

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
FACULDADE DE FÍSICA
DOUTORADO EM FÍSICA

Thales Alves Faraco

“Desenvolvimento de Biosubstratos Transparentes para a Aplicação em Diodos Orgânicos Emissores de Luz Flexíveis”.

Juiz de Fora
2019

Thales Alves Faraco

“Desenvolvimento de Biosubstratos Transparentes para a Aplicação em Diodos Orgânicos Emissores de Luz Flexíveis”.

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de doutor em Física. Área de Concentração: Física.

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Legnani

Juiz de Fora

2019

Thales Alves Faraco

“Desenvolvimento de Biosubstratos Transparentes para a Aplicação em Diodos Orgânicos Emissores de Luz Flexíveis”.

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de doutor em Física. Área de Concentração: Física.

Aprovada em 01 de novembro de 2019

BANCA EXAMINADORA

Dr. CRISTIANO LEGNANI - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora

Dr. BENJAMIN FRAGNEAUD
Universidade Federal de Juiz de Fora

Dr. FÁBIO ZAPPA
Universidade Federal de Juiz de Fora

Dr. HERNANE DA SILVA BARUD
Universidade de Araraquara

Dr. MARCO CREMONA
Pontífice Universidade Católica do Rio de Janeiro

Dedico este trabalho a todos,
que de uma forma ou de outra,
contribuíram para que este sonho
se tornasse uma realidade...

AGRADECIMENTOS

Esta é uma das partes mais difíceis de escrever, porque é através dela que exprimimos a nossa gratidão por todas as pessoas, que de uma forma ou de outra, seja na mais simplicidade das coisas, foram importantes para que esse sonho se concretizasse.

“Aqueles que passam por nós... deixam um pouco de si, levam um pouco de nós”.

(O Pequeno Príncipe - Antoine de Saint-Exupéry).

Antes de tudo, queria agradecer a **Deus**, autor da ciência e da sabedoria. A Ele agradeço por sempre me conduzir no caminho certo, me amparando e dando a sabedoria para contornar as dificuldades encontradas.

Agradeço imensamente ao professor **Cristiano Legnani** pela oportunidade, confiança e orientação ao longo desses anos. Em especial, gostaria de agradecê-lo pelo empenho para com a pesquisa e por acreditar na ciência e na capacidade de seus alunos, sempre os defendendo. Obrigado por todo o conhecimento repassado, críticas construtivas e por toda a ajuda, as quais foram imprescindíveis para a realização deste trabalho.

Agradeço a minha família, sem a qual certamente eu não teria conseguido...

-A minha **mãe**, a pessoa mais incrível da minha vida, pelo amor incondicional, pela força e por todas as palavras de incentivo. Obrigado por ter acreditado sempre em mim, quando nem eu mesmo acreditava, chegando a abdicar de sonhos para que eu pudesse realizar os meus.

-Agradeço a minha madrinha **Dora**, que sempre me teve como um filho, com um amor que não tem limites, não tem fronteiras. Obrigado por todo o suporte e apoio que tem me dado ao longo desses anos todos, não medindo esforços para que eu conseguisse chegar até aqui.

-A minha tia **Fátima**, que mesmo morando distante, sempre caminhou junto comigo, torcendo e vibrando com as minhas conquistas e apoiando nas escolhas. Obrigado pelo cuidado e carinho, tia Fata.

-A minha vó **Ivete**, exemplo de força, alegria contagiante e de amor. Sempre me passou a certeza de que tudo em que em Deus é confiado, é possível de ser alcançado. Obrigado pelas muitas orações, obrigado por esse amor que transborda do peito.

-Ao meu tio **Francisco**, que sempre foi como um grande “mágico”, tirando da “cartola” coisas incríveis que fizeram crescer em mim o interesse pela ciência e a

perseverança pra chegar até aqui, sempre acreditando na minha capacidade. Obrigado pelo carinho de sempre.

A minha namorada **Patrícia Lopes**, que foi um presente que o doutorado me deu. Obrigado por seu amor e carinho, obrigado por estar ao meu lado nessa caminhada, todos os dias, não medindo esforços. Obrigado pela força e pelos momentos inesquecíveis juntos.

A todos os meus amigos de Minduri, de Juiz de Fora e da república “As Donas do Circo”. Agradeço a todos, por todos os melhores momentos que passamos juntos. Queria agradecer, em especial, aos meus grandes amigos: **Aruã Aguiar, Franciele Oliveira, Jéssica Almeida e Rodolfo Vieira**.

Aos meus colegas e amigos do grupo NANO, queria agradecer ao **Alessandro Lima, Bruno Randal, Geovanni Romeu, Janaísa Lucas, Jefferson Martins, Hálíce Oliveira, Leisa Brand, Lolita Lutz, Mônica Melquíades, Nathalia Yoshioka, Nayton Vicentini, Paula Pereira, Pedro Stroppa e Rodrigo Costa**. Todos fazem parte desta minha conquista e de momentos únicos vividos ao longo desses 4 anos, sou imensamente grato a todos. Em especial, não poderia deixar de agradecer a **Mônica** e a **Hálíce** pela amizade, boa vontade e por todo o conhecimento compartilhado.

Aos professores do grupo NANO: **Benjamin Fragneaud, Indhira Maciel e Welber Quirino**, os quais sempre foram solícitos em me ajudar nos momentos em que precisei. Queria agradecê-los, ainda, por todas as dicas e sugestões ao longo desse período.

Queria agradecer aos professores **Fábio Zappa e Welber** pelas dicas e críticas relevantes na pré-defesa, as quais contribuíram para o aprimoramento deste trabalho.

Ao Laboratório de Biopolímeros e Biomateriais (BioPolMat) da UNIARA (Universidade de Araraquara – SP). Em especial, gostaria de agradecer aos pesquisadores **Andréia Meneguim, Diógenes Dias, Guilherme Pacheco e Taís Ribeiro**; e ao professor **Hernane Barud**, o qual sou eternamente grato pela parceria, incentivo e enorme boa vontade em me auxiliar sempre em que precisei.

Ao Núcleo Multifuncional de Pesquisas Químicas (NUPEC) e ao Laboratório de Raio-X e Nanoestruturas Plasmônicas (LabNANO) da UFJF, em particular, ao professor Alexandre Cuin e aos alunos, **Débora Guimarães, Flávia Marques, Linus Pauling e Patrícia Barsan**, os quais sempre colocaram os equipamentos da química a nossa disposição.

Aos Laboratórios de Optoeletrônica Molecular (LOEM) e de Caracterização de Nanomateriais e Compósitos (Nano ChemLab) da PUC-Rio (Pontífice Universidade Católica

– RJ), em especial aos professores **Marco Cremona e Omar Pandoli** pela disponibilidade e parceria.

Ao Grupo de Bioengenharia e Biomateriais da UNESP (Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – SP), em especial ao professor **Rondinelli Herculano** pelos ensaios de tração.

A **UFJF** e as **agências financiadoras**: CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), INEO (Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica), FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos), FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) e FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais), por terem proporcionado condições, sem as quais esta pesquisa não teria se viabilizado.

Enfim, agradeço a todos àqueles que dedicaram o seu tempo em prol do meu aprendizado. Apresento-lhes meu carinho, reconhecimento, gratidão e o meu MUITO OBRIGADO!

*“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar.
Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.*

(Madre Teresa de Calcuta)

*“De tudo ficaram três coisas:
A certeza de que estamos começando...
A certeza de que é preciso continuar...
A certeza de que podemos ser interrompidos
antes de terminar...
Façamos da interrupção um caminho novo...
Da queda, um passo de dança...
Do medo, uma escada...
Do sonho, uma ponte...
Da procura, um encontro!”.*

(Fernando Sabino)

RESUMO

Biopolímeros obtidos a partir da polpa da cebola (*Allium cepa* L.) e das gomas de gelana e caju foram empregados como biosubstratos para a fabricação de diodos orgânicos emissores de luz flexíveis (FOLEDs). Os substratos de cebola e goma de gelana exibiram transmitância óptica média de 77% e 80%, respectivamente, na faixa de comprimento de onda de 600 a 1000 nm, considerada a janela de transmissão para aplicações em Terapia Fotodinâmica. Filmes finos de óxido de índio e estanho (ITO) e SiO_2 foram depositados por pulverização catódica sobre estes biosubstratos, visando obter anodos flexíveis, transparentes e condutores, sobre os quais FOLEDs foram produzidos. Os filmes de ITO foram otimizados pela variação da potência de rádio frequência e suas propriedades elétricas são comparáveis as do ITO crescidos em substratos de vidro. A resistividade destes filmes de ITO otimizados depositados em substratos de cebola e goma de gelana foram $2,23 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ e $2,80 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, respectivamente. Os FOLEDs foram fabricados utilizando-se CuPc, β -NPB e Alq₃ como camadas orgânicas. O FOLED fabricado em substratos de cebola exibiu luminância máxima de cerca de 2062 cd/m² e eficiência de corrente máxima de 2,1 cd/A. Por outro lado, quando se utilizou substratos de gelana, o FOLED apresentou luminância máxima ligeiramente superior de cerca de 2327 cd/m² e eficiência de corrente máxima de 2,9 cd/A. Além disso, foi demonstrado através de um teste de flexibilidade que os FOLEDs funcionam bem mesmo quando envolvidos sobre um cilindro de 1,5 mm de raio. Os resultados obtidos sugerem a possibilidade de se utilizar esses biosubstratos flexíveis para aplicações no campo da “Bioeletrônica Orgânica”, em especial em Terapia Fotodinâmica.

Palavras-chave: substratos de cebola, substratos de goma de gelana, biosubstratos, Eletrônica Orgânica, Green Electronic, FOLED.

ABSTRACT

Biopolymers obtained from onion pulp (*Allium cepa* L.) and gelana and cashew gums were employed to produce biosubstrates for flexible organic light-emitting diodes (FOLEDs). Onion and gellan substrates exhibited an average optical transparency of 77% and 80%, respectively, in the wavelength range from 600 to 1000 nm, considered as the therapeutic window for Photodynamic Therapy applications. Indium tin oxide (ITO) and SiO_2 thin films were deposited by rf-magnetron sputtering onto these bio-substrates to obtain flexible, transparent and conductive anodes on top of which FOLEDs were produced. ITO films were optimized by varying rf-power during deposition onto the biopolymers and their electrical properties are comparable to the ones of ITO grown on top of glass substrates. The resistivity of this ITO films deposited onto onion and gelana gum substrates were $2.23 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ and $2.80 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, respectively. The FOLEDs were fabricated using CuPc, β -NPB and Alq₃ as organic layers. The onion FOLED exhibited a maximum luminance of about 2062 cd/m² and maximum current efficiency of 2.1 cd/A. On another hand, the gelana FOLED showed a maximum luminance of about 2327 cd/m² and maximum current efficiency of 2.9 cd/A. In addition, it has been shown by a flexibility test that FOLEDs work well even when folded over a 1.5 mm radius cylinder. The obtained results suggest the possibility to use these flexible biosubstrates for applications in the field of "Organic Bioelectronics", such as Photodynamic Therapy.

Keywords: onion substrates, gelana gum substrates, biosubstrates, Organic Electronics, "green" Electronics, FOLED.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<i>Figura 1: (a) Diodo orgânico emissor de luz (OLED)[2], (b) célula orgânica fotovoltaica (OPV)[3] e (c) transistor orgânico de efeito de campo (OFET)[4].</i>	17
<i>Figura 2: Green Electronic - materiais e dispositivos flexíveis, biodegradáveis e biocompatíveis para um futuro sustentável[24].</i>	19
<i>Figura 3: Representação esquemática do processo de produção e arquitetura dos FOLEDS fabricados em substratos biopoliméricos de cebola e goma de gelana^{adp}[25].</i>	20
<i>Figura 4: Bandas de energia em materiais (a) condutores, (b) isolantes e (c) semicondutores.</i>	23
<i>Figura 5: Bandas de energia em materiais semicondutores do (a) tipo-n e (b) tipo-p.</i>	24
<i>Figura 6: Célula unitária do ITO com estrutura cúbica do tipo bixbyte[35].</i>	26
<i>Figura 7: (a) Representação esquemática do Efeito Hall e (b) diagramas de forças, na situação de equilíbrio, para os portadores de carga majoritários em semicondutores do tipo-n e tipo-p.</i>	30
<i>Figura 8: Representação esquemática de um OLED de múltiplas camadas.</i>	33
<i>Figura 9: Alguns dos principais semicondutores orgânicos utilizados em dispositivos eletrônicos.</i>	33
<i>Figura 10: (a) Televisor LG (OLED de emissão inferior)[56], (b) Ticket aéreo (OLED de emissão superior)[57], (c) Janela inteligente (TOLED)[58], (d) Sistema de iluminação (WOLED)[59], (e) Celular flexível (FOLED)[60], (f) Relógio inteligente (PMOLED)[61] e (g) Smartphone Samsung (AMOLED)[62].</i>	34
<i>Figura 11: (a) Orbitais mais externos de átomos neutros de carbono, (b) hibridização sp^2 e (c) formação das ligações σ e π entre carbonos sp^2.</i>	37
<i>Figura 12: Bandas de energia em materiais semicondutores orgânicos.</i>	38
<i>Figura 13: Principais etapas de funcionamento dos OLEDs: 1 - injeção, 2 - transporte, 3- recombinação e 4 - emissão.</i>	39
<i>Figura 14: Grandezas importantes que envolvem as bandas de energia nas interfaces entre os materiais.</i>	40
<i>Figura 15: Mecanismos de injeção de cargas pelos processos de 1- injeção termoiônica e 2- injeção por tunelamento.</i>	41
<i>Figura 16: Princípio de funcionamento de OLEDs de (a) primeira, (b) segunda e (c) terceira geração.</i>	43

<i>Figura 17: Região visível do espectro eletromagnético que sensibiliza a retina humana.</i>	43
<i>Figura 18: Processo de conversão das ondas luminosas em sinais elétricos pelos fotorreceptores da retina[86].</i>	44
<i>Figura 19: Curvas de sensibilidade espectral relativa dos cones e bastonetes em função do comprimento de onda.</i>	45
<i>Figura 20: Funções de eficiência luminosa espectral relativa em regimes de visão escotópica e fotópica, adotada pela CIE.</i>	46
<i>Figura 21: (a) Obtenção do ângulo sólido $d\Omega$ por coordenadas esféricas e (b) emissão luminosa com padrão de radiação Lambertiano.</i>	48
<i>Figura 22: (a) Cebola <i>Allium Cepa</i> L.[124], (b) goma de gelana produzida por bactérias <i>Sphingomonas elodea</i>[125] e (c) goma de caju obtida a partir do tronco do cajueiro <i>Anacardium occidentale</i> L.[126].</i>	51
<i>Figura 23: Principais etapas para a obtenção de substratos biopoliméricos flexíveis através da técnica de evaporação do solvente.</i>	52
<i>Figura 24: Processo de pulverização catódica com rádio frequência assistida por campo magnético constante.</i>	54
<i>Figura 25: Processo de evaporação térmica resistiva.</i>	55
<i>Figura 26: Procedimentos convencionais de Terapia Fotodinâmica, através da aplicação de (a) luz fluorescente[139], (c) LED[140] e (d) feixes de Laser[141].</i>	56
<i>Figura 27: Exemplos de compostos eletroluminescente, com emissão no ultravioleta - TB_2[153], visível (<i>Ac-OSO</i>[154], Alq_3[155] e $PtN3N-ptb$[156]) e infravermelho próximo - $Yb(DBM)3(DPEPO)$[157].</i>	57
<i>Figura 28: Representação esquemática de FOLEDS, atuando como adesivos fototerápicos emissores de luz, para tratamentos de pele ^{adp}[158].</i>	58
<i>Figura 29: Procedimentos de limpeza de substratos com (a) água régia e (b) banho de ultrassom; (c) secagem dos substratos com jatos de nitrogênio e (d) tratamento com ozônio.</i>	60
<i>Figura 30: (a) Biosubstrato de cebola (<i>Allium cepa</i> L.) e (b) afixado em vidro de mesmo tamanho.</i>	61
<i>Figura 31: (a) Formação da solução filmogênica, (b) solução sendo vertida numa placa de Petri, (c) biosubstrato de goma de gelana formado e (d) afixado em vidro de mesmo tamanho.</i>	62

<i>Figura 32: Sistema de deposição (LEO/UFJF), onde são mostradas (a) as duas glove boxes e (b) o interior da câmara de vácuo.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 33: Arquitetura (a) do OLED de referência e (b) dos FOLEDs fabricados em substratos biopoliméricos de cebola e goma de gelana.</i>	<i>67</i>
<i>Figura 34: Disposição dos filmes finos no (a) OLED de referência e (b) nos FOLEDs fabricados em substratos de cebola e goma de gelana.</i>	<i>68</i>
<i>Figura 35: (a) Perfilômetro (KLA-Tencor, D-100), (b) Espectrofotômetro óptico UV-VIS (Shimadzu, UV-1800). (c) Microscópio eletrônico de varredura (FEI, Quanta 250). (d) Microscópio de força atômica (Bruker, Multimode-8). (e) Difrátômetro de raios-X (Bruker, D8 Advance). (f) Aparelho de Efeito Hall (Ecopia, HMS-3000). (g) Analisador dinâmico-mecânico (EMIC, DL 2000) e (h) Sistema de medição de OLEDs.</i>	<i>71</i>
<i>Figura 36: Padrão difração de raios-X dos substratos SiO₂/SC revestidos com filmes de ITO. (Os picos indicados pela sigla PS são atribuídos à fita adesiva e C é a banda amorfa da celulose).....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 37: Padrão difração de raios-X dos substratos SiO₂/SG revestidos com filmes de ITO. (Os picos designados pela letra G são devidos à natureza cristalina da gelana).</i>	<i>75</i>
<i>Figura 38: Padrão difração de raios-X dos substratos ITO-C/SV e 140-ITO/SV.</i>	<i>76</i>
<i>Figura 39: Propriedades elétricas dos filmes de ITO crescidos em SiO₂/SC</i>	<i>77</i>
<i>Figura 40: Resistividade elétrica dos filmes de ITO crescidos em SiO₂/SG e SiO₂/SGC.</i>	<i>78</i>
<i>Figura 41: Propriedades elétricas dos filmes de ITO crescidos em SiO₂/SG^j.</i>	<i>79</i>
<i>Figura 42: Propriedades elétricas dos filmes de ITO crescidos em substratos de vidro^j.</i>	<i>80</i>
<i>Figura 43: Taxa de crescimento dos filmes finos de ITO.....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 44: Transmitância óptica dos substratos de cebola e SiO₂/SC revestidos com ITO.</i>	<i>81</i>
<i>Figura 45: Transmitância óptica dos substratos de goma de gelana e SiO₂/SG revestidos com ITO.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 46: Imagem do biosubstrato de (a) cebola e (b) goma de gelana.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 47: Figura de mérito em função da potência r.f. para os filmes de ITO crescidos em (a) SiO₂/SC e (b) SiO₂/SG.....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 48: Imagens de AFM da superfície dos biosubstratos de (a) cebola e (b) goma de gelana. Imagem do filme de ITO crescido com potência r.f. de 140 W em (c) SiO₂/SC e (d) SiO₂/SG.....</i>	<i>85</i>

<i>Figura 49: Imagens de SEM da superfície dos biosubstratos de (a) cebola e (b) goma de gelana. Imagem do filme de ITO crescido com potência r.f. de 140 W em (c) SiO₂/SC e (d) SiO₂/SG.</i>	<i>86</i>
<i>Figura 50: Curvas de tensão em função da deformação para os biosubstratos de (a) cebola e (b) goma de gelana.</i>	<i>88</i>
<i>Figura 51: Curvas de (a) densidade de corrente e (b) densidade de potência em função da tensão aplicada para os OLEDs em 140-ITO/SiO₂/SC e em ITO-C/SV.</i>	<i>89</i>
<i>Figura 52: (a) Curvas de luminância em função da tensão aplicada para os OLEDs em 140-ITO/SiO₂/SC e em ITO-C/SV. (b) Tensão de operação para os dispositivos.</i>	<i>90</i>
<i>Figura 53: Curvas de eficiência de corrente para os OLEDs em 140-ITO/SiO₂/SC e em ITO-C/SV em função da (a) luminescência e (b) densidade de corrente.</i>	<i>91</i>
<i>Figura 54: (a) Corrente em função da tensão aplicada para o FOLED em 140-ITO/SiO₂/SC nos estados plano e flexionado. Imagens do dispositivo (b) antes e (b) depois da flexão.</i>	<i>92</i>
<i>Figura 55: Curvas de (a) densidade de corrente e (b) densidade de potência em função da tensão aplicada para os OLEDs em 140-ITO/SiO₂/SG e em ITO-C/SV.</i>	<i>93</i>
<i>Figura 56: (a) Curvas de luminância em função da tensão aplicada para os OLEDs em 140-ITO/SiO₂/SG e em ITO-C/SV. (b) Tensão de operação para os dispositivos.</i>	<i>94</i>
<i>Figura 57: Curvas de eficiência de corrente para os OLEDs em 140-ITO/SiO₂/SG e em ITO-C/SV em função da (a) luminescência e (d) densidade de corrente.</i>	<i>95</i>

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1: Óxidos condutores transparentes e os principais elementos responsáveis pela condutividade.....</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 2: Quantidades radiométricas e as correspondentes quantidades fotométricas.</i>	<i>46</i>
<i>Tabela 3- Alguns modelos de equipamentos utilizados em PDT encontrados no mercado.</i>	<i>56</i>
<i>Tabela 4- Alguns dos principais medicamentos fotossensíveis aprovados para PDT.</i>	<i>57</i>
<i>Tabela 5: Potências r.f., tempos e taxas de deposição para os filmes finos de SiO₂ e ITO</i>	<i>65</i>
<i>Tabela 6: Materiais utilizados em OLEDs e as funções que eles desempenham.</i>	<i>67</i>
<i>Tabela 7: FWHM dos picos de difração (222) e (400) dos filmes de ITO crescidos em SiO₂/SC.</i>	<i>74</i>
<i>Tabela 8: FWHM dos picos de difração (211), (222) e (400) dos filmes de ITO crescidos em SiO₂/SG.</i>	<i>76</i>
<i>Tabela 9: Propriedades elétricas dos filmes de ITO crescidos em diferentes substratos.</i>	<i>84</i>
<i>Tabela 10: Resistividade elétrica dos filmes de ITO crescidos em diferentes substratos flexíveis encontrados na literatura.</i>	<i>84</i>
<i>Tabela 11: Rugosidade (rms) da superfície dos substratos antes e depois da deposição dos filmes de SiO₂ e ITO.</i>	<i>86</i>
<i>Tabela 12: Módulo de Young, resistência à tração máxima e deformação de ruptura para os biosubstratos de cebola e goma de gelana.</i>	<i>87</i>
<i>Tabela 13: Módulo da elasticidade de substratos flexíveis encontrados na literatura.</i>	<i>88</i>
<i>Tabela 14: Principais propriedades elétricas dos OLEDs fabricados neste trabalho.</i>	<i>96</i>

SUMÁRIO

CAP 1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	17
CAP 2	ÓXIDOS CONDUTORES TRANSPARENTES	21
2.1	TEORIA DE BANDAS E SEMICONDUTORES INORGÂNICOS	21
2.2	ÓXIDOS CONDUTORES TRANSPARENTES - TCOs.....	24
2.3	ÓXIDO DE ÍNDIO E ESTANHO - ITO	25
2.4	PROPRIEDADES ELÉTRICAS E EFEITO HALL EM SEMICONDUTORES	27
CAP 3	DIODOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ – OLEDs.....	32
3.1	INTRODUÇÃO A OLEDs	32
3.2	SEMICONDUTORES ORGÂNICOS	36
3.3	FUNCIONAMENTO DOS OLEDs.....	39
3.4	GRANDEZAS FOTOMÉTRICAS	43
CAP 4	SUBSTRATOS FLEXÍVEIS E TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO	49
4.1	SUBSTRATOS FLEXÍVEIS PARA OLEDs	49
4.1.1	Cebola	50
4.1.2	Goma de Gelana.....	50
4.1.3	Goma de Caju	51
4.2	PRODUÇÃO DE BIOSUBSTRATOS	51
4.3	TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS	52
4.3.1	Técnica de Deposição por Pulverização Catódica	53
4.3.2	Técnica de Deposição por Evaporação Térmica Resistiva	55
4.4	TERAPIA FOTODINÂMICA E FOLEDs	55
CAP 5	MATERIAIS, MÉTODOS E APARELHAGENS	59
5.1	LIMPEZA, PRODUÇÃO E PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS	59
5.1.1	Limpeza de Substratos de Vidro e de ITO Comercial	59
5.1.2	Preparação dos Biosubstratos de Cebola	60
5.1.3	Produção e Preparação dos Biosubstratos de Goma de Gelana e Gelana/ Caju	61
5.2	PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE FILMES FINOS E OLEDs.....	63
5.2.1	Deposição por Pulverização Catódica	64
5.2.2	Deposição por Evaporação Térmica Resistiva	66
5.3	ARQUITETURA DOS OLEDs FABRICADOS	66
5.4	EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	68
5.4.1	Perfilometria Mecânica.....	68
5.4.2	Espectroscopia Óptica.....	68
5.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	69
5.4.4	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	69

5.4.5	Difração de Raios-X (XRD)	70
5.4.6	Efeito Hall.....	70
5.4.7	Ensaio de Tração.....	70
5.4.8	Caracterização Elétrica e Óptica dos OLED.....	72
CAP 6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
6.1	CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS.....	73
6.1.1	Medidas de Difração de Raios-X.....	73
6.1.2	Medidas de Efeito Hall	77
6.1.3	Medidas de Transmitância Óptica	80
6.1.4	Medidas de Microscopia de Força Atômica	84
6.1.6	Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura.....	86
6.1.7	Medidas de Ensaio de Tração	87
6.1.8	Medidas Elétricas e Ópticas dos OLED.....	89
CAP 7	CONCLUSÕES	97
7.1	CONCLUSOES.....	97
7.2	PERSPECTIVAS FUTURAS	98
	REFERÊNCIAS	99

CAP 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O avanço da nanotecnologia permitiu o surgimento de novas áreas de pesquisa em diferentes campos da ciência, relacionadas à utilização de dispositivos e materiais em pequena escala. O termo nanotecnologia surgiu pela primeira vez em 1959 e tem sido considerada uma das grandes áreas tecnológicas do século XXI, devido principalmente a integração entre ciência, tecnologia e produção industrial.

Com a descoberta, síntese e manipulação de diversos materiais semicondutores orgânicos a partir da década de 1970, surgiu uma nova área conhecida como Eletrônica Orgânica, que utiliza moléculas e polímeros semicondutores orgânicos para a fabricação de dispositivos óptico-eletrônicos, em substituição aos tradicionais semicondutores inorgânicos (silício, germânio e arseneto de gálio)[1].

Embora os materiais semicondutores orgânicos não possam competir ainda no mesmo nível de igualdade com os inorgânicos em relação ao transporte de cargas, durabilidade e desenvolvimento industrial, por outro lado, eles oferecem vantagens tecnológicas incomparáveis, tais como flexibilidade mecânica, baixo peso, menores custos de produção, maior facilidade de processamento em grandes áreas (através de métodos como impressão ou deposição por solução/evaporação) e versatilidade em relação aos processos de síntese. Além disso, do ponto de vista estrutural, são biodegradáveis e biocompatíveis.

Os principais produtos tecnológicos da Eletrônica Orgânica são os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), células orgânicas fotovoltaicas (OPVs) e transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs) (*Figura 1*). A presença deles no dia-a-dia das pessoas tem se tornado cada vez maior, sendo utilizados principalmente em *displays* modernos para *smartphones* e *tablets*, telas curvadas para televisores e células solares fotovoltaicas portáteis.

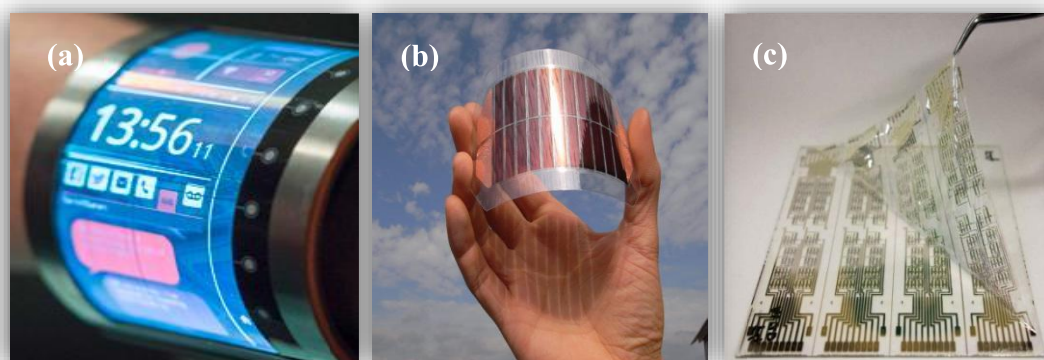


Figura 1: (a) Diodo orgânico emissor de luz (OLED)[2], (b) célula orgânica fotovoltaica (OPV)[3] e (c) transistor orgânico de efeito de campo (OFET)[4].

No que se refere a contatos elétricos para esses dispositivos, filmes finos de óxidos condutores transparentes (TCOs), em detrimento da combinação de alta condutividade elétrica e transparência na região do visível que eles exibem, são os mais empregados como eletrodos nessa área de Eletrônica Orgânica. Dentre eles, o óxido de índio e estanho (ITO) é o filme de TCO mais utilizado nas pesquisas e indústrias nos últimos 50 anos, devido às suas extraordinárias propriedades ópticas e elétricas. Apesar de já haverem pesquisas buscando materiais substitutos para os TCOs, tal como o grafeno[5], ainda estão muito aquém da condutividade e transparência exibidas ao mesmo tempo pelos filmes de ITO.

Dentre todos os dispositivos baseados em semicondutores orgânicos, se destacam os OLEDs, não só por estarem no foco deste trabalho, mas por apresentarem uma enorme variedade de aplicações em diversos campos da ciência, tais como o tecnológico[6–9] e o biomédico[10–14]. Além disso, as pesquisas relacionadas aos OLEDs representam um marco histórico para o início de intensas pesquisas visando à construção de dispositivos baseados em materiais orgânicos. Em 1987, C. Tang e S. Van Slyke do grupo Kodak apresentaram pela primeira vez um OLED eficiente baseado em uma molécula semicondutora orgânica. Desde então são inúmeras as pesquisas e avanços da eletrônica orgânica por todo o planeta.

O futuro dessa eletrônica orgânica não é substituir a eletrônica tradicional, como se pensava anteriormente, e sim ocupar campos em que os inorgânicos apresentam limitações e que não podem ser utilizados, tais como no desenvolvimento de dispositivos mais finos, leves, flexíveis, transparentes e de diversos tamanhos[15].

Através dos OLEDs, podem-se fabricar sistemas de iluminação de diversas formas e dimensões, desconstruindo a ideia de iluminação pontual. Em relação aos *displays*, permitem a construção de telas com alta pureza de cor, melhor reprodução de preto e alta nitidez (brilho/contraste) em relação às de LCD e LED[16–20]. Além disso, possibilitam a fabricação de *displays* curvados, que aumenta o ângulo de visão; e de *displays* transparentes, que quando desligados permitem que se veja através deles. Também está entre uma das vantagens dos OLEDs, a possibilidade de fabricação de dispositivos que podem ser flexionados e no futuro até dobrados sem perder a sua funcionalidade. Essa inovação se faz possível uma vez que a tecnologia viabiliza o uso de polímeros como substratos flexíveis aliados aos materiais semicondutores orgânicos.

A Eletrônica Orgânica é tão abrangente que permite ainda o uso de substratos de origem natural, tais como os biopolímeros, em substituição aos obtidos de recursos fósseis não renováveis (petróleo). Desta forma, possibilita a construção de dispositivos

ecologicamente corretos (*Green Electronic*). Estatisticamente, a quantidade de lixo eletrônico produzidos no planeta deve alcançar cerca de 120 milhões de toneladas em 2050[21] e a Eletrônica Orgânica tem apresentado pesquisas no viés de se produzir dispositivos e componentes eletrônicos biodegradáveis, o que pode reduzir o crescente aumento da produção de lixo eletrônico e amenizar os prejuízos na fauna e flora do planeta.

No campo biomédico, quando se pretende criar interfaces entre dispositivos eletrônicos e seres vivos, os semicondutores inorgânicos são estruturalmente diferentes de compostos biológicos, o que gera uma barreira em termos de biocompatibilidade e abrangência de aplicações. Já os semicondutores orgânicos por apresentarem semelhanças estruturais com proteínas, carboidratos e ácidos nucleicos, viabilizam, em tese, o desenvolvimento de dispositivos biocompatíveis que possam interagir com sistemas biológicos, podendo ser colocados ou enrolados em torno de tecidos biológicos para o diagnóstico de doenças, liberação controlada de fármacos, bem como para a eliminação e regeneração de tecidos específicos, desbravando uma nova fronteira da Eletrônica Orgânica: a “Bioeletrônica Orgânica”[22].

O uso de OLEDs em Fototerapia Dinâmica tem se destacado nos últimos anos, através da construção de OLEDs flexíveis que podem ser ajustados sobre a pele para o tratamento de doenças relacionadas à pele, tal como o câncer de pele não melanoma, que é tipo de câncer com maior incidência no mundo e representa no Brasil cerca de 30% do total de casos registrados[23].



Figura 2: *Green Electronic* - materiais e dispositivos flexíveis, biodegradáveis e biocompatíveis para um futuro sustentável[24].

A tecnologia atual, baseada em lâmpadas fluorescentes, LEDs e *laser* necessitam de tratamento integral em clínica, já o uso de FOLEDs permitiria que os pacientes ficassem como uma espécie de adesivo terapêutico emissor de luz, que se acomodariam sobre a pele, tratando a doença localmente, o que reduziriam os efeitos colaterais e a probabilidade de reações alérgicas ou de rejeições. Além disso, permitiriam que os pacientes pudessem dar continuidade ao tratamento em casa, como maior comodidade.

Neste trabalho, objetivou-se fabricar e demonstrar a possibilidade de se utilizar biosubstratos fabricados a partir da polpa da cebola e das gomas de gelana e caju para a fabricação de díodos orgânicos emissores de luz flexíveis (FOLEDs), visando aplicações em Terapia Fotodinâmica.

A *Figura 3* mostra uma representação esquemática que resume o processo de produção dos substratos biopoliméricos de cebola e goma de gelana, bem como a arquitetura dos FOLEDs fabricados nesses biosubstratos.

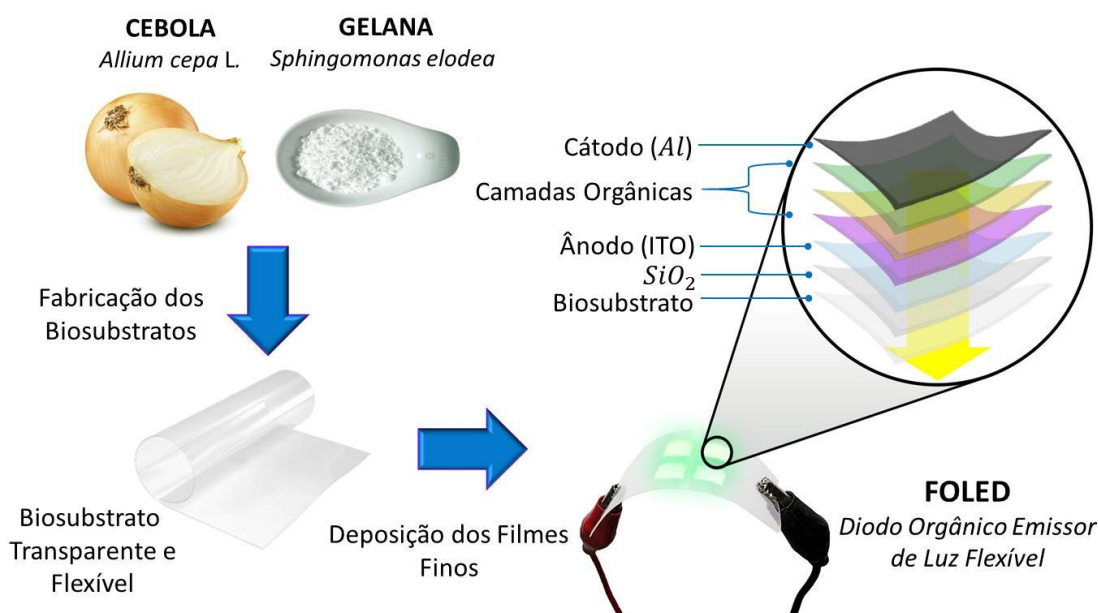


Figura 3: Representação esquemática do processo de produção e arquitetura dos FOLEDs fabricados em substratos biopoliméricos de cebola e goma de gelana^{adp}[25].

CAP 2 ÓXIDOS CONDUTORES TRANSPARENTES

2.1 TEORIA DE BANDAS E SEMICONDUTORES INORGÂNICOS

Os sólidos são constituídos pela união de um número infinito de átomos. Através da combinação de dois orbitais atômicos (região com maior probabilidade de se encontrar um elétron) é originado um orbital molecular ligante (menor energia) e um orbital molecular antiligante (maior energia), gerados, respectivamente, pela adição e subtração das funções de onda dos orbitais atômicos envolvidos. Os orbitais moleculares ligantes são estados eletrônicos ocupados e os antiligantes, desocupados.

À medida que mais átomos vão se aproximando, mais orbitais moleculares são criados, levando à formação de um conjunto de orbitais moleculares com pequena diferença de energia entre níveis consecutivos. Desta forma, a rede contará com um grande número de níveis de energia muito próximos uns dos outros, formando bandas de energia permitidas quase contínuas separadas por bandas proibidas (*bandgaps*).

A banda de energia mais alta (abaixo do nível de Fermi^a), onde existem estados ocupados por elétrons ligados aos átomos, é denominada de banda de valência. Esta banda pode estar completamente ou parcialmente cheia de elétrons, dependendo do tipo de átomo e do tipo de ligação do sólido. Por outro lado, a banda de energia mais baixa (acima do nível de Fermi), onde não há estados ocupados por elétrons, é chamada de banda de condução. A diferença entre essas bandas é a energia necessária para promover um elétron da banda de valência para a de condução, denominado banda proibida.

As propriedades elétricas de um dado material dependem diretamente da configuração de suas bandas de energia, da posição do nível de Fermi (E_f) e do tamanho da banda proibida entre as bandas de valência e condução. Dessa forma, a natureza das bandas é determinante para classificar o material como condutor, semicondutor ou isolante. Em sólidos, os elétrons podem apenas atuar como transportadores de carga quando há estados eletrônicos vacantes na banda, por isso os elétrons da banda de condução podem se movimentar livremente, gerando a corrente elétrica.

Nos materiais condutores (metais) como o cobre, no zero absoluto (0 K), a banda de valência é também a banda de condução, estando parcialmente cheia. Por outro lado, existem

^a O nível de Fermi (E_f) é um nível de referência, abaixo do qual, a temperatura absoluta de 0 K, todos os estados estão ocupados por elétrons e acima dele, desocupados.

também condutores como o magnésio, que a banda de valência se sobrepõe à banda de condução formando uma banda permitida semipreenchida (*Figura 4a*). Assim, sob a ação de um campo elétrico, os elétrons nos condutores podem se movimentar livremente mesmo a baixas temperaturas, pois existem estados desocupados próximos uns dos outros, o que os torna bons condutores de eletricidade.

Nos materiais isolantes, a temperatura absoluta de 0 K, a banda de valência está totalmente preenchida, a banda de condução vazia e a banda proibida possui um valor de energia muito alto (>5 eV) (*Figura 4b*). Mesmo a temperatura ambiente ou em temperaturas maiores, a probabilidade de elétrons serem termicamente excitados para a banda de condução é muito baixa devido ao alto valor de *bandgap*. Quando se aplica um campo elétrico com valores usuais em um material isolante, observa-se uma condutividade baixíssima, devido ao baixo número de elétrons que conseguem superar a energia da banda proibida. Entretanto, quando um campo elétrico aplicado for suficientemente intenso, elétrons podem passar para a banda de condução (ruptura dielétrica), podendo ocorrer degradação térmica do material.

Nos materiais semicondutores, no zero absoluto (0 K), a banda de valência está completamente cheia, a banda de condução vazia e a banda proibida (*gap*) possui um valor de energia menor que os encontrados nos materiais isolantes (0-5 eV) (*Figura 4c*). Em temperatura ambiente, no entanto, existe um número apreciável de elétrons na banda de condução devido à excitação térmica. Na presença de um campo elétrico, os elétrons da banda de condução podem se movimentar livremente, pois existem estados vazios próximos. Esses materiais são chamados de semicondutores intrínsecos e apresentam características elétricas intermediárias entre os condutores e isolantes.

Cabe ressaltar que nos materiais semicondutores, para cada elétron na banda de condução existe uma vacância na banda de valência, que se comporta como um portador de carga positiva, conhecido como buraco. A corrente é descrita através do movimento dos buracos na direção do campo elétrico e do movimento dos elétrons na direção oposta.

A resistividade nos materiais semicondutores diminui com o aumento da temperatura (a condutividade aumenta), ao contrário do que acontece com os condutores típicos. Com o aumento da temperatura, mais elétrons são promovidos para a banda de condução, aumentando o número de elétrons na banda de condução e, conseqüentemente, gerando mais buracos na banda de valência.

A condutividade de um semicondutor intrínseco pode ser controlada pela quantidade de impurezas adicionada à sua estrutura. Essas impurezas (defeitos inseridos

intencionalmente) atuam como centros eletricamente ativos e são introduzidas em concentrações muito baixas, de modo que não altere o *bandgap* dos materiais hospedeiros.

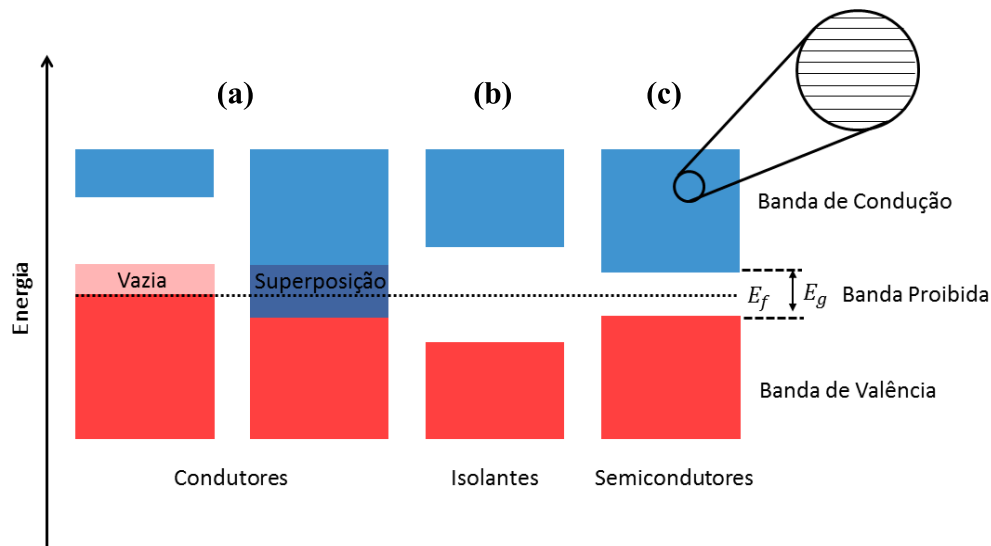


Figura 4: Bandas de energia em materiais (a) condutores, (b) isolantes e (c) semicondutores.

Dependendo do tipo de impureza, criam-se níveis de energia logo abaixo da banda de condução, os quais são denominados de níveis doadores (formando uma sub-banda doadora – SBD) ou geram níveis de energia logo acima da banda de valência, os quais são chamados de níveis aceitadores (dando origem a uma sub-banda aceitadora – SBA). Quando elétrons são excitados termicamente a temperatura ambiente, eles são promovidos da SBD para a banda de condução, sem criar buracos na banda de valência. Esses semicondutores são denominados de semicondutores do tipo-n, sendo os elétrons os principais portadores de carga (*Figura 5a*). Por outro lado, quando elétrons são excitados termicamente, eles são promovidos da banda de valência para a SBA, criando-se buracos na banda de valência. Esses semicondutores são chamados de semicondutores do tipo-p, sendo os buracos os portadores de carga majoritários (*Figura 5b*). Esses materiais (semicondutores do tipo-n e tipo-p) são chamados de semicondutores extrínsecos. Em alguns semicondutores, no entanto, são inseridos simultaneamente impurezas do tipo-n e do tipo-p. Eles são chamados de semicondutores compensados.

Cabe ressaltar que em um semiconductor intrínseco, a posição do nível de Fermi (E_f) está localizada a 0 K na metade da banda proibida e de acordo com o tipo de dopagem, esse nível se desloca linearmente em função do logaritmo da densidade de dopagem para valores mais próximos da borda da banda de condução em semicondutores do tipo-n (E_{fn}) e para valores mais próximos da borda da banda de valência em semicondutores do tipo-p (E_{fp}).

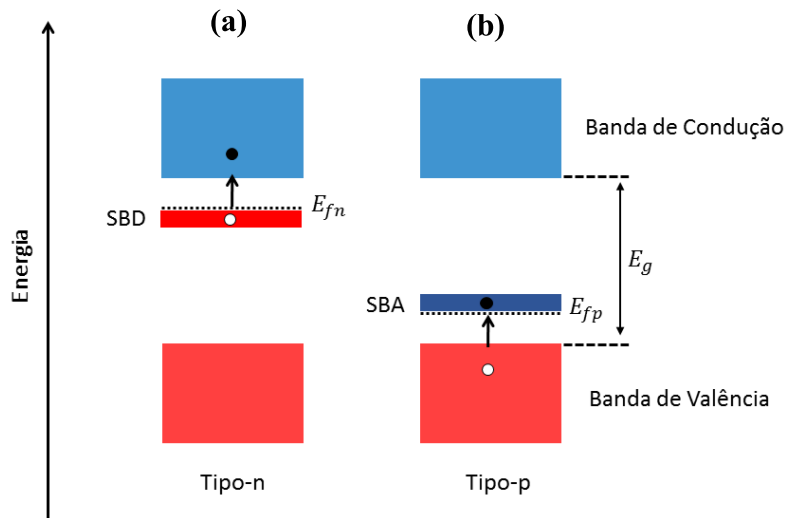


Figura 5: Bandas de energia em materiais semicondutores do (a) tipo-n e (b) tipo-p.

Podem existir também, níveis de energia mais profundos entre a banda de valência e de condução, que podem ser gerados por defeitos (não intencionais) na estrutura química do material, tais como impurezas contaminantes, vacâncias iônicas e átomos intersticiais. Esses níveis podem atuar como centro de armadilha aprisionando cargas ou servindo de centro de recombinação, o que geralmente prejudica o desempenho dos dispositivos[26–30].

2.2 ÓXIDOS CONDUTORES TRANSPARENTES - TCOs

Os óxidos condutores transparentes (TCOs - *transparent conductive oxides*)[31–33] são materiais semicondutores muito utilizados como eletrodos na construção de dispositivos óptico-eletrônicos, sendo depositados na forma de filmes finos (camada de material com espessura na ordem de poucos nanômetros a alguns micrômetros). Eles podem apresentar alta transparência na região do visível do espectro eletromagnético e elevada condutividade elétrica, ao contrário da maioria dos materiais transparentes que são isolantes.

O primeiro filme de TCO produzido foi a partir do óxido de cádmio, desenvolvido por Badeker em 1907. Desde então, surgiu entre a comunidade científica um grande interesse por novos filmes de TCOs, resultando na descoberta de diversos novos materiais.

Os TCOs são compostos binários ou ternários contendo um ou dois elementos metálicos. Os filmes finos de TCOs intrínsecos mais utilizados são os de óxido de zinco (ZnO), estanho (SnO_2) e índio (In_2O_3). Eles exibem alta transmitância óptica (>85%), mas não possuem boas propriedades elétricas. Contudo, a inserção de impurezas na estrutura

desses filmes melhora a condutividade, podendo apresentar resistividade elétrica na ordem de $10^{-4} \Omega\text{cm}$.

Entre os filmes finos de TCOs extrínsecos mais utilizados na indústria tecnológica, destacam-se os semicondutores do tipo-n, tais como o óxido de zinco com inserção de alumínio (ZnO:Al – AZO), gálio (ZnO:Ga – GZO) ou índio (ZnO:In – IZO) em sua estrutura; óxido de estanho com flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$ – FTO) ou antimônio ($\text{SnO}_2:\text{Sb}$ – ATO) e o óxido de índio com estanho ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ – ITO), que é o TCO mais utilizado dentre todos, devido à sua elevada condutividade elétrica e transparência (*Tabela 1*).

Tabela 1: Óxidos condutores transparentes e os principais elementos responsáveis pela condutividade.

TCO	Impurezas
SnO_2	<i>Sb, F, As, Nb, Ta</i>
ZnO	<i>Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf</i>
In_2O_3	<i>Sn, Ge, Mo, F, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Te</i>
CdO	<i>In, Sn</i>
GaInO_3	<i>Sn, Ge</i>
CdSb_2O_6	<i>Y</i>

2.3 ÓXIDO DE ÍNDIO E ESTANHO - ITO

Os filmes finos de TCO mais utilizados nas indústrias óptico-eletrônicas nos últimos 50 anos são os de óxido de índio e estanho (ITO), que é um semicondutor do tipo-n, transparente na região visível do espectro eletromagnético (>85 %), possui *bandgap* entre 3,5 – 4,3 eV[34] e podem exibir, ainda, excelentes propriedades elétricas: mobilidade ($10^1 \text{ cm}^2\text{Vs}$), concentração de portadores de carga (10^{21} cm^{-3}), e resistividade elétrica ($10^{-4} \Omega\text{cm}$).

A rede cristalina dos filmes de óxido de índio intrínseco (In_2O_3) apresenta uma estrutura cúbica do tipo *bixbyte* com parâmetro de rede igual a 10,12 Å. Cada célula unitária apresenta 80 átomos, dos quais 32 são de índio e 48 de oxigênio. O In_2O_3 exibe comportamento de isolante a temperatura ambiente, no entanto, quando se insere átomos de estanho (5 – 15 % m/m), ele apresenta comportamento de semicondutor do tipo-n e passa a ser conhecido pela sigla ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$). Uma vez que o Sn atua como uma impureza doadora (tipo-n) através da substituição de cátions Sn^{4+} por In^{3+} , um elétron livre adicional é fornecido por cada substituição catiônica na rede do In_2O_3 . Além disso, dois elétrons livres

também podem ser obtidos na rede por cada vacância de oxigênio formada (ausência de íons de oxigênio nos interstícios tetraédricos da rede do ITO).

Pequenas quantidades de vacâncias de oxigênio geram níveis doadores com energia de 0,03 eV abaixo da banda de condução e grandes quantidades faz com que a banda doadora se sobrepõe a banda de condução[35].

A *Figura 6* mostra a célula unitária do ITO, onde os átomos de *In* e *Sn* são representados por bolas vermelhas e verdes, respectivamente; enquanto os átomos de *O* são mostrados como bolas azuis.

Filmes finos de ITO podem ser preparados a partir de várias técnicas[36], tais como evaporação térmica, evaporação por feixe de elétrons[37], spray pirólise[38], *laser* pulsado[39], sol-gel[40] e pulverização catódica com corrente constante (*dc-sputtering*) e com rádio frequência assistida por campo magnético constante (*rf-magnetron sputtering*)[41,42]. Entretanto, a técnica mais amplamente utilizada no meio acadêmico é a de pulverização catódica com rádio frequência assistida por campo magnético constante, uma vez que ela permite o crescimento de filmes finos de ITO de alta qualidade, com baixa resistividade elétrica e alta transmitância óptica na região do visível.

Cabe salientar que o aumento na concentração de impurezas e de vacâncias de oxigênio aumenta a concentração de portadores de carga na estrutura dos filmes de ITO, que por sua vez diminui a transmitância na região do infravermelho, devido a uma maior refletância causada pelas cargas. Além disso, a diminuição da resistividade geralmente está relacionada a uma elevada cristalinidade dos filmes, aliada a uma grande concentração e elevada mobilidade. Entretanto, centros de dispersões (tais como vacâncias e contorno de grãos) diminuem a mobilidade desses portadores de carga. Assim, busca-se otimizar filmes de TCO visando obter boas propriedades elétricas e transparência na região do visível[43].

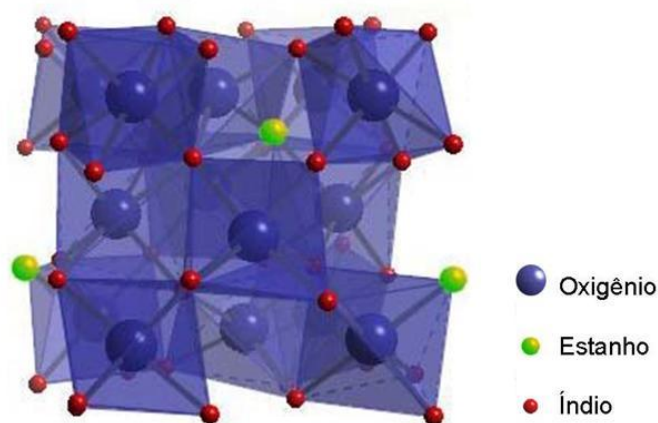


Figura 6: Célula unitária do ITO com estrutura cúbica do tipo bixbyte[35].

2.4 PROPRIEDADES ELÉTRICAS E EFEITO HALL EM SEMICONDUTORES

Os filmes finos de TCOs podem ser caracterizados através de suas propriedades elétricas, tais como mobilidade, concentração de portadores de carga, resistência de folha, resistividade e condutividade elétrica. O Efeito Hall desempenha um papel relevante na compreensão da condução elétrica em metais e semicondutores, sendo uma teoria de grande importância para a obtenção das propriedades elétricas desses materiais.

A lei de Ohm assegura que a corrente elétrica I que flui através de uma resistência R , devido a uma diferença de potencial aplicada V (campo elétrico $\vec{E}$), pode ser expressa por

$$I = \frac{V}{R}. \quad (1)$$

A resistência R de um material homogêneo com área de seção transversal A e comprimento L pode ser dada pela expressão

$$R = \rho \frac{L}{A}, \quad (2)$$

onde ρ é a resistividade elétrica do material, que é a medida da oposição imposta pelo material à passagem de corrente. Quanto mais baixa for a sua resistividade, mais facilmente a corrente fluirá ao longo do material. É uma grandeza intrínseca de cada material, não dependendo de suas dimensões.

A diferença de potencial V , aplicada no material, pode ser expressa em função do campo elétrico pela equação

$$V = EL \quad (3)$$

e a corrente elétrica, por sua vez, em função da densidade de corrente J pela relação

$$I = JA. \quad (4)$$

Substituindo as equações 2, 3 e 4 em 1, obtém-se

$$J = \frac{E}{\rho}. \quad (5)$$

A condutividade elétrica σ é uma propriedade que indica a facilidade com a qual um material é capaz de conduzir corrente elétrica. Ela é puramente oposta a resistividade, ou seja, são inversamente proporcionais:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}. \quad (6)$$

Substituindo a equação 6 em 5, obtém-se a forma microscópica da Lei de Ohm:

$$J = \sigma E. \quad (7)$$

Por definição, a corrente elétrica I é a quantidade total de carga ΔQ que passa por unidade de tempo Δt através da área de seção transversal A do material:

$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t}. \quad (8)$$

A quantidade total de carga ΔQ pode ser obtida, multiplicando-se o número de portadores de carga N (elétrons ou buracos), que flui através da área A , pela carga elementar q do portador ($1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$):

$$\Delta Q = Nq \quad (9)$$

Os portadores se movem ao longo do material com velocidade v , sobre a influência do campo elétrico E , percorrendo uma distância L em um intervalo de tempo Δt , de forma que

$$L = v\Delta t. \quad (10)$$

Substituindo as equações 8 e 10 em 9, obtém-se

$$I = \frac{Nqv}{L}. \quad (11)$$

Dividindo a expressão anterior pela área A , obtém-se uma relação para a densidade de corrente:

$$J = qnv, \quad (12)$$

tal que n é a concentração de portadores de carga por unidade de volume:

$$n = \frac{Nq}{AL} \quad (13)$$

A velocidade média v que um portador de carga alcança devido a aplicação de um campo elétrico (ddp) num metal ou semicondutor é dado por

$$v = \mu E, \quad (14)$$

onde μ é a mobilidade dos portadores de carga, que é definida como a capacidade das cargas de se moverem através de um metal ou semicondutor. A mobilidade é dependente do material.

Substituindo as equações 12 e 14 em 7, obtém-se

$$\sigma = n\mu q. \quad (15)$$

Portanto, a condutividade depende diretamente da mobilidade μ e da concentração de portadores de carga n .

A resistência de folha $R_{\square}$ do material, a qual fornece a dificuldade sofrida pela corrente ao passar por uma secção longitudinal quadrada ao longo do filme, pode ser obtida de imediato pela equação 2:

$$R_{\square} = \frac{\rho}{h}, \quad (16)$$

tal que h é a espessura do filme.

Este parâmetro depende das dimensões do filme e, portanto, pode ser utilizada para comparar propriedades elétricas de materiais que possuem espessuras significativamente diferentes.

Quando um campo magnético é aplicado em um material condutor ou semicondutor numa direção perpendicular à do fluxo de corrente, uma diferença de potencial ou campo elétrico transversal é criada entre as faces do material. Esse fenômeno é conhecido como efeito Hall e foi descoberto por Edwin H. Hall em 1879 (*Figura 7a*).

Quando uma diferença de potencial é aplicada em um semicondutor, o campo elétrico E faz com que a corrente elétrica flua, de maneira que os portadores de carga se descoquem com velocidade v , devido à força elétrica $\vec{F}_e$, dada por:

$$\vec{F}_e = q\vec{E}. \quad (17)$$

Entretanto, ao se aplicar um campo magnético B na direção perpendicular à do fluxo de corrente, tanto os elétrons livres quanto os buracos são direcionados para cima, na direção da superfície superior do material, devida a força magnética $\vec{F}_m$, expressa por:

$$\vec{F}_m = q(\vec{v} \times \vec{B}). \quad (18)$$

Como nos semicondutores do tipo-n os elétrons são majoritários, a superfície superior fica carregada negativamente e a superfície inferior positivamente. Já nos semicondutores do tipo-p, como os elétrons são minoritários, a superfície superior fica carregada positivamente, enquanto que a inferior negativamente. Como resultado, é gerada entre essas superfícies uma diferença de potencial V_H (potencial de Hall) e, conseqüentemente, um campo elétrico $\vec{E}_H$ (campo elétrico de Hall), que origina uma força elétrica $\vec{F}_H$ no sentido contrário a força magnética $\vec{F}_m$. O acúmulo de cargas acontece até que as forças $\vec{F}_H$ e $\vec{F}_m$ se anulem, de forma que os portadores de carga passem a se deslocar sem desvio (*Figura 7b*).

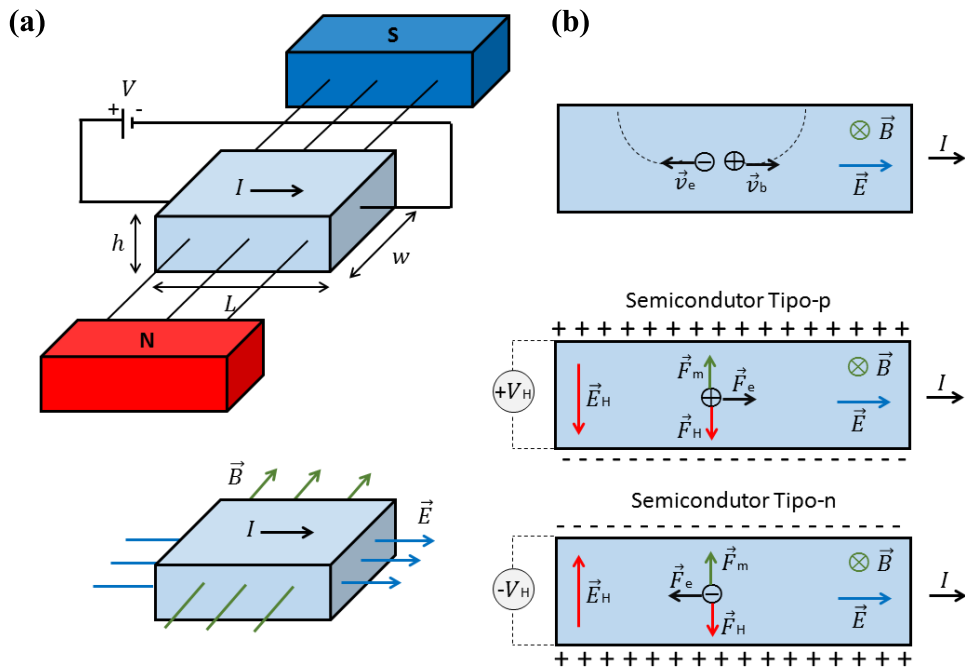


Figura 7: (a) Representação esquemática do Efeito Hall e (b) diagramas de forças, na situação de equilíbrio, para os portadores de carga majoritários em semicondutores do tipo-n e tipo-p.

Assim, na situação de equilíbrio ($F_e = F_m$), tem-se:

$$E_H = vB. \quad (19)$$

Substituindo as equações 4 e 12 em 19, obtém-se o campo elétrico de Hall $\vec{E}_H$:

$$E_H = R_H \frac{IB}{hw}, \quad (20)$$

onde, R_H é chamado de constante de Hall do material, dado por:

$$R_H = \frac{1}{qn}. \quad (21)$$

A constante de hall é negativa para os metais e semicondutores do tipo-n ($R_H < 0$) e positiva para os semicondutores do tipo-p ($R_H > 0$).

A diferença de potencial entre as faces superior e inferior é dada por:

$$V_H = E_H h. \quad (22)$$

Substituindo a equação 20 em 21, determina-se uma expressão para a tensão de Hall V_H :

$$V_H = R_H \frac{IB}{w}. \quad (23)$$

Portanto, a polaridade da tensão de Hall (V_H) depende do tipo de portador presente no material, sendo negativa para os metais e semicondutores do tipo-n ($V_H < 0$) e positiva para os semicondutores do tipo-p ($V_H > 0$). O efeito hall pode, portanto, ser usado para determinar o tipo de portador presente no material (se é um semicondutor do tipo-n ou p) e ainda obter a condutividade, resistividade elétrica, resistência de folha, concentração de portadores de carga e mobilidade Hall de filmes semicondutores.

Cabe ressaltar que a tensão de Hall para condutores metálicos é negativa, uma vez que os elétrons livres são os únicos portadores de carga nesses materiais, apresentando um comportamento Hall semelhante ao observado em semicondutores do tipo-n[28,44–49].

CAP 3 DIODOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ – OLEDs

3.1 INTRODUÇÃO A OLEDs

O primeiro diodo orgânico emissor de luz (OLED - *organic light-emitting diode*), que funcionava com baixa tensão de operação ($<10\text{V}$), foi desenvolvido em 1987 pelo físico-químico americano Ching W. Tang e Steven Van Slyke do grupo Kodak[50]. Anos mais tarde, 1990, pesquisadores liderados por Burroughes da Universidade de Cambridge fabricaram pela primeira vez um OLED eficiente baseado em um polímero conjugado[51]. Essas pesquisas representaram um marco histórico para o início de intensas pesquisas na área de Eletrônica Orgânica, que vem se avançando até os dias atuais.

Um OLED é um diodo emissor de luz (LED)[52] cujas camadas entre os eletrodos (ânodo e cátodo) são de materiais semicondutores orgânicos, intercaladas como filmes finos uniformes umas sobre as outras, constituindo uma heterojunção com espessura na ordem das dezenas de nanômetros ($<1\text{ }\mu\text{m}$). Pelo menos um desses eletrodos deve ser transparente, por onde a luz emergirá. Além disso, um substrato é utilizado para dar sustentação às camadas do dispositivo.

Existem, basicamente, duas classes de diodos orgânicos emissores de luz, os chamados OLEDs de pequenas moléculas (SMOLEDs - *Small Molecule OLEDs*)[53] e OLEDs poliméricos (PLEDs - *Polymeric OLEDs*)[54], fabricados a partir de moléculas orgânicas pequenas e de polímeros conjugados[55], respectivamente.

A arquitetura de um SMOLED é formada por uma ou múltiplas camadas (monocamada, bicamada, tracamada etc) de semicondutores orgânicos. Entretanto, a arquitetura de multicamadas é utilizada para superar fatores que limitam a eficiência dos OLEDs, uma vez que um desequilíbrio na injeção e no transporte de cargas prejudica o desempenho dos dispositivos. Assim, utilizam-se camadas que desempenham funções bem definidas na tentativa de fazer com que a região de recombinação das cargas aconteça na camada emissora.

Um OLED multicamada, de forma mais geral, é constituído por um ânodo depositado sobre um substrato, seguido pelas seguintes camadas orgânicas: injetora de buracos (CIB), transportadora de buracos (CTB), emissora (CEL), transportadora de elétrons (CTE) e injetora de elétrons (CIE). Por último, um cátodo é utilizado para fechar a configuração. Além disso, não é incomum encontrar dispositivos OLEDs com camadas bloqueadoras de buracos (CBB) e de elétrons (CBE) (*Figura 8*).

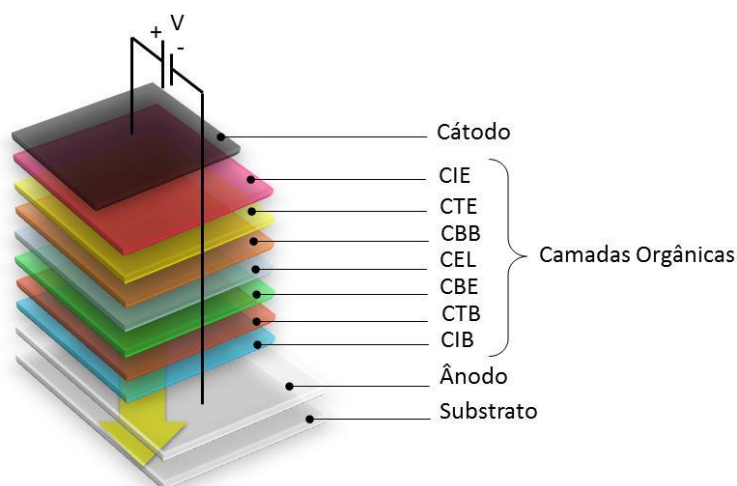


Figura 8: Representação esquemática de um OLED de múltiplas camadas.

Cabe salientar que além da utilização de diversas camadas orgânicas, pode-se ainda variar a espessura delas e utilizar materiais com propriedades mais adequadas, uma vez que existe uma quantidade ilimitada de compostos que podem ser utilizados na fabricação dos dispositivos.

A Figura 9 apresenta a fórmula estrutural de alguns dos principais semicondutores orgânicos usados na construção de dispositivos eletrônicos orgânicos[55].

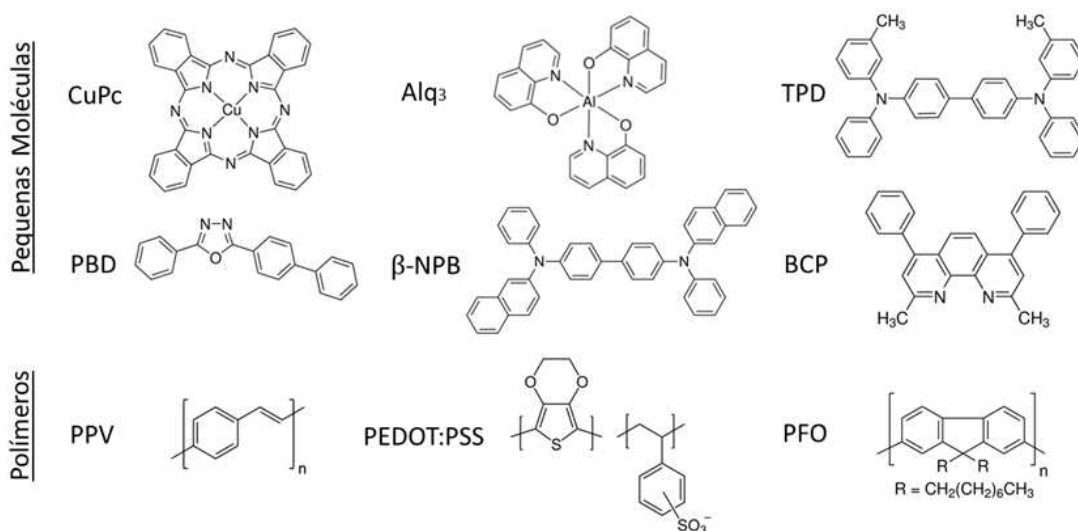


Figura 9: Alguns dos principais semicondutores orgânicos utilizados em dispositivos eletrônicos: CuPc [Ftalocianina de cobre], Alq₃ [tris (8-hidroxiquinolinato de alumínio)], TPD [N,N'-bis(1-naftil)-N,N'-difenil-1,1'-bifenil-4,4'-diamina], PBD [2-(4-tert-Butilphenil)-5-(4-biphenilil)-1,3,4-oxadiazola], β-NPB [N,N'-difenil-N,N'-bis(3-metilfenil)-(1,1'-bifenil)-4,4'-diamina], BCP [2,9-dimetil-4,7 difenil-1,10 fenantrolina], PPV [poli p-fenileno vinileno], PEDOT:PSS [poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poli(stirenosulfonato)] e PFO [poli(9,9-diocetilfluorenil-2,7-diil)].

Por sua vez, a arquitetura de um PLED é similar a de um SMOLED. Entretanto, na maior parte dos casos, ela é constituída de uma ou duas camadas de semicondutores orgânicos. Os SMOLEDs permitem uma maior engenharia de camadas e arquiteturas mais sofisticadas quando comparadas aos PLEDs, uma vez que enquanto os compostos orgânicos de moléculas pequenas são normalmente depositados a partir da fase gasosa em alto vácuo (tal como a evaporação térmica resistiva), os polímeros são processados a partir de soluções (tal como o *spin-coating*).

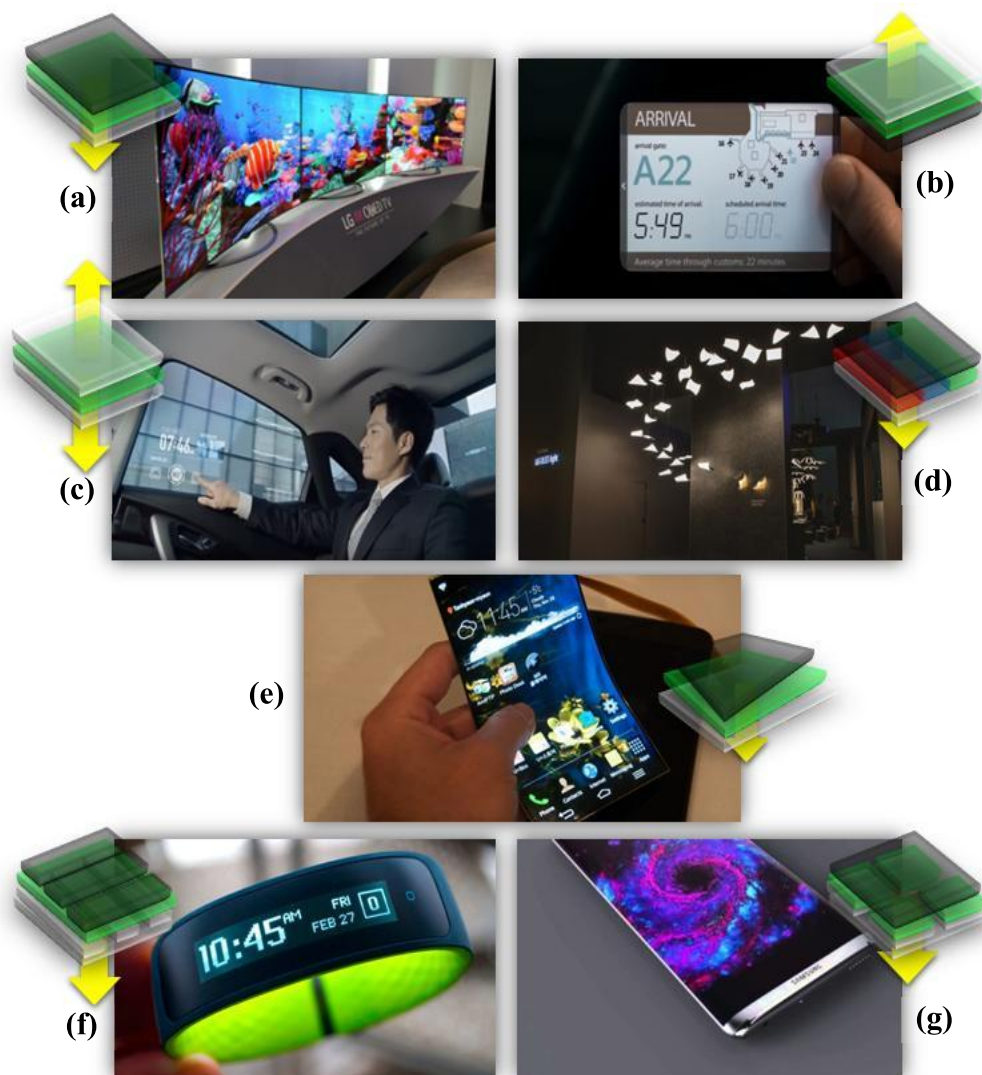


Figura 10: (a) Televisor LG (OLED de emissão inferior)[56], (b) Ticket aéreo (OLED de emissão superior)[57], (c) Janela inteligente (TOLED)[58], (d) Sistema de iluminação (WOLED)[59], (e) Celular flexível (FOLED)[60], (f) Relógio inteligente (PMOLED)[61] e (g) Smartphone Samsung (AMOLED)[62].

Além da classificação mediante a quantidade e a natureza estrutural das camadas orgânicas, os OLEDs são classificados de acordo com a direção de emissão da luz, transparência, tipo de substrato e estrutura do *display*.

Os OLEDs de emissão inferior (*bottom-emitting OLED*)[63] são os dispositivos tradicionais em que a emissão da luz se dá através da superfície inferior do dispositivo, isto é, por meio do contato elétrico depositado sobre o substrato, ambos obrigatoriamente transparentes. São os mais empregados na construção de dispositivos eletrônicos, tais como telas de celulares, computadores e televisores (*Figura 10a*). Já os OLED de emissão superior (*top-emitting OLED*)[64] são os OLEDs invertidos, em que possuem um substrato opaco ou reflexivo, de maneira que a luz emerge por meio da superfície superior do dispositivo, isto é, por meio do contato elétrico localizado do lado oposto ao substrato, necessariamente transparente. Podem ser utilizados, por exemplo, em designer de carros e cartões inteligentes (*Figura 10b*).

Os OLEDs em que os dois contatos de ambos os lados do dispositivo (ânodo e cátodo), bem como o substrato são transparentes, permitindo que a luz passe através de suas duas superfícies (superior e inferior), são denominados OLEDs transparentes (TOLED - *transparent OLED*)[65]. Podem ser usados na construção de monitores de alerta (*heads-up display*) e de janelas inteligentes (*Figura 10c*).

Os OLEDs construídos a partir de substratos flexíveis (tais como vidros ultra-finos e plásticos flexíveis) são denominados OLEDs flexíveis (FOLEDs - *flexible OLED*)[66]. Em relação aos OLEDs tradicionais, eles apresentam maior leveza e são mais resistentes a quebras e trincas por impacto. São indicados para o uso em aparelhos portáteis, tais como *tablets* e celulares, entre outras aplicações (*Figura 10d*).

Os OLEDs que emitem luz branca são denominados OLEDs brancos (WOLED - *white OLED*)[67]. Para o dispositivo emitir luz branca, camadas orgânicas com emissão nos comprimentos de onda correspondentes ao vermelho, verde e azul são dispostas lado a lado ou uma sobre a outra. Eles são mais comumente empregados em iluminação, pois são mais eficientes e econômicos que as lâmpadas fluorescentes. Além disso, apresentam características de iluminação semelhante à de lâmpadas incandescentes (*Figura 10e*).

Em relação à estrutura do *display*, um OLED pode ser ainda classificado como OLED de matriz passiva (PMOLED - *passive matrix OLEDs*)[68] ou de matriz ativa (AMOLED - *active matrix OLEDs*)[69]. Os PMOLEDs são constituídos por camadas orgânicas entre linhas finas de ânodo e cátodo dispostas perpendicularmente entre si, formando os *pixels*, por onde a

luz é emitida. Através de um circuito externo, é determinado os pixels que serão ligados e os que permanecerão desligados para a formação da imagem. O brilho de cada *pixel* é proporcional à quantidade de corrente aplicada. Eles são mais adequados para a utilização em telas menores como as de MP3 *players* e de relógios inteligentes (*smartwatch*) (Figura 10f). Já os AMOLEDs são compostos por filmes orgânicos entre uma camada de cátodo e pequenos quadriculados de ânodo, formando os *pixels*, os quais são controlados por transistores para a formação da imagem. Os AMOLEDs são mais indicados para grandes *displays* tais como telas de computadores e televisores, pois possuem taxas de atualização rápidas, adequados para vídeo. Cabe ressaltar que cada *pixel* em um *display* é geralmente formado por uma camada de emissão vermelha, verde e azul, de forma que a emissão total dos *pixels* podem ser ajustados para praticamente todas as cores (incluindo o branco) (Figura 10g).

Cabe ressaltar que os PMOLEDs são de fabricação mais simples em relação aos AMOLEDs, porém devido à necessidade do circuito externo, consomem mais energia[70–72]. Entretanto, são bem mais energeticamente econômicos que os LCDs e LEDs.

3.2 SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

Os semicondutores são sólidos que possuem condutividade elétrica entre isolantes e condutores. Do ponto de vista tecnológico, apresentam propriedades ópticas e elétricas importantes para a construção de dispositivos eletrônicos, tais como transparência e a possibilidade de se controlar o número de cargas positivas e negativas por unidade de volume.

Ao contrário dos semicondutores convencionais (inorgânicos), produzidos a partir do processamento de minerais como silício e germânio, os orgânicos são compostos basicamente formados por carbono e hidrogênio. São materiais quimicamente manipuláveis, o que permite alterações em suas propriedades químicas e físicas. Além disso, são classificados em dois grandes grupos: polímeros e moléculas pequenas (compostos orgânicos com baixo peso molecular em comparação aos polímeros).

Para a maioria dos casos, os filmes de semicondutores orgânicos são amorfos e apresentam flexibilidade, diferentemente dos filmes de semicondutores inorgânicos que são cristalinos e rígidos. Esse é um dos motivos que viabiliza a fabricação de dispositivos em grandes áreas e flexíveis.

Os semicondutores orgânicos são compostos carbônicos insaturados, resultantes da alternância entre ligações simples e duplas, estabelecidas entre os átomos de carbono

(sistemas conjugado). Cada átomo de carbono encontra-se com os seus orbitais atômicos sob uma hibridização do tipo sp^2 . Esses três orbitais são gerados pela combinação do orbital $2s$ com dois orbitais $2p$ do carbono (sp_a^2 , sp_b^2 e sp_c^2). O terceiro orbital $2p$ não é hibridizado ($2p_z$). Dessa forma, os orbitais hibridizados dos átomos de carbono formam com os vizinhos ligações do tipo σ e os orbitais não hibridizados estabelecem as ligações π , uma vez que as ligações σ são criadas quando orbitais se sobrepõem ao longo do mesmo eixo que liga os átomos envolvidos e as ligações π são geradas quando orbitais se sobrepõem em eixos paralelos (*Figura 11*).

As ligações π são mais fracas quando comparadas com as ligações σ , e apresentam geometria perpendicular ao plano da cadeia formado pelas ligações σ . Dessa forma, as ligações σ resultam numa densidade eletrônica altamente localizada no plano da molécula (ou da cadeia de um polímero conjugado), a qual não contribui para a condutividade elétrica desses materiais. Já as ligações π podem formar um “sistema eletrônico combinado”, resultando em densidades eletrônicas deslocalizadas, responsável pela condutividade dos materiais orgânicos.

Além dos átomos de carbono e hidrogênio, numa molécula orgânica ou num polímero conjugado pode haver também a presença de outros átomos, tais como de nitrogênio, oxigênio e enxofre, que também participam da estrutura através de ligações σ e π .

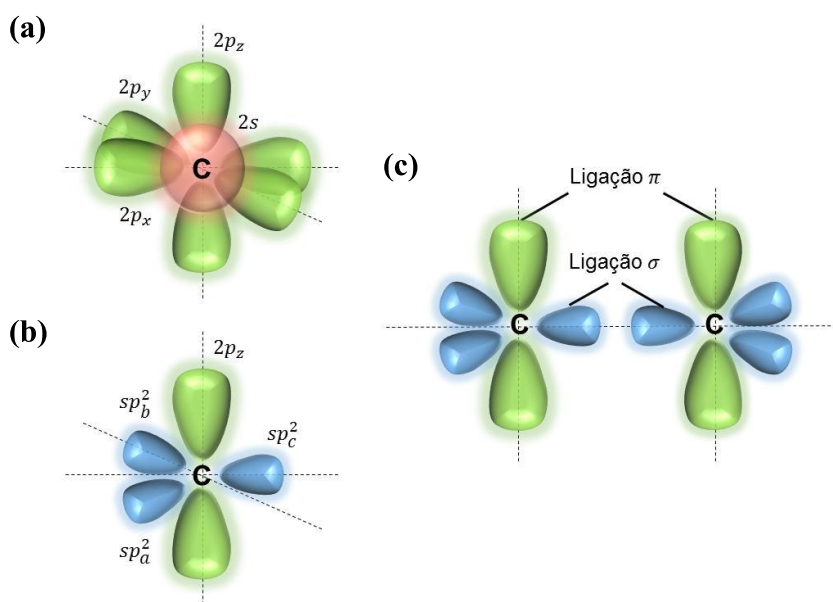


Figura 11: (a) Orbitais mais externos de átomos neutros de carbono, (b) hibridização sp^2 e (c) formação das ligações σ e π entre carbonos sp^2 .

As ligações σ dão origem aos orbitais moleculares σ -ligante e σ -antiligante e, por sua vez, as ligações π geram os orbitais moleculares π -ligante e π -antiligante. Os orbitais moleculares ligantes são os estados eletrônicos ocupados e os antiligantes, desocupados.

Quanto maior o número de orbitais moleculares, a diferença de energia entre os níveis consecutivos, o que dá origem a duas bandas de energia de forma análoga às bandas de valência e condução em semicondutores inorgânicos.

O orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO - *highest occupied molecular orbital*) e o desocupado de menor energia (LUMO - *lowest unoccupied molecular orbital*) definem as fronteiras entre o conjunto de orbitais moleculares ocupados (“banda de valência”) e desocupados (“banda de condução”). A diferença entre esses níveis de energia é denominada de banda proibida (*bandgap*), que é a energia necessária para promover um elétron do HOMO para o LUMO (*Figura 12*).

A diferença de energia entre o LUMO e o HOMO depende, por sua vez, do grau de conjugação e da estrutura molecular de cada composto orgânico. A condutividade elétrica dos semicondutores orgânicos pode variar em função do campo elétrico aplicado, temperatura, espessura e da geometria do material orgânico.

De maneira análoga aos semicondutores inorgânicos, os orgânicos podem ser classificados em relação aos portadores de carga majoritários (semicondutores do tipo-n e p). Diferentemente do mecanismo de dopagem nos semicondutores inorgânicos, nos orgânicos este mecanismo se dá, geralmente, através de reações químicas envolvendo um agente redutor ou oxidante (“impureza”) e o semicondutor orgânico. Os portadores de carga do tipo-p ou do tipo-n são, respectivamente, os produtos de oxidação e redução do composto orgânico.

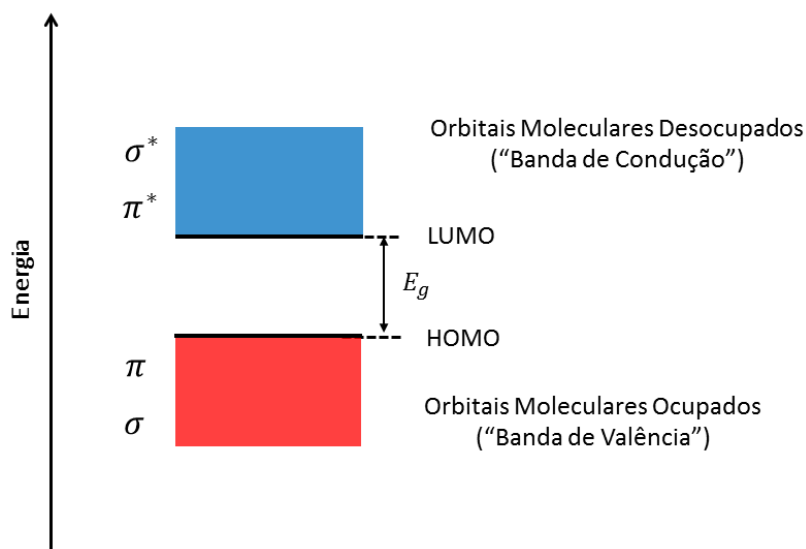


Figura 12: Bandas de energia em materiais semicondutores orgânicos.

Como nos semicondutores inorgânicos, existem níveis de energia mais internos entre o HOMO e LUMO. Esses níveis podem ser gerados por defeitos (não intencionais) na estrutura química do material, tais como impurezas contaminantes, interrupções da conjugação e degradação. Eles podem atuar como centro de armadilha aprisionando cargas ou servindo de centro de recombinação. Além disso, nos semicondutores orgânicos a quantidade de defeito é alta quando comparados aos semicondutores inorgânicos[73–76].

3.3 FUNCIONAMENTO DOS OLEDs

Os principais mecanismos de eletroluminescência em OLEDs, isto é, os processos de emissão de luz por conversão de energia elétrica em radiação luminosa envolvem quatro principais etapas: (1) injeção de cargas, (2) transporte de cargas, (3) recombinação de cargas e (4) emissão luminosa (*Figura 13*).

Quando uma diferença de potencial (campo elétrico externo) é aplicada entre os eletrodos, buracos (portadores positivos) e elétrons (portadores negativos) são injetados a partir do ânodo e do cátodo, respectivamente (1). Eles são conduzidos por meio das camadas orgânicas, onde elétrons são transportados através do LUMO e buracos através do HOMO (2), migrando-se em sentidos opostos em direção à zona de recombinação, onde formam pares de elétron-buracos (éxcitons) (3), podendo ocorrer emissão de luz por decaimento radioativo (4).

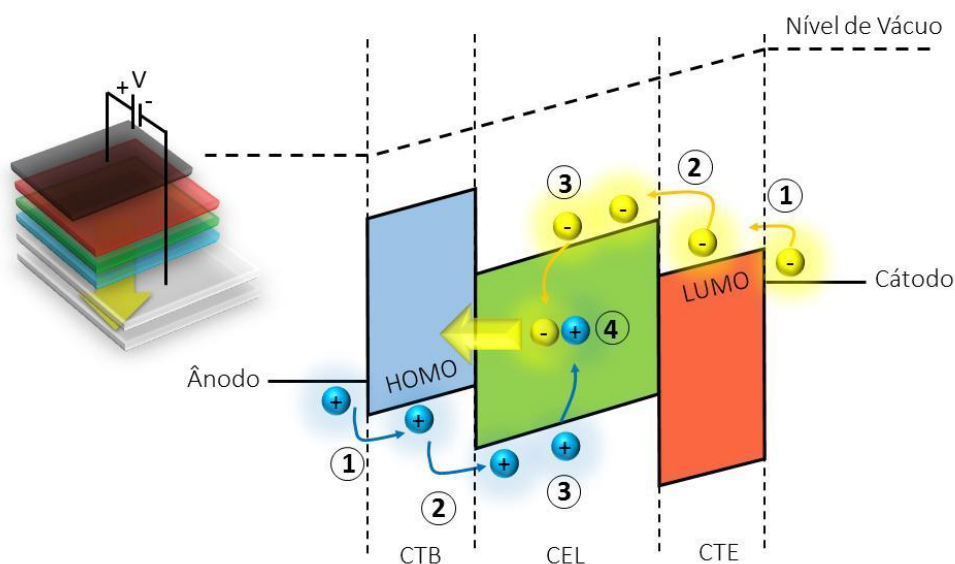


Figura 13: Principais etapas de funcionamento dos OLEDs: 1 - injeção, 2 - transporte, 3- recombinação e 4 - emissão^b.

^b Utilizou-se uma arquitetura simplificada (OLED tricatodo), para um melhor entendimento dos mecanismos.

Cabe mencionar que com a aplicação de um campo elétrico externo, as barreiras de potencial se deformam, assumindo uma forma triangular nas interfaces entre os materiais.

Para uma melhor compreensão do processo de funcionamento dos OLEDs, se faz necessário à compreensão de grandezas importantes que envolvem as bandas de energia nas interfaces entre materiais. A *Figura 14* trás uma representação esquemática do diagrama rígido de energia de um OLED monocamada, onde E_v é o nível de vácuo, E_g a energia do gap, I_p o potencial de ionização e A_e a eletroafinidade. Além disso, estão representadas as funções trabalho do ânodo Φ_a e do cátodo Φ_c , bem como as barreiras de potencial nas interfaces eletrodo/semicondutor orgânico para os buracos φ_h e elétrons φ_e .

O entendimento sobre os processos de injeção e transporte de cargas constitui um papel fundamental no processo de fabricação de OLEDs eficientes, uma vez que um desequilíbrio na injeção e transporte de elétrons e buracos prejudica a performance dos dispositivos.

O mecanismo de injeção de portadores para o interior dos filmes orgânicos se dá por meio de dois principais processos: (1) injeção termiônica de Richardson-Schottky e (2) injeção por tunelamento quântico de Fowler-Nordheim. A injeção termiônica ocorre quando os portadores de cargas gerados, sob a aplicação de um campo elétrico externo, tem energia térmica suficiente para saltar e superar a barreira de potencial na interface eletrodo/material orgânico. Já a injeção por tunelamento quântico acontece quando os portadores possuem energia para atravessarem a barreira triangular de potencial r na interface eletrodo/orgânico, decorrente da aplicação de um campo elétrico externo (*Figura 15*). A emissão termiônica é dominante para baixos valores de campo elétrico e a injeção por tunelamento é predominante para altos valores de campo elétrico.

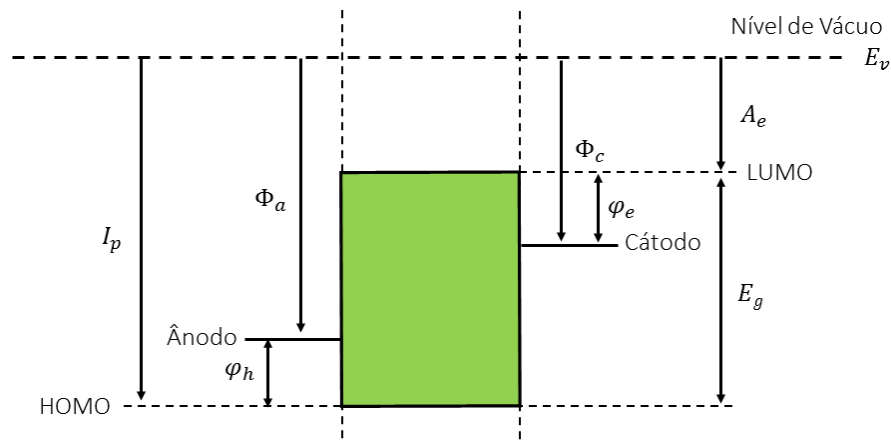


Figura 14: Grandezas importantes que envolvem as bandas de energia nas interfaces entre os materiais.

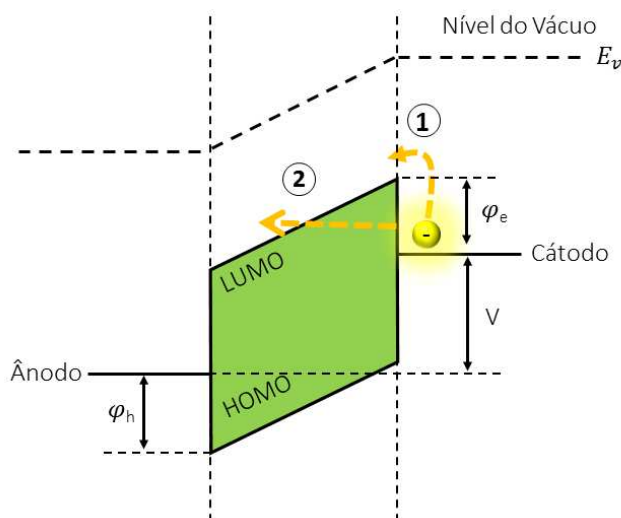


Figura 15: Mecanismos de injeção de cargas pelos processos de 1- injeção termoiônica e 2- injeção por tunelamento.

As barreiras de potencial (φ_h e φ_e) podem ser diminuídas, facilitando a injeção de cargas, através da utilização de materiais que apresentem uma alta função trabalho para a injeção de buracos (Φ_a) e baixa função trabalho para a injeção de elétrons (Φ_c).

Após a injeção das cargas, os elétrons migram através do LUMO, enquanto os buracos são transportados por meio do HOMO das camadas dos filmes orgânicos. O transporte acontece por saltos (*hopping*) dentro do HOMO e do LUMO. A mobilidade dos buracos é maior que a dos elétrons, uma vez que o grau de desordem no HOMO é menor em relação ao LUMO.

Esses portadores de carga migram em sentidos opostos em direção à zona de recombinação, criando pares de elétron-buracos (éxcitons) que, por sua vez, leva a formação de estados excitados singletos e tripletos, podendo ocorrer decaimento radioativo por emissão de luz[77–83].

Elétrons e buracos são férmions com spins semi-inteiros. Assim, dependendo das orientações relativas dos dois spins, o éxciton pode ter momento de spin total nulo ($S = 0$), que é chamado de éxciton de singleto (spins anti-simétricos), ou igual a um ($S = 1$), que é denominado de éxciton de tripleto (spins simétricos). Há três combinações de spins semi-inteiros que formam os éxcitons de tripleto e apenas uma combinação que gera os éxcitons de singleto (daí os nomes tripleto e singleto), o que significa que 75 % dos éxcitons formados nos OLEDs estarão no estado tripleto e apenas 25 % no singleto.

Dependendo da estrutura química da camada orgânica eletroluminescente (CEL), os dispositivos podem ser classificados como OLEDs de emissão fluorescente ou fosforescente.

Nos materiais orgânicos fluorescentes, que são compostos puros, somente os éxcitons de singleto decaem radioativamente ($S_1 \rightarrow S_0$). Esses materiais apresentam eficiência intrínseca máxima de apenas 25 %, uma vez que o decaimento radiativo do estado tripleto T_1 para o estado singleto fundamental S_0 é proibido, devido à conservação do momento angular. Assim, a eficiência quântica interna máxima dos OLEDs fluorescentes (OLEDs de 1ª Geração) é limitada a 25 % (*Figura 16a*).

Já nos materiais orgânicos fosforescentes, que são compostos que incorporam em sua estrutura metais pesados como o irídio, devido o aumento do acoplamento spin-órbita entre o momento angular de spin e o momento angular orbital do éxciton, provocado pela presença dos metais, resulta em decaimentos radioativos ($T_1 \rightarrow S_0$), uma vez que essas transições não são mais estritamente proibidas e o estado T_1 se torna emissivo. Além disso, o acoplamento spin-órbita promove o cruzamento inter-sistema (ISC - *intersystem crossing*) entre S_1 e T_1 , onde os éxcitons no estado S_1 são convertidos em T_1 . A eficiência quântica interna máxima dos OLEDs fosforescentes (OLEDs de 2ª Geração) pode chegar a 100 %, entretanto o tempo de decaimento radioativo é inferior aos dos OLEDs de primeira geração. (*Figura 16b*).

Eficiências maiores que 25 % podem também ser conseguidas em OLEDs de materiais fluorescentes através do mecanismo de fluorescência retardada ativada termicamente (TADF - *thermally activated delayed fluorescence*). Para que este mecanismo ocorra, as moléculas devem possuir uma diferença de energia entre os estados S_1 e T_1 (Δ_{EST}) muito menor que as encontradas em moléculas típicas (<100 meV). Esta pequena diferença de energia permite que ocorra o cruzamento inter-sistema inverso (RISC - *reverse intersystem crossing*) entre S_1 e T_1 . Dessa forma, os éxcitons no estado T_1 são convertidos em S_1 por um processo termicamente ativado. Uma vez no estado S_1 , os éxcitons podem decair de volta ao estado fundamental S_0 via fluorescência. Como o RISC é um processo lento, a fluorescência devido aos éxcitons de tripleto ocorre mais vagorosamente que a fluorescência dos éxcitons criados diretamente no estado S_1 e é, por este motivo, denominada de fluorescência retardada. A eficiência quântica interna máxima de OLEDs de fluorescência retardada (OLEDs de 3ª Geração) pode chegar a 100% (*Figura 16c*).

Cabe salientar que o comprimento de onda de emissão depende da diferença de energia entre os estados excitados (S_1 ou T_1) e o fundamental S_0 , característico do material orgânico emissor utilizado como camada eletroluminescente[84,85].

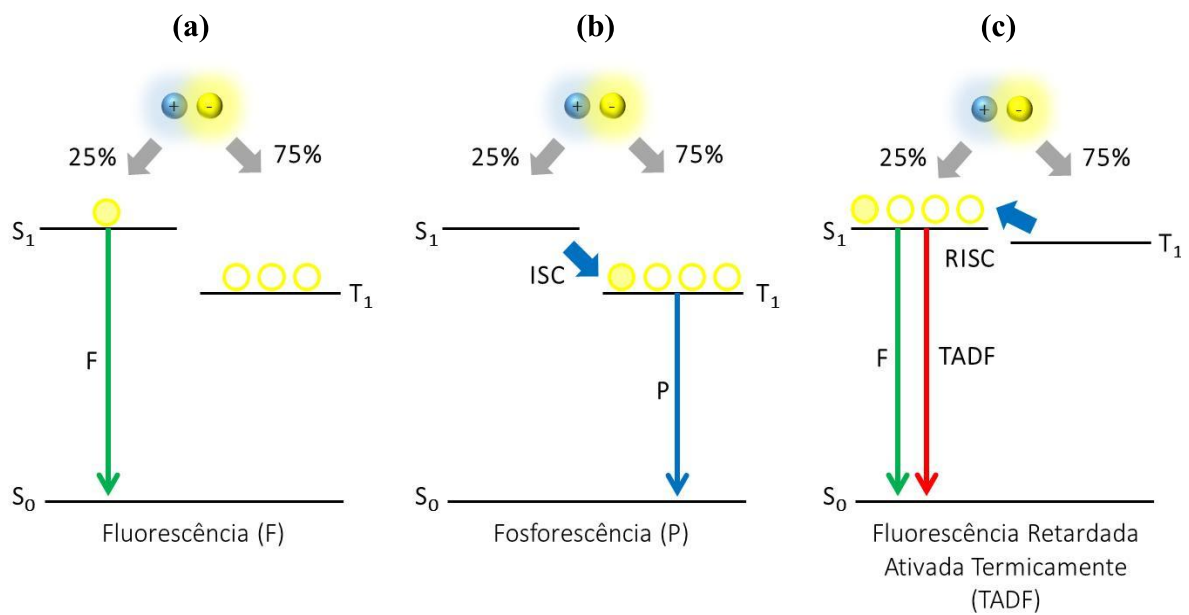


Figura 16: Princípio de funcionamento de OLEDs de (a) primeira, (b) segunda e (c) terceira geração.

3.4 GRANDEZAS FOTOMÉTRICAS

O olho humano é o órgão responsável pelo sentido da visão. Na parte mais interna do globo ocular se encontra a retina humana, responsável pela formação das imagens. É uma finíssima camada de células nervosas sensíveis aos comprimentos de onda da luz visível do espectro eletromagnético (400 – 700 nm) (Figura 17).

No olho, as ondas luminosas (1) que chegam à retina são captadas, registradas e decodificadas em impulsos elétricos pelas células sensoriais fotorreceptoras (2). Em seguida, as células bipolares e ganglionares (3) transmitem esses sinais elétricos, resultante da atividade eletroquímica dos fotorreceptores, em direção ao nervo óptico (4), que por sua vez leva o estímulo ao cérebro (5), o qual os interpreta formando as imagens (Figura 18).

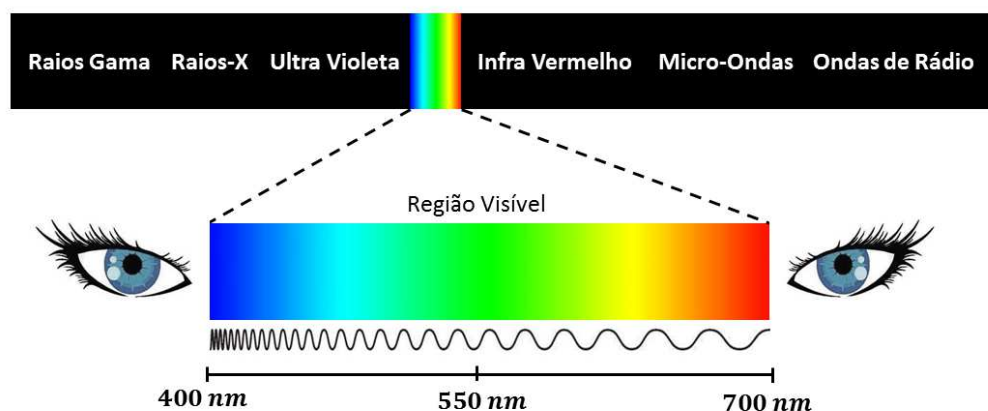


Figura 17: Região visível do espectro eletromagnético que sensibiliza a retina humana.

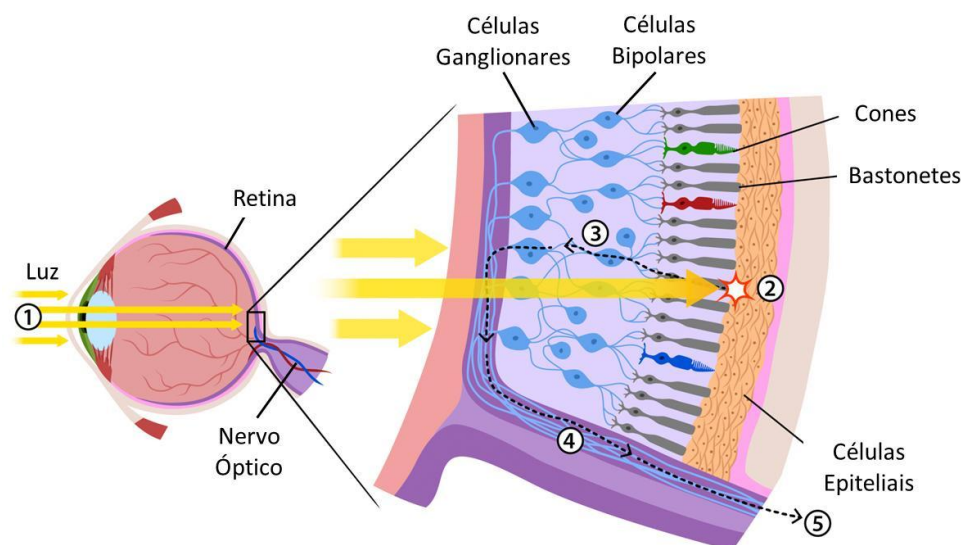


Figura 18: Processo de conversão das ondas luminosas em sinais elétricos pelos fotorreceptores da retina[86].

Existem dois tipos de células fotorreceptoras no olho humano: os cones e os bastonetes. Estima-se que há cerca de 120 milhões de bastonetes e por volta de 6 milhões de cones, estando os cones concentrados majoritariamente na região central da retina (fóvea), enquanto os bastonetes na região periférica.

Os cones são responsáveis pela visão em cores com alta acuidade visual (alta percepção de detalhes finos) e são classificados em três diferentes tipos (cones *S*, *M*, *L*), de acordo com a região do espectro eletromagnético visível que apresentam maior probabilidade de absorver luz, permitindo com que o cérebro processe a diferenciação de cores através dos sinais elétricos enviados por eles. Os cones *S*, *M* e *L* apresentam máximo de sensibilidade espectral em aproximadamente 445 nm, 543 nm e 566 nm, respectivamente. Além disso, são comumente chamados de cones azuis, verdes e vermelhos, porém essa é uma denominação errônea, pois no caso dos cones *L*, o pico de absorção situa-se no amarelo e não no vermelho, por exemplo. Já os bastonetes são de um único tipo e têm como função a captação da luminosidade, produzindo uma visão em preto e branco e com pouca percepção de detalhes. Eles apresentam máximo de sensibilidade espectral em torno de 498 nm (Figura 19).

As proteínas fotorreceptoras (fotopigmentos) presentes nos fotorreceptores são as reesponsáveis pelas atividades fotoquímicas dos cones e bastonetes. Nos cones estão presentes as fotopsinas e nos bastonetes a rodopsina.

As atividades dos fotorreceptores são diferentes em condições distintas de luminosidade, sendo os bastonetes 100 vezes mais sensíveis à luz que os cones. Para intensa

luminosidade ($>3 \text{ cd/m}^2$), os bastonetes ficam saturados e os cones atuam efetivamente, produzindo um regime de visão policromática denominado fotópica. Já para baixa luminosidade ($>0,003 \text{ cd/m}^2$), os cones não são sensibilizados o suficiente, mas os bastonetes operam perfeitamente, produzindo um regime de visão acromática denominado escotópica. Por fim, para luminosidade entre $0,003$ e 3 cd/m^2 , os cones e bastonetes trabalham concomitantemente, produzindo um regime de visão denominado mesópica, que possui características intermediárias entre os regimes de visão fotópica e escotópica.

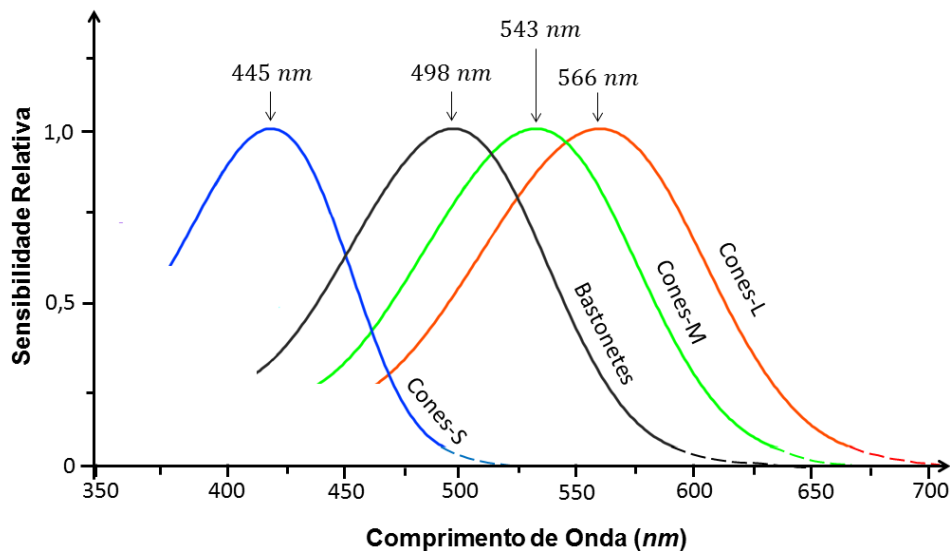


Figura 19: Curvas de sensibilidade espectral relativa dos cones e bastonetes em função do comprimento de onda.

A Comissão Internacional de Iluminação (CIE - *Commission Internationale de l'Eclairage*) definiu, a partir de observações feitas com um grande número de indivíduos de diferentes grupos da população, uma função de eficiência luminosa relativa (sensibilidade, resposta ocular) da visão humana em regimes de visão fotópica $V(\lambda)$ e de visão escópica $V'(\lambda)$. Essas funções são utilizadas para relacionar as quantidades radiométricas com as correspondentes quantidades fotométricas (Figura 20).

Como pode ser observado, o olho humano é mais sensível a alguns comprimentos de onda do que a outros. No regime de visão fotópica, os cones são mais sensíveis à luz verde no comprimento de onda em torno de 508 nm, enquanto que no regime de visão escotópica, os bastonetes são mais receptivos a luz azul-verde em cerca de 555 nm (eficiência luminosa de 100 %)[87–89].

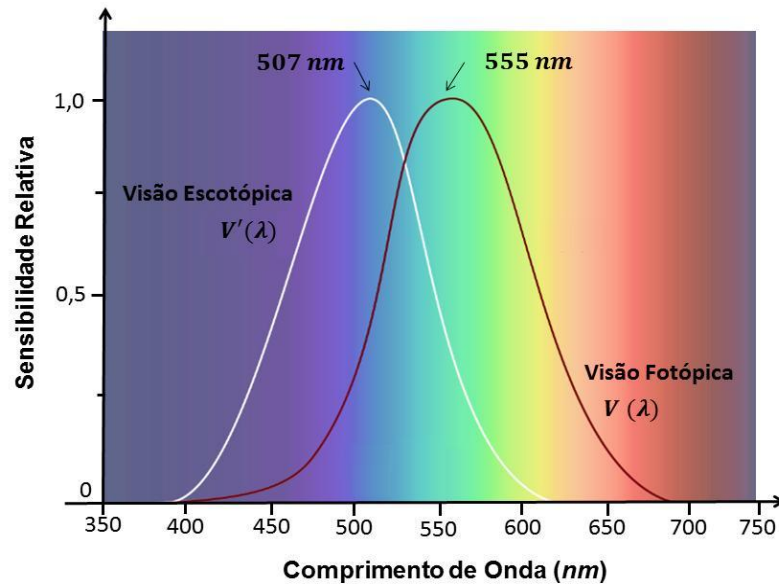


Figura 20: Funções de eficiência luminosa espectral relativa em regimes de visão escotópica e fotópica, adotada pela CIE.

Há dois sistemas correspondentes de grandezas e unidades relativas à radiação eletromagnética: radiométricas e fotométricas. As grandezas radiométricas regem todo o espectro eletromagnético e não levam em consideração a sensibilidade do olho. Já as fotométricas só valem para a luz visível e se referem à luz tal qual é percebida pelo olho humano (Tabela 2).

Tabela 2: Quantidades radiométricas e as correspondentes quantidades fotométricas.

Quantidades Fotométricas	Dimensão	Quantidades Radiométricas	Dimensão	Equação
Energia luminosa-Q_v	$lm\ s$	Energia radiante-Q	J	-
Fluxo luminoso-Φ_v	lm	Fluxo radiante (potência óptica)- Φ, P	W	$\Phi = \frac{dQ}{dt}$
Intensidade luminosa-I_v	$\frac{lm}{sr} \equiv cd$	Intensidade radiante-I	$\frac{W}{sr}$	$I = \frac{d\Phi}{d\Omega}$
Iluminância-E_v	$\frac{lm}{m^2} \equiv lx$	Irradiância (dens. de potência)-E	$\frac{W}{m^2}$	$E = \frac{d\Phi}{dA}$
Luminância-L_v	$\frac{lm}{sr\ m^2}$	Radiância-L	$\frac{W}{sr\ m^2}$	$L = \frac{d^2\Phi}{dA\ cos\theta}$
$lm \equiv$ lúmens $sr \equiv$ esferorradiano ^c $cd \equiv$ candela $lx \equiv$ lux				

O fluxo luminoso Φ_v em lm emitido por uma fonte de luz monocromática pode ser obtido por meio do fluxo radiante $\Phi(\lambda)$ (potência óptica) em W , pela expressão:

^c sr é a unidade de ângulo sólido.

$$\Phi_v = K \int_{400}^{700} \Phi(\lambda)Y(\lambda)d\lambda, \quad (24)$$

onde $Y(\lambda)$ é a função resposta óptica para visão fotópica $V(\lambda)$ ou escotópica $V'(\lambda)$ e K é um fator de escala. No regime de visão fotópica $K=683 \text{ lm/W}$, pois a visão humana apresenta maior sensibilidade em 555 nm, que corresponde a um fluxo luminoso de 683 lm para cada watt irradiado. Analogamente, no regime de visão escotópica $K=1700 \text{ lm/W}$, uma vez que apresenta maior resposta em 507 nm, que corresponde a um fluxo luminoso de 1700 lm para cada watt irradiado.

Para os cálculos das quantidades fotométricas referentes à emissão da luz por diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), o regime em questão é o de visão fotópica. Assim, a equação 24 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\Phi_v = 683 \int_{400}^{700} P_{OLED}(\lambda)V(\lambda)d\lambda \quad (25)$$

Para uma distância suficientemente grande da superfície emissora de um OLED (fonte), ela pode ser considerada pontual, de forma que o fluxo luminoso através de uma superfície esférica situada a uma distância d desta fonte pode ser escrito pela seguinte expressão:

$$\Phi_v = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I(\theta, \phi)d\Omega, \quad (26)$$

em que $I(\theta, \phi)$ é a função intensidade luminosa e $d\Omega$ é o ângulo sólido[90] (*Figura 21a*):

$$\begin{aligned} d\Omega &= \frac{dA}{r^2} \\ &= \sin(\theta)d\theta d\phi \end{aligned} \quad (27)$$

Assumindo, agora, que a emissão do OLED é perfeitamente difusa (emissão Lambertiana), a intensidade luminosa pode ser escrita em função apenas de θ , sem a dependência em ϕ , pela relação:

$$I(\theta) = I_0 \cos(\theta), \quad (28)$$

onde I_0 é a intensidade luminosa máxima perpendicular à superfície emissora (*Figura 21b*).

Logo, substituindo as equações 27, 28 em 26:

$$\begin{aligned} \Phi_v &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I_0 \cos(\theta) \sin(\theta) d\theta d\phi \\ &= 2\pi I_0 \int_0^{\pi/2} \cos(\theta) \sin(\theta) d\theta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= 2\pi I_0 \left[\frac{\sin^2(\theta)}{2} \right]_0^{\pi/2} \\
&= \pi I_0.
\end{aligned} \tag{29}$$

É possível observar pela equação anterior, que a intensidade luminosa máxima de 1 cd na direção perpendicular a superfície emissora, corresponde a um fluxo luminoso total de π lm. Dessa forma, de imediato, vê-se que:

$$I_0 = 683\pi \int_{400}^{700} P_{OLED}(\lambda) V(\lambda) d\lambda \tag{30}$$

Cabe salientar que através dos valores de fluxo luminoso e candela, é possível calcular outras grandezas fotométricas (*Tabela 2*). Além disso, permite o cálculo da eficiência de corrente (cd/A) e da eficiência de potência (lm/W) dos OLEDs[91].

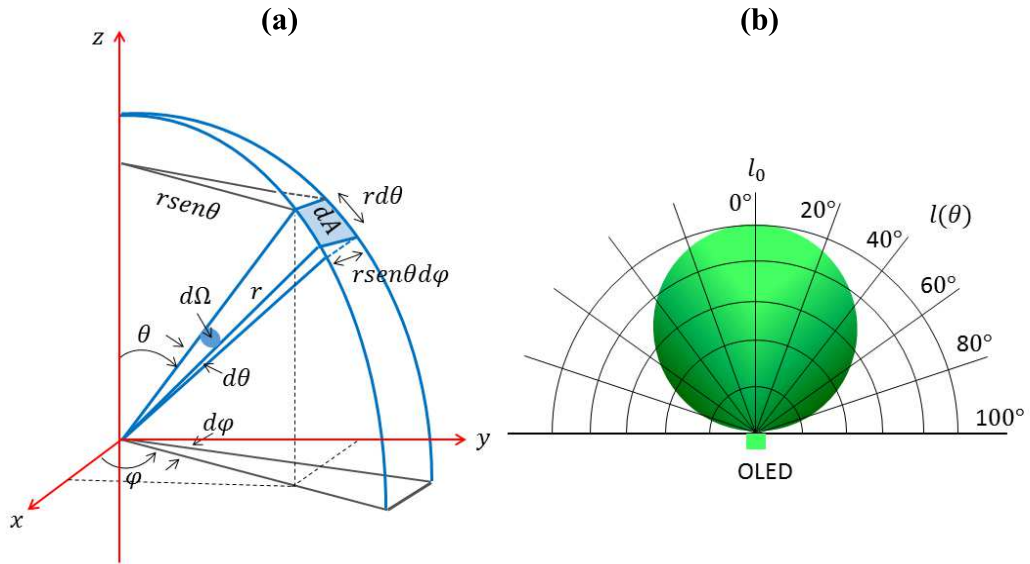


Figura 21: (a) Obtenção do ângulo sólido $d\Omega$ por coordenadas esféricas e (b) emissão luminosa com padrão de radiação Lambertiano.

CAP 4 SUBSTRATOS FLEXÍVEIS E TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO

4.1 SUBSTRATOS FLEXÍVEIS PARA OLEDs

Os substratos apresentam uma importância fundamental na construção de dispositivos eletrônicos orgânicos, tais como OLEDs, células orgânicas fotovoltaicas (OPVs - *organic photovoltaics*)[92] e transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs - *organic field-effect transistor*)[93]; uma vez que as suas propriedades físicas e químicas influenciam fortemente no desempenho dos dispositivos.

Para se empregar novos substratos na construção de dispositivos optoeletrônicos, eles devem satisfazer alguns requisitos fundamentais, tais como possuir a superfície que receberá as camadas a mais homogênea e lisa possível, visto que asperezas e irregularidades (rugosidades) podem prejudicar as propriedades elétricas dos filmes que atuam como eletrodos, bem como a injeção e transporte de cargas nos dispositivos. Em geral, é preciso funcionalizar a superfície, através do aperfeiçoamento na fabricação dos substratos ou do revestimento da superfície com um filme de material isolante, tal como o de SiO_2 , por exemplo. Devem desempenhar boa resistência química, térmica e mecânica, além de serem resistente aos processos de deposição em que forem submetidos, de modo a manter a integridade dos substratos e dos filmes finos depositados sobre eles. Por fim, para a construção de dispositivos em que a emissão da luz se dá através dos substratos (tais como OLEDs de emissão inferior e TOLEDs), devem, obrigatoriamente, ser opticamente transparentes na região do visível.

Existem dois principais grupos de substratos: os rígidos e flexíveis. O vidro é o tipo de substrato rígido mais utilizado, uma vez que é economicamente viável e apresenta alta transmitância, baixa rugosidade e excelente resistência mecânica, térmica e química. Entretanto, não podem ser flexionados. Por outro lado, os polímeros transparentes apresentam diversos aspectos vantajosos quando comparados ao vidro, tais como flexibilidade e leveza, além de bom desempenho óptico, químico, térmico e mecânico. Nesse sentido, materiais poliméricos são uma excelente alternativa para substituírem os substratos de vidro, muito empregados em *displays* para *smartphones* e televisores, por exemplo[94].

Existem vários polímeros candidatos a substratos maleáveis[95] para a construção de dispositivos que possam ser flexionados, tais como o PET (Polietileno tereftalato)[96], PEN (Polietileno Naftalato)[97], PEI (Polieterimida)[98], PES (Polietersulfona)[99] e PC (Policarbonato)[100]. Entretanto, a maioria dos polímeros são feitos a partir de recursos

fósseis não renováveis e apresentam, portanto, dificuldade de degradação em ambientes naturais, gerando resíduos plásticos indesejados e contribuindo para a poluição global. Nesse contexto, substratos ecologicamente corretos atraíram o interesse crescente para a construção de dispositivos sustentáveis[24,101] (Green Electronic), como alternativa para a substituição de parte dos polímeros derivados de petróleo. Dessa forma, os biopolímeros[102–105], resultados de produtos naturais, como a celulose bacteriana[106–109] e fibroína de seda[110–113] têm se destacado nos últimos anos por serem flexíveis, biodegradáveis e biocompatíveis, apresentando potencial aplicação em diversas áreas da Eletrônica Orgânica, tais como a tecnológica e médica.

Neste trabalho, foram empregados substratos biopoliméricos produzidos a partir da polpa da cebola e da goma de gelana e de caju[114].

4.1.1 Cebola

A cebola é o nome popular de uma planta bulbosa cujo nome científico é *Allium cepa* L, muito utilizada na culinária como tempero. Botanicamente, *Allium cepa* L. está incluído na família Amaryllidaceae, que é conhecida por ter diversas propriedades medicinais. É uma planta que teve sua origem no centro da Ásia e no Oriente Médio. Possui carboidratos não estruturais e solúveis (frutooligossacarídeos e polissacarídeos), compostos de enxofre (tioossulfanatos) e compostos fenólicos (flavonóides). A quercetina é o principal flavonóide presente na cebola, a qual possui propriedades antioxidantes, além de efeitos benéficos contra diferentes patologias, tais como doenças cardiovasculares e câncer (*Figura 22a*)[115–117].

4.1.2 Goma de Gelana

A goma de gelana é um polissacarídeo de elevado peso molecular e solúvel em água, muito utilizada na indústria alimentícia, sendo empregada em bebidas e alimentos para dar consistência e elasticidade. É produzida pela fermentação aeróbica da glicose por bactérias *Sphingomonas elodea* (anteriormente chamadas de *Pseudomonas elodea*) e purificada com álcool isopropílico. Em seguida, passa por um processo de desidratação e trituração para se transformar em pó. Comercialmente, a goma de gelana está disponível na forma de “alto acil” e “baixo acil” ($C = O$), sendo que a de “baixo acil” forma géis firmes, pouco elásticos e frágeis; já a de “alto acil” dão origem a géis flexíveis, muito elásticos e resistente (*Figura 22b*)[118–120].

4.1.3 Goma de Caju

O cajueiro é uma planta de origem brasileira, encontrada principalmente na região nordeste do país. Tem como nome científico *Anacardium occidentale* L. e é da família Anacardiaceae. Os principais produtos dessa planta são o caju (pseudofruto) e a castanha de caju (fruto). Entretanto, especialmente do tronco do cajueiro extrai-se a goma de caju (goma de cajueiro) que é um polissacarídeo de alto peso molecular solúvel em água com aplicação na indústrias farmacêuticas e alimentícias. A massa resinosa coletada é triturada, purificada em álcool etílico e, em seguida, passa por uma etapa de secagem, resultando em um pó. Sua composição consiste em galactose, glicose, arabinose, ramnose e ácido glucurônico (Figura 22c)[121–123].

Os biosubstratos de cebola, gelana e gelana/caju foram produzidos, respectivamente, a partir da polpa da cebola *Allium cepa* L. e das gomas de gelana e de caju pelo processo denominado evaporação do solvente (*solvent casting*).

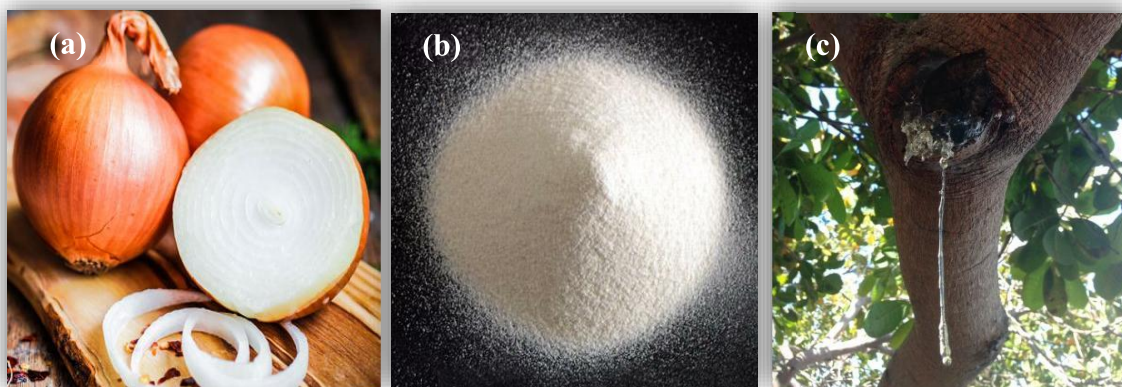


Figura 22: (a) Cebola *Allium Cepa* L.[124], (b) goma de gelana produzida por bactérias *Sphingomonas elodea*[125] e (c) goma de caju obtida a partir do tronco do cajueiro *Anacardium occidentale* L.[126].

4.2 PRODUÇÃO DE BIOSUBSTRATOS

O método mais amplamente utilizado em laboratório para a preparação de substratos biopoliméricos^d é a técnica de evaporação do solvente[127,128], uma vez que é um método viável, simples e de baixo custo de processamento. Além disso, produz substratos flexíveis e com ótima uniformidade. Entretanto, como ponto negativo, pode-se citar a dificuldade de se conseguir um controle rigoroso da espessura.

^d São comumente chamados de filmes biopoliméricos (biofilmes) em outras áreas de pesquisa.

A técnica se baseia na formulação de uma solução, na qual polímeros e aditivos (tais como plastificantes) são solubilizados em um solvente (água, etanol ou ácidos orgânicos), que ao passar por um processo de aquecimento e agitação, forma uma solução filmogênica em forma de gel (gelatinização). Em seguida, esse gel é vertido em uma superfície lisa não adesiva, tal como a de uma placa de Petri e, então, deixado em uma estufa ou a temperatura ambiente de modo a permitir a evaporação do solvente. Após essa etapa, o substrato já formado pode ser retirado para ser utilizado (*Figura 23*).

Alguns fatores exercem forte influência nas propriedades finais dos substratos biopoliméricos, tais como o tipo de solvente empregado, temperatura, agitação e as condições de evaporação. Assim, é necessária uma escolha adequada das condições de processamento, visando à obtenção de biosubstratos homogêneos e com a menor quantidade de defeitos (tais como irregularidades e de bolhas) possível.

Cabe salientar que um solvente é adequado para um polímero quando os seus parâmetros de solubilidade forem semelhantes. Assim, os monômeros apresentam uma conformação dilatada em forma de hélice. Durante a etapa da evaporação do solvente, as forças intermoleculares entre os segmentos da cadeia tornam-se cada vez mais eficazes e os biosubstratos são formados por uma estrutura densa e forte devido ao entrelaçamento das cadeias[129].

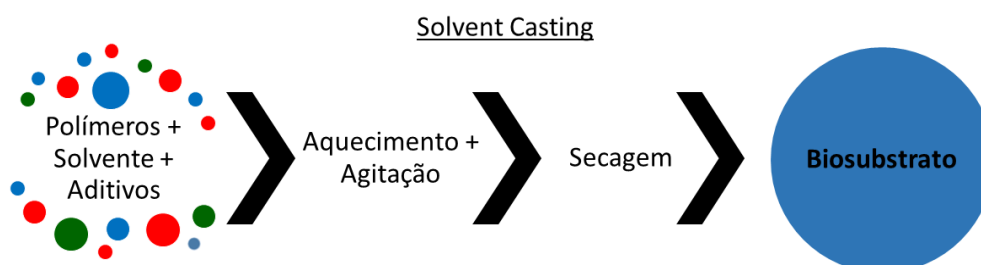


Figura 23: Principais etapas para a obtenção de substratos biopoliméricos flexíveis através da técnica de evaporação do solvente.

4.3 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

Existem diversas técnicas de deposição de filmes finos, dentre elas se destaca o grupo de deposição física em fase de vapor (PVD - *physical vapor deposition*). As técnicas PVD são divididas em duas categorias, as que utilizam energia térmica e as que empregam energia mecânica para vaporizar o material, que por sua vez viaja dentro da câmara até se condensar sobre os substratos formando os filmes.

Os métodos que utilizam energia térmica são chamadas deposição por evaporação (*evaporation*), onde o material é aquecido por uma fonte de energia em ambiente de alto vácuo. Quando o material é aquecido por efeito Joule, ela é denominada evaporação térmica resistiva (*resistive thermal evaporation*). Já as técnicas que empregam energia mecânica são designadas pulverização catódica (*sputtering*), onde o material é ejetado do alvo por transferência de energia em atmosfera de gás a baixa pressão. Quando se utiliza uma pulverização por raio frequência na presença de um campo magnético, ela passa a ser conhecida por pulverização catódica com rádio frequência assistida por campo magnético constante (*r.f. magnetron sputtering*).

De maneira geral, a técnica de evaporação térmica resistiva é escolhida para se depositar materiais inorgânicos com baixo ponto de fusão e materiais orgânicos. Já a pulverização catódica é indicada para materiais inorgânicos com alto ponto de fusão e para a deposição de ligas, pois permite um melhor controle de sua composição. Além disso, ambas as técnicas proporcionam a fabricação de filmes com alta uniformidade e baixo grau de impurezas. A desvantagem da técnica de pulverização quando comparada a de evaporação é o seu alto custo de produção.

4.3.1 Técnica de Deposição por Pulverização Catódica

Numa câmara de alto vácuo há dois eletrodos, sendo um deles o canhão de *sputtering* (onde é acomodado o alvo - material) e o outro é o porta-substratos, onde são alocados os substratos no topo da câmara. Posteriormente, é inserido nesta câmara um gás inerte (gás não reativo) a baixa pressão, tais como o nitrogênio ou o argônio.

Em seguida, o equipamento é submetido a uma fonte de tensão alternada, gerando-se assim um campo elétrico alternado por uma frequência de rádio (r.f.), ocasionando a ionização do gás e levando, através de um processo autossustentável, a formação do plasma gasoso. O uso de um campo elétrico alternado é necessário para se evitar o carregamento de alvos de materiais semicondutores e isolantes. O processo de ionização ocorre devido às colisões inelásticas provocadas pelos elétrons livres que são acelerados pelo campo elétrico ao encontro dos átomos neutros do gás, arrancando-lhe um elétron por cada átomo e resultando na criação de um íon e de um elétron adicional: $e + \text{átomo do gás} \rightarrow \text{íon}^+ + 2e$. Cabe mencionar que essas colisões podem gerar outras reações, porém a de ionização é o principal mecanismo para a formação do plasma.

Após a ionização, os íons e elétrons são acelerados pelo campo elétrico em sentidos contrários. Devido à elevada massa atômica dos íons, ao colidirem com o alvo ocorre o desprendimento de átomos e moléculas por transferência de energia, os quais viajam no interior da câmara ao encontro dos substratos, formando-se assim os filmes finos.

É interessante mencionar que dependendo da energia de colisão dos íons com o alvo podem ocorrer também outros processos, além da ejeção de átomos e moléculas, tais como a reflexão ou implantação de íons no alvo, bem como a ejeção de elétrons secundários.

Um conjunto de ímãs é incorporado abaixo do alvo, a fim de criar um campo magnético constante. Devido à força de Lorentz, elétrons passam a descrever um movimento helicoidal em torno das linhas de campo magnético, o que contribui para o aumento da ionização do gás próximo ao alvo e, conseqüentemente, do livre caminho médio das partículas pulverizadas (taxa de deposição) (*Figura 24*).

O argônio é geralmente o gás mais utilizado, devido ao seu elevado número de massa atômica e por ser economicamente viável. Ele é mantido a baixa pressão, pois o processo de ionização através das colisões entre elétrons e os átomos do gás é mais eficiente.

Os principais fatores que influenciam a técnica de pulverização catódica com rádio frequência assistida por campo magnético constante (*r.f. magnetron sputtering*) são o tipo de gás empregado, a potência de rádio frequência (potência r.f.), o fluxo e a pressão do gás, bem como a temperatura do substrato. Essa técnica é mais frequentemente usada para a deposição de materiais condutores, semicondutores inorgânicos e isolantes[130–133].

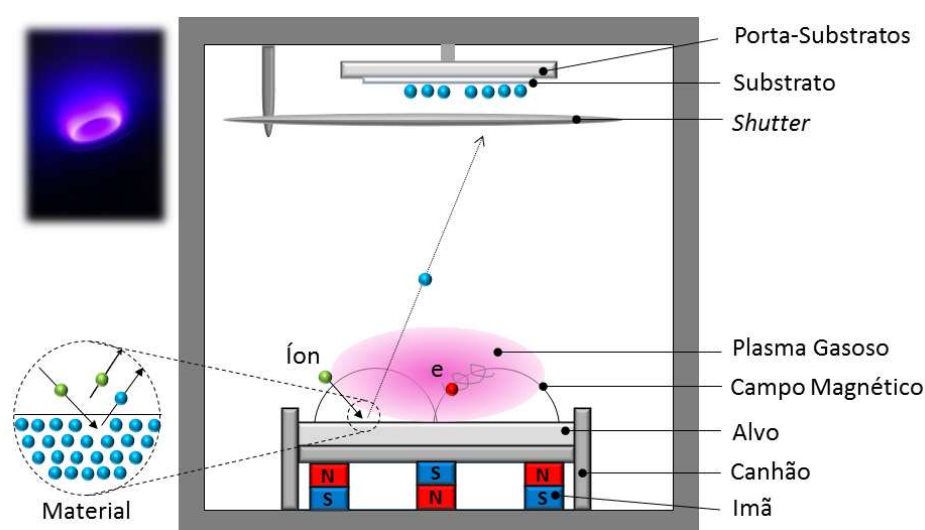


Figura 24: Processo de pulverização catódica com rádio frequência assistida por campo magnético constante.

4.3.2 Técnica de Deposição por Evaporação Térmica Resistiva

Numa câmara de alto vácuo, o cadinho é acomodado preso às extremidades de um par de eletrodo (onde é colocado o material) e os substratos são alocados sobre um porta-substratos no topo da câmara. Obviamente, os cadinhos devem possuir temperatura de fusão maior que a dos materiais a serem evaporados, pois eles não devem reagir, contaminar e nem liberar gases durante o processo de deposição.

É realizada, posteriormente, a evacuação da câmara até uma pressão da ordem de 10^{-6} mbar. Em seguida, é aplicada uma diferença de potencial entre os terminais dos eletrodos, provocando a evaporação do material por Efeito Joule, o qual viaja no interior da câmara ao encontro dos substratos, formando-se assim os filmes finos (*Figura 25*).

O ambiente de alto vácuo é necessário, pois é responsável por diminuir as colisões com moléculas do gás, aumentando o livre caminho médio.

As principais razões que influenciam a técnica de evaporação térmica resistiva (*resistive thermal evaporation*) são a qualidade do vácuo, a taxa de deposição e a temperatura do substrato. Essa técnica é mais comumente usada para a deposição de pequenas moléculas semicondutoras orgânicas e de materiais condutores. Não é um método adequado para a deposição de polímeros[131,132].

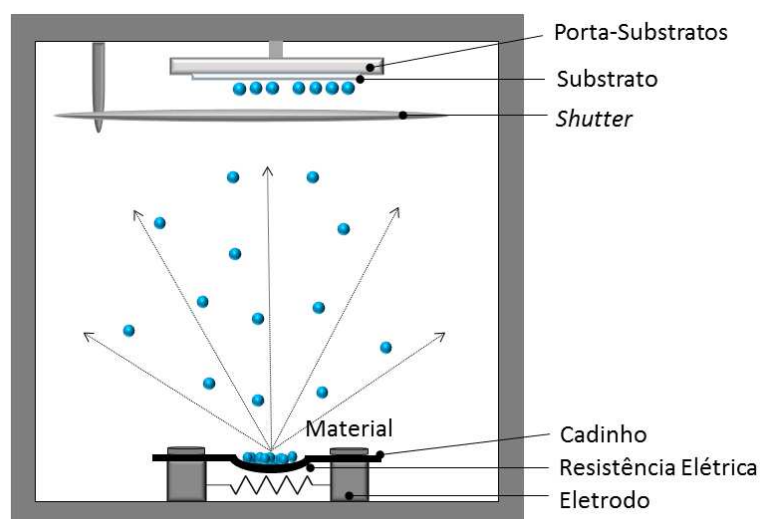


Figura 25: Processo de evaporação térmica resistiva.

4.4 TERAPIA FOTODINÂMICA E FOLEDs

A Terapia Fotodinâmica (PDT)[134–136] é uma modalidade terapêutica eficiente, não invasiva e de alta tecnologia, que aplica exposições repetidas e controladas de luz com

comprimentos de onda específicos (ultravioleta-visível-infravermelho), de modo a induzir a regressão ou controlar a evolução de doenças relacionadas aos tecidos humanos (epitelial, conjuntivo, muscular e nervoso). Este tipo de terapia geralmente requer uma medicação fotossensível[137,138] no tecido alvo, uma fonte de luz e oxigênio. Assim, uma reação fotoquímica é ativada pela incidência de luz com comprimento de onda que sensibilize a droga (isto é, que coincida com o espectro de absorção do agente fotossensibilizante), resultando em espécies reativas nas células do tecido, o que provoca a destruição delas, alcançando-se assim a ação terapêutica requerida.

Os equipamentos de fototerapia e os procedimentos fototerapêuticos são realizados em clínicas médicas e de estética (*Figura 26*). Atualmente, lâmpadas fluorescentes, *lasers* e LEDs estão entre as fontes de luz mais utilizadas, as quais emitem luz em diversos comprimentos de onda e possuem densidade de potência que varia de $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ a mW/cm^2 (*Tabela 3*).

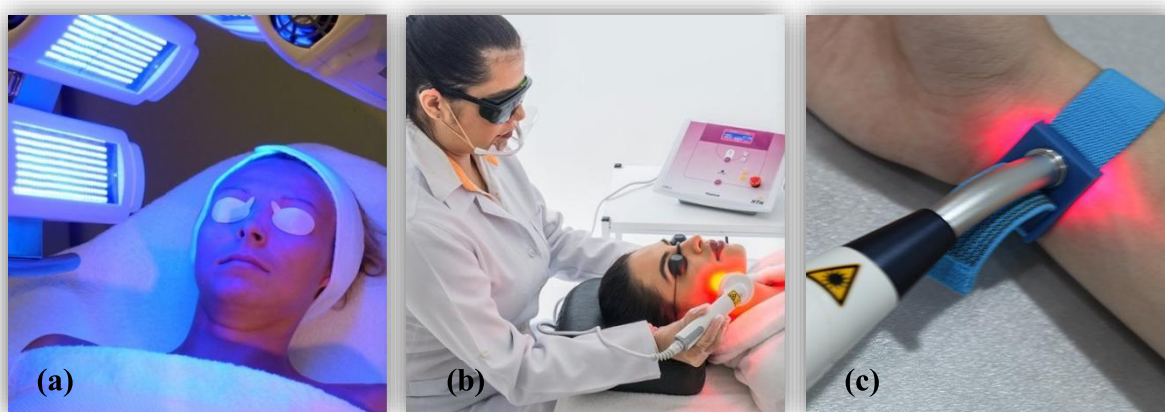


Figura 26: Procedimentos convencionais de Terapia Fotodinâmica, através da aplicação de (a) luz fluorescente[139], (c) LED[140] e (d) feixes de Laser[141].

Tabela 3- Alguns modelos de equipamentos utilizados em PDT encontrados no mercado.

Equipamentos	Comp. de Onda (nm)	Dens. de Potência (W/cm^2)
<i>NeoBLUE Blanket LED Phot. System</i> [142]	450-475	30-35 μ
<i>Lullaby LED Phot. System</i> [143]	450-465	22 μ
<i>Fototerapia Bilitron Bed 4006</i> [144]	450	32,6 μ
<i>NeoBLUE Cozy LED Phot. System</i> [145]	450-470	30 μ
<i>Omnilux Blue</i> [146]	415	40 m
<i>Omnilux Plus</i> [147]	830	55 m
<i>Omnilux Revive 2</i> [148]	633	105 m

A PDT tem demonstrando bons resultados no tratamento de diversas doenças[149], como mostra a *Tabela 4*, na qual são apresentados algum dos principais medicamentos fotossensíveis encontrados no mercado, bem como os seus princípios ativos, comprimentos de onda de excitação e principais aplicações.

Tabela 4- Alguns dos principais medicamentos fotossensíveis aprovados para PDT.

Medicamento[150,151]	Princípio Ativo	Excitação (nm)	Principais Aplicações
Photofrin	Hematoporfirina	630	Câncer de pulmão e esôfago
Metvix	Aminolevulinato de metila	570–670	Câncer de pele não-melanoma
Tookad	Bacterioclorofila	762	Câncer de próstata
Foscan	Meta-tetra (hidróxifenil) clorina	652	Câncer de cabeça e pescoço
Levulan	Ácido 5-aminolevulínico	635	Queratose actínica

Com o desenvolvimento das pesquisas em Eletrônica Orgânica, surge como alternativa às fontes de luz tradicionais, o uso de diodos emissores de luz flexíveis (FOLEDs)[152], que poderiam ser utilizados como adesivos fototerápicos emissores de luz flexíveis, projetados em diversas dimensões e com materiais eletroluminescentes que emitem luz em comprimentos de onda específicos (*Figura 27*), de forma a se alcançar em um região específica da pele a ação terapêutica requerida.

Moléculas Eletroluminescentes

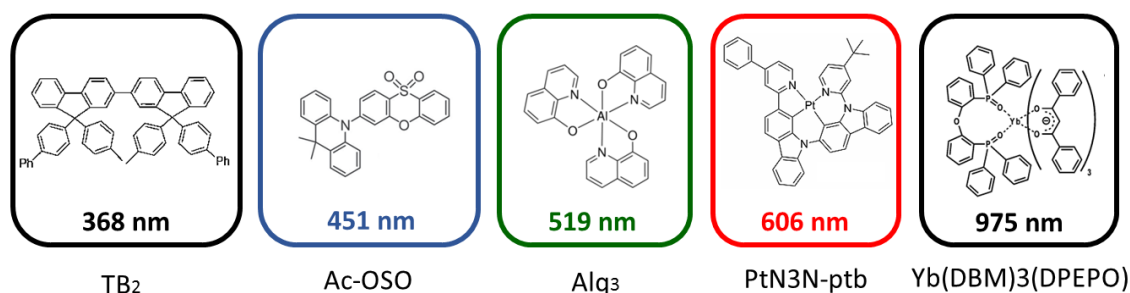


Figura 27: Exemplos de compostos eletroluminescente, com emissão no ultravioleta - TB₂[153], visível (Ac-OSO[154], Alq₃[155] e PtN3N-ptb[156]) e infravermelho próximo - Yb(DBM)₃(DPEPO)[157].

As pesquisas na área de Eletrônica Orgânica, aliada as propriedades dos materiais semicondutores orgânicos, bem como o desenvolvimento de biosubstratos, permitiu o surgimento de uma nova fronteira conhecida como “Bioeletrônica Orgânica”, onde é possível desenvolver dispositivos biocompatíveis que possam interagir diretamente com sistemas biológicos.

Portanto, o uso de FOLEDs em PDT é interessante, pois permite tratar uma região específica da pele, reduzindo os efeitos colaterais e admitindo que os paciente possam dar continuidade ao tratamento em casa. Além disso, o uso de biosubstratos reduz a probabilidade de reações alérgicas ou rejeições[149,158–160]. A *Figura 28* mostra uma representação esquemática de como os FOLEDs atuariam como adesivos fototerápicos emissores de luz em PDT.

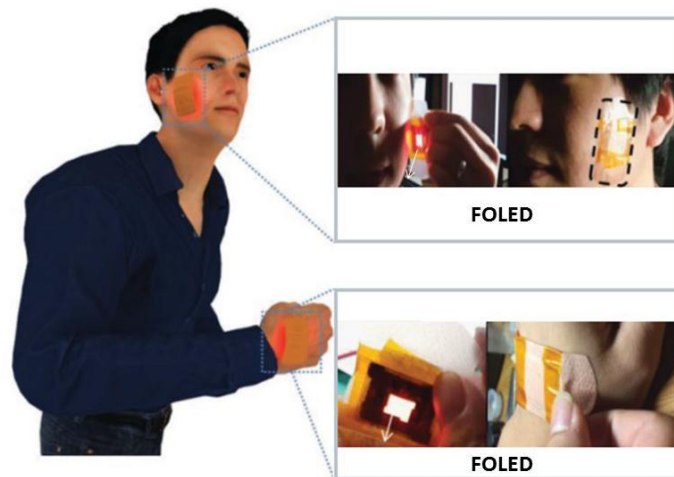


Figura 28: Representação esquemática de FOLEDs, atuando como adesivos fototerápicos emissores de luz, para tratamentos de pele^{adp}[158].

CAP 5 MATERIAIS, MÉTODOS E APARELHAGENS

5.1 LIMPEZA, PRODUÇÃO E PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Neste capítulo, serão apresentados os procedimentos de limpeza, produção e preparação dos substratos, bem como os métodos e aparelhagens utilizados para a fabricação e caracterização dos filmes finos e dos OLEDs.

5.1.1 Limpeza de Substratos de Vidro e de ITO Comercial

Os substratos de vidro e de ITO comercial passaram por um processo de limpeza antes de serem empregados como suportes para os filmes finos e OLEDs, uma vez que a presença de impurezas (tais como poeira, gordura e fungos) pode alterar a uniformidade dos filmes, a sua aderência ao substrato e até interferir diretamente na eficiência dos dispositivos.

As lâminas de vidro comercial (*Global Glass*[161]) foram cortadas, utilizando um cortador de vidro, com dimensões em torno de $1,25 \times 1,25 \text{ cm}^2$ e $2,5 \times 1,25 \text{ cm}^2$. Entretanto, elas costumam apresentar impurezas em suas superfícies, o que se faz necessário empregar um procedimento de limpeza rigorosa. Dessa forma, foi utilizada uma solução de água régia[162], que consiste na mistura de ácido nítrico em ácido clorídrico na proporção de 1:3. Após a mistura, a limpeza foi realizada adicionando-se essa solução e os substratos de vidro a uma placa de Petri, os quais foram deixados em imersão por 20 minutos para a completa remoção das impurezas (*Figura 29a*). Passado este tempo, foram enxaguados um a um, com água deionizada (Milli-Q) por três vezes. Após o completo enxague, foram colocados em um béquer com acetona e posteriormente com álcool isopropílico, ambos em banho de ultrassom por 15 minutos (*Figura 29b*). Finalizado o processo de limpeza, os substratos de vidro foram guardados em um frasco fechado e imersos em álcool isopropílico.

Já os substratos de vidro revestidos com ITO comercial (*Luminescence Technology Corp. ITO - Lumtec*[163]) não exigem um processo de limpeza tão rigoroso, uma vez que não costumam apresentar impurezas em suas superfícies. Dessa maneira, os substratos foram colocados em um béquer contendo álcool isopropílico em banho de ultrassom por 15 minutos. Terminado o processo de limpeza, foram também armazenados em um frasco fechado e imersos em álcool isopropílico.

A secagem dos dois tipos de substrato foi realizada empregando-se jatos de nitrogênio gasoso (N_2), que é um processo rápido e eficaz (*Figura 29c*). Esse procedimento foi efetuado

no momento da utilização dos mesmos, uma vez que evita de forma satisfatória a contaminação por partículas dispersas no ambiente.

Por fim, eles foram tratados com ozônio a temperatura de 100 °C por 15 minutos (Novascan, Pro Series-Digital UV), visando garantir a sua completa secagem e assegurar a eliminação de gorduras remanescentes (*Figura 29d*).

Cabe salientar que os substratos de vidro foram empregadas nas deposições de filmes de ITO, pois o vidro apresenta alta transmitância óptica, baixa rugosidade e excelente resistência mecânica, térmica e química. Portanto, é um excelente candidato para ser utilizado como grupo controle (substratos de referência).

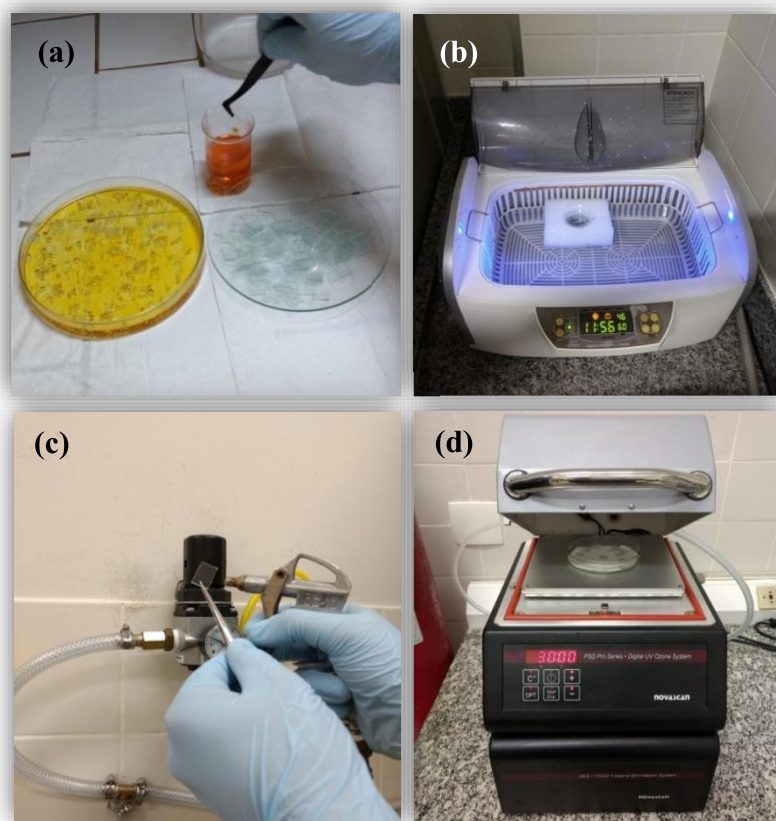


Figura 29: Procedimentos de limpeza de substratos com (a) água régia e (b) banho de ultrassom; (c) secagem dos substratos com jatos de nitrogênio e (d) tratamento com ozônio.

5.1.2 Preparação dos Biosubstratos de Cebola

Os substratos biopoliméricos de cebola (*Allium cepa* L.) com espessura de aproximadamente 15 μm foram fornecidos pela empresa *BioSmart Nanotechnology*, os quais foram recebidos em embalagens fechadas e embaladas a vácuo (*Figura 30a*).

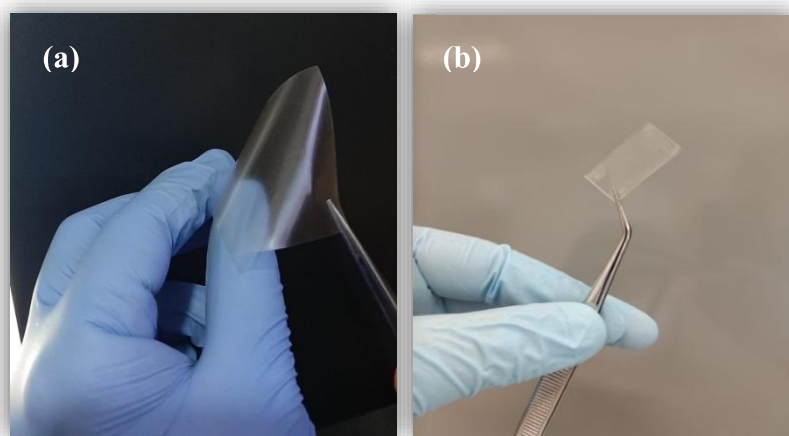


Figura 30: (a) Biosubstrato de cebola (*Allium cepa* L.) e (b) afixado em vidro de mesmo tamanho.

Os biosubstratos de *Allium cepa* L. foram fabricados pelo método de evaporação do solvente, que consistiu no tratamento hidrotérmico dos bulbos de cebola em uma autoclave (Stermax – Idealclave 8L) por 30 minutos, a temperatura de 121 °C e pressão de 1,2 kgf/cm². Passado esse tempo, descartou-se a fração líquida e a polpa foi processada através de um sonificador (IKA - Ultra Turrax) a 7000 rpm por 10 min sendo, em seguida, lavada em água destilada (Milli-Q) por várias vezes, até que não fossem encontrados vestígios de quercetina na água. Como a quercetina fica amarela na presença de NaOH, esse composto foi adicionado à água no processo de lavagem (2 mol/L) para detectar a sua presença. Posteriormente, a polpa foi redispersada em água (0,5 % m/m) e a solução foi vertida em placas de Petri de 9 cm, as quais foram deixadas à temperatura ambiente com circulação de ar por aproximadamente 6 h, até o destacamento dos substratos da superfície das placas[164,165].

Para a caracterização dos biosubstratos de cebola e dos filmes finos depositados sobre eles, os substratos foram cortados com dimensões de 1,25 × 1,25 cm² e para a fabricação dos OLEDs, 2,5 × 1,25 cm². Em ambos os casos, os substratos foram afixados com fita dupla face em vidros de mesmo tamanho para facilitar a manipulação (Figura 30b).

5.1.3 Produção e Preparação dos Biosubstratos de Goma de Gelana e Gelana/ Caju

Foram produzidos no LEO/UFJF, em parceria com a BioPolMat/UNIARA, substratos biopoliméricos de goma de gelana (0,02 g/mL) e da blenda polimérica de goma de gelana (0,02 g/mL) e caju (0,01 g/mL) pelo método de evaporação do solvente.

Foram pesados 340 mg de goma de gelana em pó e 34 mg de glicerina^{e,f} (Vetec – 99,5 %), que corresponde a 10 % da quantidade total de gelana. Feito isso, em um béquer contendo 17 mL de água deionizada (Milli-Q), adicionou-se a glicerina e a mistura foi colocada em uma *hot plate* (Kasvi – K40-1820H) sob agitação de 700 rpm e temperatura de 70 °C. Com uma espátula, despejou-se vagarosamente a goma de gelana no centro do vórtex formado, de pouco em pouco, até a formação de uma solução viscosa e transparente (*Figura 31a*). Feito isso, verteu-se rapidamente essa solução filmogênica em uma placa de Petri de 10 cm (*Figura 31b*), a qual foi deixada em atmosfera ambiente de 21 °C até a sua completa secagem, formando-se assim o substrato biopolimérico flexível e transparente com espessura em torno de 40 µm (*Figura 31c*).

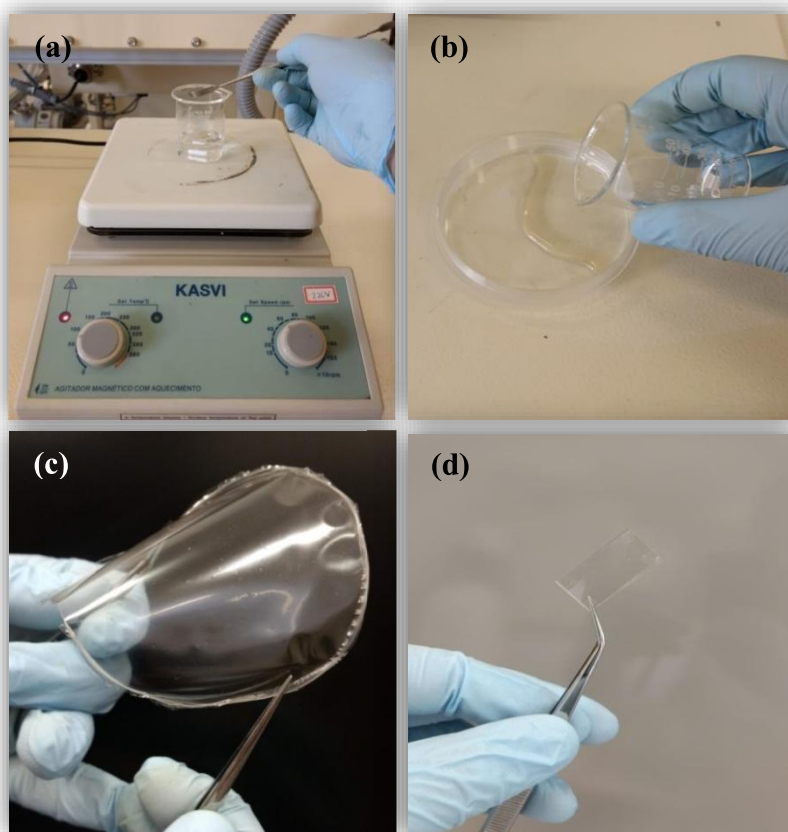


Figura 31: (a) Formação da solução filmogênica, (b) solução sendo vertida numa placa de Petri, (c) biosubstrato de goma de gelana formado e (d) afixado em vidro de mesmo tamanho.

^e A glicerina é utilizada como plastificante para dar elasticidade aos substratos.

^f Como a glicerina é um líquido de alta viscosidade, caracterizada pela alta resistência ao escoamento, isso inviabiliza o uso de uma micropipeta convencional. Por isso, optou-se pelo procedimento de pesagem.

Os biosubstratos da blenda polimérica de goma de gelana (110 mg) e caju (85 mg), foram produzidos utilizando 10 % de glicerina em relação a quantidade total da mistura polimérica. Os biosubstratos produzidos apresentaram espessura em torno de 34 μm .

A goma de gelana utilizada nas experiências é da marca CPKelco – KELCOGEL CG-LA e a goma de caju foi disponibilizada pela Universidade Federal do Piauí – UFPI, por meio da colaboração com o professor Edson Cavalcanti da Silva Filho.

Para a caracterização dos biosubstratos de goma de gelana e goma de gelana/ caju, bem como dos filmes finos depositados sobre eles, ambos foram cortados e afixados em substratos de vidro (*Figura 31d*), como descrito na sessão anterior.

5.2 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE FILMES FINOS E OLEDs

As deposições dos filmes finos foram realizadas num sistema de deposição (MBraun, MB-ProVap-5[166]) localizado no LEO/UFJF.

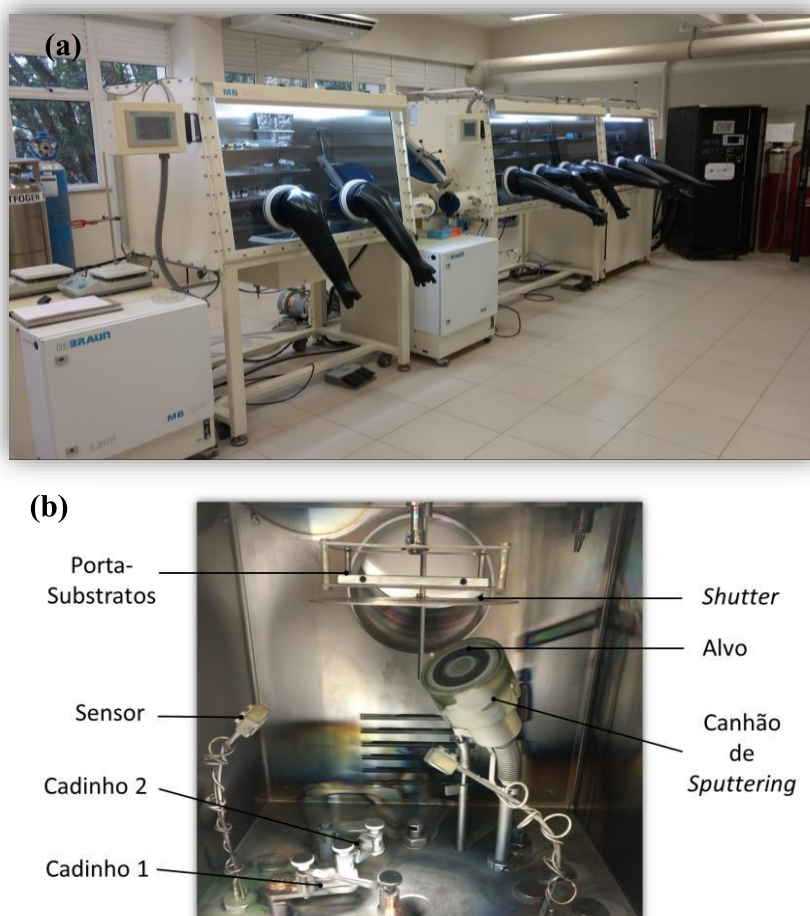


Figura 32: Sistema de deposição (LEO/UFJF), onde são mostradas (a) as duas glove boxes e (b) o interior da câmara de vácuo

Esse sistema é composto por duas *glove boxes* com atmosfera inerte de gás nitrogênio, em que a primeira conta com uma aparelhagem para deposições por *spin-coating* (deposições de soluções) e a segunda contém uma câmara de vácuo conectada a cinco controladores para deposições por pulverização catódica e evaporação térmica^g (*Figura 32a*).

A câmara é acoplada a duas bombas de vácuo e a um sensor de pressão. A primeira bomba é a mecânica, responsável por reduzir a pressão do sistema até 10^{-3} mbar (baixo vácuo) e a segunda é a turbo-molecular, que tem a função de diminuir a pressão de 10^{-3} até 10^{-6} mbar (alto vácuo), que é o vácuo requerido pelo sistema para se iniciar uma deposição com alta qualidade.

Dentro da câmara encontra-se um porta-substratos (onde as amostras são acomodadas), que possui um movimento de rotação, de modo a garantir a uniformidade dos filmes; um *shutter* posicionado logo abaixo do porta-substratos (para que o material chegue aos substratos somente no momento desejado); dois pares de eletrodos (onde são acoplados os cadinhos); um sensor de quartzo para monitorar a espessura, bem como a taxa de deposição dos filmes e um canhão de *sputtering* (onde são acomodados os alvos) (*Figura 32b*).

Os filmes finos de SiO_2 e ITO foram depositados utilizando-se a técnica de pulverização catódica por radio frequência assistida por um campo magnético constante (*r.f. magnetron sputtering*), enquanto os filmes de materiais orgânicos e de alumínio através da técnica de evaporação térmica resistiva (*resistive thermal evaporation*).

5.2.1 Deposição por Pulverização Catódica

Os filmes finos de SiO_2 e ITO foram preparados por pulverização catódica com rádio frequência assistida por campo magnético constante em atmosfera de gás argônio e rádio frequência de 13,56 MHz, sem aquecimento intencional ou tratamento térmico subsequente. Foram usados alvos cerâmicos de SiO_2 e $In_2O_3:SnO_2$ (9:1 % m/m) da marca Kurt J. Lesker ($> 99,99$ % de pureza), ambos de 7,62 cm de diâmetro. A distância entre o canhão de *sputtering* e o porta-substratos foi de 10 cm, fazendo-se um ângulo de 45° com a vertical, que são as condições de contorno do equipamento (determinado em trabalhos anteriores do grupo[167]).

Os alvos foram acoplados ao canhão de *sputtering* no interior da câmara de vácuo e os substratos foram colados com fita dupla face sobre o porta-substratos. Posteriormente,

^g Neste ano de 2019 foi instalado um sistema de deposição (MB-ProVap-7[223]), que possui uma câmara de vácuo com 10 pares de eletrodos. Além disso, permite a co-deposição de materiais por evaporação térmica resistiva.

iniciou-se a evacuação da câmara até que fosse atingida a pressão de 10^{-6} mbar (que normalmente demora de 2 a 4 horas).

A fim de assegurar que a atmosfera residual predominante dentro da câmara fosse apenas de gás argônio, realizou-se, por três vezes, um procedimento denominado *pré-sputtering*. Esse método consiste em inserir o gás durante 2 minutos (neste estágio, a bomba turbo-molecular fica semi-aberta) e, passando-se esse tempo, interromper-se a entrada do gás e aguarda-se até que a pressão atinja novamente 10^{-6} mbar. Depois de realizado o procedimento de *pré-sputtering*, introduziu-se novamente o gás argônio na câmara para se dar início a técnica de pulverização catódica.

Para a ionização do gás argônio, selecionou-se, através dos controladores, fluxo de 300 sccm e pressão de 0,08 mbar. Ao polarizar os eletrodos com baixa potência, o plasma foi formado e ela foi ajustada lentamente até o valor desejado, a fim de se evitar trincas decorrentes de variações súbitas de temperatura.

Após atingir o valor de potência r.f. desejado, esperou-se cerca de 5 minutos para que a pulverização retirasse eventuais impurezas da superfície do alvo. Por fim, abriu-se o *shutter* e o porta-substratos foi colocado para girar, iniciando-se assim, o processo de deposição.

Os filmes de SiO_2 e ITO foram depositados com espessuras de 100 nm e 250 nm, respectivamente. O tempo de deposição foi determinado através de cálculos de proporcionalidade a partir das taxas de deposições (espessura por tempo de deposição) relacionadas às potências r.f., obtidas previamente no laboratório (*Tabela 5*).

Tabela 5: Potências r.f., tempos e taxas de deposição para os filmes finos de SiO_2 e ITO.

	SiO_2 (100 nm)		ITO (250 nm)			
Potência r.f. (W)	100	80	100	120	140	160
Tempo (min)	60	68	50	42	38	32
Taxa (nm/min)	1,67	3,67	5,00	5,95	6,58	7,81

Passado o tempo de cada deposição, o *shutter* foi fechado e iniciou-se o processo de desligamento do plasma, retornando à potência nula com a mesma taxa em que o sistema foi acionado. Por fim, o fluxo de gás foi fechado e inseriu-se gás nitrogênio dentro da câmara, a fim de que a pressão voltasse a se igualar a do interior da *glove box*.

5.2.2 Deposição por Evaporação Térmica Resistiva

Os filmes finos de moléculas semicondutoras orgânicas e de alumínio foram depositados por evaporação térmica resistiva, com pressão base na ordem de 10^{-6} mbar (alto vácuo) e sem aquecimento intencional dos substratos. As moléculas orgânicas e os grânulos de alumínio utilizados foram das marcas Lumtec e Kurt J. Lesker, respectivamente (>99 % de pureza). Além disso, utilizou-se cadinhos de tântalo e de grafite.

Os cadinhos, contendo os materiais, foram conectados aos pares de eletrodos no interior da câmara e os substratos foram colados com fita dupla face sobre o porta-substratos. Posteriormente, iniciou-se a evacuação da câmara até a pressão de 10^{-6} mbar.

Para se iniciar o processo de deposição, o sistema de monitoramento necessita de alguns parâmetros de entrada. Dessa forma, selecionou-se, através dos controladores (*Figura 32b*), o material a ser depositado, a sua densidade e o *tooling factor* (determinado em trabalhos passados do grupo). A potência foi ajustada lentamente de zero até o valor onde se inicia a evaporação do material por Efeito Joule, a fim de se evitar uma evaporação súbita.

Depois de atingido o início da evaporação do material, ajustou-se a taxa de deposição da seguinte maneira: 1,2 Å/s para os semicondutores orgânicos e 1,5 Å/s para o alumínio.

Por fim, abriu-se o *shutter* e o porta-substratos foi colocado para girar, iniciando-se assim, o processo de deposição.

Após atingida a espessura requerida para o crescimento de cada filme, o *shutter* foi fechado e a potência zerada. Por fim, inseriu-se gás nitrogênio no interior da câmara, a fim de que a pressão voltasse a se igualar a de dentro da *glove box*.

5.3 ARQUITETURA DOS OLEDs FABRICADOS

Díodos orgânicos emissores de luz flexíveis (FOLEDs) foram fabricados em substratos biopoliméricos de cebola e de goma de gelana. A fim de verificar a influência desses substratos na emissão de luz pelos dispositivos, também foi fabricado um OLED de referência utilizando os mesmos materiais e um substrato de vidro revestido com ITO comercial litografado.

Neste trabalho, para a fabricação dos dispositivos, optou-se por empregar uma arquitetura de três camadas de pequenas moléculas semicondutoras orgânicas (SMOLED) e como eletrodos, filmes finos de ITO e Al (*Tabela 6*).

Tabela 6: Materiais utilizados em OLEDs e as funções que eles desempenham.

Materiais	Nomenclatura	Funções das Camadas nos OLEDs
ITO	Óxido de Índio e Estanho	Injeção de Buracos (ânodo)
CuPc	Ftalocianina de Cobre	Injeção de Buracos
β – NPB	N, N'-bis (naftalen-2-il)-N, N'-bis (fenil)-benzidina	Transporte de Buracos
Alq₃	Alumínio tris (8-hidroxiquinolina)	Transporte de Elétrons e Eletroluminescência
Al	Alumínio	Injeção de Elétrons (cátodo)

A *Figura 33* trás uma representação esquemática das arquiteturas do OLED de referência e dos FOLEDs fabricados nesse trabalho, bem como a espessura de cada camada.

Como já mencionado anteriormente, os dispositivos foram fabricados empregando-se substratos com dimensões em torno de $2,5 \times 1,25 \text{ cm}^2$. Para a deposição dos eletrodos e dos materiais orgânicos, máscaras de sombra foram utilizadas (*Figura 34*), de maneira que cada substrato apresentasse quatro dispositivos, cada qual com área ativa emissora de aproximadamente $0,05 \text{ cm}^2$.

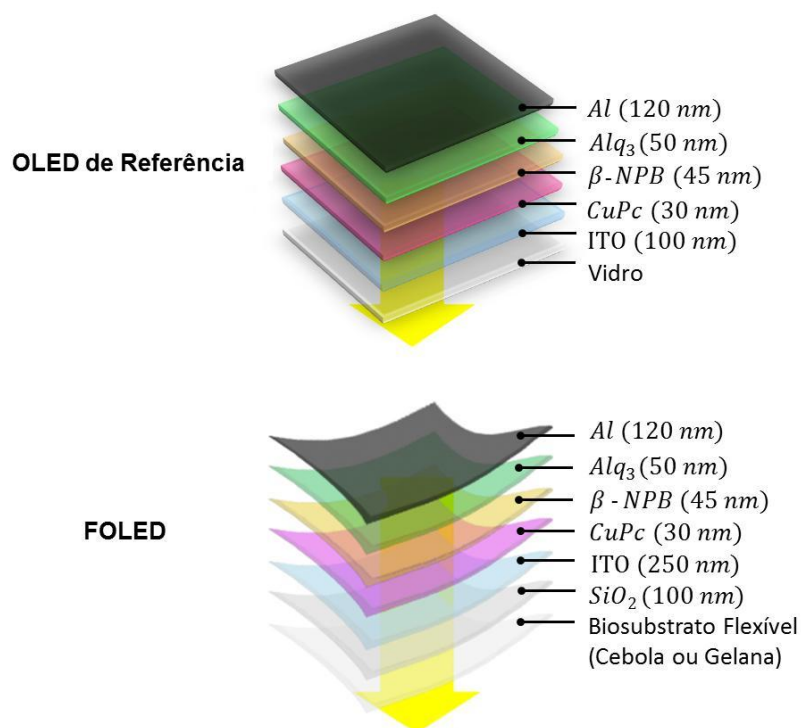


Figura 33: Arquitetura (a) do OLED de referência e (b) dos FOLEDs fabricados em substratos biopoliméricos de cebola e goma de gelatina.

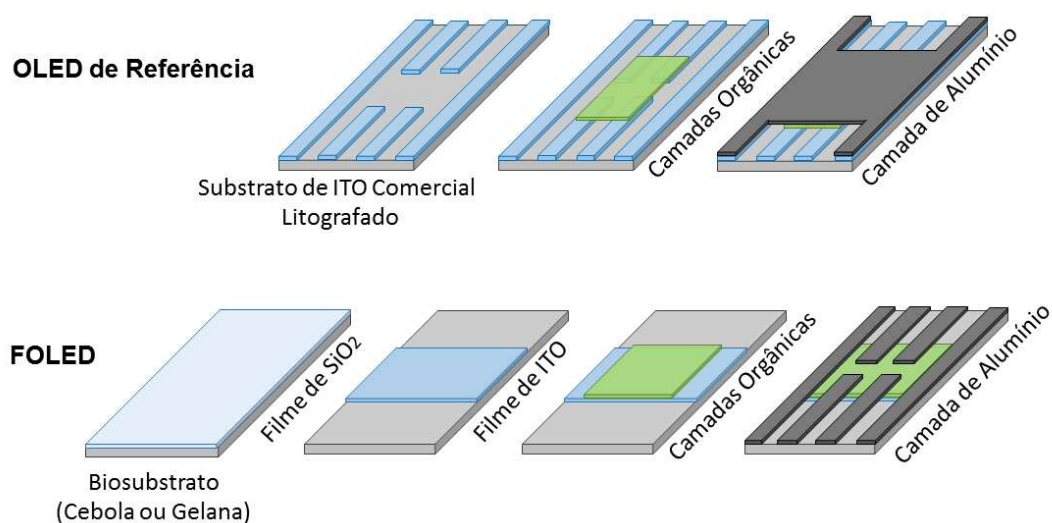


Figura 34: Disposição dos filmes finos no (a) OLED de referência e (b) nos FOLEDs fabricados em substratos de cebola e goma de gelana.

5.4 EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

5.4.1 Perfilometria Mecânica

A técnica de perfilometria mecânica é empregada para a investigação do perfil da superfície de diferentes materiais. Isto é possível porque o aparelho contém uma agulha fina e extremamente sensível, que permite medir variações de altura e com isso mapear a espessura de filmes finos.

Foram realizadas medidas de espessura utilizando um perfilômetro mecânico da marca KLA-Tencor (modelo D-100)[168], pertencente ao Laboratório de Eletrônica Orgânica (LEO) do Departamento de Física da UFJF (Figura 35a). O aparelho operou com uma força de contato de 10 mgf e velocidade de varredura de 0,01 mm/s.

5.4.2 Espectroscopia Óptica

A técnica de espectroscopia UV-Vis é a mais recomendada para a análise das regiões de comprimento de onda onde há absorção e transmissão da luz pelas amostras. Isto é possível porque o feixe de luz incide em diversos comprimentos de onda e a sua interação com os materiais faz com que parte da luz seja absorvida e parte transmitida. Esse método pode ser

utilizado para analisar a transparência óptica das amostras em função do comprimento de onda.

Foram realizadas medidas de transmitância óptica através de um espectrofotômetro óptico UV-Vis da marca Shimadzu (modelo UV-1800)[169], pertencente ao Núcleo de Pesquisas Químicas (NUPEQ) do Departamento de Química da UFJF (*Figura 35b*). O aparelho operou na faixa de comprimentos de onda do ultravioleta ao visível – *UV-Vis* (190 a 1100 nm), com passo de 0,2 nm e velocidade no modo *medium*.

5.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é a mais utilizada para a investigação do perfil da superfície de materiais em magnificações da ordem de centenas de milhares de vezes. Isto é possível porque o feixe de elétrons interage com os materiais, gerando diversos sinais que são captados pelo equipamento, que podem ser utilizados para o mapeamento morfológico da superfície das amostras.

Foram realizadas medidas de microscopia por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca FEI (modelo Quanta 250)[170], pertencente ao Laboratório de Eletrônica Orgânica (LEO) do Departamento de Física da UFJF (*Figura 35c*). O aparelho operou com feixe de elétron com energia de 30 kV e diâmetro (*spot size*) de 3.0. Além disso, foram realizadas medidas nos modos ambiental (0,6 mbar) e alto vácuo (5×10^{-6} mbar).

5.4.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) é a mais empregada para a análise do perfil da superfície de amostras em magnificações da ordem atômica de centenas de milhares de vezes. Isso é possível porque o aparelho contém uma pequena ponta delgada que varre a superfície dos materiais e com isso pode ser utilizado para o mapeamento morfológico e topológico da superfície das amostras.

Foram realizadas medidas de microscopia utilizando um microscópio de força atômica (AFM) da marca Bruker (modelo Multimode-8)[171] equipado com um *cantilever* de silício dopado com estanho da mesma marca (modelo RFESP MPP 21100-10)[172], pertencentes ao Laboratório de Caracterização de Nanomateriais e Compósitos (Nano ChemLab) do Departamento de Química da Puc-Rio (*Figura 35d*). O aparelho operou com uma força de contato nominal de 3 N/m e frequência ressonante de 75 kHz.

5.4.5 Difração de Raios-X (XRD)

A técnica de difração de raios-X é a mais indicada para a determinação da estrutura cristalina dos materiais. Isto é possível porque os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X. Desta forma, o aparelho ao incidir um feixe de raios-X, interage com os materiais, originando os fenômenos de difração e interferência entre os feixes difratados. Esse método pode ser utilizado para a determinação das fases cristalinas das amostras.

Foram realizadas medidas de difração de raios-X através de um difratômetro de raios-X da marca Bruker (modelo D8 Advance)[173], pertencente ao Laboratório de cristalografia do Departamento de Química da UFJF (*Figura 35e*). O aparelho operou na faixa de ângulos de incidência 2θ de 5° a 80° , com radiação $CuK\alpha$ de $1,5405 \text{ \AA}$ fenda de $0,2 \text{ mm}$, passo de $0,02^\circ\text{min}^{-1}$ e tempo de aquisição de 2 segundos.

5.4.6 Efeito Hall

A técnica de Efeito Hall é recomendada para a determinação do tipo de portador majoritário presente nos materiais (condutor e semicondutor) e obtenção de suas propriedades elétricas. O aparelho funciona com base na medição de Efeito Hall via método de Van Der Pauw (método de quatro pontas)[174], utilizado para a aquisição das características elétricas das amostras.

Foram realizadas medidas de resistividade elétrica, resistência de folha, mobilidade e concentração de portadores de carga, por meio de um equipamento da marca Ecopia (modelo HMS-3000)[175], pertencente ao Laboratório de Eletrônica Orgânica (LEO) do Departamento de Física da UFJF (*Figura 35f*). O aparelho operou utilizando um campo magnético de $0,564 \text{ T}$ e corrente elétrica de 2 mA .

5.4.7 Ensaio de Tração

A técnica de ensaio de tração é empregada para a obtenção de importantes propriedades mecânicas dos materiais. Isto é possível porque o aparelho mede a tensão em função da deformação mecânica em que os materiais são submetidos, o que pode ser utilizado para determinar o módulo da elasticidade, resistência à tração máxima e deformação de ruptura dos materiais.

Foram realizados testes de tração, utilizando um aparelho universal de ensaios mecânicos da marca EMIC (modelo DL 2000)[176], pertencente ao Laboratório de Bioengenharia e Biomateriais do Departamento do Departamento de Bioprocessos e Biotecnologia da UNESP-Araraquara (*Figura 35g*). As amostras foram cortadas com dimensões de 55×5 mm e o aparelho operou em regime quase-estático de $0,1\% \text{ min}^{-1}$. Os testes de tração uniaxial foram realizados seguindo o protocolo ASTM D882-1865[177].

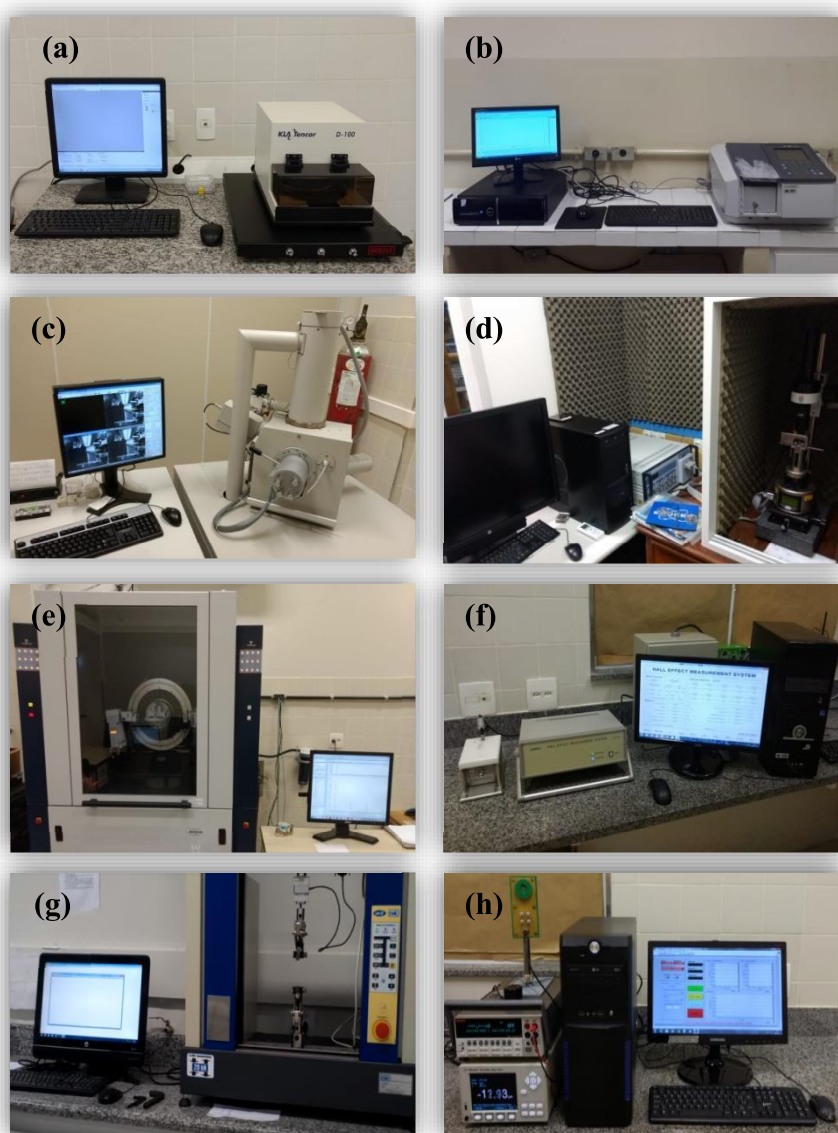


Figura 35: (a) Perfilômetro (KLA-Tencor, D-100), (b) Espectrofotômetro óptico UV-VIS (Shimadzu, UV-1800). (c) Microscópio eletrônico de varredura (FEI, Quanta 250). (d) Microscópio de força atômica (Bruker, Multimode-8). (e) Difratorômetro de raios-X (Bruker, D8 Advance). (f) Aparelho de Efeito Hall (Ecopia, HMS-3000). (g) Analisador dinâmico-mecânico (EMIC, DL 2000) e (h) Sistema de medição de OLEDs.

5.4.8 Caracterização Elétrica e Óptica dos OLED

Para a caracterização elétrica e óptica dos OLEDs foram realizadas medidas de corrente e de potência em função da tensão aplicada. Essas medidas foram realizadas através de um sistema de medição que conta com uma fonte de tensão/corrente programável - Source Meter - da marca Keithley (modelo 2400)[178] e um fotodetector (modelo 918D-SL-OD3)[179] acoplado a um medidor de energia -Power Meter- (modelo 1936-C)[180], ambos da marca Newport. Além disso, um software, construído em uma plataforma de programação gráfica (LabVIEW - *Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench*)[181] controla, concomitantemente, a aquisição dos valores de corrente e de potência emitida em função da tensão aplicada. Esse sistema de medição pertence ao Laboratório de Eletrônica Orgânica (LEO) do Departamento de Física da UFJF (*Figura 35h*).

CAP 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados e discussões mais relevantes de todo o trabalho, no qual foi realizada caracterização elétrica, óptica e estrutural dos filmes finos de ITO, bem como dos FOLEDs fabricados em biosubstratos de cebola e de goma de gelana.

6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Nesse trabalho, foi depositada uma camada de SiO_2 (100 nm) na superfície dos substratos de cebola (SiO_2/SC), goma de gelana (SiO_2/SG) e goma de gelana/caju (SiO_2/SGC), com o intuito de reduzir as asperezas e irregularidades (rugosidade) da superfície desses biosubstratos, como também evitar possíveis reações químicas na interface substrato/filme fino[106,182,183]. Assim sendo, filmes finos de ITO (250 nm) foram crescidos nesses substratos biopoliméricos com diferentes valores de potência r.f. (80-160 W), objetivando encontrar as melhores propriedades estruturais, elétricas e ópticas que atendessem os requisitos para a fabricação dos FOLEDs.

6.1.1 Medidas de Difração de Raios-X

O padrão de difração de raios-X (XRD) dos biosubstratos de cebola (SiO_2/SC) revestidos com filmes finos de ITO é mostrado no gráfico da *Figura 36*.

O padrão de difração dos biosubstratos de cebola exibe picos em $14,0^\circ$, $16,8^\circ$ e $25,5^\circ$, que são atribuídos à fita adesiva usada para fixar os substratos de cebola no suporte da amostra (PS). Já o pico em $22,0^\circ$ é atribuído ao plano (002) da celulose (C)[184], na qual a sua baixa intensidade e grande FWHM indicam um baixo grau de cristalinidade da celulose presente na matriz estrutural dos biosubstratos de cebola. Já os picos de XRD centrados em $30,4^\circ$ e $35,3^\circ$ são correspondentes, respectivamente, aos planos cristalográficos (222) e (400) da estrutura cúbica policristalina do tipo *bixbyte* do ITO[185–187] (JCPDS No. 06-0416)^h.

Pode-se notar que para uma baixa potência r.f. (80 W), o filme fino de ITO não apresentou picos de difração, revelando uma estrutura de filme amorfo. Por outro lado, a partir de 100 W, o pico (222) começou a aparecer, indicando a presença de filme cristalino. A intensidade deste pico aumentou até a potência de 140 W, se tornando maior e mais nítido. Além disso, para 140 W, outro pico de difração (400) também surgiu. Pode-se notar, ainda,

^h Os filmes de SiO_2 depositados por *sputtering* (100W, 250 nm) não apresentaram picos de difração.

que o pico (222) é dominante para qualquer condição de deposição (100-160 W), resultando numa orientação cristalina preferencial ao longo da direção[111].

Os resultados deste trabalho sugerem que o grau de cristalinidade dos filmes finos de ITO é gradualmente melhorado para potências r.f. de 100 a 140 W e esse efeito pode ser explicado uma vez que a estrutura e a orientação dos filmes de ITO dependem das energias das partículas pulverizadas do alvo e, portanto, energias mais altas geralmente favorecem a migração dessas partículas que chegam a superfície dos substratos, resultando na melhoria do grau de cristalinidade dos filmes[185–188]. Esse comportamento pode ser observado através do aumento da intensidade do pico de difração dominante (222) e, por sua vez, da diminuição de sua largura à meia altura (FWHM), que é um parâmetro importante quando se deseja comparar a cristalinidade entre materiais[186] (*Tabela 7*).

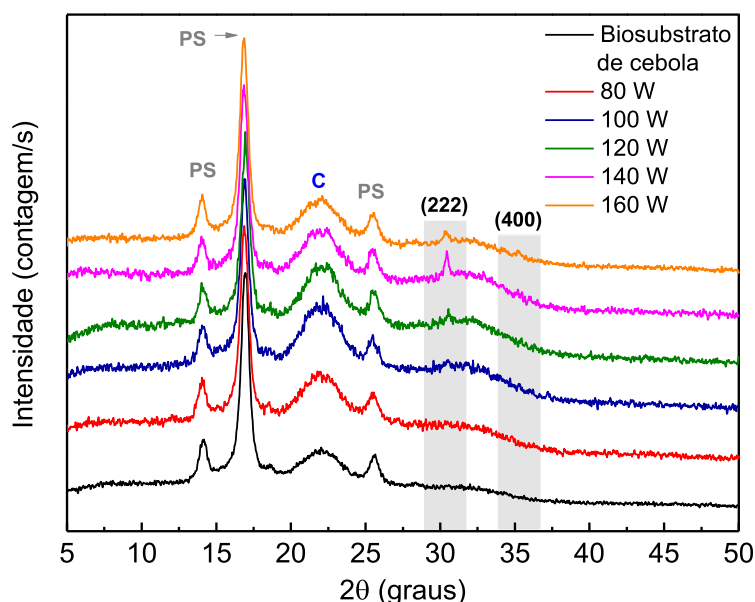


Figura 36: Padrão difração de raios-X dos substratos SiO_2/SC revestidos com filmes de ITO. (Os picos indicados pela sigla PS são atribuídos à fita adesiva e C é a banda amorfa da celulose).

Tabela 7: FWHM dos picos de difração (222) e (400) dos filmes de ITO crescidos em SiO_2/SC .

Substrato	Potência r.f. (W)	FWHM (graus)	
		(222)	(400)
SiO_2/SC	80	-	-
	100	0,470	-
	120	0,451	-
	140	0,382	0,326
	160	0,407	0,276

Ainda pelo gráfico da *Figura 36* pode-se verificar que o aumento adicional no valor da potência para 160 W, ocasionou uma redução na intensidade do pico (222) e um leve incremento do (400), indicando uma tendência de mudança na orientação preferencial e uma redução na qualidade cristalográfica, confirmada pelo aumento no valor da FWHM do pico dominante. Desta forma, o filme fino de ITO que apresentou o maior grau de cristalinidade foi o depositado com a potência r.f. de 140 W (140-ITO/ SiO_2 /SC).

Como o filme de ITO depositado com potência r.f. de 140 W foi o mais cristalino, decidiu-se, por uma questão de praticidade, depositar filmes de ITO em biosubstratos de goma de gelana (SiO_2 /SG) com potências em torno de 140 W. O gráfico da *Figura 37* apresenta o padrão de difração de raios-X (XRD) dos substratos SiO_2 /SG revestidos com filmes de ITO.

O padrão de difração dos biosubstratos de gelana exibe picos em $14,0^\circ$, $16,8^\circ$ e $25,5^\circ$, que são atribuídos à fita adesiva usada para fixar os substratos de gelana no suporte da amostra (PS). Os picos $9,3^\circ$, $18,5^\circ$ e $28,2^\circ$ são devidos a natureza cristalina da gelana (G)[189], a qual apresentou um pico mais acentuado em $28,2^\circ$. Vale notar ainda que os picos de XRD centrados em $30,4^\circ$ e $35,3^\circ$, os quais são atribuídos à estrutura *bixbyte* do ITO, apresentaram comportamento similar ao observado quando se utilizou substratos de cebola (SiO_2 /SC) (*Figuras 36*). Entretanto, para esse tipo de substrato (SiO_2 /SG), a partir de 140 W surgiu um pico centrado em $21,4^\circ$, o qual pode ser atribuído ao plano cristalográfico (211) do ITO. A intensidade desse pico sofreu um ligeiro acréscimo com o aumento adicional no valor da potência para 160 W.

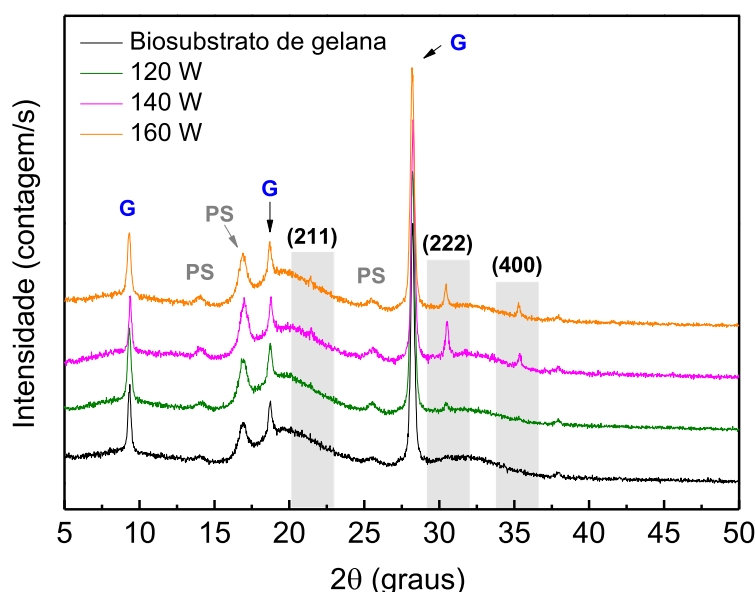


Figura 37: Padrão difração de raios-X dos substratos SiO_2 /SG revestidos com filmes de ITO. (Os picos designados pela letra G são devidos à natureza cristalina da gelana).

Vale notar, ainda, que o pico (222) é dominante para qualquer condição de deposição e o filme de ITO que apresentou o maior grau de cristalinidade também foi o depositado com a potência r.f. de 140 W (140-ITO/ SiO_2 /SG), o qual apresentou o menor valor de FWHM do pico (222) (Tabela 8).

Tabela 8: FWHM dos picos de difração (211), (222) e (400) dos filmes de ITO crescidos em SiO_2 /SG.

Substrato	Potência r.f.	FWHM (graus)		
		(211)	(222)	(400)
SiO_2 /SG	120 W	-	0,359	-
	140 W	0,267	0,171	0,223
	160 W	0,177	0,266	0,171

Esses resultados sugerem que independente do tipo de biosubstrato empregado neste trabalho, os filmes mais cristalinos foram aqueles depositados com potência de 140 W.

A Figura 38 trás o padrão de difração de raios-X (XRD) dos substratos de ITO comercial (ITO-C/SV) e dos substratos de vidro revestidos com ITO depositados com 140 W (140-ITO/SV).

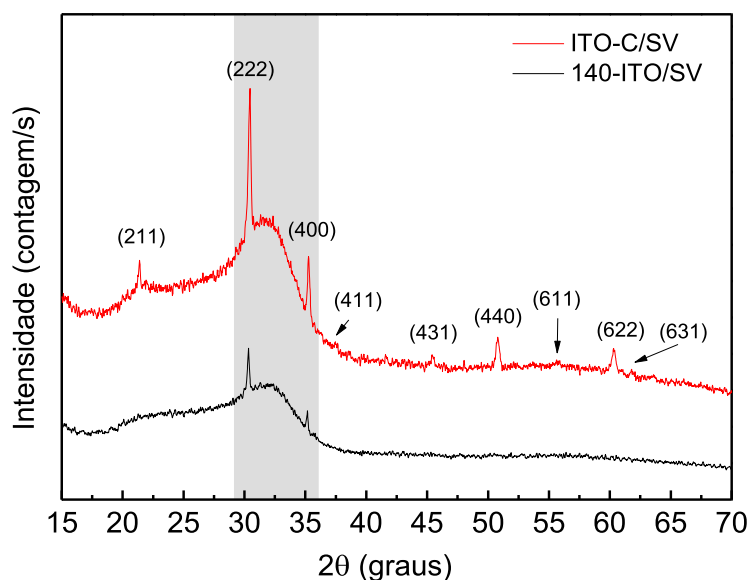


Figura 38: Padrão difração de raios-X dos substratos ITO-C/SV e 140-ITO/SV.

Pelo gráfico da Figura 38, pode-se observar que os substratos ITO-C/SV são altamente cristalinos (apresentando nove picos de difração[38]), o que pode ser justificado principalmente pelo fato dos filmes de ITO comercial serem depositados por pulverização catódica em substratos de vidro aquecidos. É bem conhecido que a temperatura do substrato

favorece a cristalinidade dos filmes, uma vez que auxilia a migração das partículas ao longo de sua superfície[190,191]. Já os substratos 140-ITO/SV apresentaram dois picos de XRD, que se referem aos planos cristalográficos (222) e (400) do ITO. Pode-se notar, ainda, que o pico (222) é também é dominante para ambos os substratos.

6.1.2 Medidas de Efeito Hall

A resistividade, mobilidade e concentração de portadores de carga dos filmes de ITO depositados em biosubstratos de cebola (SiO_2/SC) são mostrados no gráfico da *Figura 39*ⁱ.

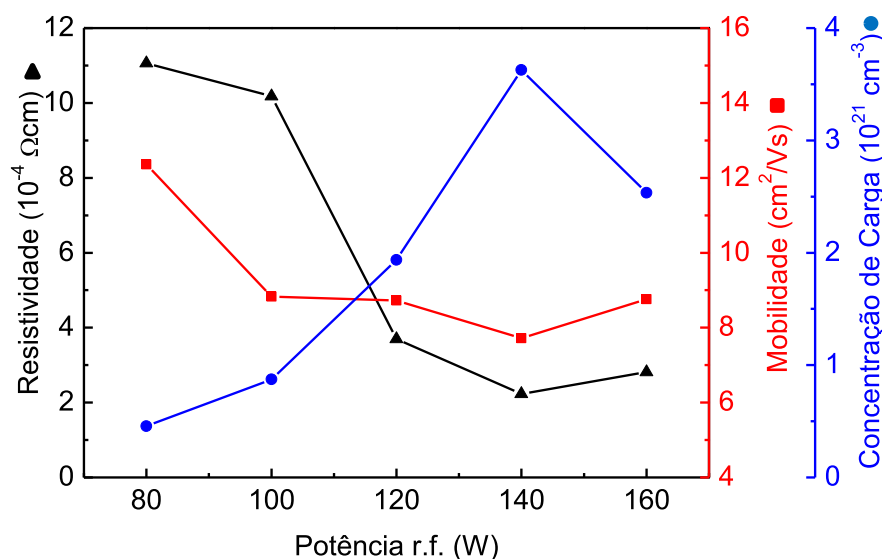


Figura 39: Propriedades elétricas dos filmes de ITO crescidos em SiO_2/SC ⁱ.

O acréscimo nos valores da potência r.f. de 80 a 140 W resultou no aumento da concentração de portadores e na diminuição da mobilidade e da resistividade nos filmes finos de ITO crescidos em SiO_2/SC . É bem conhecido que a concentração de portadores em filmes de ITO está relacionada ao excesso de elétrons decorrentes da substituição de Sn^{4+} por In^{3+} e das vacâncias de oxigênio[192]. O aumento da potência e, conseqüentemente, da energia das partículas pulverizadas do alvo, por ter favorecido a cristalização, pode ter promovido a difusão de átomos de Sn ao longo da superfície dos biosubstratos (a partir de regiões intersticiais e de contornos de grãos para os sítios de In), resultando no aumento da concentração de portadores[43,185,188]. Além disso, esse incremento no valor da potência

ⁱ Para cada condição de deposição foram fabricadas 4 amostras e para cada uma delas realizou-se 2 medidas de Efeito Hall. Optou-se em apresentar apenas uma medida por amostra.

^j Os desvios padrão da resistividade, concentração de carga e mobilidade são, respectivamente, $0,01 \times 10^{-4}$, $0,02 \times 10^{21}$ e 0,40.

r.f., por aumentar a energia do plasma, pode ter proporcionado a criação de vacâncias de oxigênio, atribuídas principalmente aos oxigênios repelidos (repulverizados) da superfície dos filmes pelo bombardeamento de Ar^+ durante o crescimento deles, acarretando também no aumento da concentração de portadores[43,187]. Por outro lado, a mobilidade dos portadores nos filmes de ITO pode ser prejudicada por dispersões (espalhamentos) devido a centros de impurezas (tais como sujeiras, átomos contaminantes e vacâncias), contornos de grãos e agregados de In_2O_3 ou SnO_2 . [43,185,192]. Pode-se notar pelo gráfico da *Figura 39* que a mobilidade apresentou o menor valor nos filmes de ITO com maior grau de cristalinidade (140 W), o que indica que ela foi principalmente influenciada pelas vacâncias de oxigênio (principal mecanismo de dispersão nesses filmes[188]), já que o aumento do grau de cristalinidade atenua as dispersões por contornos de grãos e impede a formação de agregados. Pode-se notar ainda que os filmes de ITO depositados com 140 W (140-ITO/ SiO_2 /SC), embora tenha apresentado a menor mobilidade, este efeito foi compensado pela alta concentração de portadores, resultando em filmes mais condutivos, isto é, com menor resistividade: $\rho = \frac{1}{n\mu q}$ (*Equação 15*). No entanto, a concentração de portadores diminuiu para os filmes depositados com 160 W e a elevação da mobilidade não foi suficiente para diminuir a resistividade. Como o grau de cristalinidade diminuiu, isso pode ter prejudicado a ativação de Sn, resultando na diminuição da concentração de portadores.

O gráfico da *Figura 40* mostra a resistividade dos filmes finos de ITO depositados em biosubstratos de goma de gelana (SiO_2 /SG) e gelana/caju (SiO_2 /SGC).

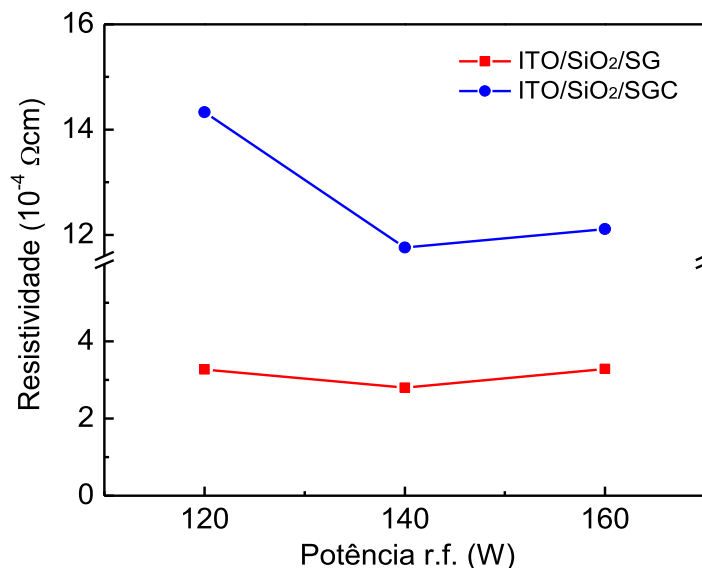


Figura 40: Resistividade elétrica dos filmes de ITO crescidos em SiO_2 /SG e SiO_2 /SGC.

Pode-se notar que os filmes de ITO depositados em SiO_2 /SGC apresentaram maiores resistividades (em uma ordem de grandeza) em relação aos crescidos em SiO_2 /SG, o que os inviabilizaram para aplicações em dispositivos optoeletrônicos. Assim, optou-se por abandonar esse tipo de substrato e prosseguir a pesquisa apenas com os de goma de gelana.

São apresentados nos gráficos das *Figura 41* a resistividade, mobilidade e concentração de portadores de carga dos filmes de ITO depositados em biosubstratos de goma de gelana (SiO_2 /SG).

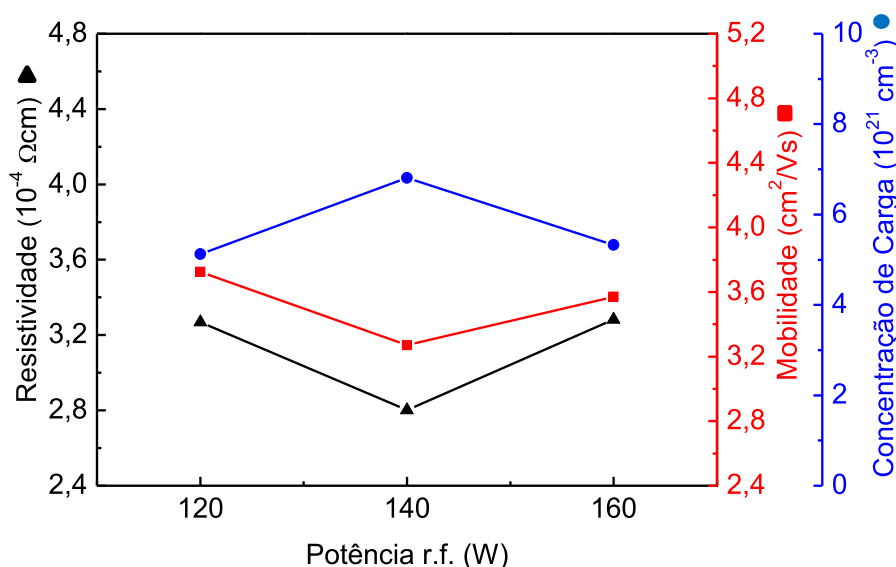


Figura 41: Propriedades elétricas dos filmes de ITO crescidos em SiO_2 /SG¹.

Vale notar que o comportamento das propriedades elétricas (resistividade, mobilidade e concentração de portadores) dos filmes de ITO depositados em SiO_2 /SG foi similar ao observado quando utilizou-se biosubstratos de cebola, apresentando também o menor valor de resistividade em 140 W (140-ITO/ SiO_2 /SG e 140-ITO/SV). Nota-se ainda que esse comportamento também é similar ao observado em substratos de vidro (*Figura 42*), o que demonstra que os substratos não interferiram no comportamento elétrico dos filmes de ITO, mas apenas em seus valores absolutos.

A taxa de crescimento dos filmes de ITO (nm/min) é mostrada no gráfico da *Figura 43*, exibindo um comportamento linear em toda a faixa de potência r.f. utilizada. Esse resultado permite estimar a espessura de filmes de ITO em função do tempo para cada condição de deposição, estendendo-se para potências acima e abaixo das empregadas neste trabalho.

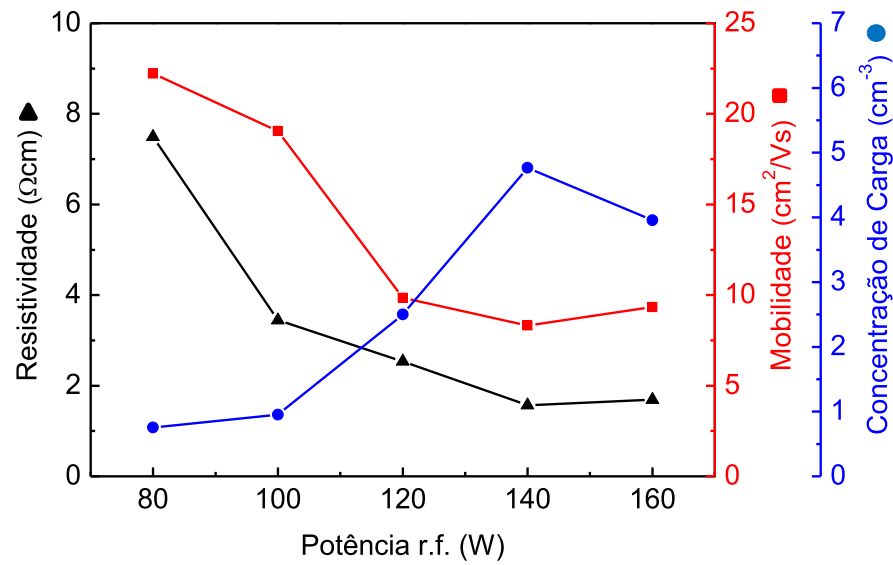


Figura 42: Propriedades elétricas dos filmes de ITO crescidos em substratos de vidro ^j.

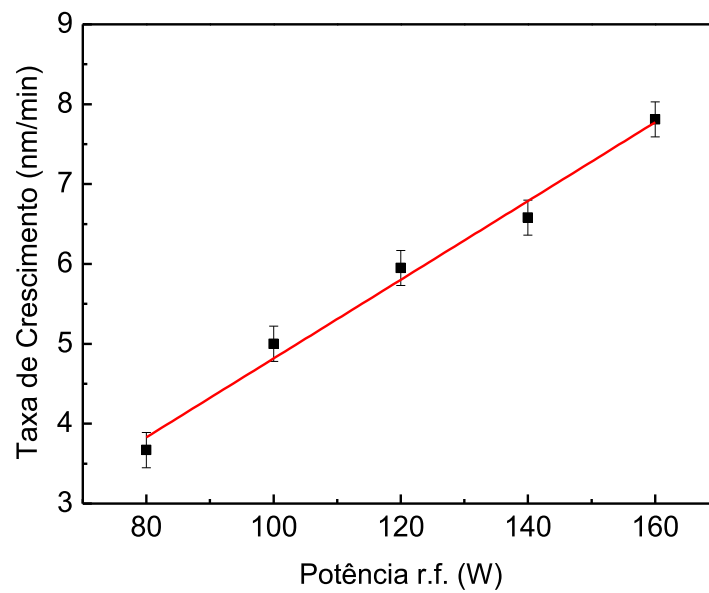


Figura 43: Taxa de crescimento dos filmes finos de ITO.

6.1.3 Medidas de Transmitância Óptica

Além de boas propriedades elétricas, uma característica importante dos filmes finos ITO para aplicações optoeletrônicas é apresentar uma boa transparência óptica na região de interesse do espectro eletromagnético.

Os gráficos das Figuras 44 e 45 mostram, respectivamente, a transmitância do biosubstratos de cebola e de goma de gelana, bem como dos substratos SiO_2/SC e SiO_2/SG revestidos com ITO. Em ambos os gráficos, também são apresentados a transmitância dos

substratos de vidro revestidos com ITO comercial (ITO-C/SV) e ITO depositado com 140 W (140-ITO/SV), que foi o filme que apresentou a menor resistividade.

Pode-se notar que os biosubstratos de cebolas e de goma de gelana apresentaram, respectivamente, transmitância óptica média de aproximadamente 64 % e 78% na região do visível (400-700 nm) e em torno de 77% e 80% na faixa de comprimento de onda do vermelho ao infravermelho próximo (600-1000 nm), que é considerada a melhor janela de transmissão para aplicações em Terapia Fotodinâmica (janela terapêutica), pois permite uma maior penetração da luz em tecidos humanos[193].

É possível observar ainda pelas curvas das *Figuras 44 e 45*, que as transmitâncias dos substratos de cebola (SiO_2/SC) e de goma de gelana (SiO_2/SG) revestidos com ITO diminuíram ligeiramente com o acréscimo no valor da potência r.f. Esse efeito pode ser explicado em virtude do aumento da concentração de portadores de carga, que causa uma maior reflexão por elétrons livres presentes nos filmes[194,195]. Dessa forma, os filmes se tornaram menos transparentes na região do infravermelho próximo e, conseqüentemente, na faixa do visível. Entretanto, os biosubstratos revestidos com filmes de ITO que apresentaram a maior condutividade, isto é, melhor resistividade (140-ITO/ SiO_2/SC e 140-ITO/ SiO_2/SG) exibiram transmitância em 900 nm de 64% e 70%, respectivamente, que são valores razoáveis para fins de fabricação de OLEDs com emissões terapêuticas.

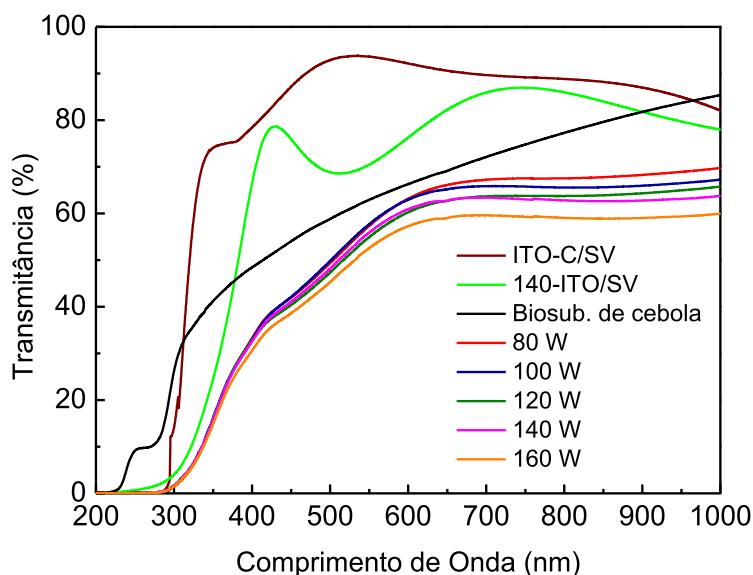


Figura 44: Transmitância óptica dos substratos de cebola e SiO_2/SC revestidos com ITO.

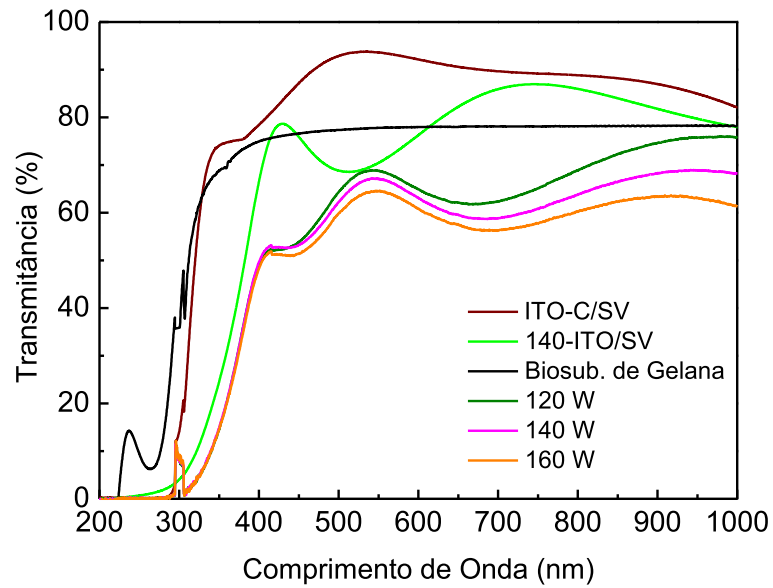


Figura 45: Transmitância óptica dos substratos de goma de gelana e SiO_2/SG revestidos com ITO.

A Figura 46 trás uma fotografia do biosubstrato de cebola e goma de gelana, respectivamente, mostrando a macro transparência aparente combinada com a flexibilidade.



Figura 46: Imagem do biosubstrato de (a) cebola e (b) goma de gelana.

Com o intuito de determinar os biosubstratos revestidos com filmes de ITO com melhor desempenho, isto é, àqueles que exibiram a melhor relação entre transparência e condutividade, foram utilizados gráficos de figuras de mérito, os quais foram calculados utilizando a equação definida por Haccke[196,197]:

$$\Phi_{FM} = \frac{T_m^{10}}{R_{\square}}, \quad (31)$$

onde T_m é a transmitância óptica média na região do visível (400-700 nm) e $R_{\square}$ a resistência de folha.

A Figura 47 apresenta gráficos de figuras de mérito para os biosubstratos de cebola (SiO_2/SC) e de goma de gelana (SiO_2/SG) revestidos com filmes de ITO.

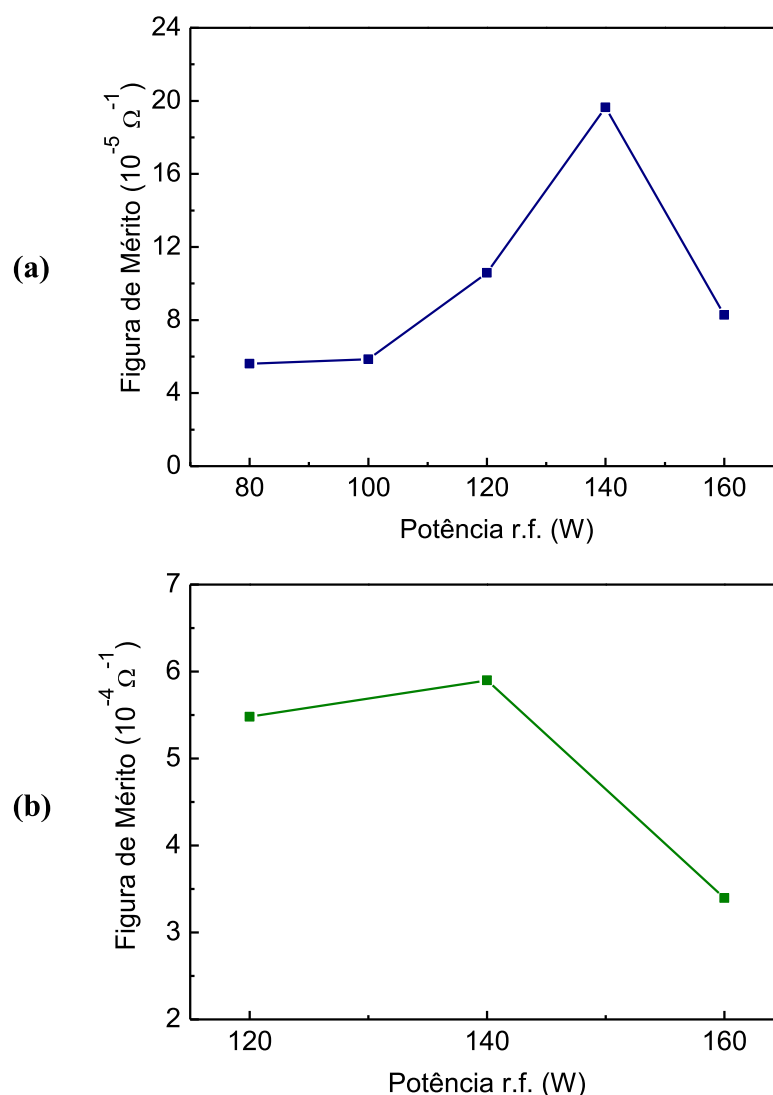


Figura 47: Figura de mérito em função da potência r.f. para os filmes de ITO crescidos em (a) SiO_2/SC e (b) SiO_2/SG .

Como pode ser observado, os substratos 140-ITO/ SiO_2/SC e 140-ITO/ SiO_2/SG mostraram a melhor relação entre transparência e resistência da folha, isto é, os maiores valores de figura de mérito, indicando serem os melhores candidatos a eletrodos transparentes para a fabricação de FOLEDs.

A comparação entre as propriedades elétricas dos substratos de cebola (140-ITO/ SiO_2/SC), goma de gelana (140-ITO/ SiO_2/SG) e vidro (140-ITO/SV) é apresentada na Tabela 9. Além disso, nesta tabela também são mostradas as propriedades elétricas dos substratos de vidro revestidos com ITO comercial (ITO-C/SV).

Tabela 9: Propriedades elétricas dos filmes de ITO crescidos em diferentes substratos.

Substratos	$n \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$\mu \text{ (cm}^2\text{/Vs)}$	$R_{\square} \text{ (}\Omega\text{/}\square\text{)}$	$\rho \text{ (}\Omega\text{cm)}$
140-ITO/SiO₂/SC	$-3,63 \times 10^{21}$	7,72	8,92	$2,23 \times 10^{-4}$
140-ITO/SiO₂/SG	$-6,81 \times 10^{21}$	3,27	11,20	$2,80 \times 10^{-4}$
140-ITO/SV	$-4,77 \times 10^{21}$	8,33	6,29	$1,57 \times 10^{-4}$
ITO-C/SV	$-1,37 \times 10^{21}$	38,42	11,90	$1,19 \times 10^{-4}$

n : Concentração de Portador μ : Mobilidade $R_{\square}$: Resistência de Folha ρ : Resistividade

Pode-se observar pela *Tabela 9* que independentemente do tipo de substrato utilizado, os filmes de ITO são semicondutores do tipo-n. Além disso, nota-se que apesar de terem sido depositados sem aquecimento intencional, apresentaram valores de resistividade na mesma ordem de grandeza da exibida pelo ITO comercial, os quais são depositados em substratos de vidro aquecidos. Verifica-se ainda que há uma diferença entre os valores das propriedades elétricas desses filmes fabricados com os mesmos parâmetros em substratos flexíveis e rígidos, o que pode ser explicado em virtude das diferenças químicas e físicas entre os dois grupos de substratos, tal como a rugosidade[182,198,199]. Pode ser ainda observado pela *Tabela 9*, que os filmes de ITO depositados em SiO₂/SC e SiO₂/SG com potência r.f. de 140 W apresentaram menores valores de resistividade em relação a substratos flexíveis encontrados na literatura (*Tabela 10*).

Tabela 10: Resistividade elétrica dos filmes de ITO crescidos em diferentes substratos flexíveis encontrados na literatura.

ITO/Substratos Flexíveis	$\rho \text{ (}\Omega\text{cm)}$
<i>Celulose Bacteriana</i> [106]	$4,90 \times 10^{-4}$
<i>PEI</i> [98]	$3,04 \times 10^{-4}$
<i>PC</i> [200]	$4,00 \times 10^{-4}$
<i>PET</i> [201]	$4,20 \times 10^{-4}$
<i>PEN</i> [185]	$4,90 \times 10^{-4}$
<i>PES</i> [202]	$6,00 \times 10^{-4}$

6.1.4 Medidas de Microscopia de Força Atômica

As *Figuras 48a e b* mostram imagens de microscopia de força atômica (AFM) da superfície dos biosubstratos de cebola e de goma de gelana e as *Figuras 48c e d* trás imagens da superfície dos filmes de ITO depositados em substratos SiO₂/SC e SiO₂/SG, respectivamente, com potência r.f. de 140 W.

É possível observar pelas *Figuras 48a e b* a existência de uma rede de microfibras suaves presente na superfície de ambos os biosubstratos. Entretanto, através das *Figuras 48c e d* pode se verificar a presença de grãos de ITO ao longo dos substratos com tamanhos de aproximadamente 40 nm e 50 nm, respectivamente.

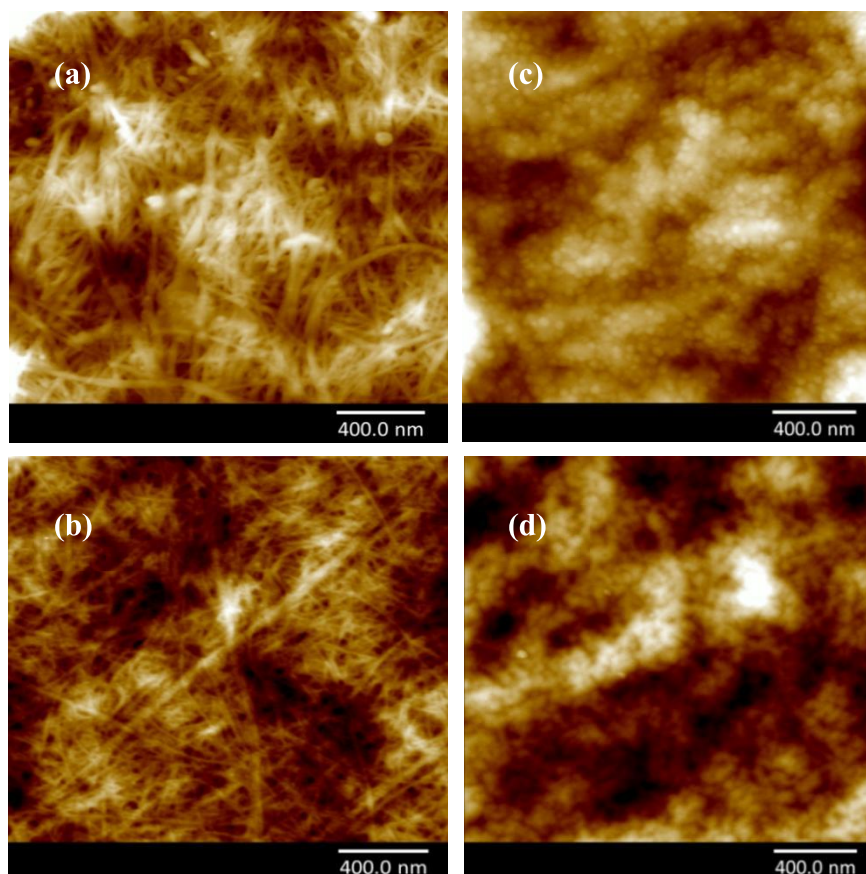


Figura 48: Imagens de AFM da superfície dos biosubstratos de (a) cebola e (b) goma de gelana. Imagem do filme de ITO crescido com potência r.f. de 140 W em (c) SiO₂/SC e (d) SiO₂/SG.

A rugosidade, via raiz quadrada média (rms – *root mean square*), dos biosubstratos de cebola e goma de gelana, antes e depois da deposição dos filmes finos foi determinada através das imagens de AFM e do programa *Gwyddion*[203], como mostra a *Tabela 11*. São mostrados também nesta tabela a rugosidade dos substratos 140-ITO/SV e ITO-C/SV.

Pode-se notar pela *Tabela 11* que a deposição dos filmes de SiO₂ e ITO tornaram a superfície dos biosubstratos mais homogêneas e lisas para receberem as camadas dos dispositivos. Além disso, o filme de ITO depositado em substrato de vidro com 140W (140-ITO/SV) apresentou rugosidade comparável a do ITO comercial (ITO-C/SV).

Tabela 11: Rugosidade (rms) da superfície dos substratos antes e depois da deposição dos filmes de SiO_2 e ITO.

Substratos	R_q (nm)	ρ (Ωcm)
<i>Cebola</i>	30,0	-
<i>Goma de Gelana</i>	26,5	-
<i>140-ITO/SiO₂/SC</i>	6,2	$2,23 \times 10^{-4}$
<i>140-ITO/SiO₂/SG</i>	7,3	$2,80 \times 10^{-4}$
<i>140-ITO/SV</i>	2,9	$1,57 \times 10^{-4}$
<i>ITO-C/SV</i>	2,5	$1,19 \times 10^{-4}$

R_q : Rugosidade rms

6.1.6 Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 49a e b apresentam imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície dos biosubstratos de cebola e de goma de gelana e as Figura 49c e d mostram imagens da superfície dos filmes de ITO depositados em substratos SiO_2/SC e SiO_2/SG , respectivamente, com potência r.f. de 140 W.

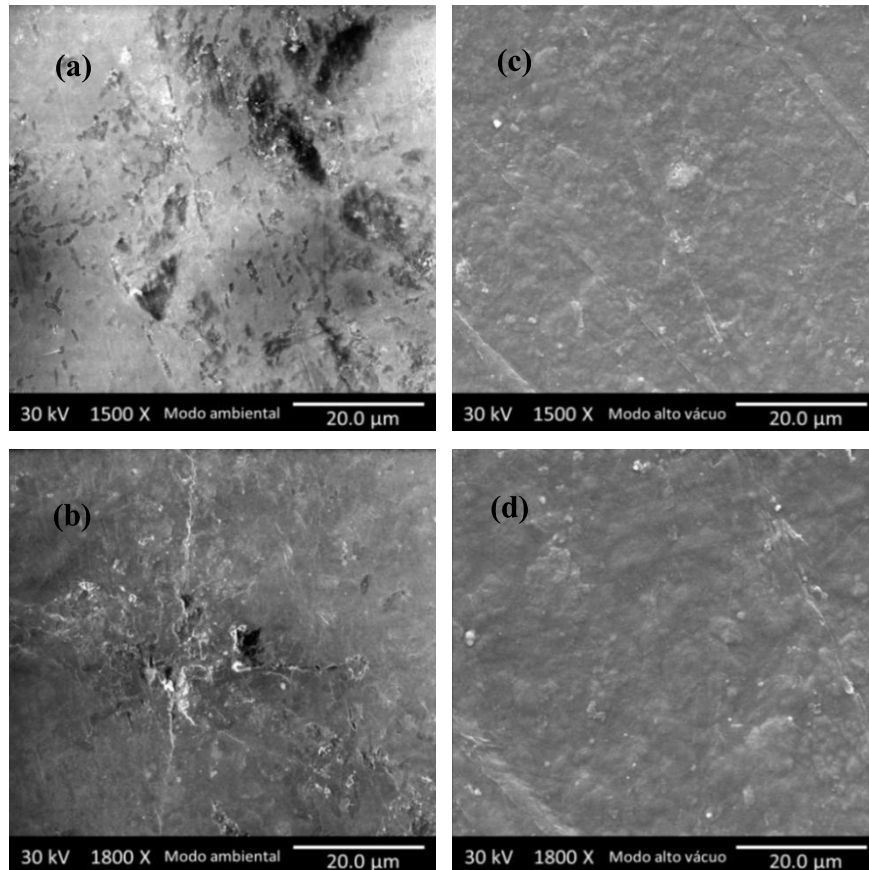


Figura 49: Imagens de SEM da superfície dos biosubstratos de (a) cebola e (b) goma de gelana. Imagem do filme de ITO crescido com potência r.f. de 140 W em (c) SiO_2/SC e (d) SiO_2/SG .

Através dessas imagens de SEM, pôde ser visivelmente observada a atenuação das imperfeições (irregularidades e microcrateras) da superfície de ambos os biosubstratos, com a deposição dos filmes finos de SiO_2 e ITO.

6.1.7 Medidas de Ensaio de Tração

Com o intuito de analisar a resistência mecânica dos biosubstratos de cebola e goma de gelana a uma deformação elástica, foram realizados ensaios de tração uniaxial.

O módulo de Young E é uma propriedade intrínseca que caracteriza a resistência do material ao alongamento elástico, através da relação linear entre a tensão exercida σ' e a deformação ε sofrida pelo material no regime de deformação reversível (regime elástico), expressa pela Lei de Hooke[204,205]:

$$\sigma' = E\varepsilon. \quad (32)$$

A *Figura 50^k* apresenta as curvas de tensão/deformação para os substratos biopoliméricos de cebola e goma de gelana. Já a *Tabela 12* trás os valores do módulo de Young, resistência à tração máxima e deformação de ruptura para ambos os biosubstratos, onde é possível verificar que o de gelana apresentou em relação ao de cebola maiores valores de resistência a tensão e a deformação máxima. Consequentemente, o biosubstratos de gelana exibiu um módulo de Young menor, o que sugere que ele é mais extensível, isto é, mais facilmente esticado. Entretanto, diferentemente dos biosubstratos de gelana, os de cebola foram fabricados sem plastificantes (glicerina)[164]. Além disso, como pode ser visto pela *Tabela 13*, ambos os biosubstratos apresentaram maior extensibilidade absoluta quando comparados a outros polímeros flexíveis encontrados na literatura, indicando serem os ótimos candidatos para aplicações em tecidos humanos via Terapia Fotodinâmica, por exemplo.

Tabela 12: Módulo de Young, resistência à tração máxima e deformação de ruptura para os biosubstratos de cebola e goma de gelana.

Biosubstratos	E (GPa)	σ'_T (MPa)	ε_T (%)
Cebola	$1,58 \pm 0,84$	$8,00 \pm 4,00$	$0,60 \pm 0,20$
Goma de Gelana	$0,67 \pm 0,34$	$31,16 \pm 14,07$	$8,27 \pm 2,07$

E : Módulo de Young

σ'_T : Resistência a Tração Máxima

ε_T : Deformação de Ruptura

^k Foram realizados cinco ensaios de tração uniaxial em ambos os substratos biopoliméricos (cebola e goma de gelana). Optou-se em apresentar apenas uma medida de tensão/deformação por amostra.

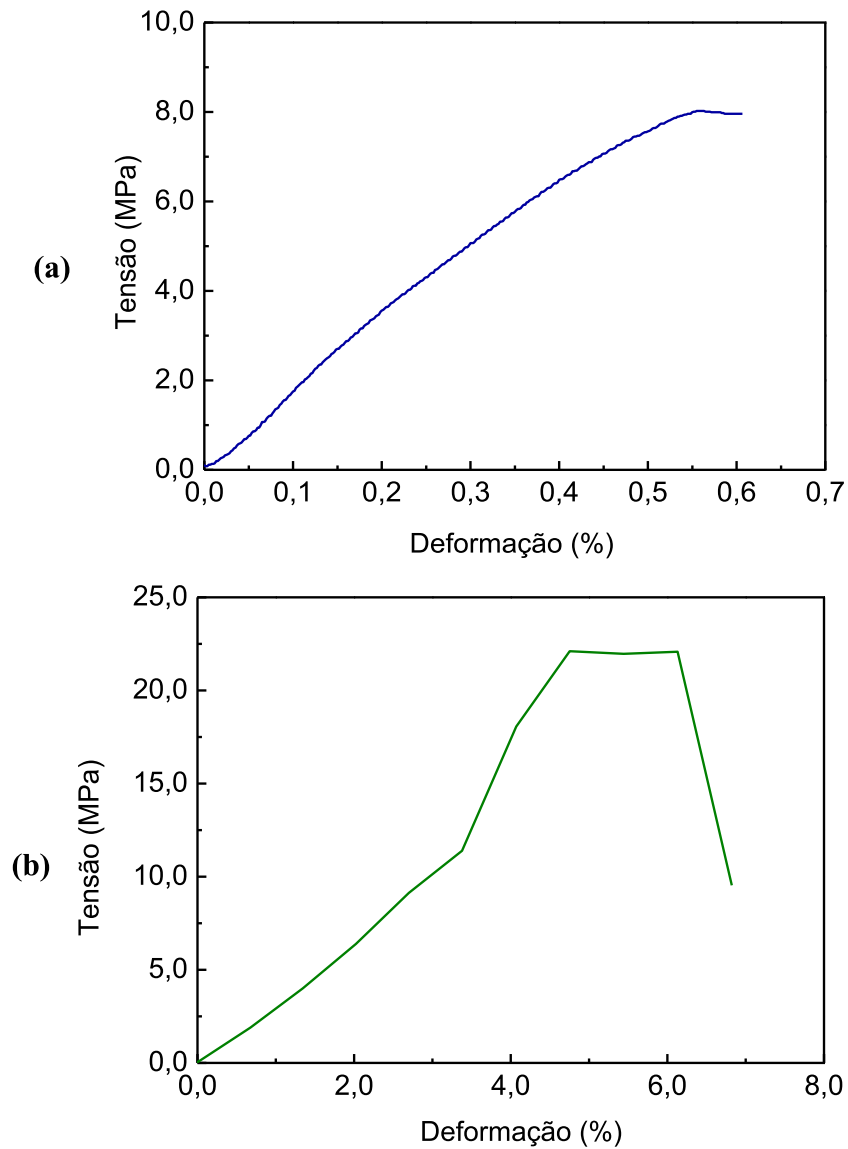


Figura 50: Curvas de tensão em função da deformação para os biosubstratos de (a) cebola e (b) goma de gelatina.

Tabela 13: Módulo da elasticidade de substratos flexíveis encontrados na literatura.

Substratos Flexíveis	E (GPa)
<i>PC</i> [206]	2,05
<i>PET</i> [207]	3,00
<i>PEI</i> [208]	3,50
<i>PES</i> [209]	4,60
<i>PEN</i> [207]	6,10
<i>Fibroína de Seda</i> [113]	6,50
<i>Celulose Bacteriana</i> [108]	9,00

6.1.8 Medidas Elétricas e Ópticas dos OLED

Como já demonstrado anteriormente, os substratos 140-ITO/ SiO_2 /SC e 140-ITO/ SiO_2 /SG mostraram a melhor relação entre transparência e resistência da folha, sendo apontados como os melhores candidatos para a fabricação dos FOLEDs (C-FOLED e G-FOLED). Além disso, um OLED de referência em ITO-C/SV também foi produzido para atuar como grupo controle (R-OLED) e as medições foram realizadas sem encapsulação, no ar, à temperatura ambiente de 21 °C e sob tensão de polarização direta: ITO e alumínio como elétrodos positivo e negativo, respectivamente.

A Figura 51 mostra as curvas de densidade de corrente (J-V) e de potência (P-V) para o C-FOLED e R-OLED. Já a Figura 52 traz os gráficos de luminância (L-V) e a tensão de operação para os mesmos dispositivos.

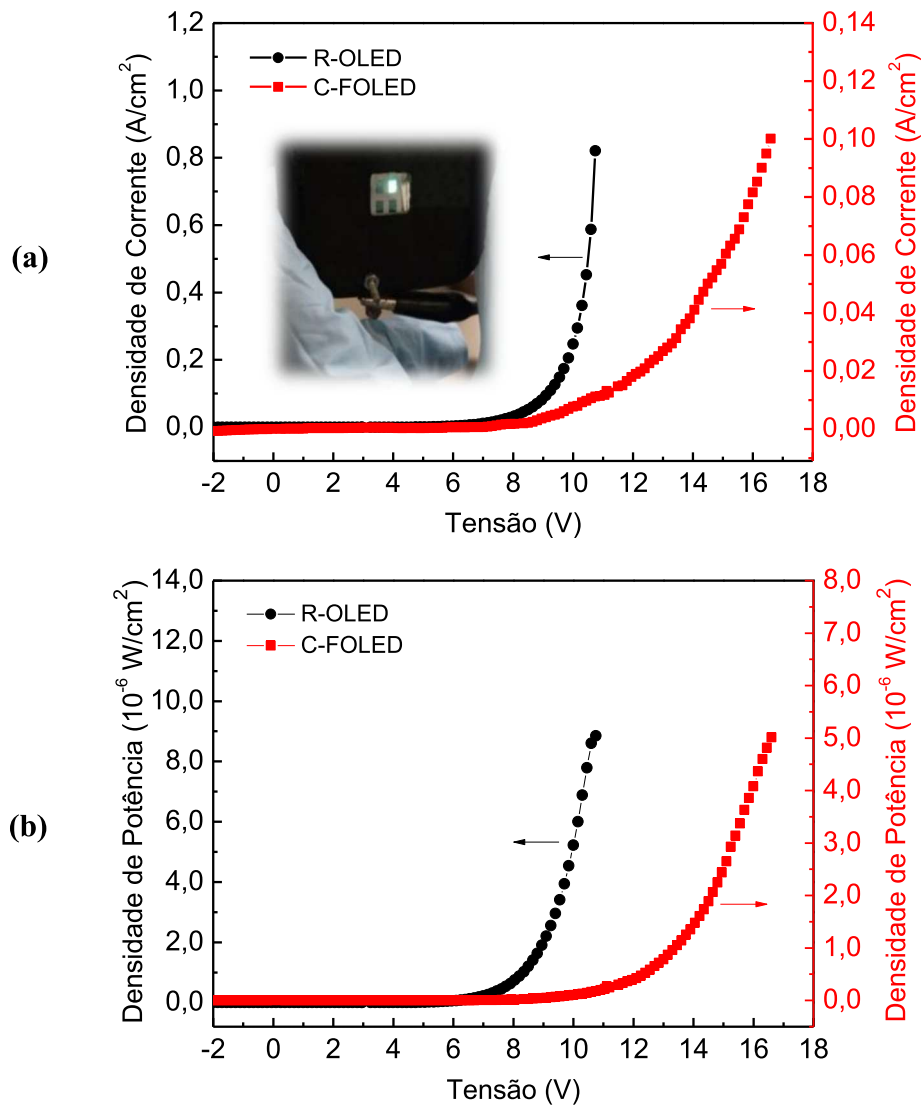


Figura 51: Curvas de (a) densidade de corrente e (b) densidade de potência em função da tensão aplicada para os OLEDs em 140-ITO/ SiO_2 /SC e em ITO-C/SV.

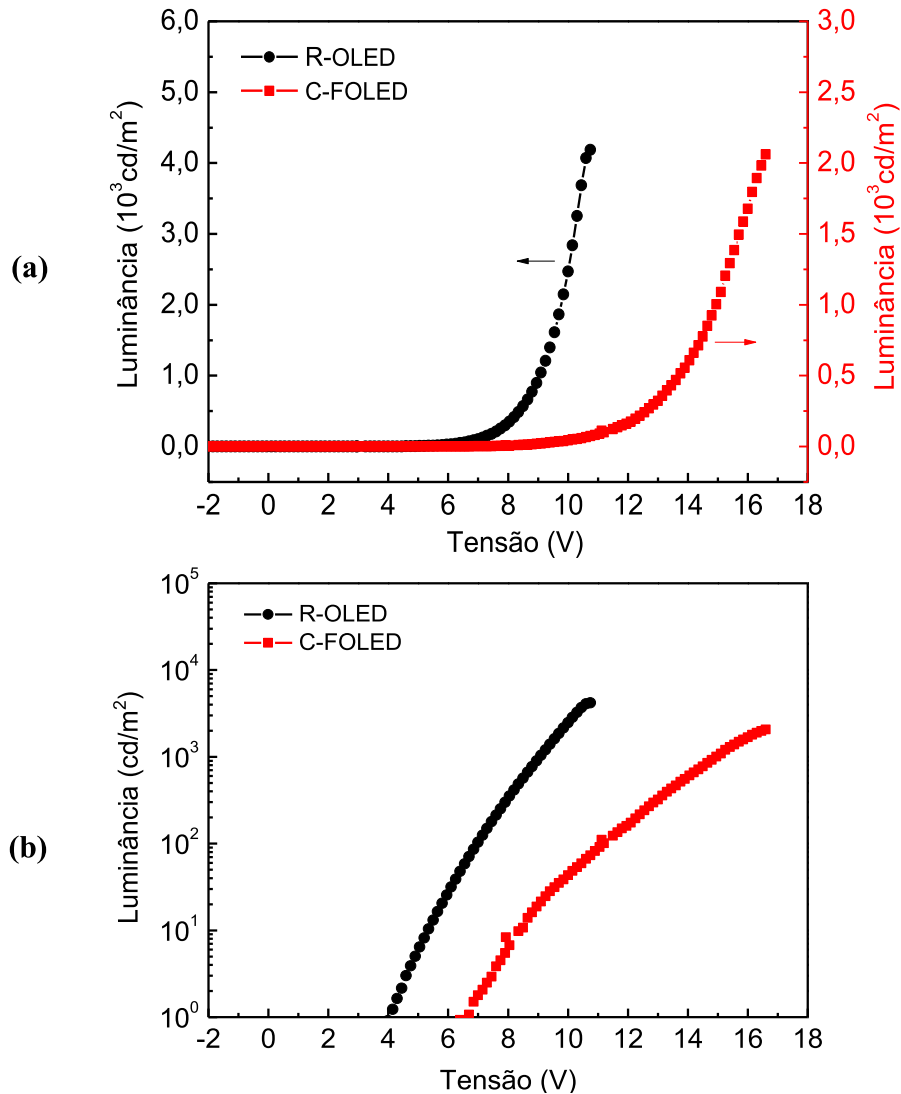


Figura 52: (a) Curvas de luminância em função da tensão aplicada para os OLEDs em 140-ITO/SiO₂/SC e em ITO-C/SV. (b) Tensão de operação para os dispositivos.

Pode-se notar pelos gráficos anteriores, que em ambos os dispositivos (R-OLED e C-FOLED), o aumento da tensão aplicada resultou em um crescimento exponencial da densidade de corrente, densidade de potência e da luminância, exibindo curvas típicas de diodo. Através da Figura 52b, observa-se que o valor da tensão em que o dispositivo acende (tensão na qual uma luminância de 1 cd/m^2 é atingida[210]) foi maior para o C-FOLED ($\sim 6,7 \text{ V}$) do que para o R-OLED ($\sim 4,1 \text{ V}$), já que superfícies com maiores rugosidade dificultam a injeção de cargas nos dispositivos, resultando em menores condutividades e, consequentemente, em tensões operacionais mais altas.

Verifica-se pela Figura 52a que a luminância máxima alcançada pelo C-FOLED foi de aproximadamente 2062 cd/m^2 a uma tensão aplicada de $16,6 \text{ V}$ e pelo R-OLED, de cerca de 4184 cd/m^2 a $10,8 \text{ V}$. Esse menor valor de luminância máxima pode ser explicado em

detrimento da menor transparência do substrato de cebola, bem como de sua maior rugosidade em relação ao de ITO comercial, já que superfícies com maiores rugosidades tem maior probabilidade de apresentarem curtos-circuitos e microfissuras, o que pode danificar os dispositivos[106]. Por outro lado, como pode ser observado pelos gráficos da *Figura 53*, nos quais são apresentadas as curvas de eficiência de corrente em função da luminância e da densidade de corrente, o C-FOLED atingiu um valor de eficiência de corrente máxima quase que o dobro (2,1 cd/A em 85,3 mA/cm²) da exibida pelo R-OLED (1,1 cd/A em 93,9 mA/cm²), o qual justifica-se pela baixa condutividade (baixa corrente) nos OLEDs de cebola, resultando em maiores eficiências de corrente (cd/A), como observado em outros trabalhos encontrados na literatura[211–213].

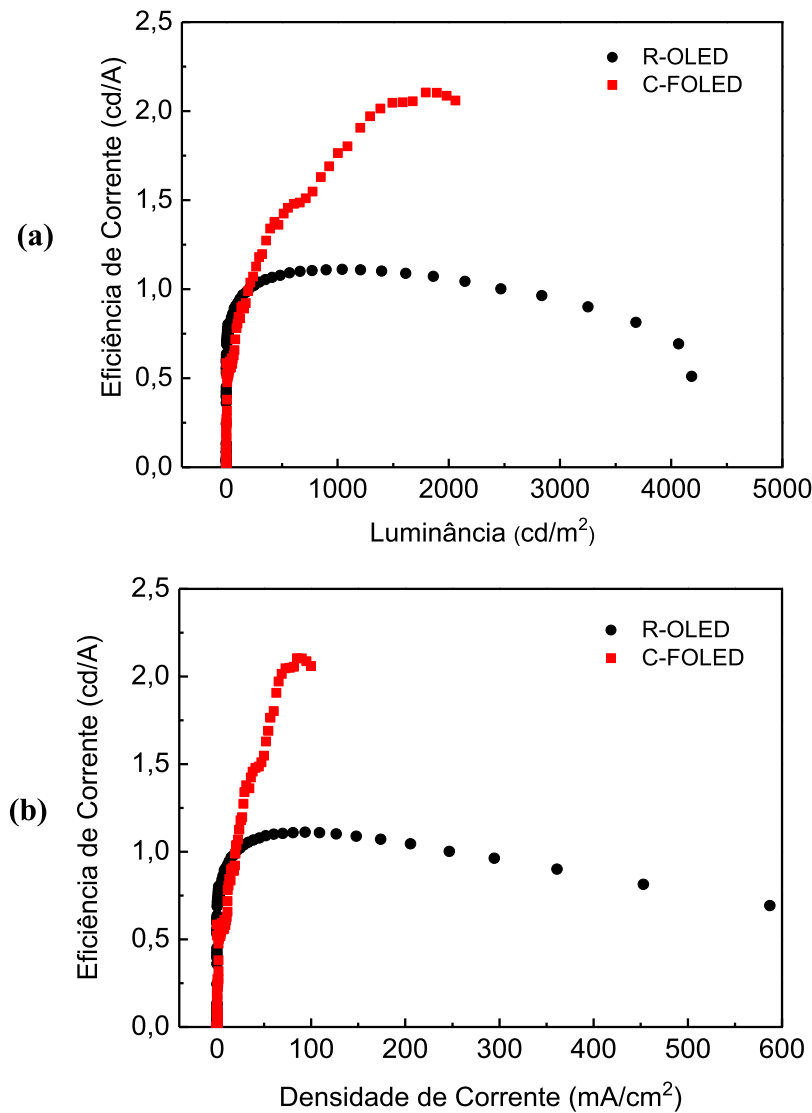


Figura 53: Curvas de eficiência de corrente para os OLEDs em 140-ITO/SiO₂/SC e em ITO-C/SV em função da (a) luminescência e (b) densidade de corrente.

Com o intuito de verificar o funcionamento do C-FOLED quando flexionado, um teste mecânico foi realizado. Dessa forma, efetuou-se medições de corrente (I-V) no dispositivo em seu estado plano e, posteriormente, quando totalmente envolvido sobre um cilindro de 3 mm de diâmetro, como mostra a *Figura 54*. É possível observar uma pequena diferença entre as curvas I-V, o que demonstra que ele funcionou bem, mesmo quando flexionado.

Cabe ressaltar que o teste de flexibilidade foi realizado manualmente e apenas algumas vezes. Como os filmes de ITO são quebradiços, eles podem não ser viáveis para aplicações que envolvam muitos ciclos de flexão ou flexões com alta curvatura[214,215]. No entanto, em aplicações em Terapia Fotodinâmica, a flexão é suave e o número de ciclos é pequeno. Portanto, mesmo sem muitos ciclos, o teste de flexibilidade mostra a versatilidade do biosubstrato de cebola como promissor para aplicações em eletrônica flexível.

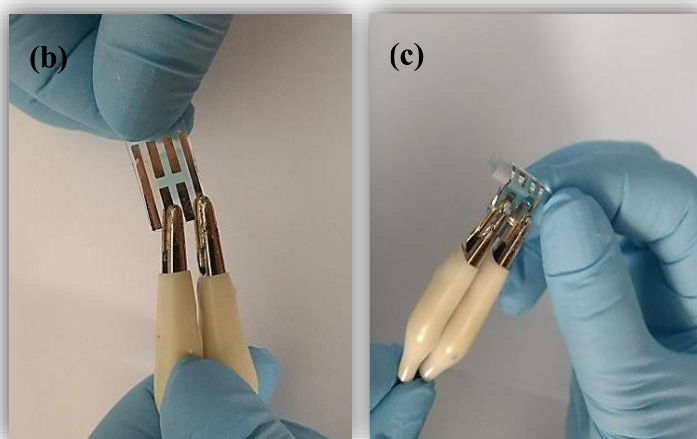
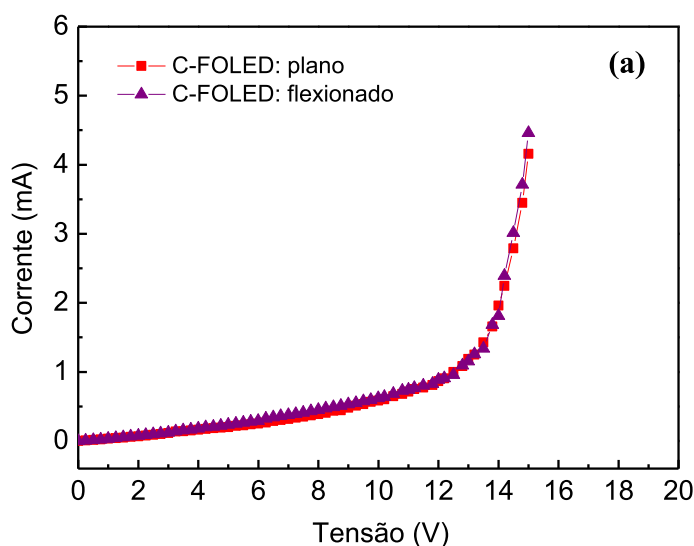


Figura 54: (a) Corrente em função da tensão aplicada para o FOLED em 140-ITO/SiO₂/SC nos estados plano e flexionado. Imagens do dispositivo (b) antes e (b) depois da flexão.

Como já mencionado anteriormente, também foram produzidos OLEDs em biosubstratos de goma de gelana (140-ITO/ SiO_2 /SG). A *Figura 55* apresenta as curvas de densidade de corrente (J-V) e de potência (P-V) para o G-FOLED e R-OLED. Já a *Figura 56* mostra os gráficos de luminância (L-V) e a tensão de operação para os mesmos dispositivos. Vale notar pelos gráficos que o G-FOLED também exibiu curvas típicas de diodo para a densidade de corrente, densidade de potência e luminância em função da tensão aplicada.

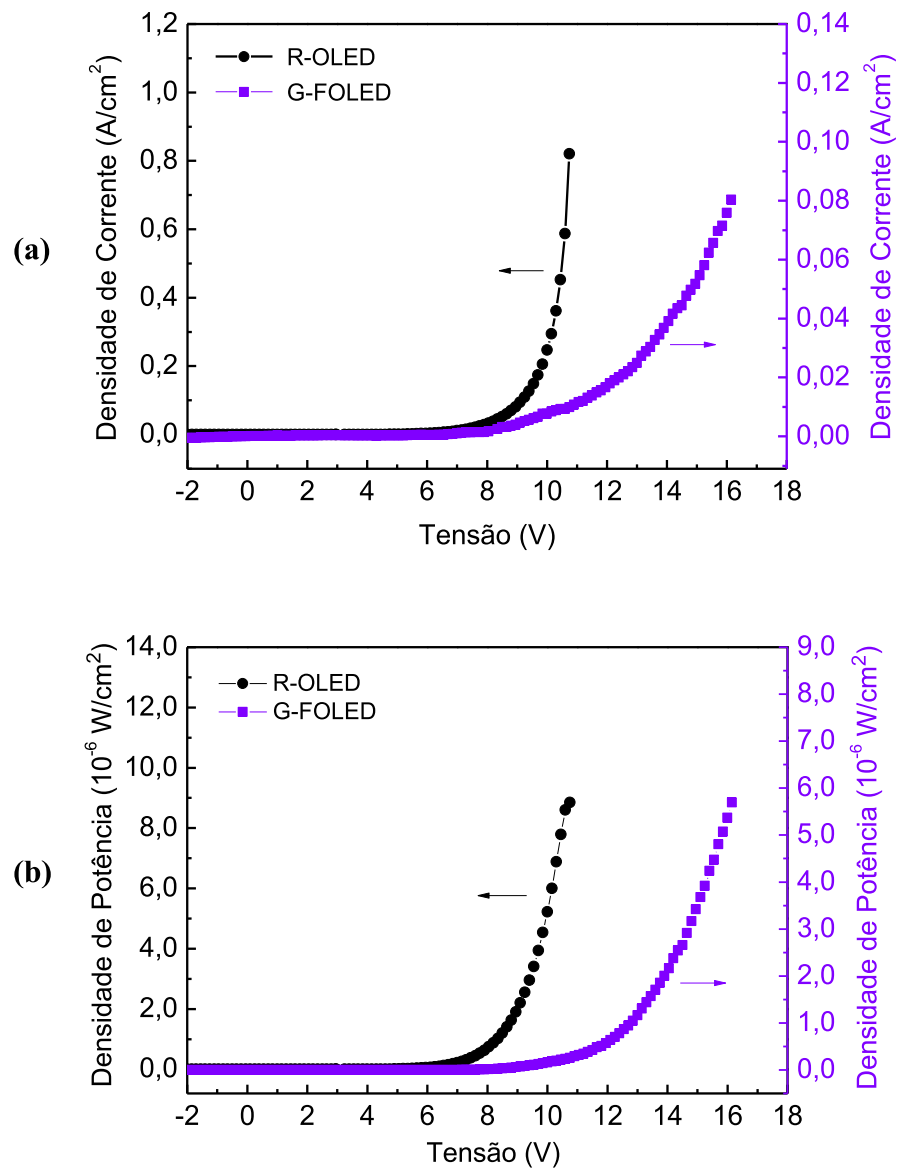


Figura 55: Curvas de (a) densidade de corrente e (b) densidade de potência em função da tensão aplicada para os OLEDs em 140-ITO/ SiO_2 /SG e em ITO-C/SV.

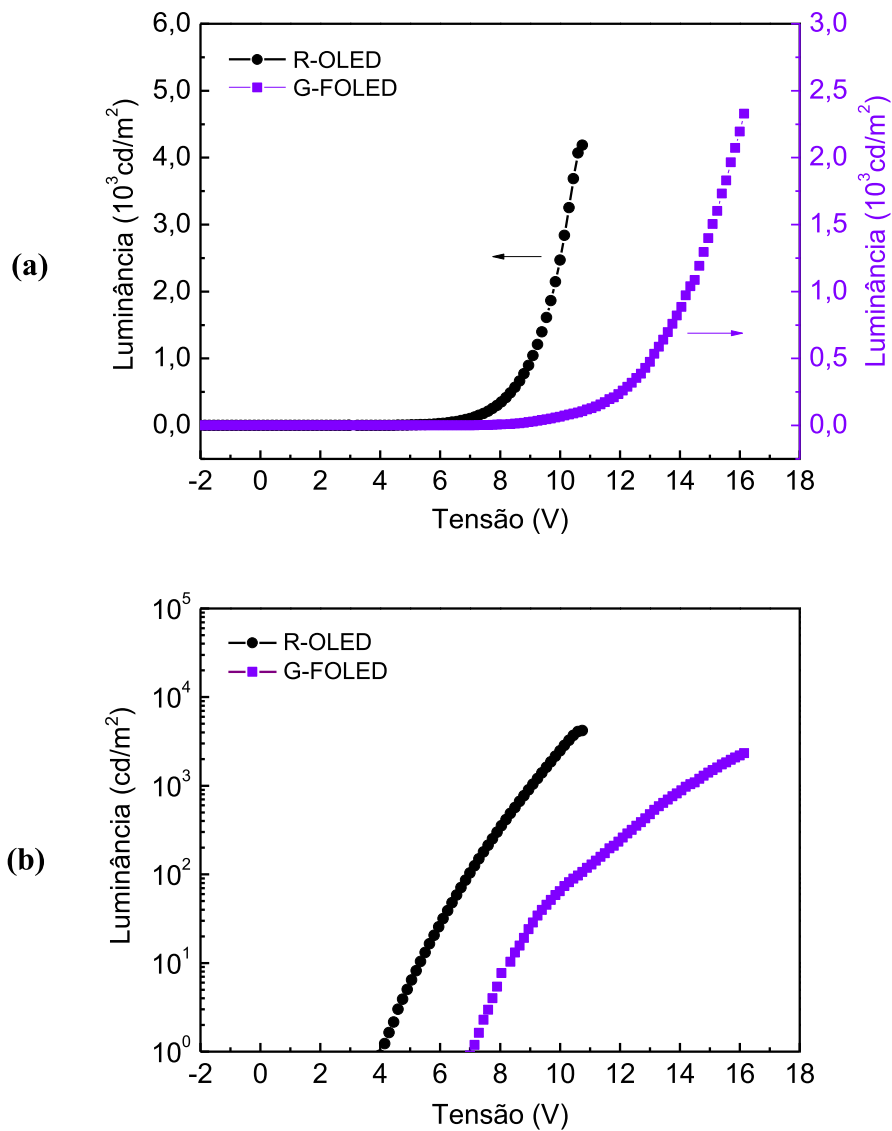


Figura 56: (a) Curvas de luminância em função da tensão aplicada para os OLEDs em 140-ITO/SiO₂/SG e em ITO-C/SV. (b) Tensão de operação para os dispositivos.

Pode-se verificar pela Figura 56b que o valor de tensão em que o dispositivo G-FOLED ascende ($\sim 7,2$ V) também foi maior que o observado no R-OLED. A luminância máxima alcançada pelo G-FOLED foi em torno de 2327 cd/m^2 a $16,2$ V e a eficiência da corrente atingiu um valor máximo de $2,9 \text{ cd/A}$ a $80,4 \text{ mA/cm}^2$ (Figura 56a). Apesar do G-FOLED ter exibido um menor valor de luminância máxima, por outro lado, apresentou uma eficiência de corrente máxima quase que três vezes maior que a do R-OLED (Figuras 57), revelando um comportamento similar ao observado quando se utilizou biosubstratos de cebolas

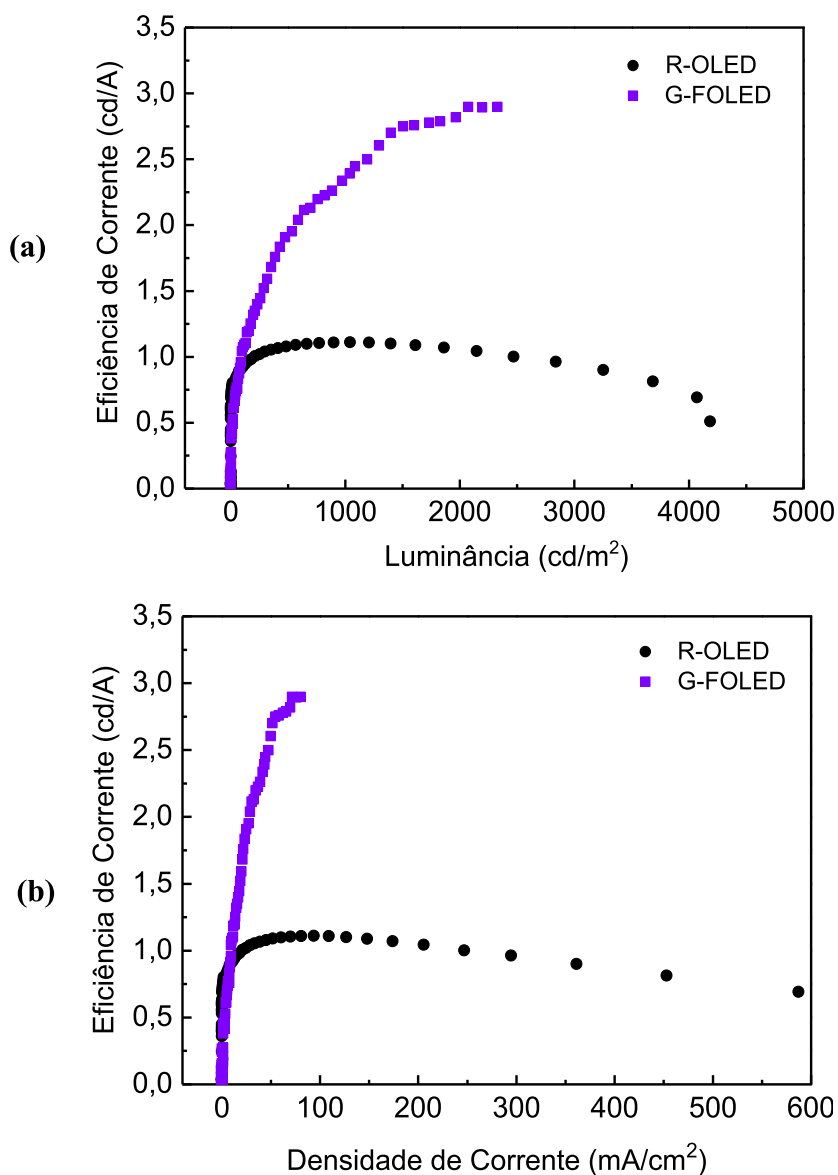


Figura 57: Curvas de eficiência de corrente para os OLEDs em $140\text{-ITO/SiO}_2\text{/SG}$ e em ITO-C/SV em função da (a) luminescência e (d) densidade de corrente.

Cabe salientar que neste trabalho os FOLEDs fabricados em biosubstratos de cebola e goma de gelana apresentaram melhor eficiência de corrente quando comparados a dispositivos similares que utilizaram substratos flexíveis e Alq_3 como camada emissora fluorescente[98,183,216–219]. Entretanto, eficiências de corrente mais altas podem ser encontradas na literatura, através do uso de arquiteturas otimizadas, bem como da inclusão de camadas emissoras fosforescentes e inserção de complexos de terras raras[107,220–222].

A *Tabela 14* apresenta um resumo das principais propriedades elétricas dos OLEDs produzidos neste trabalho, tais como a tensão de operação, luminância e eficiência de corrente máxima.

Tabela 14: Principais propriedades elétricas dos OLEDs fabricados neste trabalho.

Dispositivo	Substrato	$\rho(\Omega cm)$	V_O (V)	L_M (cd/A)	ϵ_M (cd/m ²)
C-FOLED	140-ITO/SiO ₂ /SC	$2,23 \times 10^{-4}$	$\sim 6,7$	2062	2,1
G-FOLED	140-ITO/SiO ₂ /SG	$2,80 \times 10^{-4}$	$\sim 7,2$	2327	2,9
R-OLED	ITO-C/SV	$1,19 \times 10^{-4}$	$\sim 4,1$	4184	1,1

V_O : Tensão de Operação L_M : Luminância Máxima ϵ_M : Eficiência Máxima de Corrente

Foi efetuado, no dia 07/06/2018, o depósito de patente junto ao INPI (Instituto Nacional da Propriedade Industrial) intitulado "Dispositivo orgânico emissor de luz biocompatível, biodegradável para ser utilizado em terapias fotodinâmicas e seu processo de produção". O referido depósito tem como registro: BR 10 2018 011505 7. Esta patente se refere aos FOLEDs fabricados em biosubstratos de cebola. Além disso, os resultados referentes aos FOLEDs de cebola já foram publicados, em 22 de outubro deste ano, na revista *ACS Applied Materials & Interfaces*, volume 11, número 45[25] e os resultados referentes ao FOLEDs de gelana serão publicados nos próximos meses.

CAP 7 CONCLUSÕES

7.1 CONCLUSOES

A Eletrônica Orgânica, que conta com diversos materiais semicondutores baseados em cadeias de carbono, em conjunto com os biopolímeros produzidos a partir de recursos naturais, motiva a busca por dispositivos flexíveis e ecologicamente corretos que contribuem para a diminuição dos desequilíbrios ambientais e que possam ser utilizados na interface com tecidos biológicos sem qualquer barreira em termos de biocompatibilidade. Seguindo essa linha, neste trabalho, biopolímeros produzidos pelo método de evaporação do solvente, a partir da polpa da cebola (*Allium cepa* L.) e das gomas de gelana e caju foram investigados como possíveis substratos para a fabricação de diodos orgânicos emissores de luz flexíveis (FOLEDs).

Inicialmente, a superfície dos biosubstratos foi revestida com um filme de SiO_2 (100 nm), visando atenuar as imperfeições e reduzir a rugosidade, para que assim pudesse receber os filmes de ITO (250 nm) depositados com diferentes valores de potência r.f. (80-160 W). Todos os filmes foram produzidos por pulverização catódica com rádio frequência assistida por campo magnético constante (*r.f. Magnetron Sputtering*) em plasma de argônio a 0,08 mbar e 300 sccm. Os filmes de ITO crescidos com 140 W em substratos de cebola (SiO_2/SC) e goma de gelana (SiO_2/SG) foram os que apresentaram a melhor qualidade cristalográfica e a menor resistividade quando comparados a substratos flexíveis encontrados na literatura: $2,23 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ (cebola) e $2,80 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ (goma de gelana). Os biosubstratos de gelana/caju foram desconsiderados, nesta pesquisa, por terem exibido baixa condutividade elétrica.

Em relação a transparência, os biosubstratos de cebolas e goma de gelana apresentaram, respectivamente, transmitância óptica média de aproximadamente 64 % e 78% na região do visível (400-700 nm) e em torno de 77% e 80% na faixa de 600-1000 nm, sendo esta última a janela de transmissão para aplicações em Terapia Fotodinâmica. Além disso, ambos os biosubstratos apresentaram menores valores de módulo da elasticidade que polímeros encontrados na literatura: $1,58 \pm 0,84 \text{ GPa}$ (cebola) e $0,67 \pm 0,34 \text{ GPa}$ (goma de gelana), o que é satisfatório quando se deseja aplicações em tecidos humanos, tal como a pele.

Foi demonstrado que ambos os biosubstratos revestidos com ITO com 140 W (140-ITO/ SiO_2/SC e 140-ITO/ SiO_2/SG) foram os que apresentaram a melhor relação entre transparência e resistência da folha, indicando serem os melhores candidatos a eletrodos

transparentes para a fabricação de FOLEDs. O OLED fabricado em substratos de cebola (C-FOLED) exibiu luminância máxima de aproximadamente 2062 cd/m² e eficiência de corrente máxima de 2,1 cd/A. Por outro lado, quando se utilizou substratos de gelana (G-FOLED), ele apresentou luminância máxima ligeiramente superior, de cerca de 2327 cd/m² e eficiência de corrente máxima de 2,9 cd/A. Além do mais, foi demonstrado através de um teste de flexibilidade que os FOLEDs funcionam bem mesmo quando envolvidos sobre um cilindro de 1,5 mm de raio.

Cabe salientar que foi utilizada uma arquitetura simplificada, não otimizada de Alq₃ (com emissão em 520 nm) apenas como prova de conceito para a construção dos dispositivos, pois, como já mencionado anteriormente, o principal objetivo era demonstrar a potencialidade desses biosubstratos flexíveis no campo da “Bioeletrônica Orgânica” e não a fabricação de OLEDs com grandes eficiências. Entretanto, as eficiências apresentadas pelos FOLEDs são melhores que as de dispositivos similares de Alq₃ encontrados na literatura e apresentaram densidade de potência na mesma ordem de grandeza das emitidas por aparelhos de terapia fotodinâmica encontrados no mercado (10⁻⁶ W/cm²).

Portanto, os resultados desse trabalho como um todo indicam a possibilidade de se empregar esses biosubstratos na construção de FOLEDs para serem utilizados em Terapia Fotodinâmica (PDT), visando o tratamento de doenças de pele, tal como o câncer de pele não melanoma. Como alternativa moderna aos métodos tradicionais da técnica, sugere-se o uso desses OLEDs flexíveis e biocompatíveis, como uma espécie de adesivo fototerápico, ajustáveis e projetados com materiais eletroluminescentes que emitem luz em comprimentos de onda que ativem o medicamento fotossensível, permitindo tratar a doença localmente, o que reduziriam os efeitos colaterais e a probabilidade de reações alérgicas ou rejeições.

7.2 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras, pretende-se fabricar FOLEDs mais eficientes em biosubstratos de cebola e de goma de gelana utilizando uma arquitetura mais aprimorada, bem como empregar outras camadas eletroluminescentes que emitem luz em diversas regiões do espectro eletromagnético. Almeja-se, ainda, realizar medidas de tempo de vida nesses dispositivos e, por fim, realizar testes *in vitro* em tecidos, visando pesquisar a atuação desses dispositivos no tratamento de câncer de pele não melanoma via Terapia Fotodinâmica.

REFERÊNCIAS

- [1] YU., P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties**. 4. ed. [s.l.] Springer, 2010.
- [2] **Organic Electronics Will Play a Key Role in Increasing the Utility of Wearables**. Disponível em: <<https://www.wearable-technologies.com/2016/03/organic-electronics-will-play-a-key-role-in-increasing-the-utility-of-wearables/>>. Acesso em: 7 ago. 2019.
- [3] **Public lecture to explore organic electronics**. Disponível em: <<http://www.uwindsor.ca/dailynews/2013-05-12/public-lecture-to-explore-organic-electronics>>. Acesso em: 7 ago. 2019.
- [4] TAKEDA, Y. et al. Fabrication of Ultra-Thin printed organic TFT CMOS logic circuits optimized for low-voltage wearable sensor applications. **Scientific Reports**, v. 6, n. 25714, 2016.
- [5] MA, Y.; ZHI, L. Graphene-Based Transparent Conductive Films: Material Systems, Preparation and Applications. **Small Methods**, v. 3, n. 1800199, 2019.
- [6] PARK, J. et al. Research on flexible display at Ulsan National Institute of Science and Technology. **npj Flexible Electronics**, v. 1, n. 9, 2017.
- [7] CHOI, S. et al. Highly Flexible and Efficient Fabric-Based Organic Light-Emitting Devices for Clothing-Shaped Wearable Displays. **Scientific Reports**, v. 7, n. 6424, 2017.
- [8] KIM, D. Y. et al. Multi-spectral imaging with infrared sensitive organic light emitting diode. **Scientific Reports**, v. 4, n. 5946, 2015.
- [9] KIM, E. H. et al. Organic light emitting board for dynamic interactive display. **Nature Communications**, v. 8, n. 14964, 2017.
- [10] SMITH, J. T. et al. Application of flexible OLED display technology for electro-optical stimulation and/or silencing of neural activity. **Journal of Display Technology**, v. 10, n. 6, p. 514–520, 2014.
- [11] WANG, C. et al. User-interactive electronic skin for instantaneous pressure visualization. **Nature Materials**, v. 12, p. 899–904, 2013.
- [12] YUAN, C.-H. et al. Cathodic-controlled and near-infrared organic upconverter for local blood vessels mapping. **Scientific Reports**, v. 6, n. 32324, 2016.
- [13] KATCHMAN, B. A. et al. Application of flat panel OLED display technology for the point-of-care detection of circulating cancer biomarkers. **Scientific Reports**, v. 6, n. 29057, 2016.
- [14] YOKOTA, T. et al. Ultraflexible organic photonic skin. **Science Advances**, v. 2, n.

e1501856, 2016.

[15] **O que é OLED?** Disponível em: <<https://www.techtudo.com.br/artigos/noticia/2012/09/o-que-e-oled.html>>. Acesso em: 4 nov. 2019.

[16] PARK, J.; LEE, J.; NOH, Y. Y. Optical and thermal properties of large-area OLED lightings with metallic grids. **Organic Electronics**, v. 13, n. 1, p. 184–194, 2012.

[17] SASABE, H. et al. Extremely low operating voltage green phosphorescent organic light-emitting devices. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 44, p. 5550–5555, 2013.

[18] LEE, J. et al. Deep blue phosphorescent organic light-emitting diodes with very high brightness and efficiency. **Nature Materials**, v. 15, n. 1, p. 92–98, 2015.

[19] WU, S. et al. Highly Efficient White Organic Light-Emitting Diodes with Ultrathin Emissive Layers and a Spacer-Free Structure. **Scientific Reports**, v. 6, n. 25821, 2016.

[20] MUNDHRA, A. **GT Explains: What is the Difference Between LED, LCD and Plasma TVs and Which One to Buy?** Disponível em: <<https://www.guidingtech.com/26940/led-lcd-plasma-difference/>>. Acesso em: 20 jun. 2019.

[21] **Mundo produzirá 120 milhões de toneladas de lixo eletrônico por ano até 2050, diz relatório.** Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/mundo-produzira-120-milhoes-de-toneladas-de-lixo-eletronico-por-ano-ate-2050-diz-relatorio/>>. Acesso em: 3 ago. 2019.

[22] **Quando a eletrônica orgânica encontra a biologia.** Disponível em: <http://www.ifsc.usp.br/~ineo/news/index.php?pos_id=1175>. Acesso em: 4 nov. 2019.

[23] **Câncer de pele não melanoma.** Disponível em: <<https://www.inca.gov.br/tipos-de-cancer/cancer-de-pele-nao-melanoma>>. Acesso em: 7 ago. 2019.

[24] IRIMIA-VLADU, M. “Green” electronics: Biodegradable and biocompatible materials and devices for sustainable future. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 2, p. 588–610, 2014.

[25] FARACO, T. A. et al. Ecological Biosubstrates Obtained from Onion Pulp (*Allium cepa* L.) for Flexible Organic Light-Emitting Diodes. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 11, n. 45, p. 42420–42428, 2019.

[26] BACCARO, A.; GUTZ, I. Fotoeletrocatalise em Semicondutores: Dos Princípios Básicos Até sua Conformação à Nanoescala. **Química Nova**, v. 41, n. 3, p. 326–339, 2018.

[27] TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Física para Cientistas e Engenheiros - volume 3.** 6ª ed. [s.l.] LCT, 2009.

[28] SEARS, F. W. et al. **Física IV: Ótica e Física Moderna.** 12ª ed. [s.l.] Pearson, 2008.

[29] HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física 4 - Óptica e**

Física Moderna. 9ª ed. [s.l.] LTC, 2012.

[30] REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos.** 3ª ed. [s.l.] Livraria da Física, 2014.

[31] GUILLÉN, C.; HERRERO, J. TCO/metal/TCO structures for energy and flexible electronics. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 1, 2011.

[32] DIXON, S. C. et al. n-Type doped transparent conducting binary oxides: an overview. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 29, p. 6946–6961, 2016.

[33] MINAMI, T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. **Semiconductor Science and Technology**, v. 20, n. 4, p. S35–S44, 2005.

[34] DU, J. et al. Highly transparent and conductive indium tin oxide thin films for solar cells grown by reactive thermal evaporation at low temperature. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 117, n. 2, p. 815–822, 2014.

[35] LEGNANI, C. **Propriedades de Filmes Finos de Óxido de Índio - Estanho Produzidos por “Pulverização Catódica com Rádiofreqüência Assistida por um Campo Magnético Constante”.** 2002. 99 f. Instituto Militar de Engenharia (IME). 2002.

[36] CHOPRA, K. L.; MAJOR, S.; PANDYA, D. K. Transparent Conductors: A Status Review. **Electronics and Optics**, v. 102, n. 1, p. 1–46, 1983.

[37] SHEN, Y. et al. Effect of Temperature on Nucleation of Nanocrystalline Indium Tin Oxide Synthesized by Electron-Beam Evaporation. **The Minerals, Metals & Materials Society**, v. 69, n. 7, p. 1155–1159, 2017.

[38] THIRUMOORTHY, M.; THOMAS JOSEPH PRAKASH, J. Structure, optical and electrical properties of indium tin oxide ultra thin films prepared by jet nebulizer spray pyrolysis technique. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 4, n. 1, p. 124–132, 2016.

[39] SIERROS, K. A. et al. Pulsed laser deposition of indium tin oxide films on flexible polyethylene naphthalate display substrates at room temperature. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 10, p. 2623–2627, 2010.

[40] BABU, B. M.; VADIVEL, S. High performance humidity sensing properties of indium tin oxide (ITO) thin films by sol–gel spin coating method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 3, p. 2442–2447, 2017.

[41] GREENE, J. E. Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 35, n. 05C204, 2017.

[42] TUNA, O. et al. High quality ITO thin films grown by dc and RF sputtering without

oxygen. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 055402, 2010.

[43] BEL HADJ TAHAR, R. et al. Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties. **Journal of Applied Physics**, v. 83, n. 5, p. 2631–2645, 1998.

[44] HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física 3 - Eletromagnetismo**. 9ª ed. [s.l.] LTC, 2012.

[45] TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Física para Cientistas e Engenheiros - volume 2**. 6ª ed. [s.l.] LCT, 2009.

[46] DASGUPTA, N.; DASGUPTA, A. **Semiconductor Devices: Modelling and Technology**. 1ª ed. [s.l.] PHI Learning Pvt. Ltd, 2004.

[47] RAMSDEN, E. **Hall-Effect Sensors: Theory and Applications**. 2ª ed. [s.l.] Newnes, 2006.

[48] POPOVIC, R. S. **Hall Effect Devices (Series in Sensors)**. 2ª ed. [s.l.] IOP Publishing, 2003.

[49] **Hall Effect**. Disponível em: <<https://www.physics-and-radio-electronics.com/electronic-devices-and-circuits/semiconductor/halleffect.html>>. Acesso em: 16 jun. 2019.

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

[51] BURROUGHES, J. H. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, n. 6293, p. 539–541, 1990.

[52] HOLONYAK, N.; BEVACQUA, S. F. Coherent (visible) light emission from Ga(As_{1-x}P_x) junctions. **Applied Physics Letters**, v. 1, n. 4, p. 82–83, 1962.

[53] JHULKI, S.; MOORTHY, J. N. Small molecular hole-transporting materials (HTMs) in organic light-emitting diodes (OLEDs): structural diversity and classification. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 31, p. 8280–8325, 2018.

[54] WONG, M. Y. Recent Advances in Polymer Organic Light-Emitting Diodes (PLED) Using Non-conjugated Polymers as the Emitting Layer and Contrasting Them with Conjugated Counterparts. **Journal of Electronic Materials**, v. 46, n. 11, p. 6246–6281, 2017.

[55] **Organic Semiconductors for Advanced Electronics**. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Aldrich/Brochure/1/al_chemfile_v4_no6.pdf>. Acesso em: 19 jun. 2019.

[56] **Como Escolher Uma TV 2019? Guia Completo Para Comprar TV LED Smart 4K!** Disponível em: <<https://plusbyte.com.br/comprar-tv-led-smart-tv/>>. Acesso em: 16 jun. 2019.

[57] **Microsoft's Concept - Future vision 2020**. Disponível em:

<<https://www.youtube.com/watch?v=ozLaklIFWUI>>. Acesso em: 16 jun. 2019.

[58] **Samsung Display AMOLED future with flexible/foldable/transparent displays.** Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=NCZ5JDEv9_g#t=115>. Acesso em: 16 jun. 2019.

[59] **LG Display seeks designers and architects to collaborate on OLED lighting products.** Disponível em: <<https://www.dezeen.com/2017/07/24/lg-display-partners-designers-architects-collaborate-oled-lighting-products/>>. Acesso em: 16 jun. 2019.

[60] **LG'den Katlanabilir OLED Ekran Üretimine 1.75 Milyar Dolar Daha.** Disponível em: <https://www.tamindir.com/haber/lgden-katlanabilir-oled-ekran-uretimine-175-milyar-dolar-daha-_24984/>. Acesso em: 16 jun. 2019.

[61] **OLED-Display mit einem Biegeradius von 40 mm.** Disponível em: <<https://www.elektronikpraxis.vogel.de/index.cfm?pid=7525&pk=552001&fk=1079214&type=article>>. Acesso em: 16 jun. 2019.

[62] **Will Samsung's upcoming S8 come with 4K AMOLED display and new AI assistant?** Disponível em: <<http://4k.com/news/will-samsungs-upcoming-s8-come-with-4k-display-and-new-ai-assistant-16922/>>. Acesso em: 16 jun. 2019.

[63] RÀFOLS-RIBÉ, J. et al. High-performance organic light-emitting diodes comprising ultrastable glass layers. **Science Advances**, v. 4, n. eaar8332, 2018.

[64] CHEN, S. et al. Recent developments in top-emitting organic light-emitting diodes. **Advanced Materials**, v. 22, n. 46, p. 5227–5239, 2010.

[65] PARK, S. et al. Efficient Large-Area Transparent OLEDs Based on a Laminated Top Electrode with an Embedded Auxiliary Mesh. **ACS Photonics**, v. 4, n. 5, p. 1114–1122, 2017.

[66] LUO, Y. et al. Flexible organic light-emitting diodes with enhanced light out-coupling efficiency fabricated on a double-sided nanotextured substrate. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 13, p. 10213–10219, 2014.

[67] SONG, W. et al. High efficient and color stable WOLED using double white emissive layer. **Journal of Luminescence**, v. 132, n. 8, p. 2122–2125, 2012.

[68] KÖRNER, P. O. et al. Optical and electrical multilevel storage in organic memory passive matrix arrays. **Organic Electronics: physics, materials, applications**, v. 15, n. 12, p. 3688–3693, 2014.

[69] ZHOU, L. et al. All-organic active matrix flexible display. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 083502, 2006.

- [70] NEWARE, P. B. et al. Flexible Organic Light Emitting Diodes-FOLED. **International Journal of Current Engineering and Technology**, v. 5, n. 5, p. 3457–3462, 2015.
- [71] GEFFROY, B.; LE ROY, P.; PRAT, C. Organic light-emitting diode (OLED) technology: Materials, devices and display technologies. **Polymer International**, v. 55, n. 6, p. 572–582, 2006.
- [72] KARZAZI, Y. Organic light emitting diodes: Devices and applications. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 5, n. 1, 2014.
- [73] CAREY, F. A. **Química Orgânica - Vol. 1**. 7^a ed. [s.l.] Amgh Editora, 2011.
- [74] ATKINS, P.; PAULA, J. DE. **Físico-Química - Vol. 1**. 9^a ed. [s.l.] LCT, 2012.
- [75] NORTH, M. **Principles and Applications of Stereochemistry**. 1^a ed. [s.l.] Routledge, 1998.
- [76] REYNOLDS, J. R.; THOMPSON, B. C.; SKOTHEIM, T. A. **Conjugated Polymers: Processing and Applications**. 3^a ed. [s.l.] CRC Press, 2006.
- [77] SO, F. **Organic Electronics: Materials, Processing, Devices and Applications**. 1^a ed. [s.l.] CRC Press, 2009.
- [78] KALINOWSKI, J. **Organic Light-Emitting Diodes: Principles, Characteristics & Processes (Optical Science and Engineering)**. 1^a ed. [s.l.] CRC Press, 2018.
- [79] KALYANI, N. T.; SWART, H.; DHOBLE, S. J. **Principles and Applications of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)**. 1^a ed. [s.l.] Woodhead Publishing, 2017.
- [80] BUCKLEY, A. **Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs)**. 1^a ed. [s.l.] Woodhead Publishing, 2013.
- [81] MA, D.; CHEN, Y. **Organic Semiconductor Heterojunction and Its Application in Organic Light-Emitting Diodes**. 1^a ed. [s.l.] Springer, 2017.
- [82] PEREIRA, L. F. R. **Organic light-emitting diodes: The use of rare-earth and transition metals**. 1^a ed. [s.l.] Pan Stanford, 2012.
- [83] GASPAR, D. J.; POLIKARPOV, E. **OLED fundamentals: Materials, devices, and processing of organic light-emitting diodes**. 1^a ed. [s.l.] CRC Press, 2015.
- [84] **TADF: What is Thermally Activated Delayed Fluorescence?** Disponível em: <<https://www.edinst.com/blog/tadf-thermally-activated-delayed-fluorescence/>>. Acesso em: 16 jun. 2019.
- [85] NOBUHIKO AKINO, YOSHIKI TSUBATA, T. Y. Development of Polymer Organic Light-Emitting Diodes. Traduzido de R&D Report “Sumitomo Kaguru”, v. 2018, 2018.
- [86] **Rods and Cones of the Human Eye**. Disponível em:

<<https://askabiologist.asu.edu/rods-and-cones>>. Acesso em: 16 jun. 2019.

- [87] CAO, D. Retina. In: **Retina Fifth Edition**. 5^a ed. [s.l.] Saunders, 2012. v. 1p. 285–299.
- [88] BARBUR, J. L.; STOCKMAN, A. Photopic, Mesopic and Scotopic Vision and Changes in Visual Performance. **Encyclopedia of the Eye**, v. 3, p. 323–331, 2010.
- [89] SUNG, C. H.; CHUANG, J. Z. The Cell Biology of Vision. **The Journal of Cell Biology**, v. 190, n. 6, p. 953–963, 2010.
- [90] ARFKEN, G. B.; WEBER, H. J.; HARRIS, F. E. **Física Matemática**. 2^a ed. [s.l.] Elsevier, 2017.
- [91] SCHUBERT, E. F. **Light-Emitting Diodes**. 2^a ed. [s.l.] Cambridge University Press, 2006.
- [92] YANG, X.; UDDIN, A. Effect of thermal annealing on P3HT:PCBM bulk-heterojunction organic solar cells: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 324–336, 2014.
- [93] TORSI, L. et al. Organic field-effect transistor sensors: A tutorial review. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 22, p. 8612–8628, 2013.
- [94] BARUD, H. DA S. **Novos Materiais Multifuncionais Baseados em Celulose Bacteriana**. 2010. 172 f. Universidade Estadual Paulista (UNESP). 2010.
- [95] MACDONALD, W. A. et al. Latest Advances in Substrates for Flexible Electronics. **Journal of the SID**, v. 15, n. 12, p. 1075–1083, 2012.
- [96] JEONG, J. A. et al. Flexible Al-doped ZnO films grown on PET substrates using linear facing target sputtering for flexible OLEDs. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 465403, 2010.
- [97] CHO, A. R. et al. Flexible OLED encapsulated with gas barrier film and adhesive gasket. **Synthetic Metals**, v. 193, p. 77–80, 2014.
- [98] CALIL, V. L. et al. Transparent thermally stable poly(etherimide) film as flexible substrate for OLEDs. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 5, p. 1419–1423, 2009.
- [99] LEI, P. H.; HSU, C. M.; FAN, Y. S. Flexible organic light-emitting diodes on a polyestersulfone (PES) substrate using Al-doped ZnO anode grown by dual-plasma-enhanced metalorganic deposition system. **Organic Electronics**, v. 14, n. 1, p. 236–249, 2013.
- [100] KANG, J.-W. et al. High-Performance Flexible Organic Light-Emitting Diodes Using Amorphous Indium Zinc Oxide Anode. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 10, n. 6, p. J75–J78, 2007.
- [101] FRESTA, E. et al. Merging Biology and Solid-State Lighting: Recent Advances in

- Light-Emitting Diodes Based on Biological Materials. **Adv. Functional Materials**, v. 28, n. 24, 1707011, 2018.
- [102] TROVATTI, E. et al. Biopolímeros: aplicações farmacêutica e biomédica. **Eclética Química Journal**, v. 41, n. 1, 2016.
- [103] KAKORIA, A.; SINHA-RAY, S. A Review on Biopolymer-Based Fibers via Electrospinning and Solution Blowing and Their Applications. **Fibers**, v. 6, n. 45, 2018.
- [104] KOURIST, R.; HOLLMANN, F.; NGUYEN, G. Biotechnology & Biomedical Engineering Special Issue on Industrial Biotechnology-Made in Germany: The path from policies to sustainable energy, commodity and specialty products Edited by: Cellulosic Ethanol from Agricultural Residues – An Advanced Biof. **JSM Biotechnology and Biomedical Engineering**, v. 2, n. 1, 2014.
- [105] VIANA, R. M. et al. Nanofibrillated bacterial cellulose and pectin edible films added with fruit purees. **Carbohydrate Polymers**, v. 196, p. 27–32, 2018.
- [106] LEGNANI, C. et al. Bacterial cellulose membrane as flexible substrate for organic light emitting devices. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 3, p. 1016–1020, 2008.
- [107] PURANDARE, S.; GOMEZ, E. F.; STECKL, A. J. High brightness phosphorescent organic light emitting diodes on transparent and flexible cellulose films. **Nanotechnology**, v. 25, n. 094012, 2014.
- [108] ZHU, H. et al. Biodegradable transparent substrates for flexible organic-light-emitting diodes. **Energy and Environmental Science**, v. 6, n. 7, p. 2105–2111, 2013.
- [109] PINTO, E. R. P. et al. Transparent composites prepared from bacterial cellulose and castor oil based polyurethane as substrates for flexible OLEDs. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 44, p. 11581–11588, 2015.
- [110] QI, N. et al. Highly flexible and conductive composite films of silk fibroin and silver nanowires for optoelectronic devices. **RSC Advances**, v. 5, n. 63, p. 50878–50882, 2015.
- [111] LIU, Y. F. et al. Flexible Efficient Top-Emitting Organic Light-Emitting Devices on a Silk Substrate. **IEEE Photonics Journal**, v. 9, n. 5, 7000606, 2017.
- [112] LIU, Y. et al. Flexible organic light emitting diodes fabricated on biocompatible silk fibroin substrate. **Semiconductor Science and Technology**, v. 30, n. 10, 104004, 2015.
- [113] JIANG, C. et al. Mechanical properties of robust ultrathin silk fibroin films. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 13, p. 2229–2237, 2007.
- [114] ISMAIL, N. A.; AMIN, K. A. M.; RAZALI, M. H. (CaCl₂), Glycerol Concentration and Heat Treatment. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 440,

n. 012006, 2018.

[115] LIGUORI, L. et al. Chemical Composition and Antioxidant Properties of Five White Onion (*Allium cepa* L.) Landraces. **Journal of Food Quality**, v. 2017, n. 6873651, 2017.

[116] RODRÍGUEZ GALDÓN, B.; RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ, E. M.; DÍAZ ROMERO, C. Flavonoids in onion cultivars (*Allium cepa* L.). **Journal of Food Science**, v. 73, n. 8, p. C599–C605, 2008.

[117] WANG, Y.; TIAN, W. X.; MA, X. F. Inhibitory effects of onion (*Allium cepa* L.) extract on proliferation of cancer cells and adipocytes via inhibiting fatty acid synthase. **Asian Pacific Journal of Cancer Prevention**, v. 13, n. 11, p. 5573–5579, 2012.

[118] DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4^a ed. [s.l.] Artmed, 2010.

[119] LEE, S. Y. et al. Phenotypic and proteomic analysis of positively regulated gellan biosynthesis pathway in *Sphingomonas elodea*. **Animal Cells and Systems**, v. 21, n. 2, p. 115–123, 2017.

[120] BAJAJ, I. B. et al. Gellan gum: Fermentative production, downstream processing and applications. **Food Technology and Biotechnology**, v. 45, n. 4, p. 341–354, 2007.

[121] RIBEIRO, A. J. et al. Gums' based delivery systems: Review on cashew gum and its derivatives. **Carbohydrate Polymers**, v. 147, p. 188–200, 2016.

[122] ANDRADE, K. C. S. et al. Goma de Cajueiro (*Anacardium occidentale*): Avaliação das Modificações Químicas e Físicas por Extrusão Termoplástica. **Polimeros**, v. 23, n. 5, p. 667–671, 2013.

[123] TORQUATO, D. S. et al. Evaluation of antimicrobial activity of cashew tree gum. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 20, n. 5, p. 505–507, 2004.

[124] **Entenda os benefícios da Cebola (*Allium Cepa*) para a sua saúde**. Disponível em: <<https://www.tecnoveste.com.br/entenda-os-beneficios-da-melancia-allium-cepa-para-sua-saude/>>. Acesso em: 16 jun. 2019.

[125] **Fonte da fábrica de Grau Alimentício Goma Gelana Low Acyl pó**. Disponível em: <<https://portuguese.alibaba.com/product-detail/factory-supply-food-grade-gellan-gum-low-acyl-powder-60230968098.html>>. Acesso em: 16 jun. 2019.

[126] **Goma do cajueiro pode se tornar arma no tratamento do refluxo gastroesofágico**. Disponível em: <<http://agencia.fapesp.br/goma-do-cajueiro-pode-se-tornar-arma-no-tratamento-do-refluxo-gastroesofagico/25543/>>. Acesso em: 4 set. 2019.

[127] MACHADO, R. et al. Exploring the Properties of Genetically Engineered Silk-Elastin-

Like Protein Films. **Macromolecular Bioscience**, v. 15, n. 12, p. 1698–1709, 2015.

[128] MURATA, Y. et al. Preparation of fast dissolving films for oral dosage from natural polysaccharides. **Materials**, v. 3, n. 8, p. 4291–4299, 2010.

[129] ALTMANN, I.; ATZ, N. R.; ROSA, S. M. L. Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis obtidos a partir de amido de milho: uma proposta experimental de produção de biofilmes em sala de aula. **Química Nova na Escola**, v. 40, n. 1, p. 53–58, 2018.

[130] SESHAN, K. **Handbook of Thin-Film Deposition: Processes and Techniques**. 1ª ed. [s.l.] William Andrew, 2001.

[131] WASA, K.; KITABATAKE, M.; ADACHI, H. **Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials**. 1ª ed. [s.l.] William Andrew, 2004.

[132] OHRING, M.; GALL, D.; BAKER, S. P. **Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure Hardcover**. 3ª ed. [s.l.] Academic Press, 2014.

[133] MARTIN, P. M. **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology**. 3ª ed. [s.l.] William Andrew, 2009.

[134] ISSA, M. C. A.; BOECHAT, M.; FASSINI, A. C. Photodynamic therapy in Brazil: 10 years of history. **Surgical & Cosmetic Dermatology**, v. 8, n. 4, p. 17–22, 2017.

[135] HÖNIGSMANN, H. History of phototherapy in dermatology. **Photochemical and Photobiological Sciences**, v. 12, n. 1, p. 16–21, 2013.

[136] LI, J.; ZHANG, G. Q. **Light-Emitting Diodes: Materials, Processes, Devices and Applications**. 1. ed. [s.l.] Springer, 2019.

[137] ORMOND, A. B.; FREEMAN, H. S. Dye sensitizers for photodynamic therapy. **Materials**, v. 6, n. 3, p. 817–840, 2013.

[138] GOMES, A. T. P. C.; NEVES, M. G. P. M. S.; CAVALEIRO, J. A. S. Cancer, photodynamic therapy and porphyrin-type derivatives. **Annals of the Brazilian Academy of Sciences**, v. 90, n. 1, p. 993–1026, 2018.

[139] **Fototerapia e LED**. Disponível em: <<http://www.clinicalumiere.com.br/index.php/procedimentos/fototerapia-e-led%0A>>. Acesso em: 16 jun. 2019.

[140] **Tratamento de LED eficaz para o melasma**. Disponível em: <https://www.maxpress.com.br/Conteudo/1,912959,Tratamento_de_LED_eficaz_para_o_melasma,912959,9.htm>. Acesso em: 16 jun. 2019.

[141] **ILIB – Laserterapia de amplo efeito sistêmico**. Disponível em: <<https://mmo.com.br/pt-br/blog/370-ilib-laserterapia-de-amplo-efeito-sistemico%0A>>.

Acesso em: 16 jun. 2019.

[142] **neoBLUE blanket LED Phototherapy System**. Disponível em: <<https://newborncare.natus.com/products-services/newborn-care-products/jaundice-management/neoblue-blanket-led-phototherapy-system>>. Acesso em: 5 set. 2019.

[143] **Lullaby LED Phototherapy System**. Disponível em: <<https://www.gehealthcare.com/products/maternal-infant-care/lullaby-led-phototherapy-system>>. Acesso em: 5 set. 2019.

[144] **Fototerapia Bilitron Bed 4006**. Disponível em: <<https://fanem.com.br/pt/produtos/bilitron-bed-4006/>>. Acesso em: 5 set. 2019.

[145] **neoBLUE cozy LED Phototherapy System**. Disponível em: <<https://newborncare.natus.com/products-services/newborn-care-products/jaundice-management/neoblue-cozy-led-phototherapy-system>>. Acesso em: 5 set. 2019.

[146] **OmniLux blue**. Disponível em: <<https://omniluxled.com/products/omnilux-blue/>>. Acesso em: 5 set. 2019.

[147] **Omnilux plus**. Disponível em: <<https://omniluxled.com/products/omnilux-plus/>>. Acesso em: 5 set. 2019.

[148] **Omnilux revive**. Disponível em: <<https://omniluxled.com/products/omnilux-revive2/>>. Acesso em: 5 set. 2019.

[149] BAROLET, D. Light-Emitting Diodes (LEDs) in Dermatology. **Seminars in Cutaneous Medicine and Surgery**, v. 27, n. 4, p. 227–238, 2008.

[150] BASKARAN, R.; LEE, J.; YANG, S.-G. Clinical development of photodynamic agents and therapeutic applications. **Biomaterials Research**, v. 22:25, n. 1, 2018.

[151] DEDA, D. K.; ARAKI, K. Nanotechnology, light and chemical action: An effective combination to kill cancer cells. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 12, p. 2448–2470, 2015.

[152] LEE, S. M. et al. A Review of Flexible OLEDs Toward Highly Durable Unusual Displays. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 64, n. 5, p. 1922–1931, 2017.

[153] CHAO, T. C. et al. Highly efficient UV organic light-emitting devices based on Bi(9,9-diarylfuorene)s. **Advanced Materials**, v. 17, n. 8, p. 992–996, 2005.

[154] LEE, S. Y.; ADACHI, C.; YASUDA, T. Blue Oleds: High-Efficiency Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence from Phenoxaphosphine and Phenoxathiin Derivatives (Adv. Mater. 23/2016). **Advanced Materials**, v. 28, p. 4626–4631, 2016.

- [155] KWONG, C. Y. et al. Efficiency and stability of different tris(8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq3) derivatives in OLED applications. **Materials Science and Engineering B**, v. 116, n. 1, p. 75–81, 2005.
- [156] FLEETHAM, T.; LI, G.; LI, J. Efficient Red-Emitting Platinum Complex with Long Operational Stability. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 30, p. 16240–16246, 2015.
- [157] JINNAI, K.; KABE, R.; ADACHI, C. A near-infrared organic light-emitting diode based on an Yb(III) complex synthesized by vacuum co-deposition. **Chemical Communications**, v. 53, n. 39, p. 5457–5460, 2017.
- [158] JEON, Y. et al. A Wearable Photobiomodulation Patch Using a Flexible Red-Wavelength OLED and Its In Vitro Differential Cell Proliferation Effects. **Advanced Materials Technologies**, v. 3, n. 5, 1700391, 2018.
- [159] EVANS, J. High-tech bandages lighten the load of light therapy. **Nature Medicine**, v. 15, n. 7, p. 713, 2009.
- [160] LIU, Y.; PHARR, M.; SALVATORE, G. A. Lab-on-Skin: A Review of Flexible and Stretchable Electronics for Wearable Health Monitoring. **ACS Nano**, v. 11, n. 10, p. 9614–9635, 2017.
- [161] **Lâminas para Microscopia.** Disponível em: <<https://www.globaltradebr.com.br/pub/media/catalog/pdf/Lâminas para microscopia.pdf>>. Acesso em: 12 ago. 2019.
- [162] LIU, J.; LU, Y. Preparation of aptamer-linked gold nanoparticle purple aggregates for colorimetric sensing of analytes. **Nature Protocols**, v. 1, n. 1, p. 246–252, 2006.
- [163] **ITO Glass Patterning and Components.** Disponível em: <http://plus.webdo.com.tw/userfiles/lumtec/files/2017DM/ITO DM03062018-03_T.PDF>. Acesso em: 3 ago. 2019.
- [164] DIAS, S. et al. Large scale manufacturing of puree-only edible films from onion bulb (Allium cepa L.): Probing production and structure – processing – property correlations. **Industrial Crops & Products**, n. 111847, 2019.
- [165] BARRETO, M. R. et al. Genotoxicological safety assessment of puree-only edible films from onion bulb (Allium cepa L.) for use in food packaging-related applications. **Journal of Food Science**, v. 85, n. 1, p. 201–208, 2019.
- [166] **MB-ProVap-5.** Disponível em: <<http://www.mbraun.com/products/coating-equipment/vacuum-deposition/mb-provap-5>>. Acesso em: 2 dez. 2018.

- [167] RIOS, L. B. **Desenvolvimento de Filmes de Óxido de Índio-Estanho (ITO) para Aplicação em Eletrônica Orgânica**. 2017. 109 f. Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). 2017.
- [168] **KLA-Tencor (modelo D-100)**. Disponível em: <<https://www.kla-tencor.com/>>. Acesso em: 19 jun. 2019.
- [169] **Shimadzu (modelo UV-1800)**. Disponível em: <<https://www.shimadzu.com/>>. Acesso em: 19 jun. 2019.
- [170] **FEI (modelo Quanta 250)**. Disponível em: <<https://www.fei.com/>>. Acesso em: 19 jun. 2019.
- [171] **Bruker (modelo Multimode-8)**. Disponível em: <<https://www.bruker.com/>>. Acesso em: 19 jun. 2019.
- [172] **MPP-21100-10**. Disponível em: <<https://www.brukerafmprobes.com/Product.aspx?ProductID=3386>>. Acesso em: 5 jul. 2019.
- [173] **Bruker (modelo D8 Advance)**. Disponível em: <<https://www.bruker.com/>>. Acesso em: 19 jun. 2019.
- [174] PAUW, L. J. VAN DER. A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape. **Philips Research Reports**, v. 13, n. 1, p. 1–9, 1958.
- [175] **Ecopia (modelo HMS-3000)**. Disponível em: <<http://www.ecopia21.co.kr/eng/index.php>>. Acesso em: 19 jun. 2019.
- [176] **EMIC (modelo DL 2000)**. Disponível em: <<http://www.emic.com.br/>>.
- [177] **ASTM D882-18, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting**. Disponível em: <www.astm.org>. Acesso em: 16 maio. 2019.
- [178] **Keithley (modelo 2400)**. Disponível em: <<https://www.tek.com/>>. Acesso em: 19 jun. 2019.
- [179] **Newport (modelo 918D-SL-OD3)**. Disponível em: <<https://www.newport.com/>>. Acesso em: 19 jun. 2019.
- [180] **Newport (modelo 1936-C)**. Disponível em: <<https://www.newport.com/>>. Acesso em: 19 jun. 2019.
- [181] **LabVIEW**. Disponível em: <<https://www.ni.com/pt-br/shop/labview.html>>. Acesso em: 19 jun. 2019.
- [182] FORTUNATO, E. et al. Surface modification of a new flexible substrate based on hydroxypropylcellulose for optoelectronic applications. **Thin Solid Films**, v. 442, p. 127–131, 2003.

- [183] LEGNANI, C. et al. Transparent bacterial cellulose nanocomposites used as substrate for organic light-emitting diodes. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, p. 16718–16723, 2019.
- [184] THYGESEN, A. et al. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. **Cellulose**, v. 12, n. 6, p. 563–576, 2005.
- [185] SANDOVAL-PAZ, M. G.; RAMÍREZ-BON, R. Indium tin oxide films deposited on polyethylene naphthalate substrates by radio frequency magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 8, p. 2596–2601, 2009.
- [186] GULEN, M. et al. Role of annealing temperature on microstructural and electro-optical properties of ITO films produced by sputtering. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24, n. 2, p. 467–474, 2013.
- [187] WU, W.-F.; CHIOU, B.-S.; HSIEH, S.-T. Effect of Sputtering Power on the Structural and Optical Properties of ITO Films. **Semiconductor Science and Technology**, v. 9, n. 6, p. 1242–1249, 1994.
- [188] MALATHY, V. et al. Amorphous to crystalline transition and optoelectronic properties of nanocrystalline indium tin oxide (ITO) films sputtered with high rf power at room temperature. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, p. 1508–1516, 2009.
- [189] LEÓN, P. G.; ROJAS, A. M. Gellan gum films as carriers of l-(+)-ascorbic acid. **Food Research International**, v. 40, n. 5, p. 565–575, 2007.
- [190] WU, C.-C.; DIAO, C.-C. Effects of substrate temperature on the properties of the indium tin oxide thin films deposited by sputtering method. **MATEC Web of Conferences**, v. 185, n. 00006, 2018.
- [191] GONÇALVES, G. et al. Influence of post-annealing temperature on the properties exhibited by ITO, IZO and GZO thin films. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 24, p. 8562–8566, 2007.
- [192] AKKAD, F. EL et al. Effect of Substrate Temperature on the Structural, Electrical and Optical Properties of ITO Films Prepared by RF Magnetron Sputtering. **Physica Status Solidi**, v. 177, n. 2, p. 445–452, 2000.
- [193] MAIYA, B. Photodynamic Therapy (PDT): 2. Old and new photosensitizers. **Journal of Science Education**, v. 5, n. 6, p. 15–29, 2000.
- [194] LEE, J.-H. Effects of substrate temperature on electrical and optical properties ITO films deposited by r.f. magnetron sputtering. **Journal of Electroceramics**, v. 23, p. 554–558, 2009.

- [195] CRUZ, L. R. et al. Influence of pressure and annealing on the microstructural and electro-optical properties of RF magnetron sputtered ITO thin films. **Materials Research Bulletin**, v. 39, p. 993–1003, 2004.
- [196] HAACKER, G. New figure of merit for transparent conductors. **Journal of Applied Physics**, v. 47, n. 9, p. 4086–4089, 1976.
- [197] HO KIM, J. et al. Al-doped ZnO/Ag/Al-doped ZnO multilayer films with a high figure of merit. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 14805–14810, 2015.
- [198] SHIGESATO, Y. et al. Early stages of ITO deposition on glass or polymer substrates. **Vacuum**, v. 59, p. 614–621, 2000.
- [199] TANG, W. et al. Optical Property and the Relationship between Resistivity and Surface Roughness of Indium Tin Oxide Thin Films. **Physics Procedia**, v. 32, p. 680–686, 2012.
- [200] ESHAGHI, A.; GRAELI, A. Optical and electrical properties of indium tin oxide (ITO) nanostructured thin films deposited on polycarbonate substrates “thickness effect”. **Optik**, v. 125, n. 3, p. 1478–1481, 2014.
- [201] CHOI, H.-J. et al. Crystallized Indium-Tin Oxide (ITO) Thin Films Grown at Low Temperature onto Flexible Polymer Substrates. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 1, n. 5, p. Q106–Q109, 2012.
- [202] YOU, Y. Z. et al. Electrical and optical study of ITO films on glass and polymer substrates prepared by DC magnetron sputtering type negative metal ion beam deposition. **Materials Chemistry and Physics**, v. 107, p. 444–448, 2008.
- [203] **MS Windows - Gwyddion-2.53**. Disponível em: <<http://gwyddion.net/>>. Acesso em: 27 jun. 2019.
- [204] TROMANS, D. Elastic Anisotropy of HCP Metal Crystals and Polycrystals. **International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences**, v. 6, n. 4, p. 462–483, 2011.
- [205] PAWLACZYK, M.; LELONKIEWICZ, M.; WIECZOROWSKI, M. Age-dependent biomechanical properties of the skin. **Advances in Dermatology and Allergology**, v. 30, n. 5, p. 302–307, 2013.
- [206] LAUKHINA, E. et al. Attractive mechanical properties of a lightweight highly sensitive bi layer thermistor: Polycarbonate/organic molecular conductor. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 108, n. 012050, 2016.
- [207] TRAN, D.-P.; LU, H.-I.; LIN, C.-K. Conductive Characteristics of Indium Tin Oxide Thin Film on Polymeric Substrate under Long-Term Static Deformation. **Coatings**, v. 8, n. 6,

p. 212–227, 2018.

[208] COURVOISIER, E.; BICABA, Y.; COLIN, X. Multi-scale and multi-technical analysis of the thermal degradation of poly(ether imide). **Polymer Degradation and Stability**, v. 147, p. 177–186, 2018.

[209] SANGMIN LEE et al. Bendability optimization of flexible optical nanoelectronics via neutral axis engineering. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, n. 256, 2012.

[210] LIU, B. et al. Efficient hybrid white organic light-emitting diodes with extremely long lifetime: the effect of n-type interlayer. **Scientific Reports**, v. 4, n. 7198, 2015.

[211] YUN, H. J. et al. Silver nanowire-IZO-conducting polymer hybrids for flexible and transparent conductive electrodes for organic light-emitting diodes. **Scientific Reports**, v. 6, n. 34150, 2016.

[212] TORDERA, D. et al. Low current density driving leads to efficient, bright and stable green electroluminescence. **Advanced Energy Materials**, v. 3, n. 10, p. 1338–1343, 2013.

[213] KIM, M. et al. Design of a MoOx/Au/MoOx transparent electrode for high-performance OLEDs. **Organic Electronics**, v. 36, p. 61–67, 2016.

[214] KIM, J. G. et al. Room temperature processed high mobility W-doped In₂O₃ electrodes coated via in-line arc plasma ion plating for flexible OLEDs and quantum dots LEDs. **Scientific Reports**, v. 8, n. 12019, 2018.

[215] LU, S.-K. et al. Flexibility of the Indium Tin Oxide Transparent Conductive Film Deposited Onto the Plastic Substrate. **Smart Science**, v. 2, n. 1, p. 7–12, 2014.

[216] UMMARTYOTIN, S. et al. Development of transparent bacterial cellulose nanocomposite film as substrate for flexible organic light emitting diode (OLED) display. **Industrial Crops and Products**, v. 35, n. 1, p. 92–97, 2012.

[217] ZHANG, Y. et al. Charge carrier injection and transport in PVK: Alq₃ blend films. **Journal of Physics D Applied Physics**, v. 36, n. 16, p. 2006–2009, 2003.

[218] MIN, S. H.; KIM, C. K.; MOON, D. G. Flexible top emission organic light emitting diodes with Ni and Au anodes deposited on a cellulose paper substrate. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 584, n. 1, p. 27–36, 2013.

[219] JUN-SONG, C. et al. Organic Light-Emitting Diodes with Magnesium Doped CuPc as an Efficient Electron Injection Layer. **Chinese Physics Letters**, v. 25, n. 2, p. 719–721, 2008.

[220] ZHANG, T. et al. Efficient fluorescent white organic light-emitting devices with a reduced efficiency roll-off based on a blue ambipolar fluorescent emitter. **Current Applied Physics**, v. 14, n. 5, p. 680–684, 2014.

- [221] GOMEZ, E. F.; STECKL, A. J. Improved performance of OLEDs on cellulose/epoxy substrate using adenine as a hole injection layer. **ACS Photonics**, v. 2, n. 3, p. 439–445, 2015.
- [222] ZHANG, X.; ROLANDI, M. Engineering strategies for chitin nanofibers. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 5, n. 14, p. 2547–2559, 2017.
- [223] **MB-ProVap-7**. Disponível em: <<https://mbraun.de/products/coating-equipment/vacuum-deposition/mb-provap-7/>>. Acesso em: 19 jun. 2019.