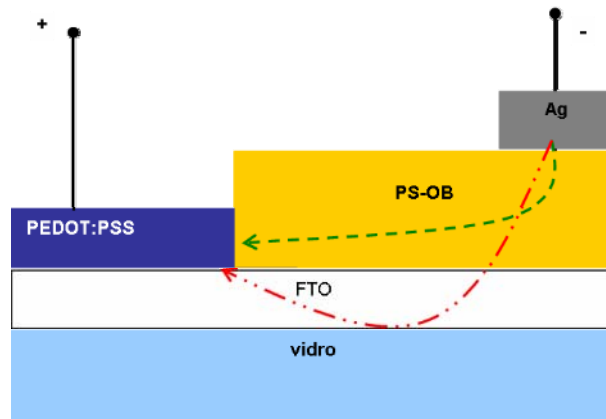
Para completar as discussões acerca da caracterização elétrica dos dispositivos baseados no OB, algumas considerações devem ser feitas, quanto: 1) ao perfil das curvas características dos dispositivos com camada ativa do tipo PS:OB, operando no sentido de polarização reversa; 2) ao uso de diferentes apresentações do eletrodo de prata (cola ou tinta condutiva); 3) ao perfil das curvas características dos dispositivos com camada ativa do tipo PMAM:OB; e 4) ao desempenho de dispositivos construídos sobre substratos de vidro puro, sem o FTO.

A operação dos dispositivos com camada ativa do tipo PS:OB em potenciais negativos depende, aparentemente, da difusão dos portadores injetados na matriz. O perfil observado com maior frequência, ilustrado na Figura 5.14, exhibe comportamento de diodo com histerese associada. Fica evidente também que se trata de um comportamento reprodutível, embora a degradação do dispositivo resulte em diminuição considerável da corrente máxima observada, com o decorrer de seu funcionamento.



**Figura 5.14.** Curvas I-V do dispositivo PEDOT:PSS/ PS:OB47/Ag sob polarização reversa: ciclos 1 e 2: 0 a -10V; ciclos 3, 4 e 5: 0 a -5V.

Dispositivos optoeletrônicos orgânicos, especialmente aqueles compostos por polímeros condutores, são reconhecidamente susceptíveis à degradação; sendo que a umidade e o oxigênio do ar atuam como os principais agentes degradantes. No caso específico dos dispositivos em questão, um outro fator experimental teve influência forte e decisiva nos resultados adquiridos, qual seja a substituição da cola de prata por uma tinta condutiva, como eletrodo injetor de elétrons. Em consequência da interação mais efetiva que se estabeleceu entre o eletrodo e a camada polimérica, as curvas I-V mostraram um perfil diferente dos registrados até então, caracterizado principalmente pela presença de um pico de condução entre 0 e 5V (por exemplo, amostra 143 - anexo 6). Considerando a provável alteração na interface Ag/PS:OB, a condução provavelmente ocorre por uma via alternativa (linha vermelha na Figura 5.15), e não de acordo com a situação desejada (linha verde, Figura 5.15).

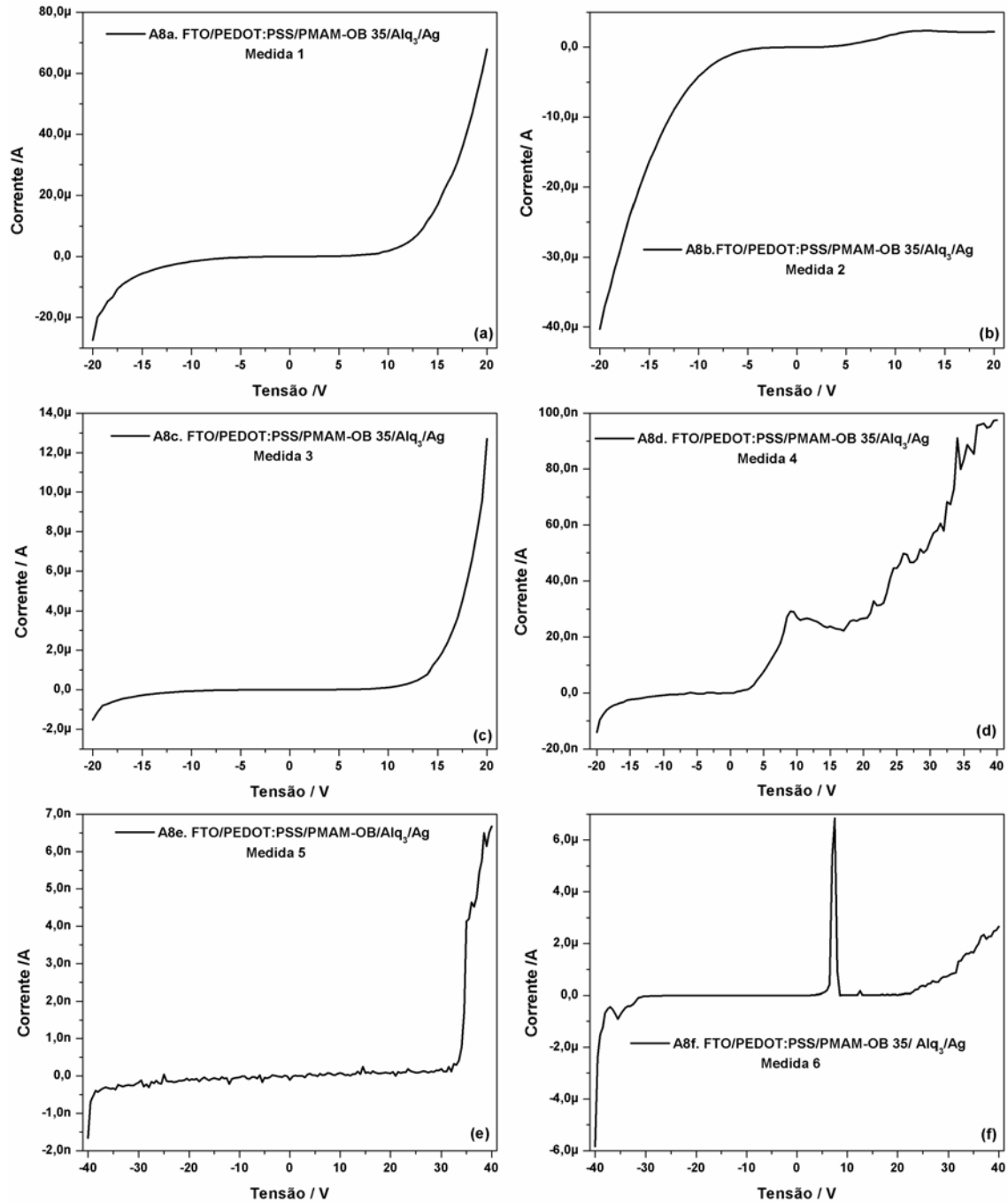


**Figura 5.15.** Representação esquemática da estrutura dos dispositivos mostrando os caminhos pelos quais a condução pode ocorrer.

A diferença mais contundente entre as curvas características dos dispositivos PEDOT:PSS/PS:OB/Ag – construídos sobre o vidro puro – e aqueles com a camada de FTO, foi observada no comportamento mais resistivo das amostras sem o óxido de estanho. O emprego do FTO, aliás, teve como finalidade melhorar a condutividade dos dispositivos e facilitar a injeção de cargas, mas parece contribuir também para minimizar a degradação dos dispositivos.

Em razão desse e de outros fatores experimentais, a montagem e subsequente caracterização dos dispositivos com camada ativa do tipo PMAM:OB foi prejudicada. Os poucos dados elétricos disponíveis revelaram um comportamento de diodo bastante definido, quando sob polarização direta, de acordo com ilustração da Figura 5.16. Entretanto, diante de uma amostragem tão pequena, seria imprudente generalizar este resultado. Ainda mais porque uma ressalva importante sobre a estrutura do dispositivo, cujo funcionamento é mostrado na Figura 5.16, precisa ser feita. A fim de melhorar o transporte de elétrons, empreendeu-se a tentativa de depositar uma camada extra de 8-tris (hidroxiquinolinato de alumínio), Alq<sub>3</sub>. Infelizmente, o número reduzido de dados não permitiu estimar a eficiência desse procedimento.





**Figura 5.16.** Curvas I-V do dispositivo PEDOT:PSS/ PMAM:OB35/Alq<sub>3</sub>/Ag sob polarização reversa: ciclos 1 e 2: 0 a -10V; ciclos 3, 4 e 5: 0 a -5V.

Não resta dúvida quanto à necessidade de se aperfeiçoar a produção dos dispositivos eletrônicos baseados no OB, bem como caracterizá-los da maneira mais ampla possível. Não somente as propriedades elétricas do material PS:OB merecem um aprofundamento, mas também a variação controlada delas. Por isso, é fundamental o estabelecimento de protocolos que permitam um maior

controle sobre a morfologia das camadas envolvidas, e também uma avaliação mais precisa das interfaces entre os componentes. Acredita-se que, desse modo, a idéia de construir diodos emissores de luz a partir do OB, possa ser concretizada, com resultados bastante expressivos. A esse respeito, é preciso considerar também a necessidade de se adquirir a curva de eletroluminescência dos dispositivos; afinal, por meio dela até emissões muito baixas, indetectáveis naturalmente, poderão ser registradas.

Os dispositivos com NDR apresentam grande potencial para aplicação em memórias de baixa potência e circuitos lógicos, podendo desempenhar diversas funções em circuitos de alta velocidade, como por exemplo: chaveamento, oscilação e amplificação. Entretanto, a ocorrência desse fenômeno é geralmente observada entre os semicondutores inorgânicos, os quais apresentam como limitação o fato de não operarem em temperatura ambiente.

A originalidade do nosso trabalho consiste na proposta de utilização de um novo material orgânico (óleo de buriti) e no fato de que todas as etapas envolvidas na construção e caracterização dos dispositivos foram executadas em atmosfera e temperatura ambientes. Isso representa de imediato um barateamento nos custos da produção, quando comparamos com as técnicas usuais.

# Capítulo 6

## *Conclusões e perspectivas*

## 6. Conclusões e Perspectivas

Em conjunto, os experimentos desenvolvidos e os dados obtidos até aqui permitem classificar esse projeto de pesquisa como um estudo preliminar visando à construção e caracterização de dispositivos optoeletrônicos baseados no OB. Tanto os resultados experimentais como os teóricos são encorajadores, e sinalizam para o sucesso do propósito de construir LEDs ou LECs a partir de uma matriz isolante modificada com o OB.

O estudo teórico apontou os carotenóides – especialmente o *trans*- $\beta$ -caroteno – como os principais contribuintes para as propriedades ópticas dos materiais PS:OB. Acredita-se que a fluorescência do *trans*- $\beta$ -caroteno, usualmente baixa, pôde ser registrada com intensidade superior graças à sobreposição de níveis eletrônicos intermediários.

Dentre os resultados experimentais mais empolgantes está o registro de que os dispositivos do tipo FTO/PEDOT:PSS/PS:OB/Ag apresentam comportamento de diodo e histerese, caracterizando dois estados de condução bastante distintos. Muito provavelmente devido à alta concentração de óleo na matriz, as curvas características dos dispositivos com camada ativa PS:OB47 exibiram, para o estado de condução mais alta, o perfil de NDR. Acredita-se que a condução, nesse caso, ocorra por meio do tunelamento das cargas injetadas entre os eletrodos e os diferentes domínios do óleo na matriz.

Segundo esse pensamento, a morfologia da camada ativa tem papel preponderante nos fenômenos registrados, uma vez que, para cada conjunto PS/dopante, deve haver uma distribuição ótima tal que favoreça o tunelamento. Aliás, o número de estados energéticos disponíveis está sendo considerado como proporcional à quantidade e dimensões físicas dos domínios do dopante na matriz.

Quanto ao emprego de diferentes substratos, as variações elétricas observadas podem ser decorrentes do tipo de interação com os demais componentes, sobretudo a camada ativa. O emprego do substrato de poliéster tem como principal vantagem a possibilidade de fabricação de dispositivos flexíveis, permitindo inclusive o uso da impressão por jato de tinta como método de deposição de camadas. Já o vidro recoberto com FTO contribui positivamente

para o aumento da condutividade dos dispositivos, e também lhes garante maior estabilidade.

Em restrição ao número de variáveis no sistema, apenas um par de eletrodos (PEDOT:PSS e Ag) foi usado na construção dos dispositivos. Contribuíram também para essa escolha a disponibilidade e facilidade de manipulação dos materiais, mas cabe ainda avaliar o desempenho de outros materiais, como ligas metálicas ou metais com menor função trabalho.

Conforme as evidências discutidas, o controle morfológico das amostras é indispensável para melhorar o desempenho dos dispositivos. O encapsulamento dos dispositivos é uma medida a ser tomada, a fim de minimizar a ação da umidade e do oxigênio.

Registra-se também a necessidade de aquisição da curva de eletroluminescência dos dispositivos, uma vez que a emissão de luz não foi detectada em nenhum dos casos relatados aqui. Mas, embora ainda careça de ajustes, a metodologia mostrou-se adequada, permitindo que diversos aspectos fossem avaliados e fornecendo resultados bastante gratificantes.

Portanto, de acordo com a proposta desse projeto, foram construídos dispositivos eletrônicos baseados no OB, os quais funcionam como um diodo e apresentam histerese; o efeito de NDR também foi registrado. Essas observações apontam para a possibilidade de aplicação desses dispositivos em circuitos lógicos e elementos de memória; além do que, sustentam o propósito inicial de construir dispositivos optoeletrônicos.

Além da utilização de um material orgânico natural, o óleo de buriti, destaca-se também na originalidade da proposta, a praticidade de se trabalhar em temperatura e atmosfera ambientes e a qualidade dos resultados obtidos nessas condições. Assim, foi provado ser vantajosa a utilização de misturas do óleo de buriti com polímeros constituindo a camada ativa em dispositivos eletrônicos orgânicos que apresentam NDR e histerese associados, podendo ser empregados como componentes de memória, chaveadores, transistores e outros. A simplificação e o barateamento do processo de produção de dispositivos eletrônicos orgânicos de acordo com a presente proposta são bastante claros, uma vez que dispensa a rigidez de condições experimentais, podendo ser produzidos mesmo em laboratórios pequenos, de poucos recursos.

## Referências Bibliográficas

1. Atvars, T. D. Z.; de Oliveira, H. P. M.; Cossiello, R. F.; Akcelrud, L. *Quim. Nova*, **2006**, 29 (2), 277.
2. Electrochromic Polymers. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley and Sons, p. 591-614.
3. Light-Emitting Diodes. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley and Sons, p.87-100.
4. Rabello, M. *Aditivação de Polímeros*. São Paulo: Artiber, 2000.
5. Al-Malaika, S. *et al.* *Polym. Degrad. and Stab.*, v. 64, p. 145-156. **1999**.
6. Barrett, L. W.; Sperling, L. H.; Murphy, C. J.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1993**, 70, 523.
7. Jayadas, N. H.; Nair, K. P.; *Tribology International* **2005**, x, y.
8. Dasgupta, S.; Agrawal, S. L.; Bandyopadhyay, S.; chakraborty, S.; Mukhopadhyay, R.; malkani, R. K.; Ameta, S. C.; *Polymer Testing* **2007**, 26, 489.
9. Okiemen, F. E.; *Ind. Crops and Products*, **2002**, 15, 71.
10. Coombs, J.; Hall, K.; *Renewable Energy* **1998**, 15, 54.
11. Ray, S. S.; Bousmina, M.; *Progress in Materials Science* **2005**, 50, 962.
12. La Scala, J.; Wool, R. P.; *Polym.* **2005**, 46, 61.
13. Li, F.; Marks, D. W.; Larock, R. C.; Otaigbe, J. U. *Polym.* **2000**, 41, 7925.
14. Li, F.; Hanson, M. V.; Larock, R. C. *Polym.* **2001**, 42, 1567.
15. Andjelkovic, D. D.; Valverde, M.; Henna, P.; Li, F.; Larock, R. C. *Polym.* **2005**, 46, 9674.
16. Sharma, V.; Kundu, P. P. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 983.
17. Suarez, P. A.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R. *Quim. Nova*, **2007**, 30 (3), 667.
18. Lognay, G.; Trebejo, E.; Jordan, E.; Marlier, M.; Severin, M.; Ortiz de Zárate, I.; *Grasas y Aceites.*, **1987**, 38, 303.
19. de França, L. F.; Reber, G.; Meireles, M. A. A.; Machado, N. T.; Brunner, G.; *Journal of Supercritical Fluids*, **1999**, 14, 247.
20. Albuquerque, M. L. S.; Guedes, I.; Alcântara Jr, P.; Moreira, S. G. C.; Barbosa Neto, N. M.; Correa, D. S.; Zílio, S. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, 16, 1113.
21. Durães, J. A.; Drummond, A. L.; Pimentel, T. A. P. F.; Murta, M. M.; Bicalho, F. S.; Moreira, S. G. C.; Sales, M. J. A.; *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **2008**, 92, 529.
22. Pereira, N. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasília **2008**.
23. Coomes, O. T.; Barham, B. L.; Takasaki, Y.; *Ecological Economics*, **2004**, 51, 47.
24. Shanley, P.; Medina, G.; (ed). *Frutíferas e Plantas Úteis na Vida Amazônica*. Belém: CIFOR, IMAZON, 2005.
25. Ferrão, J. E. M.; *Fruticultura Tropical – Espécies com Frutos Comestíveis*. Lisboa: Instituto de Investigação Científica, **2001**.
26. de Almeida, S. P.; da Silva, J. A.; *Piqui e Buriti- Importância alimentar para a população dos cerrados*, Embrapa: Brasília, **1994**.
27. Albuquerque, M. L. S.; Guedes, I.; Alcântara Jr., P.; Moreira, S. G. C.; *Vibrational Spectroscopy*, **2003**, 33, 127.
28. Garcia-Quiroz, A.; Moreira, S. G. C.; de Moraes, A. V.; Silva, A. S.; da Rocha, G. N.; Alcântara, P.; *Instrumentation Science and Technology*, **2003**, 31, 93.
29. Bernal-Alvarado, J.; Mansanares, A. M.; da Silva, E. C.; Moreira, S. G. C.; *Review of Scientific Instruments*, **2003**, 74, 697.
30. Durães, J. A.; Drummond, A. L.; Pimentel, T. A. P. F.; Murta, M. M.; Bicalho, F. S.; Moreira, S. G. C.; Sales, M. J. A.; *Eur. Polym. J.* **2006**, 42, 3324.

31. Chen, S. N.; Heeger, A. J.; Kiss, Z.; MacDiarmid, A. G.; Gau, S. C.; Peebles, D. L.; *Appl. Phys. Lett.* **1980**, 36, 96.
32. Kim, J. Y.; Lee, K.; Coates, N. E.; Moses, D.; Nguyen, T.-Q.; Dante, M.; Heeger, A. J.; *Science* **2007**, 317, 222.
33. Cho, S.; Yuen, J.; Kim, J. Y.; Lee, K.; Heeger, A. J.; *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 63505.
34. Ouisse, T.; Stéphan, O.; *Organic Electronics* **2004**, 5, 251.
35. Majundar, H. S.; Baral, J. K.; Osterbacka, R.; Ikkala, O.; Stubb, H.; *Organic Electronics* **2005**, 6, 188.
36. McGehee, M. D.; Diaz-Garcia, M. A.; Hide, F.; Gupta, R.; Miller, E. K.; Moses, D.; Heeger, A. J.; *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 1536.
37. Ito, T.; Shirakawa, H.; Ikeda, S.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1974**, 12, 11.
38. Schultze, J. W.; Karabulut, H.; *Electrochimica Acta* **2005**, 50, 1739.
39. Borchardt, J. K.; *Materials Today*, **2004**, 9, 42.
40. Gong, X.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Liu, S.; Jen, K. Y.; *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 183.
41. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, R. N. Marks, Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B.; *Nature* **1990**, 347, 539.
42. Yu, G.; Zhang, C.; Heeger, A. J.; *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 1540.
43. Yu, G.; *Synthetic Metals* **1996**, 80, 143.
44. Heeger, A. J.; *Solid State Communications* **1998**, 107, 673.
45. Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Dos Santos, D. A.; Brédas, J. L.; Logdfund, M.; Salaneck, W. R.; *Nature* **1999**, 397, 121.
46. Towns, C. R.; Grizzi, I.; Roberts, M.; Wehrum, A.; *J. Luminescence* **2007**, 122-123, 976.
47. Pope, M.; Kallmann, H.; Magnante, P.; *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2042.
48. Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S.; *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 56, 799.
49. Tang, C. W.; VanSlyke, S. A.; *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913.
50. Braun, D.; Heeger, A. J.; *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58, 1982.
51. Gustafsson, G.; Cao, Y.; Treacy, G. M.; Klavetter, F.; Colaneri, N.; Heeger, A. J.; *Nature* **1992**, 357, 477.
52. Yu, G.; Pakbaz, K.; Heeger, A. J.; *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 3422.
53. Bevenho, A. R. V.; Serbana, J. P. M.; Lessmann, R.; Hümmelgen, I. A.; de Mello, R. M. Q.; Li, R. W. C.; Cuvero, J. H.; Gruber, J.; *Braz. J. Phys.* **2005**, 35, 1016.
54. Qiao, Q.; Beck, J.; Lumpkin, R.; Pretko, J.; Mcleskey Jr, J. T.; *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, 90, 1034.
55. Martínez, A. I.; Huerta, L.; O.-Rueda de León, J. M.; Acosta, D.; Malik, O.; Aguilar, M.; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2006**, 39, 5091.
56. Macedo, A. G.; Cava, C. E.; Canestraro, C. D.; Contini, L.; Roman, L. S.; *Microsc. Microanal.* **2005**, 11, 118.
57. Cardoso, W. S.; Longo, C.; De Paoli, M.-A.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 345.
58. Magalhães, E. C. S.; *Dissertação de Mestrado*, **2006**, UFBA.
59. Lide, D. R. (Ed.); *Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed.; New York: CRC Press, **2003-2004**.
60. Boylestad R.; Nashelsky, L.; *Dispositivos Eletrônicos e Teoria de Circuitos*. (Trad.) Guimarães, A. G.; de Oliveira, L. A.; 5ed. Rio de Janeiro: Prentice-Hall do Brasil LTDA, **1994**.
61. Bianchi, R.F.; *Tese de doutorado*, **2002**, UFSCar.
62. Cao, Y.; Yu, G.; Zhang, C.; Menon, R.; Heeger, A. J.; *Synthetic Metals* **1997**, 87, 171.
63. Brown, T. M.; Kim, J. S.; Friend, R. H.; Cacialli, F.; Daik, R.; Feast, W. J.; *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 1679.
64. Kim, W. H.; Mäkinen, A. J.; Nikolov, N.; Shashidhar, R.; Kim, H.; Kafafi, Z. H.; *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 3844.
65. Fung, M. K.; Lai, S. L.; Tong, S. W.; Chan, M. Y.; Lee, C. S.; Lee, S. T.; Wu, W. W.; Inbasekaran, M.; O'Brien, J. J.; *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 1497.

66. van Dijken, A.; Perro, A.; Meulenkamp, E. A.; Brunner, K.; *Organic Electronics* **2003**, 4, 131.
67. Nguyen, T. P.; Le Rendu, P.; Long, P. D.; De Vos, S. A.; *Surface and Coatings Technology* **2004**, 180-181, 646.
68. Pei, Q.; Yu, G.; Zhang, C.; Yang, Y.; Heeger, A. J.; *Science* **1995**, 269, 1086.
69. Diaz-Garcia, M. A.; Heeger, A. J.; *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1998**, 3, 16.
70. De Paoli, M.-A.; Gazotti, W.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, 13, 410.
71. *Electrically active Polymers*. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. John Wiley and Sons, p. 89.
72. Iwasiewicz-Wabnig, A.; Shin, J.-H.; Xiao, S.; Edman, L.; *Ultramicroscopy* **2007**, 107, 1078.
73. Neves, S.; Fonseca, C. P.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, 15, 395.
74. Edman, L.; Pauchard, M.; Liu, B.; Bazan, G.; Moses, D.; Heeger, A. J.; *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 3961.
75. Edman, L.; Liu, B.; Vehse, M.; Swensen, J.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J.; *J. Appl. Phys.* **2005**, 98, 44502.
76. Sax, S.; Mauthner, G.; Piok, T.; Pradhan, S.; Scherf, U.; List, E. J. W.; *Organ. Electron.* **2007**, 8, 791.
77. Conductive Polymer Composites. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley and Sons, p. 652.
78. Roth, S.; Carrol, D.; *One dimensional Metals – conjugated polymers, organic crystals, carbon nanotube*. Weinheim: Wiley-VCH, **2004**. p. 13.
79. Inganäs, O.; Calberg, C.; Yohannes, T.; *Electrochim. Acta* **1998**, 43, 1615.
80. Yohannes, T.; Inganäs, O.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**, 51, 193.
81. Sales, m. j. a.; Serra, O. A.; de Barros, G. G.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 78, 919.
82. Bernards, D. A.; Flores-Torres, S.; Abruma, H. D.; Malliaras, G. G.; *Science* **2006**, 313, 1416.
83. Hou, X.; Siow, K. S.; *Polymer*, **2000**, 41, 8689.
84. Nishino, H.; Yu, G.; Heeger, A. J.; Chen, T.-A.; Reike, R. D.; *Synthetic Metals* **1995**, 68, 243.
85. Hebner, T. R.; Wu, C. C.; Marcy, D.; Lu, M. H.; Sturm, J. C.; *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 519.
86. Kadashchuk, A.; Weiss, D. S.; Borsenberger, P. M.; Ostapenko, N.; Zaika, V.; Skryshevski, Yu.; *Synthetic Metals*, **2000**, 109, 177.
87. Suzuki, K.; *J. Photochem. Photobiology A: Chemistry* **2004**, 166, 155.
88. Park, J. H.; Lee, K.-J.; Park, O. O.; Yu, J.-W.; Kim, Y. C.; Kim, J. K.; *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 386, 101.
89. Carey, F. A.; *Organic Chemistry*, 4<sup>th</sup> ed.; Boston: McGraw-Hill Higher Education, **2000**.
90. Faez, R.; Reis, C.; de Freitas, P. S.; Kosima, O. K.; Ruggeri, G.; De Paoli, M.-A.; *Quim. Nova na Escola* **2000**, 11, 13.
91. Rohlfig, F.; Bradley, D. D. C.; Eberhardt, A.; Müllen, K.; Cornil, J.; Beljonne, D.; Brédas, J. L.; *Synthetic Metals* **1996**, 76, 35.
92. Silva, R.; Alcântara Jr, P.; Del Nero, J.; Moreira, S, G, C.; *Alterações nos espectros de absorção e fotoluminescência do ácido oléico induzidas pela presença de betacaroteno*, In: Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 21, 2003, Fortaleza, Resumos, São Paulo: SBF, **2003**, p,186.
93. Christensen, R. L.; Barney, E. A.; Broene, R. D.; Galinato, M. G. I.; Frank, H. A.; *Archives of Biochemistry and Biophysics* **2004**, 430, 30.
94. Bachilo, S. M.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1995**, 91, 111.
95. Conn, P. F.; Schalch, W.; Truscott, T. G.; *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **1991**, 11, 41.
96. Bondarev, S. L.; Bachilo, S. M.; Dvornikov, S. S.; Tikhomirov, S. A.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1989**, 46, 315.



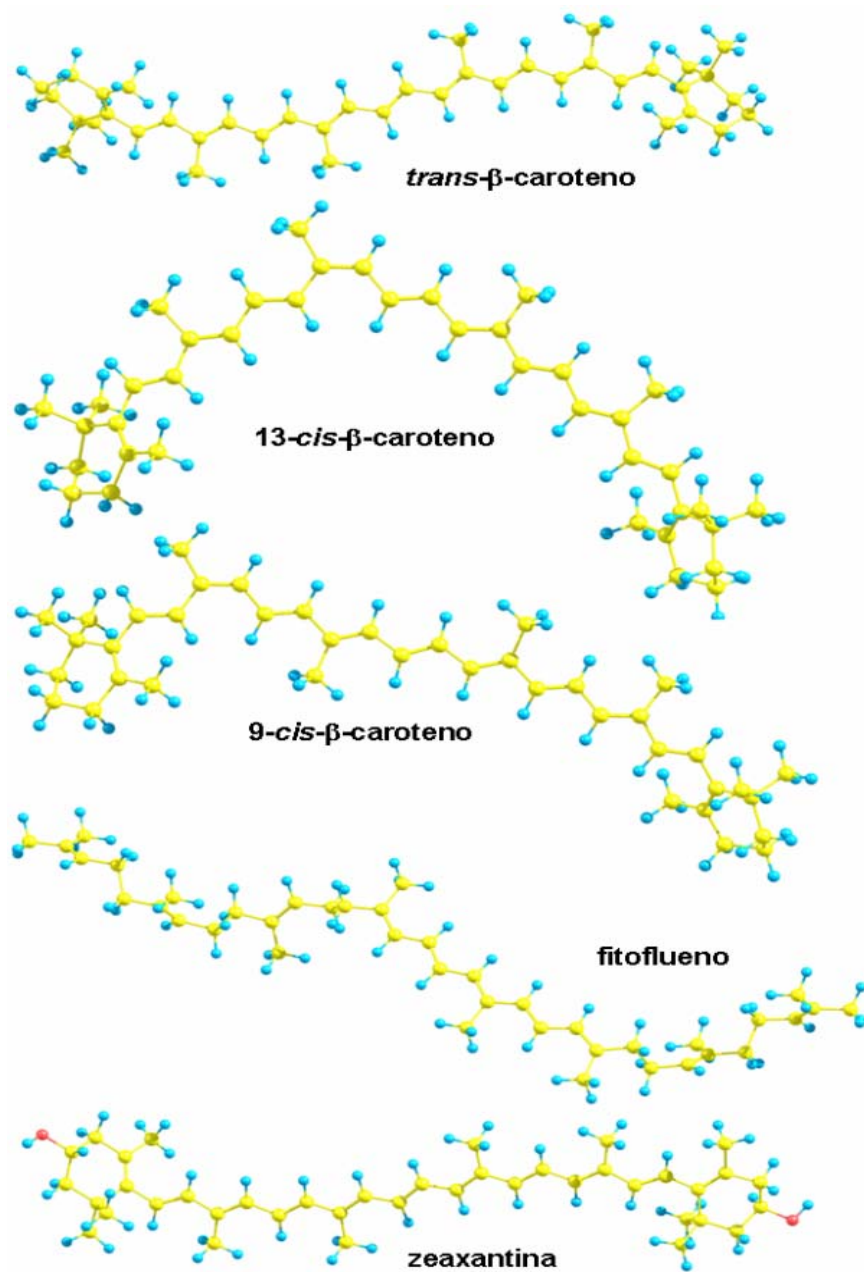
97. Onaka, K.; Fujii, R.; Nagae, H.; Kuki, M.; Koyama, Y.; Watanabe, Y.; *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 315, 75.
98. Andersson, P. O.; Takaichi, S.; Cogdell, R. J.; Gillbro, T.; *Photochem. Photobiol.* **2001**, 74(4), 549.
99. Bialek-Bylka, G. E.; Kakitani, Y.; Li, C.; Koyama, Y.; Kuki, M.; Yamano, Y.; Nagae, H.; *Chem. Phys. Lett.* 2008, 454, 367.
100. e Silva, G. M.; Acioli P. H.; *J. Molecular Structure (Theochem)*, **2001**, 539, 45.
101. Martins, J.; Durães, J.; Sales, M.; Vilela, A.; e Silva, G.; Gargano, R.; *International Journal of Quantum Chemistry*, **in press**.
102. Mannheimer, W. A. *Microscopia dos Materiais – Uma Introdução*. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, **2002**.
103. Andrade, C. T.; Coutinho, F. M. B.; Dias, M. L.; Lucas, E. F.; Oliveira, C. M. F.; Tabak, D.; *Dicionário de Polímeros*. Rio de Janeiro: Interciência, **2001**.
104. Adamson, W. A.; *Physical Chemistry of Surfaces*, 5<sup>th</sup> ed.; John Wiley & Sons: Toronto, **1990**.
105. Da Silva, L. P.; *Tópicos Especiais em Biologia Animal – Microscopia de Força atômica*, notas de aula, **2007**.
106. Scanning Force Microscopy. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley and Sons, p. 699-746.
107. Kissinger, P. T.; Heineman, W. R.; *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 702.
108. Micaroni, L.; Nart, F. C.; Hümmelguen, I.A.; *J. Solid State Electrochem.* **2002**, 07,55.
109. Sales, M. J. A.; Durães, J. A., In. 41<sup>th</sup> *International Symposium on Macromolecules*, Rio de Janeiro – RJ, julho **2006**.
110. NG, K. K.; *Complet Guide to Semiconductor Devices*, 2<sup>nd</sup> ed.; New York: John Wiley & Sons, **2002**.
111. Durães, J. A.; Sales, M. J. A.; Souto, R. F.; Romariz, A.; da Costa, J. C.; Ceschin, A. M.; Moreira, S. G. C.; *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 133502.
112. Cohen, G. M.; Ritter, D.; *Journal of Crystal Growth* **1998**, 188, 359.
113. Li, J.; Zhang, Q.; *Carbon* **2005**, 43, 651.
114. Ma, L.; Liu, J.; Pyo, S.; Yang, Y.; *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 362.
115. Yoon, W.-J.; Chung, S.-Y.; Berger, P. R.; *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 203506.
116. Ma, L.; Wu, J.; Yang, Y.; *Physical Rev.* **2004**, 69, 115321.
117. Rozenberg, M. J.; Inoue, I. H.; Sánchez, M. J.; *Physical Rev. Lett.* **2004**, 92, 178302-1.

# Capítulo 7

*Anexos*

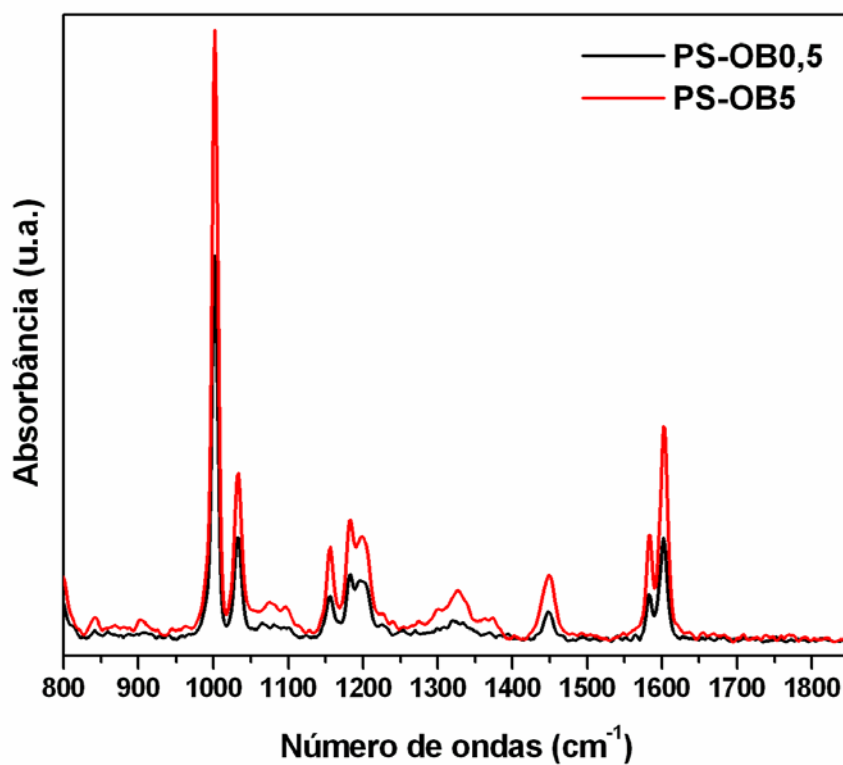
## ANEXO 1

Estruturas otimizadas -B3LYP/6-31G(d,p)- dos principais carotenóides do OB.<sup>[101]</sup>



## ANEXO 2

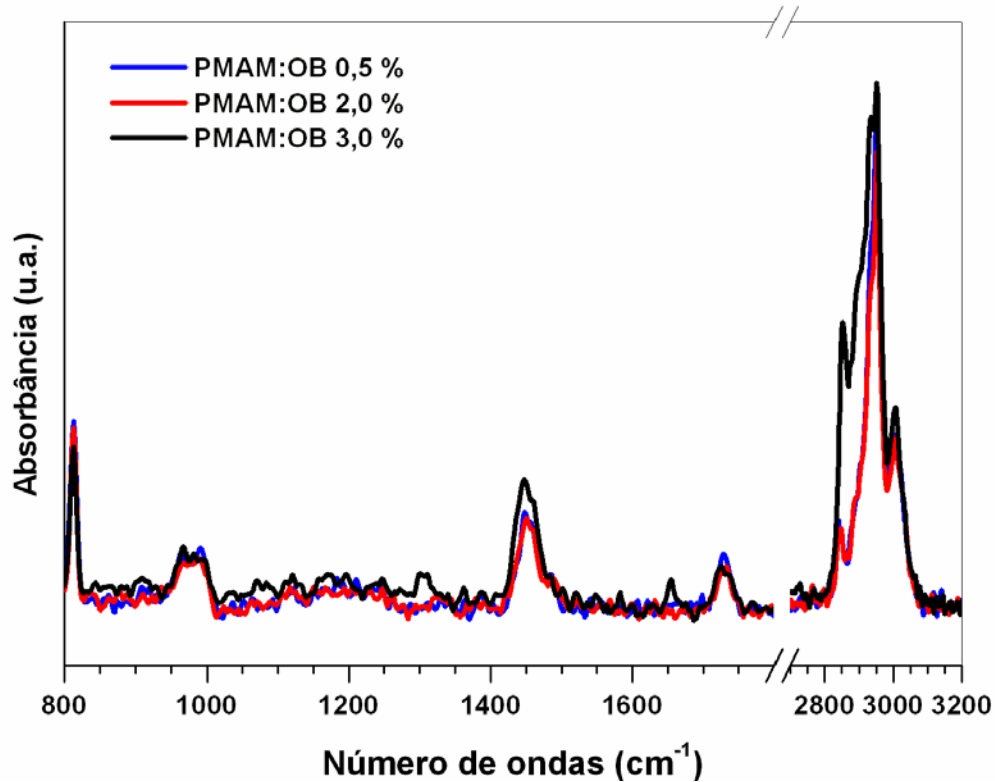
Espectros Raman de materiais PS:OB, obtidos por *casting* a partir de soluções em clorofórmio, espessura  $\approx 200\text{-}300\mu\text{m}$ .



Espectrofotômetro Bruker (LMC-IQ/UnB), módulo Raman FRA 106/S, amostras irradiadas por laser de Nd:YAG (1064 nm) com potência de 150 mW, espectros registrados com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> média de 128 varreduras.

### ANEXO 3

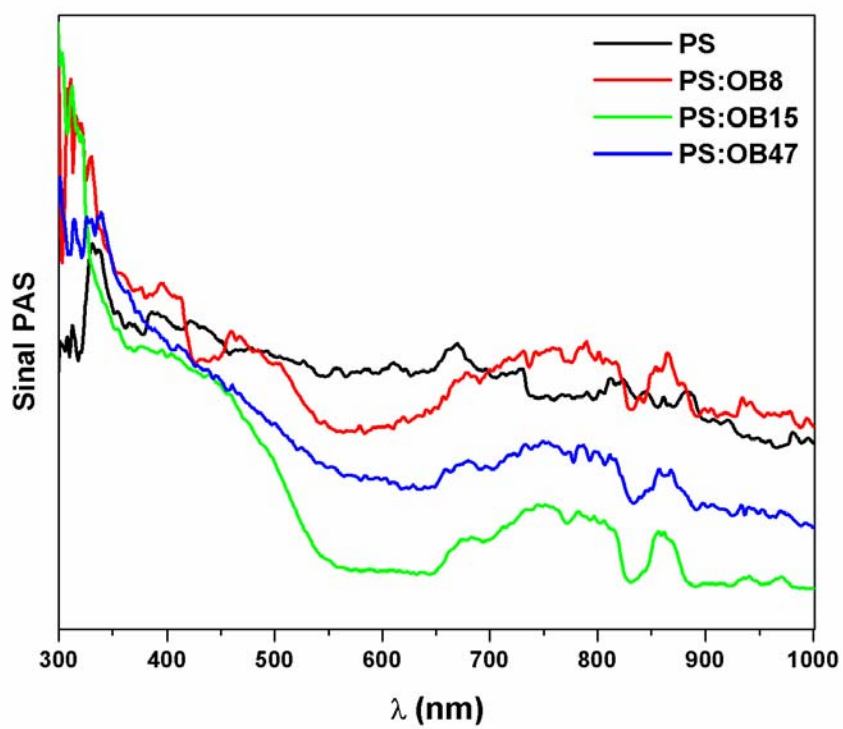
Espectros Raman de materiais PMAM:OB, obtidos por *casting* a partir de soluções em clorofórmio, espessura  $\approx 200\text{-}300\mu\text{m}$ .



Espectrofotômetro Bruker (LMC-IQ/UnB), módulo Raman FRA 106/S, amostras irradiadas por laser de Nd:YAG (1064 nm) com potência de 150 mW, espectros registrados com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  média de 128 varreduras.

## ANEXO 4

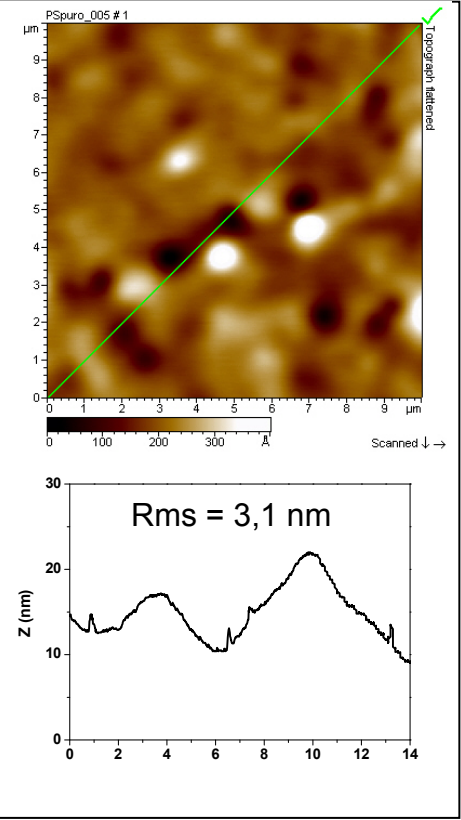
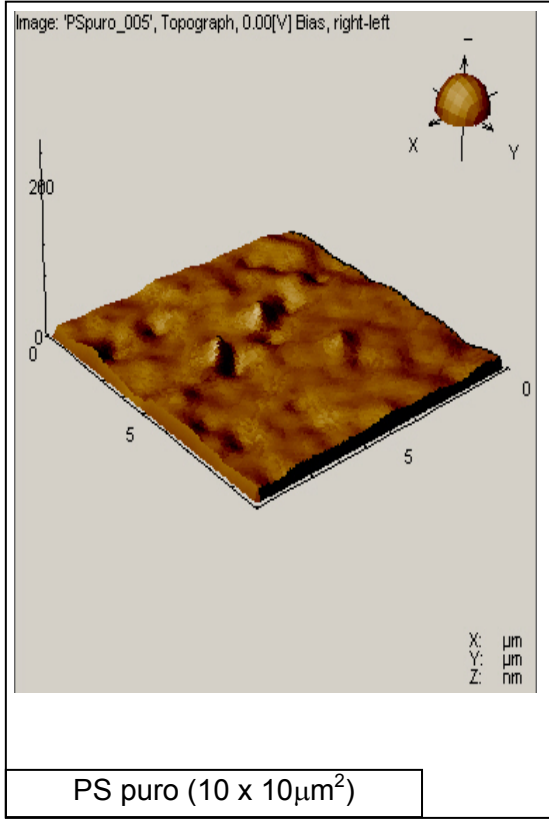
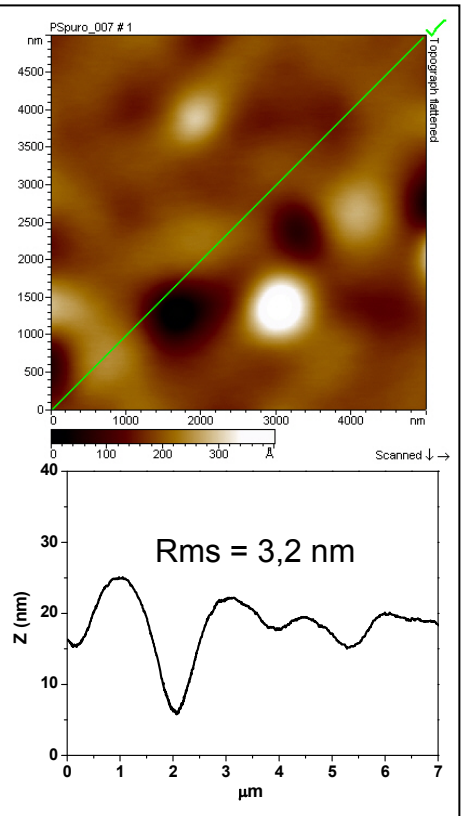
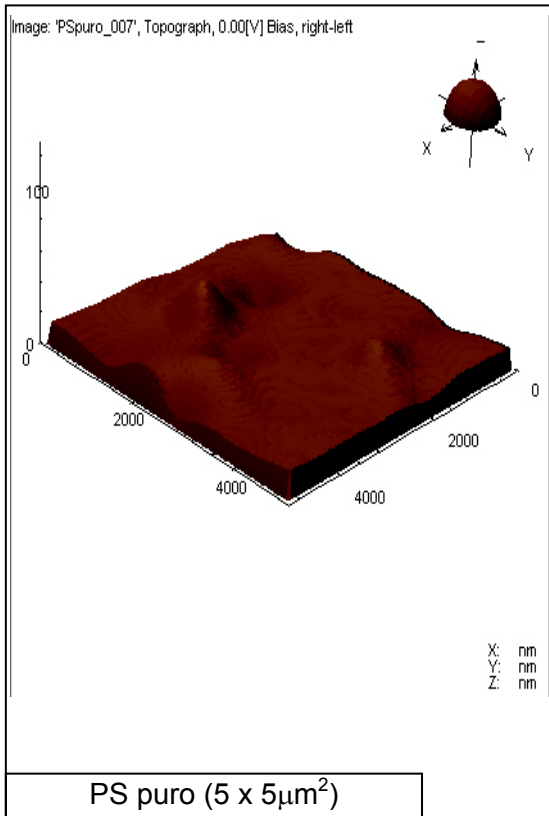
Espectros de PAS de materiais PS:OB, obtidos por *casting* a partir de soluções em clorofórmio, espessura  $\approx 200\text{-}300\mu\text{m}$ .



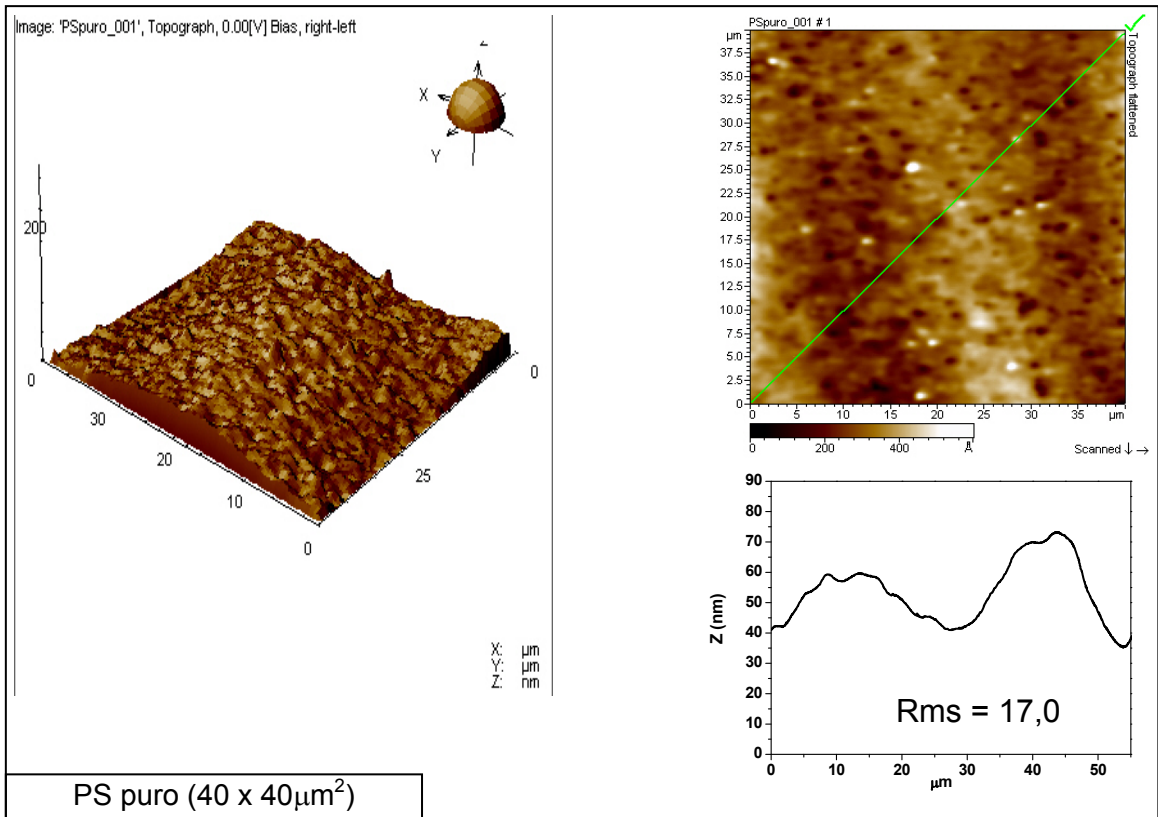
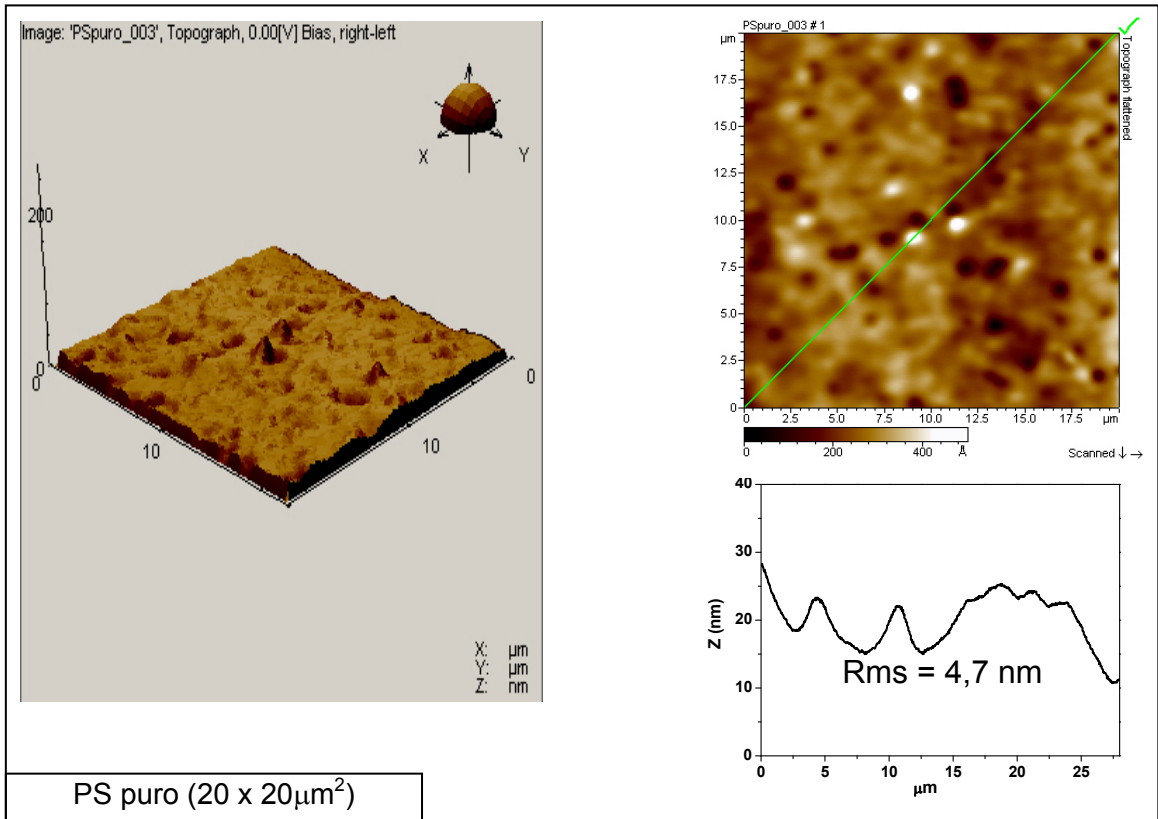
Espectrômetro Bomem, usando o programa de ajuste Win-Bomem Easy (Instituto de Física-UnB); espectros adquiridos em temperatura ambiente, na faixa de  $200$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

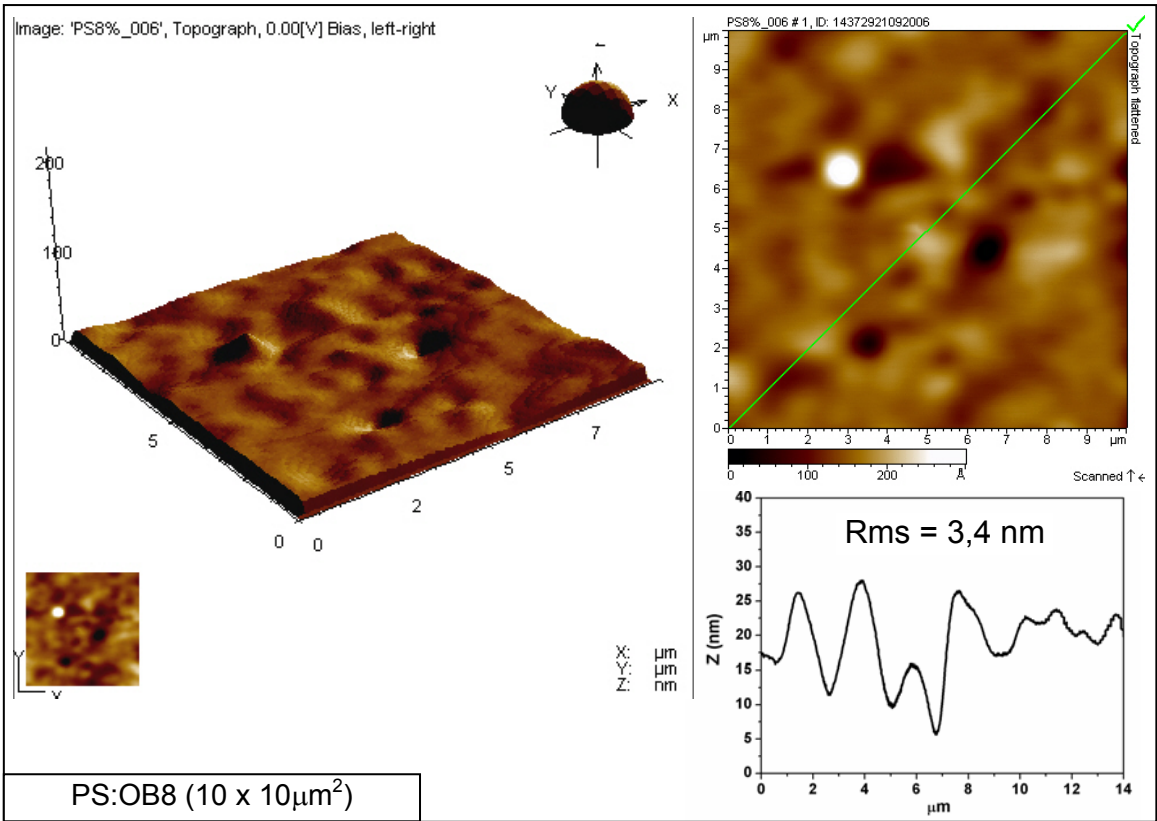
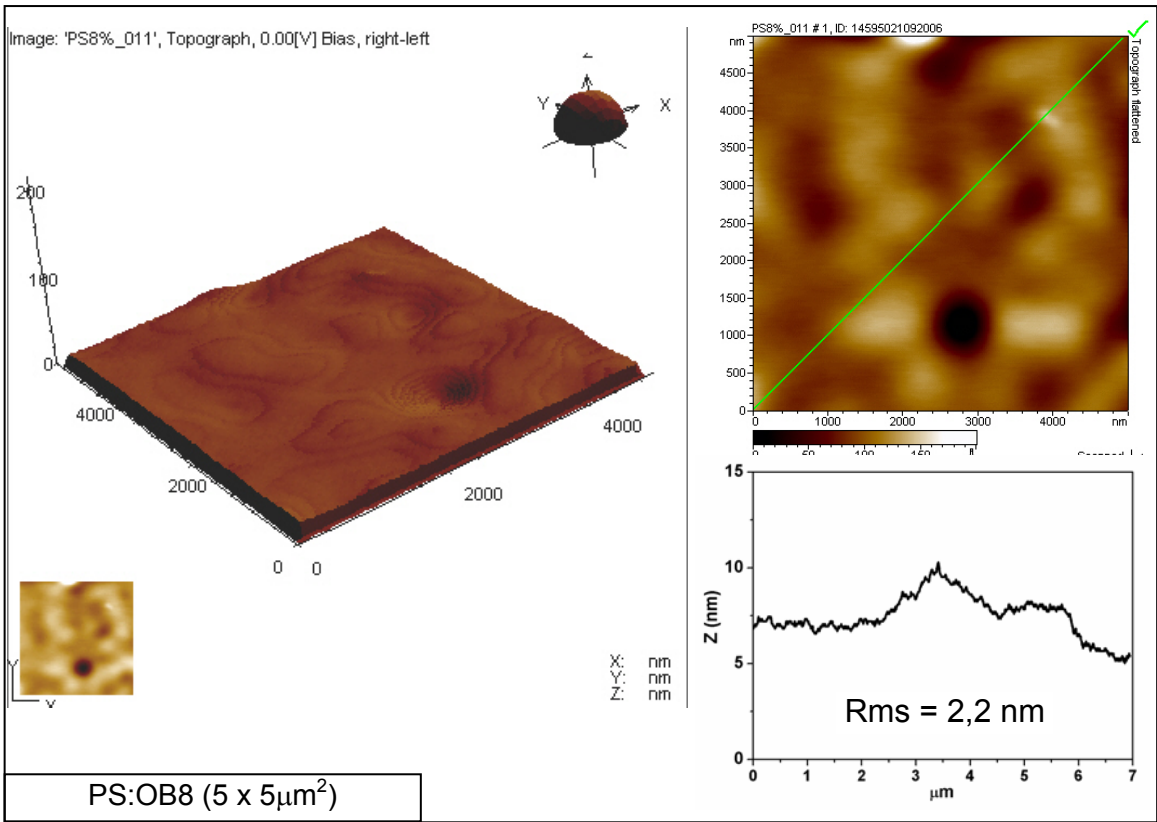
## Anexo 5

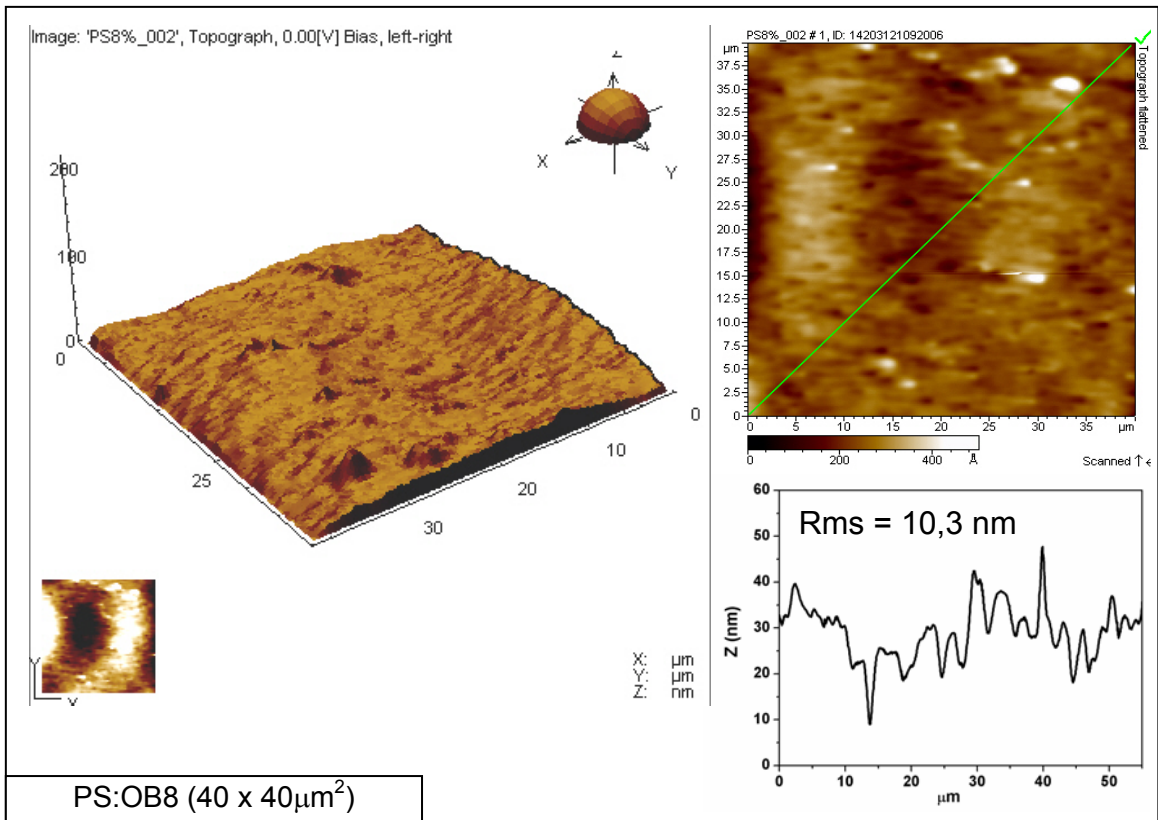
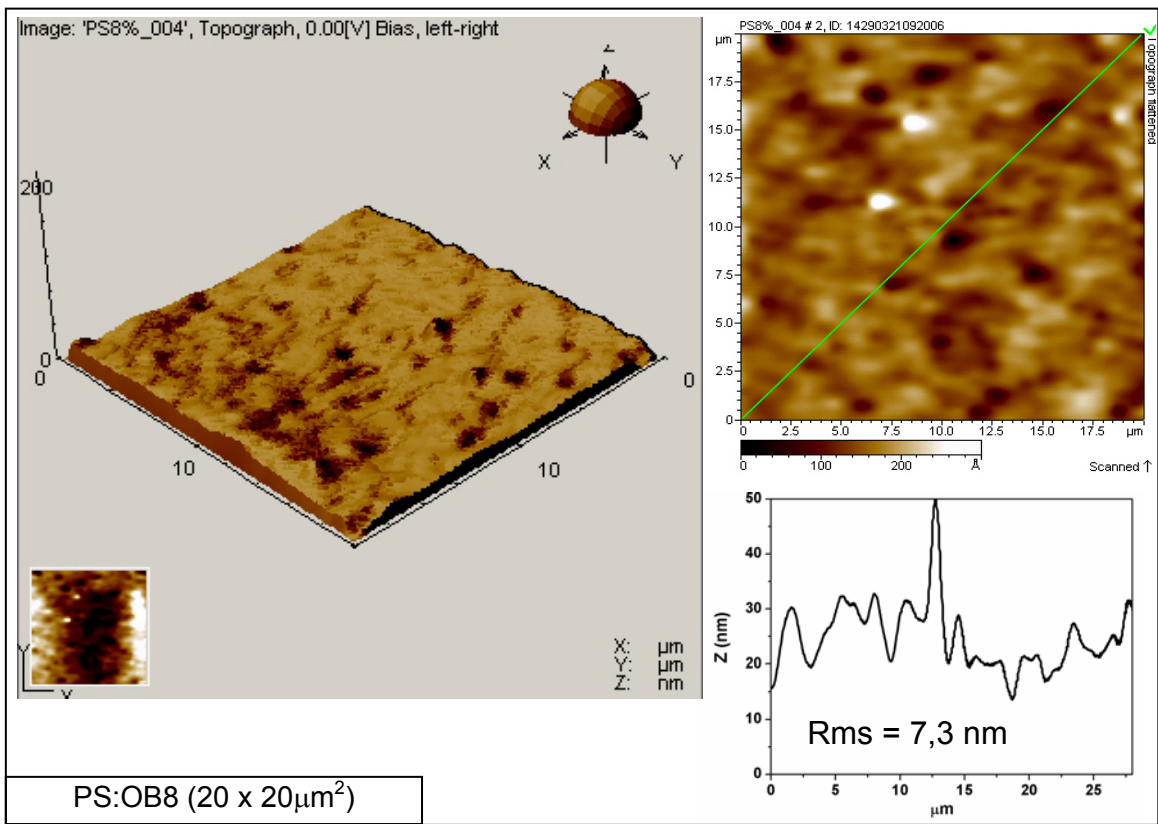
Imagens topográficas por AFM do material PS e PS:OB depositados por *spin coating* em substrato de vidro recoberto com FTO. Adquiridas no Laboratório de Filmes Finos (IQ/USP), em um microscópio PICO SPM-LE, no modo de contato intermitente em atmosfera normal e temperatura ambiente, usando cantilever de silício com frequência de ressonância de aproximadamente 290kHz. O processamento das imagens e a determinação da rugosidade média (rms) das amostras foram executados pelo *software* Pico Scan.

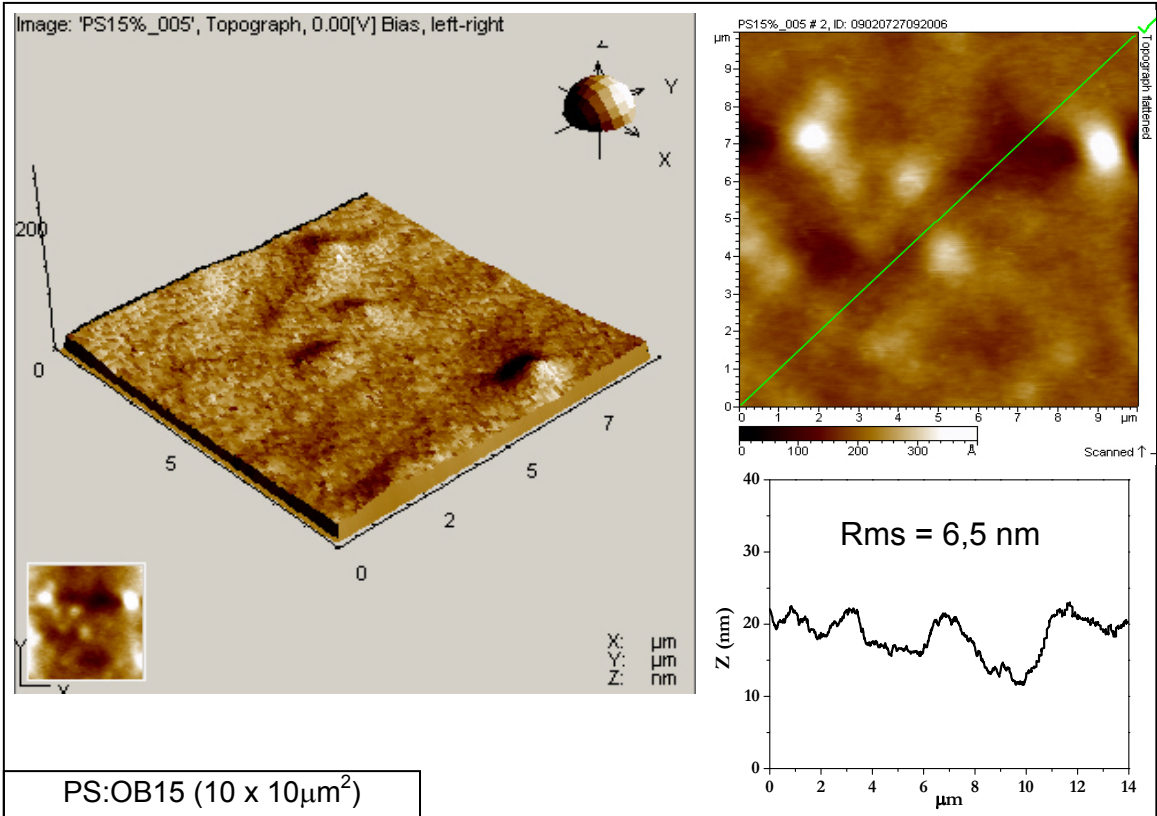
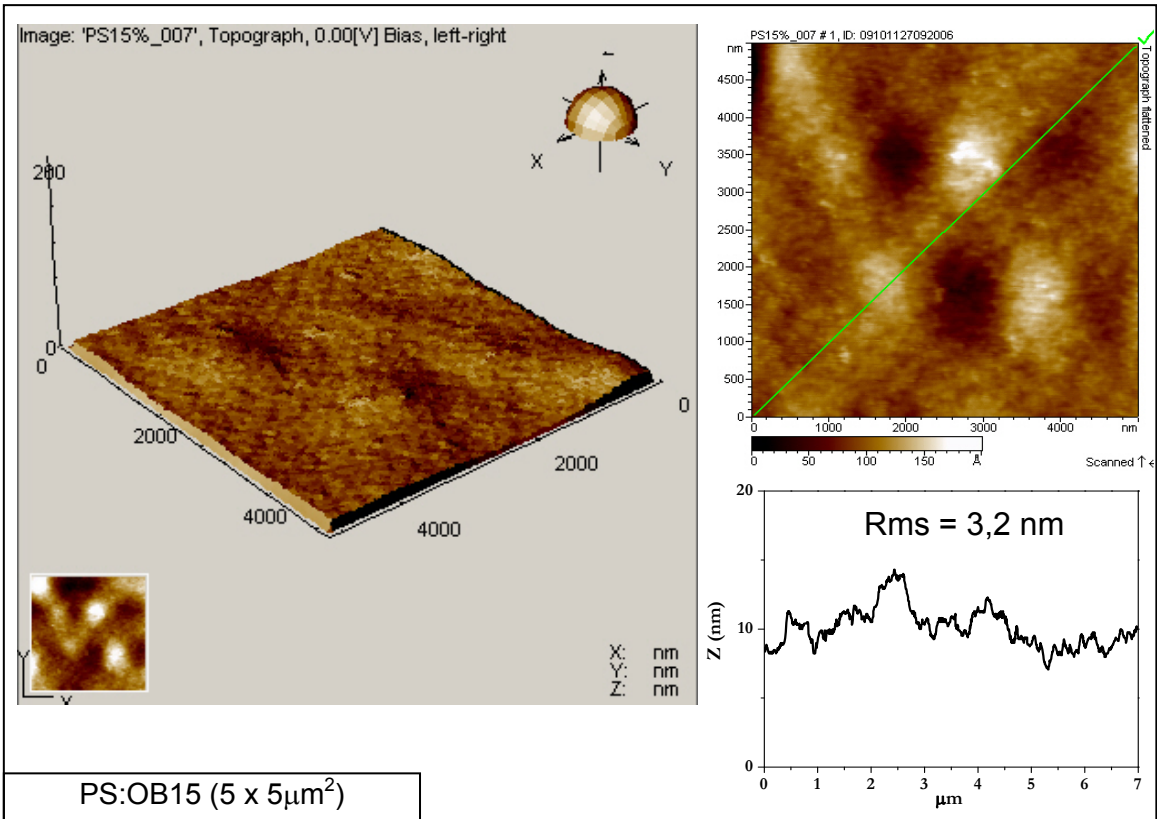


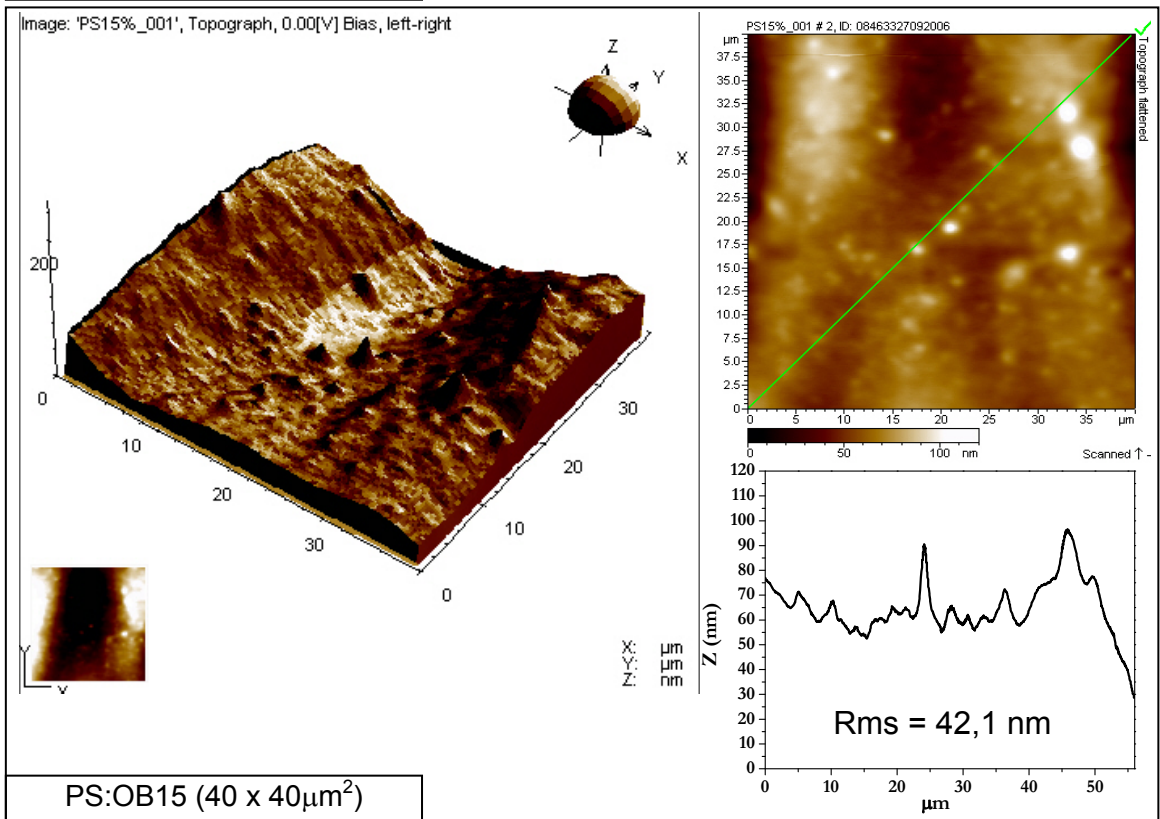
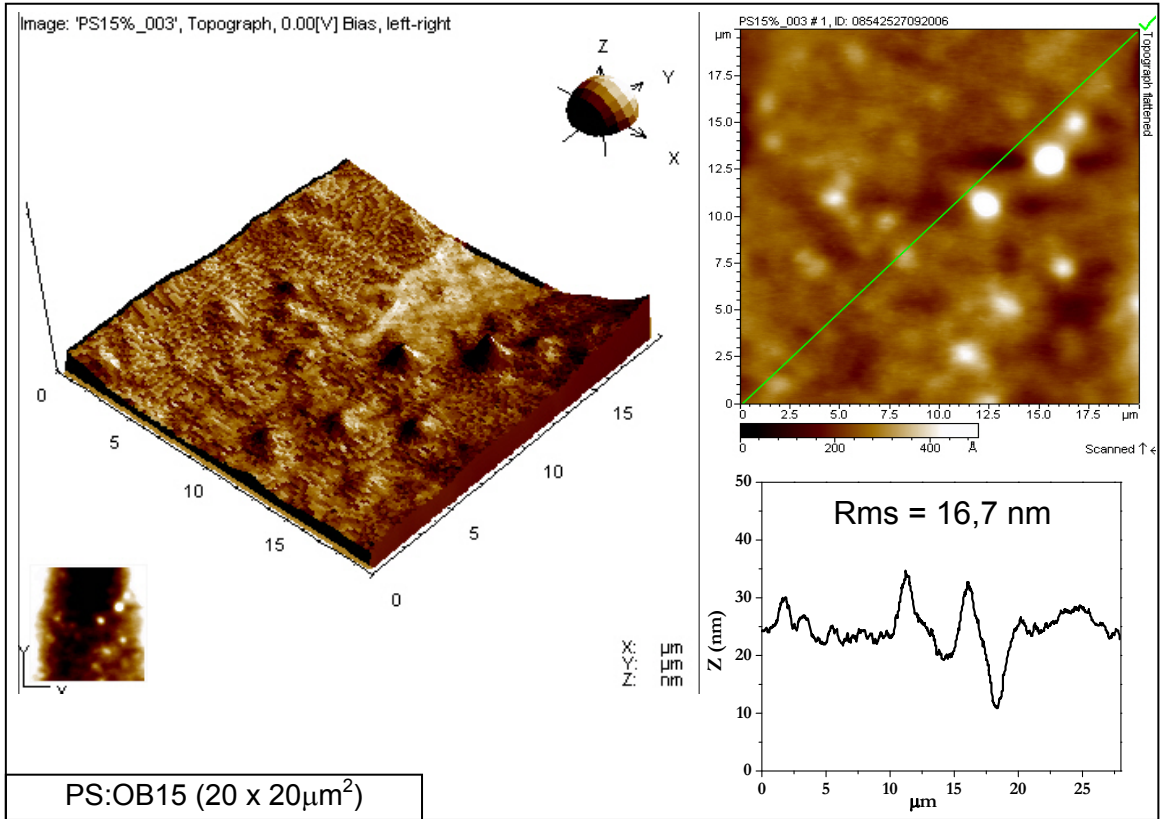


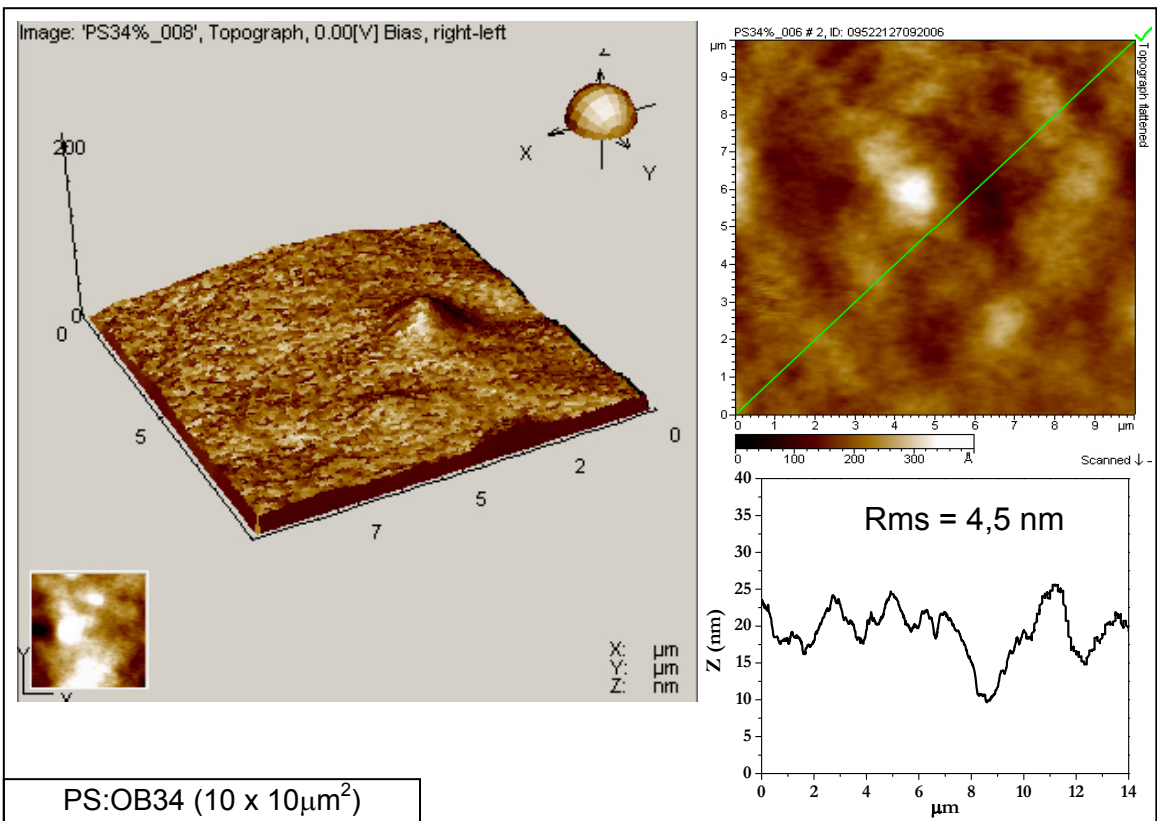
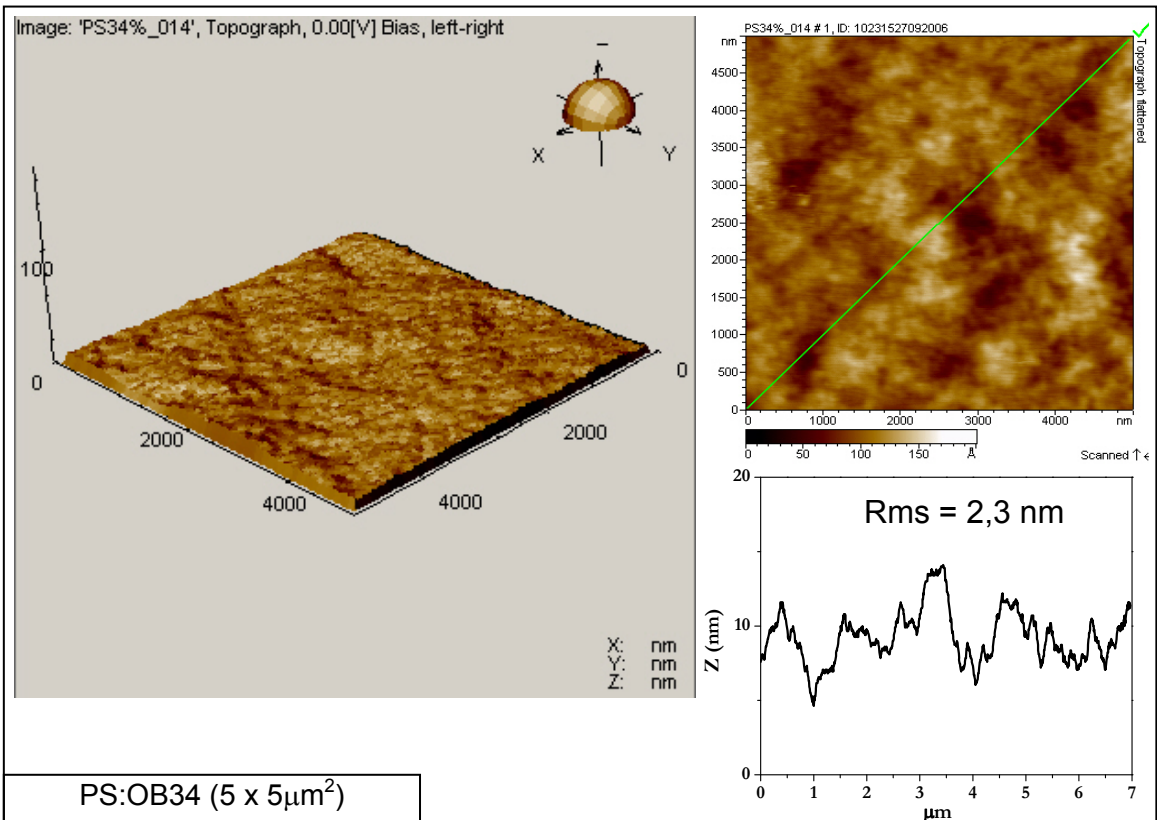


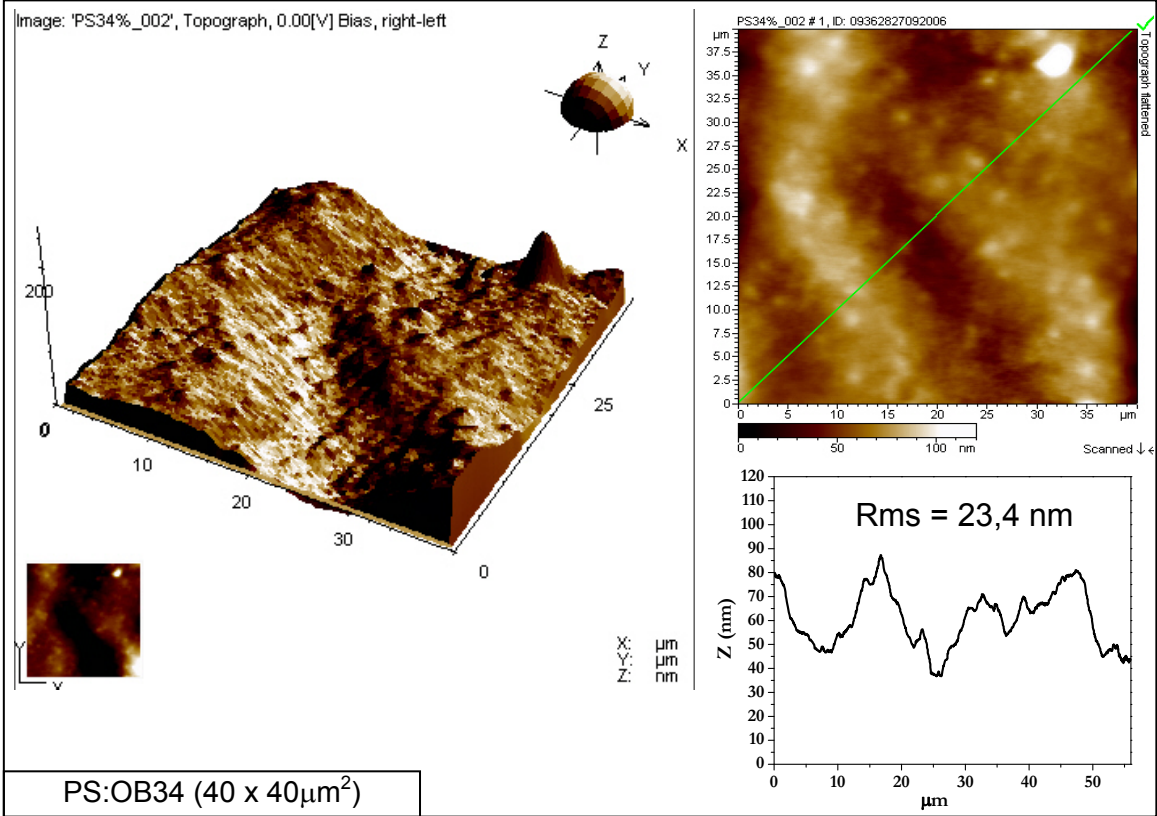
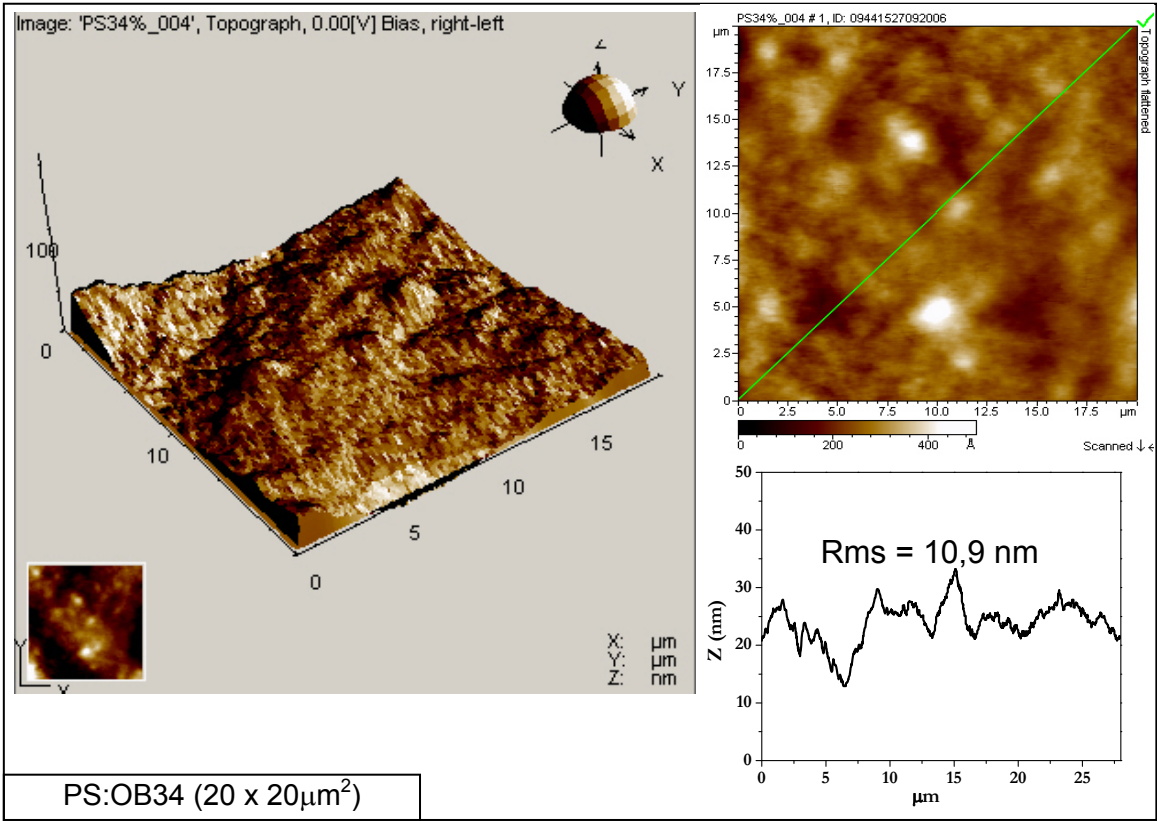


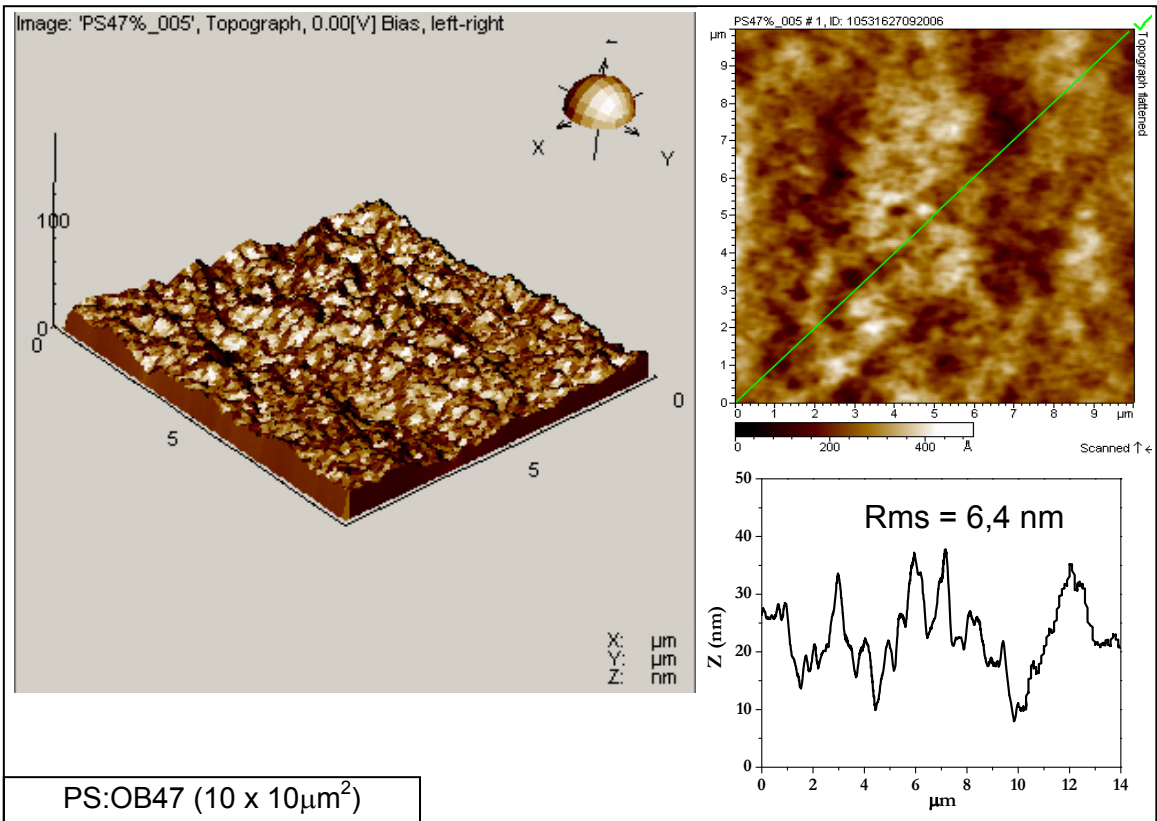
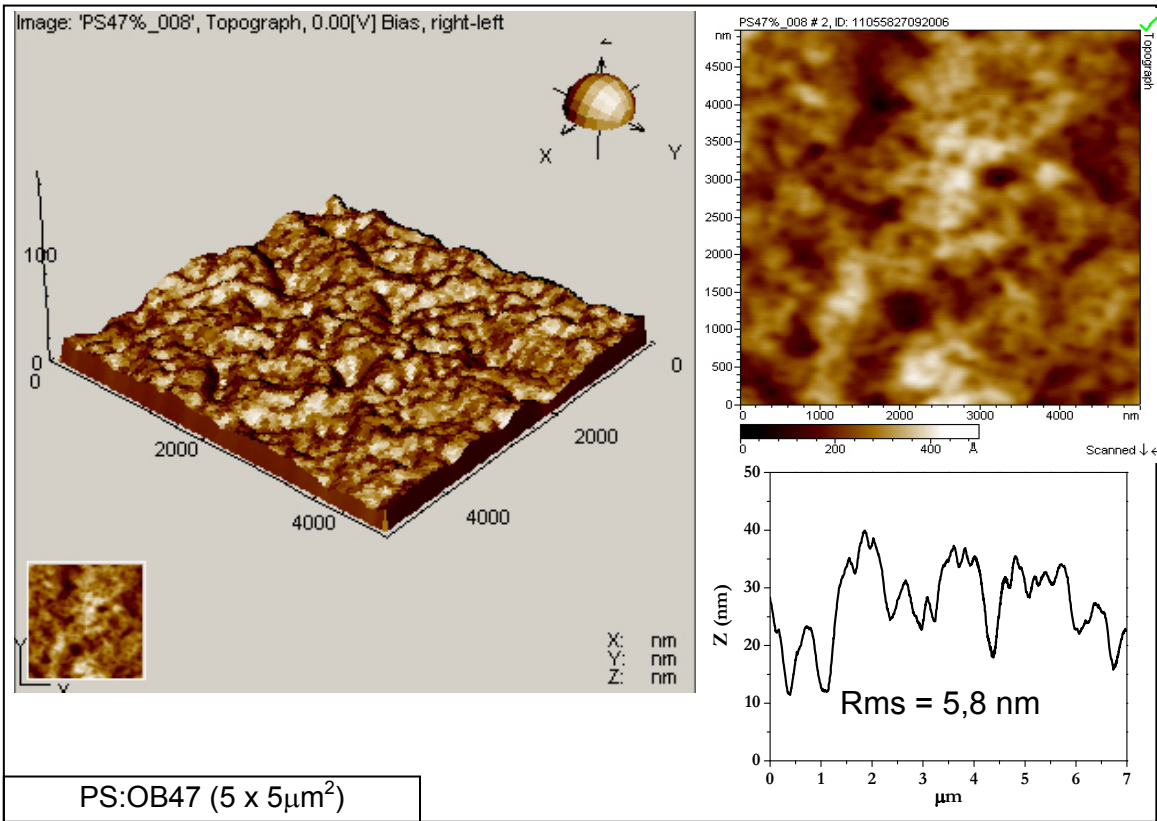




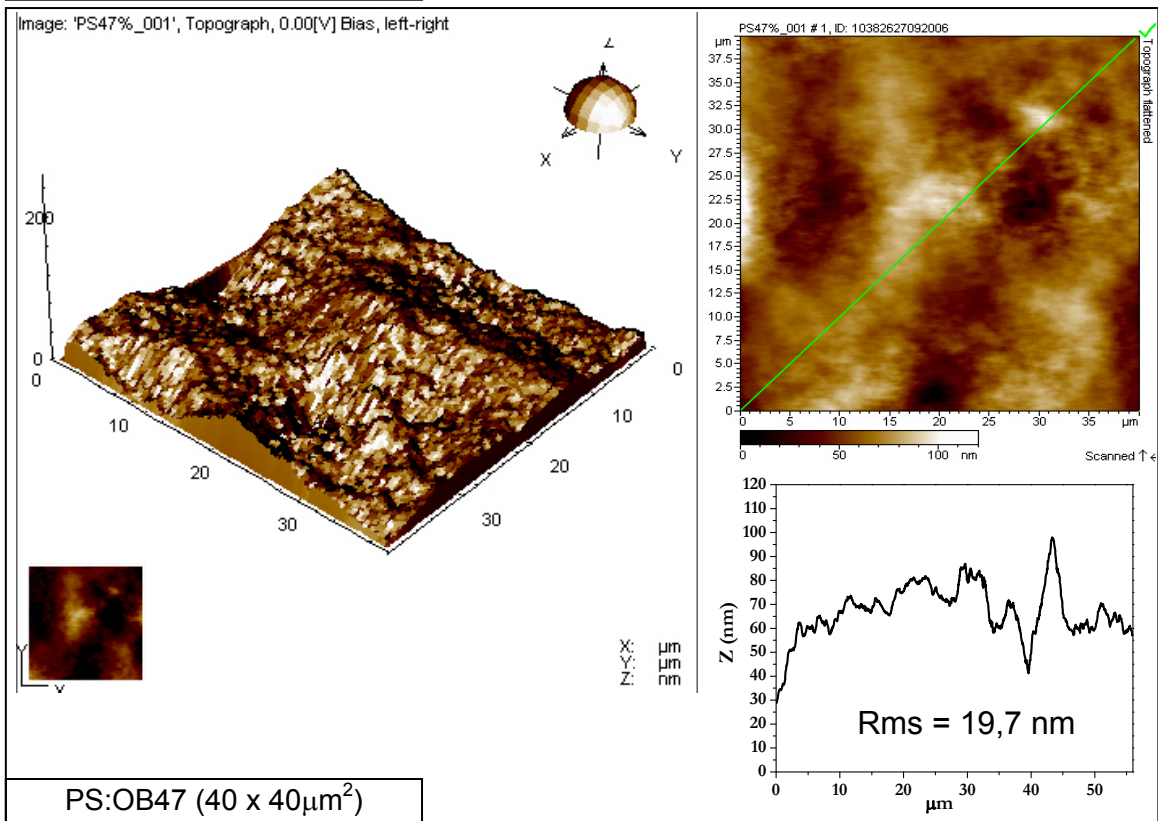
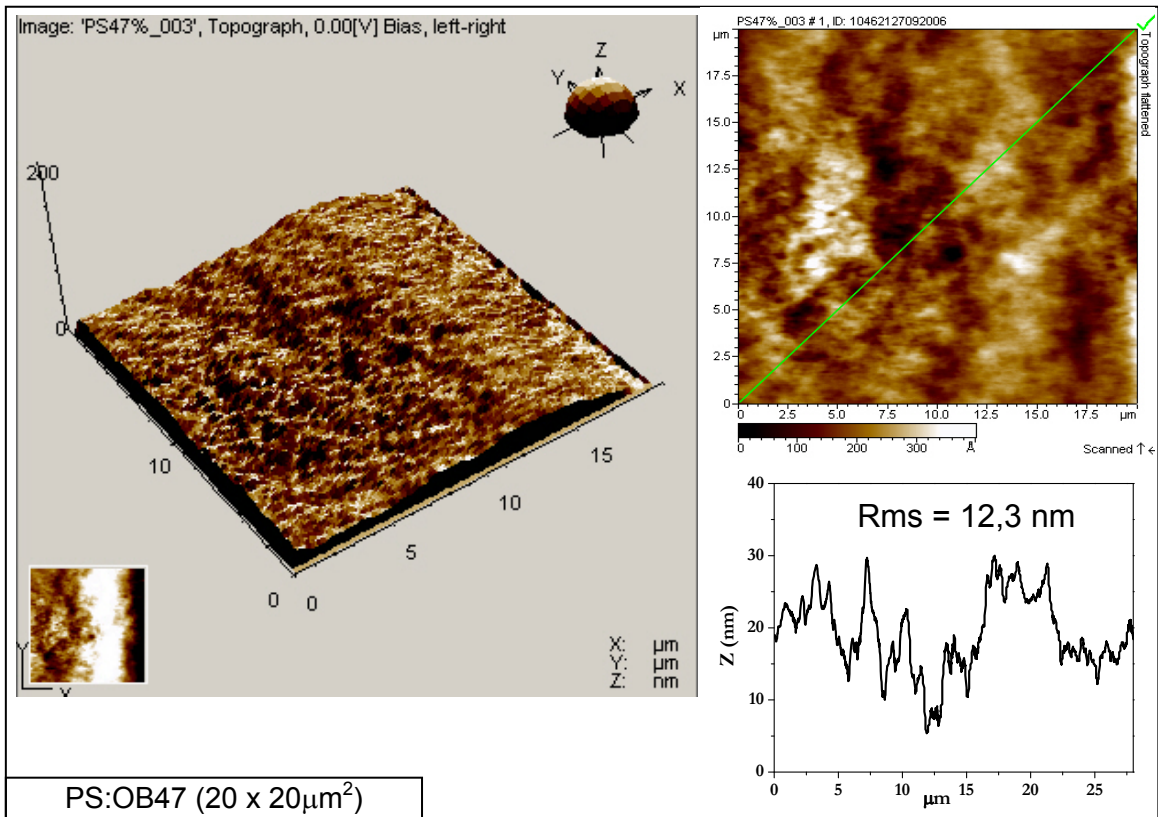






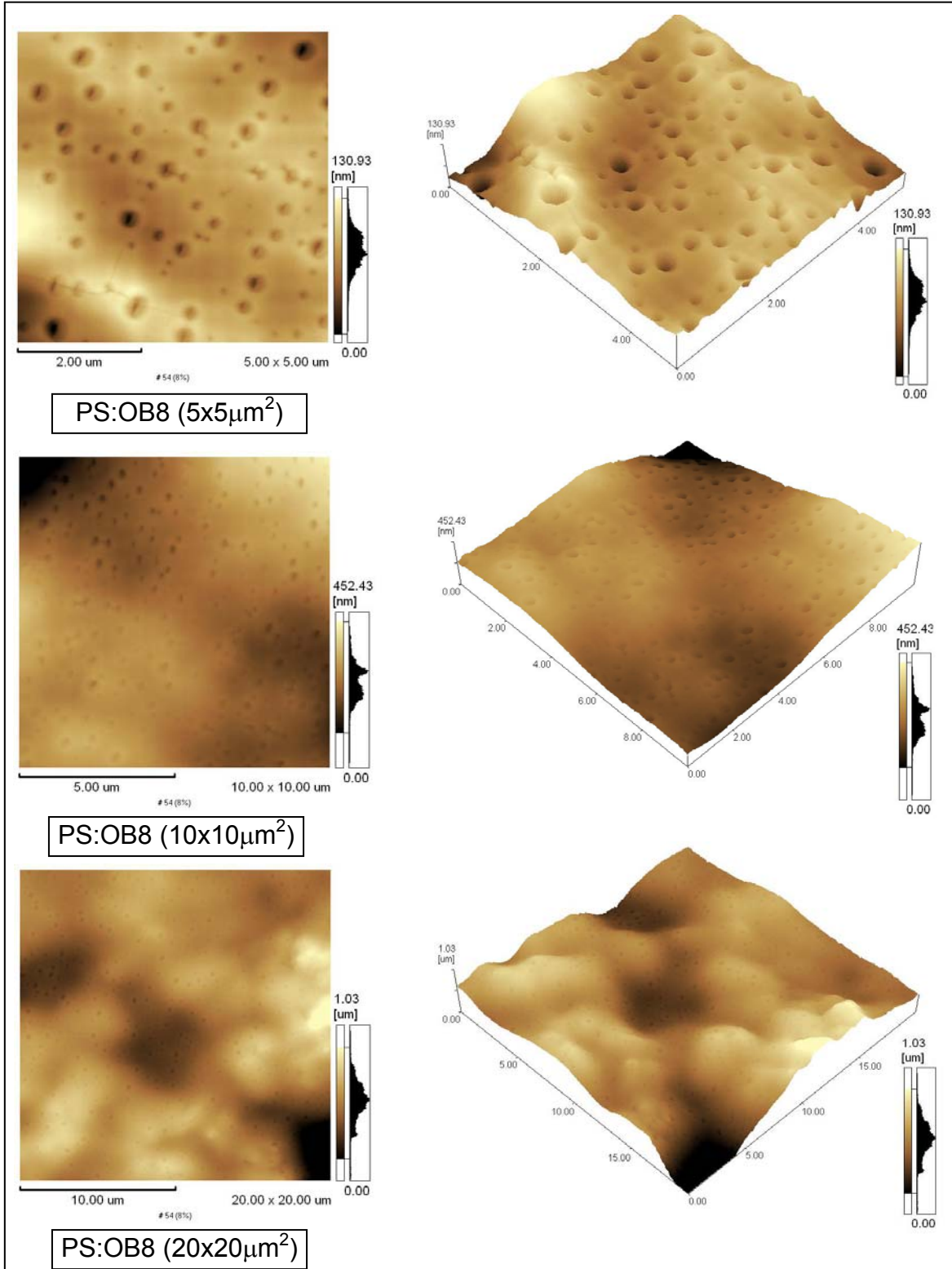


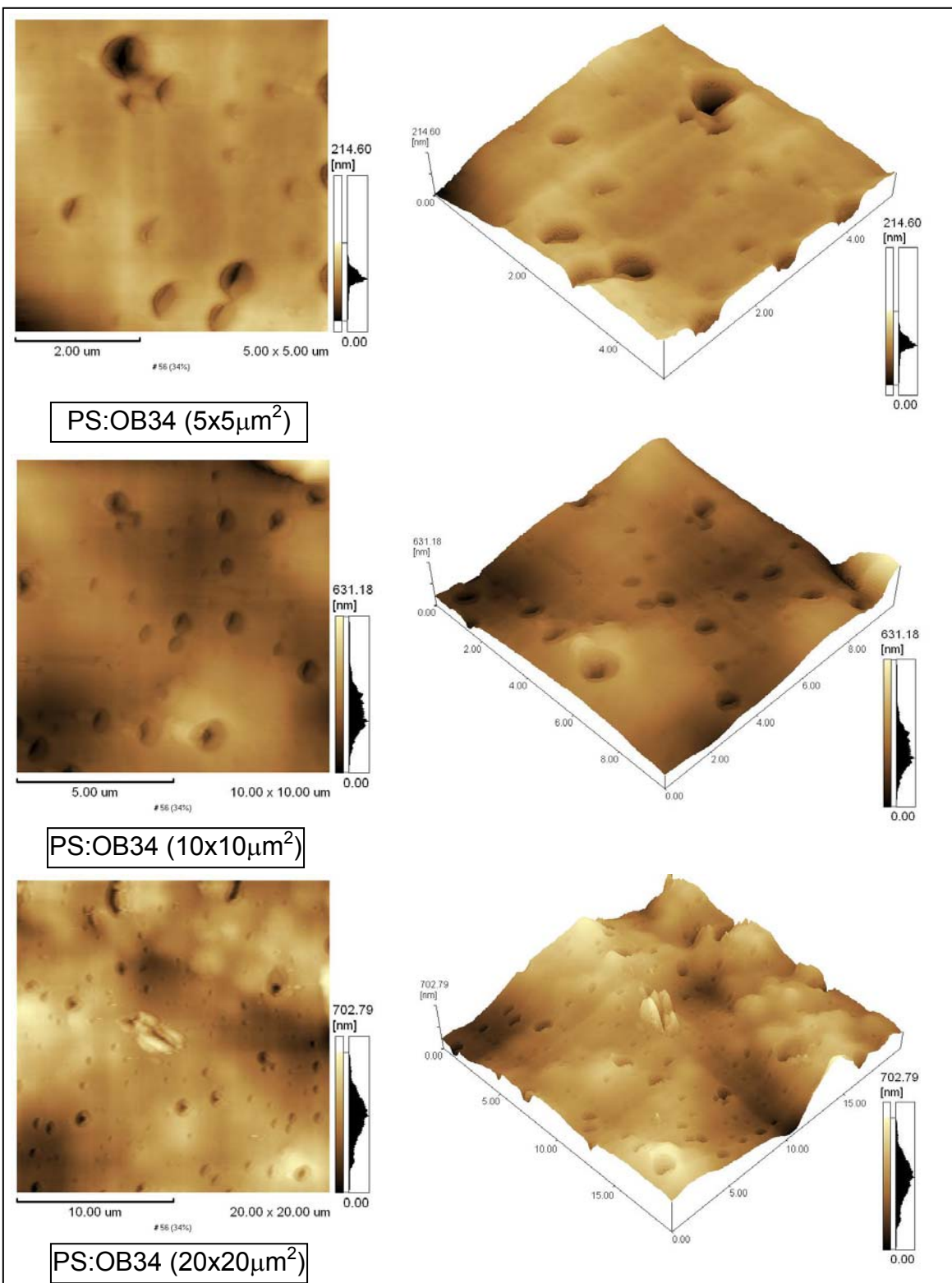


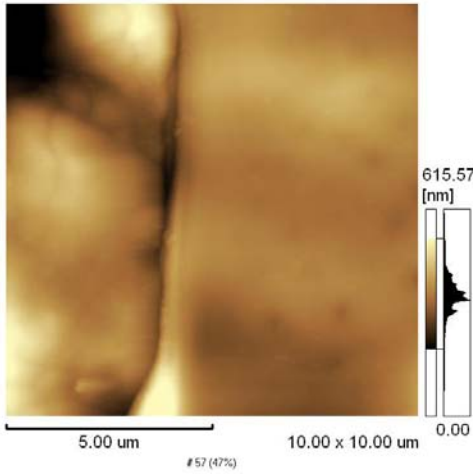


## Anexo 6

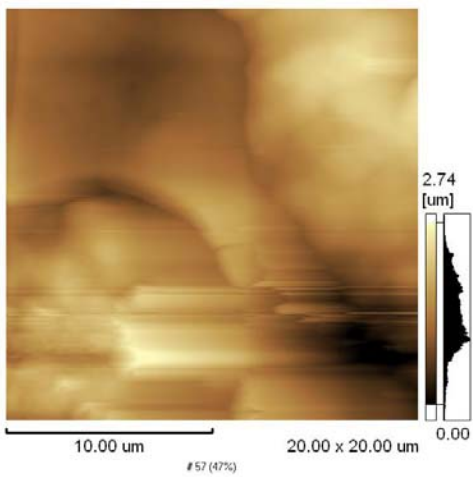
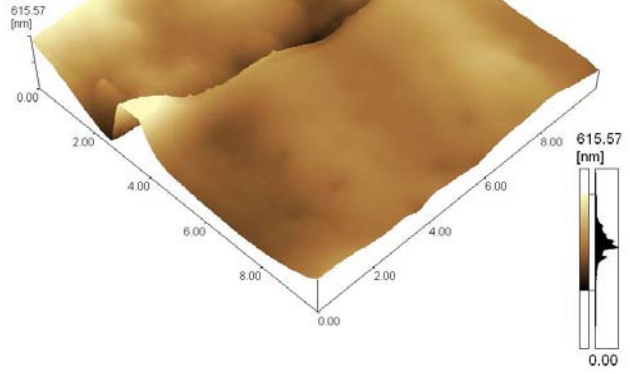
Imagens topográficas por AFM do material PS:OB depositado por *spin coating* em substrato de poliéster, adquiridas em um microscópio J3/Shimadzu-9500, operado no modo dinâmico em pressão normal e temperatura ambiente, no Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (UFPR).



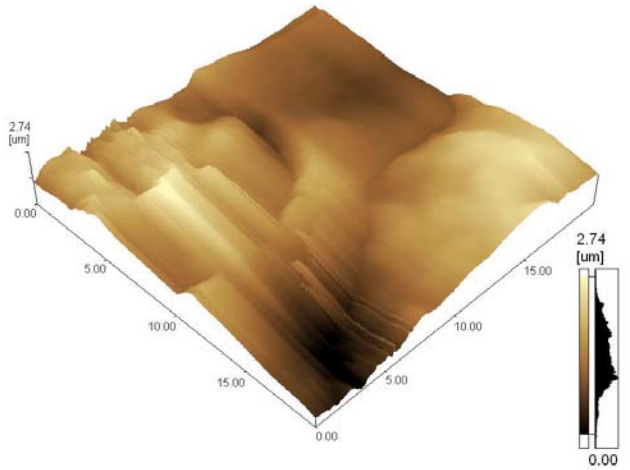




PS:OB47 (10x10μm<sup>2</sup>)

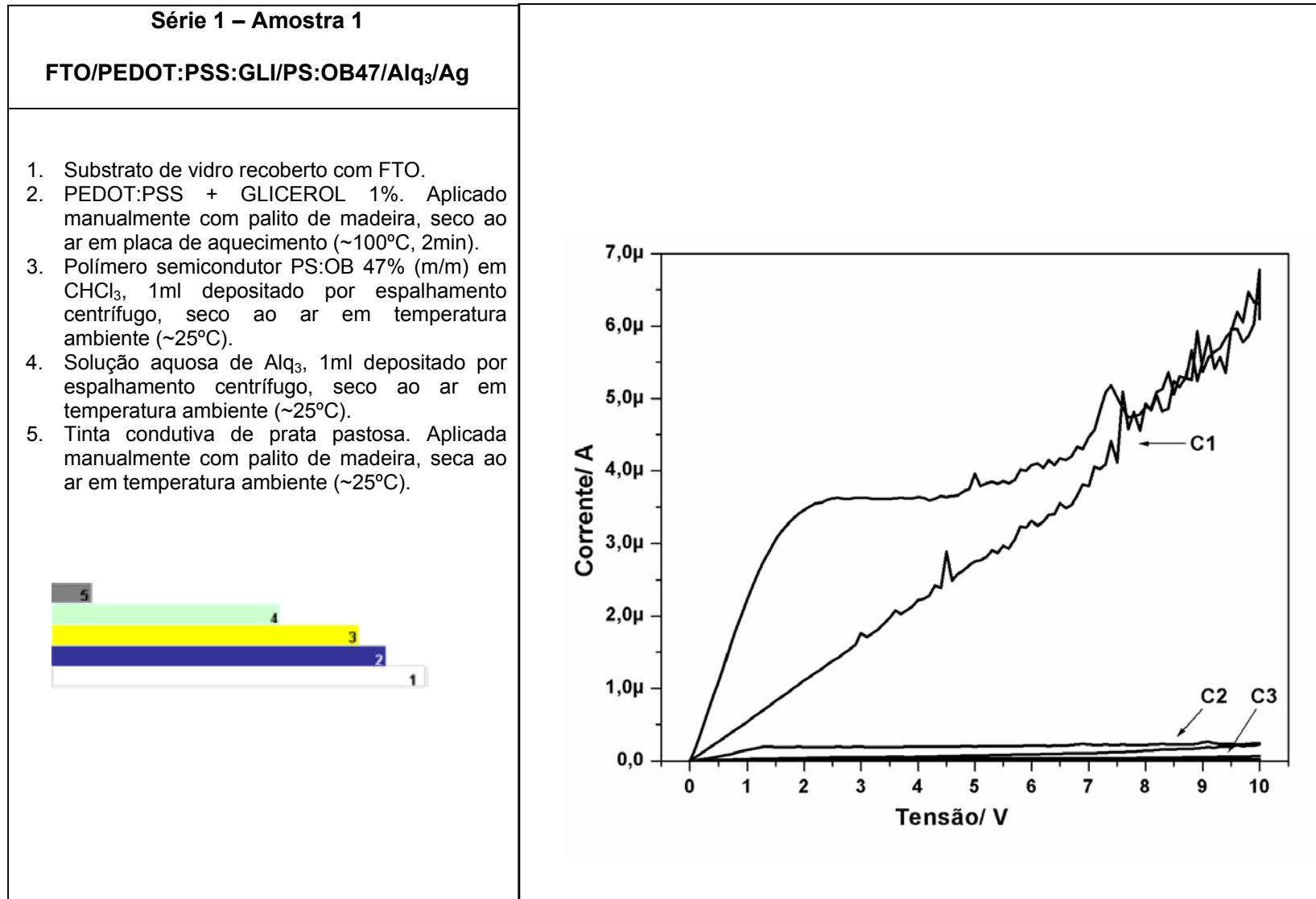


PS:OB47 (20x20μm<sup>2</sup>)



## ANEXO 7

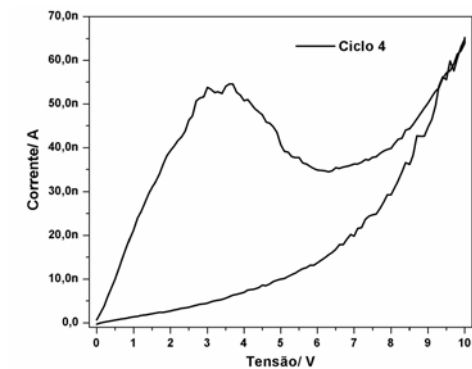
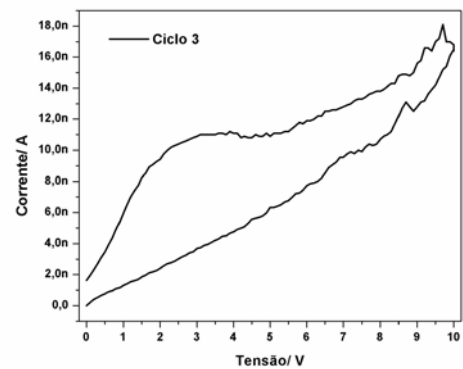
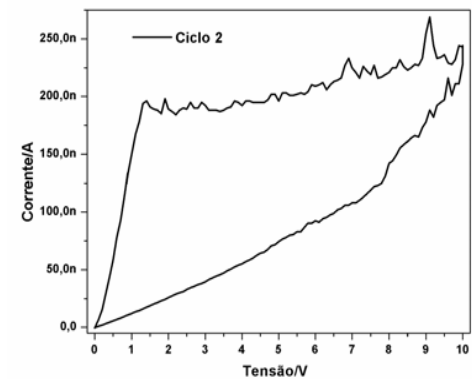
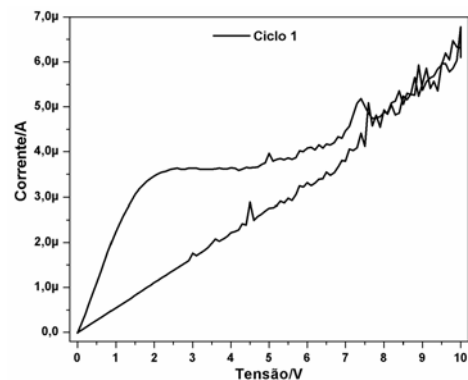
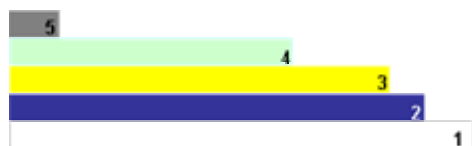
Fichas de identificação dos dispositivos construídos



### Série 1 – Amostra 1- continuação

FTO/PEDOT:PSS:GLI/PS:OB47/Alq<sub>3</sub>/Ag

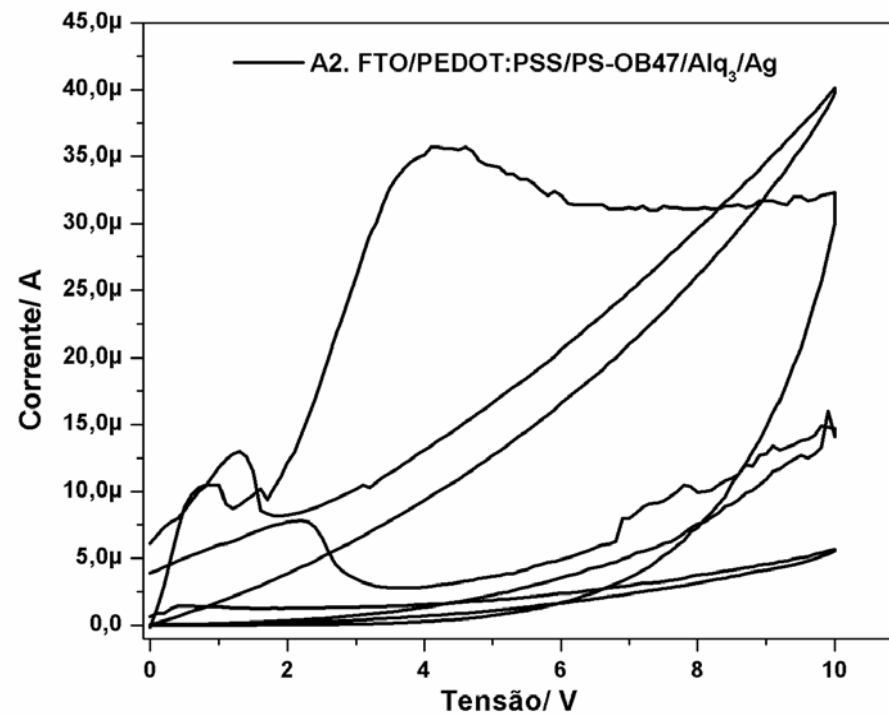
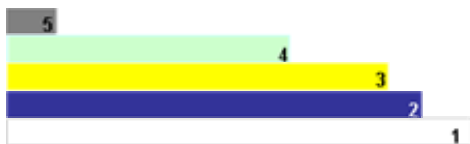
1. Substrato de vidro recoberto com FTO.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semicondutor PS:OB 47% (m/m) em CHCl<sub>3</sub>, 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
4. Solução aquosa de Alq<sub>3</sub>, 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
5. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



### Série 1 – Amostra 2

#### FTO/PEDOT:PSS:GLI/PS:OB47/Alq<sub>3</sub>/Ag

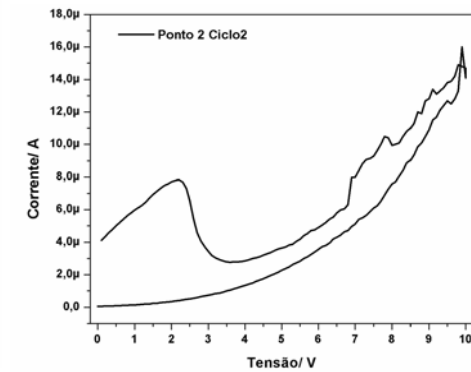
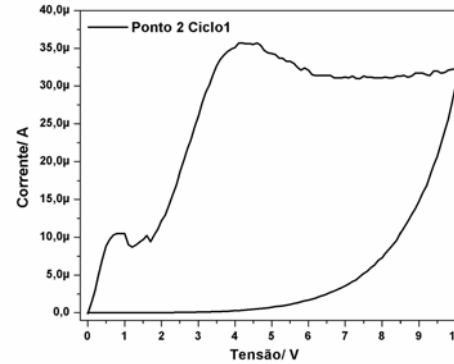
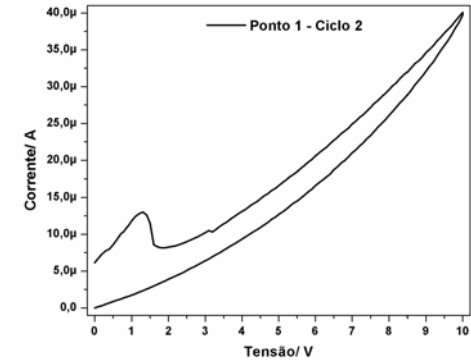
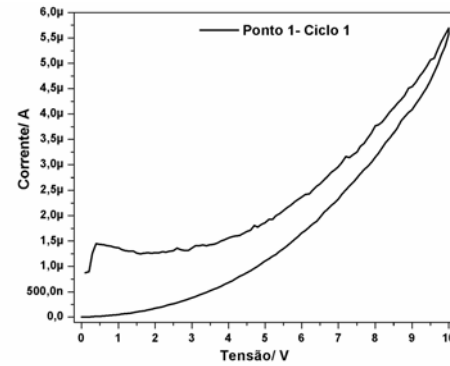
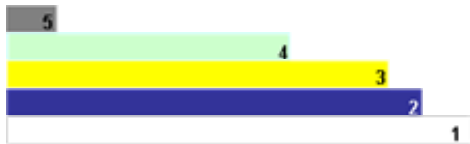
1. Substrato de vidro recoberto com FTO.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semicondutor PS:OB 47% (m/m) em CHCl<sub>3</sub>, 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
4. Solução aquosa de Alq<sub>3</sub>, 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
5. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



### Série 1 – Amostra 2

#### FTO/PEDOT:PSS:GLI/PS:OB47/Alq<sub>3</sub>/Ag

1. Substrato de vidro recoberto com FTO.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semicondutor PS:OB 47% (m/m) em CHCl<sub>3</sub>, 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
4. Solução aquosa de Alq<sub>3</sub>, 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
5. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).

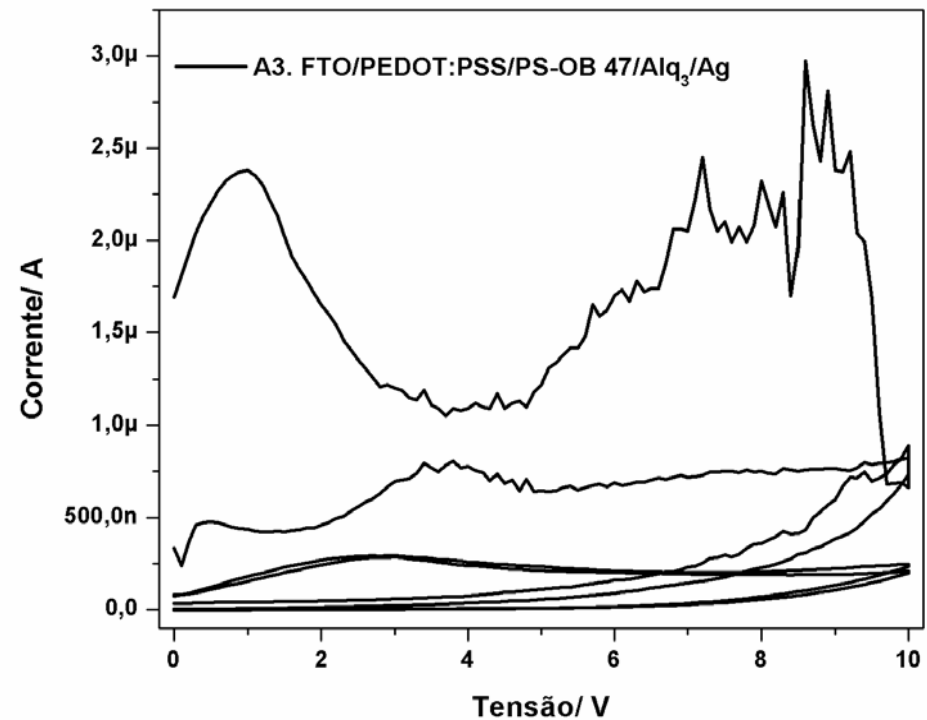
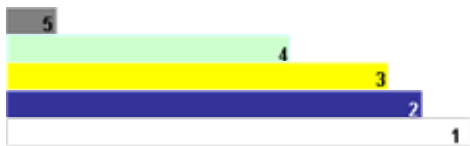




### Série 1 – Amostra 3

#### FTO/PEDOT:PSS:GLI/PS:OB47/Alq<sub>3</sub>/Ag

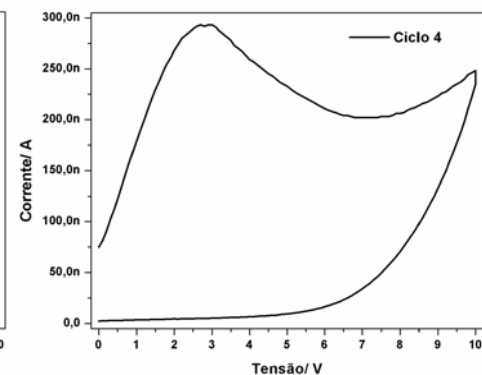
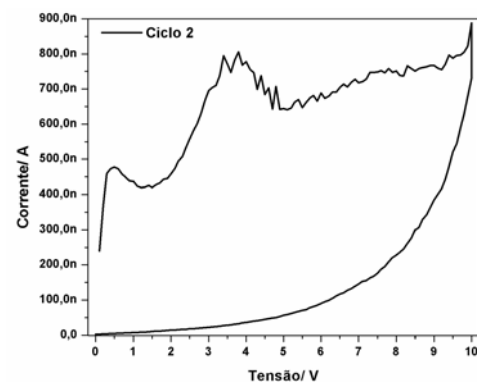
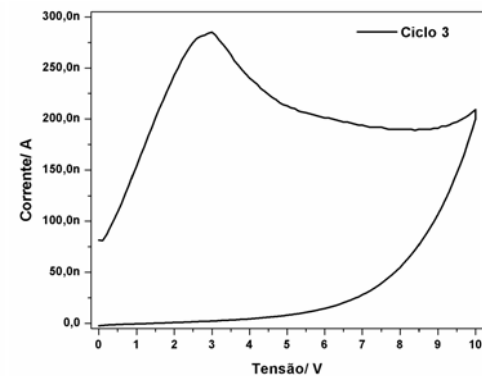
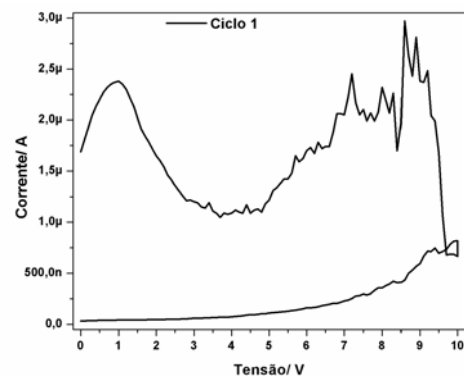
1. Substrato de vidro recoberto com FTO.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semicondutor PS:OB 47% (m/m) em CHCl<sub>3</sub>, 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
4. Solução aquosa de Alq<sub>3</sub>, 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
5. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



### Série 1 – Amostra 3 - continuação

#### FTO/PEDOT:PSS:GLI/PS:OB47/Alq<sub>3</sub>/Ag

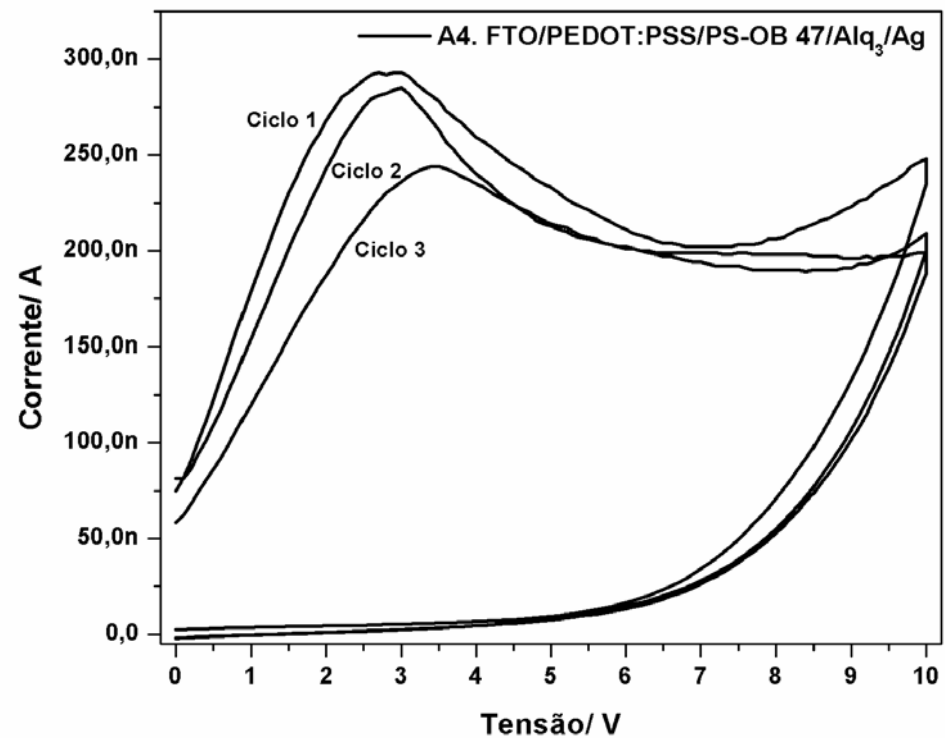
1. Substrato de vidro recoberto com FTO.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semicondutor PS:OB 47% (m/m) em CHCl<sub>3</sub>, 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
4. Solução aquosa de Alq<sub>3</sub>, 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
5. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



### Série 1 – Amostra 4

#### FTO/PEDOT:PSS:GLI/PS:OB47/Alq<sub>3</sub>/Ag

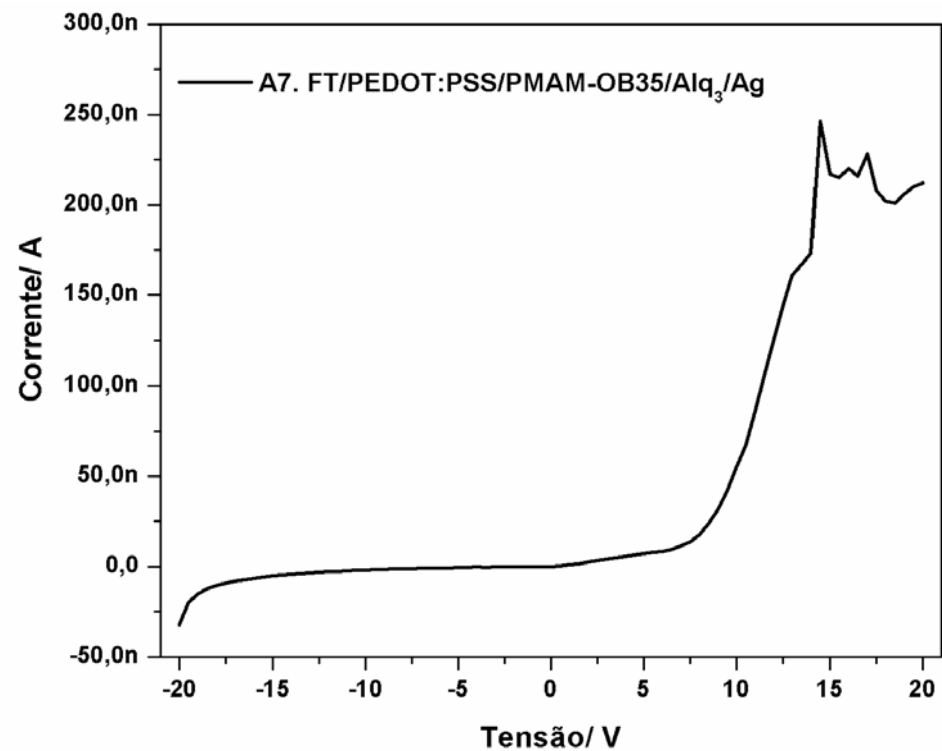
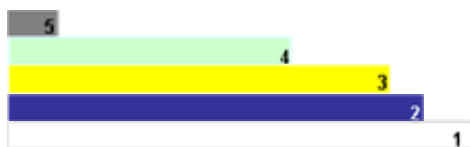
1. Substrato de vidro recoberto com FTO.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semicondutor PS:OB 47% (m/m) em CHCl<sub>3</sub>, 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
4. Solução aquosa de Alq<sub>3</sub>, 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
5. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



### Série 1 – Amostra 7

**FTO/PEDOT:PSS:GLI/PMAM:OB35/Alq<sub>3</sub>/Ag**

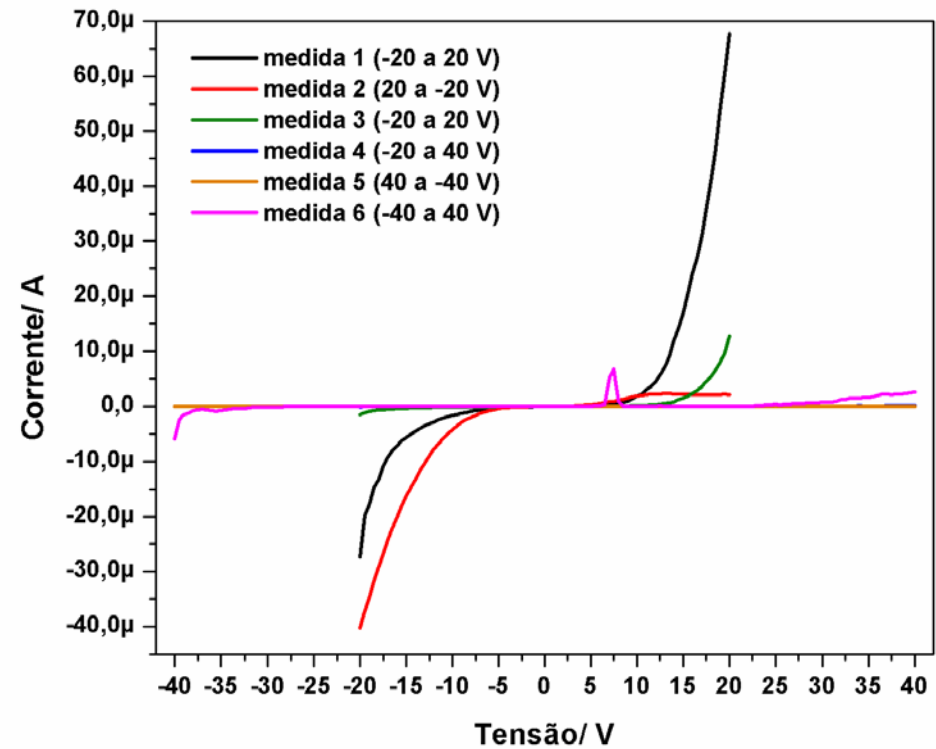
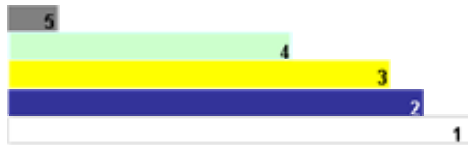
1. Substrato de vidro recoberto com FTO.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semiconductor PMAM:OB 35% (m/m) em CHCl<sub>3</sub>, 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
4. Solução aquosa de Alq<sub>3</sub>, 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
5. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



### Série 1 – Amostra 8

FTO/PEDOT:PSS:GLI/PMAM:OB35/Alq<sub>3</sub>/Ag

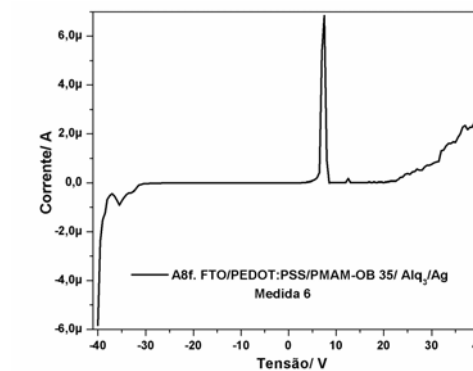
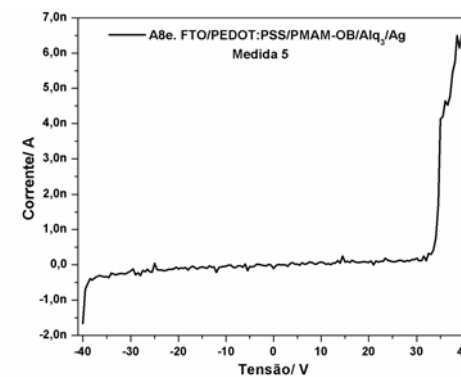
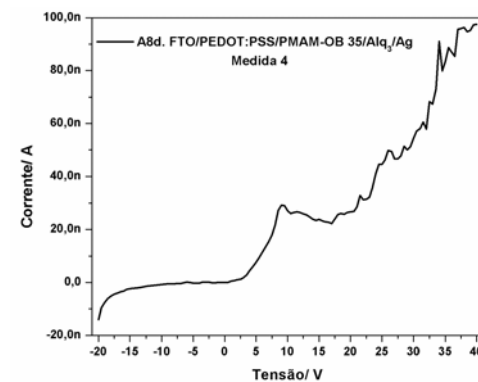
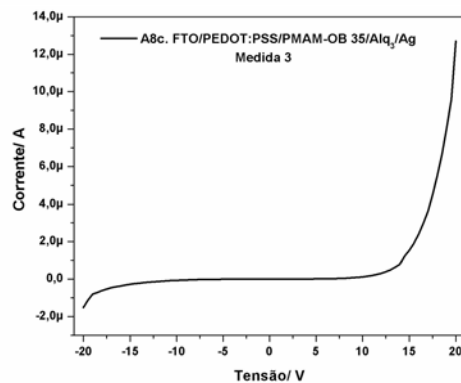
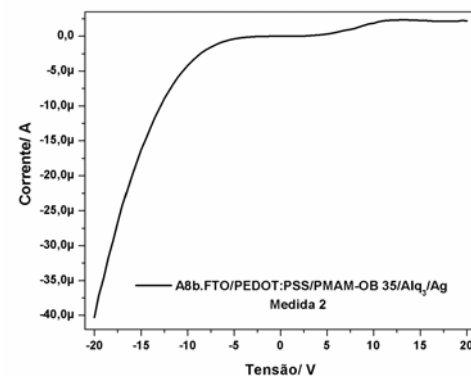
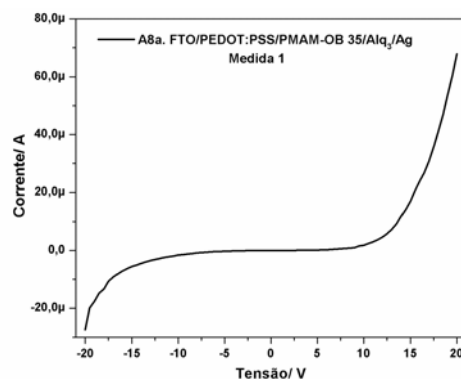
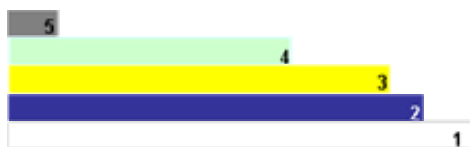
1. Substrato de vidro recoberto com FTO.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semiconductor PMAM:OB 35% (m/m) em CHCl<sub>3</sub>, 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
4. Solução aquosa de Alq<sub>3</sub>, 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
5. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



### Série 1 – Amostra 8 – continuação

#### FTO/PEDOT:PSS:GLI/PMAM:OB35/Alq<sub>3</sub>/Ag

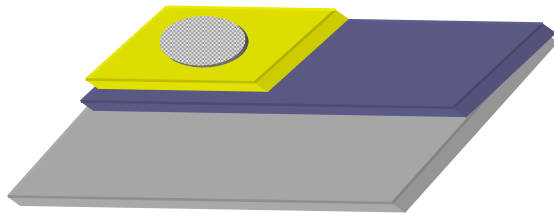
1. Substrato de vidro recoberto com FTO.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semiconductor PMAM:OB 35% (m/m) em CHCl<sub>3</sub>, 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
4. Solução aquosa de Alq<sub>3</sub>, 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
5. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



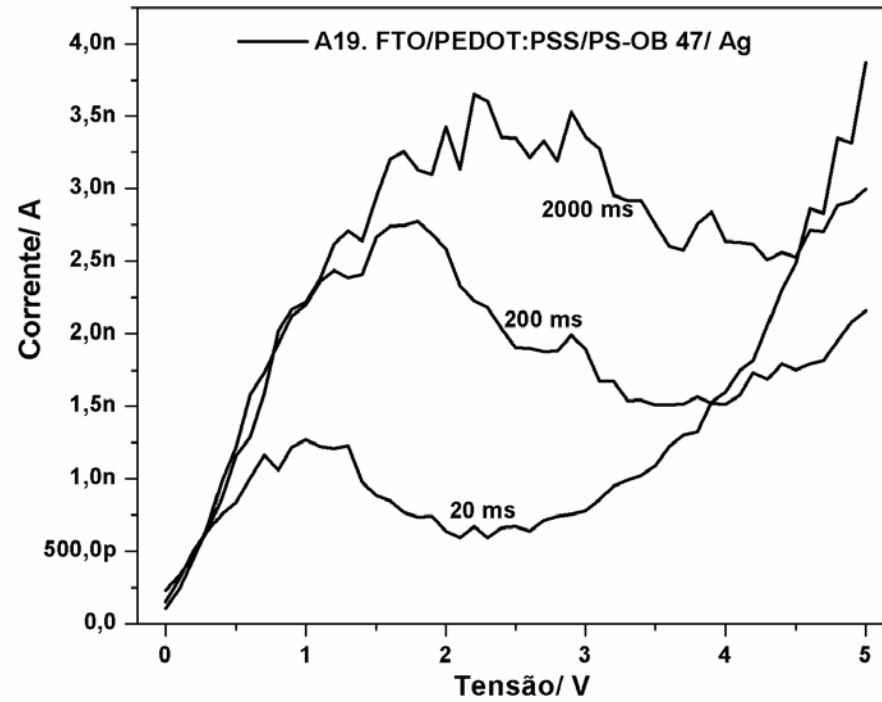
**Série 4 – Amostra 19**

**FTO/PEDOT:PSS:GLI/PS:OB47/Ag**

1. Substrato de vidro recoberto com FTO.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semicondutor PS:OB 47% (m/m) em CHCl<sub>3</sub>, 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
4. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



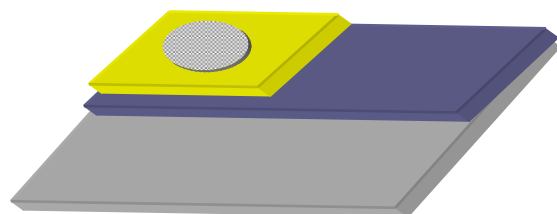
- SUBSTRATO
- ANODO
- CAMADA ATIVA
- CATODO



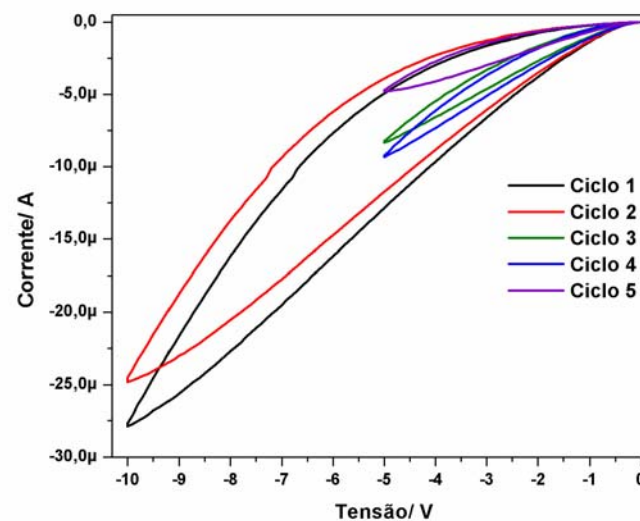
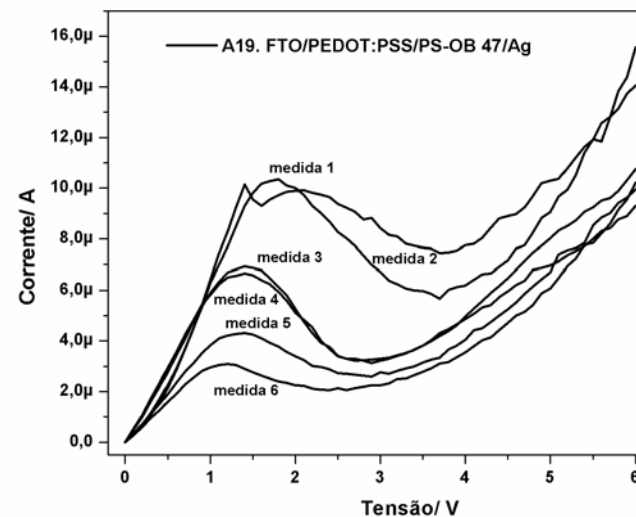
### Série 4 – Amostra 19 – continuação

#### FTO/PEDOT:PSS:GLI/PS:OB47/Ag

1. Substrato de vidro recoberto com FTO.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semicondutor PS:OB 47% (m/m) em  $\text{CHCl}_3$ , 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
4. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



- SUBSTRATO
- ANODO
- CAMADA ATIVA
- CATODO

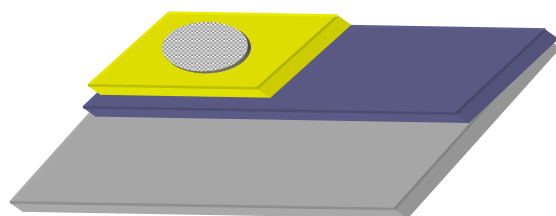




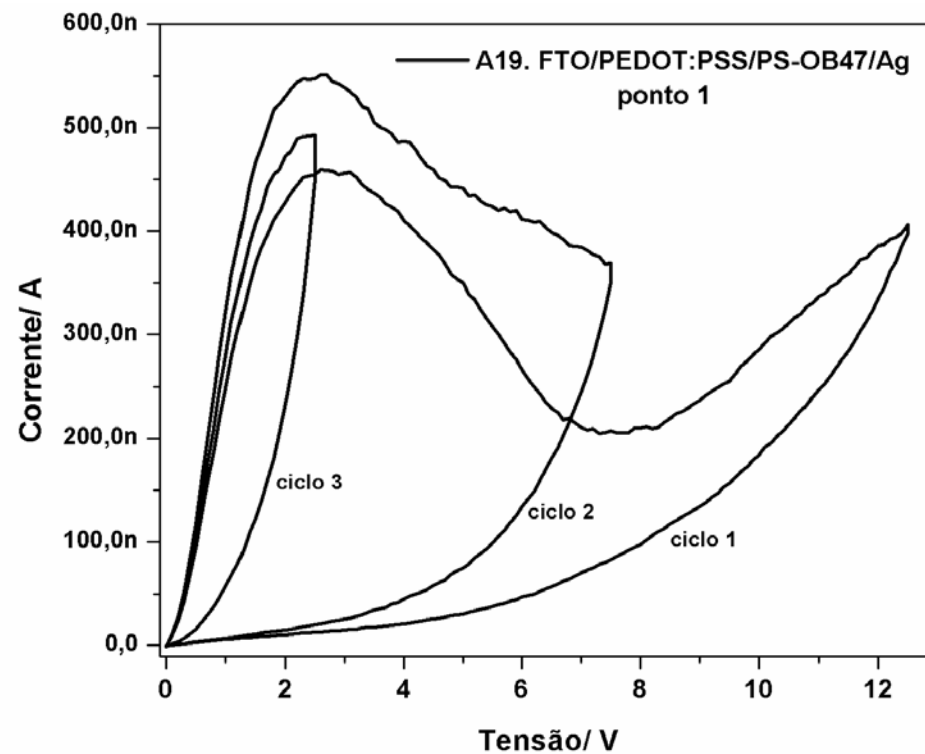
**Série 4 – Amostra 19 – continuação**

**FTO/PEDOT:PSS:GLI/PS:OB47/Ag**

1. Substrato de vidro recoberto com FTO.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semicondutor PS:OB 47% (m/m) em  $\text{CHCl}_3$ , 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
4. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



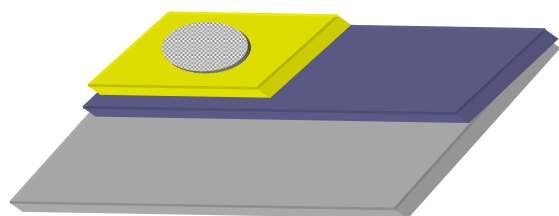
- SUBSTRATO
- ANODO
- CAMADA ATIVA
- CATODO



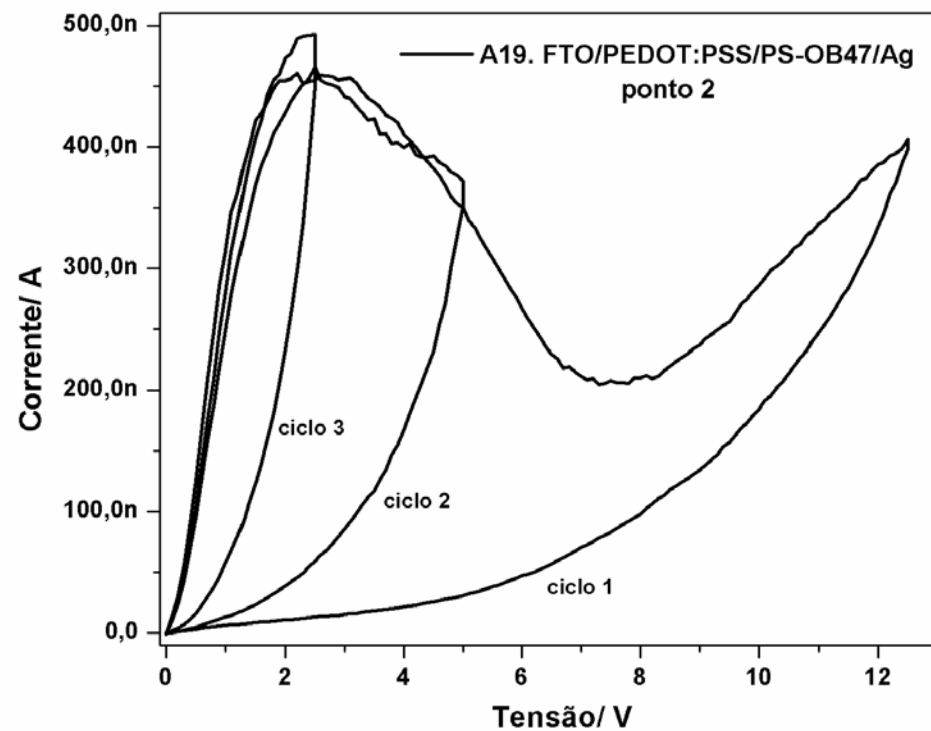
### Série 4 – Amostra 19 – continuação

#### FTO/PEDOT:PSS:GLI/PS:OB47/Ag

1. Substrato de vidro recoberto com FTO.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semicondutor PS:OB 47% (m/m) em  $\text{CHCl}_3$ , 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
4. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



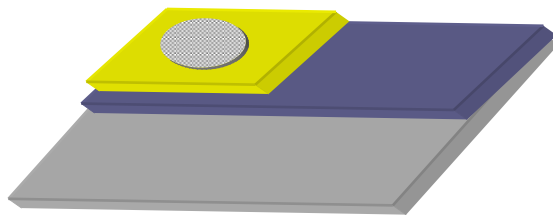
- SUBSTRATO
- ANODO
- CAMADA ATIVA
- CATODO



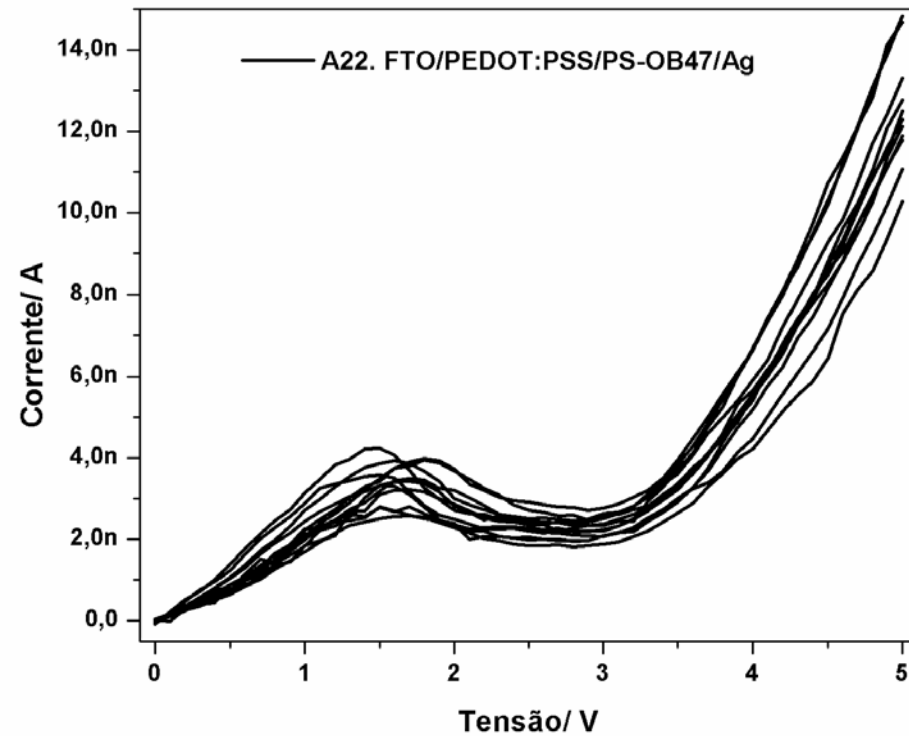
### Série 5 – Amostra 22

**FTO/PEDOT:PSS:GLI/PS:OB47/Ag**

1. Substrato de vidro recoberto com FTO.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semicondutor PS:OB 47% (m/m) em  $\text{CHCl}_3$ , 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
4. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



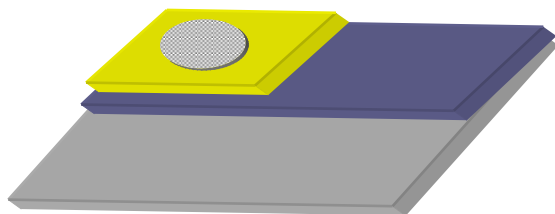
- SUBSTRATO
- ANODO
- CAMADA ATIVA
- CATODO



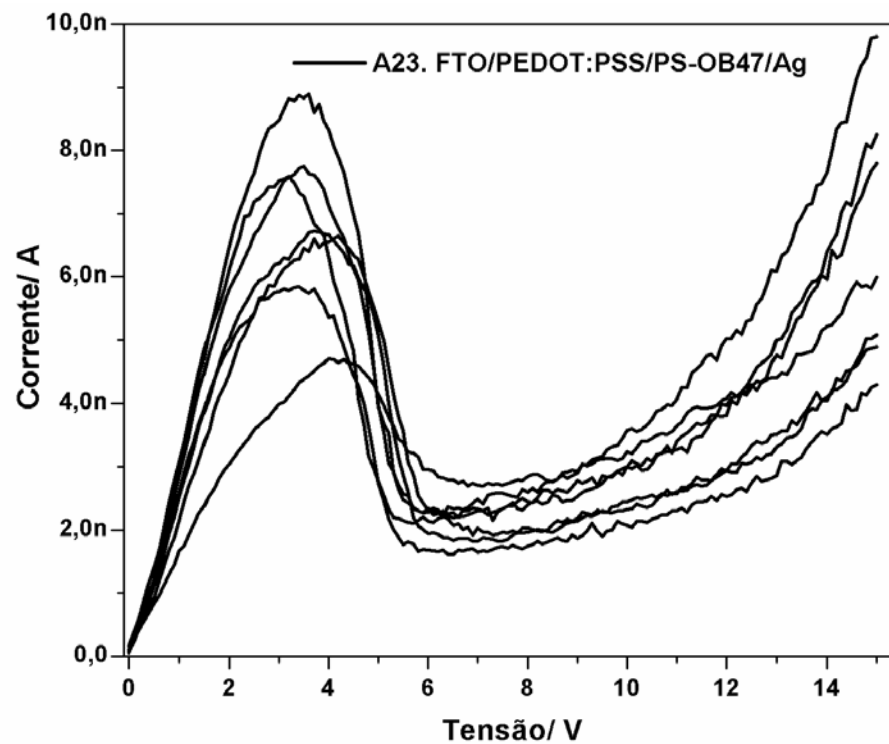
### Série 5 – Amostra 23

#### FTO/PEDOT:PSS:GLI/PS:OB47/Ag

1. Substrato de vidro recoberto com FTO.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semiconductor PS:OB 47% (m/m) em  $\text{CHCl}_3$ , 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
4. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



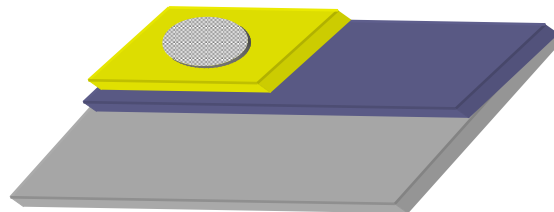
- SUBSTRATO
- ANODO
- CAMADA ATIVA
- CATODO



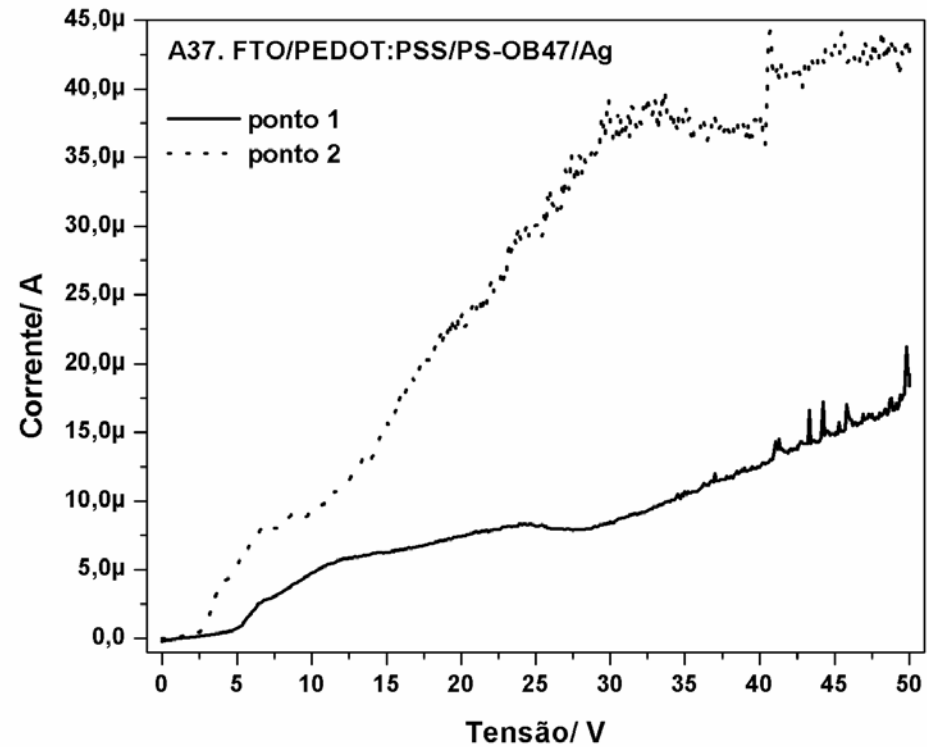
**Série 8 – Amostra 37**

**FTO/PEDOT:PSS:GLI/PS:OB47/Ag**

1. Substrato de vidro recoberto com FTO.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semicondutor PS:OB 47% (m/m) em CHCl<sub>3</sub>, 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
4. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



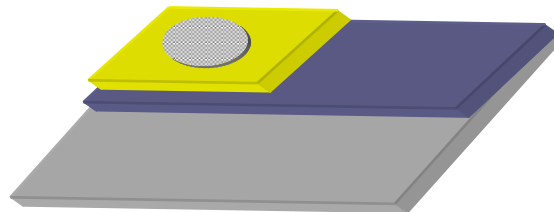
- SUBSTRATO
- ANODO
- CAMADA ATIVA
- CATODO



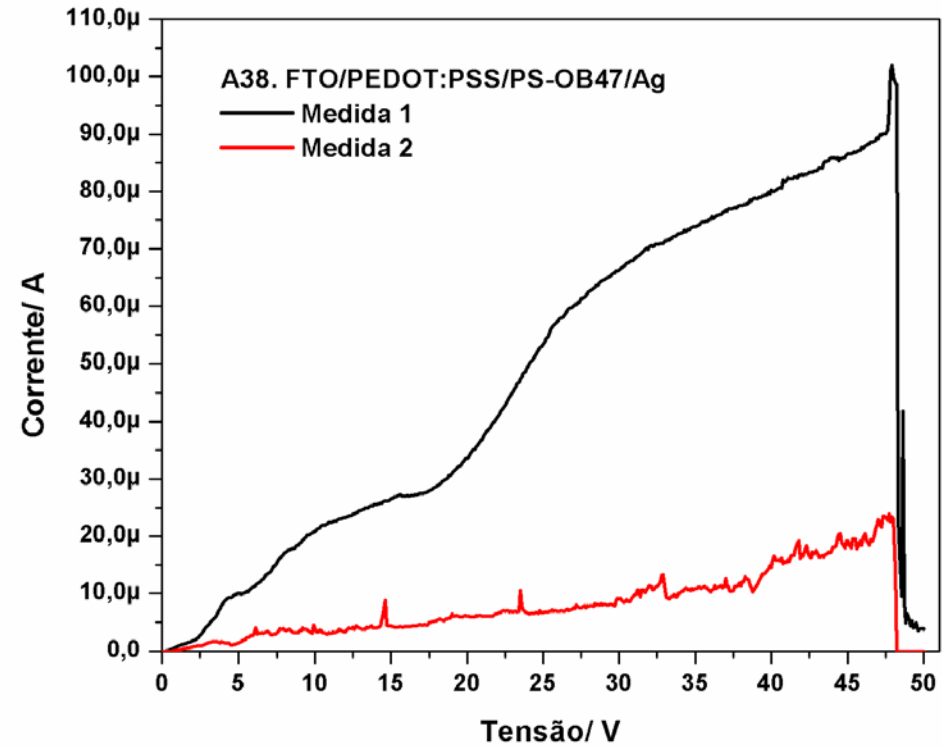
**Série 8 – Amostra 38**

**FTO/PEDOT:PSS:GLI/PS:OB47/Ag**

1. Substrato de vidro recoberto com FTO.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semicondutor PS:OB 47% (m/m) em CHCl<sub>3</sub>, 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
4. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



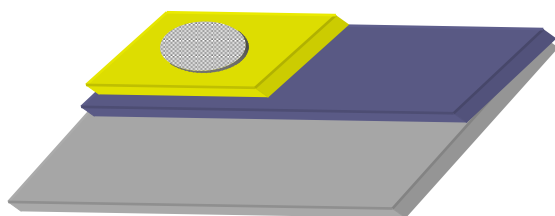
- SUBSTRATO
- ANODO
- CAMADA ATIVA
- CATODO



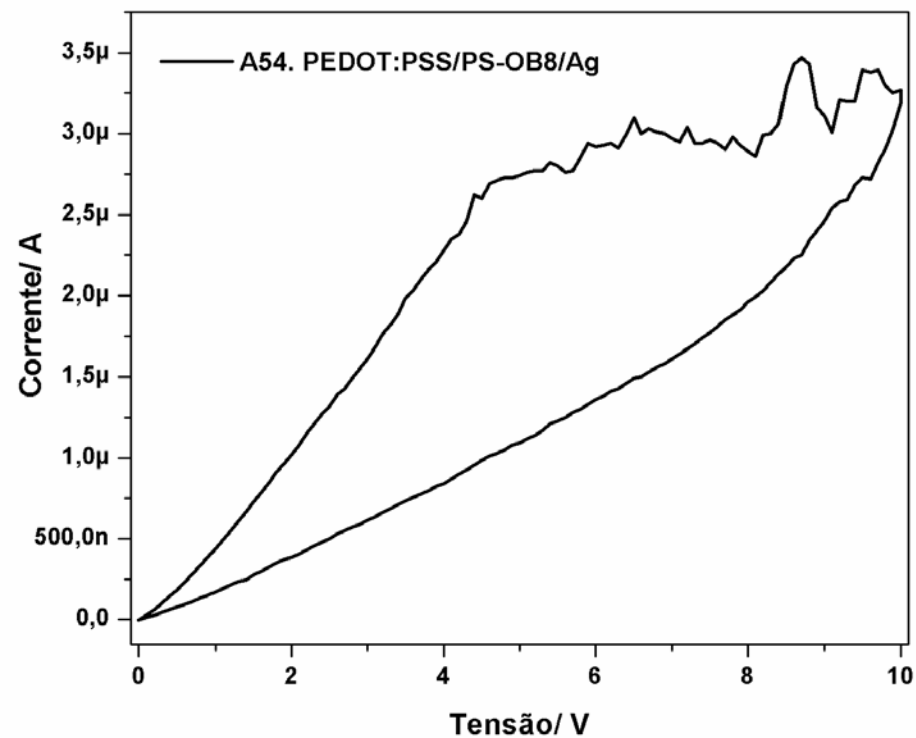
**Série 10 – Amostra 54**

**PEDOT:PSS:GLI/PS:OB8/Ag**

1. Substrato de POLIÉSTER.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semicondutor PS:OB 8% (m/m) em  $\text{CHCl}_3$ , 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
4. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



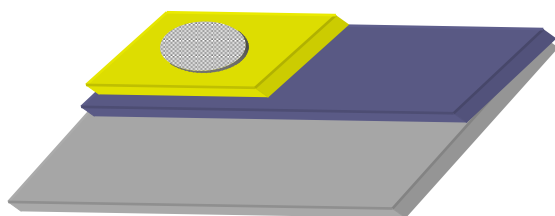
- SUBSTRATO
- ANODO
- CAMADA ATIVA
- CATODO



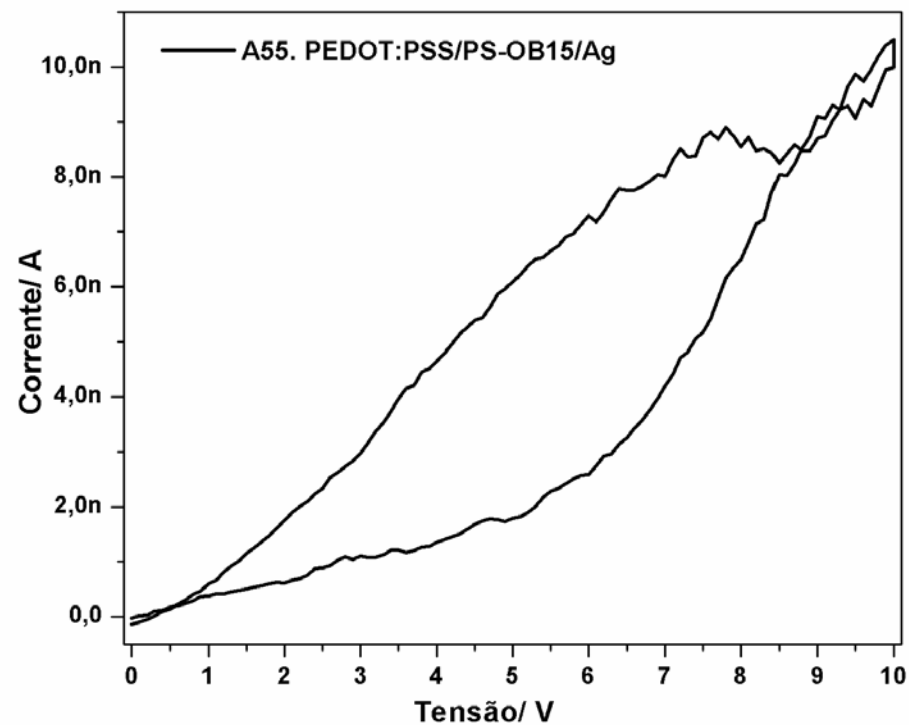
### Série 10 – Amostra 55

#### PEDOT:PSS:GLI/PS:OB15/Ag

1. Substrato de POLIÉSTER.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semicondutor PS:OB 15% (m/m) em  $\text{CHCl}_3$ , 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
4. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



- SUBSTRATO
- ANODO
- CAMADA ATIVA
- CATODO

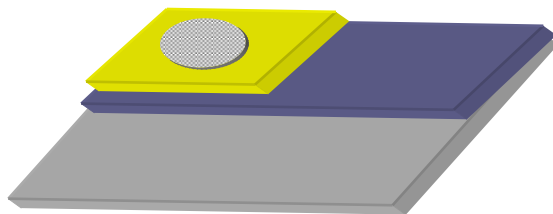




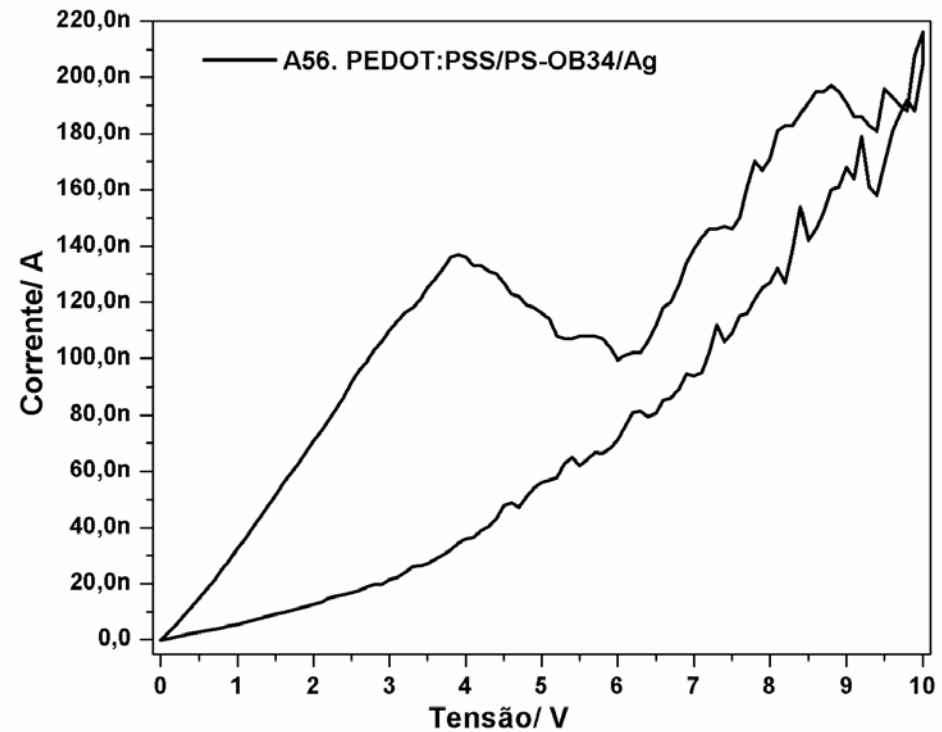
**Série 10 – Amostra 56**

**PEDOT:PSS:GLI/PS:OB34/Ag**

1. Substrato de POLIÉSTER.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semicondutor PS:OB 34% (m/m) em  $\text{CHCl}_3$ , 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
4. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



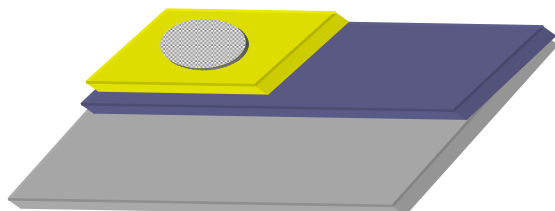
- SUBSTRATO
- ANODO
- CAMADA ATIVA
- CATODO



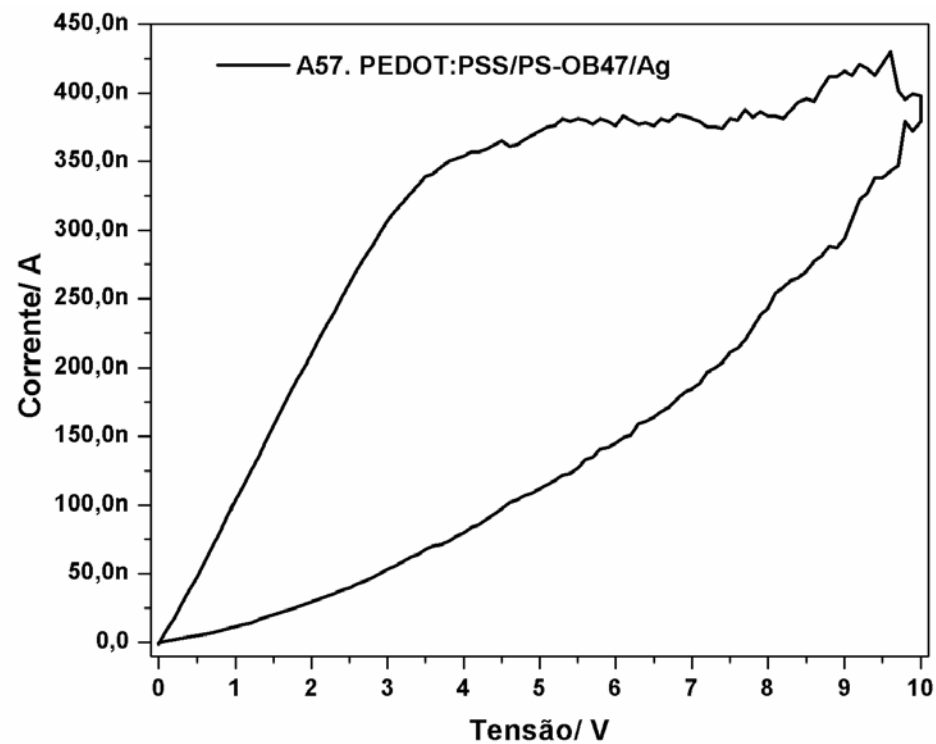
**Série 10 – Amostra 57**

**PEDOT:PSS:GLI/PS:OB47/Ag**

1. Substrato de POLIÉSTER.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semicondutor PS:OB 47% (m/m) em  $\text{CHCl}_3$ , 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
4. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



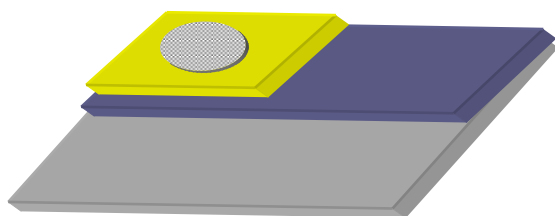
- SUBSTRATO
- ANODO
- CAMADA ATIVA
- CATODO



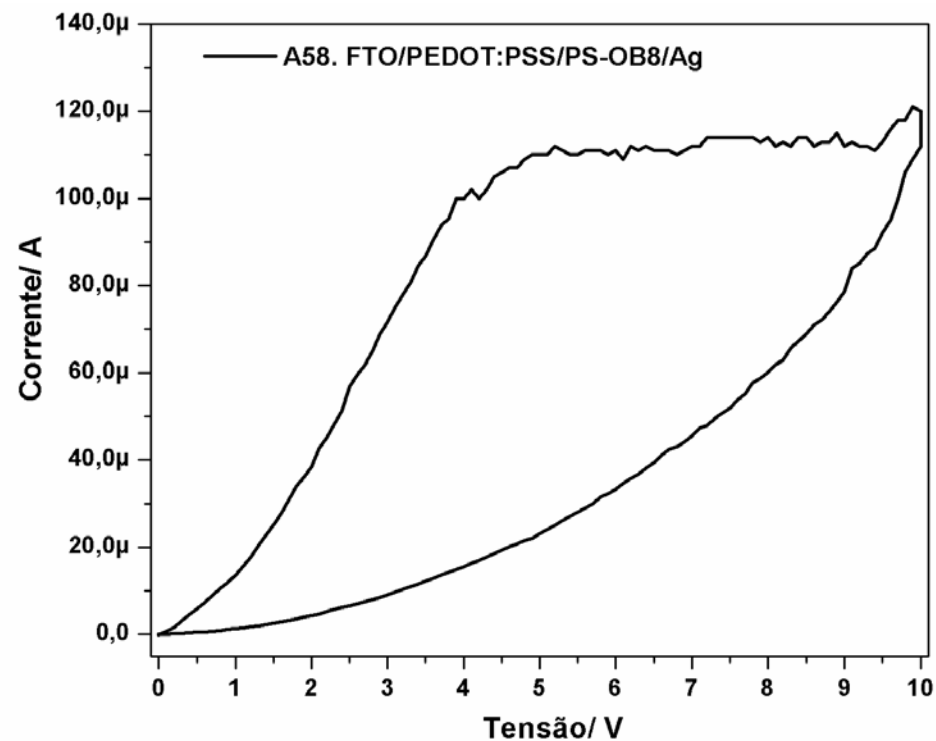
### Série 10 – Amostra 58

#### FTO/PEDOT:PSS:GLI/PS:OB8/Ag

1. Substrato de vidro recoberto com FTO.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semicondutor PS:OB 8% (m/m) em  $\text{CHCl}_3$ , 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
4. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



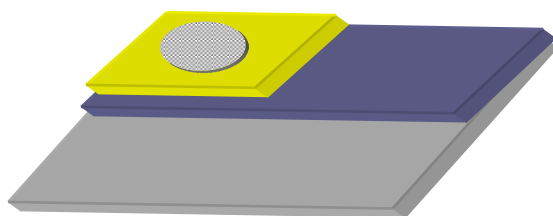
- SUBSTRATO
- ANODO
- CAMADA ATIVA
- CATODO



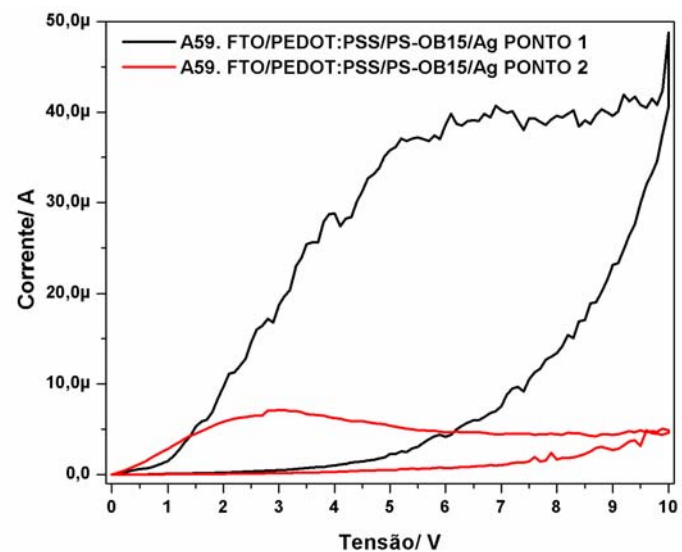
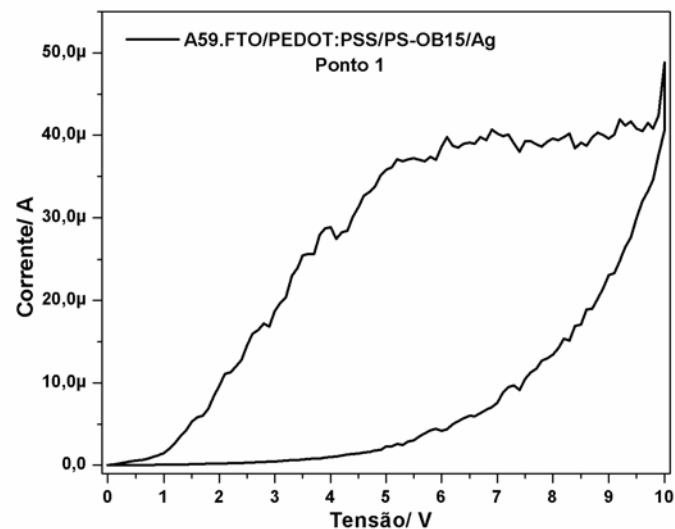
### Série 10 – Amostra 59

#### FTO/PEDOT:PSS:GLI/PS:OB15/Ag

1. Substrato de vidro recoberto com FTO.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semicondutor PS:OB 15% (m/m) em  $\text{CHCl}_3$ , 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
4. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



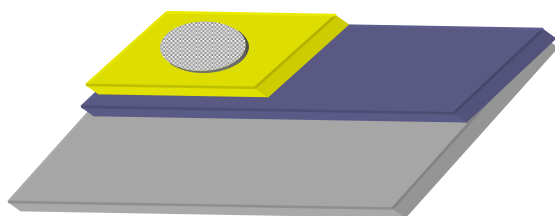
- SUBSTRATO
- ÂNODO
- CAMADA ATIVA
- CÁTODO



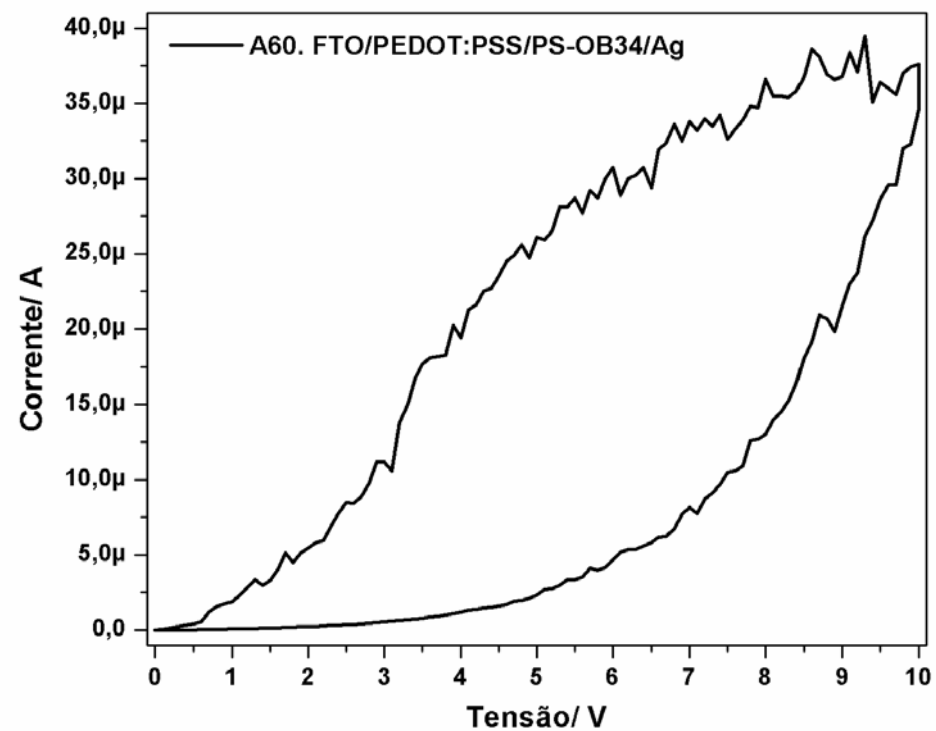
### Série 10 – Amostra 60

#### FTO/PEDOT:PSS:GLI/PS:OB34/Ag

1. Substrato de vidro recoberto com FTO.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semicondutor PS:OB 34% (m/m) em  $\text{CHCl}_3$ , 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
4. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



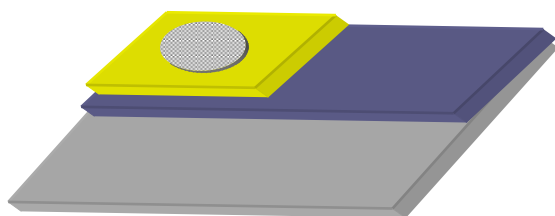
- SUBSTRATO
- ANODO
- CAMADA ATIVA
- CATODO



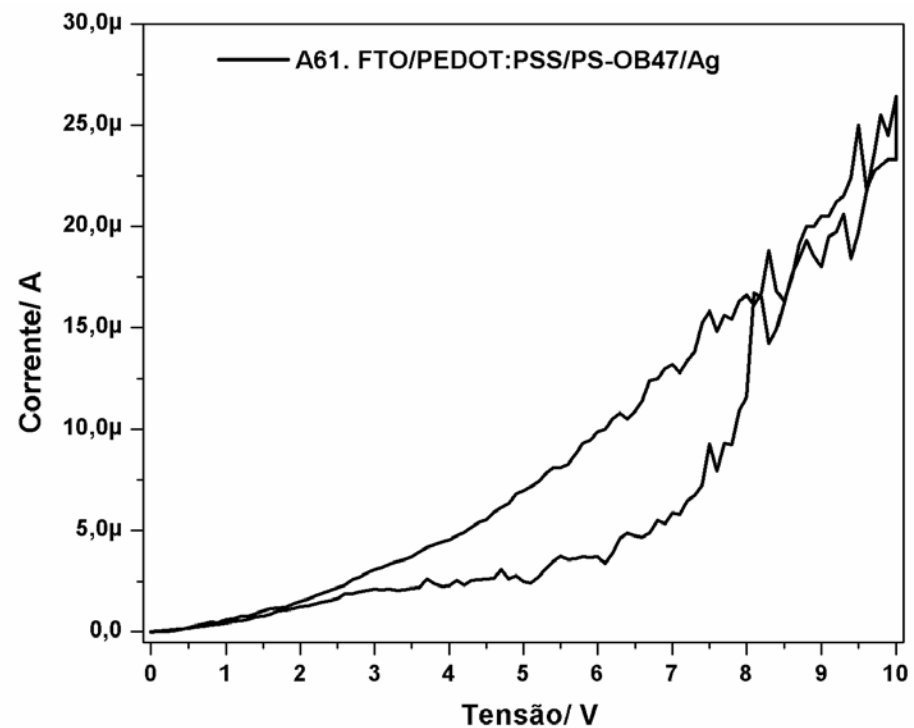
### Série 10 – Amostra 61

#### FTO/PEDOT:PSS:GLI/PS:OB47/Ag

1. Substrato de vidro recoberto com FTO.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semicondutor PS:OB 47% (m/m) em  $\text{CHCl}_3$ , 1ml depositado por espalhamento centrífugo, seco ao ar em temperatura ambiente (~25°C).
4. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



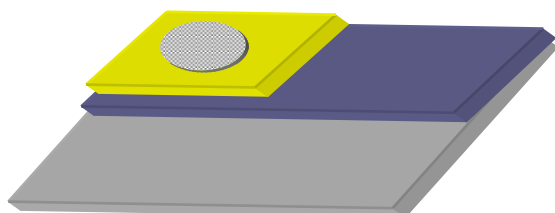
- SUBSTRATO
- ANODO
- CAMADA ATIVA
- CATODO



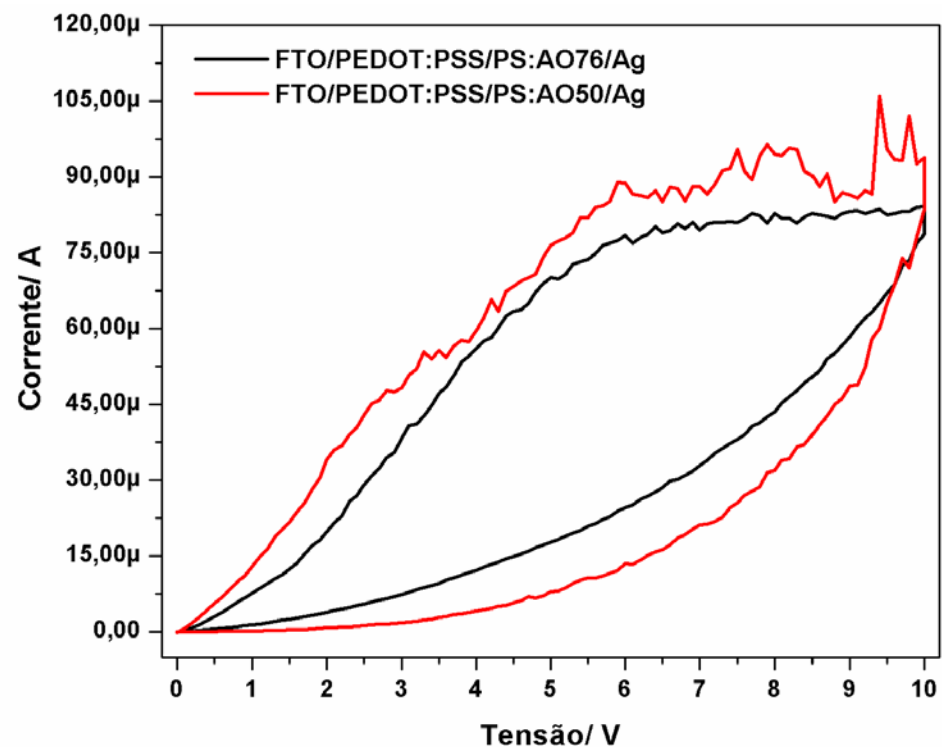
### Série 12 – Amostras 70 e 71

#### FTO/PEDOT:PSS:GLI/PS:AO/Ag

1. Substrato de vidro recoberto com FTO.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semicondutor PS:ácido Oléico 76% e 50% (m/m) em CHCl<sub>3</sub>, respectivamente; 1ml depositado por espalhamento centrífugo (1000 rpm), seco ao ar e em temperatura ambiente (~25°C).
4. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



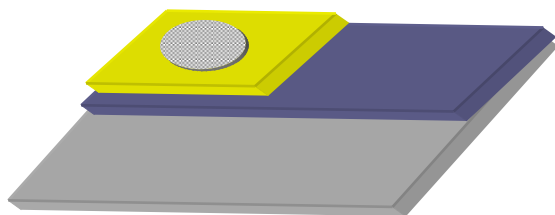
- SUBSTRATO
- ANODO
- CAMADA ATIVA
- CATODO



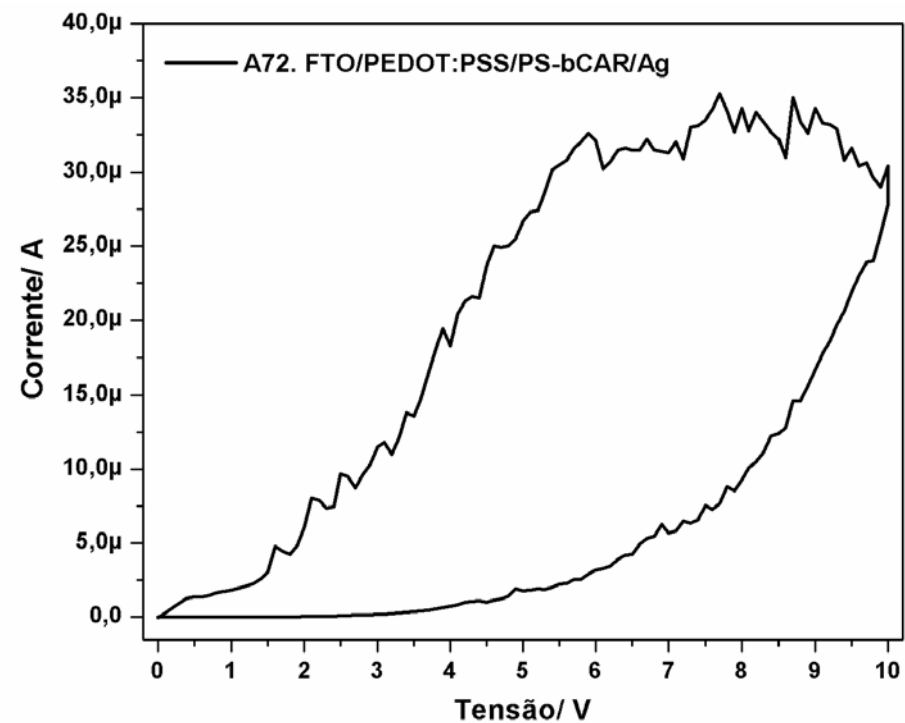
### Série 12 – Amostra 72

#### FTO/PEDOT:PSS:GLI/PS:bCAR/Ag

1. Substrato de vidro recoberto com FTO.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semicondutor PS:b-caroteno 700 ppm em  $\text{CHCl}_3$ , 1ml depositado por espalhamento centrífugo (1000 rpm), seco ao ar e em temperatura ambiente (~25°C).
4. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



- SUBSTRATO
- ANODO
- CAMADA ATIVA
- CATODO

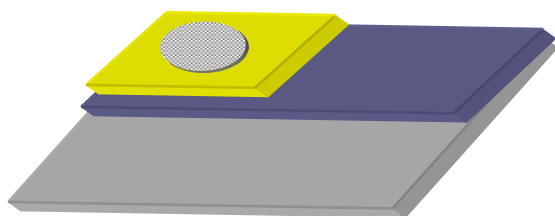




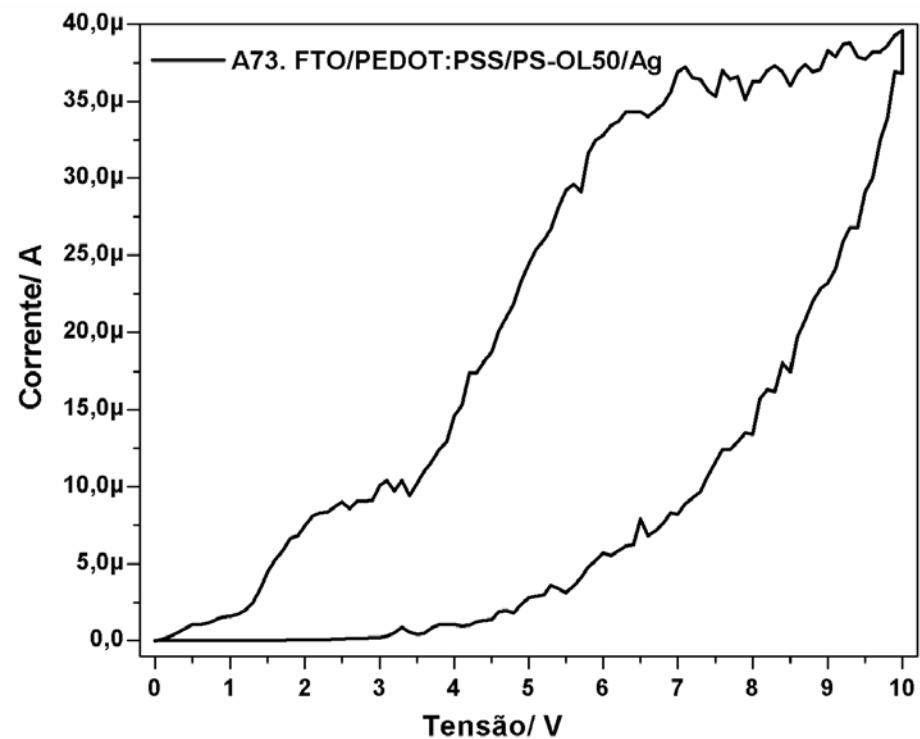
### Série 12 – Amostra 73

FTO/PEDOT:PSS:GLI/PS:OL50/Ag

1. Substrato de vidro recoberto com FTO.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semicondutor PS:Óleo de Linhaça 50% (m/m) em  $\text{CHCl}_3$ , 1ml depositado por espalhamento centrífugo (1000 rpm), seco ao ar e em temperatura ambiente (~25°C).
4. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



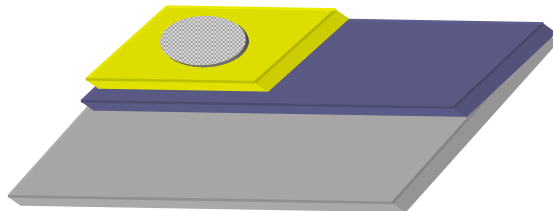
■ SUBSTRATO  
■ ANODO  
■ CAMADA ATIVA  
■ CATODO



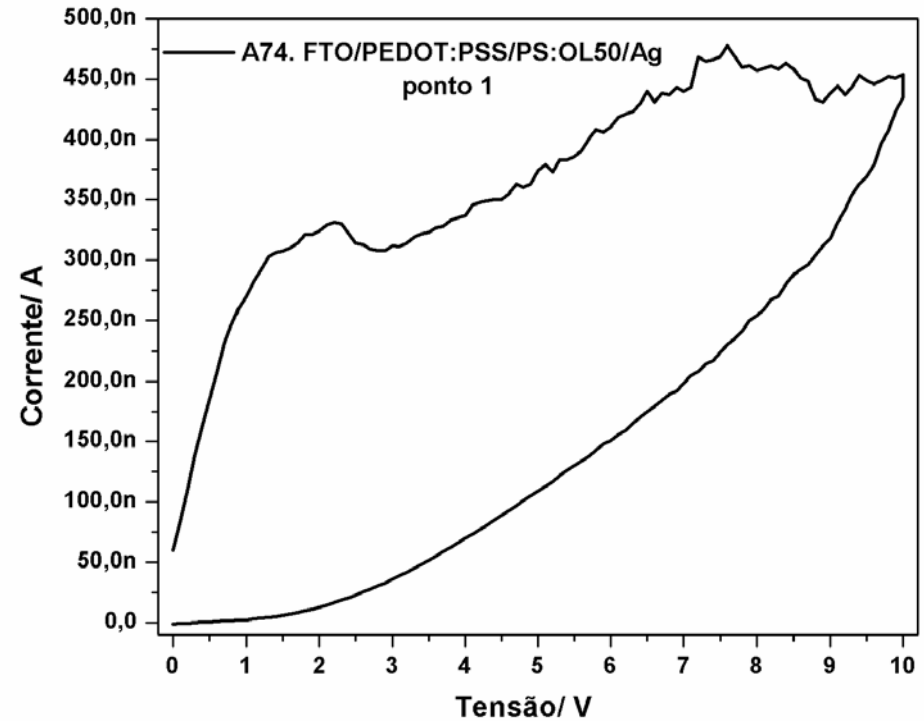
### Série 12 – Amostra 74

#### FTO/PEDOT:PSS:GLI/PS:OL50/Ag

1. Substrato de vidro recoberto com FTO.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Aplicado manualmente com palito de madeira, seco ao ar em placa de aquecimento (~100°C, 2min).
3. Polímero semicondutor PS:Óleo de Linhaça 50% (m/m) em CHCl<sub>3</sub>, 1ml depositado por espalhamento centrífugo (1000 rpm), seco ao ar e em temperatura ambiente (~25°C).
4. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente (~25°C).



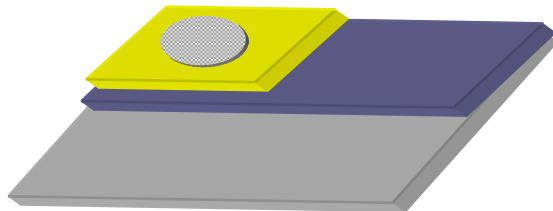
- SUBSTRATO
- ANODO
- CAMADA ATIVA
- CATODO



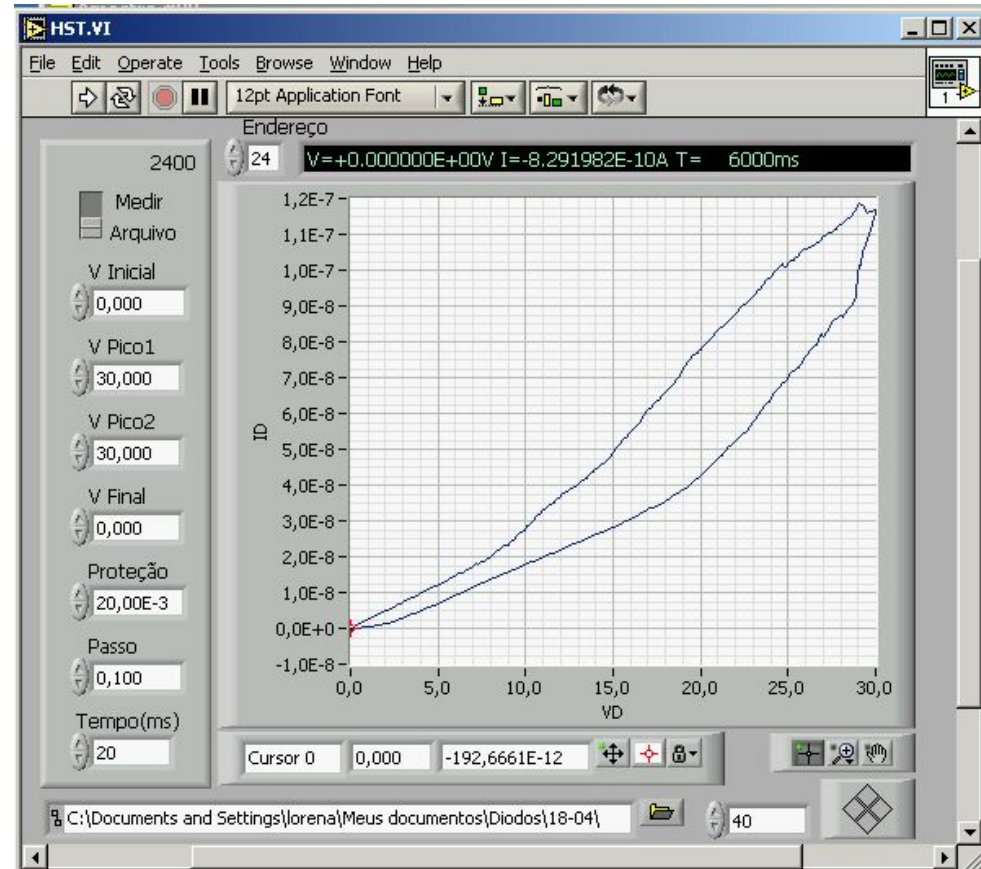
### Série 14 – Amostra 87

#### PEDOT:PSS:GLI/PS:OB8/Ag

1. Substrato de Poliéster.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Impresso por jato de tinta, 10 camadas, seco ao ar e em temperatura ambiente.
3. Polímero semicondutor PS:OB 8% (m/m) em  $\text{CHCl}_3$ , 1ml depositado por espalhamento centrífugo (1000 rpm), seco ao ar e em temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ).
4. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ).



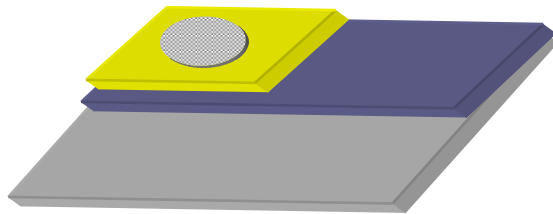
- SUBSTRATO
- ANODO
- CAMADA ATIVA
- CATODO



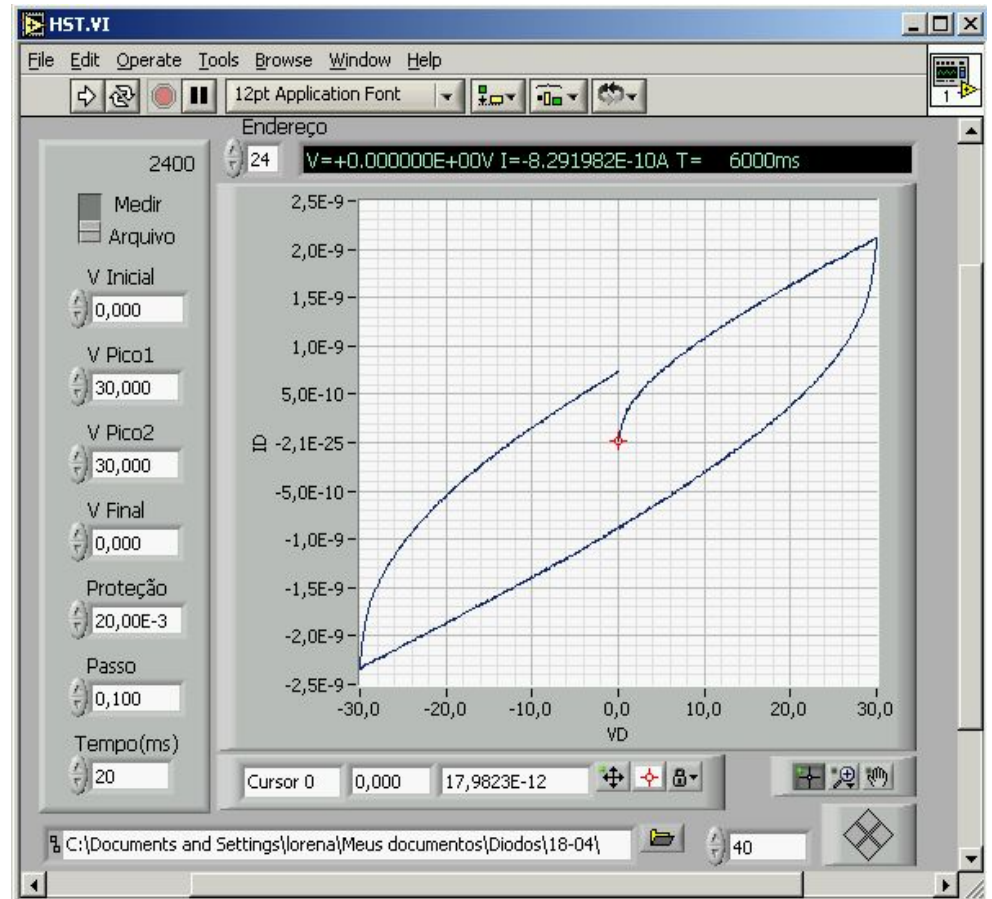
### Série 14 – Amostra 88

#### PEDOT:PSS:GLI/PS:OB15/Ag

1. Substrato de Poliéster.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Impresso por jato de tinta, 10 camadas, seco ao ar e em temperatura ambiente.
3. Polímero semicondutor PS:OB 15% (m/m) em  $\text{CHCl}_3$ , 1ml depositado por espalhamento centrifugo (1000 rpm), seco ao ar e em temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ).
4. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ).



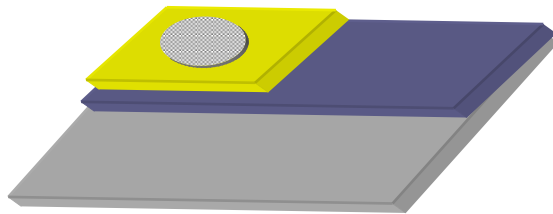
- SUBSTRATO
- ANODO
- CAMADA ATIVA
- CATODO




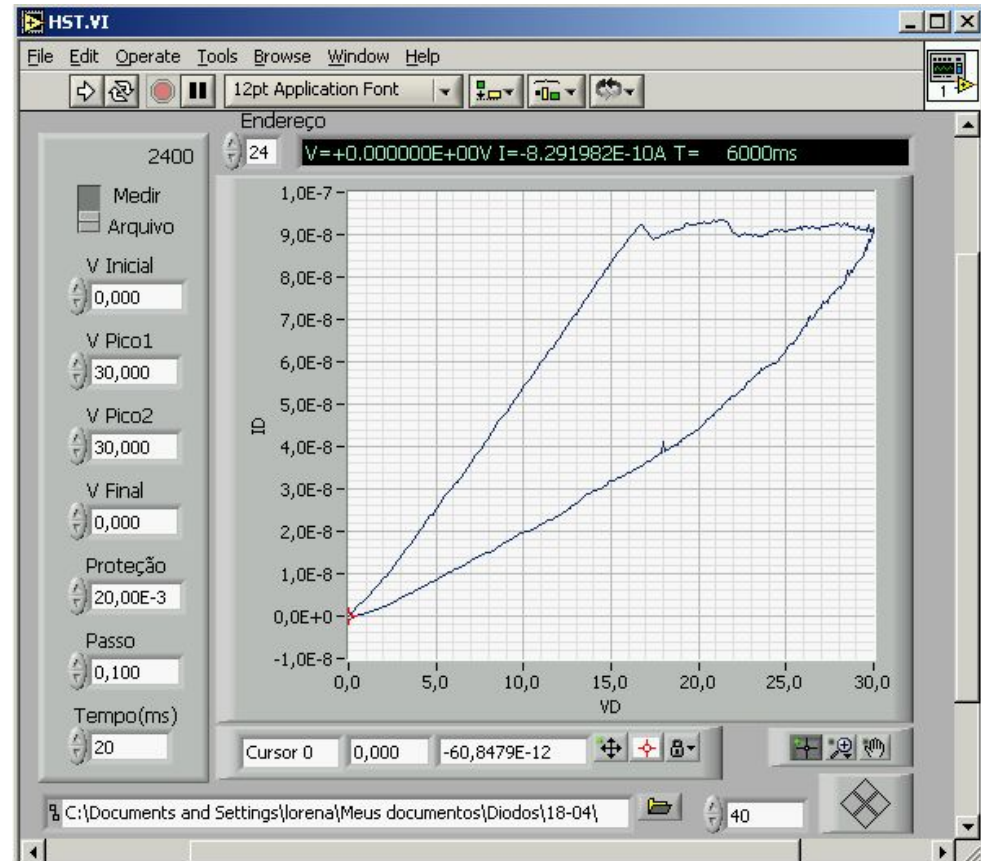
### Série 14 – Amostra 89

#### PEDOT:PSS:GLI/PS:OB34/Ag

1. Substrato de Poliéster.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Impresso por jato de tinta, 10 camadas, seco ao ar e em temperatura ambiente.
3. Polímero semicondutor PS:OB 34% (m/m) em  $\text{CHCl}_3$ , 1ml depositado por espalhamento centrífugo (1000 rpm), seco ao ar e em temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ).
4. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ).



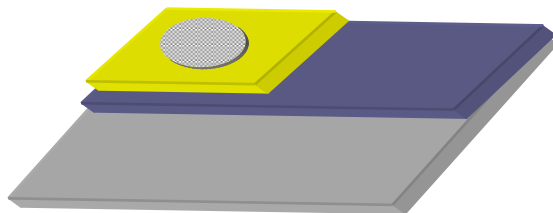
-  SUBSTRATO
-  ANODO
-  CAMADA ATIVA
-  CATODO



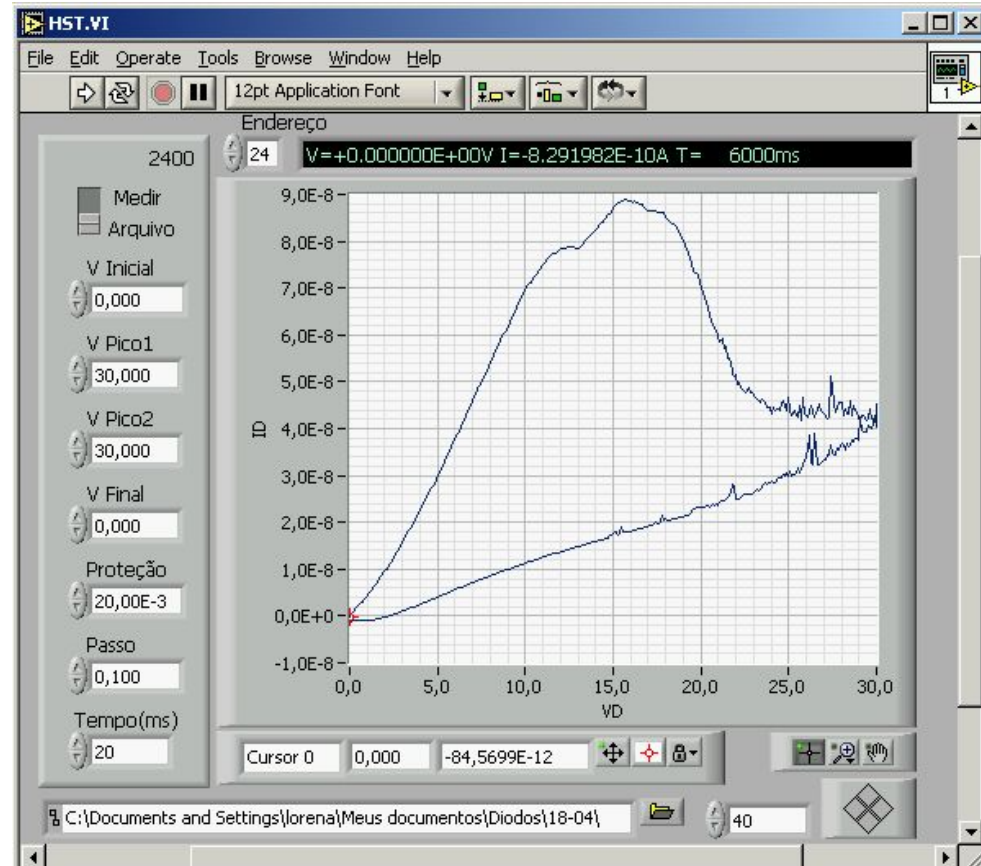
### Série 14 – Amostra 90

#### PEDOT:PSS:GLI/PS:OB47/Ag

1. Substrato de Poliéster.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Impresso por jato de tinta, 10 camadas, seco ao ar e em temperatura ambiente.
3. Polímero semicondutor PS:OB 47% (m/m) em  $\text{CHCl}_3$ , 1ml depositado por espalhamento centrífugo (1000 rpm), seco ao ar e em temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ).
4. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ).



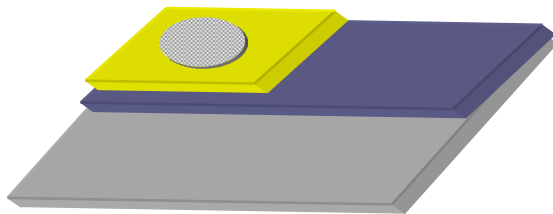
- SUBSTRATO
- ANODO
- CAMADA ATIVA
- CATODO



**Série 20 – Amostra 143**

**PEDOT:PSS:GLI/PS:OB47/Ag**

1. Substrato de Poliéster.
2. PEDOT:PSS + GLICEROL 1%. Impresso por jato de tinta, 10 camadas, seco ao ar e em temperatura ambiente.
3. Polímero semiconductor PS:OB 47% (m/m) em  $\text{CHCl}_3$ , 1ml depositado por espalhamento centrífugo (1000 rpm), seco ao ar e em temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ).
4. Tinta condutiva de prata pastosa. Aplicada manualmente com palito de madeira, seca ao ar em temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ).



- SUBSTRATO
- ANODO
- CAMADA ATIVA
- CATODO

