

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
DOUTORADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

SANDRO FERNANDES FIRMINO

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS CONDUTORES TRANSPARENTES DE NANOFIOS DE
PRATA DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATOS RÍGIDOS**

Porto Alegre
2018

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS CONDUTORES
TRANSPARENTES DE NANOFIOS DE PRATA DEPOSITADOS SOBRE
SUBSTRATOS RÍGIDOS**

SANDRO FERNANDES FIRMINO

BACHAREL E LICENCIADO EM FÍSICA

MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre
Agosto, 2018**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS CONDUTORES
TRANSPARENTES DE NANOFIOS DE PRATA DEPOSITADOS SOBRE
SUBSTRATOS RÍGIDOS**

SANDRO FERNANDES FIRMINO

BACHAREL E LICENCIADO EM FÍSICA

MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

ORIENTADOR: Prof. Dr. ADRIANO FRIEDRICH FEIL

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. RICARDO MEURER PAPALÉO

Tese realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGTEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Trabalho financiado pelo Projeto CNPq PVE – Processo Nº 401449/2014-9, bolsa de incentivo PUCRS.

**Porto Alegre
Agosto, 2018**

Ficha Catalográfica

F525d Firmino, Sandro Fernandes

Desenvolvimento de filmes finos condutores transparentes de nanofios de prata depositados sobre substratos rígidos / Sandro Fernandes Firmino . – 2018.

149.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Friedrich Feil.

Co-orientador: Prof. Dr. Ricardo Meurer Papaléo.

I. Filme Fino Condutor Transparente de Nanofios de prata. I. Feil, Adriano Friedrich. II. Papaléo, Ricardo Meurer. III. Título.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
 ESCOLA POLITÉCNICA
 PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**Desenvolvimento de Filmes Finos Condutores
 Transparentes de Nanofios de Prata Depositados sobre
 Substratos Rígidos**

CANDIDATO: SANDRO FERNANDES FIRMINO

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.


 DR. ADRIANO FRIEDRICH FEIL - ORIENTADOR


 DR. RICARDO MEURER PAPALÉO - CO-ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA


 DR. DANIEL LORSCHETTER BAPTISTA - PGCIMAT - UFRGS


 DR. JOÃO BERNARDES DA ROCHA FILHO - DO PPGECM - PUCRS


 DR. ROBERTO HUBLER - DO PGETEMA - PUCRS

PUCRS

Campus Central
 Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 505 - CEP: 90619-900
 Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
 E-mail: engenharia.pg.materiais@puhrs.br
 www.puhrs.br/politecnica

“O mérito do bem está na dificuldade. Não há mérito em fazer o bem sem trabalho e quando nada custa. Deus tem mais em conta o pobre que reparte seu único pedaço de pão do que o rico que não dá senão seu supérfluo”.

(Allan Kardec)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família, em especial a minha filha e esposa, Yasmin Soares Firmino e Taís Aguiar Soares Firmino.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a minha família pelo amor, ajuda, compreensão e companheirismo principalmente nos momentos complicados do trabalho e da vida.

A Deus e aos bons espíritos pela inspiração, amparo e proteção.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Adriano Friedrich Feil e Prof. Dr. Ricardo Meurer Papaléo, muito obrigado pela oportunidade de poder ampliar o entendimento da física e ciências dos materiais.

Aos colegas Pedro Migowski, Samuel Corvello Vilar, Dario Eberhardt e Raquel Silva Thomaz pela convivência, apoio técnico e amizade.

Aos colaboradores do Laboratório de Microscopia e Microanálises (LabCEMM), Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais (IPR), Laboratório de Síntese de Materiais Nanoestruturados (LASINE), Laboratório de Materiais e Nanociências (LMN) e ao IDEIA Instituto de P&D da PUCRS por todas as informações, auxílios e orientações na realização das análises.

À Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul pela oportunidade da realização da pesquisa e a CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	6
AGRADECIMENTOS	7
SUMÁRIO	8
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	19
LISTA DE SÍMBOLOS	21
RESUMO	23
ABSTRACT	24
1. INTRODUÇÃO	25
2. OBJETIVOS	28
2.1. Objetivos Específicos	28
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3.1. Filme Fino Condutor Transparente - TCTF	29
3.2. TCTFs com Nanofios de Prata - AgNWs.....	31
3.2.1. Síntese dos AgNWs	33
3.3. Fabricação de Redes de AgNWs.....	38
3.4. Propriedades Elétricas e Ópticas em Redes de AgNWs.....	42
3.5. Técnicas de Otimização das Propriedades Elétricas e Ópticas em TCTFs com AgNWs	45
3.5.1. Evolução elétrica e morfológica durante o recozimento térmico	50
3.5.2. Figura de Mérito - Φ	54
3.6. Aplicações de Redes de AgNWs.....	55
3.6.1. Célula Solar Orgânica	55
3.6.2. Aquecedores Transparentes	57
3.6.3. Diodos Emissores de Luz Orgânicos - OLEDs.....	58
3.6.4. Visores Flexíveis e Visíveis e Telas Sensíveis ao Toque	59
4. FILMES FINOS CONDUTORES TRANSPARENTES – MÉTODO CONVENCIONAL	60
4.1. Produção dos Nanofios de Prata – AgNWs	60
4.1.1 Descrição dos Processos das Sínteses dos AgNWs.	61
4.2. Produção dos TCTFs de AgNWs	70
4.2.1 Preparação dos Substratos	70
4.2.2 Técnica de Deposição	70

4.3. Técnicas de Análise	71
4.3.2. Análises por Microscopia.....	72
4.3.3. Análise Termogravimétrica (TGA)	73
4.3.4. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	73
4.3.5. Espectroscopia na Região do UV-Vis-NIR	73
4.3.6. Caracterização Elétrica - Resistência.....	75
4.3.6.1. Preparação dos Contatos Elétricos.....	75
4.3.6.2. Voltametria Cíclica (VC).....	76
4.3.6.3. Análise da Resistência Elétrica em Função da Temperatura.....	77
4.3.7. Caracterização Elétrica - Impedância.....	78
4.3.7.1. Análise da Impedância em Temperaturas Altas.....	78
4.3.7.2. Análise da Impedância em Temperaturas Baixas.....	81
4.4. Resultados e Discussões	83
4.4.1. Influência da Concentração de Ag sobre as Propriedades Ópticas.	83
4.4.2. Condições de Reprodutibilidade do Sistema.....	84
4.4.3. Influência do Recozimento Térmico na Morfologia das Redes de AgNWs.	86
4.4.3.1. Análise Termogravimétrica (TGA).....	88
4.4.3.2. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	88
4.4.4. Transporte Elétrico	90
4.4.5. Evolução da Resistência Elétrica “ <i>in situ</i> ” com Tratamento Térmico.....	93
4.4.6. Evolução da Resistência Elétrica em Ciclos de Recozimento Térmico.....	96
4.4.7. Otimização das Propriedades Elétrica e Óptica	100
4.4.8. Análise da Impedância Elétrica em Função da Temperatura	106
5. FILMES FINOS CONDUTORES TRANSPARENTES – MÉTODO ALTERNATIVO.....	110
5.1. Técnica de Deposição Vibração Mecânica Controlada Vertical - VMCV....	111
5.1.1. Metodologia de Deposição.....	112
5.1.2. Breve Revisão Bibliográfica	113
5.1.3. Resultados e Discussões.....	115
5.1.3.1 Testes de Homogeneidade dos AgNWs sobre o Substrato.....	115
5.1.3.2 Comparativo Óptico entre as Técnicas Spin Coating e VMCV.....	118
5.1.3.3 Comparativo Elétrico entre as Técnicas Spin Coating e VMCV.....	124
5.1.3.4 Otimização das Propriedades Elétricas e Ópticas.....	127
6. CONCLUSÕES.....	131

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	134
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	135
ANEXO: Relatório Descritivo de Patente de Invenção.....	148

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Esquema ilustrativo do mecanismo proposto para explicar o crescimento de nanofios de prata com seções transversais pentagonais. As extremidades são terminadas por facetas {111}, e as superfícies laterais são delimitadas por facetas {100}. A forte interação entre PVP e as facetas {100} é indicada com uma cor cinza-escuro, e a interação fraca com as facetas {111} é marcada por uma cor azul claro. As linhas vermelhas nas superfícies finais representam os limites gêmeos que podem servir como locais ativos para a adição de átomos de prata [46]..35
- Figura 3.2. a) Comprimento dos nanofios de prata e b) diâmetro dos nanofios de prata em função do tempo para três temperaturas de reação [47].....36
- Figura 3.3. (A) Condições de reação para sintetizar nanofios com comprimentos e diâmetros distintos. (B) imagem SEM dos nanofios de prata após o crescimento por 0,3 h a 160°C. Os nanofios possuem 42 ± 5 nm de diâmetro e $3 \pm 0,5$ μ m de comprimento. (C) imagem SEM dos nanofios após 5 h e 130°C. Os nanofios possuem 85 ± 25 nm de diâmetro e 25 ± 5 μ m de comprimento. A barra de escala na inserção é de 200nm [47].....37
- Figura 3.4. (A) Esquema do processo da síntese de AgNWs muito longos através do processo polioli de sucessivo crescimento multipassos (SMG). Imagens SEM (B e D) e distribuição do comprimento (C e E) para a síntese dos AgNWs pelos diferentes processos experimentais: (A e B) nanofios curtos obtidos por um processo de síntese convencional (ref:25) sem otimização. (D e E) AgNWs muito longos obtidos pelo processo SMG. Barras de escala de SEM de 100 μ m em B, e 4 μ m em D. O comprimento dos nanofios de prata em A está abaixo dos 30 μ m [34].....38
- Figura 3.5. Variados Métodos de Deposição [57]..... 39
- Figura 3.6. a) Esquema com o processo de fabricação do polímero-nanofibra, pela deposição por *eletrospinning*. b) Imagens SEM com resoluções de 1 mm e 200 nm dos nanofios de ouro. c) Nanofios de ouro depositados em diversos substratos: vidro, PET, papel, tecido e vidro curvilíneo [25]..... 40
- Figura 3.7. Circuito elétrico com nanofios de ouro depositados no papel, e a sequência de imagens SEM demonstrando a flexibilidade dos nanofios [25].....41
- Figura 3.8. Vista superior e lateral de grade metálica sobre o substrato [58]..... 42
- Figura 3.9. Espectro de transmitância Vis-NIR (substrato subtraído) do ITO, AZO, PEDOT: PSS (polímero condutor), AgNWs e CNTs [46]..... 43
- Figura 3.10. Valores da transmitância óptica ($\lambda=550$ nm) pela resistência da folha com três diferentes configurações de relação de aspecto dos nanofios em

- uma rede de nanofios em TCTFs [47].....44
- Figura 3.11. a) Imagem (*SEM*) dos nanofios de prata utilizados no estudo; b) Nanofios de prata são depositados por *Spray-Coating* sobre o substrato *PET*. Seguido pela remoção e giro dos nanofios no *PET*, e a utilização de um rolo para pressionar os nanofios de prata sobre o substrato, com uma temperatura controlada [68]. 47
- Figura 3.12. Imagem de *SEM* dos nanofios de prata depositados por *Spray-Coating* (60°C) sobre o substrato de *PET*; com diferentes adesões. a) Sem o uso do rolo. b) Com a utilização do rolo. c) Com rolo a 165°C [68].....47
- Figura 3.13. a) Gráfico da transmitância óptica em função do comprimento de onda para os materiais de análise: *PET*, Nanofios de prata (*AgNWs*) aplicados difusamente e com a utilização do rolo. b) Gráfico da densidade de corrente pela tensão aplicada para os materiais: *ITO*, Nanofios de prata com e sem a utilização do rolo [68]. 48
- Figura 3.14. a) Diagrama esquemático da configuração experimental, com uma rede contínua de nanofios que permite a passagem da corrente entre dois eletrodos metálicos. b) Imagens de *SEM* com inclinação (45°) do contato de *AgNWs* inicial. (c, d) contatos de *AgNWs* após o tratamento elétrico; diferentes morfologias dos contatos de nanofios de prata são observadas. e) Vista mais ampla de vários contatos dos nanofios de prata após a passagem da corrente. As setas indicam a deformação dos contatos nas junções entre os *AgNWs* [69]..... 49
- Figura 3.15. (a) A variação da resistência da folha com o tempo em diferentes condições de tratamento elétrico. Os filmes foram tratados com 0,10, 0,15 e 0,20 A e estabilizados após cerca de 30 s, sem alterações significativas após mais de 20 minutos de tratamento contínuo. As curvas de tensão e corrente foram limitadas em 0,20 A, conforme o gráfico inserido em (a). (b) Limite de corrente foi controlado e seu valor aumentado nos tempos indicados na figura, e as análises das resistências de folhas de duas redes de *AgNWS* com diferentes densidades de área de nanofios [69].....49
- Figura 3.16. Imagem de alta resolução *TEM* do *PVP* sobre os nanofios de prata. A natureza cristalina do nanofio pode ser observada [70].....50
- Figura 3.17.(a) Variação da resistência elétrica de uma rede de nanofios de prata durante um recozimento térmico no ar que vai da temperatura ambiente a 500°C com uma velocidade de rampa de aquecimento de 2°C/min (linha contínua preta). A linha tracejada vermelha indica os resultados de um segundo espécime similar submetido ao mesmo recozimento, mas somente até 255°C, temperatura à qual a resistência mínima é atingida para esta amostra, e foi arrefecida posteriormente. As imagens *SEM* mostram as alterações morfológicas da rede em diferentes estágios indicados no gráfico pelas letras b, c e d: (b) como depositado (c) resistência ótima (255°C) (d) após esferoidização (500°C) [70]...51

- Figura 3.18. Impacto do diâmetro dos nanofios de prata em três redes com mesma densidade de massa $\approx 50 \text{ mg/m}^2$. Foram realizadas rampas de aquecimento a partir da temperatura ambiente a uma taxa de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ [70].....53
- Figura 3.19. Estrutura típica de uma célula solar orgânica, onde os nanofios de prata funcionam como anodo [4].....55
- Figura 3.20. Célula solar orgânica flexível em operação (esquerda) e as curvas I-V em ângulos diferentes (direita) [56].....56
- Figura 3.21. Experimentos de aquecimento que mostram a temperatura em função do tempo para um aquecedor de filme de $35 \Omega/\square$ em um substrato PEN de $125\mu\text{m}$ em diferentes tensões aplicadas. Inserção: derivado da temperatura versus tempo em 5V de viés aplicado [76].....58
- Figura 3.22. Etapas de produção de uma tela flexível e transparente, com redes de nanofios de cobre depositados entre duas camadas de polímeros condutores [90].....59
- Figura 4.1. Sistema utilizado para a síntese dos nanofios de prata. a) Balão de 50 ml onde ocorre a síntese; b) Banho de óleo; c) Agitador magnético com aquecimento; d) Termopar tipo J; e) Sistema PID; f) Visor de temperatura em $^\circ\text{C}$ (o número verde representa o *setpoint* e o vermelho a temperatura atual do óleo).....61
- Figura 4.2 Imagem de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) dos nanofios de prata da síntese Co 38 depositados sobre substrato de vidro em temperatura ambiente.....64
- Figura 4.3. Esquema do procedimento da produção dos nanofios de prata por etapas.....66
- Figura 4.4. Procedimento de purificação das amostras em cada etapa da síntese ..66
- Figura 4.5. Fotografia da solução de nanofios de prata/etanol da síntese Co 51 etapa 2.....69
- Figura 4.6. Imagem de MEV-FEG dos nanofios de prata da síntese Co 51 etapa 2 sobre o substrato de vidro, sem tratamento térmico. a) resolução de $100\mu\text{m}$, e b) com $2 \mu\text{m}$ de resolução e medidas do diâmetro dos AgNWs em nm.....69
- Figura 4.7. Fotografia do *Spin Coater* utilizado na preparação das amostras de TCTF de AgNWs.....70
- Figura 4.8. Exemplo do procedimento de nomeação e numeração dos TCTFs de AgNWs produzidos por *Spin Coating*.....71

- Figura 4.9. a) suporte do UV-VIS com uma abertura circular de 12 mm, em b) as dimensões do substrato de vidro; c) as três regiões estudadas (T_1 , T_2 e T_3) da transmissão da luz pelo substrato.....74
- Figura 4.10. Desenho do posicionamento dos contatos de tinta prata sobre o TCTF de AgNWs. a) apresenta a disposição geométrica de dois contatos sobre o TCTF, com a sua respectiva distância de separação. Em b), apresenta dois fios de cobre colados com a tinta prata sobre os dois contatos (medida de duas pontas) da figura a), e em c) a disposição de contatos com quatro fios de cobre colados com a tinta prata (medida de quatro pontas).....75
- Figura 4.11. Fotografia da tela do software do potenciostato *Gamry* para as medidas de voltametria cíclica nos TCTFs de AgNWs.....76
- Figura 4.12. (a) Desenho esquemático do aparato experimental utilizado para as medidas “*in situ*” da resistência elétrica com tratamento térmico. (b) Ilustra uma fotografia do aparato experimental deste sistema.....77
- Figura 4.13. (a) Diagrama esquemático mostrando os principais componentes da experiência. (b) Ilustra uma fotografia do aparato experimental deste sistema.....79
- Figura 4.14. Ilustra uma fotografia do suporte do TCTF da cana de medidas e as posições dos quatro contatos elétricos, e do sensor de temperatura Pt 100..... 81
- Figura 4.15. Esquema elétrico do Equipamento de Medida: O computador controla os equipamentos através de uma interface G-PIB possibilitando a aquisição dos dados..... 82
- Figura 4.16. Ilustra uma fotografia do suporte do equipamento de criogenia com a indicação da posição do TCTF e das posições dos quatro contatos elétricos para as medidas em baixa temperatura 82
- Figura 4.17. Gráfico da transmissão óptica em função do comprimento de onda de filmes com diferentes concentrações de Ag na camada84
- Figura 4.18. Gráfico da transmissão óptica em função do comprimento de onda dos nove filmes depositados sob as mesmas condições de deposição.....85
- Figura 4.19. Sequência de imagens de microscopia eletrônica de varredura dos nanofios de Ag depositados sobre substrato de vidro (a) a temperatura ambiente e tratados termicamente por 1 h a (b) 100 °C, (c) 150 °C, (d) 200 °C, (e) 300 °C e (f) 400 °C. (g) e (h) correspondem a imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras sem tratamento térmico e com tratamento térmico a 200 °C, respectivamente..... 87
- Figura 4.20. Curva termogravimétrica em ar sintético de nanofios de prata recobertos por PVP.....88

- Figura 4.21. a) e c) Espectros survey de XPS de nanofios de Ag obtidos antes e após tratamento térmico e b) e d) Espectros de XPS de alta resolução para a região Ag3d dos nanofios de Ag obtidos antes e após tratamento térmico.....90
- Figura 4.22. (a) e (b) curvas representativas das medidas de i versus V para quatro TCTFs de AgNWs, um sem tratamento térmico (como depositado) e três submetidos a diferentes tratamentos térmicos (100°C, 200°C e 300°C). Em (c) curva de $R \times T_{\text{Tratamento}}$ obtidas do inverso da inclinação das curvas i versus V dos painéis (a) e (b). Em todas estas medidas, utilizou-se a técnica de duas pontas. As dimensões das amostras e as distâncias entre contatos de toda a série de filmes finos estudada foram padronizadas.....91
- Figura 4.23. Medidas representativas das medidas de impedância em função da frequência para (a) para amostra sem tratamento térmico e (b) após tratamento térmico de recozimento à $T = 200^\circ\text{C}$ por 1h. Nestas medidas foi utilizada a técnica de quatro pontas. As dimensões das amostras e as distâncias entre contatos de toda a série de filmes finos estudada foram padronizadas92
- Figura 4.24. (a) Variação da resistência elétrica *in situ* de dois filmes de AgNWs (síntese Co 38) com diferentes concentrações de Ag sob uma taxa de aquecimento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$. Foi utilizada a técnica de duas pontas para as medidas elétricas. A transmissão óptica do filme (SSF 304) mais concentrado (1,650 mg) de cor preta é 55,4%, e 67,5% a do filme (SSF 302) menos concentrado (0,825 mg) de cor vermelha, valores obtidos em 550nm. As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostram as alterações morfológicas da rede em diferentes estágios indicados no gráfico pelas letras *b*, *c* e *d*: (b) como depositado (c) 260°C , ocorrência de sinterização nas junções dos nanofios de prata, (d) 400°C completa esferoidização da rede. A escala do eixo Y é uma função Log de base 10.....94
- Figura 4.25. Variação da resistência elétrica *in situ* do filme SSF 290 durante uma rampa de aquecimento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ até 260°C . Durante o intervalo de tempo de 15min a 120min a temperatura permaneceu constante em 260°C . Foi utilizada a técnica de duas pontas para as medidas elétricas.....96
- Figura 4.26. Gráfico da variação da temperatura da chapa quente em função do tempo de um ciclo completo de medidas. Os pontos em preto representa a etapa de aquecimento controlado pelo sistema PID da Novus em taxas de aquecimento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$, e os pontos de cor azul a etapa de resfriamento do sistema, mas sem controle de temperatura98
- Figura 4.27. Evolução da resistência elétrica nos ciclo 1 e 2 do filme SSF 486 em função da temperatura, sendo que em (a) é a etapa de aquecimento e (b) de resfriamento.....98

- Figura 4.28. Os pontos no gráfico de cor preta representa a evolução da resistência “*in situ*” em função da temperatura do filme SSF 481 durante o primeiro ciclo de tratamento térmico, e de cor azul do 2º ciclo.99
- Figura 4.29. Evolução da resistência “*in situ*” em função da temperatura de três filmes com diferentes concentrações de Ag sobre o substrato, durante um recozimento térmico com uma taxa de aquecimento de 15°C/min. Os pontos em vermelho pertencem ao filme menos concentrado (0,131mg e 87,6% de transmissão), de cor azul o filme com maior concentração de Ag SSF 401 (0,218 mg e 80,2%T) e os pontos de cor preta, pertencem ao filme SSF 406 com 0,174mg de concentração de Ag e 83,2% de transmissão óptica.....103
- Figura 4.30. (a) Curva da evolução da resistência elétrica “*in situ*” do TCTF SSF 446 com 0,218 mg de concentração de Ag e 80,4% de transmissão óptica, em função da temperatura em três etapas distintas de tratamento térmico. Etapa 1: Aquecimento de 30 a 250°C, etapa: 2 constante em 250°C por 5 minutos e etapa: 3 resfriamento de 250°C a 30°C. (b) Curvas de transmissão óptica em função do comprimento de onda do TCTF SSF 446, T_{inicial} (antes do tratamento térmico) e T_{final} (após o tratamento térmico). 105
- Figura 4.31. Medidas da Impedância em função da temperatura do TCTF 513 para duas frequências fixas (37 Hz e 1 kHz). 106
- Figura 4.32. Medidas de impedância em função da frequência (107 Hz – 220 kHz) do TCTF 513 realizadas em seis temperaturas (80 K, 100 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K)..... 107
- Figura 4.33. Medidas representativas do comportamento da impedância elétrica em função da frequência para cinco temperaturas: 18°C e 107°C (a), 150°C (b), 200°C (c) e 230°C (d)..... 108
- Figura 4.34. Comportamento da impedância em função da temperatura (para frequência de 107 Hz) durante o tratamento térmico 109
- Figura 5.1: Fotografias dos equipamentos do sistema VMCV. Em (a) o alto-falante com um suporte de plástico para posicionamento do substrato, e (b) o gerador de áudio.111
- Figura 5.2: (a) desenho esquemático do sistema de alto-falante e a haste de posicionamento do substrato. A haste (2) é fixada no centro geométrico do cone do alto-falante (1) de modo a receber a vibração mecânica gerada pela frequência controlada pelo gerador de áudio. (3) Representa o local de posicionamento do substrato sobre a haste, e (4) a solução de AgNWs sobre o substrato. (b) uma fotografia do sistema de alto-falante construído para as deposições dos filmes finos de nanofios de prata....112
- Figura 5.3: Tubo de PVC revestido internamente com uma espuma de isolamento acústico, fechado na parte superior por uma tampa de acrílico transparente. Dentro do tubo de PVC é colocado o alto-falante sobre uma

- base de madeira e esponja, observa-se dentro deste tubo o substrato já posicionado sobre a haste de plástico do alto-falante.....112
- Figura 5.4: Simulação da distribuição do campo elétrico em um campo de onda superficial de duas dimensões [96]...114
- Figura 5.5: Desenho esquemático das regiões “meio” e “borda” sobre o substrato de vidro. Dimensão do substrato: 20 mm de largura e 25 mm de comprimento.....116
- Figura 5.6: a) suporte do UV-VIS com uma abertura circular de 12 mm, em b) as dimensões do substrato de vidro (25 mm de comprimento, 20 mm de largura e 1 mm de espessura); c) posições: T_1 , T_2 e T_3 , do substrato utilizado nas medidas da transmissão óptica...118
- Figura 5.7: Curvas da transmissão óptica em relação ao comprimento de onda dos filmes depositados por *Spin Coating*, em três regiões: sendo T_1 e T_2 , as regiões laterais sobre o substrato, e T_3 a medida na região do centro geométrico do substrato. (a) é o gráfico do filme SSF 454, (b) do SSF 461, (c) SSF 462, (d) SSF 463 e (e) do SSF 464.....121
- Figura 5.8: Curvas de transmissão óptica em relação ao comprimento de onda dos filmes depositados por VMCV, medida realizadas nas três regiões do substrato T_1 , T_2 e T_3 . (a) é o gráfico do filme SSF 469, (b) do SSF 470, (c) SSF 471, (d) SSF 472 e (e) do SSF 473.....122
- Figura 5.9: Fotografia do equipamento de medida elétrica *Probe Station* do Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS..124
- Figura 5.10: Imagem do sistema de medida elétrica *Probe Station*, com uma base dourada circular, duas ponteiros metálicas e um sistema de posicionamento por microscópio óptico.....124
- Figura 5.11: (a) Imagem da base do sistema CVD com os TCTFs de AgNWs, e as máscaras metálicas sobre os filmes. (b) Imagem do filme SSF 475 após a deposição CVD e a criação dos pontos de prata sobre o filme com os AgNWs..125
- Figura 5.12: (a) Imagem da base do sistema *Probe Station* com o filme SSF 475 posicionado no centro geométrico, e as ponteiros posicionadas sobre o filme. (b) Imagem do filme SSF 475 com um padrão de círculos de prata depositados por CVD.125
- Figura 5.13: Esquema ilustrativo da máscara de papel. A nomenclatura dos pontos foi a seguinte: MM (Meio), ME1 (Meio-Esquerda 1), MD1 (Meio-Direita 1), IM (Inferior-Meio), SM (Superior-Meio), SE1 (Superior-Esquerda 1), SD1 (Superior-Esquerda 1), IE1 (Inferior-Esquerda 1) e ID1 (Inferior-Direita 1).....126
- Figura 5.14: Fotografia do TCTF de AgNWs SSF 453 sobre uma papel com o logotipo da PUCRS...128

Figura 5.15: (a) Curva da evolução da resistência elétrica “*in situ*” do TCTF SSF 453 com 0,131 mg de concentração de Ag e 81,6% de transmissão óptica inicial, em função da temperatura em uma etapa completa de tratamento térmico. Etapa 1: Aquecimento de 30 a 250°C, etapa: 2 constante em 250°C por 5 minutos e etapa: 3 resfriamento de 250°C a 30°C. A escala do eixo Y é uma função Log de base 10. (b) Curvas de transmissão óptica em função do comprimento de onda do TCTF SSF 453, T_{inicial} (antes do tratamento térmico) e T_{final} (após o tratamento térmico).....129

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1.	Métodos de fabricação e comparativo de eficiência técnica e econômica dos materiais condutores mais utilizados em TCTFS	40
Tabela 4.1.	Reagentes químicos (e seus fornecedores) utilizados na síntese Co 38.	62
Tabela 4.2.	Valores médios do comprimento e diâmetro dos nanofios de prata da síntese Co 38, e de seus respectivos desvios padrões.....	63
Tabela 4.3.	Lista dos reagentes químicos, sua fórmula molecular, densidade, percentual de pureza, lote e fornecedor, utilizados na síntese Co 51. .	64
Tabela 4.4.	Reagentes químicos utilizados na síntese Co 51, e valores da massa, tempo de agitação, volume de EG e concentração molar.....	65
Tabela 4.5.	Valores médios do comprimento e diâmetro dos nanofios de prata da síntese Co 51, e de seus respectivos desvios padrões.....	69
Tabela 4.6.	Técnicas de caracterizações empregadas.....	72
Tabela 4.7.	Nome dos filmes e parâmetros de deposição: frequência rotacional do sistema, volume de AgNWs/etanol e concentração de prata na camada Técnicas de caracterizações empregadas.....	83
Tabela 4.8.	Lista com nomes dos filmes, valores medidos das transmissões ópticas em 550nm, a frequência de giro do sistema de deposição, o volume de solução e a concentração de Ag depositada na camada do filme.....	85
Tabela 4.9.	Nome dos filmes e suas respectivas temperaturas de tratamento térmico	86
Tabela 4.10.	Nomenclatura dos filmes utilizados na análise da evolução da resistência elétrica em ciclos de tratamento térmico, método de deposição dos filmes, transmissão óptica inicial e parâmetros de deposição.....	97
Tabela 4.11.	Quatro TCTFs depositados com diferentes volumes de soluções de AgNWs e concentrações de Ag sobre o substrato, mas igual procedimento metodológico, síntese dos nanofios e frequência de giro do sistema <i>Spin Coating</i> , e submetidos ao mesmo procedimento de tratamento térmico. Resultados da transmissão óptica inicial, da resistência elétrica inicial (antes do tratamento térmico) e final (após o tratamento térmico), resistência de folha e figura de mérito.....	100
Tabela 4.12.	Filmes depositados com diferentes volumes e concentrações de prata sobre o substrato, e os respectivos resultados das transmissões ópticas e resistência elétricas iniciais.....	102

Tabela 4.13. Filmes depositados com diferentes volumes e concentrações de prata sobre o substrato, e os respectivos resultados das transmissões ópticas e resistência elétrica iniciais.....	104
Tabela 4.14. Resultados obtidos da otimização das propriedades elétrica e óptica do filme SSF 446.....	106
Tabela 5.1: Lista dos equipamentos, marca e especificações técnicas da técnica VMCV.....	113
Tabela 5.2: Resultados obtidos de nove filmes depositados por VMCV com diferentes frequências de deposição.....	116
Tabela 5.3: Resultados de onze filmes depositados por VMCV com frequências múltiplas de 80 Hz.....	117
Tabela 5.4: Parâmetros de deposição dos cinco filmes depositados por VMCV e <i>Spin Coating</i>	119
Tabela 5.5: Resultados obtidos das transmissões ópticas nas regiões T_1 , T_2 e T_3 . Valores da transmissão óptica referente ao comprimento de onda 550 nm.....	119
Tabela 5.6: Apresenta para cada filme analisado à técnica de deposição, o volume de solução, a concentração de Ag depositados sobre o substrato, diferença percentual de concentração de Ag entre as técnicas VMCV e <i>Spin Coating</i> , e os valores das transmissões ópticas das regiões: T_1 , T_2 e T_3 . Valores da transmissão óptica referente ao comprimento de onda 550 nm.....	123
Tabela 5.7: Resultados das resistências elétricas dos filmes: SSF 475 e SSF 486 (depositado por <i>Spin Coating</i>), e SSF 451 e SSF 479 (depositado por VMCV). As medidas foram realizadas nos pontos: MM, ME1, MD1, IM, SM, SE1, SD1, IE1 e ID1.....	126
Tabela 5.8: Nomenclatura do filme utilizado na análise da evolução da resistência elétrica durante um ciclo de tratamento térmico, método de deposição do filme, transmissão óptica inicial e parâmetros de deposição.....	128
Tabela 5.9: Resultados obtidos da otimização das propriedades elétrica e óptica do filme SSF 453.....	130

LISTA DE SÍMBOLOS

Φ	Figura de Mérito	Ω^{-1}
σ	Condutividade Elétrica	S/cm
ρ	Resistividade Elétrica	$\Omega.m$
C_{Ag}	Concentração de Ag na Camada	mg
d_m	Densidade de Massa	mg/m ²
f	Frequência	Hz
i	Corrente Elétrica	A
P_{ot}	Potência Elétrica	W
R	Resistência Elétrica	Ω
R_{\square}	Resistência de Folha	Ω/\square
T	Transmissão Óptica	%
V	Tensão Elétrica	V
Z	Impedância Elétrica	Ω
β_R	Coefficiente de Temperatura de Resistividade	K^{-1}
ω	Frequência de Giro	RPM
Ag^+	Ânions de Prata	
Ag^0	Prata Metálica	
AgCl	Cloreto de Prata	
AgNO ₃	Nitrato de Prata	
AgNWs	Nanofios de Prata	
Br ⁻	Íons de Bromo	
ITO	Óxido de Índio Dopado com Estanho	
KBr	Brometo de Potássio	
O ₃	Ozônio	
PVP	Polivinilpirrolidona	
SnO ₂	Dióxido de Estanho	
ZnO	Óxido de Zinco	
AZO	Óxido de Zinco Dopado com Alumínio	
CNT	Nanotubos de Carbono	
CVD	Deposição Química em Fase Vapor	
DSC	Calorímetro Diferencial de Varredura	

EG	Etileno Glicol
EtOH	Etanol
FTO	Óxido de Estanho Dopado com Flúor
Haze fator	Fator de Neblina
IDTs	Transdutor Interdigital
LSM	Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo
OLED	Diodo Emissor de Luz Orgânico
PEDOT: PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate
PET	Polietileno Tereftalato
PGETEMA	Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais
PLEDs	Diodo Emissor de Luz Poliméricos
SAW	Onda Acústica de Superfície
SEM	Microscópio Eletrônico de Varredura
SMG	Crescimento Sucessivo em Várias Etapas
TCO	Óxido Transparente e Condutor
TCTF	Filme Fino Condutor Transparente
TECNO PUC	Parque Científico e Tecnológico da PUCRS
TEM	Microscópio Eletrônico de Transmissão
TGA	Curva Termogravimétrica
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
VMCV	Vibração Mecânica Controlada Vertical

RESUMO

Firmino, Sandro F. **Desenvolvimento de filmes finos condutores transparentes depositados sobre substrato de vidro**. Porto Alegre. 2018. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Este trabalho tem como proposta o desenvolvimento de um protocolo de baixo custo para produção de TCTFs (Filmes Finos Condutores Transparentes) à base de nanofios de prata (AgNWs) sobre substratos rígidos, e o aperfeiçoamento da técnica de deposição para a obtenção de uma camada homogênea, visando à otimização de suas propriedades ópticas e elétricas. Para isto, foram produzidos nanofios de prata com controle de comprimento e diâmetro, visando avaliar a influência destes parâmetros sobre as propriedades ópticas e elétricas dos TCTFs. Também foram investigados os efeitos do recozimento térmico na morfologia das redes de AgNWs e sobre as propriedades elétricas e ópticas dos TCTFs. Foram realizados estudos para o aperfeiçoamento da técnica de deposição para a obtenção de filmes homogêneos e, como resultado deste estudo, desenvolveu-se uma nova técnica de deposição (VMCV- Vibração Mecânica Controlada Vertical) registrada junto ao INPI (Instituto Nacional de Propriedade Intelectual). Os nanofios de prata foram sintetizados através do processo poliol, que utiliza um polímero (N-vinilpirrolidona) (PVP) como o agente de cobertura. As soluções preparadas de AgNWs foram depositadas sobre substratos rígidos (vidro/silício) para análises de superfícies topológicas e químicas, resultando em uma rede aleatória de nanofios. As redes de AgNWs foram caracterizadas pelas técnicas MEV-FEG, UV-Vis, XPS e DSC-TGA. O efeito do recozimento térmico sobre as redes de AgNWs foi investigado por meio de medições *in situ* da evolução das resistências elétricas, através da técnica de duas pontas, sobre uma chapa quente com sistema de controle de temperatura. Nossos melhores resultados exibem uma transparência óptica (~ 83% a 550 nm) equivalente a das películas finas de óxido de metal comercial (óxido de índio-óxido, ITO ou óxido de flúor e óxido de estanho, FTO) e resistência de folha de ~ 23 Ω/\square .

Palavras-Chaves: Nanofios de prata, filmes finos condutores transparentes, propriedades ópticas e elétricas, recozimento térmico.

ABSTRACT

Firmino, Sandro F. **Development of transparent conductive thin films deposited on glass substrate**. Porto Alegre. 2018. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

This work proposes the development of a low cost protocol for the production of TCNTs based on silver nanowires (AgNWs) on rigid substrates, and the improvement of the deposition technique to obtain a higher layer homogeneous, aiming at the optimization of its optical and electrical properties. For this, silver nanowires with length and diameter control were produced, aiming to evaluate the influence of these parameters on the optical and electrical properties of TCTFs. The effects of thermal annealing on the morphology of AgNWs networks and on the electrical and optical properties of TCTFs were also investigated. Studies were carried out to improve the deposition technique to obtain more homogeneous films and, as a result of this study, a new deposition technique (VMCV - Vertical Controlled Mechanical Vibration) was developed with INPI (National Institute of Intellectual Property). Silver nanowires were synthesized through the polyol process, which uses a polymer (N-vinylpyrrolidone) (PVP) as the coating agent. The prepared solutions of AgNWs were deposited on rigid substrates (glass / silicon) for analysis of topological and chemical surfaces, resulting in a random network of nanowires. The networks of AgNWs were characterized by MEV-FEG, UV-Vis, XPS and DSC-TGA techniques. The effect of thermal annealing on the AgNWs networks was investigated by means of in situ measurements of the evolution of the electrical resistances, through the technique of two tips, on a hot plate with temperature control system. Our best results exhibit an optical transparency (~ 83% at 550 nm) equivalent to commercial metal oxide thin films (indium oxide-oxide, ITO or fluoride oxide and tin oxide, FTO) and sheet resistance of ~ 23 Ω / \square .

Keywords: Silver nanowires, transparent conductive thin films, optical and electrical properties, thermal annealing.

1. INTRODUÇÃO

A era da informação, como é conhecido o período atual, está sendo cada vez mais impulsionada pela eletricidade e tecnologia da informação. A crescente utilização de combustíveis fósseis, visando à produção de energia, e o consequente aumento da concentração de gases causadores do efeito estufa na atmosfera estão gerando mudanças climáticas severas no planeta Terra.

Neste momento, temos a oportunidade de trabalhar como cientistas para um futuro melhor, que permita a produção e consumo sustentáveis de energia, além de minimizar os custos de energia associados à tecnologia avançada. Gastar tempo e dinheiro na pesquisa e desenvolvimento de energia renovável é um investimento para o nosso futuro e para o futuro dos nossos filhos.

O campo da energia "verde" é amplo em todos os aspectos, como energia fotovoltaica, armazenamento de energia de alta densidade, transporte de energia e dispositivos com eficiência energética, como por exemplo, os materiais que são opticamente transparentes e eletricamente condutivos. De acordo com o novo relatório intitulado "*Global Transparent Conductive Fine Films (TCTF) Market (Technologies, Applications and Geography) - Global Application, Competition Forecast & Opportunities - 2012 – 2026*" [1], o mercado global de filmes finos condutores transparentes poderá atingir a casa dos 8,46 bilhões dólares em 2026, crescendo a uma taxa anual média de 9,44% durante o período de previsão (2017-2026).

Foi estimado que o consumo mundial de TCTF em 2013 foi de 24.700.000 m² e que o volume consumido deverá crescer a um ritmo mais elevado, como resultado da diminuição dos preços durante o período de previsão. Estima-se que o mercado

de TCTF esteja em uma fase progressiva de seu ciclo de vida. No entanto, muitas tecnologias novas estão em sua fase nascente.

Este mercado é composto por tecnologias implementadas na fabricação de TCTF, bem como a sua aplicação em dispositivos eletrônicos. Os TCTF's são usados principalmente em dispositivos eletrônicos *touch screen*, como *smartphones*, TVs, PCs, *tablets* e monitores e em dispositivos *fotônicos* como células solares, diodos orgânicos emissores de luz entre outros [2-6].

Em células solares, os TCTFs são usados como contato superior, sendo considerados componentes importantes para determinar a eficiência e o custo final do dispositivo. Um TCTF otimizado deve ser capaz de manter uma alta condutividade elétrica, a fim de minimizar o efeito da dissipação por Efeito Joule no circuito, e de manter também uma elevada transparência, por meio da maximização da luz absorvida nas camadas de conversão da célula solar.

Atualmente, o condutor mais utilizado no ponto de vista comercial, na aplicação de um TCTFs é o ITO (óxido de índio dopado com estanho), que é o material de referência devido as suas elevadas condutividade ($10 \Omega/\square$) e transparência (<90%) [7]. No entanto, devido à escassez do elemento químico índio na natureza, a fragilidade inerente da sua estrutura cerâmica, e a técnica de processamento com elevado custo tornam a fabricação do ITO inaplicável para aplicações de baixo custo e em módulos solares flexíveis [7].

Assim, nanofios metálicos aparecem como alternativa, que exibe uma elevada condutividade e transmitância quando dispersos em redes aleatórias de filmes finos condutores transparentes. Mais especificamente, os TCTFs de nanofios de prata (AgNWs) aparecem como uma excelente alternativa para competir, e até superar, as propriedades elétricas e ópticas de TCTF de ITO. Como a maioria dos nanomateriais, os nanofios metálicos podem ser obtidos através de duas classes de síntese distintas: *top-down* que englobam principalmente técnicas de litografia [8-9], ou *bottom-up* com destaque para as técnicas solvotermiais, hidrotermiais [10-11] e métodos de crescimento em ambientes confinados [12].

Estes materiais passaram a ter grande interesse após a descoberta dos nanotubos de carbono [13], e devido às características intrínsecas decorrentes do confinamento de elétrons em estruturas nanométricas (materiais unidimensionais), os NWs têm sido considerados candidatos para serem aplicados como condutores de eletricidade e calor, catalisadores, sensores, entre outros [14-20]. Uma das aplicações em que eles mais se destacam é na sua utilização em filmes transparentes e condutores.

A proposta deste trabalho é o desenvolvimento de um protocolo de baixo custo para produção de TCTFs à base de nanofios de prata sobre substratos rígidos, e o aperfeiçoamento da técnica de deposição para a obtenção de uma camada homogênea, visando à otimização das propriedades elétricas e ópticas dos TCTFs.

O tema proposto para este trabalho representa a fronteira científica na área de TCTF e inovações tecnológicas ainda pouco exploradas na literatura em geral.

2. OBJETIVOS

Neste trabalho objetiva-se o desenvolvimento de um protocolo de baixo custo para produção de filmes finos condutores transparentes a base de nanofios de prata depositados sobre substratos de vidro e que apresentem resistência de folha entre 10 e 50 Ω/\square e transmitância de 80-90 % no espectro centrado no visível (380-750 nm).

2.1. Objetivos Específicos

Produzir nanofios com controle de comprimento e diâmetro para avaliar a influência destes parâmetros nas propriedades ópticas e elétricas dos filmes finos.

Aperfeiçoar o método de deposição dos nanofios em substratos de vidro para a obtenção de uma camada com alta homogeneidade visando à otimização da propriedade óptica (transparência) e elétrica (resistência de folha) dos filmes finos.

Estudar a influência do tratamento térmico nas propriedades ópticas e elétricas dos filmes finos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para a adequada compreensão da metodologia utilizada neste trabalho, será necessária a descrição das principais propriedades físicas relevantes às características dos filmes finos condutores e transparentes a base de nanofios metálicos, destacando a definição e a importância de cada um, assim como as técnicas de deposição e resultados preliminares já trabalhados.

3.1. Filme Fino Condutor Transparente - TCTF

Os filmes finos condutores e transparentes (do inglês *Transparent Conductor Thin Film*, **TCTF**) têm despertado bastante interesse científico e tecnológico. Com o avanço da tecnologia, aumentou a necessidade de estudar esses filmes, que podem ser utilizados para diversas aplicações, como: em células solares, diodos orgânicos emissores de luz, componente essencial para telas sensíveis (*touch screens*), etc. [7].

Um TCTF otimizado deve ser capaz de manter uma alta condutividade elétrica, a fim de evitar a dissipação do calor ôhmico no circuito e manter também uma elevada transparência, a fim de maximizar a luz absorvida nas camadas de conversão da célula solar.

Filmes depositados sobre substratos flexíveis são procurados principalmente para células solares orgânicas flexíveis. Células construídas em base de substratos poliméricos são leves, finas e flexíveis, podem ser produzidas a baixo custo e devido a sua flexibilidade podem ser integradas em qualquer lugar [21-24].

Em particular, células solares utilizam os TCTFs para cobrir a parte frontal das células, e atuam como eletrodos de contato, objetivando um menor custo de produção, e mantendo a durabilidade e a confiabilidade das mesmas [07]. Dentre as vantagens em relação às células tradicionais de silício (Si) podemos citar:

- uso de materiais semicondutores com espessura de aproximadamente 1 μm , possibilitando o uso de pequenas quantidades de materiais;
- diminuição do uso de energia durante a produção;
- redução dos custos de produção, devido ao uso de substratos de baixo custo [26]

Os materiais mais populares usados em TCTFs são os tradicionais óxidos metálicos. A primeira utilização de um material óxido transparente e condutor (TCO) ocorreu há um século quando uma fina camada de cádmio metálico, depositada por pulverização catódica, sofreu oxidação térmica incompleta ao ser submetida a um pós-aquecimento ao ar tornando-se transparente e mantendo-se eletricamente condutora. Desde então, filmes finos de TCO's vêm despertando o interesse dos pesquisadores devido a suas propriedades ópticas e elétricas, sua utilização na indústria, bem como sua importância tecnológica e o seu valor econômico [07].

Os TCO's mais utilizados são os filmes de dióxido de estanho (SnO_2), dióxido de estanho dopado com flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$), óxido de índio dopado com estanho ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), também conhecido como ITO, o óxido de zinco (ZnO) e óxido de zinco dopado com alumínio ($\text{ZnO}:\text{Al}$) [27].

Atualmente, o óxido metálico mais utilizado no ponto de vista comercial é o ITO, sendo este material de referência devido à sua elevada condutividade ($10 \Omega/\square$) e transparência (<90%) [25]. No entanto, em função da escassez do elemento químico índio na natureza, a fragilidade inerente da sua estrutura cerâmica e a técnica de processamento com elevado custo tornam a fabricação do ITO inaplicável para aplicações de baixo custo e em módulos solares flexíveis [25].

Trabalhos recentes exploram novos compostos binários de óxidos ou até mesmo combinações destes, formando compostos ternários. Cd_2SnO_4 , Zn_2SnO_4 ,

MgIn_2O_4 , $\text{CdSb}_2\text{O}_6\text{:Y}$, ZnSnO_3 , GaInO_3 , $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$, e $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ são alguns exemplos de materiais ternários tipo-n sob investigação. Muitos destes materiais têm mostrado melhora de propriedades ópticas e/ou elétricas em relação aos TCO's já estabelecidos, como o ITO e o $\text{SnO}_2\text{:F}$. Entretanto, nenhum deles alcançou melhoras globais suficientes para substituir os materiais existentes comercialmente. Além disso, cada aplicação demanda uma combinação de propriedades e para aplicação em células solares o desafio está em combinar elevada transmitância óptica na região visível e boa condutividade elétrica [27-28].

Recentemente alguns estudos têm sugerido nanotubos de carbono (CNT), grafeno, e nanoestruturas metálicas como alternativas atraentes ao ITO. Apesar da alta condutividade os CNT individuais ($\sim 10^6 \text{ S.cm}^{-1}$), a resistividade das junções de CNT em uma rede faz com que a resistência de folha dos eletrodos de CNT apresente valores elevados entre $60\text{-}300 \text{ } \Omega/\square$. Embora apresentem transparências aceitáveis (80 % - 90 %) a alta resistência acaba limitando o uso para células solares. Numa comparação com os CNT e o ITO, o grafeno é um material mais barato, no entanto, ele apresenta uma resistência de folha relativamente alta ($\sim 350 \text{ } \Omega/\square$) e transparências de 80 % [29-31].

Assim, nanofios metálicos aparecem como uma boa alternativa, devido a sua elevada condutividade e transmitância quando dispersos em redes aleatórias de filmes finos condutores transparentes. Mais especificamente os TCTFs de nanofios de prata (AgNWs) surgem como uma excelente alternativa para competir, e até superar, as propriedades elétricas e ópticas de TCTFs de ITO. Outro aspecto positivo a favor da produção de TCTFs de AgNWs é o fato de que as técnicas de deposição apresentam baixo custo associado e altamente compatível com o aumento de escala.

3.2. TCTFs com Nanofios de Prata - AgNWs

Nas últimas décadas, nanomateriais unidimensionais (1D) de metais nobres, como por exemplo, a prata (Ag), têm atraído atenção devido às suas propriedades

térmicas e elétricas que os permitem aplicações em eletrodos modificados, células solares, agentes bactericidas, entre outros [32].

Os primeiros trabalhos descritos na literatura sobre as sínteses de nanopartículas de prata são da década de 1990, pelos pesquisadores *Health et al* (1997) e *Korgel et al* (1998). Estes trabalhos tiveram importância devido à alta monodispersão de tamanho das nanopartículas de prata sintetizadas, principalmente quando estas têm uma estrutura tridimensional, já que compreendem propriedades físico-químicas bem específicas [33].

Os nanofios de prata se mostram interessantes pelo fato de exibirem os mais altos valores de condutividade elétrica ($\approx 6,3 \times 10^7$ S/m) e térmica dentre os metais [34] e propriedades optoeletrônicas muito semelhantes às do óxido de índio-estanho (ITO) [35]. Também apresentam uma elevada razão de aspecto e propriedades ópticas e elétricas únicas, quando comparados com qualquer outra nanopartícula metálica. Isso se deve à excitação da ressonância de *plasmon* de superfície das nanoestruturas da prata [36].

Segundo *Atwater & Polman* [37], os AgNWs possuem propriedades de dispersão de onda eletromagnética na faixa do visível, melhorando a eficiência de células solares em sua transparência e condutividade elétrica.

Outra vantagem a ser destacada na utilização dos nanofios de prata está na possibilidade de formar precursores de condução elétrica com limiar de percolação inferior a de um polímero condutor, podendo assim formar um excelente nanocompósito polimérico condutor [36].

Portanto, os nanofios de prata com comprimentos micrométricos e diâmetros nanométricos são indicados por apresentarem uma melhor percolação de elétrons através da rede 2D e propriedades ópticas otimizadas, onde a magnitude do espalhamento de luz em redes de nanofios TCTFs é correlacionada diretamente com a geometria (diâmetro e comprimento) dos nanofios [38,39].

3.2.1. Síntese dos AgNWs

Atualmente, existem diversas rotas possíveis para a síntese de nanofios de prata, dentre as quais as mais comuns são: o processo polioli, síntese hidrotermal (ou solvotermal) e a síntese a partir da fotorredução. Estes diferentes métodos de sínteses das nanoestruturas metálicas possibilitam uma vasta gama de diferentes modos de formação dos nanofios, e esta grande diversidade gera uma larga faixa de escolha de métodos intermediários dentro dos processos principais para a formação destas estruturas, dependendo da sua aplicação.

Uma das grandes vantagens da técnica polioli em relação às demais descritas na literatura é a atuação de um polioli (o mais utilizado é o etileno glicol) como solvente, agente redutor e meio de crescimento para as partículas simultaneamente. Quando comparado com outros métodos, a abordagem de polioli aparece como o procedimento sintético mais promissor em relação à facilidade de produção em massa, custo e simplicidade.

A síntese dos AgNWs pelo processo polioli apresenta três etapas distintas; Nucleação, evolução de núcleos em sementes e crescimento de sementes em nanocristais. O processo ocorre por completo em uma solução tendo como componentes mais utilizados; o etileno glicol; polivinilpirrolidona (PVP); brometo de potássio (KBr); cloreto de prata (AgCl) e nitrato de prata (AgNO₃).

Geralmente a cristalização de um metal nobre (prata) cria células unitárias cúbicas altamente simétricas. Sendo assim, se faz necessária alguma forma de confinamento anisotrópico, objetivando um crescimento unidimensional. [34,40] O etileno glicol (EtOH) reduz o precursor do metal (geralmente nitrato de prata) na presença de um agente de nucleação e polivinilpirrolidona (PVP).

O PVP desempenha um papel de agente protetor (cobertura) e capaz de controlar as taxas de crescimento das diferentes faces de nanoespécies de prata, ou seja, é o componente responsável pelo início do confinamento anisotrópico, gerando assim nanofios mais uniformes e com menores diâmetros.

O mecanismo exato de crescimento dos AgNWs é complexo e ainda deficitário de maiores esclarecimentos científicos, mas a modificação dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos de cada uma destas etapas acima descritas possibilita a obtenção de certo controle sobre a forma dos nanocristais sintetizados, visto que, os fenômenos de adição atômica e formação de agregados são essencialmente governados pela minimização da energia superficial e pelos mecanismos de difusão [41].

Vários agentes de nucleação, quer numa forma pura, quer como combinação de alguns sais, têm sido utilizados para estudar o efeito no crescimento de AgNWs [30, 42- 46]. Por exemplo, podem-se trocar alguns destes componentes para obter um melhor resultado, como a substituição do AgCl pelo NaCl. Esta mudança faz com que não haja fontes de prata (ânions Ag^+) antes de se introduzir o AgNO_3 , ou seja, isso acarreta um crescimento mais controlado dos nanofios.

A adição de KBr no etileno glicol gera os íons Br^- , e estes íons, juntamente com o etileno glicol, competem entre si pelos ânions de prata (Ag^+) fornecidos pela redução do AgNO_3 no etileno glicol. Esta competição retarda o fornecimento dos ânions de prata para as sementes de prata fornecidas pelo AgCl, assim formando nanofios mais uniformes e com menores diâmetros [40,46].

De acordo com Xia et al., os nanofios são derivados de múltiplas partículas gemeladas. Entre as várias estruturas de sementes possíveis (cristais, gêmeos simples ou gêmeos múltiplos), o decaedro multi-geminado é a semente termodinamicamente estável, uma vez que está ligado quase inteiramente pelas facetas de energia inferior {111}. É, portanto, a semente mais abundante naturalmente, mas também a mais reativa devido à presença de defeitos gêmeos [46].

Durante a reação os átomos de Ag produzidos são depositados sobre os defeitos cristalinos das sementes decaédricas, resultando num crescimento dos nanofios ao longo de seus eixos longitudinais, gerando bastões (hastes pentagonais). As superfícies laterais são menos tensas e delimitadas pelas facetas {100}, e apresentam uma menor reatividade para a deposição de átomos de prata (Figura 3.1).

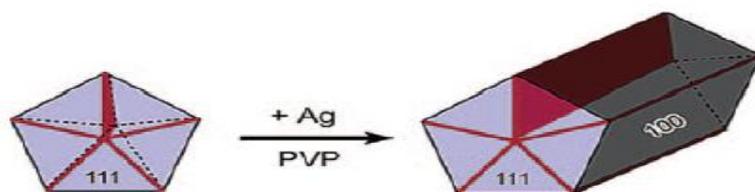


Figura 3.1. Esquema ilustrativo do mecanismo proposto para explicar o crescimento de nanofios de prata com seções transversais pentagonais. As extremidades são terminadas por facetas {111}, e as superfícies laterais são delimitadas por facetas {100}. A forte interação entre PVP e as facetas {100} é indicado com a cor cinza-escuro, e a interação fraca com as facetas {111} é marcada por uma cor azul claro. As linhas vermelhas nas superfícies finais representam os limites gêmeos que podem servir como locais ativos para a adição de átomos de prata [46].

Portanto, a ligação entre os bastões de prata (hastes pentagonais) e o PVP ocorre mais fortemente na face {100}, se comparada com a face {111}, por meio de interações entre os átomos de prata de superfície e os átomos de oxigênio dos grupos carbóxico de PVP.

Tipicamente os nanofios de Ag são obtidos através da mistura de PVP e KBr dissolvidos em etilenoglicol a uma temperatura de 170 °C por 2 h sob intensa agitação magnética. Após a homogeneização da solução e estabilização da temperatura, é adicionada uma quantidade de AgCl para iniciar a nucleação das sementes de Ag. Em seguida, é adicionado AgNO₃ para iniciar o processo de formação dos nanofios.

A relação de aspecto (comprimento e diâmetro) dos nanofios de prata pode ser controlada através do tempo da reação. Tipicamente após 4 h de reação obtém-se nanofios com comprimentos da ordem de 15 μm, e diâmetros aproximados de 80 nm.

Depois de finalizada a reação, a solução fica descansando por aproximadamente 24 h para ocorrer à precipitação dos nanofios no fundo frasco. Em seguida, os nanofios são retirados do frasco e lavados em etanol (EtOH) para remover o etileno glicol, o PVP e outras impurezas. Finalmente os nanofios de Ag são dispersos em EtOH.

Wiley e colegas [47], recentemente desenvolveram um estudo objetivando uma produção de nanofios de prata com controle dimensional, através dos

parâmetros físicos: temperatura e tempo de reação.

A Figura 3.2 apresenta gráficos da variação do comprimento e do diâmetro pelo tempo da reação para diferentes temperaturas de reação, onde o poder de redução do etileno glicol aumenta com a temperatura devido à sua oxidação, sendo então dependente da temperatura do etileno glicol ao glicolaldeído, o agente redutor. O poder redutor dependente da temperatura de EG é aparente na Figura 3.2 (a), que mostra claramente que o crescimento de nanofios ocorre mais rapidamente a temperaturas mais elevadas. Por exemplo, os nanofios cresceram até um comprimento de 5 mm a 160 ° C dentro de 30 min, mas demorou duas horas para atingir o mesmo comprimento a uma temperatura de reação de 140 ° C. Verifica-se ainda na Figura 3.2 (a) e (b) que os nanofios mais longos com diâmetros maiores podem ser produzidos a temperaturas de reação mais baixas.

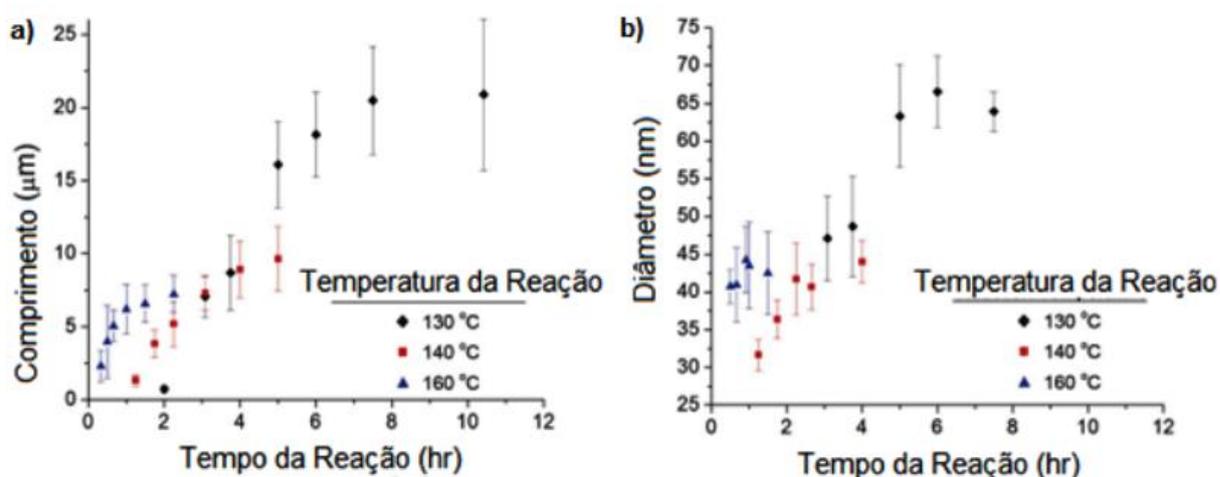


Figura 3.2. a) Comprimento dos nanofios de prata e b) diâmetro dos nanofios de prata em função do tempo para três temperaturas de reação [47]

Conhecendo o efeito da temperatura e do tempo de reação na taxa de crescimento dos nanofios, podem-se selecionar as condições de reação judiciosamente para produzir nanofios com comprimentos e diâmetros distintos, conforme ilustra a Figura 3.3 um exemplo de conjunto de condições de reação para a obtenção de nanofios com nove comprimentos e diâmetros diferentes.

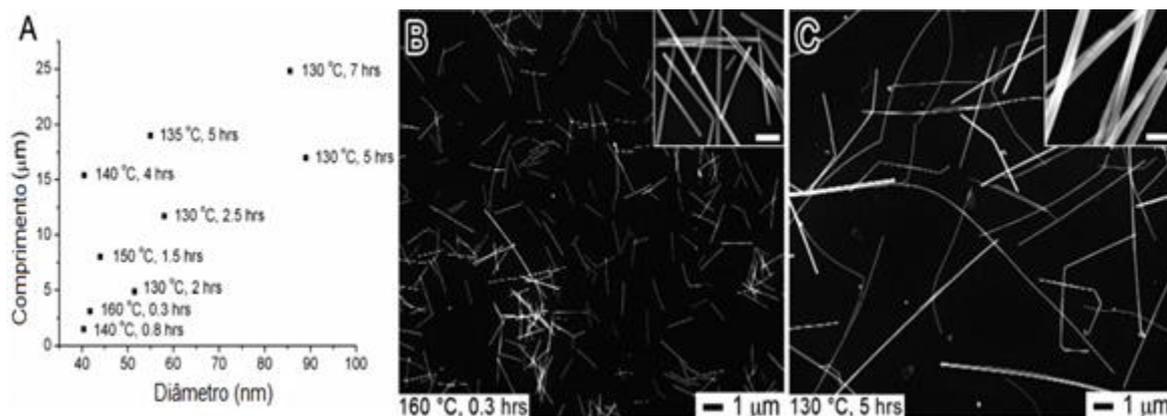


Figura 3.3. (A) Condições de reação para sintetizar nanofios com comprimentos e diâmetros distintos. (B) imagem SEM dos nanofios de prata após o crescimento por 0,3 h a 160°C. Os nanofios possuem 42 ± 5 nm de diâmetro e $3 \pm 0,5$ μm de comprimento. (C) imagem SEM dos nanofios após 5 h e 130°C. Os nanofios possuem 85 ± 25 nm de diâmetro e 25 ± 5 μm de comprimento. A barra de escala na inserção é de 200 nm [47].

Ko e demais colaboradores [34], desenvolveram uma nova técnica de síntese dos AgNWs pelo método poliol, através de um método de crescimento sucessivo em multipassos (*Successive Multistep Growth* - SMG).

Nesta nova técnica de crescimento os nanofios de prata criados na primeira síntese (Etapa um) foram utilizados como um agente precursor para o crescimento dos nanofios na etapa dois, e assim sucessivamente. A Figura 3.4 apresenta o processo da síntese de AgNWs muito longos, por meio do processo poliol de sucessivo crescimento multipassos (SMG). Utilizando esta metodologia foi possível sintetizar nanofios de prata com comprimentos superiores a 300 μm e diâmetro inferior a 150 nm. [60].

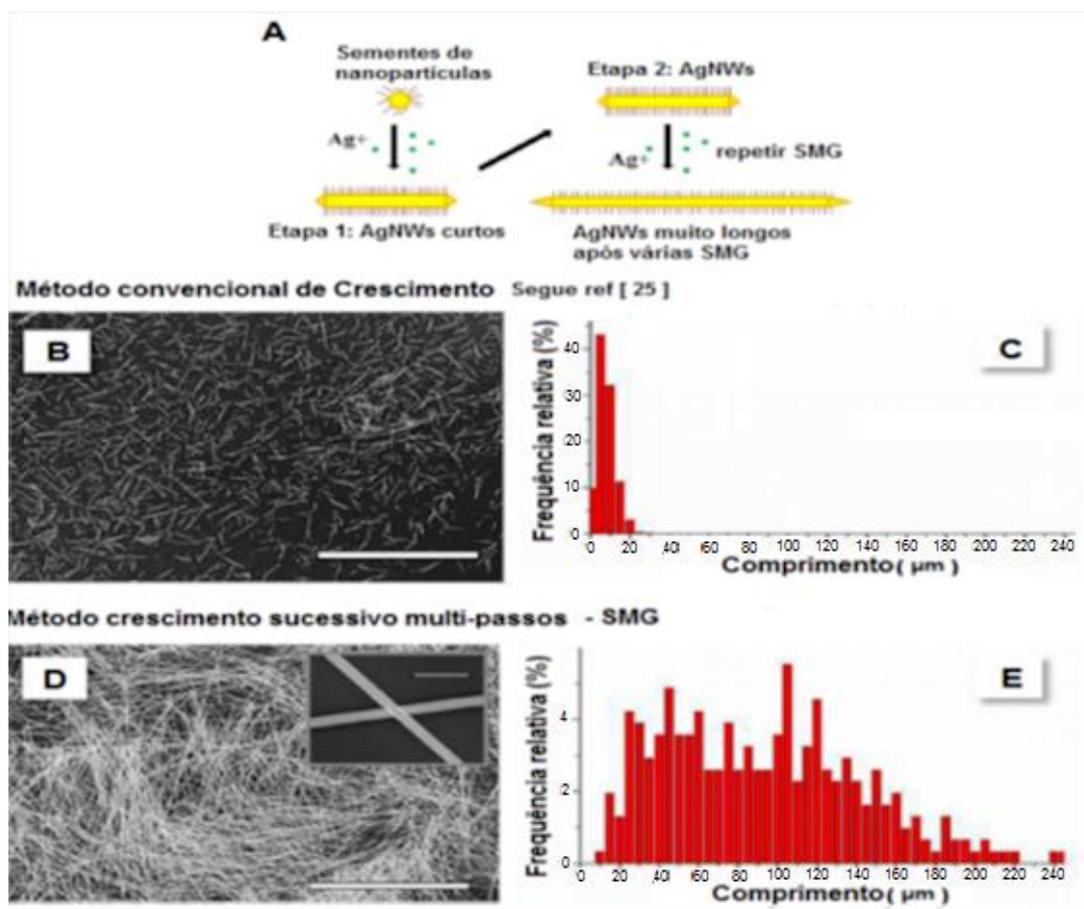


Figura 3.4. (A) Esquema do processo da síntese de AgNWs muito longos através do processo polioli de sucessivo crescimento multipassos (SMG). Imagens SEM (B e D) e distribuição do comprimento (C e E) para a síntese dos AgNWs pelos diferentes processos experimentais: (A e B) nanofios curtos obtidos por um processo de síntese convencional [25] sem otimização. (D e E) AgNWs muito longos obtidos pelo processo SMG. Barras de escala de SEM de 100 μm em B, e 4 μm em D. O comprimento dos nanofios de prata em A está abaixo dos 30 μm [34].

3.3. Fabricação de Redes de AgNWs

Após a síntese dos nanofios, faz-se necessário o uso de métodos de deposição da solução sobre o substrato, assim obtendo-se o filme fino desejado.

A solução contendo os nanofios de prata sintetizados é normalmente dispersa em álcool solvente (álcool *isopropílico*, metanol, etanol) e, então, depositada sobre diversos substratos (flexíveis ou rígidos). Os métodos de deposição mais aplicados na produção de um TCTF são: *Spin Coating* [48,49], *Spray Coating* [50], *Drop Cast Deposition*, *Metering Rod*, Evaporação Térmica em Vácuo, Deposição Química de Vapores (CVD), Litografia por Nanoimpressão (*nanoimprint*) [51,52], *Eletrospinning* [53,54], *Eletrostatic Spray* [22] e *Roll-to-Roll* [55,56].

O método mais popular em escala laboratorial é o *Spin Coating*, devido a sua simplicidade e reprodutibilidade, e para deposições em grandes escalas se destacam o *Spray Coating* e *Metering Rod* [46,57].

A Figura 3.5 exemplifica de forma mais clara o funcionamento de cada um dos métodos de deposição normalmente utilizados.

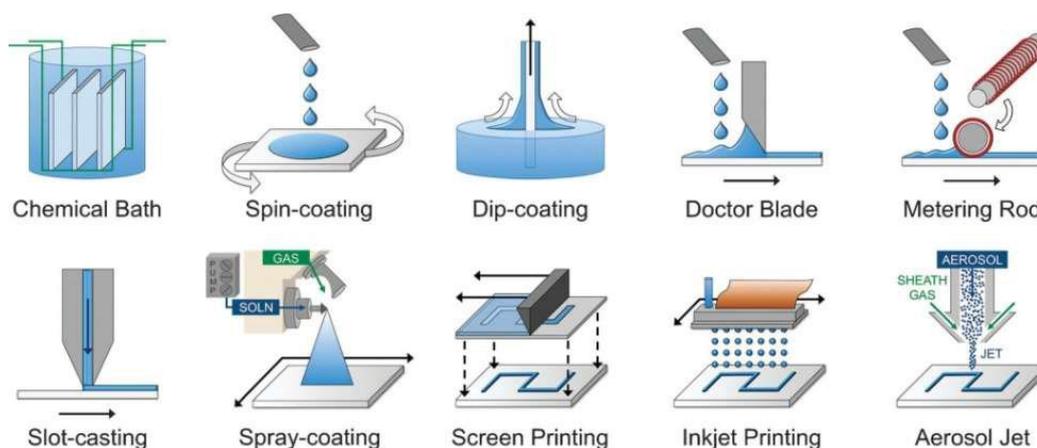


Figura 3.5. Variados Métodos de Deposição [57].

O desenvolvimento de um material condutor transparente de alto desempenho requer cada vez mais a utilização de nanoestruturas. Portanto, é necessário desenvolver técnicas de fabricação simples, confiáveis e eficientes em termos de custos para obter arranjos de nanofios tanto aleatórios quanto ordenados. A montagem dessas redes é também um passo crítico para controlar as suas propriedades ópticas e elétricas resultantes.

A seleção da técnica de deposição para os TCTFs tem como metas a qualidade dos filmes, a eficiência de suas propriedades físicas e a diminuição dos custos para futuras aplicações industriais.

A Tabela 3.1 apresenta um comparativo de eficiência técnica e econômica dos materiais condutores mais utilizados em TCTFs, em relação aos métodos mais usuais de fabricação na literatura científica (*Spin Coating* e *Spray Deposition*).

Tabela 3.1. Métodos de fabricação e comparativo de eficiência técnica e econômica dos materiais condutores mais utilizados em TCTFS [46].

Método de Fabricação	TCO's	Grafeno	CNTs	AgNWs
<i>CVD</i>	+++	+++	+++	-
<i>Sputtering</i>	+++	-	+++	-
<i>Spin Coating</i>	-	+		++
<i>Spray Deposition</i>	++	+	+++	+++
<i>Screen Printing</i>	--	+	++	++
Custo de Material	Médio	Alto	Alto	Médio
Temp. de Processamento (°C)	>200 - 1000	RT- 1000	RT - 700	RT - 700
Uniformidade	+++	+	++	++
Espessura típica (nm)	100 - 300	<5	<10	25 - 600
Resistência de folha típica (Ω/\square)	5 - 100	300 - 5000	100 - 300	1-50

Em 2013, *Hui Wu* [25] demonstrou a flexibilidade e a condutividade elétrica dos nanofios de ouro depositados por *eletrospin* em diversos substratos, conforme ilustra a Figura 3.6.

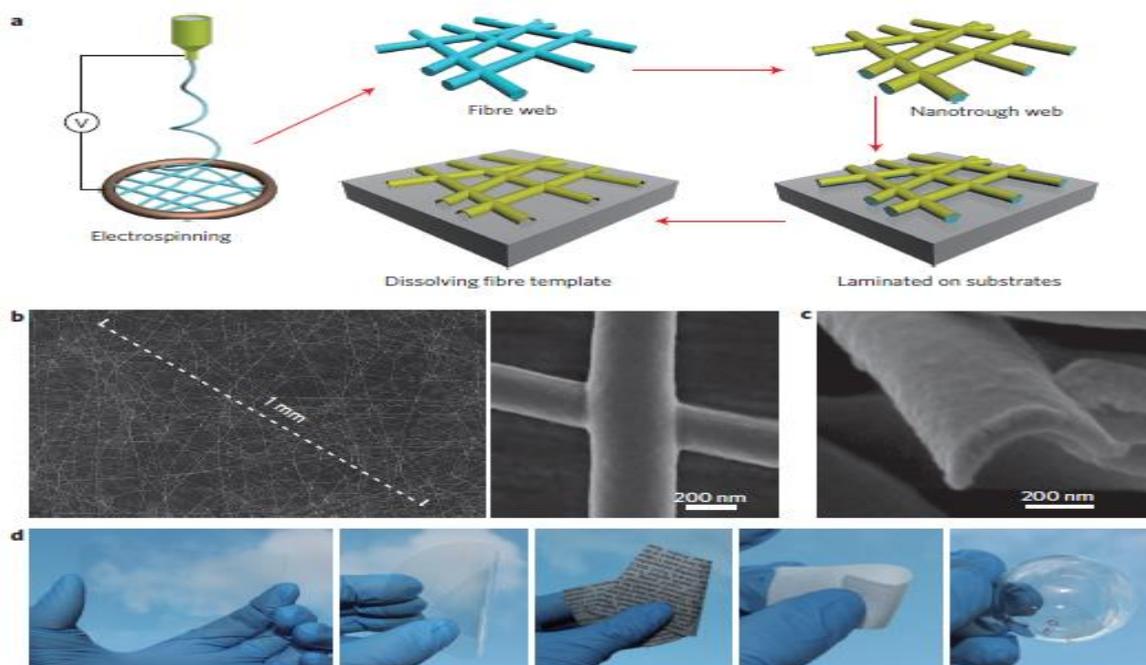


Figura 3.6. a) Esquema com o processo de fabricação do polímero-nanofibra, pela deposição por *eletrospinning*. b) Imagens SEM com magnificações de 1 mm e 200 nm dos nanofios de ouro. c) Nanofios de ouro depositados em diversos substratos: vidro, PET, papel, tecido e vidro curvilinear [25].

A flexibilidade dos nanofios de ouro depositados por *eletrospinning* num papel foi demonstrado através do experimento da Figura 3.7, onde *Hui Wu* montou um circuito em série com fios, fonte de alimentação, lâmpada *led* e dois jacarés afixados num papel.

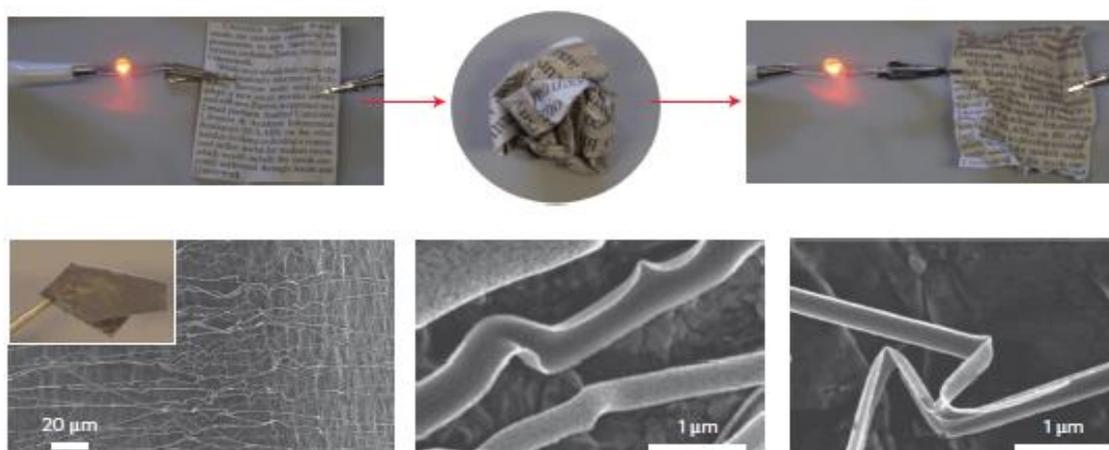


Figura 3.7. Circuito elétrico com nanofios de ouro depositados no papel, e a sequência de imagens SEM demonstrando a flexibilidade dos nanofios [25].

Neste experimento *Hui Wu* demonstrou a flexibilidade dos nanofios de ouro depositados sobre o papel, amassando o papel e deformando os nanofios de ouro. As características elétricas iniciais foram mantidas, mesmo após os nanofios terem sido deformados. Os nanofios dobraram, mas não quebraram, comprovando assim a flexibilidade de sua estrutura.

Outra técnica utilizada atualmente é a técnica de litografia convencional para criar padrões de linhas bem definidos sobre o substrato. Entretanto, para a produção em grande escala essa técnica se torna difícil e de elevado custo financeiro.

A técnica utilizada para substituir a técnica litográfica e não convencional é a nanoimpressão.

Estas duas últimas técnicas (litografia e nanoimpressão) têm, contudo, algumas desvantagens como, por exemplo, o risco da falta/falhas de linhas de metal ocasionando problemas no transporte da corrente elétrica nas junções (nós) entre os fios da grade.

Uma alternativa para a formação de linhas padronizadas e igualmente espaçadas foi proposta por *Nakayama* [58], que utilizou uma técnica de deposição por *Eletrospray*, e nanopartículas de ouro (20 nm), uma grade de metal (Figura 3.8) de 5 x 5cm² com 420 *mesh* de aço inoxidável (20 µm de diâmetro de espessura do fio metálico), sobre um substrato de vidro.

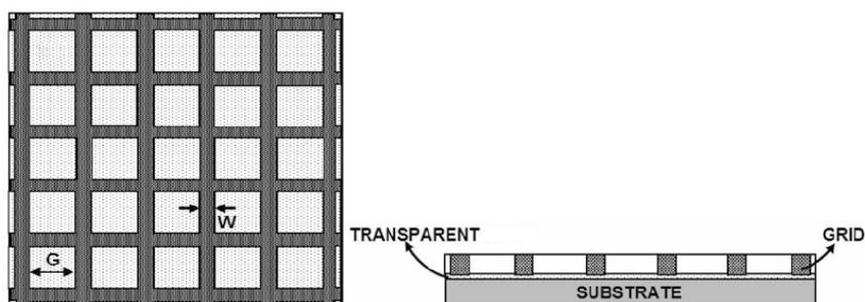


Figura 3.8. Vista superior e lateral de grade metálica sobre o substrato [58].

Através deste processo *Nakayama* verificou que o melhor intervalo de tempo que ocorreu a deposição das nanopartículas de ouro em direção das linhas da grade foi de 2 a 3 minutos. Acima deste intervalo de tempo (>3min) ocorreu ruptura nas linhas, ocasionando problemas na circulação da corrente elétrica (baixa condutividade elétrica).

3.4. Propriedades Elétricas e Ópticas em Redes de AgNWs

Para aplicações que exigem materiais condutores e transparentes, as propriedades elétricas e ópticas são estimadas através de medidas da resistência elétrica e da transmissão da luz.

Em sistemas que exigem filmes condutores transparentes na região infravermelha do espectro, filmes nanoestruturados de nanofios metálicos ou nanotubos de carbono são excelentes escolhas, se comparados com o ITO (óxido de estanho de índio) e AZO (óxido de zinco dopado com alumínio) onde a transmissão diminui drasticamente nessa região [46].

As redes de nanofios de prata apresentam grandes regiões de espaços vazios entre os fios, proporcionando uma maior passagem da luz entre os fios sem serem absorvidos. Esta baixa absorção na região do infravermelho, aliada a uma alta transmissão na região visível, favorecem uma vantagem imediata em aplicações, como por exemplo, em células solares orgânicas.

A Figura 3.9 apresenta diferentes espectros de transmitância de condutores transparentes na faixa visível / próxima infravermelha.

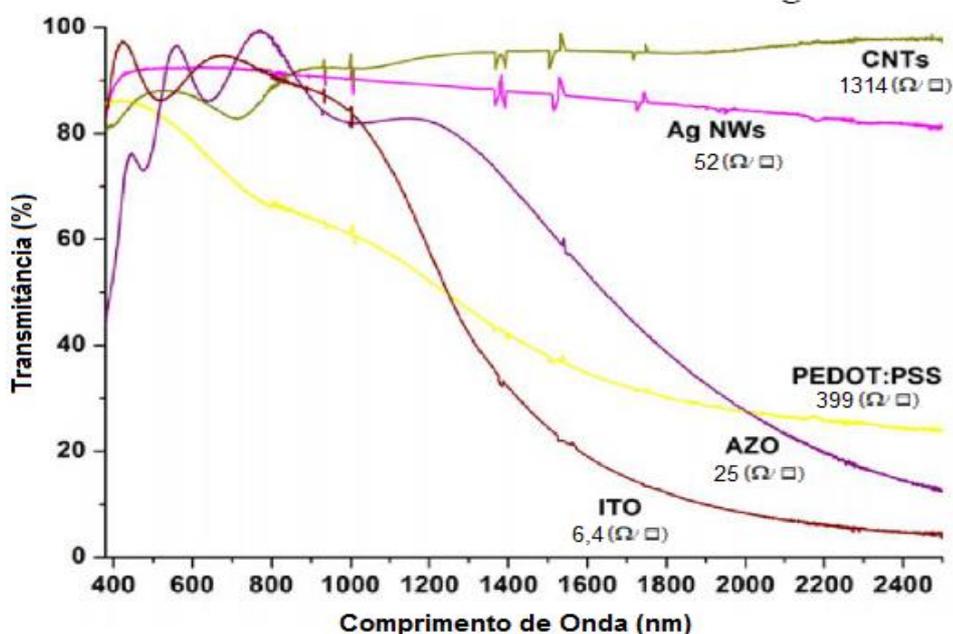


Figura 3.9. Espectro de transmitância Vis-NIR (substrato subtraído) do ITO, AZO, PEDOT: PSS (polímero condutor), AgNWs e CNTs [46].

Considerando redes de nanofios de prata, a perda de transmitância é explicada principalmente pela dispersão reflexiva da luz pelos próprios nanofios [46]. Além disso, há uma redução significativa da refletância, uma vez que existe um gradiente do índice de refração (resultante diretamente de nanofios suspensos no ar), fator inerente que permite um melhor acoplamento da luz à matéria.

As propriedades elétricas e ópticas em redes de nanofios dependem de várias características dos próprios nanofios e, claro, da morfologia da rede.

Em geral, em uma rede de nanofios a resistência elétrica aumenta à medida que o comprimento e o diâmetro dos nanofios utilizados diminuem. Mas em relação à transmissão óptica, nanofios com diâmetros menores possuem maior transmissão que os nanofios com diâmetros maiores, e em baixa transmitância o oposto é verdadeiro [47].

A Figura 3.10 ilustra um gráfico da transmissão óptica em relação à resistência de folha, com três diferentes configurações de relação de aspecto dos nanofios em uma rede de nanofios em TCTFs, sendo dois de mesmo comprimento e diferentes diâmetros, e dois de comprimentos diferentes e igual diâmetro.

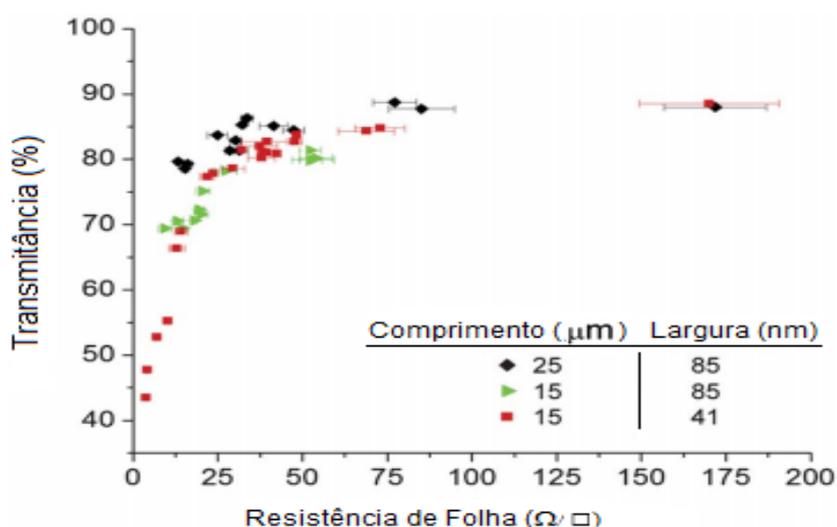


Figura 3.10. Valores da transmitância óptica ($\lambda=550$ nm) pela resistência da folha com três diferentes configurações de relação de aspecto dos nanofios em uma rede de nanofios em TCTFs [47].

Nanofios mais espessos provocam um aumento na parcela individual da resistência elétrica de cada nanofio. Este fenômeno foi estudado por *Bid* et al. [59] que atribuiu a elevação da resistência elétrica ao espalhamento superficial dos elétrons. À medida que o diâmetro do nanofio se reduz próximo ou abaixo do livre caminho médio dos elétrons no material em *buck*, o papel do espalhamento superficial torna-se dominante.

Já o aumento/diminuição da resistência elétrica de uma rede devido ao efeito do comprimento dos nanofios é menos direto, tendo os efeitos dos mecanismos de condução de natureza percolativas. No processo de deposição dos nanofios sobre um substrato, cria-se uma camada sobre este com uma rede de nanofios interconectados formando junções entre dois fios eletricamente. *Bid* e demais colaboradores [59] apresentaram uma teoria mais simples sobre o mecanismo de condução, para explicar a dependência da resistência de uma rede em relação ao comprimento dos nanofios.

Simplificando, o conceito é que para um dado tamanho de rede o número mínimo de nanofios necessários para cruzá-lo é inversamente proporcional ao quadrado dos comprimentos de nanofios. As orientações dos nanofios determinam o número de junções necessárias para fazer a rede percolar, mas o número mínimo é determinado pelo comprimento do fio. Neste modelo os nanofios mais compridos requerem menos fios para fazer um trajeto da condução através de um espaço dado, assim se têm menos

junções e menos transferências entre fios. Isso resulta em menores resistências observadas em redes feitas de fios longos [59].

A densidade do material que compõe a rede também exerce um papel importante nas propriedades de condução em uma rede de nanofios, onde diversos estudos científicos demonstram que o aumento do número de fios depositados em uma rede de nanofios diminui a transmissão óptica e a resistência elétrica deste filme [60- 64].

A magnitude do espalhamento da luz nas redes de nanofios é correlacionada diretamente com a geometria (diâmetro e comprimento) dos nanofios [65,66], devido ao seu fator de neblina (*haze fator*) [65,66]. Por exemplo, numa célula solar, o fator de neblina refere-se ao grau de dispersão da luz incidente transmitida para a camada absorvente, o que aumenta o comprimento do percurso de luz, diminuindo a densidade de corrente da célula solar.

Portanto, a eficiência de um TCTF está em otimizar suas propriedades elétricas e ópticas, sendo que estas estão diretamente relacionadas com as relações de aspecto (razão entre comprimento pelo diâmetro dos nanofios) dos nanofios em uma rede, visto que grandes relações de aspecto conseguidas por fios com pequenos diâmetros e comprimentos longos melhoram o desempenho dos TCTFs por apresentarem maiores secções transversais de espalhamento da luz.

3.5. Técnicas de Otimização das Propriedades Elétricas e Ópticas em TCTFs com AgNWs

Os materiais condutores transparentes desempenham um papel importante em muitas aplicações industriais que aproveitam as suas propriedades ópticas e elétricas. Estas aplicações incluem aquecedores transparentes, ecrãs tácteis, *OLEDs*, células solares, e, mais recentemente, antenas.

O crescente mercado de eletrônicos de consumo começa a se orientar para uma eletrônica flexível onde os TCTFs, como eletrodos condutores transparentes,

devem ter a capacidade de dobrar sem perder suas características elétricas e ópticas.

Vários estudos na literatura já confirmaram que as redes de nanofios de prata têm um futuro promissor como eletrodo transparente, com propriedades ópticas e elétricas comparáveis ao ITO [46, 60, 67].

Uma das formas de otimizar as propriedades elétricas e ópticas em redes de AgNWs como eletrodos transparentes e condutores, é encontrar uma densidade de rede que permita uma elevada transmissão da luz e condutividade elétrica. Tipicamente, os requisitos previstos para os futuros eletrodos transparentes é terem uma transmitância superior a 90% e uma resistência de folha inferior a $100 \Omega/\square$. Os requisitos reais dependem da aplicação deste eletrodo como condutor transparente, assim, por exemplo, são mais rigorosos para a resistência na indústria de células solares e podem também incluir outros parâmetros como o fator de neblina.

A transparência do material pode ser melhorada diminuindo a espessura da amostra para uma película fina (como TCO) ou a densidade de nanopartículas condutoras (como AgNWs). No entanto, uma espessura muito baixa ou baixa densidade resulta em uma maior resistência, em sistemas de percolação, devido ao número reduzido de caminhos de condução.

Outra forma de otimização das propriedades elétricas e ópticas é a realização de um tratamento pós-deposição, objetivando-se uma diminuição da resistência elétrica da rede de AgNWs. Vários tratamentos foram testados em redes de AgNWs na literatura, tais como a prensagem mecânica, sinterização rápida de luz, Efeito Joule e recozimento térmico.

Pensando em melhorar a eficiência dos TCTFs, *Hauger et al* [68], elaboraram um novo procedimento de deposição, por meio de uma deposição por *Spray-Coating* e a utilização de um rolo com temperatura controlada. O rolo foi utilizado para melhorar a adesão dos nanofios de prata sobre o substrato (Figura 3.11).

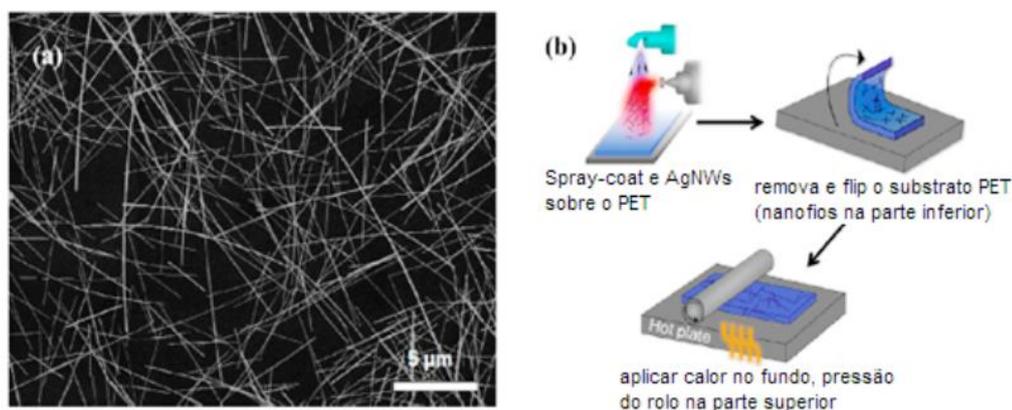


Figura 3.11. a) Imagem (*SEM*) dos nanofios de prata utilizados no estudo; b) Nanofios de prata são depositados por *Spray-Coating* sobre o substrato *PET*. Seguido pela remoção e giro dos nanofios no *PET*, e a utilização de um rolo para pressionar os nanofios de prata sobre o substrato, com uma temperatura controlada [68].

Ao pressionar o rolo com uma temperatura controlada (165°C) sobre o substrato (*PET*), *Hauger* observou em seus resultados uma melhora significativa da condutividade elétrica do filme. A pressão impelida pelo rolo com temperatura controlada fundiu as conexões dos nanofios da rede sobre o substrato, diminuindo a resistência elétrica da rede e melhorando significativamente a condutividade elétrica do filme. A Figura 3.12 apresenta as imagens *SEM* com diferentes adesões dos nanofios de prata sobre o *PET*.

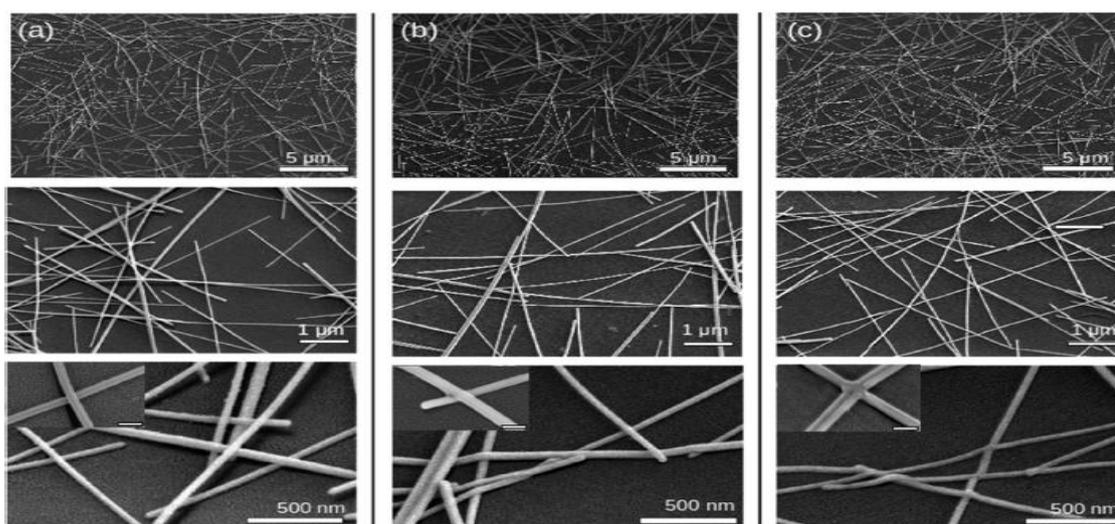


Figura 3.12. Imagem de *SEM* dos nanofios de prata depositados por *Spray-Coating* (60°C) sobre o substrato de *PET*; com diferentes adesões. a) Sem o uso do rolo. b) Com a utilização do rolo. c) Com rolo a 165°C [68]

A Figura 3.13 (a) apresenta as curvas com os resultados da transmissão óptica em função do comprimento de onda da luz para o *PET* e filmes depositados

por *Spray-Coating* com AgNWs sobre um substrato PET, com e sem a utilização do rolo. Onde, os melhores resultados obtidos foram nas deposições difusas e com a aplicação do rolo sobre os nanofios.

A Figura 3.13 (b) apresenta um gráfico da densidade de corrente pela tensão aplicada sobre o substrato, comparando os AgNWs (com e sem aplicação do rolo com temperatura controlada) e o material de referência ITO. *Hauger* [68] verificou que a deposição de forma difusa por *Spray-Coating* sem a utilização do rolo, apresentou problemas de contato entre os fios nanométricos de prata, tendo um comportamento de circuito aberto. Em contrapartida, com a aplicação do rolo com temperatura controlada (165°C), o resultado obtido foi equivalente ao material de referência ITO.

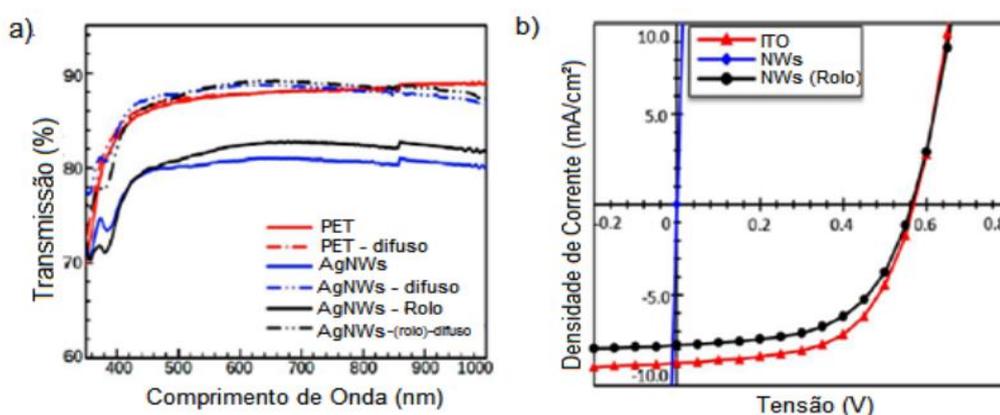


Figura 3.13. a) Gráfico da transmitância óptica em função do comprimento de onda para os materiais de análise: PET, Nanofios de prata (AgNWs) aplicados difusamente e com a utilização do rolo. b) Gráfico da densidade de corrente pela tensão aplicada para os materiais: ITO, Nanofios de prata com e sem a utilização do rolo [68].

Em outro estudo para otimizar os parâmetros elétricos e melhorar a eficiência dos TCTFs, *Yang* [69] e demais colaboradores desenvolveram um método alternativo para melhorar as propriedades dos contatos elétricos entre os AgNWs, através de um aquecimento por efeito *Joule* (ou efeito térmico). Neste processo ocorre um aquecimento localizado dos nanofios da rede, onde o aquecimento dos nanofios é devido à circulação de uma corrente elétrica entre duas regiões do TCTF.

A Figura 3.14 apresenta a imagem da configuração experimental e imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) antes e depois do tratamento por efeito térmico.

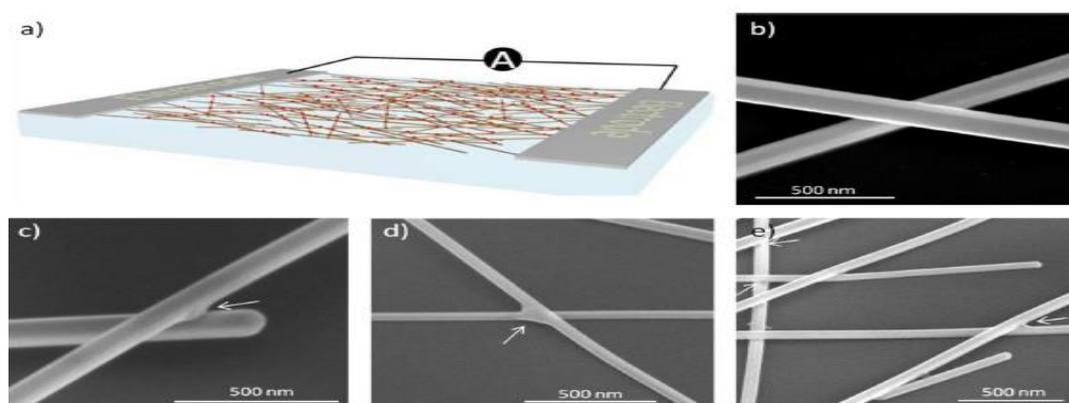


Figura 3.14. a) Diagrama esquemático da configuração experimental, com uma rede contínua de nanofios que permite a passagem da corrente entre dois eletrodos metálicos. b) Imagens de SEM com inclinação (45°) do contato de AgNWs inicial. (c, d) contatos de AgNWs após o tratamento elétrico; diferentes morfologias dos contatos de nanofios de prata são observadas. e) Vista mais ampla de vários contatos dos nanofios de prata após a passagem da corrente. As setas indicam a deformação dos contatos nas junções entre os AgNWs [69].

Os pontos vermelhos indicados no diagrama experimental da Figura 3.15 (a) indicam os pontos quentes para o processo de soldagem elétrica. Neste experimento foi estabelecido um limite de corrente para evitar quebras ou rupturas da circulação da corrente elétrica na rede de nanofios de prata. A Figura 3.14(b) indica um contato entre os fios antes do tratamento elétrico, e nas Figuras 3.15(c, d, e) são imagens dos contatos dos nanofios de prata após o tratamento elétrico, com um limite de 0,2 A e tensão 25 V por 30 s.

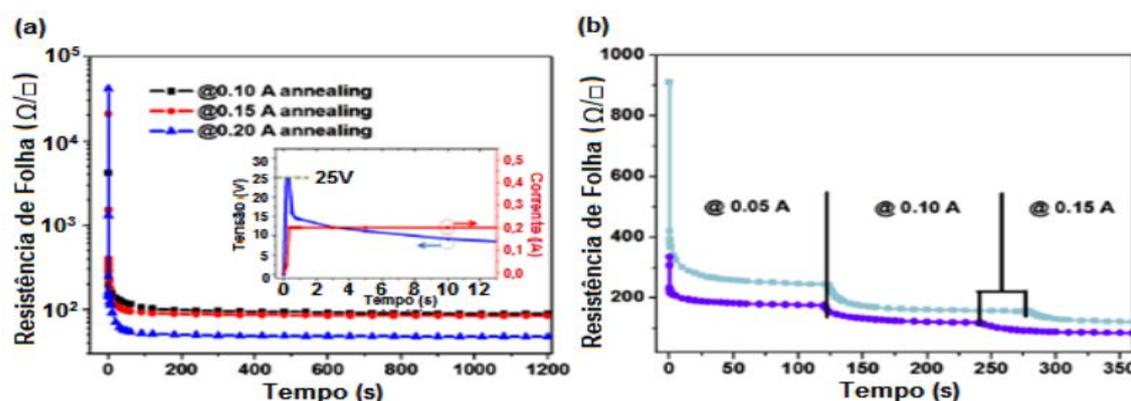


Figura 3.15. (a) A variação da resistência da folha com o tempo em diferentes condições de tratamento elétrico. Os filmes foram tratados com 0,10, 0,15 e 0,20 A e estabilizados após cerca de 30 s, sem alterações significativas após mais de 20 minutos de tratamento contínuo. As curvas de tensão e corrente foram limitadas em 0,20 A, conforme o gráfico inserido em (a). (b) Limite de corrente foi controlado e seu valor aumentado nos tempos indicados na figura, e as análises das resistências de folhas de duas redes de AgNWs com diferentes densidades de área de nanofios [69].

A Figura 3.15 apresenta os resultados obtidos do aparato experimental de Yang, em que a resistência de folha da rede diminuiu aproximadamente sete ordens

de grandeza devido ao aquecimento dos nanofios de prata através do Efeito Joule. A menor resistência de folha foi obtida através da aplicação da maior corrente elétrica fornecida neste sistema experimental. Através destes resultados, *Yang* concluiu que:

O aquecimento devido ao efeito térmico ocorre inicialmente nos contatos de alta resistência e em regiões com alta densidade de corrente, e perto do centro do contato fio/fio. Os AgNWs com menores diâmetros possuem uma energia livre mais alta, e se tornam mais instáveis que os de maiores diâmetros, e se difundem nos outros fios para formar, e ou melhorar ainda mais as regiões de contatos entre os nanofios de prata [69].

3.5.1. Evolução Elétrica e Morfológica Durante o Recozimento Térmico

O recozimento térmico pós-deposição é conhecido por induzir uma diminuição na resistência elétrica em redes de nanofios de prata.

Bellet e demais colaboradores realizaram um estudo sobre os diferentes mecanismos que ocorrem durante um recozimento térmico, constatando que a diminuição da resistência elétrica nas redes de nanofios de prata é devido à retirada de resíduos orgânicos como o PVP, por exemplo, presentes nos nanofios de prata produzidos pela síntese *Poliol* [70].

Os nanofios são revestidos com uma camada carbonosa com aproximadamente 30 nm de espessura. Esta camada é uma combinação de *polivinilpirrolidona* (PVP) da síntese de nanofios e de resíduos orgânicos [70]. A espessura do revestimento PVP é de aproximadamente 2,5 nm como mostrado na Figura 3.16.

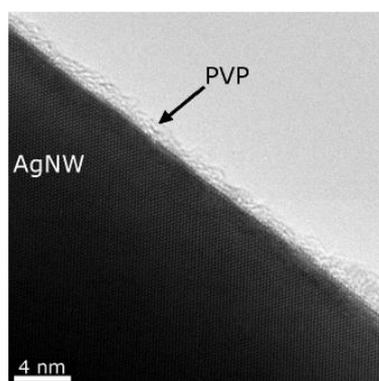


Figura 3.16. Imagem de alta resolução TEM do PVP sobre os nanofios de prata. A natureza cristalina do nanofio pode ser observada [70].

A transição vítrea do PVP é de cerca de 150 °C. O PVP pode não ser removido da rede em temperaturas abaixo de 200°C, mas pode se mover a partir das junções começando em torno de 150°C, permitindo um melhor contato entre os AgNWs e, portanto, uma melhor condução elétrica na rede.

A Figura 3.17 apresenta os resultados obtidos da variação da resistência elétrica de uma rede baseada em nanofios de prata com uma densidade de massa de 107 mg/m², durante um recozimento térmico no ar que vai da temperatura ambiente a 500 °C com uma velocidade de rampa de aquecimento de 2 °C/min (linha contínua preta). Outro espécime similar foi submetido ao mesmo recozimento, mas somente até 255 °C, temperatura à qual a resistência mínima é atingida para esta amostra, sendo arrefecida posteriormente (linha tracejada vermelha).

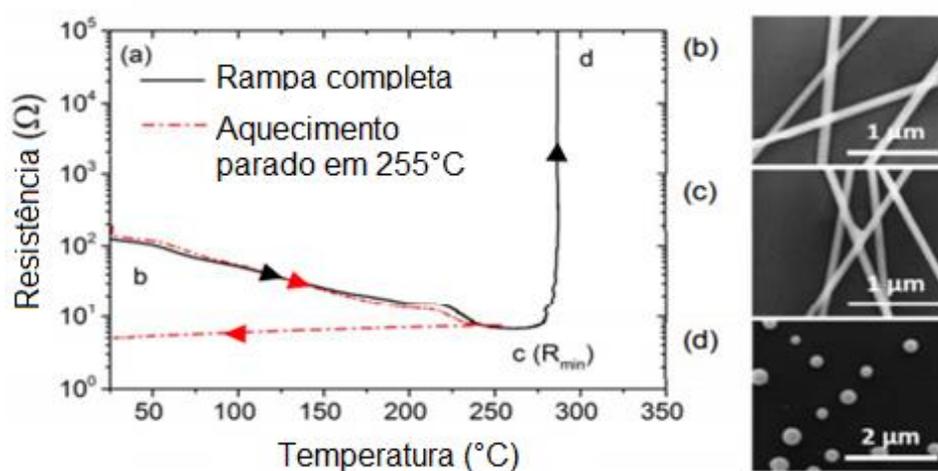


Figura 3.17. (a) Variação da resistência elétrica de uma rede de nanofios de prata durante um recozimento térmico no ar que vai da temperatura ambiente a 500°C com uma velocidade de rampa de aquecimento de 2°C/min (linha contínua preta). A linha tracejada vermelha indica os resultados de um segundo espécime similar submetido ao mesmo recozimento, mas somente até 255°C, temperatura à qual a resistência mínima é atingida para esta amostra, e foi arrefecida posteriormente. As imagens SEM mostram as alterações morfológicas da rede em diferentes estágios indicados no gráfico pelas letras b, c e d: (b) como depositado (c) resistência ótima (255°C) (d) após esferoidização (500°C) [70]. A escala do eixo Y é uma função Log de base 10.

Foram identificadas três fases principais na curva, sendo que a primeira queda observável da resistência elétrica até 200°C é devido à retirada de resíduos orgânicos oriundos da evaporação do *isopropanol* durante a deposição, e do *polivinilpirrolidona* (PVP), que é um isolante elétrico.

Uma segunda queda da resistência é observada na Figura 3.17 (a) em torno de 220°C, conduzindo ao valor mínimo da resistência em 255°C. A Figura 3.17 (c) ilustra a morfologia da rede quando a resistência está em seu valor mínimo, apresentando algumas soldas nas junções entre os nanofios de prata. Esta segunda queda é atribuída a uma sinterização local das junções, e o valor de resistência mínima é alcançado quando ocorre um máximo de sinterizações dentro da rede.

A curva tracejada vermelha durante o resfriamento demonstra que a resistência elétrica da rede de AgNWs possui uma dependência linear com a temperatura, onde este fenômeno pode ser modelado matematicamente pela Equação 3.1:

$$\rho(T_0 + \Delta T) = \rho_0(T_0)(1 + \beta_R \Delta T) \quad (3.1)$$

Onde, β_R é o coeficiente de temperatura de resistividade e é igual a $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ para a prata a granel [71], e este valor também é similar para os AgNWs individuais e muito puros [59]. Podem ocorrer diferenças entre os valores deste coeficiente de temperatura de resistividade entre a prata a granel e a rede de AgNWs devido às junções dos AgNWs da rede, que poderiam se comportar de forma diferente, e também em defeitos oriundos dos limites de grãos presentes em AgNWs comerciais.

Ocorre ainda uma terceira variação acentuada da resistência elétrica na Figura 3.17 (a) após 275°C, devido à instabilidade morfológica dos AgNWs. As observações feitas em imagens de SEM confirmam que os AgNWs são degradados em altas temperaturas e eventualmente esferoidizados.

A origem desta esferoidização é chamada instabilidade de *Rayleigh-Plateau* e já foi observada em outros nanofios metálicos, por exemplo, por *Karim et al* [72]. Onde este fenômeno foi associado a uma difusão atômica devido a altas temperaturas, onde os nanofios tendem então a diminuir sua energia de superfície e eventualmente adotar uma morfologia semiesférica.

A instabilidade de *Rayleigh-Plateau* é válida para todos os tamanhos de fios,

mas, como os nanofios exibem uma relação superfície/volume muito maior, ocorre de forma mais intensa e rápida em nanofios com pequenos diâmetros [70]. Nestes existem uma maior proporção de superfície do que de volume, e um volume total menor. Isso significa que são necessários menos átomos para se mover antes que a esferoidização ocorra.

A instabilidade morfológica de uma rede de nanofios ocasiona perdas de caráter percolativas no fluxo de corrente elétrica e, portanto, ocorre um aumento acentuado da resistência elétrica a altas temperaturas. A Figura 3.18 demonstra que o diâmetro dos fios é um fator importante para o início da instabilidade de Rayleigh, uma vez que o diâmetro do fio diminui, assim como a temperatura da esferoidização.

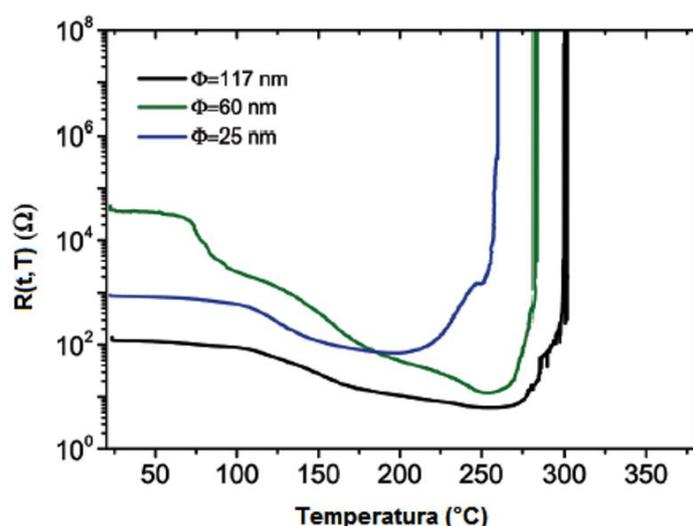


Figura 3.18 . Impacto do diâmetro dos nanofios de prata em três redes com mesma densidade de massa $\approx 50 \text{ mg/m}^2$. Foram realizadas rampas de aquecimento a partir da temperatura ambiente a uma taxa de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ [70].

Bellet e demais colaboradores, concluíram que:

Inicialmente, à medida que a temperatura aumenta, as moléculas orgânicas adsorvidas na superfície dos fios são removidas, melhorando o contato de junção. Em temperaturas mais elevadas, a difusão atômica impulsionada pela minimização de energia superficial permite a sinterização em junções de nanofios, melhorando as propriedades elétricas. Em uma temperatura mais alta, a mesma força motriz, a redução da energia total da superfície, leva à transformação dos nanofios em uma sucessão de gotículas, degradando a percursos de percolação. Isso deteriora a natureza condutora da rede AgNW e leva à divergência da resistência elétrica. Transmitância não mostra qualquer alteração com o tratamento de recozimento, pelo menos antes da esferoidização. [70].

3.5.2. Figura de Mérito - Φ

A Figura de Mérito pode ser obtida por uma expressão numérica para caracterizar o desempenho de materiais (73), que relaciona os parâmetros mais significativos para estimar o desempenho do dispositivo em questão, e pode ser estimado pela equação (3.2):

$$\Phi = \frac{T_m^{10}}{R_{\square}} \quad (3.2)$$

Nesta equação Φ é a Figura de Mérito e sua unidade expressa em Ω^{-1} . T_m é a transmitância média na faixa do espectro visível, e R_{\square} é a resistência de folha e sua unidade expressa em Ω/\square .

T_m é elevada à décima potência para que haja maior equilíbrio entre transmitância e resistência de folha. Apenas a razão entre os dois parâmetros favoreceria R_{\square} , e Φ atingiria seus valores máximos apenas com filmes de espessuras muito altas.

Um TCTF eficiente deve exibir alta condutividade elétrica combinada à baixa absorção de luz visível independentemente da aplicação desejada. E a Figura de Mérito é comumente utilizada na literatura científica [2, 7, 14, 29, 33, 41, 68, 74] para a avaliação de desempenho de materiais ou dispositivos em relação a outros do mesmo tipo, e seus valores para filmes comerciais geralmente apresentados na ordem de $10^{-3} \Omega^{-1}$.

No entanto, outras características como rugosidade do filme, uniformidade da espessura e nível de reflexão óptica na região do infravermelho podem ser de grande importância na escolha do melhor filme. Deve-se considerar o valor de Φ apenas como referência, e não como um fator decisivo para afirmar qual é o filme de melhor qualidade.

3.6. Aplicações de Redes de AgNWs

Os nanofios de prata são bons candidatos para integrar dispositivos em diversas áreas, mas principalmente dispositivos eletroeletrônicos, devido à sua baixa resistência à folha e alta transparência. Outro ponto positivo a ser considerado é relativo às suas propriedades mecânicas através da integração em dispositivos flexíveis.

3.6.1. Célula Solar Orgânica

Uma estrutura típica de célula solar orgânica utilizando heterojunção é mostrada na Figura 3.19 [04]. Neste exemplo, os fótons provenientes da luz solar devem atravessar a camada de vidro, a camada de nanofios de prata e a camada de transporte de lacunas (PEDOT:PSS), sendo assim absorvidos pela camada ativa (heterojunção P3HT/PCBM). Com a absorção de luz pela camada ativa, são produzidos éxcitons, pares elétron-lacuna conectados entre si e, portanto, impossibilitados de se movimentarem separadamente.

Para gerar portadores de cargas livres, os éxcitons devem ser desassociados. A assimetria das funções de trabalho do anodo (nanofios de prata) e catodo (Ca/Al) cria um campo elétrico interno, de forma que lacunas se movimentam em direção à camada de nanofios de prata e elétrons sigam em direção à camada de Ca/Al. Conectando externamente os eletrodos, uma corrente elétrica é gerada.

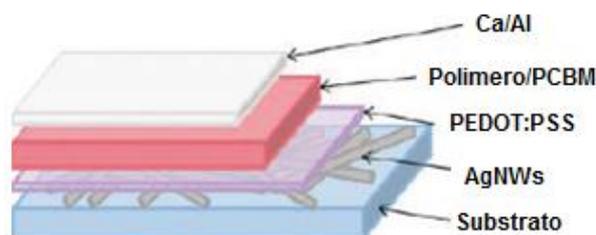


Figura 3.19. Estrutura típica de uma célula solar orgânica, onde os nanofios de prata funcionam como anodo [4].

Em células solares, os TCTFs com nanofios de prata são usados como eletrodo de topo (contato superior) e é um componente importante para determinar a eficiência e o custo final do dispositivo [04, 13, 22, 46, 75]. Neste caso de aplicação

o TCTF deve ser capaz de manter uma alta condutividade elétrica e uma elevada transparência, a fim de maximizar a luz absorvida nas camadas de conversão da célula solar.

Em 2008, a empresa americana *Konarka* começou a produzir industrialmente painéis solares flexíveis, que utilizam células solares orgânicas sobre substratos poliméricos. Os painéis são, em geral, portáteis e dobráveis, e podem ser usados para recarregar equipamentos eletrônicos [75].

Um estudo prolongado sobre o envelhecimento do dispositivo baseado em nanofios de prata devido à oxidação ainda não foi relatado. Contudo, os eletrodos flexíveis de AgNWs são bastante estáveis, e mantêm seus desempenhos ópticos e elétricos por mais de um ano no ar, sem a necessidade de cuidados especiais [70].

Uma das formas de minimizar o efeito da oxidação dos eletrodos flexíveis transparentes com AgNWs é revesti-los com outra camada transparente, como por exemplo, com compostos orgânicos ou óxidos metálicos [46, 38, 75].

Uma vantagem das redes metálicas de nanofios é demonstrada na produção de células solares flexíveis, [56], o que é improvável que seja possível em quaisquer óxidos condutores transparentes. As células solares flexíveis mostram uma habilidade notável para produzir eletricidade mesmo quando dobradas em ângulos de 120° como demonstrado na Figura 3.20. As células solares flexíveis são células de polímero orgânico que incorporam redes AgNW incorporadas em PEDOT: PSS, um polímero condutor.

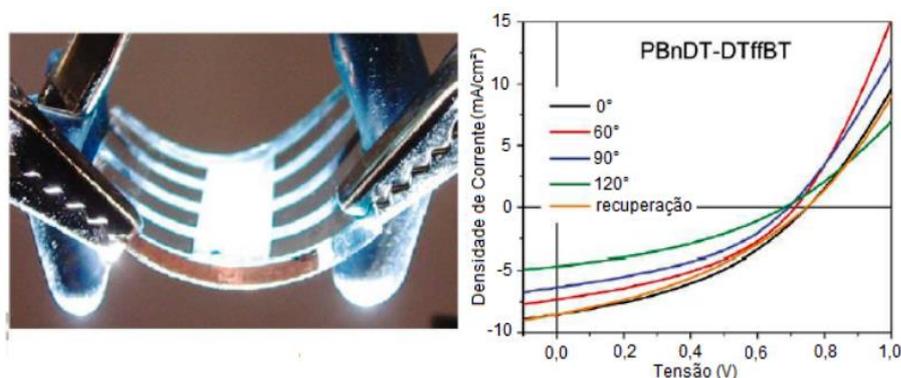


Figura 3.20. Célula solar orgânica flexível em operação (esquerda) e as curvas I-V em ângulos diferentes (direita) [56].

3.6.2. Aquecedores Transparentes

As janelas dos aviões foram uma das primeiras aplicações de aquecedores transparentes, utilizados como descongeladores, permitindo assim voos em altas altitudes [77].

As redes aleatórias de nanofios de prata surgem como uma opção para o desenvolvimento de aquecedores ou desengordurantes de filmes transparentes em superfície conformável ou flexível. Atualmente, o ITO é o material utilizado na fabricação destes dispositivos, mas possui restrições mecânicas devido à sua natureza cerâmica.

O princípio de funcionamento baseia-se na lei de Joule. Esta regra, também chamada de aquecimento Joule, descreve a produção de calor como resultado de uma corrente que flui através de um condutor. Quando uma corrente elétrica flui através de um condutor transparente, a energia elétrica é convertida em calor através de perdas resistivas no material. Pode ser escrito de acordo com a equação $P = V^2 / R$, onde V é a tensão aplicada, R a resistência total e P a potência dissipada.

Recentemente foram relatados diversos estudos com redes de nanofios de prata, depositados em substratos flexíveis [77, 78, 79]. A Figura 3.21 apresenta os resultados de um experimento com um aquecedor com redes de nanofios de prata depositado sobre um polietileno naftalato (PEN) [76]. As redes aleatórias de AgNWs oferecem excelentes propriedades optoeletrônica em aplicações que exigem baixas tensões (abaixo de 12 V).

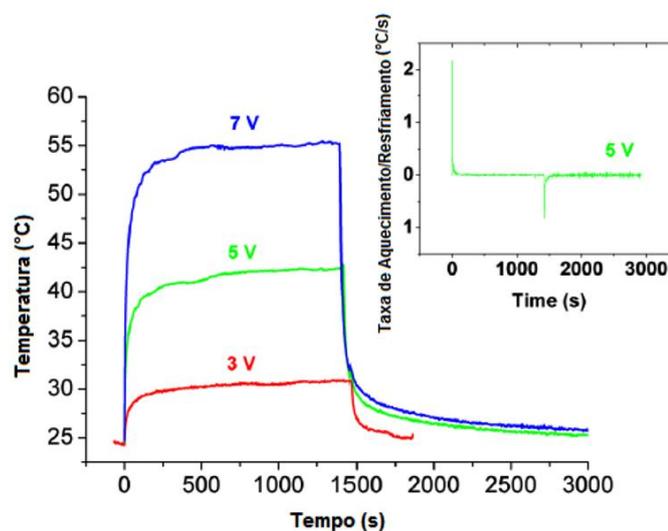


Figura 3.21. Experimentos de aquecimento que mostram a temperatura em função do tempo para um aquecedor de filme de $35 \Omega / \square$ em um substrato PEN de $125 \mu\text{m}$ em diferentes tensões aplicadas. Inserção: derivado da temperatura versus tempo em 5 V de viés aplicado [76].

3.6.3. Diodos Emissores de Luz Orgânicos - OLEDs

Diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs - *Organic Light Emitting Diodes*) são dispositivos feitos pelo posicionamento de uma camada orgânica eletroluminescente (ou camada emissiva) entre dois eletrodos de funções de trabalho diferentes, normalmente um anodo transparente e um cátodo metálico. Camadas orgânicas adicionais podem ser utilizadas para diferentes funções, como camadas de transporte de portadores [76].

Displays de tela plana feitos de OLEDs são fabricados comercialmente por empresas como Kodak [80], que utiliza estes displays principalmente em câmaras digitais.

Em 2007, a Sony foi a pioneira na comercialização de televisores de OLEDs, com o modelo XEL-1, de 11" [81]. A Samsung apresentou em 2008 o protótipo do primeiro televisor de 40" de alta definição (1920 x 1080 pixels) que também utilizava esta tecnologia [82]. Além disso, estes displays já são encontrados em celulares, players de música e vídeo, e nos mais diversos aparelhos eletrônicos.

Uma vantagem importante dos OLEDs ou PLEDs (*Polymer Light-Emitting Diodes*) é que eles podem ser potencialmente feitos inteiramente pelo processo de

solução e, portanto, são mais adequados para aplicações de baixo custo em dispositivos flexíveis e de grande área. Como por exemplo, painéis de iluminação brancos [83].

Atualmente foram relatados estudos de OLEDs baseados em redes de nanofios de prata com boas propriedades eletroluminescentes [84, 85, 87, 88], como por exemplo, o trabalho publicado por Yu et al, onde integraram eletrodos compostos de polímero e AgNWs aplicados em PLEDs (*Pixel Light Emitting Display*) com grandes ângulos de flexão [88].

Existem diversos relatos atestando um aumento nos desempenhos dos dispositivos OLEDs com redes de AgNWs, em relação aos baseados em ITO. Esta melhora e em seus desempenhos está relacionado a uma maior eficiência energética do sistema [83, 85, 86, 87, 89].

3.6.4. Visores Flexíveis e Visíveis e Telas Sensíveis ao Toque

A flexibilidade, a próxima grande tendência das telas sensíveis ao toque e dos monitores, permitirá maior portabilidade, durabilidade e projetos exclusivos. Zhu e demais colaboradores [90], desenvolveram uma tela inquebrável para smartphones, através de uma malha de eletrodos metálicos entre duas camadas de polímeros (Figura 3.22). O resultado foi uma tela flexível e super-resistente, que aguenta testes pesados. E o mais importante: ele é barato de produzir, e não limitado a um pequeno estoque como o ITO.

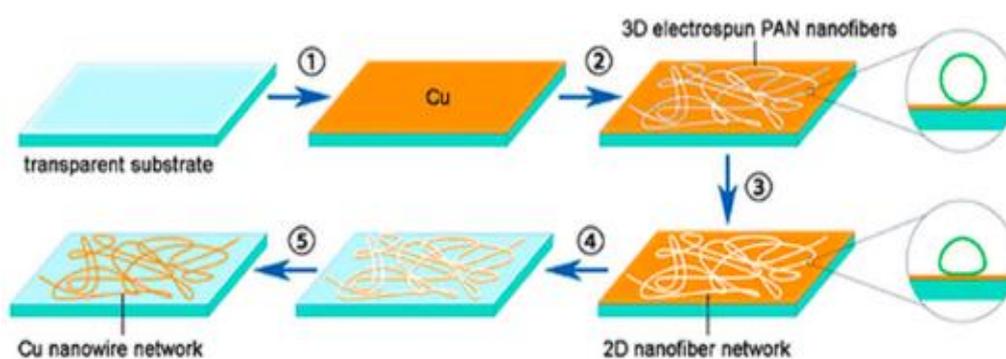


Figura 3.22. Etapas de produção de uma tela flexível e transparente, com redes de nanofios de cobre depositados entre duas camadas de polímeros condutores [90].

4. FILMES FINOS CONDUTORES TRANSPARENTES - MÉTODO CONVENCIONAL

4.1. Produção dos Nanofios de Prata – AgNWs

A parte experimental da produção dos nanofios de prata foi realizada no Laboratório de Síntese de Materiais Nanoestruturados (LASINE - TECNOPUC), em parceria com o estudante de Mestrado do PGTEMA Cristiano J. Stradonili.

A rota escolhida para a síntese dos nanofios de prata foi pelo processo poliol, devido a sua simplicidade e ao uso de um polímero condutor e de um poliol como solvente, agente redutor e meio de crescimento para as nanopartículas.

Os nanofios de Ag foram preparados conforme a metodologia empregada nos artigos [34, 47] com pequenas modificações, que serão mostrados a seguir.

O comprimento dos nanofios será controlado pelo tempo de reação. Tipicamente após 4 h de reação obtém-se nanofios com comprimentos da ordem de 10 μm com diâmetro aproximado de 100 nm.

Depois de finalizada a reação, a solução fica descansando por aproximadamente 24 h para ocorrer a precipitação dos nanofios no fundo frasco. Em seguida, os nanofios são retirados do frasco e lavados em EtOH para remover o etileno glicol, o PVP e outras impurezas. Finalmente, os nanofios de Ag serão dispersos em EtOH.

4.1.1 Descrição dos Processos das Sínteses dos AgNWs.

A Figura 4.1 apresenta o aparato experimental utilizado para a síntese dos nanofios de prata.

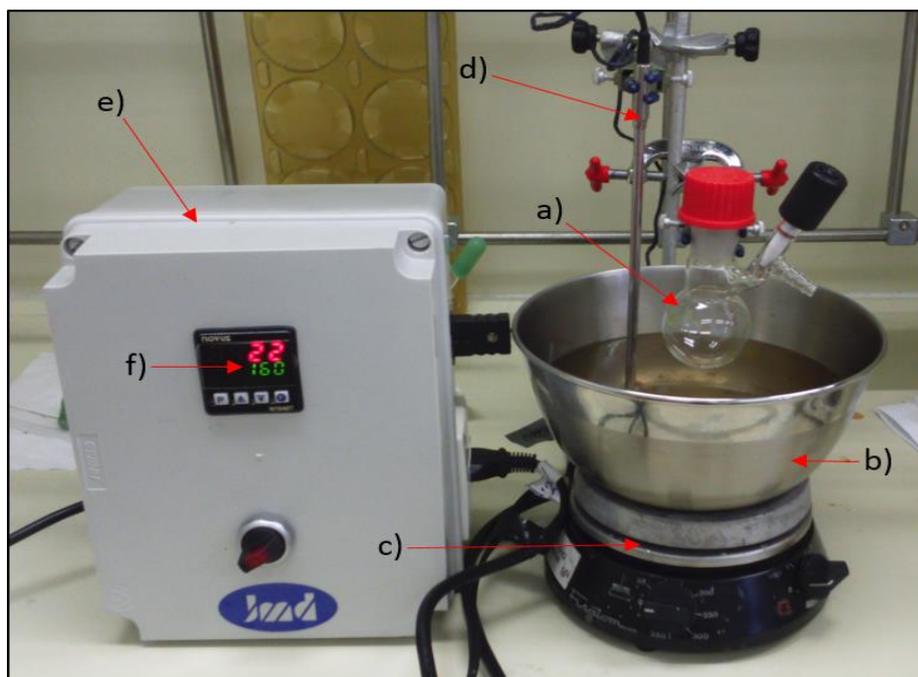


Figura 4.1. Sistema utilizado para a síntese dos nanofios de prata. a) Balão de 50 ml onde ocorre a síntese; b) Banho de óleo; c) Agitador magnético com aquecimento; d) Termopar tipo J; e) Sistema PID; f) Visor de temperatura em °C (o número verde representa o *setpoint* e o vermelho à temperatura atual do óleo).

Foram realizadas diversas sínteses dos nanofios de prata ao longo deste trabalho, utilizando-se como referência os artigos de: *Wiley* (uma etapa de crescimento de AgNWs) [47] e *Ko* (vários passos de crescimento dos AgNWs) [34], com pequenas modificações.

Primeiramente será descrito de forma objetiva o passo a passo da metodologia utilizada no procedimento das sínteses dos AgNWs (uma etapa de crescimento).

A Tabela 4.1 apresenta a fórmula molecular, a densidade, o percentual de pureza, o lote e o fornecedor, dos reagentes químicos utilizados na síntese Co 38.

Tabela 4.1. Reagentes químicos (e seus fornecedores) utilizados na síntese Co 38.

Reagente	Fórmula Molecular	Densidade (g/cm ³)	Pureza	Fornecedor	Lote
Etileno glicol (EG)	C ₂ H ₆ O ₂	1,11	99,90%	J. T. Baker	M46C86
Nitrato de prata	AgNO ₃	4,35	99,80%	Sigma-Aldrich	SZBF3060V
Polivinilpirrolidona (PVP- Peso molecular = 360.000)	(C ₆ H ₉ NO) _n	1,20	-	Sigma-Aldrich	MKBX4511V
Cloreto de sódio	NaCl	2,16	99,50%	Química Moderna	1038
Nitrato de ferro	Fe(NO ₃) ₃	1,68	98,0-100,0%	Synth	176524

Toda a síntese foi realizada em um balão de 1 boca de 500 ml, com o uso de uma manta de aquecimento e sob agitação magnética constante durante todo o processo.

Para a etapa de purificação do precipitado gerado, utilizou-se uma centrífuga. Foi utilizado um termopar para controle de temperatura (≈160 °C). A preparação de todas as soluções posteriormente utilizadas na síntese foi realizada em frasco âmbar.

A seguir será descrito o passo a passo dos procedimentos realizados para a síntese (Co 38) dos nanofios de prata.

- I. 1,0501 g de PVP foi adicionado em 25 ml de EG e a solução resultante foi mantida sob agitação magnética constante durante 1 dia, para a total diluição do polímero.
- II. 0,1284 g de NaCl foi adicionado em 10 ml de EG, 0,0816 g de Fe(NO₃)₃ foi adicionado em 10 ml de EG e 1,0514 g de AgNO₃ foi adicionado em 25 ml de EG, e em seguida estas três soluções foram mantidas sob agitação magnética constante durante 1 hora, para a total diluição dos sólidos. Esta agitação de 1h deu-se durante o período de pré-aquecimento.
- III. Para se iniciar a síntese, 160 ml de EG foram vertidos em um balão de 500 ml e este foi colocado em um banho de óleo a temperatura ambiente com a boca

aberta. Então, aqueceu-se o óleo até a temperatura de síntese ($\approx 160^\circ\text{C}$), juntamente com o balão, e a partir daí contou-se 1 hora (período de pré-aquecimento), para que houvesse a formação do aldeído que reduz a prata para Ag^0 no decorrer da síntese.

- IV.** Após o pré-aquecimento do EG, foram adicionadas ao balão as soluções preparadas anteriormente na seguinte ordem: 1º - 200 μL de NaCl , 2º - 100 μL de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 3º - 20 ml de PVP, 4º - 20 ml de AgNO_3 , tendo um intervalo de 30 segundos entre cada adição. Após a adição dos reagentes, fechou-se a boca do balão com um septo de borracha e este foi mantido a $\approx 160^\circ\text{C}$ durante 1 h e 30 min (tempo de reação).
- V.** Após a síntese, todo o conteúdo no balão foi dividido em 10 falcons, devido ao grande volume de síntese (≈ 200 ml). Preencheu-se, então, cada falcon com acetona até a marca de 40 ml e realizou-se uma centrifugação de 20 min a 3600 RPMs para a remoção de resíduos de polímero e EG. O precipitado resultante de cada falcon foi, então, disperso em 25 ml de etanol e centrifugado durante 15 min a 3600 RPMs. O mesmo procedimento de lavagem com o etanol foi realizado mais duas vezes, para a máxima remoção de partículas de prata com formatos indesejáveis.

Foram realizadas análises qualitativas e quantitativas dos nanofios de prata da síntese Co 38, apresentando resultados compatíveis conforme a referência deste procedimento, com um comprimento médio de $\approx 3,8 \mu\text{m}$ e diâmetro ≈ 77 nm, conforme ilustrado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Valores médios do comprimento e diâmetro dos nanofios de prata da síntese Co 38, e de seus respectivos desvios padrões.

Síntese	Comprimento		Diâmetro	
	Média (μm)	Desvio Padrão	Média (μm)	Desvio Padrão
Co 38	3,82	2,05	0,077	0,031

A Figura 4.2 apresenta uma imagem obtida por Mev-Feg dos nanofios de prata da síntese Co 38 depositados sobre um substrato de vidro sem tratamento térmico.

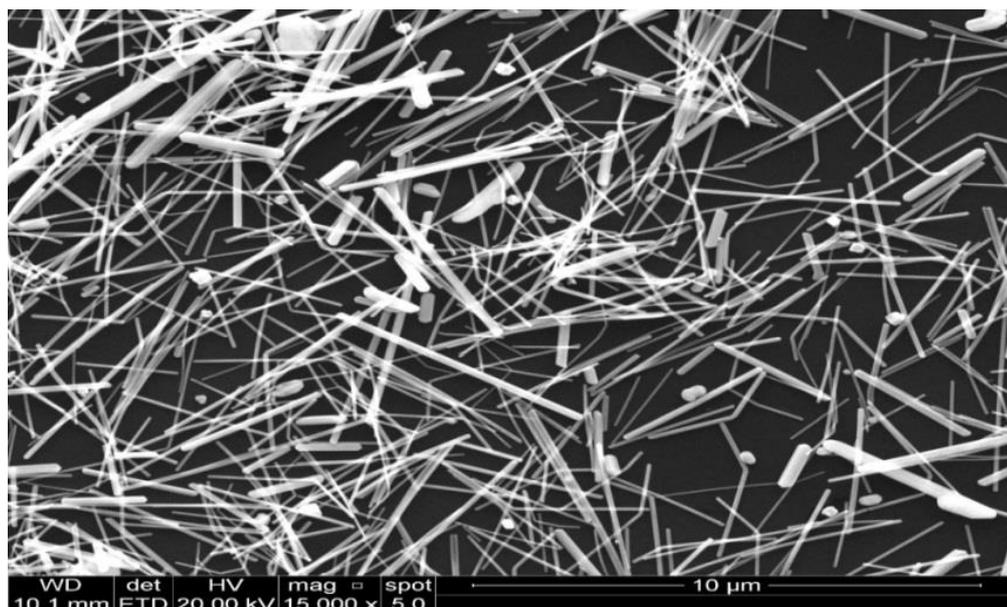


Figura 4.2. Imagem de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (Mev-Feg) dos nanofios de prata da síntese Co 38 depositados sobre substrato de vidro em temperatura ambiente.

O segundo procedimento metodológico utilizado para a síntese dos nanofios de prata neste trabalho é o de crescimento dos nanofios em múltiplas etapas, conforme descrito por *Ko* e demais colaboradores, mas com pequenas modificações [34]. Esta síntese foi nomeada como Co 51 e seus reagentes químicos estão relacionados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Lista dos reagentes químicos, sua fórmula molecular, densidade, percentual de pureza, lote e fornecedor, utilizados na síntese Co 51.

Reagente	Fórmula Molecular	Densidade (g/cm ³)	Pureza	Fornecedor	Lote
Etileno glicol (EG)	C ₂ H ₆ O ₂	1,11	99,90%	J. T. Baker	M46C86
Nitrato de prata	AgNO ₃	4,35	99,80%	Sigma-Aldrich	SZBF3060V
Polivinilpirrolidona (PVP- Peso molecular = 55.000)	(C ₆ H ₉ NO) _n	1,20	-	Sigma-Aldrich	MKBX4422V
Cloreto de sódio	NaCl	2,16	99,50%	Química Moderna	1038
Nitrato de ferro	Fe(NO ₃) ₃	1,68	98,0-100,0%	Synth	176524

Os reagentes sólidos foram diluídos em etileno glicol para a máxima interação na síntese. A Tabela 4.4 apresenta os valores da massa, tempo de agitação, volume de etileno glicol (EG) e a concentração molar de cada reagente utilizado neste procedimento.

Tabela 4.4. Reagentes químicos utilizados na síntese Co 51, e valores da massa, tempo de agitação, volume de EG e concentração molar.

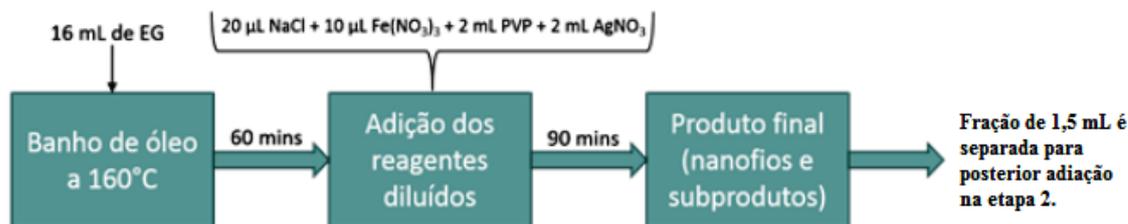
Reagente	Massa (g)	Tempo de Agitação (min)	Volume de EG (ml)	Concentração Molar (mol/l)
Nitrato de prata	0,4200	40	10	0,2472
Cloreto de sódio	0,1285	60	10	0,2199
Nitrato de ferro	0,0810	10	10	0,0335
PVP (peso molecular = 55000)	0,4200	1 dia	10	0,3784

Diferentemente da metodologia da síntese Co 38, nesta foram realizadas duas etapas adicionais, onde uma fração da síntese anterior é adicionada a próxima síntese, para auxiliar na formação de nanofios maiores. Estas duas etapas adicionais foram realizadas da mesma forma da metodologia anteriormente descrita, tendo como diferença apenas a adição de uma fração da etapa anterior na etapa conseguinte. A preparação de todas as soluções posteriormente utilizadas na síntese foi realizada em frasco âmbar.

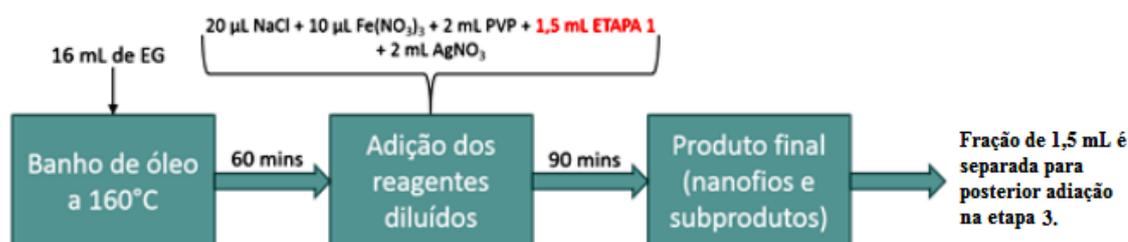
Nesta síntese, a divisão se dará pelas etapas 1, 2 e 3. A etapa um foi realizada em um balão de 50 ml e a etapa dois e três foram realizadas em um balão de 500 ml. Foi utilizado um termopar para controle de temperatura. Outro diferencial em relação à síntese anterior é no pré-aquecimento do etileno glicol, onde o balão só foi inserido no sistema de banho de óleo quando o mesmo atingiu a temperatura de 160 °C, a partir do qual começou a contagem de 1 h.

A Figura 4.3 apresenta um resumo do esquema do procedimento utilizado na síntese de três etapas.

1ª Etapa



2ª Etapa



3ª Etapa

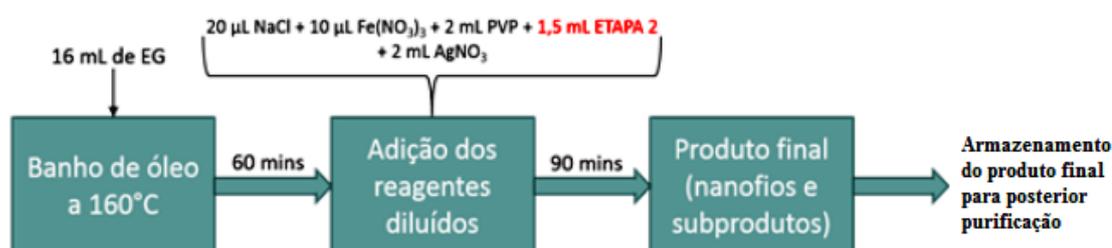


Figura 4.3. Esquema do procedimento da produção dos nanofios de prata por etapas.

Após cada etapa, foram realizados procedimentos para purificação das amostras. A Figura 4.4 ilustra este procedimento.

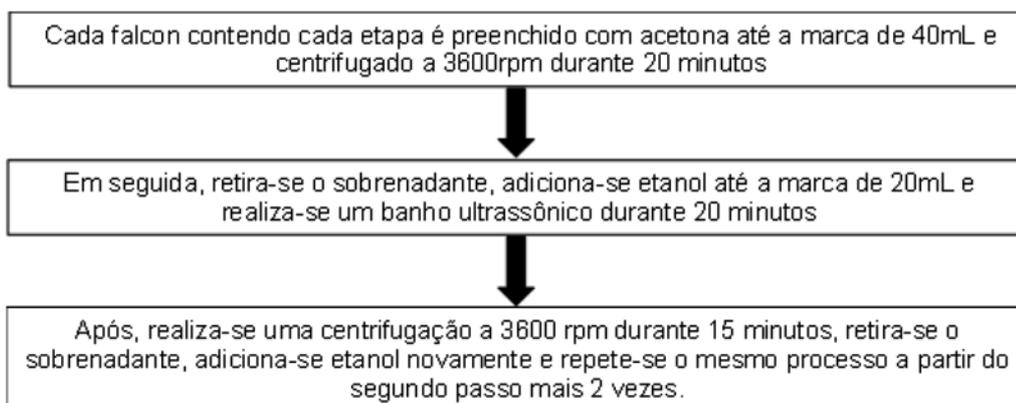


Figura 4.4. Procedimento de purificação das amostras em cada etapa da síntese.

A adição dos reagentes diluídos mencionado na Figura 4.3, foi o seguinte:

Etapa 1:

- I. 2,1009 g de PVP foram adicionados em 50 ml de EG e a solução resultante foi mantida sob agitação magnética constante durante três dias para a total diluição do polímero.
- II. 0,1290 g de NaCl foi adicionado em 10 ml de EG, 0,083g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foi adicionado em 10 ml de EG e 0,4209 g de AgNO_3 foi adicionado em 10 ml de EG, e em seguida estas três soluções foram mantidas sob agitação magnética constante durante 1 hora para a total diluição dos sólidos. Esta agitação de 1 h deu-se durante o período de pré-aquecimento.
- III. Para se iniciar a síntese, 16 ml de EG foram vertidos em um balão de 50 ml e este foi colocado no banho de óleo apenas quando o mesmo atingiu $160\text{ }^\circ\text{C}$, a partir do qual começou-se a contagem de 1 h (pré-aquecimento).
- IV. Após o pré-aquecimento do EG, foram adicionadas ao balão as soluções preparadas anteriormente na seguinte ordem: 1º - 20 μL de NaCl, 2º - 10 μL de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 3º - 2 ml de PVP, 4º - 2 ml de AgNO_3 , tendo um intervalo de 30s entre cada adição. Após a adição dos reagentes, fechou-se a boca do balão com uma tampa adequada e este foi mantido a $160\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h e 30 min (tempo de reação).
- V. Após a síntese, uma fração de 15 ml dos 20 ml totais foi separada, pois esta seria utilizada na etapa dois. Os 5 ml restantes foram lavados pelo mesmo método descrito na síntese Co 38.

Etapa 2:

- I. Nesta nova etapa, foram utilizadas as mesmas soluções preparadas anteriormente na etapa um, excluindo o AgNO_3 , que foi preparado novamente. 1,0502 g de AgNO_3 foi adicionado em 25 ml de EG e agitado durante 1 h para a diluição dos sólidos. Esta agitação deu-se durante o pré-aquecimento da etapa dois.

- II. Para se iniciar a síntese, 160 ml de EG foram vertidos em um balão de 500 ml e este foi colocado no banho de óleo apenas quando o mesmo atingiu 160 °C, a partir do qual começou-se a contagem de 1 h (pré-aquecimento).
- III. Após o pré-aquecimento do EG, foram adicionadas ao balão as soluções preparadas anteriormente na seguinte ordem: 1º - 200 µl de NaCl, 2º - 100 µL de Fe(NO₃)₃, 3º - 20 ml de PVP, 4º - 15 ml de síntese da etapa 1, 5º - 20 ml de AgNO₃, tendo um intervalo de 30 segundos entre cada adição. Após a adição dos reagentes, fechou-se a boca do balão com um septo de borracha e este foi mantido a 160°C durante 1h e 30min (tempo de reação).
- IV. Após a síntese, uma fração de 15 ml dos 215 ml totais foi separada, pois esta seria utilizada na etapa três. Os 200 ml restantes foram lavados pelo mesmo método descrito na síntese Co 38.

Etapa 3:

- I. Nesta nova etapa, foram utilizadas as mesmas soluções preparadas anteriormente na etapa um, excluindo o AgNO₃, que foi preparado novamente. 1,0509 g de AgNO₃ foi adicionado em 25 ml de EG e agitado durante 1 h para a diluição dos sólidos. Esta agitação deu-se durante o pré-aquecimento da etapa três.
- II. Para se iniciar a síntese, 160 ml de EG foram vertidos em um balão de 500 ml e este foi colocado no banho de óleo apenas quando o mesmo atingiu 160 °C, a partir do qual começou-se a contagem de 1 h (pré-aquecimento).
- III. Após o pré-aquecimento do EG, foram adicionadas ao balão as soluções preparadas anteriormente na seguinte ordem: 1º - 200 µL de NaCl, 2º - 100 µL de Fe(NO₃)₃, 3º - 20 ml de PVP, 4º - 15 ml de síntese da etapa 2, 5º - 20 ml de AgNO₃, tendo um intervalo de 30 s entre cada adição. Após a adição dos reagentes, fechou-se a boca do balão com um septo de borracha e este foi mantido a 160 °C durante 1 h e 30 min (tempo de reação).

Após a síntese, e tendo em vista que esta é a última etapa, todo o conteúdo no

balão foi dividido em 10 falcons, devido ao grande volume de síntese (≈ 215 ml). A Figura 4.5 ilustra uma fotografia de um falcons da síntese Co 51 etapa 2, onde a concentração média dos nanofios de prata é de 2,18 mg.



Figura 4.5. Fotografia da solução de nanofios de prata/etanol da síntese Co 51 etapa 2.

Foram realizadas análises qualitativas e quantitativas dos nanofios de prata da síntese Co 51, conforme ilustrado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Valores médios do comprimento e diâmetro dos nanofios de prata para cada etapa da síntese Co 51 com seus respectivos desvios padrões.

	Comprimento (μm)		Diâmetro (μm)	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
Etapa 1	1,3083	0,8326	0,0417	0,0121
Etapa 2	8,0507	3,6957	0,1096	0,0302
Etapa 3	10,7689	5,1357	0,2617	0,0652

A Figura 4.6 apresenta uma imagem obtida por MEV-FEG dos nanofios de prata da síntese Co 51 etapa 2, depositados sobre um substrato de vidro e sem tratamento térmico.

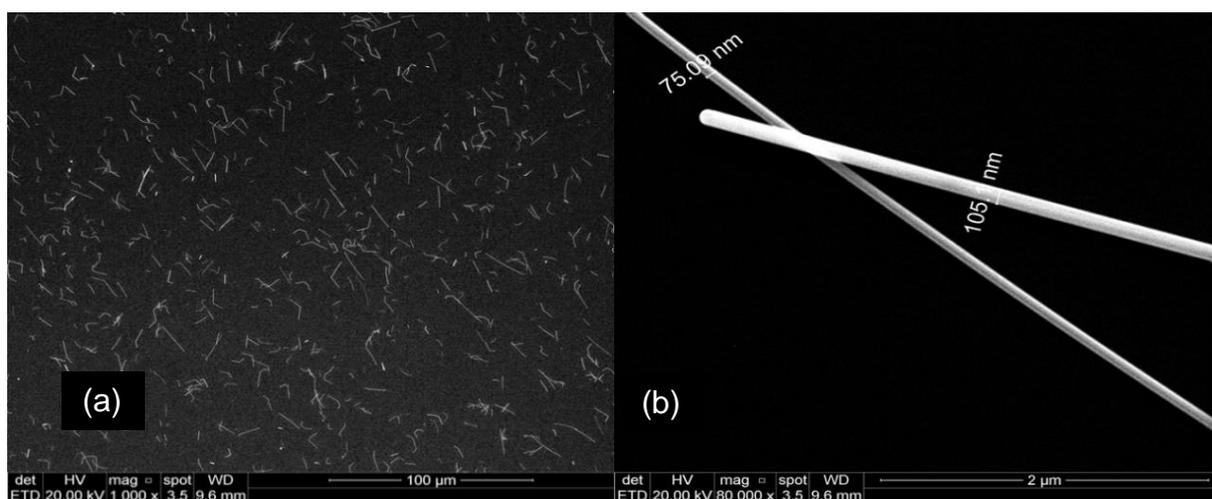


Figura 4.6. Imagem de MEV-FEG dos nanofios de prata da síntese Co 51 etapa 2 sobre o substrato de vidro, sem tratamento térmico. a) resolução de $100 \mu\text{m}$, e b) com $2 \mu\text{m}$ de resolução e medidas do diâmetro dos AgNWs em nm.

4.2. Produção dos TCTFs de AgNWs

4.2.1 Preparação dos Substratos

Os substratos para deposição devem apresentar superfície bem limpa, livre de qualquer tipo de contaminante, sobretudo contaminantes orgânicos, que podem prejudicar a aderência do filme. Como substrato para todas as deposições foi utilizado vidro de lâminas de microscópio, fornecido pela Bioslide (referência: 217105-1), cortado nas dimensões desejadas (20mm x 25mm) e submetido ao seguinte procedimento de limpeza.

- I. Remoção manual da gordura da superfície do vidro por meio de uma solução de 20% de *Extran* e 80% de água deionizada;
- II. Limpeza em banho ultrassônico por 15 minutos em solução de 20% de *Extran* e 80% de água deionizada;
- III. Retirada da solução em água corrente;
- IV. Limpeza em banho ultrassônico por 15 minutos em solução de 1:1 de álcool Isopropílico e água deionizada;
- V. Repetir três vezes os itens 2 e 3;
- VI. Ozônio (O₃) cleaner por 1 hora.

4.2.2 Técnica de Deposição

Para a obtenção dos filmes de AgNWs foi empregada à técnica convencional de deposição *Spin Coating*. Para tal, utilizou-se um *spinner* da marca *Laurell Technologies Corporation*, modelo *WS-400BZ-6NPP/LITE* (Figura 4.7).



Figura 4.7. Fotografia do *Spin Coater* utilizado na preparação das amostras de TCTF de AgNWs.

Todas as deposições dos nanofios de prata foram realizadas à temperatura ambiente, onde o processo de deposição pode ser dividido em três estágios:

- I. No primeiro estágio posiciona-se o substrato no centro geométrico do suporte do *Spinner*, e após o sistema é ligado com uma aceleração rotacional constante.
- II. No segundo estágio, a solução deve ser depositada preferencialmente no centro do substrato para maior homogeneidade do filme, por meio de uma micropipeta, pingando uma gota a cada 5 segundos até o término do volume da solução. Observa-se que, o substrato gira com uma aceleração constante e a força centrífuga cria uma onda, onde a solução flui do centro para as extremidades do substrato produzindo uma camada uniforme.
- III. No terceiro e último estágio de deposição, espera-se com o sistema ligado mais 20 segundos, para que o excesso de solução escoe para fora do substrato e a camada de solução perca solvente (etanol) e se afine até que a viscosidade seja alta o bastante para cessar o escoamento.

Durante a realização deste trabalho foram produzidos mais de 500 TCTFs de AgNWs e, como forma de organização, cada filme foi identificado conforme ilustra a Figura 4.8.

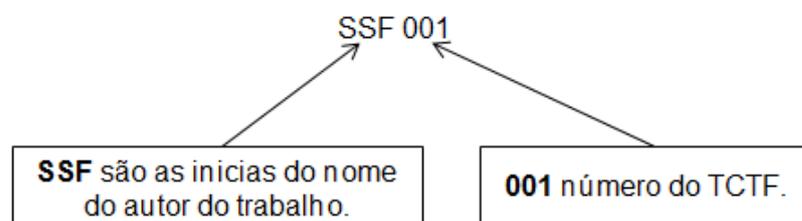


Figura 4.8. Exemplo do procedimento de nomeação e numeração dos TCTFs de AgNWs produzidos por *Spin Coating*.

4.3. Técnicas de Análise

Com o intuito de verificar se os filmes obtidos atendiam aos requisitos mínimos necessários para serem empregados como TCTF, foram realizadas as

caracterizações descritas a seguir. A Tabela 4.7 sintetiza as técnicas de caracterização empregadas.

Tabela 4.6. Técnicas de caracterizações empregadas

Técnica	Objetivo
UV-VIS	Transmitância
Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG)	Morfologia
Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	Morfologia
Duas e quatro pontas	Resistência elétrica
Análise Termogravimétrica (TGA)	Varição da massa em função da temperatura
Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	Análise da estrutura eletrônica e a composição da superfície

4.3.2. Análises por Microscopia

Os TCTFs foram analisados com e sem tratamentos térmicos por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) através do equipamento INSPECT modelo F50 FEI (pertencente ao LabCEMM/PUCRS) com resolução de ponto de 1,2 nm e faixa de aumentos de 100 a 250000 vezes, tensão de aceleração de 20,0 kV. As amostras foram acondicionadas sob vácuo, fixadas sobre suporte metálico e, em seguida, submetidas ao processo de metalização com Ag por *Sputtering* (marca: BAL-TEC, modelo: SCD 005) durante 80 segundos, realizadas para aumentar a condução elétrica da amostra.

Também foram realizadas análises por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) com o intuito de visualizar soldas entre os nanofios de prata após o tratamento térmico, e do polímero (PVP) sobre os nanofios de prata. O equipamento utilizado foi o TECNAI modelo G2 T20 FEI (pertencente ao LabCEMM/PUCRS) com resolução de ponto de 0,144 nm e faixa de aumentos de 4500 a 620000 vezes, e tensão de aceleração de 200,0 kV.

Inicialmente, o *falcon* com a solução dos AgNWs/etanol foi agitada por um agitador tipo *vortex*, por aproximadamente dois minutos. Em seguida, 10 ml da solução foram depositados sobre uma grade de cobre com filme de carbono.

Foram realizadas análises de TEM em amostras com e sem tratamento térmico. O tratamento térmico foi realizado através de uma rampa de aquecimento de 5°C/min em uma estufa por 1h (pertencente ao Lasine/PUCRS).

4.3.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A técnica de análise termogravimétrica foi utilizada para verificar a degradação da fina camada de PVP sobre os nanofios de prata em função da temperatura, tendo como resposta uma análise do percentual de perda de massa do polímero e suas respectivas faixas de temperaturas. Utilizou-se um equipamento da marca *Mettler Toledo* (modelo TGA/SDTA851e, pertencente à Escola de Ciências da PUCRS, prédio 12 C) com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e uma temperatura de queima que variou de 20 a 800°C em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 40 ml/min.

4.3.4. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A composição química das amostras de nanofios de prata (Ag) foi estudada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS - sigla em inglês) (pertencente ao Instituto de Física de São Carlos - USP) por meio de um espectrômetro XPS convencional (ScientaOmicron ESCA +) com um analisador hemisférico de alto desempenho (EAC2000) com radiação monocromática Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV) como fonte de excitação. A pressão de operação na câmara de ultra-alto vácuo (UHV) durante a análise foi de 10^{-9} Pa. Os espectros de alta resolução XPS foram registrados com energia de passagem constante de 20 eV com 0,05 eV por etapa.

4.3.5. Espectroscopia na Região do UV-Vis-NIR

Com a utilização do espectrofotômetro *Lambda 35*, da *PerkinElmer* (pertencente à Escola de Ciências da PUCRS, prédio 96A Tecnopuc), foram obtidos os espectros de transmissão óptica dos nanofios de prata depositados sobre

substratos de vidro. Sendo as medidas realizadas tornando-se o vidro como referência.

O espectrofotômetro é um equipamento geralmente utilizado para fazer medidas de transmitância, absorbância e refletância. Na configuração utilizada para medidas de transmitância (e também absorbância), a medida se dá através de uma fonte de radiação que emite sobre a superfície da amostra, ondas eletromagnéticas de comprimentos específicos, e de um fotodetector, que capta a intensidade de energia luminosa que conseguiu atravessar a amostra.

No equipamento utilizado, ocorre a mudança de detector nos comprimentos de ondas 900 nm e 1200 nm, podendo ocasionar então, falhas nas leituras ópticas nas faixas próximas a esses comprimentos de onda.

A Figura 4.9 ilustra um desenho esquemático do suporte do UV-Vis utilizado nas medidas de transmissão óptica dos TCTFs, com uma abertura circular de 12 mm de diâmetro feito com papel de cartolina preto fosco. Os substratos foram fixados neste suporte do UV-VIS em três posições diferentes (T_1 , T_2 e T_3), por meio de uma fita dupla face.

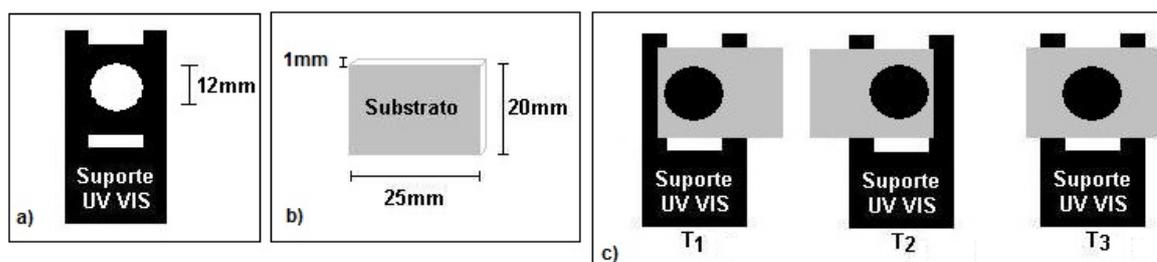


Figura 4.9: a) suporte do UV-VIS com uma abertura circular de 12 mm, em b) as dimensões do substrato de vidro; c) as três regiões estudadas (T_1 , T_2 e T_3) da transmissão da luz pelo substrato.

Optou-se por utilizar somente as regiões das posições T_1 ou T_2 para as medidas ópticas ao longo da seção 4.4. Este procedimento foi adotado para padronizar e minimizar possíveis erros experimentais associados às diferenças de homogeneização, devido ao espalhamento radial dos nanofios de prata pela técnica de deposição *Spin Coating*.

4.3.6. Caracterização Elétrica – Resistência

4.3.6.1. Preparação dos Contatos Elétricos

Foi utilizada a técnica de duas e quatro pontas para a realização das medidas elétricas (Figura 4.10) nos TCTFs de AgNWs. Os contatos elétricos entre a amostra e fios de cobres são feitos com tinta a base de prata (Marca: *TED PELLA INC.*, Especificação: *Pelco®Colloidal Silver Liquid*, Lote nº:148466610, Prod. nº16034). A cura da tinta se faz a temperatura ambiente, por aproximadamente 15 minutos.

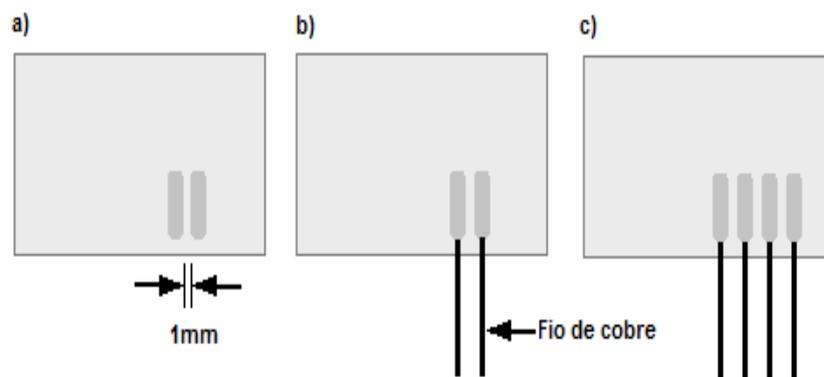


Figura 4.10. Desenho do posicionamento dos contatos de tinta prata sobre o TCTF de AgNWs. a) apresenta a disposição geométrica de dois contatos sobre o TCTF, com a sua respectiva distância de separação. b) apresenta dois fios de cobre colados com a tinta prata sobre os dois contatos (medida de duas pontas) da figura a), e em c) a disposição de contatos com quatro fios de cobre colados com a tinta prata (medida de quatro pontas).

O procedimento de preparação dos contatos elétricos sobre os TCTFs seguiu a seguinte ordem:

- Com a tinta a base de prata faz-se com um pincel de ponta fina, duas (técnica de duas pontas) ou quatro (técnica de quatro pontas) linhas paralelas sobre o TCTF com AgNWs. A distância entre as linhas (contatos) é de aproximadamente 1 mm.
- Espera-se, aproximadamente 15 minutos para a cura da tinta prata sobre o TCTF.
- Retira-se com uma lixa fina o esmalte das pontas dos fios de cobre (0,2 mm de espessura).
- Sobre os contatos de tinta prata, posicionam-se os fios de cobre com as pontas sem esmalte e, aplica-se com o pincel uma camada de tinta prata sobre os fios,

conforme ilustra a Figura 4.10-b para duas pontas e, quatro pontas na Figura 4.10-c.

- Após, espera-se mais 15 minutos para a cura da tinta prata.

4.3.6.2. Voltametria Cíclica (VC)

Utilizou-se um potenciostato *Gamry* (modelo: Interface 1000) para as medidas de voltametria cíclica de corrente e tensão elétrica (I-V) nos TCTFs de AgNWs.

As medidas de I-V nos TCTFs de AgNWs foram realizadas em duas pontas (conforme Figura 4.10-b). O sistema foi configurado para realizar um ciclo completo (ida e volta) de varredura de tensão elétrica, de 50 mV à -50 mV, ao passo de 5 mV/s, com uma corrente máxima de 500 mA.

A Figura 4.11 ilustra uma fotografia da tela do software *Gamry*, com as especificações para as medidas de voltametria cíclica.

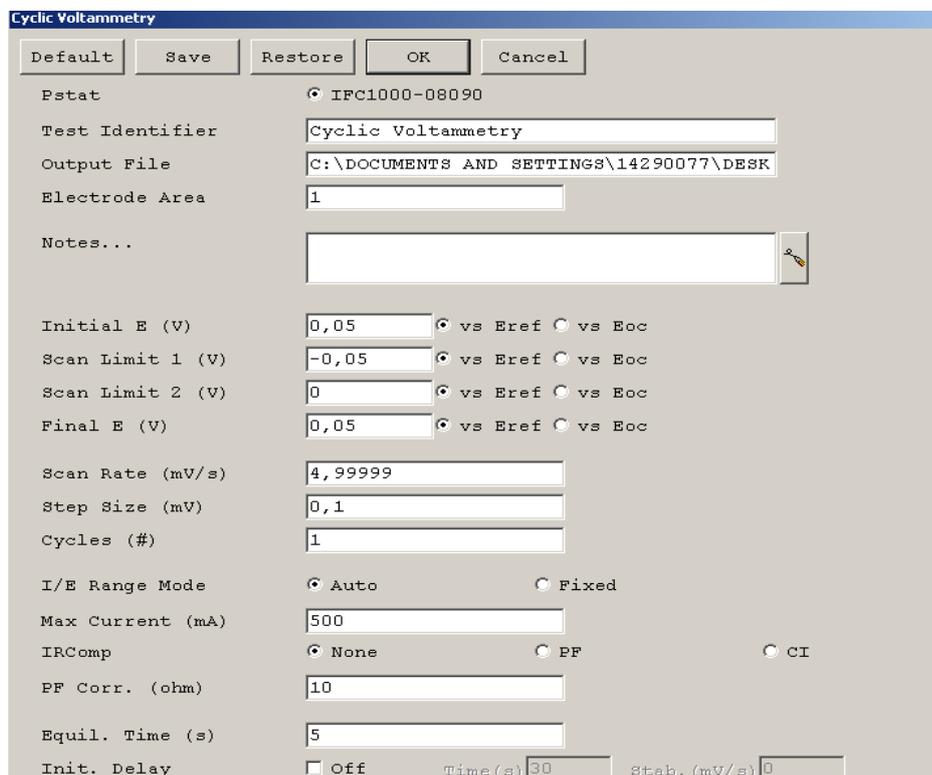


Figura 4.11. Fotografia da tela do software do potenciostato *Gamry* para as medidas de voltametria cíclica nos TCTFs de AgNWs.

4.3.6.3. Análise da Resistência Elétrica em Função da Temperatura

A Figura 4.12 (a) ilustra um desenho esquemático da montagem do aparato experimental utilizado para as medidas da resistência elétrica “*in situ*” com tratamento térmico e, (b) uma fotografia deste sistema. Todas as medidas foram realizadas dentro de uma capela com sistema de exaustão ligado.

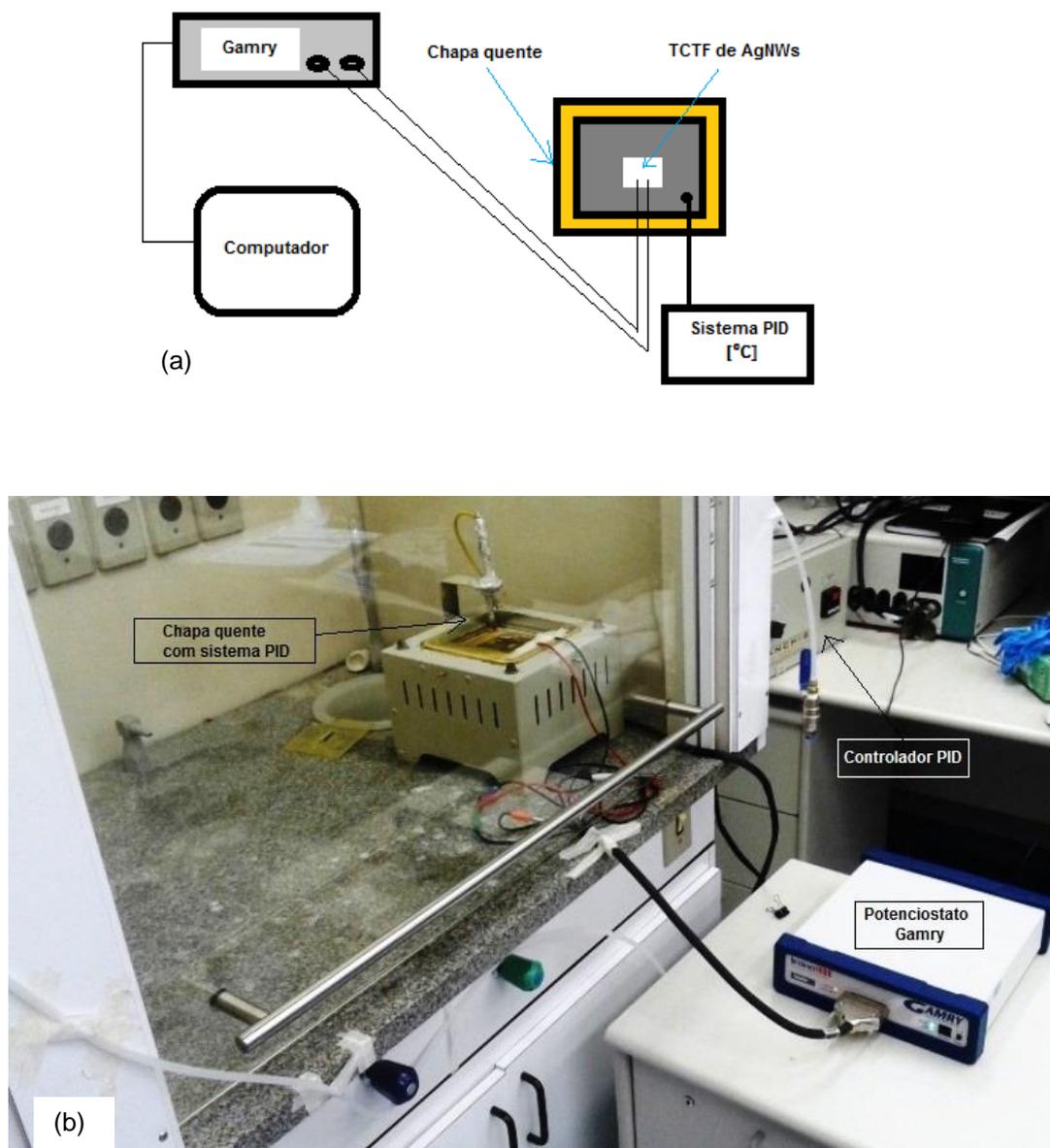


Figura 4.12. (a) Desenho esquemático do aparato experimental utilizado para as medidas “*in situ*” da resistência elétrica com tratamento térmico. (b) Ilustra uma fotografia do aparato experimental deste sistema.

Foi utilizada uma chapa quente para o recozimento térmico das redes de AgNWs, e um controlador de temperatura PID da Novus (modelo: N1040T), para a realização dos ciclos de aquecimento (imagem do equipamento na Figura 4.12 (b)).

Os valores da resistência elétrica em função da temperatura foram obtidos via potenciostato *Gamry*, por meio de medidas da tensão em duas pontas, a cada segundo, em corrente elétrica constante de 100 μ A.

O *Gamry* fornece após o término das medidas uma planilha com os dados de tensão e corrente elétrica, a cada segundo. Conjuntamente com o tempo das medidas realizadas pelo potenciostato, foram anotados manualmente os tempos (em segundos) a cada 5°C durante as etapas de aquecimento e de resfriamento.

4.3.7. Caracterização Elétrica - Impedância

As Medidas de impedância em função da temperatura e da frequência nos TCTFs de nanofios de prata foram realizadas no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo (LSM) do Instituto de Física da UFRGS, com o auxílio técnico do pesquisador Dr. Fabiano Mesquita da Rosa.

Foram realizadas medidas de impedância em dois sistemas automatizados distintos: em “alta” temperatura (291 K a 506 K), utilizando um forno com controlador de temperatura e, outro em “baixa” temperatura (18 K a 300 K), por meio de um sistema de criogenia com nitrogênio líquido.

4.3.7.1. Análise da Impedância em Temperaturas Altas

Foram realizadas medidas da impedância elétrica em função da temperatura (Alta) com frequência fixa e em função da frequência para uma temperatura fixa, por meio de um sistema automatizado e interfaceado diretamente com o computador.

A Figura 4.13 (a) ilustra um diagrama deste sistema com os principais componentes da experiência, e em (b) uma fotografia do aparato experimental.

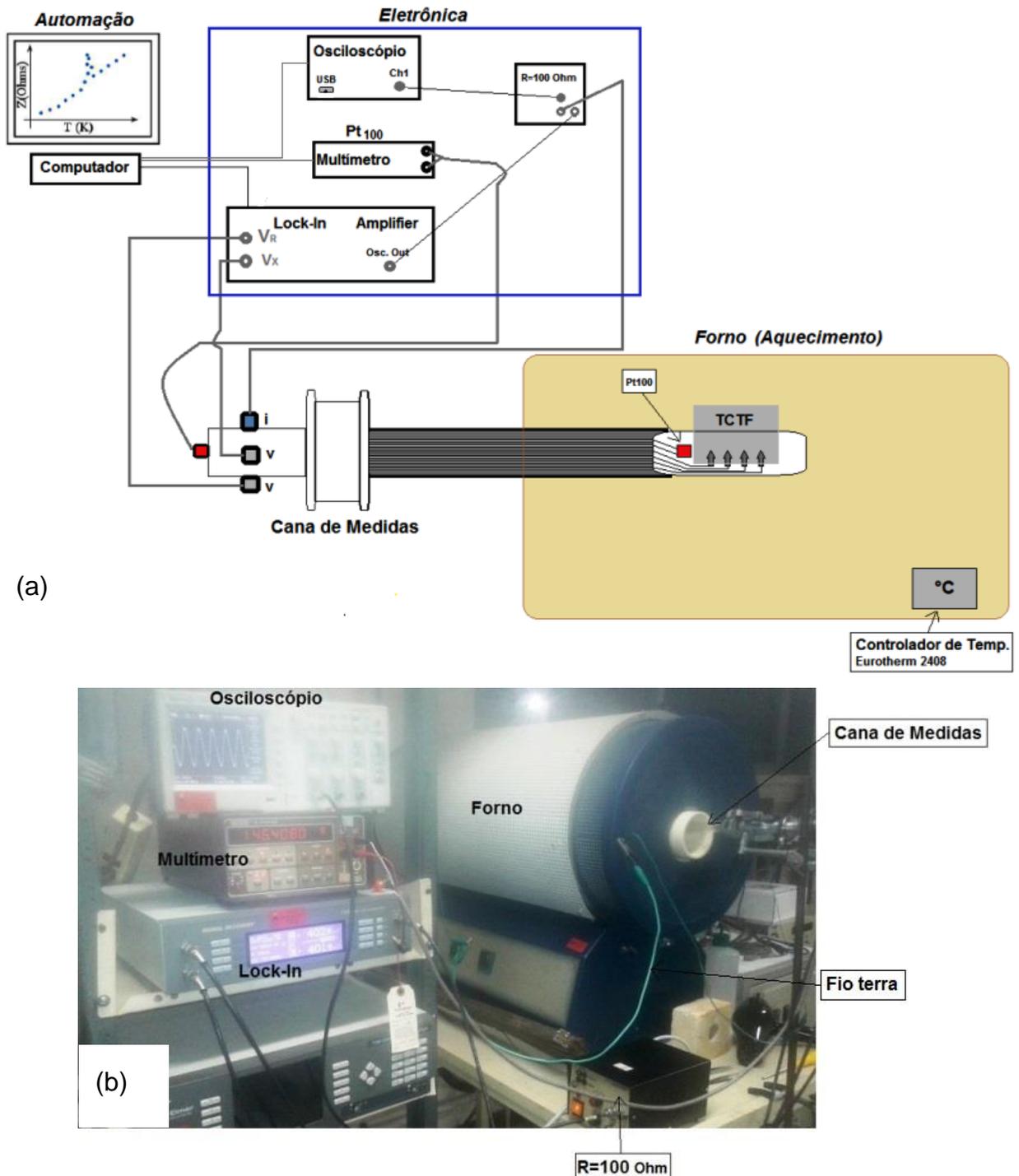


Figura 4.13. (a) Diagrama esquemático mostrando os principais componentes da experiência. (b) Ilustra uma fotografia do aparato experimental deste sistema.

A variação da impedância elétrica em função da temperatura foi estudada no intervalo entre 291 K (T_{ambiente}) e 506 K, mantendo-se constante a frequência do *Lock-*

In em 107 Hz. As medidas foram feitas empregando-se uma taxa de variação de temperatura de aproximadamente 2,0 K/min em rampas de aquecimento até as temperaturas de 373 K, 423 K, 473 K e 506 K.

As medidas da impedância elétrica em frequência foram realizadas antes do aquecimento do forno (T_{ambiente}) e após atingir as temperaturas anteriormente mencionadas. Assim, após atingir a temperatura escolhida e sua estabilidade, realizaram-se então varreduras em frequências de 107 Hz a 220 kHz, ao passo de 250 Hz.

O circuito da amostra, apresentado na Figura 4.13 (a), é formado por:

- I. um Lock-In (Perkin, modelo 7260 que pode operar com frequências variáveis até o limite de 250 kHz ou, alternativamente, um modelo 7280 que opera até 1,8 MHz), para medir a diferença de potencial entre os terminais de tensão AC de alimentação do circuito da amostra;
- II. um osciloscópio (Tektronix, modelo TDS 1012B), para monitorar a corrente elétrica que passa no circuito da amostra;
- III. um amplificador (fabricação IF-UFRGS), para desacoplar o circuito da amostra do circuito da fonte de alimentação;
- IV. Um componente puramente resistivo em série com a amostra ($R=100 \Omega$), no circuito interno do amplificador e para o canal A do osciloscópio. Outra função importante do amplificador é permitir a existência de um único ponto de terra no circuito da amostra, colocado na extremidade inferior da cana de medida.

A medida da impedância elétrica da amostra é determinada por meio dos sinais captados pelo lock-in, que compara o sinal de referência com o sinal de leitura sobre os terminais de tensão ($V_A - V_B$) para determinar o ângulo de defasagem entre esses dois sinais, e também a medida simultânea dos sinais em fase (componente resistiva) e em quadratura (componente reativa) com relação à referência. Assim pode-se determinar a impedância da amostra frente a uma corrente alternada.

O TCTF de AgNWs é posicionado diretamente na cana de medidas sem a necessidade de se fazer contatos elétricos. A cana de medidas foi idealizada e construída pelos pesquisadores Fabiano Mesquita da Rosa, Adriano Friedrich Feil e Sandro Fernandes Firmino.

A Figura 4.14 ilustra uma fotografia da ponta cana de medidas, com a indicação da posição dos quatro contatos metálicos sobre o TCTF para as medidas do transporte elétrico, e do sensor de temperatura Pt 100. Os contatos metálicos laterais são utilizados para a circulação da corrente elétrica e os dois contatos do meio para medidas da diferença de potencial na amostra. A temperatura deste sistema é monitorada pelo sensor Pt 100 posicionado junto ao filme, por meio da correlação da sua resistência elétrica com a temperatura.

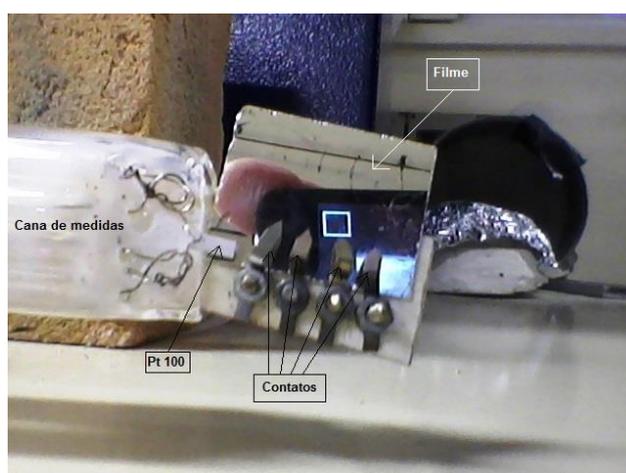


Figura 4.14. Ilustra uma fotografia do suporte do TCTF da cana de medidas e as posições dos quatro contatos elétricos, e do sensor de temperatura Pt 100.

4.3.7.2. Análise da Impedância em Temperaturas Baixas

A técnica de impedanciometria em baixa temperatura pode ser dividida em três partes: Criogenia, Eletrônica e Automação, como mostra o esquema da Figura 4.15. Essa montagem experimental foi utilizada no estudo de transporte elétrico AC em uma larga faixa de frequências ($107 \text{ Hz} \leq f \leq 220 \text{ kHz}$), ao passo de 250 Hz, sob isotermas de 80 K, 100 K, 150 K, 200K, 250 K e 300K, resfriado por Nitrogênio líquido. Para maiores informações acerca do funcionamento técnico das etapas de criogenia e eletrônica, leia a seção 2.2.2 (pg. 35 – 38) da Tese de Doutorado de Rosa [92].

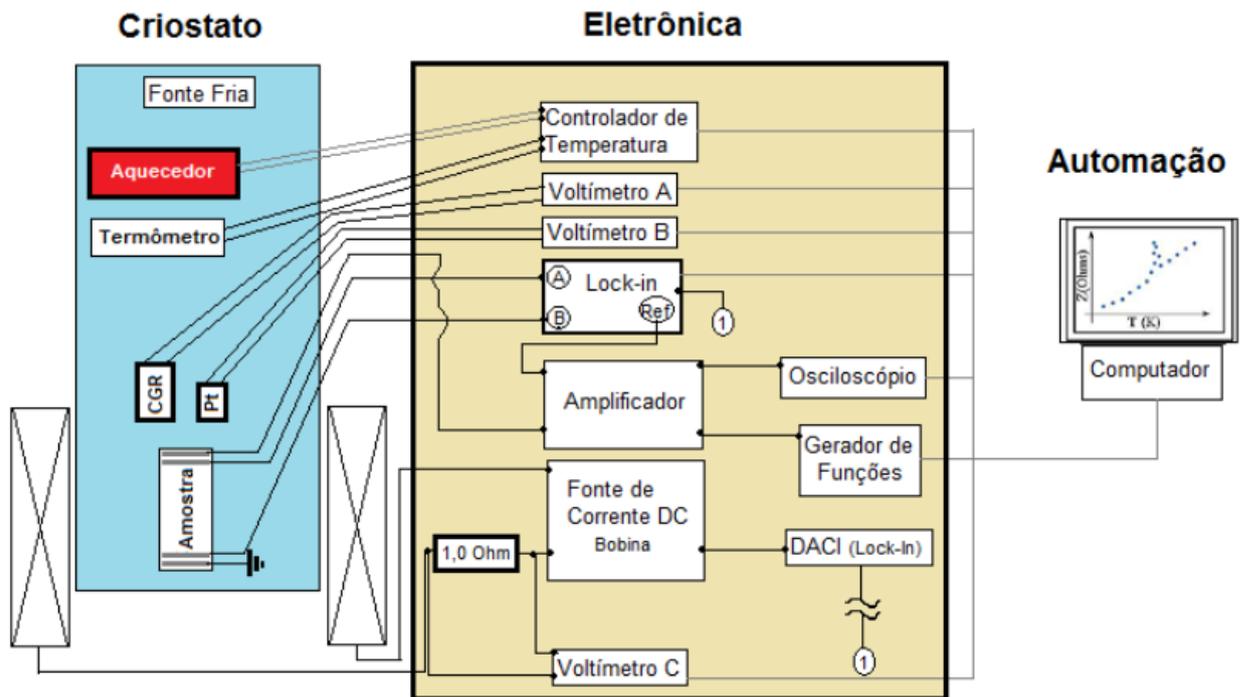


Figura 4.15. Esquema elétrico do Equipamento de Medida: O computador controla os equipamentos através de uma interface GPIB possibilitando a aquisição dos dados.

Para a realização das medidas do transporte elétrico em baixa temperatura foi necessário o corte dos TCTFs com as seguintes dimensões: 0,5 cm por 0,5 cm. Para a adequação do espaço físico no porta amostras do sistema de criogenia. A Figura 4.16 ilustra uma fotografia do suporte das amostras do equipamento de criogenia, com a indicação da posição do TCTF para medidas em quatro pontas (contatos). O procedimento para a preparação dos quatro contatos elétricos está descrito na seção 4.3.6.1.

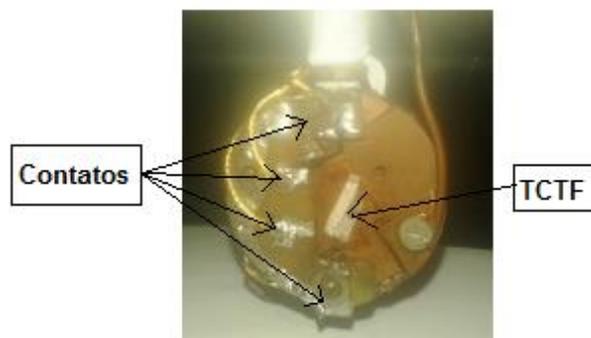


Figura 4.16. Ilustra uma fotografia do suporte do equipamento de criogenia com a indicação da posição do TCTF e das posições dos quatro contatos elétricos para as medidas em baixa temperatura.

4.4. Resultados e Discussões

Os resultados e discussões desse capítulo serão divididos em sete partes. As três primeiras partes terão como enfoque principal a influência da concentração de prata sobre as propriedades ópticas dos TCTFs de AgNWs, condições de reprodutibilidade do sistema e a influência do recozimento térmico na morfologia das redes de nanofios de prata.

Nas demais partes dessa seção, serão mostrados os resultados referentes às caracterizações elétricas com e sem tratamento térmico, e os resultados da otimização das propriedades ópticas e elétricas dos TCTFs de AgNWs.

4.4.1. Influência da Concentração de Ag sobre as Propriedades Ópticas.

Como já mencionado na seção 4.2 a técnica de deposição *Spin Coating* permite um controle mais preciso do processo através da mudança de apenas um de seus parâmetros de deposição. A alteração em pelo menos um de seus parâmetros de deposição modifica a espessura do filme e altera a transmissão óptica dos TCTFs de nanofios de prata.

Portanto, fez-se necessário um estudo inicial relativo à alteração de um dos parâmetros de deposição sobre as propriedades ópticas, no qual optou-se por iniciar o estudo através da influência da concentração de Ag sobre a transmissão óptica do filme, através da alteração deste único parâmetro de deposição.

A Tabela 4.7 apresenta os valores das transmissões ópticas de quatro filmes depositados com diferentes concentrações de Ag sobre o substrato. O procedimento metodológico utilizado nas deposições está descrito na seção 4.2.2.

Tabela 4.7: Nome dos filmes e parâmetros de deposição: frequência rotacional do sistema, volume de AgNWs/etanol e concentração de prata na camada.

Filme	Síntese	Frequência (rpm)	Volume (ml)	Concentração de Ag na camada (mg)	T (%)
SSF 302	Co 38	1500	0,050	0,825	67,5
SSF 303			0,075	1,238	61,2
SSF 304			0,100	1,650	55,4
SSF 305			0,125	2,063	41,3

A Figura 4.17 apresenta os espectros de transmissão óptica em função do comprimento de onda dos filmes relacionados na Tabela 4.8. O aumento do volume de solução de AgNWs/etanol depositado sobre o substrato aumenta a concentração de Ag no filme, que por sua vez diminui os espaços vazios da rede, ocasionando perda na transmissão óptica dos filmes.

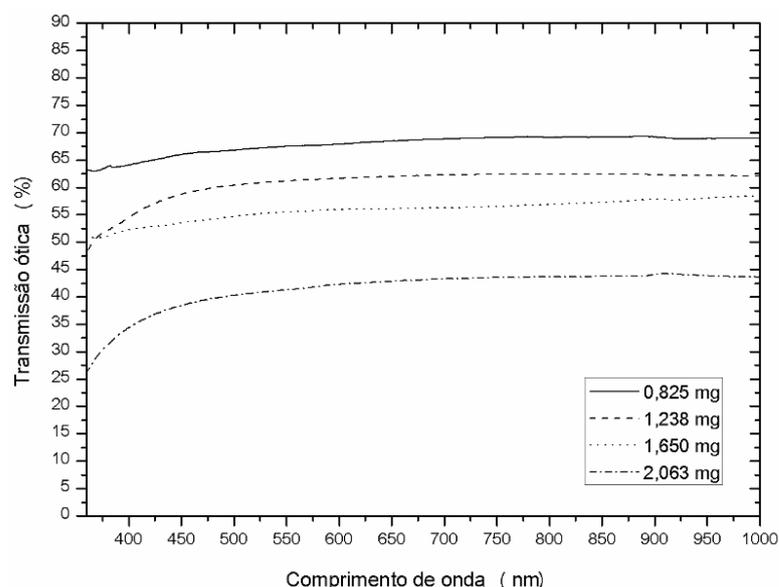


Figura 4.17. Gráfico da transmissão óptica em função do comprimento de onda de filmes com diferentes concentrações de Ag na camada.

4.4.2. Condições de Reprodutibilidade do Sistema.

Foram produzidos nove filmes sob as mesmas condições para testar a reprodutibilidade do sistema através das análises das transmissões ópticas obtidas por um espectrofotômetro UV-Vis.

Para as deposições destes filmes foram mantidos constantes entre as deposições os seguintes parâmetros: a frequência de giro do sistema *Spin Coating*, a síntese dos nanofios de prata, o volume e a concentração da solução de AgNWs/etanol, e também, as mesmas condições de deposição, ou seja, mesmo procedimento metodológico (descrito na seção 4.2.2) e, todas as deposições foram realizadas no mesmo dia e local. A Tabela 4.8 apresenta os resultados obtidos das transmissões ópticas dos filmes analisados, o nome da síntese de nanofios utilizada nas deposições, o valor da frequência de giro do sistema de deposição, a quantidade de volume de solução e de concentração de Ag sobre o substrato.

Tabela 4.8: Lista com nomes dos filmes, valores medidos das transmissões ópticas em 550nm, a frequência de giro do sistema de deposição, o volume de solução e a concentração de Ag depositada na camada do filme.

Filme	Síntese	Frequência (rpm)	Volume (ml)	Concentração de Ag na camada (mg)	T (%)
SSF 330	Co 38	1500	0,050	0,825	68,1
SSF 331					67,8
SSF 333					67,6
SSF 369					67,5
SSF 370					67,4
SSF 371					67,8
SSF 373					67,5
SSF 374					67,4
SSF 375					67,5

A variação percentual entre as transmissões ópticas dos filmes relacionados na tabela acima, foi de menos de um ponto percentual, assim podemos concluir que o procedimento e a técnica de deposição adotada, para a obtenção de filmes finos com aproximadamente mesma transparência óptica é eficiente.

A Figura 4.18 ilustra os espectros de transmissão óptica em função do comprimento de onda dos filmes relacionados na Tabela 4.8.

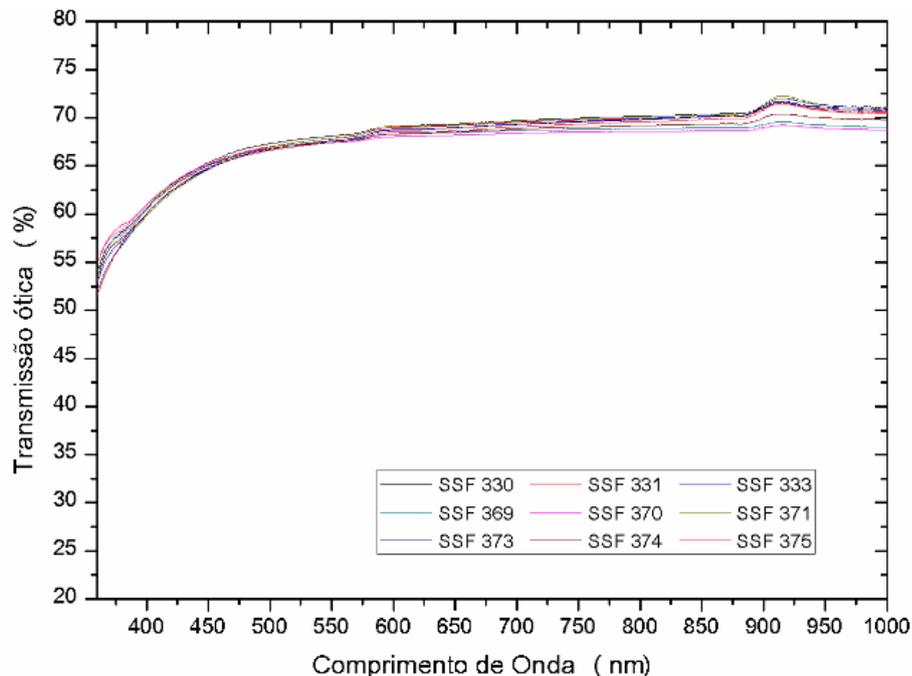


Figura 4.18. Gráfico da transmissão óptica em função do comprimento de onda dos nove filmes depositados sob as mesmas condições de deposição.

Verifica-se que as curvas de transmissão óptica da figura acima apresentam entre elas, aproximadamente, o mesmo padrão e formato durante todo o intervalo de comprimento de onda. Ocorrendo apenas uma pequena distorção nas curvas de transmissão entre 900 e 950nm devido à mudança do sensor do espectrômetro UV-Vis.

4.4.3. Influência do Recozimento Térmico na Morfologia das Redes de AgNWs.

As propriedades elétricas e ópticas das redes de nanofios dependem de várias características dos próprios nanofios e, claro, da morfologia da rede.

A fim de investigar os efeitos do recozimento térmico sobre a morfologia da rede de AgNWs, foram depositados por *Spin Coating* os nanofios da síntese Co 38 sobre um substrato de vidro, conforme o procedimento metodológico descrito na seção 4.2.2.

Após as deposições, os filmes foram submetidos a um tratamento térmico em temperatura constante em uma estufa, por 1 hora e foram analisados por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão.

A Tabela 4.9 lista os seis filmes depositados sob as mesmas condições, relacionando as respectivas temperaturas de recozimento térmico de cada filme.

Tabela 4.9: Nome dos filmes e suas respectivas temperaturas de tratamento térmico.

Filme	Temperatura (°C)
SSF 126	20 (Temp. ambiente)
SSF 129	100
SSF 132	150
SSF 135	200
SSF 142	300
SSF 144	400

Nas Figuras 4.19 (a)-(f) são apresentadas as imagens obtidas por MEV/FEG dos nanofios de Ag depositados sobre substratos de vidro com diferentes tratamentos

térmicos, nas quais, percebe-se a mudança gradual na morfologia dos nanofios de Ag em função do aumento de temperatura.

Nas Figuras 4.19 (a)-(d), observa-se que a morfologia e continuidade dos nanofios de Ag são mantidas. Outro efeito importante que deve ser ressaltado é a formação de conexões, aparentemente diretas, entre fios de prata tratados termicamente a 200 °C, dando origem a uma malha de nanofios interconectados (Figuras 4.19 (d) e (h)). No caso da amostra sem tratamento térmico, é possível perceber que os nanofios não estão soldados, apenas sobrepostos, como pode ser observado nas Figuras 4.19 (a) e (g). Já nas amostras tratadas a 300 e 400 °C Figuras 4.19 (e) e (f) observa-se que os nanofios colapsam e a continuidade dos contatos elétricos diminui.

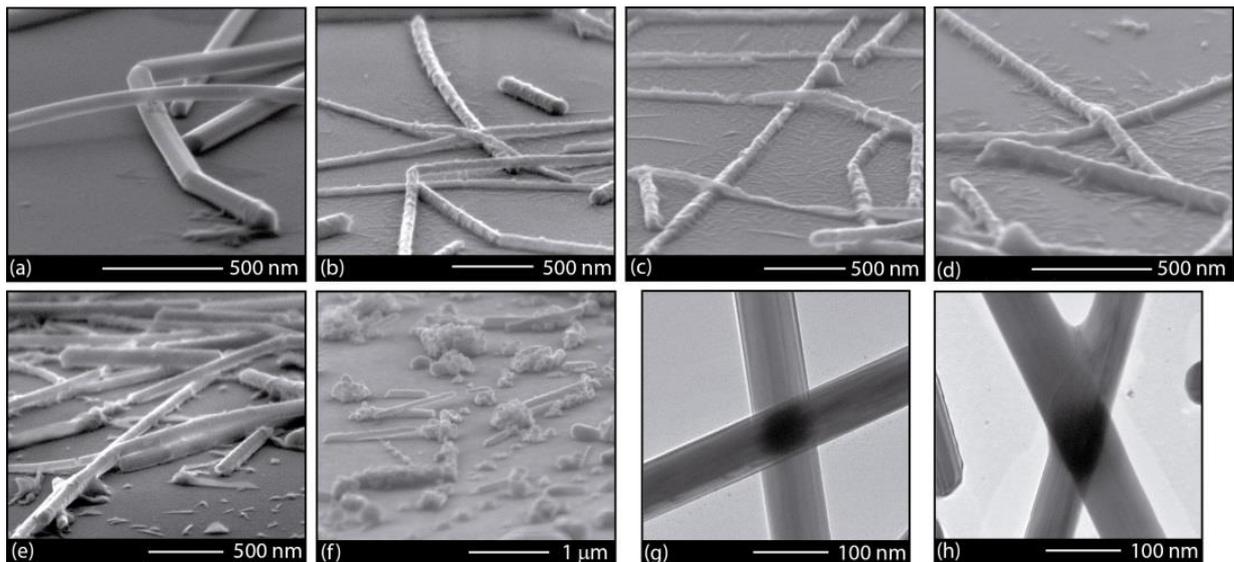


Figura 4.19. Sequência de imagens de microscopia eletrônica de varredura dos nanofios de Ag depositados sobre substrato de vidro (a) a temperatura ambiente e tratados termicamente por 1 h a (b) 100 °C, (c) 150 °C, (d) 200 °C, (e) 300 °C e (f) 400 °C. (g) e (h) correspondem a imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras sem tratamento térmico e com tratamento térmico a 200 °C, respectivamente.

Portanto, a morfologia da rede dos nanofios de prata é alterada por meio do processo de recozimento térmico, com a evaporação da fina camada isolante do polímero PVP que recobre os nanofios de prata. A retirada desta fina camada isolante por meio do tratamento térmico melhora o contato elétrico das junções dos nanofios, o que aumenta a condutividade elétrica da rede e otimizando sua propriedade elétrica.

4.4.3.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

Como pode ser observado na Figura 4.20, a análise da curva termogravimétrica (TGA) dos nanofios de Ag descrita pela degradação do PVP utilizado na síntese dos nanofios mostra a estabilidade desse polímero até temperaturas acerca de 200 °C. Acima desta temperatura o polímero começa a se degradar. A perda de massa se estende até cerca de 380 °C com redução de aproximadamente 0,4 %, sugerindo a degradação da fina camada de polímero sobre a superfície dos nanofios. Após tais temperaturas não há evidência de perda de massa, indicando que o material remanescente é composto predominantemente por Ag.

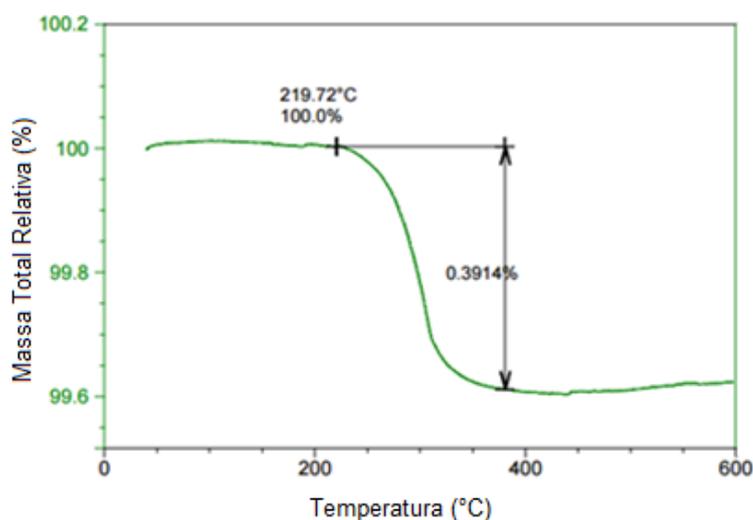


Figura 4.20: Curva termogravimétrica em ar sintético de nanofios de prata recobertos por PVP.

4.4.3.2. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A fim de analisar a estrutura eletrônica e a composição de superfície dos nanofios de prata (Ag), foram realizadas medidas de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS-sigla em inglês).

A Figura 4.21 (a) e (c) apresenta os espectros *survey* das amostras de nanofios de Ag sem tratamento térmico e após tratamento térmico a 200 °C por 1 h. Ambos os espectros *survey* apresentam picos de energias de ligação em 99,1, 150,3, 284,8, 367,7 e 532,2 eV correspondente a Si 2p, Si 1s, C 1s, Ag 3d, 1s e O 1s, respectivamente. Ambos os espectros mostram picos muito intensos de O 1s e Si p.

Esse resultado era esperado, uma vez que o substrato utilizado para a deposição dos filmes de nanofios de Ag foi Si (100). O pico C 1s é provavelmente proveniente da fina camada de PVP depositado ao longo da superfície dos nanofios e do carbono adventício de componentes orgânicos residuais utilizados na síntese ou pela exposição da amostra por tempo prolongado à atmosfera.

O estado químico da prata (Ag) nas amostras foi analisado por espectros de XPS de alta resolução e os resultados estão apresentados nas Figuras 4.21 (b) e (d). A região Ag 3d para a amostra como preparada nos fornece um resultado muito interessante. Como pode ser visto na Figura 4.21 (b), a região Ag 3d pode ser deconvolvida em seis componentes (picos) distintas. Dois picos referentes à $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ com energias em 367,1 e 373.2 eV, são atribuídos Ag^+ de AgCl, espécies provenientes da reação. Dois outros picos de alta resolução são observados em 367,6 eV ($Ag\ 3d_{5/2}$) e 373.6 eV ($Ag\ 3d_{3/2}$) com separação entre os picos de 6,0 eV, o que corresponde à prata metálica (Ag^0) [93-94]. Dois pequenos picos adicionais podem ser observados a 368.6 eV e 374.2 eV que sugerem uma forte associação da prata com o oxigênio, sendo atribuída a espécie de Ag^{2+} (Ag_2O) [94]. Essa espécie pode estar na forma de uma fina camada de óxido sobre a superfície dos nanofios de Ag.

O espectro de XPS de alta resolução da amostra calcinadas a 200 °C (Figura 4.21 (d)) difere do espectro de XPS da amostra sem tratamento térmico. Após a calcinação, foi possível obter um ajuste ideal com quatro componentes de Ag 3d. Esta amostra apresenta dois pequenos picos em mais alta energia em 368,6 e 374,4 eV correspondente a $Ag\ 3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$, correspondendo a Ag^{2+} (Ag_2O). Os outros dois picos mais intensos apresentam energia de ligação a 367,4 e 373,4 eV, correspondendo a Ag^0 (prata metálica). Esse resultado é muito interessante, uma vez que após o tratamento térmico, a fase de Ag^{1+} foi provavelmente transformada em prata metálica (Ag^0), e por sua vez a fase predominante nessa amostra é prata metálica.

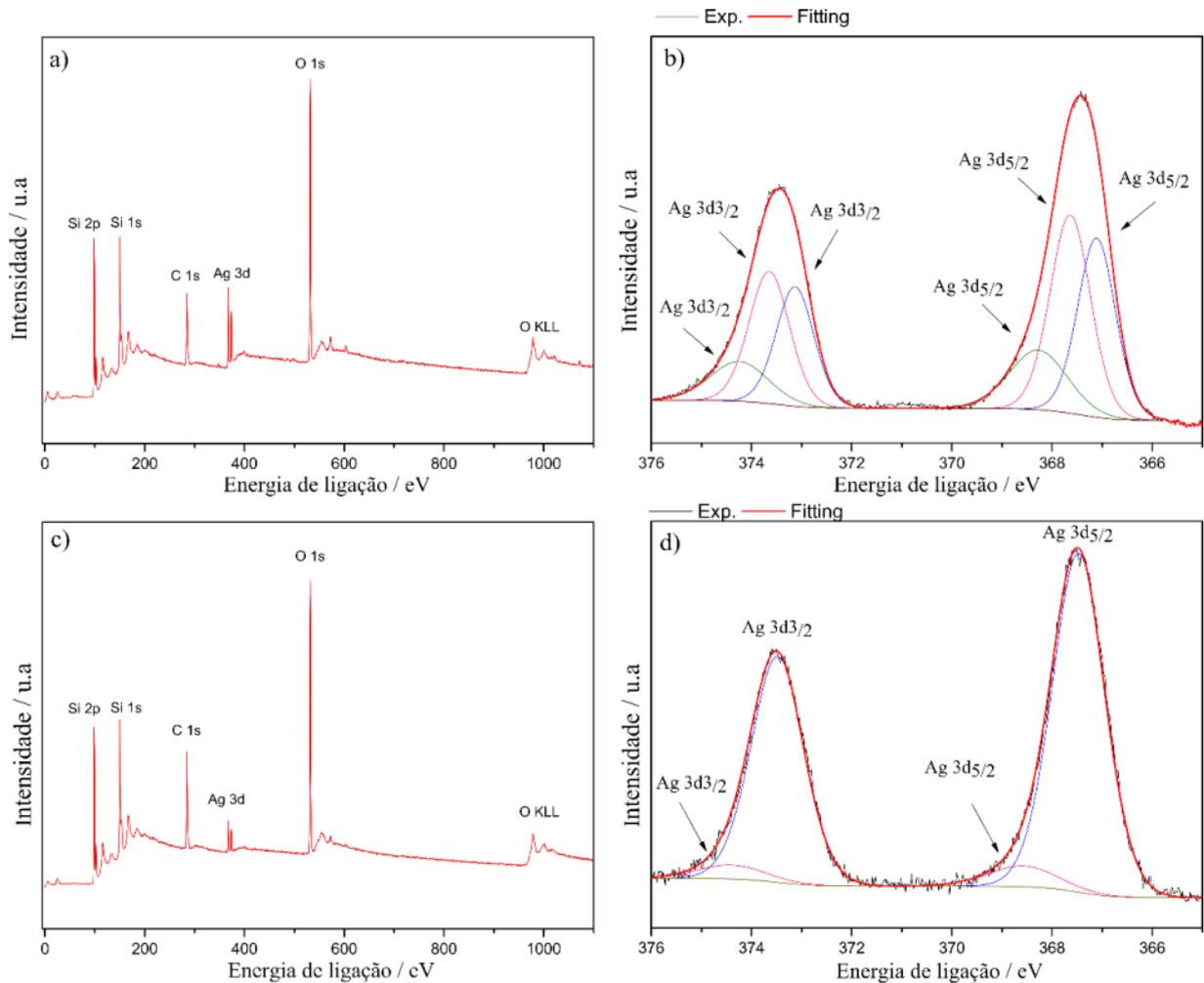


Figura 4.21. a) e c) Espectros survey de XPS de nanofios de Ag obtidos antes e após tratamento térmico e b) e d) Espectros de XPS de alta resolução para a região Ag3d dos nanofios de Ag obtidos antes e após tratamento térmico.

Em virtude desse efeito iniciou-se um estudo sistemático do transporte elétrico dos nanofios em função da temperatura de tratamento térmico, visando à obtenção da menor resistência elétrica do filme fino condutor transparente.

4.4.4. Transporte Elétrico

Apresentam-se nas Figuras 4.22 (a) e (b) curvas representativas das medidas de i versus V realizadas em quatro filmes finos a base de nanofios de Ag produzidos sob as mesmas condições de deposição, onde foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos em temperatura constante por 1h numa estufa.

Todas as medidas foram realizadas com a técnica de duas pontas, mantendo-se as dimensões das amostras e as distâncias de contatos aproximadamente iguais para toda a série de filmes estudada. Na Figura 4.22 (c) é apresentada a dependência da resistência elétrica em função da temperatura de tratamento térmico. É importante salientar que a amostra sem tratamento térmico apresenta uma resistência de folha de aproximadamente $1,2 \text{ k}\Omega/\square$ enquanto que a amostra tratada a 200°C tem uma resistência de folha de aproximadamente $26 \Omega/\square$. Esse resultado é extremamente animador e já está dentro do valor previsto e considerado competitivo se comparado aos padrões comerciais de ITO e FTO.

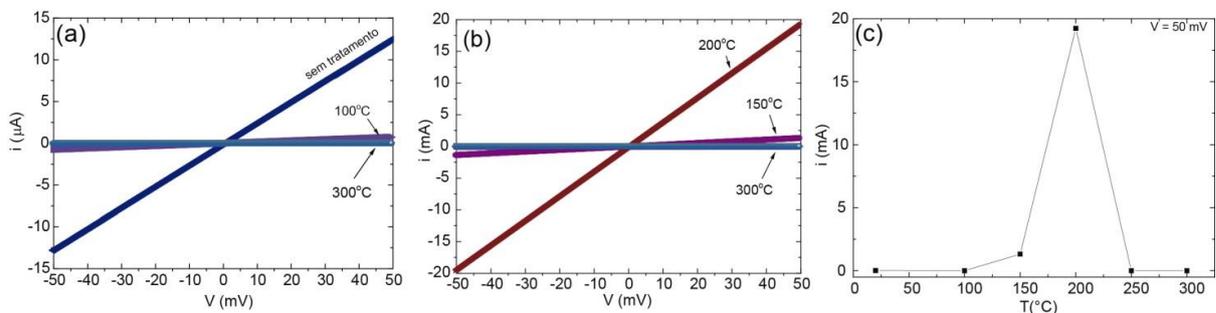


Figura 4.22: (a) e (b) curvas representativas das medidas de i versus V para quatro TCTFs de AgNWs, um sem tratamento térmico (como depositado) e três submetidos a diferentes tratamentos térmicos (100°C , 200°C e 300°C). Em (c) curva de $R \times T_{\text{Tratamento}}$ obtidas do inverso da inclinação das curvas i versus V dos painéis (a) e (b). Em todas estas medidas, utilizou-se a técnica de duas pontas. As dimensões das amostras e as distâncias entre contatos de toda a série de filmes finos estudada foram padronizadas.

Aparentemente, o tratamento térmico em temperaturas menores que 150°C não é o suficiente para aumentar significativamente a condutividade elétrica nesses sistemas (Figuras 4.22 (a) e (c)). Esse comportamento sugere que a maior resistividade elétrica se deve principalmente às mudanças nas propriedades de transporte eletrônico das junções entre os nanofios de Ag e ao fato do estado de oxidação da prata apresentar uma componente importante de Ag_2O . É provável que o mecanismo de condutividade entre os nanofios encapsulados pelo polímero seja do tipo “*hopping*” [95]. Porém, necessita-se de um estudo mais detalhado para compreender a natureza das junções entre os nanofios separados pelo polímero.

Nas Figuras 4.22 (b) e (c), percebe-se um aumento da condutividade à medida que se aumenta a temperatura do tratamento térmico, aparecendo um ponto ótimo em 200°C . Esse resultado sugere que o polímero foi removido e os nanofios de Ag estão

em contato direto, ou seja, houve uma fusão no ponto de contato dos nanofios de Ag. Além disso, foi observado um aumento significativo de Ag^0 em relação a Ag^{2+} (Ag_2O). Esses argumentos estão fundamentados pelos dados obtidos pela análise de TGA, microscopia e XPS. Os filmes que foram submetidos a tratamento térmico em temperaturas superiores a $280\text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram uma redução drástica da condutividade elétrica. Esse comportamento se deve ao rompimento dos nanofios, o que diminui a continuidade de contato, conforme apresentado nas sequências de microscopias em função da temperatura (Figura 4.19).

A Figura 4.23 (a) e (b) mostra alguns resultados preliminares obtidos para as amostras sem tratamento térmico e após tratamento térmico de recozimento a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. As medidas de impedância elétrica foram realizadas segundo a técnica de quatro pontas e tanto as dimensões das amostras quanto as distâncias de contatos foram mantidas aproximadamente iguais para todas as amostras estudadas.

Nota-se claramente das curvas de $Z_x f$ (Figuras 4.23 (a) e (b)) que, após o tratamento térmico, o filme fino condutor transparente a base de nanofios apresenta uma redução de duas ordens de grandeza da impedância. É provável que a redução de Z seja causada pela formação de conexões diretas entre os nanofios de prata que passam a formar uma malha de nanofios interconectados. Porém, um estudo mais aprofundado é necessário para entender melhor o estabelecimento de uma corrente de percolação nesses sistemas.

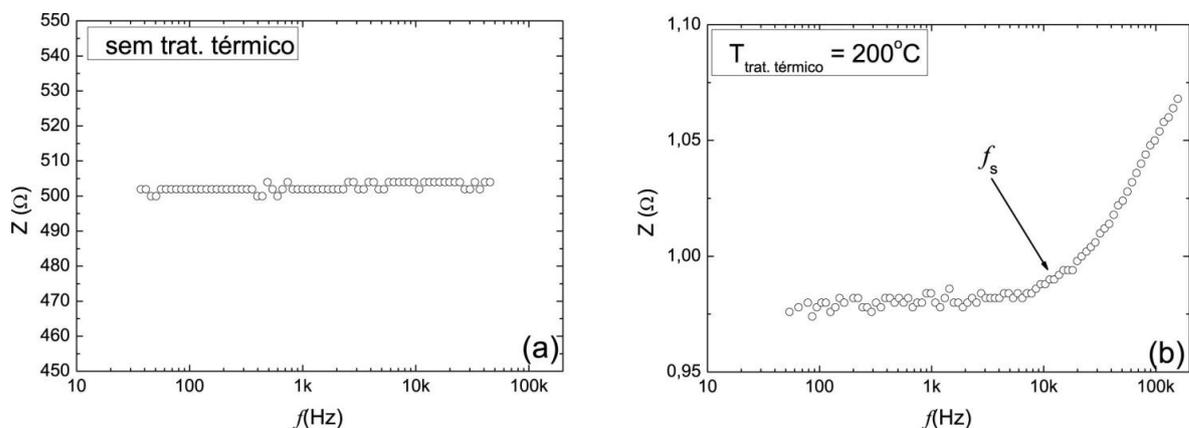


Figura 4.23: Medidas representativas das medidas de impedância em função da frequência para (a) para amostra sem tratamento térmico e (b) após tratamento térmico de recozimento a $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h. Nestas medidas foi utilizada a técnica de quatro pontas. As dimensões das amostras e as distâncias entre contatos de toda a série de filmes finos estudada foram padronizadas.

Observa-se também um aumento da impedância em função da frequência no regime de altas frequências ($f_s = f > 10$ kHz) na amostra submetida ao tratamento térmico (Figura 4.23 (b)). Esse fenômeno é conhecido como efeito “*skin depth*” e está associado à inabilidade de campos elétricos com altas frequências penetrarem em materiais condutores [95].

Esse é comportamento típico de um sistema puramente metálico, no qual há uma contribuição resistiva e uma indutiva. Isso corrobora a suposição de que o polímero nas junções entre os nanofios foi removido nas amostras submetidas ao tratamento térmico a 200 °C e o fato da prata apresentar características mais metálicas após ser submetida a essa condição de tratamento térmico (dados de XPS, Figura 4.23 (d)).

Porém, um estudo sistemático com a técnica de impedanciometria deve ser realizado em toda a série de amostras na tentativa de identificar os mecanismos de transporte eletrônico que dominam a condutividade elétrica nos filmes finos à base de nanofios de Ag submetidos a diferentes tratamentos térmicos.

4.4.5. Evolução da Resistência Elétrica “*in situ*” com Tratamento Térmico

A maneira mais direta de sondar o efeito do recozimento térmico na resistência elétrica dos AgNWs é medir sua resistência *in situ* durante uma rampa térmica no ar. O procedimento experimental está descrito na seção 4.3.6.3.

A Figura 4.24 (a) apresenta os resultados obtidos da variação da resistência elétrica de duas redes de nanofios de prata, com concentrações de prata diferentes, 1,650 mg (curva preta) e 0,825 mg (curva vermelha), durante um recozimento térmico no ar que vai da temperatura ambiente a 360 °C com uma taxa de aquecimento de 15 °C/min. A metodologia das deposições destes filmes está descrita na seção 4.2.2.

Verifica-se que a rede mais densa (de cor preta) apresentou a menor resistência elétrica, conforme o esperado, devido ao aumento do número de vias de

condução e à custa de uma menor transparência óptica (55,8% contra 65,8% do filme menos concentrado).

As duas curvas da Figura 4.24 (a) apresentam três quedas da resistência elétrica, sendo que a primeira queda observável da resistência elétrica até 230°C está associada à retirada de resíduos orgânicos oriundos da síntese e da degradação térmica da camada PVP que envolve os nanofios. A estabilidade térmica da PVP foi avaliada por meio de técnicas DSC-TGA (descrita na seção 4.4.3.1) e mostrou evidências de perda de massa de PVP (cerca de 0,4%).

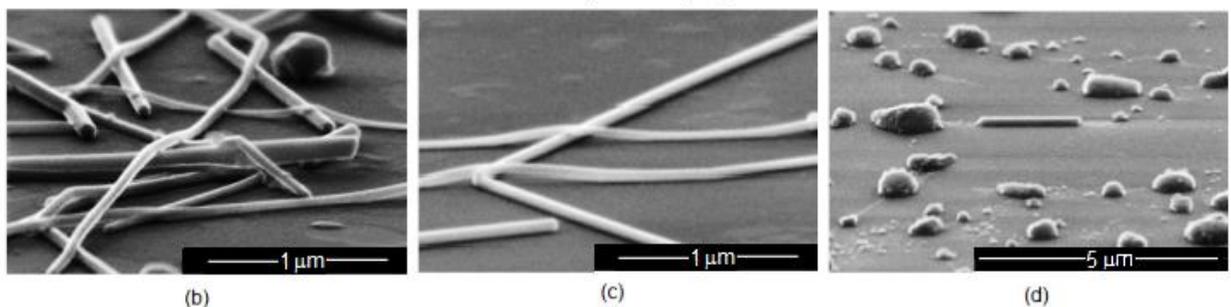
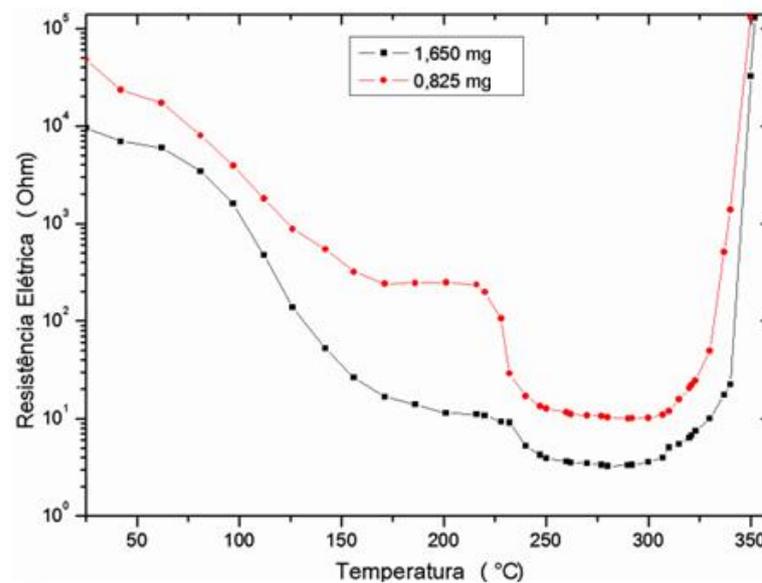


Figura 4.24. (a) Variação da resistência elétrica *in situ* de dois filmes de AgNWs (síntese Co 38) com diferentes concentrações de Ag sob uma taxa de aquecimento de 15°C/min. Foi utilizada a técnica de duas pontas para as medidas elétricas. A transmissão óptica do filme (SSF 304) mais concentrado (1,650 mg) de cor preta é 55,4%, e 67,5% a do filme (SSF 302) menos concentrado (0,825 mg) de cor vermelha, valores obtidos em 550nm. As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostram as alterações morfológicas da rede em diferentes estágios indicados no gráfico pelas letras *b*, *c* e *d*: (b) como depositado (c) 260°C, ocorrência de sinterização nas junções dos nanofios de prata, (d) 400°C completa esferoidização da rede. A escala do eixo Y é uma função Log de base 10.

Uma segunda queda da resistência é observada na Figura 4.24 (a) em torno de 225°C, conduzindo ao valor mínimo da resistência em 280°C. Onde, os nanofios não

são mais separados por material carbonado, permitindo uma melhor condutividade elétrica em suas junções como mostrado na Figura 4.24 (c). À medida que o material orgânico é completamente removido, os nanofios também podem sofrer sinterização local com mais facilidade (este efeito pode ser observado nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão da Figura 4.19 (g) e (h), antes e depois do recozimento térmico a 200 °C). Além disso, conforme os resultados de XPS apresentados na seção 4.4.3.2 indicam que, após o recozimento térmico a 200 °C, a fase Ag^{1+} se transformou em Ag^0 (prata metálica), o que, conseqüentemente, melhoraria a condutividade elétrica.

Ocorre ainda uma terceira variação acentuada da resistência elétrica na Figura 4.46 (a) após 300°C, devido à instabilidade morfológica dos AgNWs onde são esferoidizados a altas temperaturas, conforme a Figura 4.24 (d). A instabilidade morfológica dos nanofios ocasiona perdas de caráter percolativas no fluxo de corrente elétrica e, conseqüentemente, ocorre um aumento acentuado da resistência elétrica a altas temperaturas.

Foi verificado ainda que a região de temperatura entre 250 a 300°C apresentou, para ambos os filmes, um platô com a menor resistência elétrica da rede, devido ao balanceamento dos efeitos de sinterização, e da estabilidade térmica dos AgNWs.

Foi realizado um segundo experimento com a finalidade de verificar, ao longo do tempo, a estabilidade da resistência elétrica da rede de AgNWs durante um tratamento térmico na faixa de temperatura otimizada da resistência mínima da rede.

A Figura 4.25 apresenta os resultados da variação da resistência elétrica “*in situ*” de uma rede de nanofios de prata ($T_{\text{inicial}}= 42\%$, concentração de $\text{Ag} = 3,0 \text{ mg}$), durante um tratamento térmico em taxas de aquecimento de 15°C/min de 25°C a 260°C. Sendo que, após atingir a temperatura máxima de 260°C, a temperatura da chapa quente foi mantida constante por aproximadamente 2 horas.

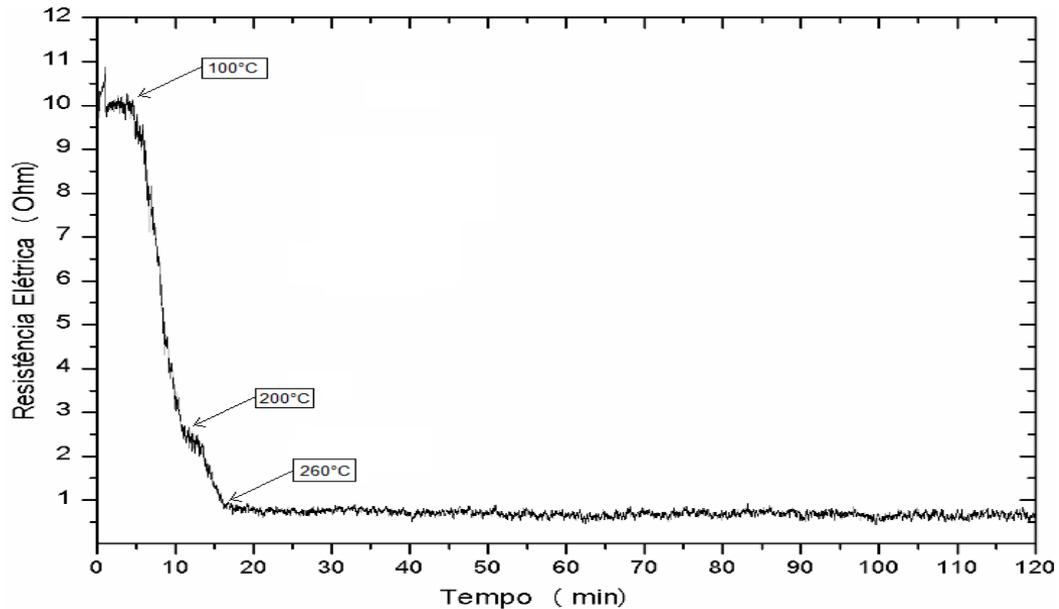


Figura 4.25. Variação da resistência elétrica *in situ* do filme SSF 290 durante uma rampa de aquecimento de 15°C/min até 260°C. Durante o intervalo de tempo de 15min a 120min a temperatura permaneceu constante em 260°C. Foi utilizada a técnica de duas pontas para as medidas elétricas.

Verifica-se que a variação da resistência elétrica deste filme apresentou também o mesmo comportamento verificado anteriormente dos filmes da seção. Apresentou também as três quedas identificadas na Figura 4.25, atingindo seu menor valor na temperatura de 260°C em um intervalo de tempo de ≈ 15 min. Observa-se ainda que, durante as duas horas de tratamento térmico com temperatura constante de 260°C, a resistência elétrica da rede de nanofios de prata permaneceu aproximadamente constante ao longo deste período de tempo.

4.4.6. Evolução da Resistência Elétrica em Ciclos de Recozimento Térmico

A Tabela 4.10 apresenta a nomenclatura, métodos e parâmetros de deposições de dois filmes com propriedades elétricas e ópticas diferentes, utilizados para a análise da resistência elétrica *“in situ”* durante dois ciclos completos de recozimento térmico. O filme SSF 486 possui uma camada fina e homogênea de prata depositada por *Sputtering* no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise da PUCRS (LabCEMM) e o outro filme (SSF 481), nanofios de prata depositado por *Spin Coating*.

Tabela 4.10: Nomenclatura dos filmes utilizados na análise da evolução da resistência elétrica em ciclos de tratamento térmico, método de deposição dos filmes, transmissão óptica inicial e parâmetros de deposição.

Filme	Método de deposição		
SSF 481	<i>Spin Coating</i>	Síntese	Co 51 etapa 2
		Frequência	1500 rpm
		Volume de solução	0,125 ml
		Concentração de Ag na camada	0,273 mg
		T _{inicial}	78,1%
SSF 486	<i>Sputtering</i>	Espessura da camada	150 nm de Ag
		T _{inicial}	opaco

Um ciclo destas medidas pode ser entendido como uma etapa de aquecimento e outra de resfriamento. Foram medidos a cada segundo a tensão elétrica através do potenciostato *Gamry*, sob corrente elétrica constante de 100 μ A, e registrados manualmente a cada 5°C, os tempos em segundos em uma planilha, das etapas de aquecimento e de resfriamento dos ciclos.

Considerando um filme metálico, por exemplo, espera-se como resultado um aumento da resistência elétrica com o aumento da temperatura. E como resultado de três medidas de ciclos em temperatura, espera-se que a resistência elétrica tenha um comportamento similar entre as medidas de cada ciclo durante a etapa de aquecimento e de resfriamento.

O procedimento experimental adotado na etapa de aquecimento está descrito na seção 4.3.6.3. A etapa de aquecimento dos ciclos foi realizada por meio de taxas de aquecimento (15°C/min) de 25°C a 250°C. Já na etapa de resfriamento, de 250°C a 25°C, o sistema de controle da temperatura da chapa quente *PID* da *Novus* foi desligado, e a diminuição da temperatura do sistema ocorreu espontaneamente dentro de uma capela com sistema de exaustão.

A Figura 4.26 apresenta a variação da temperatura do sistema (chapa quente) em função do tempo durante um ciclo completo de medição, os pontos pretos no gráfico correspondem à etapa de aquecimento e os pontos de cor azul à etapa de resfriamento do ciclo. Verifica-se que na etapa de aquecimento ocorreu um aumento linear ao decorrer do tempo, este comportamento linear do sistema é devido ao

controle do sistema PID da Novus. Já na etapa de resfriamento, que não possui controle de temperatura, a variação da temperatura da chapa quente diminuiu exponencialmente com o tempo.

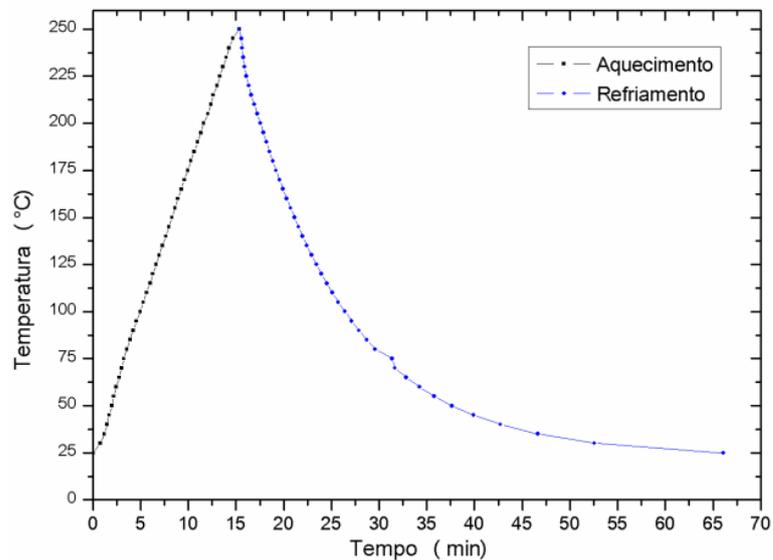


Figura 4.26: Gráfico da variação da temperatura da chapa quente em função do tempo de um ciclo completo de medidas. Os pontos em preto representam a etapa de aquecimento controlado pelo sistema PID da Novus em taxas de aquecimento de 15°C/min, e os pontos de cor azul a etapa de resfriamento do sistema, mas sem controle de temperatura.

A Figura 4.27 (a) apresenta a variação da resistência elétrica do filme fino de prata em função da temperatura durante as duas etapas de aquecimento dos ciclos. Verificam-se, para as duas curvas dos ciclos, que a resistência aumentou com a elevação da temperatura da chapa quente, apresentando um comportamento similar da curva da Figura 4.27 (etapa de aquecimento), onde a temperatura da chapa aumentou linearmente com o tempo.

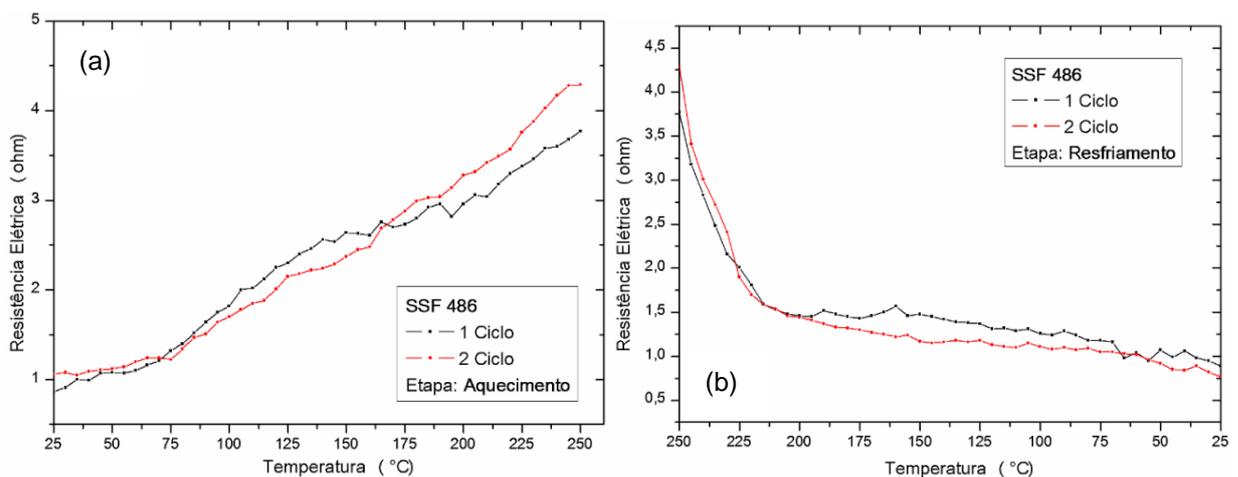


Figura 4.27: Evolução da resistência elétrica nos ciclos 1 e 2 do filme SSF 486 em função da temperatura, sendo que em (a) é a etapa de aquecimento e (b) de resfriamento.

Verifica-se na Figura 4.27(b) que, nos ciclos 1 e 2 da etapa de resfriamento do filme fino de prata, a resistência elétrica diminuiu proporcionalmente com a temperatura, apresentando o mesmo formato e comportamento ao longo do tempo evidenciado na etapa de resfriamento da Figura 4.48.

Os pontos de cor preta da Figura 4.28 representam a variação da resistência do filme com nanofios de prata durante o primeiro ciclo de tratamento térmico. Durante a etapa de aquecimento deste primeiro ciclo a resistência dos AgNWs diminui várias ordens de grandeza, devido à retirada dos resíduos orgânicos e poliméricos nas junções dos nanofios de prata. Na etapa de resfriamento (de 250°C a 25°C) deste 1º ciclo, a resistência elétrica diminuiu linearmente com a temperatura, apresentando um comportamento similar ao verificado na etapa de resfriamento do filme SSF 486.

Durante o 2º ciclo de tratamento térmico da Figura 4.28 a resistência elétrica variou linearmente com a temperatura, tanto na etapa de aquecimento quanto na de resfriamento. Após a carbonização do material polimérico, realizado na primeira etapa de aquecimento dos ciclos, melhorou a condutividade elétrica das junções da rede comprovando que os nanofios de prata estão em contato direto e com junções puramente metálicas. Esses argumentos estão fundamentados pelos dados obtidos pela análise de TGA, microscopia e XPS.

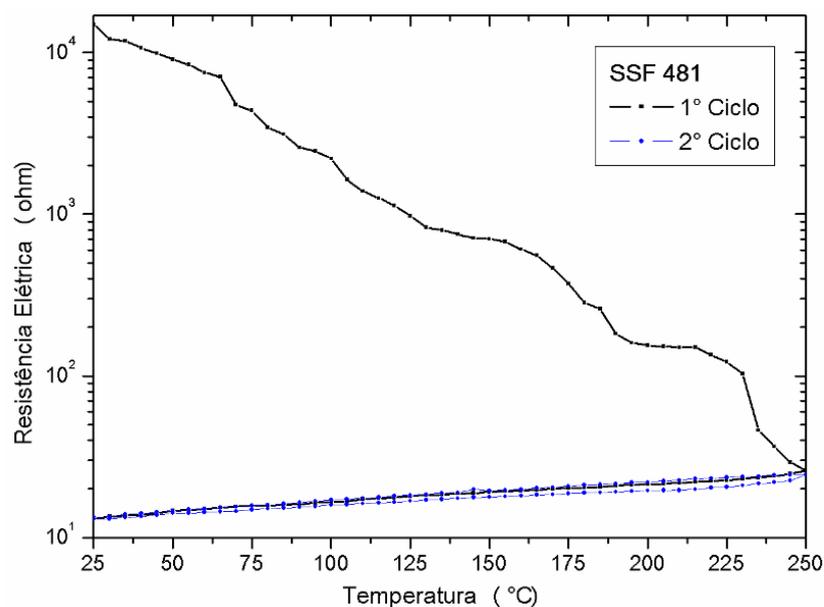


Figura 4.28: Os pontos no gráfico de cor preta representam a evolução da resistência “*in situ*” em função da temperatura do filme SSF 481 durante o primeiro ciclo de tratamento térmico, e de cor azul do 2º ciclo. A escala do eixo Y é uma função Log de base 10.

4.4.7. Otimização das Propriedades Elétrica e Óptica

Otimizar as propriedades de um TCTF é um desafio delicado que depende da aplicação considerada. Essa tarefa está associada à troca inerente entre os dois requisitos de condutividade elétrica e transmitância óptica. A transparência do material pode ser melhorada diminuindo a espessura do filme ou a densidade de AgNWs. No entanto, uma espessura muito baixa ou baixa densidade resulta em uma maior resistência, em sistemas de percolação, devido ao número reduzido de caminhos de condução.

Como já mencionado anteriormente, pode-se estimar a eficiência dos TCTFs através do cálculo da figura de mérito (Φ), sendo esta utilizada para a avaliação de desempenho de materiais ou dispositivos em relação a outros do mesmo tipo. Um TCTF de AgNWs otimizado deve ter uma resistência de folha entre 10 e 50 Ω/\square e transmitância de 80 - 90 % no espectro visível (380 - 750 nm), e uma figura de mérito mínima de $2,15 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$.

A Tabela 4.11 apresenta os resultados das caracterizações elétricas e ópticas dos TCTFs utilizados nas seções 4.4.1 e 4.4.5, e os valores da figura de mérito e das resistências de folha após o tratamento térmico, determinada através de um medidor quatro pontas.

Tabela 4.11: Quatro TCTFs depositados com diferentes volumes de soluções de AgNWs e concentrações de Ag sobre o substrato, mas igual procedimento metodológico, síntese dos nanofios e frequência de giro do sistema *Spin Coating*, e submetidos ao mesmo procedimento de tratamento térmico. Resultados da transmissão óptica inicial, da resistência elétrica inicial (antes do tratamento térmico) e final (após o tratamento térmico), resistência de folha e figura de mérito.

Filme	Síntese	Frequência (rpm)	Volume (ml)	Concentração de Ag na camada (mg)	Taxa de aquecimento	T _{inicial} (%)	R _{inicial} (Ω)	R _{final} mínima da rede (Ω)	Resist. de Folha (Ω/\square)	Figura de Mérito ($\cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$)
SSF 302	Co 38	1500	0,050	0,825	15°C/min	67,5	3,4E+07	9,6	43,2	1,02
SSF 303			0,075	1,238		61,2	3,2E+04	6,8	30,6	0,64
SSF 304			0,100	1,650		55,4	1,0E+04	3,3	14,9	0,91
SSF 305			0,125	2,063		41,3	6,9E+01	1,8	8,1	0,04

Verifica-se que o aumento da concentração de Ag sobre o substrato diminui a resistência e a transmissão, devido à diminuição dos espaços vazios da rede, e ao

aumento do número de conexões e fios da rede. Portanto, o aumento da concentração de Ag sobre o substrato favorece a otimização das propriedades elétricas e dificulta a otimização das propriedades ópticas.

Pode-se ver ainda que os quatro filmes apresentaram resultados de eficiência abaixo do mínimo estipulado de transmissões ópticas, mas os resultados obtidos das resistências de folha estão dentro dos limites de otimização. Sendo necessário, portanto a produção de filmes com maior transmissão de luz para alcançar os limites de otimização e melhorar a eficiência do TCTF.

O aumento da transparência do filme pode ser obtido por meio da produção de filmes com menor concentração de prata na camada, por meio de deposições de menor volume de solução de AgNWs/etanol. A diminuição do volume de solução sobre o substrato diminui os nanofios de prata e aumenta os espaços vazios da rede. Mas, por outro lado, filmes com menor concentração de Ag na camada aumentam também a resistência elétrica do filme, e os resultados da tabela acima demonstram que o sistema já está perto do limite máximo estipulado para a resistência de folha que é de $50 \Omega/\square$.

Deste modo, a otimização da resistência elétrica e da transmissão óptica de redes de nanofios de prata envolve o ajuste de vários parâmetros-chave, incluindo as condições experimentais de deposição, geometria do fio, densidade de rede e pós-deposição, como o recozimento térmico.

Optou-se, por manter os mesmos protocolos de deposição, caracterização elétrica e óptica, e de tratamento térmico pós-deposição, mas substituímos os nanofios de prata da síntese Co 38 pelos AgNWs da síntese Co 51 etapa 2, que possuem o dobro do comprimento e maior relação de aspecto. Onde, com o aumento da relação de aspecto e com nanofios maiores em comprimento, pode-se diminuir a concentração de Ag sobre o substrato, e como efeito direto espera-se obter filmes mais transparentes e eficientes.

Inicialmente realizamos um estudo para encontrar a melhor concentração de nanofios de prata sobre o substrato para a otimização das propriedades elétrica e

óptica. A Tabela 4.12 apresenta os resultados de doze filmes depositados com diferentes concentrações de Ag na camada, relacionando para cada filme, os valores da transmissão óptica e da resistência elétrica.

Tabela 4.12: Filmes depositados com diferentes volumes e concentrações de prata sobre o substrato, e os respectivos resultados das transmissões ópticas e resistência elétricas iniciais.

Filme	Síntese	Frequência (rpm)	Volume (ml)	Concentração de Ag na camada (mg)	Rampa de aquecimento	T _{Inicial} (%)	R _{Inicial} (Ω)
SSF 389	Co 51 etapa 2	1500	0,010	0,022	15°C/min	98,1	sem contato
SSF 390			0,020	0,044		96,4	sem contato
SSF 391			0,030	0,065		94,6	sem contato
SSF 392			0,040	0,087		91,4	sem contato
SSF 393			0,050	0,109		89,1	sem contato
SSF 407			0,060	0,131		87,6	2,20E+04
SSF 406			0,080	0,174		83,2	1,04E+04
SSF 401			0,100	0,218		80,2	9,20E+03
SSF 402			0,125	0,273		77,4	1,08E+04
SSF 403			0,150	0,327		75,9	1,77E+04
SSF 404			0,175	0,382		70,1	1,18E+03
SSF 405			0,200	0,436		62,8	1,06E+02

Através dos resultados desta tabela verifica-se que somente os três filmes destacados em negrito apresentaram resultados de transmissão óptica $\geq 80\%$ e resistência elétrica na rede, o que viabiliza o estudo para a otimização das propriedades óptica e elétrica. Nota-se que os filmes SSF 389 a 393 apresentaram melhores resultados de transmissão óptica, mas foram desconsiderados devido à ausência de contato elétrico entre os AgNWs. E os filmes SSF 402 a 405 também foram desconsiderados porque tiveram transmissões ópticas abaixo dos limites de otimização das propriedades ópticas.

A Figura 4.29 apresenta os resultados da variação da resistência elétrica “*in situ*” dos três filmes selecionados anteriormente, durante um tratamento térmico de 25°C a 375°C com uma taxa de aquecimento de 15°C/min. A Tabela 4.13 relaciona os resultados obtidos da resistência mínima da rede após o tratamento térmico.

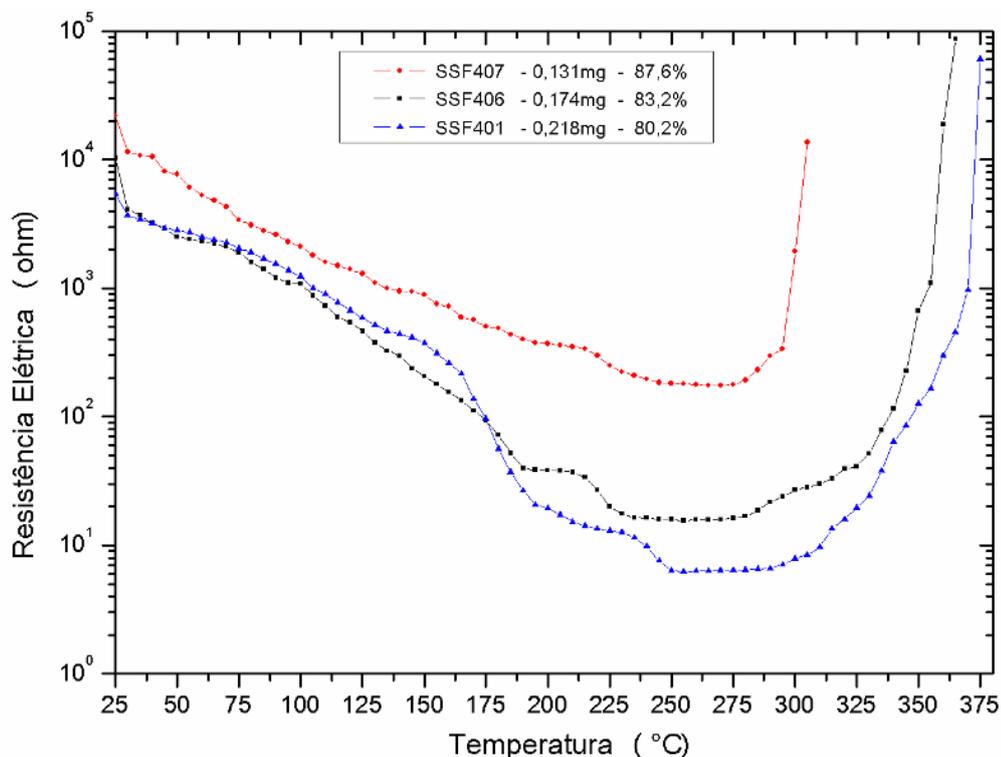


Figura 4.29: Evolução da resistência “*in situ*” e função da temperatura de três filmes com diferentes concentrações de Ag sobre o substrato, durante um recozimento térmico com uma taxa de aquecimento de 15°C/min. Os pontos em vermelho pertencem ao filme menos concentrado (0,131mg e 87,6% de transmissão), de cor azul o filme com maior concentração de Ag SSF 401 (0,218 mg e 80,2%T) e os pontos de cor preta, pertence ao filme SSF 406 com 0,174mg de concentração de Ag e 83,2% de transmissão óptica. A escala do eixo Y é uma função Log de base 10.

Verificam-se os mesmos comportamentos evidenciados na seção 4.45 com as três fases principais na curva da variação da resistência elétrica em função da temperatura. A primeira queda observável da resistência elétrica ocorre em 175°C para o filme de maior concentração de Ag (SSF 401), devido à retirada de resíduos orgânicos oriundos da evaporação do etanol durante a deposição, e do *polivinilpirrolidona* (PVP), que é um isolante utilizado como agente de cobertura durante a síntese de nanofios. Já a segunda queda da resistência é observada no entorno de 250°C neste filme, devido à sinterização local das junções dos nanofios, o que conduz a um valor mínimo da resistência quando é alcançado o máximo de sinterizações dentro da rede. Ocorre ainda uma terceira variação acentuada da resistência elétrica após 300°C, devido à instabilidade morfológica dos AgNWs.

Tabela 4.13: Filmes depositados com diferentes volumes e concentrações de prata sobre o substrato, e os respectivos resultados das transmissões ópticas e resistência elétricas iniciais.

Filme	Síntese	Frequência (rpm)	Volume (ml)	Concentração de Ag na camada (mg)	Taxa de aquecimento	T _{inicial} (%)	R _{inicial} (Ω)	R _{final} mínima da rede (Ω)
SSF 407	Co 51 etapa 2	1500	0,060	0,131	15°C/min	87,6	2,20E+04	170,0
SSF 406			0,080	0,174		83,2	1,04E+04	15,8
SSF 401			0,100	0,218		80,2	9,20E+03	6,2

Os dados da tabela demonstram que o filme SSF 401 apresentou os melhores resultados para a otimização das propriedades elétrica e óptica, com uma resistência elétrica mínima da rede ($6,2\Omega$) ($\approx 28 \Omega/\square$) e transmissão óptica inicial de 80,2%. Estes valores estão dentro dos limites estipulados para a otimização das propriedades elétrica e óptica.

A Figura 4.30 apresenta os resultados da evolução da resistência elétrica “*in situ*” do filme SSF 446 (depositado com os mesmos parâmetros do filme SSF 401) durante um tratamento térmico de três etapas distintas. A primeira etapa é a de aquecimento onde, a temperatura do sistema, controlada pelo sistema PID das Novus, aumentou numa taxa de aquecimento de 15°C/min até atingir a temperatura de 250°C. Após atingir esta temperatura, iniciou a segunda etapa de tratamento térmico, onde a temperatura foi mantida constante neste valor por 5 minutos. A terceira e última etapa do tratamento térmico é a etapa de resfriamento, por meio do desligamento do sistema de controle PID da Novus da chapa quente, onde a temperatura variou de 250°C a 30°C.

Ao analisar a Figura 4.30 (a), verifica-se que a resistência elétrica do filme diminuiu diversas ordens de grandeza durante a primeira etapa (aquecimento), variando de $5,4 \cdot 10^4 \Omega$ para $11,1 \Omega$ ao término desta etapa em 250 °C. Após o térmico da segunda etapa, em que a temperatura foi mantida constante em 250 °C, a resistência se manteve praticamente constante durante os 5 minutos desta etapa. Na terceira e última etapa, a de resfriamento, a resistência do TCTF diminuiu linearmente com a temperatura, obtendo o seu menor valor durante todo o procedimento experimental.

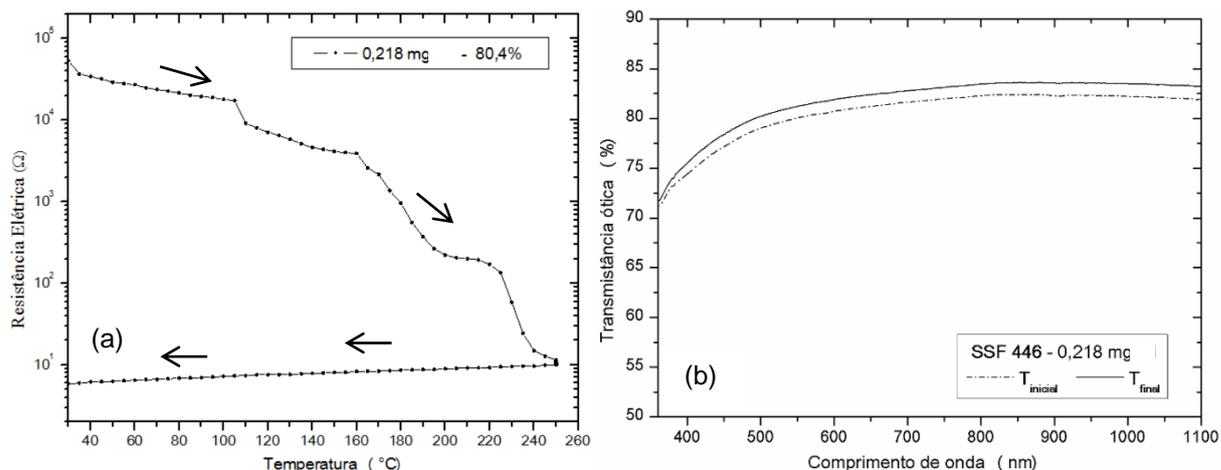


Figura 4.30: (a) Curva da evolução da resistência elétrica “*in situ*” do TCTF SSF 446 com 0,218 mg de concentração de Ag e 80,4% de transmissão óptica, em função da temperatura em três etapas distintas de tratamento térmico. Etapa 1: Aquecimento de 30 a 250°C, etapa: 2 constante em 250°C por 5 minutos e etapa: 3 resfriamento de 250°C a 30°C. A escala do eixo Y é uma função Log de base 10. (b) Curvas de transmissão óptica em função do comprimento de onda do TCTF SSF 446, $T_{inicial}$ (antes do tratamento térmico) e T_{final} (após o tratamento térmico).

A Figura 4.30 (b) apresenta as curvas de transmissão óptica em função do comprimento de onda do TCTF SSF 446, onde $T_{inicial}$ e T_{final} representam as transmissões ópticas antes e após o tratamento térmico, respectivamente. Após o tratamento térmico, ocorreu um aumento da transmissão óptica de $\approx 1,2\%$ devido à retirada do material polimérico e orgânico sobre os AgNWs e substrato, e da sinterização dos nanofios, ocorrendo pequenas modificações espaciais dos AgNWs sobre o substrato.

A Tabela 4.14 apresenta os resultados obtidos para a otimização das propriedades ópticas e elétricas do filme SSF 446 com uma concentração de Ag de 0,218 mg. Ao término do procedimento de recozimento térmico foram obtidos os seguintes resultados: 81,2% de transmissão óptica, 5,82 Ω de resistência elétrica da rede, 26,2 Ω/\square de resistência de folha e $4,76 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ de figura de mérito.

Estes resultados atendem as condições estipuladas de otimização das propriedades elétricas e ópticas dos TCTFs de AgNWs, desde que mantidos alguns parâmetros-chaves, como por exemplo, as condições experimentais de deposição, geometria do fio, densidade de rede e pós-deposição, realizado através da técnica de recozimento térmico.

Tabela 4.14: Resultados obtidos da otimização das propriedades elétrica e óptica do filme SSF 446.

Filme : SSF446					
Síntese		Frequência (rpm)	Volume (ml)	Concentração de Ag na camada (mg)	Taxa de aquecimento
Co 51 etapa 2		1500	0,100	0,218	15°C/min
T _{inicial} (%)	T _{final} (%)	R _{inicial} (Ω)	R _{final} mínima da rede (Ω)	Resist. de Folha (Ω/□)	Figura de Mérito ($\cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$)
80,0	81,2	5,40E+04	5,82	26,2	4,76

4.4.8. Análise da Impedância Elétrica em Função da Temperatura

A Figura 4.31 apresenta a impedância em função da temperatura com frequências de sonda iguais a 37 Hz e 1 kHz para um TCTF de nanofios de prata (SSF 513 – $T_i = 52,3\%$) não tratados. Percebe-se dessa figura que a amostra apresenta um comportamento metálico em toda a faixa de temperatura e frequências estudada.

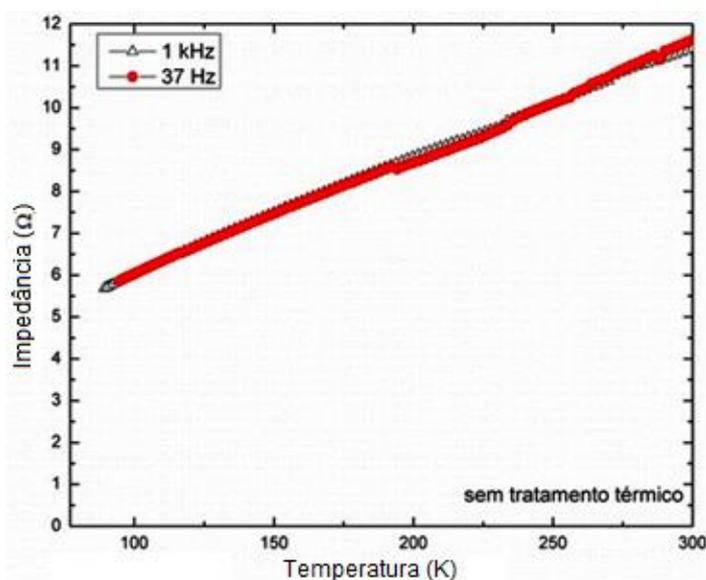


Figura 4.31: Medidas da Impedância em função da temperatura do TCTF 513 para duas frequências fixas (37 Hz e 1 kHz).

Medidas de impedância elétrica em função da frequência para seis diferentes temperaturas (80 K a 300 K) foram realizadas nas amostras (SSF 513) sem tratamento térmico (Figura 4.32). Percebe-se claramente da Figura 4.32 que a contribuição dominante é a resistiva. Em todas as faixas de temperaturas estudadas, parece existir uma pequena contribuição capacitiva em mais altas frequências.

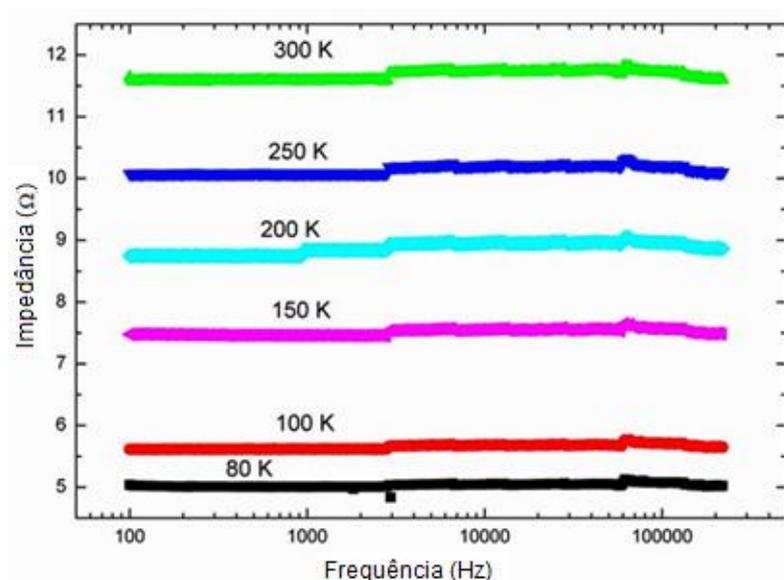


Figura 4.32: Medidas de impedância em função da frequência (107 Hz – 220 kHz) do TCTF 513 realizadas em seis temperaturas (80 K, 100 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K).

Medidas de impedância elétrica em função da frequência foram realizadas em amostras de filmes finos de nanofios de prata (SSF 515 - $T_i = 50,5\%$). A Figura 4.33 apresenta os resultados obtidos, em uma larga faixa de frequências (107 Hz – 220 kHz), para cinco diferentes temperaturas.

Os resultados das medidas realizadas em 18°C e 107°C (Figura 4.33 (a)) mostram que a impedância elétrica não apresenta uma dependência significativa com a frequência em toda a faixa de frequências estudada, mantendo um valor constante de $\approx 4,5 \Omega$. A contribuição resistiva é a dominante nesta faixa de temperatura.

Porém, em $T = 150^\circ\text{C}$ (Figura 4.33 (b)), ocorre uma mudança no comportamento do Z em função da frequência. Pode-se dividir a curva em três regiões distintas de frequências. Uma região de baixas frequências ($f < 20 \text{ kHz}$) no qual Z é constante ($Z = 4 \Omega$), uma região intermediária ($20 \text{ kHz} < f < 100 \text{ kHz}$) no qual Z diminui com o aumento da frequência e uma região de alta frequência ($f > 100 \text{ kHz}$) onde a impedância aumenta conforme aumenta-se a frequência. O comportamento de Z na região intermediária de frequências sugere que há uma reatância capacitiva no sistema. O aumento de Z em altas frequências está relacionado à presença dominante de uma reatância indutiva.

A contribuição capacitiva persiste até $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 4.33 (c)). Contudo, a reatância indutiva é a dominante. Em $T = 233\text{ }^{\circ}\text{C}$ somente as contribuições resistiva e indutiva estão presentes (Figura 4.33 (d)). Outro aspecto importante observado nessa temperatura é que há uma grande variação em altas frequências. A impedância em 200 kHz é duas ordens de grandeza maior do que em 107 Hz.

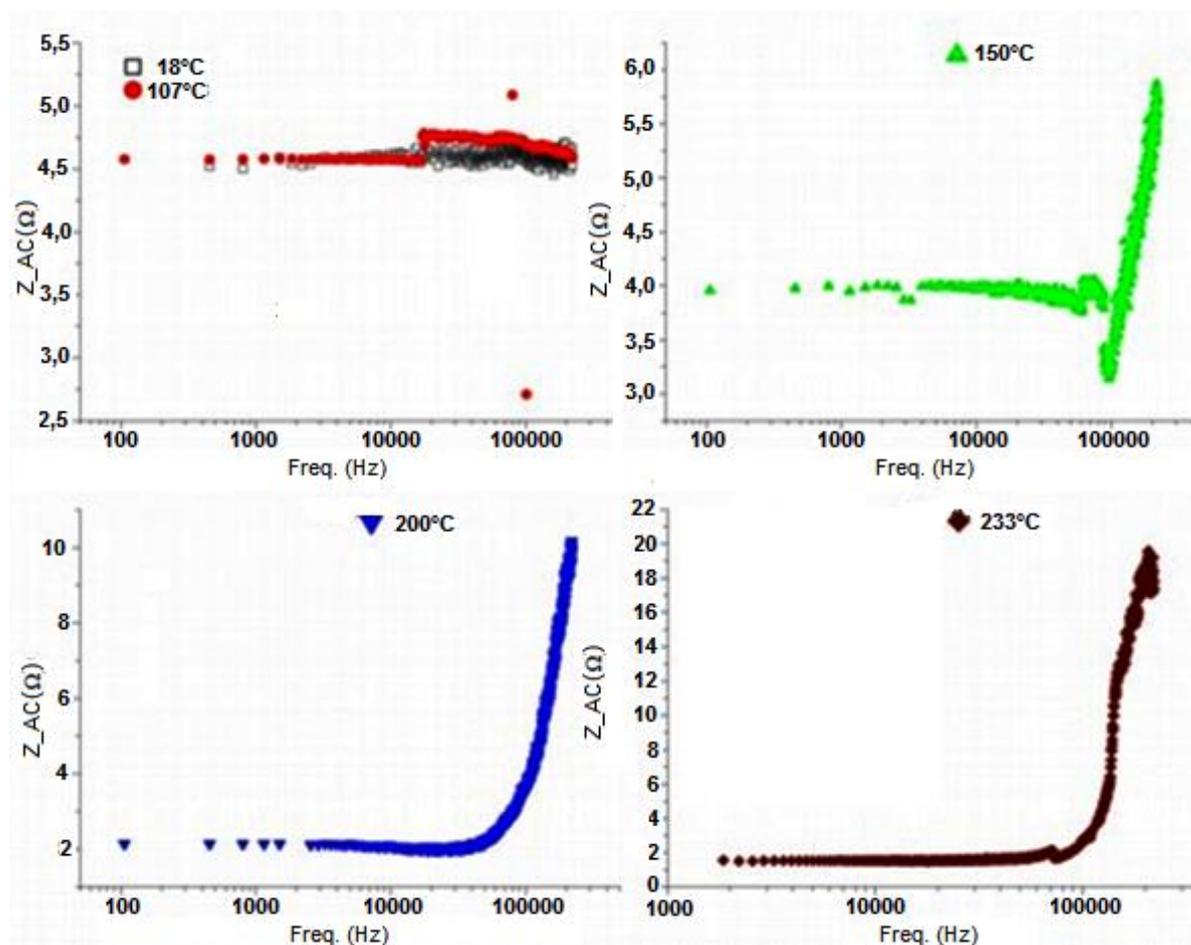


Figura 4.33: Medidas representativas do comportamento da impedância elétrica em função da frequência para cinco temperaturas: 18°C e 107°C (a), 150°C (b), 200°C (c) e 230°C (d).

A reatância capacitiva presente nas medidas realizadas em temperaturas inferiores a $233\text{ }^{\circ}\text{C}$ pode estar associado à presença de polímero entre a superfície de contato dos nanofios de prata, tal como discutido anteriormente (ver seção 4.4.4), é provável que a redução de Z seja causada pela formação de conexões diretas entre os nanofios de prata (livre de polímero e com menor quantidade de Ag^{2+} (Ag_2O) na superfície) que passam a formar uma malha de nanofios interconectados. Esses argumentos estão fundamentados pelos dados obtidos pela análise de TGA, microscopia e XPS. Importante salientar que o processo é irreversível, ou seja, após o

tratamento térmico o polímero é removido e não se observa mais a contribuição capacitiva.

Porém, é importante frisar que análise direta dos resultados de impedância em função da frequência não é trivial de ser feita devido à complexidade do problema. O sistema pode ser visto como um circuito formado por resistores, capacitores e indutores em série e em paralelo. Além disso, as propriedades do material (polímero e prata) dependem da frequência. A forma dos nanofios e da interface entre eles também influenciam no comportamento da impedância, visto que a geometria vai determinar as condições de contorno do problema. Ou seja, para que uma análise mais detalhada seja feita, precisamos construir um modelo que leve em conta as propriedades do circuito, dos materiais e da geometria dos nanofios e das interfaces entre eles.

Realizaram-se medidas de impedância em baixa frequência (107 Hz) em função da temperatura entre cada medida em função da frequência. O resultado dessas medidas é apresentado na Figura 4.34 e explicitam o efeito do tratamento térmico nos filmes. Nota-se claramente uma redução da impedância que ocorre em torno de 150 °C. Esse mesmo comportamento pode ser observado nas figuras do painel Fig. 4.33 na região de baixas frequências.

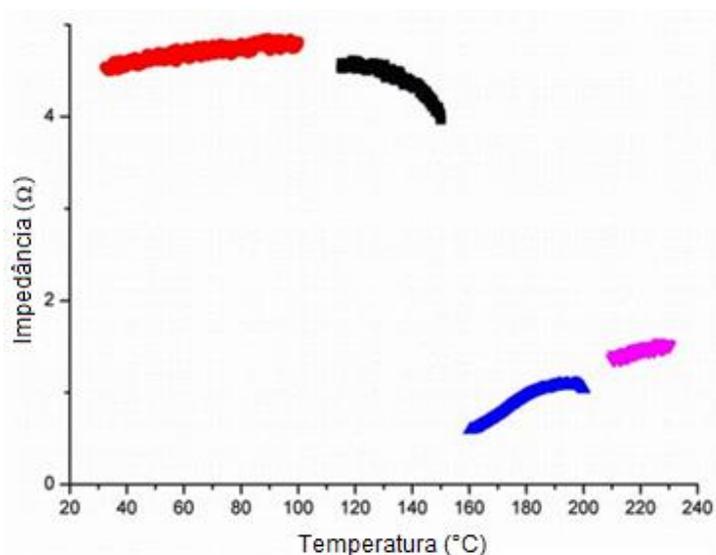


Figura 4.34: Comportamento da impedância em função da temperatura (para frequência de 107 Hz) durante o tratamento térmico.

5. FILMES FINOS CONDUTORES TRANSPARENTES – MÉTODO DE DEPOSIÇÃO ALTERNATIVO

Os filmes finos condutores transparentes (TCTF) são elementos importantes para componentes eletrônicos semicondutores, revestimentos ópticos, tratamentos de superfícies, etc. Porém, são elementos que apresentam uma elevada dificuldade de fabricação, pois é necessário o controle de diversos parâmetros para que seja obtido um filme fino de boa qualidade.

Existem diversos processos que visam à obtenção de filmes finos como, por exemplo, litografia por nanoimpressão, deposição química de vapores, *Eletrostatic Spray* e uma das mais utilizadas a *Spin Coating*. A maioria destes processos apresenta custo elevado de produção, por conta de sua complexidade, ou limitações de produção.

O método *Spin Coating*, por exemplo, é um método de deposição por meio da rotação controlada do substrato, onde a solução é pingada no centro geométrico do substrato e espalhada radialmente em virtude do giro do substrato.

Ao longo deste trabalho foram produzidos mais de 500 TCTFs de AgNWs através de deposições por *Spin Coating*. Nestes filmes foi constatado um problema central inerente à técnica, que é a criação de raias com diferentes concentrações de prata sobre o substrato, devido à alta velocidade rotacional do sistema. Para contornar este problema de homogeneidade dos nanofios foram fixadas as posições geométricas das medidas elétricas (ver seção 4.3.6.1) e ópticas (ver seção 4.3.5) sobre o substrato. Outro problema verificado está relacionado à perda de nanofios de prata para fora do substrato devido à alta rotação, desperdiçando e elevando o custo final do processo de produção dos TCTFs.

Pensando em superar os problemas da técnica de deposição *Spin Coating* acima identificados, constatados ao longo deste trabalho, foi realizado um estudo objetivando uma forma alternativa de deposição para melhorar a homogeneidade dos AgNWs sobre o substrato de vidro, e a diminuição do desperdício de solução de AgNWs/etanol.

O resultado deste estudo foi o desenvolvimento de uma nova técnica de deposição de nanofios de prata, denominada VMCV – Vibração Mecânica Controlada Vertical. O desenvolvimento desta nova técnica propiciou a obtenção, junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), de um certificado de Adição de Invenção de número: BR 10 2017 026930 2 (O relatório descritivo de patente de invenção está disponível no Anexo).

5.1. Técnica de Deposição Vibração Mecânica Controlada Vertical - VMCV

No sistema de deposição VMCV são utilizados dois equipamentos para as deposições dos nanofios de prata sobre um substrato: um alto-falante e um gerador de áudio (Figura 5.1). A presente invenção tem por objetivo resolver os problemas constantes no estado da técnica a partir de um processo de deposição de nanofios em um substrato rígido por meio de vibração mecânica.



Figura 5.1: Fotografias dos equipamentos do sistema VMCV. Em (a) o alto-falante com um suporte de plástico para posicionamento do substrato, e (b) o gerador de áudio.

Neste novo sistema os nanofios de prata são espalhados de forma aleatória, e sem qualquer tipo de padrão de alinhamento visível sobre o substrato, por meio da vibração vertical e unidirecional do cone do alto-falante, resultando num filme fino com distribuição homogênea de nanofios sobre o substrato, e sem perdas de solução de AgNWs/etanol durante o processo de deposição.

5.1.1. Metodologia de Deposição

A Figura 5.2 (a) apresenta um desenho esquemático do alto-falante do sistema de deposição VMCV. O substrato de vidro (3) é posicionado sobre a superfície plana da haste (2) do alto-falante (1), com o substrato (3) posicionado pipeta-se todo o volume de solução (4) sobre o vidro, garantindo que o mesmo seja preenchido completamente, e então liga-se o gerador de áudio em amplitude máxima e com uma forma de onda (senoidal/quadrada), e frequência constante, permanecendo ligado até que o etanol presente na solução evapore.

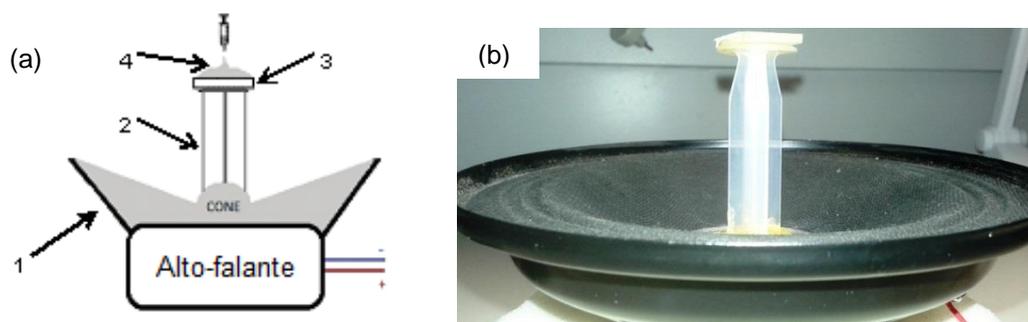


Figura 5.2: (a) desenho esquemático do sistema de alto-falante e a haste de posicionamento do substrato. A haste (2) é fixada no centro geométrico do cone do alto-falante (1) de modo a receber a vibração mecânica gerada pela frequência controlada pelo gerador de áudio. (3) Representa o local de posicionamento do substrato sobre a haste, e (4) a solução de AgNWs sobre o substrato. (b) uma fotografia do sistema de alto-falante construído para as deposições dos filmes finos de nanofios de prata.

Para diminuir o elevado nível sonoro produzido pelo alto-falante durante o procedimento de deposição foi construído um sistema de isolamento acústico, através de um cilindro de PVC, revestido internamente com espuma de isolamento acústico e fechado em uma de suas extremidades com uma tampa de acrílico transparente, conforme ilustra a Figura 5.3.

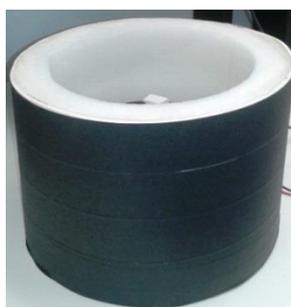


Figura 5.3: Tubo de PVC revestido internamente com uma espuma de isolamento acústico, fechado na parte superior por uma tampa de acrílico transparente. Dentro do tubo de PVC é colocado o alto-falante sobre uma base de madeira e esponja, observa-se dentro deste tubo o substrato já posicionado sobre a haste de plástico do alto-falante.

A Tabela 5.1 lista os equipamentos com as suas respectivas especificações técnicas.

Tabela 5.1: Lista dos equipamentos, marca e especificações técnicas da técnica VMCV.

Equipamento	Marca	Especificações Técnicas
Alto-falante	Cougar	6,5 pol, 7W- PMPO, 8Ω de impedância
Gerador de Áudio	Minipa	2 MHz Sweep Function Generator, Mod. MFG-4201

Abaixo segue um resumo descritivo da sequência utilizada do procedimento de deposição da técnica VMCV. Todas as deposições dos nanofios de prata foram realizadas à temperatura ambiente.

- I. Inicialmente, deve-se verificar e/ou regular se o equipamento está nivelado com a horizontal, com o auxílio de um medidor de nível de bolha sobre o suporte do substrato.
- II. Conecta-se o gerador de áudio por um cabo com pontas jacaré ao alto-falante (+ e -).
- III. Liga-se o gerador de áudio e se seleciona a frequência, a forma de onda (senoidal/quadrada) e a amplitude do sinal (máximo). Após, desliga-se o gerador.
- IV. Posiciona-se o substrato de vidro no suporte, alinhando-o com a base do suporte (o suporte possui as mesmas dimensões geométricas do substrato).
- V. Pipeta-se todo o volume com a solução de AgNWs/etanol sobre o substrato preenchendo-o completamente. Após, coloca-se o tubo de PVC de isolamento acústico sobre o alto-falante.
- VI. Liga-se o gerador de áudio e se espera evaporar o etanol da solução (tempo médio de 10 minutos) e a deposição está concluída.

5.1.2. Breve Revisão Bibliográfica

Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados dois documentos que tratam sobre o tema:

O primeiro documento intitulado como *Sound waves precisely position nanowires* [97] revela um processo de deposição de nanofios sobre um substrato em

mais de uma etapa. Na primeira etapa deste processo, utiliza-se uma fonte de vibração ultrassônica e de um substrato piezoelétrico. A solução com os nanofios metálicos é colocada sobre o substrato, e após aplica-se ondas sonoras sobre a solução para determinar o posicionamento que os nanofios assumirão no substrato após a evaporação da solução (Figura 5.4).

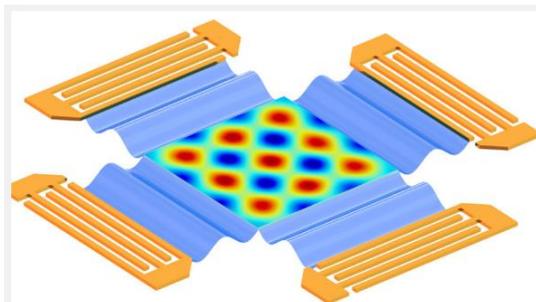


Figura 5.4: Simulação da distribuição do campo elétrico em um campo de onda superficial de duas dimensões [97].

Neste processo, os nanofios são alinhados através da aplicação de uma tensão elétrica no substrato piezoelétrico, onde se observa que as ondas acústicas criam uma matriz unidimensional com os nanofios alinhados. Após esta etapa, os nanofios são transferidos para substratos de polímero orgânico, e depois depositados sobre substratos rígidos ou flexíveis através de técnicas de impressão com micro contato. Sendo assim, a invenção não revela um processo para a produção de um filme fino por meio de vibração.

No segundo documento [98], *Deposition of Thin Film Using a Surface Acoustic Wave Device*, revela uma técnica de deposição de um filme fino por meio da propagação de ondas sonoras em interfaces líquido/sólido. O autor, neste caso, utiliza o conceito de SAW (*Surface Acoustic Wave*), através de duas matrizes de transdutor interdigital (IDTs) num substrato piezoelétrico de quartzo. Os IDTs são eletrodos metálicos intercalados, e são fabricados com tecnologia de circuito integrado standard, utilizados para lançar e receber as ondas, para que um sinal elétrico seja convertido numa onda acústica e depois de novo em sinal elétrico. Portanto, este processo de fabricação difere por incidir diretamente na solução ondas sonoras, e de utilizar transdutores e substratos piezoelétricos de quartzo.

Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de

forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

Cabe destacar ainda que, nenhum processo desenvolvido para produção de filme fino apresenta baixa complexidade com a obtenção de um filme fino com distribuição de nanofios homogênea sobre o substrato. Os processos em que se podem obter tais características envolvem diversas etapas, e controle preciso de diversos parâmetros, fatores que encarecem o processo e que necessitam de profissionais bem treinados para serem executados.

5.1.3. Resultados e Discussões

5.1.3.1. Testes de Homogeneidade dos AgNWs sobre o Substrato

A Tabela 5.2 apresenta o estudo realizado para verificar a influência da frequência de vibração do sistema VMCV sobre a homogeneidade dos nanofios de prata sobre o substrato, por meio da análise visual das distribuições de zonas claras e escuras no filme. Para isso, foram mantidos constantes os seguintes parâmetros: a forma de onda (senoidal) e amplitude do sinal (máxima do equipamento) controlado pelo gerador de áudio, assim como a concentração de Ag (1,21 mg), o volume de solução de AgNWs/etanol (0,1ml) e a síntese dos nanofios de prata (Co 51 etapa 2).

Verificou-se durante as deposições por VMCV que os AgNWs são espalhados aleatoriamente sobre o substrato e que todo o volume de solução se conserva sobre o substrato. Após o término das deposições, foi constatada a formação de bordas com alta concentração de AgNWs nos quatro lados do substrato. Optou-se então por separar em duas regiões as análises da homogeneidade sobre o substrato, onde foram denominadas de “meio” e “borda”.

Entende-se como “meio” toda a região espacial sobre o substrato, excetuando as bordas escuras e concentradas, que estão localizadas nos quatro lados do substrato de vidro (Figura 5.5).

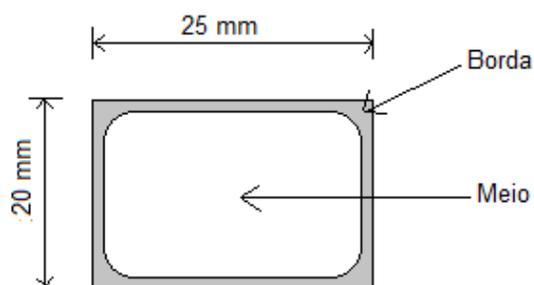


Figura 5.5: Desenho esquemático das regiões “meio” e “borda” sobre o substrato de vidro. Dimensão do substrato: 20 mm de largura e 25 mm de comprimento.

Tabela 5.2: Resultados obtidos de nove filmes depositados por VMCV com diferentes frequências de deposição.

Filme	Frequência (Hz)	Resultado
1	40	Região central do substrato com manchas e pouco transparente e bordas grossas ($\approx 7\text{mm}$) mais concentrados.
2	60	Região central do substrato com menos manchas e pouco transparente, bordas mais concentradas de $\approx 5\text{mm}$.
3	80	Criou linhas nodais de interferências na solução (AgNWs + Etanol), após a evaporação do Etanol melhorou a transparência no meio com pequenas formações de manchas, mas com linhas de interferências formadas nas bordas ($\approx 5\text{mm}$) mais concentrado.
4	100	Região central do substrato com menos manchas e mais transparente, bordas mais concentradas de $\approx 5\text{mm}$.
5	120	Região central do substrato com poucas manchas e mais transparente, bordas um pouco menor e concentradas de $\approx 4\text{mm}$.
6	140	Região central do substrato com poucas manchas e mais transparente, bordas concentradas de $\approx 4\text{mm}$.
7	160	Criou linhas nodais de interferências na solução (AgNWs + Etanol), após a evaporação do Etanol melhorou a transparência no meio com pequenas formações de manchas, mas com linhas de interferências formadas nas bordas ($\approx 4\text{mm}$) mais concentrado.
8	180	Região central do substrato com manchas e pouco transparente, bordas concentradas de $\approx 4\text{mm}$.
9	200	Região central do substrato com manchas e bordas concentradas de $\approx 4\text{mm}$.

Verifica-se nos resultados da Tabela 5.2, que as frequências 80 e 160 Hz produziram “linhas nodais de interferências” na solução de AgNWs/etanol durante e após o término do processo de deposição com a evaporação do etanol sobre o substrato. Observa-se ainda a formação de bordas com alta concentração de nanofios nos quatro lados do substrato, provavelmente devido à força de tensão superficial existente entre a solução e as extremidades do substrato de vidro.

Portanto, optou-se por realizar novas deposições com múltiplos da frequência 80 Hz, a fim de estudar se o efeito da interferência pode contribuir para uma melhor homogeneização dos nanofios sobre o substrato. Estes resultados podem ser consultados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Resultados de onze filmes depositados por VMCV com frequências múltiplas de 80 Hz.

Filme	Frequência (Hz)	Resultado
1	80	Meio: pequenas formações de manchas; Bordas: com linhas nodais de interferência formadas nas bordas ($\approx 5\text{mm}$) e mais concentradas.
2	160	Meio: melhorou a transparência, mas com pequenas áreas mais concentradas; Bordas: com linhas nodais de interferência formadas nas bordas ($\approx 4\text{mm}$) e mais concentradas.
3	240	Meio: diminuiu as regiões de manchas, mas continua com zonas mais concentradas do que outras no meio; Bordas: diminuiu a formação visual das linhas de interferências formadas nas bordas ($\approx 4\text{mm}$).
4	320	Meio: melhorou a transparência no meio com pequenas formações de manchas; Bordas: linhas nodais de interferência imperceptível visualmente, com bordas ($\approx 3\text{mm}$) mais concentradas.
5	400	Meio: mais transparente e com pequenas regiões mais concentradas (manchas); Bordas: linhas nodais de interferência imperceptível visualmente, com bordas ($\approx 3\text{mm}$) mais concentradas.
6	480	Meio: com pequenas formações de manchas e boa transparência; Bordas: linhas nodais de interferências imperceptível visualmente, com bordas ($\approx 3\text{mm}$) mais concentradas.
7	560	Meio: mais homogêneo e um ponto de formação de mancha; Bordas: finas e bem alinhadas com uma largura de $\approx 3\text{mm}$.
8	640	Meio: visualmente homogêneo e transparente; Bordas: finas e bem alinhadas com uma largura de $\approx 3\text{mm}$.
9	720	Meio: visualmente homogêneo mas com pontos de manchas localizados; Bordas: finas e bem alinhadas com uma largura de $\approx 3\text{mm}$.
10	800	Meio: visualmente homogêneo mas aumentou os pontos de manchas localizados; Bordas: finas e bem alinhadas com uma largura de $\approx 3\text{mm}$.
11	880	Meio: visualmente homogêneo mas aumentou os pontos de manchas localizados; Bordas: finas e não alinhadas com uma largura de $\approx 3\text{mm}$.

Durante o procedimento de deposição por VMCV, todos os filmes relacionados na Tabela 5.3, apresentaram linhas nodais de interferência durante o processo de deposição até a evaporação do solvente presente na solução de AgNWs/etanol.

Foi identificada após o término da deposição, a formação de linhas nodais de interferência sobre a região das bordas concentradas do substrato, nos três primeiros filmes depositados com frequências de 80, 160 e 240 Hz. Não foram visualizadas linhas de interferências nos filmes com frequências ≥ 320 Hz. Os filmes com frequências entre 560 Hz e 800 Hz, apresentaram bordas finas e alinhadas, e um meio visualmente mais homogêneo.

Verifica-se ainda que, o melhor resultado foi obtido com a frequência de 640 Hz, apresentando visualmente uma excelente homogeneidade de espalhamento dos nanofios de prata no meio do filme, e a formação de uma borda fina e bem alinhada nos quatro lados do substrato.

5.1.3.2. Comparativo Óptico entre as Técnicas *Spin Coating* e VMCV.

Um espectrômetro de UV-VIS foi utilizado para uma série de medidas quantitativas da transmissão da luz nos TCTFs de AgNWs, depositados por *Spin Coating* e VMCV.

Três regiões dos TCTFs foram definidas para os testes comparativos entre as duas técnicas. No suporte do UV-VIS foi colado um papel preto com um furo circular de 12 mm de raio para a passagem do feixe de luz. Os substratos foram fixados neste suporte do UV-VIS através de uma fita dupla face, posicionando-os conforme ilustra a Figura 5.6.

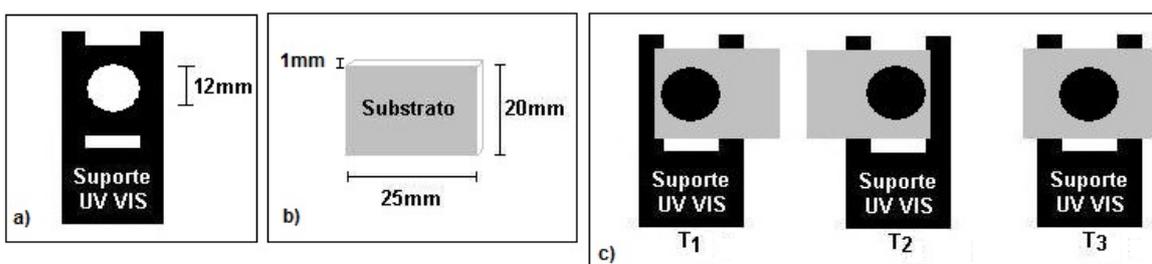


Figura 5.6: a) suporte do UV-VIS com uma abertura circular de 12 mm, em b) as dimensões do substrato de vidro (25 mm de comprimento, 20 mm de largura e 1 mm de espessura); c) posições: T₁, T₂ e T₃, do substrato utilizado nas medidas da transmissão óptica.

O comparativo óptico entre as duas técnicas foi dividido em duas etapas distintas: Na primeira etapa foram produzidos cinco filmes de cada técnica de deposição com mesma concentração e volume de solução de AgNWs/etanol; Já na segunda etapa, foram comparados dois filmes de cada técnica, com aproximadamente mesma transmissão óptica.

Primeira Etapa: Comparativo óptico entre as técnicas *Spin Coating* e VMCV: Filmes depositados com mesma concentração de Ag e volume de solução de AgNWs/etanol.

A Tabela 5.4 apresenta as informações quanto ao nome da técnica de deposição utilizada, os nomes dos filmes analisados, à velocidade de rotação do sistema *Spin Coating*, a frequência de vibração e a forma de onda do sistema VMCV, a concentração de Ag e o volume de solução de AgNWs/etanol depositado sobre o substrato de vidro.

Tabela 5.4: Parâmetros de deposição dos cinco filmes depositados por VMCV e *Spin Coating*.

Técnica de Deposição	Filme	Vol (ml)	Frequência	Forma de onda	Concentração de Ag (mg)
VMCV	SSF 469	0,100	640 Hz	senoidal	0,218
	SSF 470				
	SSF 471				
	SSF 472				
	SSF 473				
<i>Spin Coating</i>	SSF 454	1200 RPM	1200 RPM		0,218
	SSF 461				
	SSF 462				
	SSF 463				
	SSF 464				

A Tabela 5.5 apresenta os resultados das transmissões ópticas dos filmes depositados pelas técnicas: *Spin Coating* e VMCV.

Tabela 5.5: Resultados obtidos das transmissões ópticas nas regiões T₁, T₂ e T₃. Valores da transmissão óptica referente ao comprimento de onda 550 nm.

Técnica de Deposição	Filme	T ₁ [%]	T ₂ [%]	T ₃ [%]
<i>Spin Coating</i>	SSF 454	88,4	87,9	91,3
	SSF 461	87,6	87,0	90,8
	SSF 462	87,6	87,0	92,3
	SSF 463	87,9	88,1	91,0
	SSF 464	88,0	87,6	90,2
VMCV	SSF 469	69,7	69,5	69,8
	SSF 470	68,5	68,6	68,9
	SSF 471	70,0	70,2	70,1
	SSF 472	69,0	69,2	69,3
	SSF 473	69,1	69,0	69,1

Todos os filmes relacionados na tabela acima foram depositados com igual quantidade de solução de AgNWs/etanol e concentração de Ag sobre o substrato. Observa-se nos resultados da Tabela 5.5, dos filmes depositados por *Spin Coating*, que a região central T₃ foi a que obteve os maiores valores de %T, do que as regiões laterais T₁ e T₂. Este aumento do %T na região central é devido ao espalhamento radial da solução em alta velocidade, do centro para as bordas do substrato.

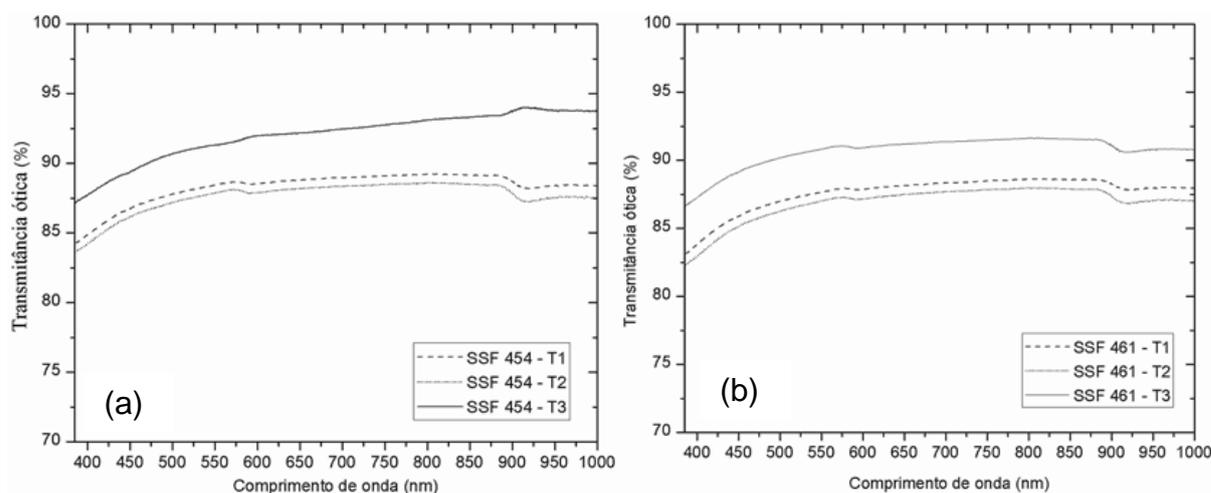
Verifica-se ainda nos resultados apresentados na tabela acima, entre as regiões laterais T₁ e T₂, um aumento de $\approx 17\%$ T nos filmes depositados por *Spin Coating*, em relação aos filmes depositados por VMCV. Este aumento do %T está

diretamente relacionado com o desperdício da solução de AgNWs/etanol no momento do procedimento de deposição.

Observa-se ainda nos resultados da Tabela 5.5, que os filmes depositados por VMCV, apresentaram aproximadamente os mesmos valores de transmissão óptica entre as três regiões de análises (T_1 , T_2 e T_3) sobre o substrato. Demonstrando um melhor espalhamento e homogeneidade dos nanofios do que os filmes depositados por *Spin Coating*.

Outro importante resultado apresentado na tabela acima é em relação ao aproveitamento da solução depositada sobre o substrato. A técnica VMCV apresentou em todos os cinco filmes, uma diminuição de $\approx 20\%$ da transmissão da luz em relação aos filmes depositados por *Spin Coating*. Este resultado está associado à conservação do volume de solução sobre o substrato durante o procedimento de deposição, diferentemente da técnica *Spin Coating*, que ao girar o substrato em alta velocidade joga uma parte da solução de nanofios de prata para fora do substrato.

A Figura 5.7 apresenta os gráficos da transmissão óptica em relação ao comprimento de onda, dos filmes depositados por *Spin Coating*. Verifica-se que a região central (T_3) apresentou, durante todo o intervalo de comprimento de onda, os maiores valores de transmissão óptica. Já as curvas da transmissão óptica nas regiões laterais, T_1 e T_2 , estão “próximas” e/ou sobrepostas.



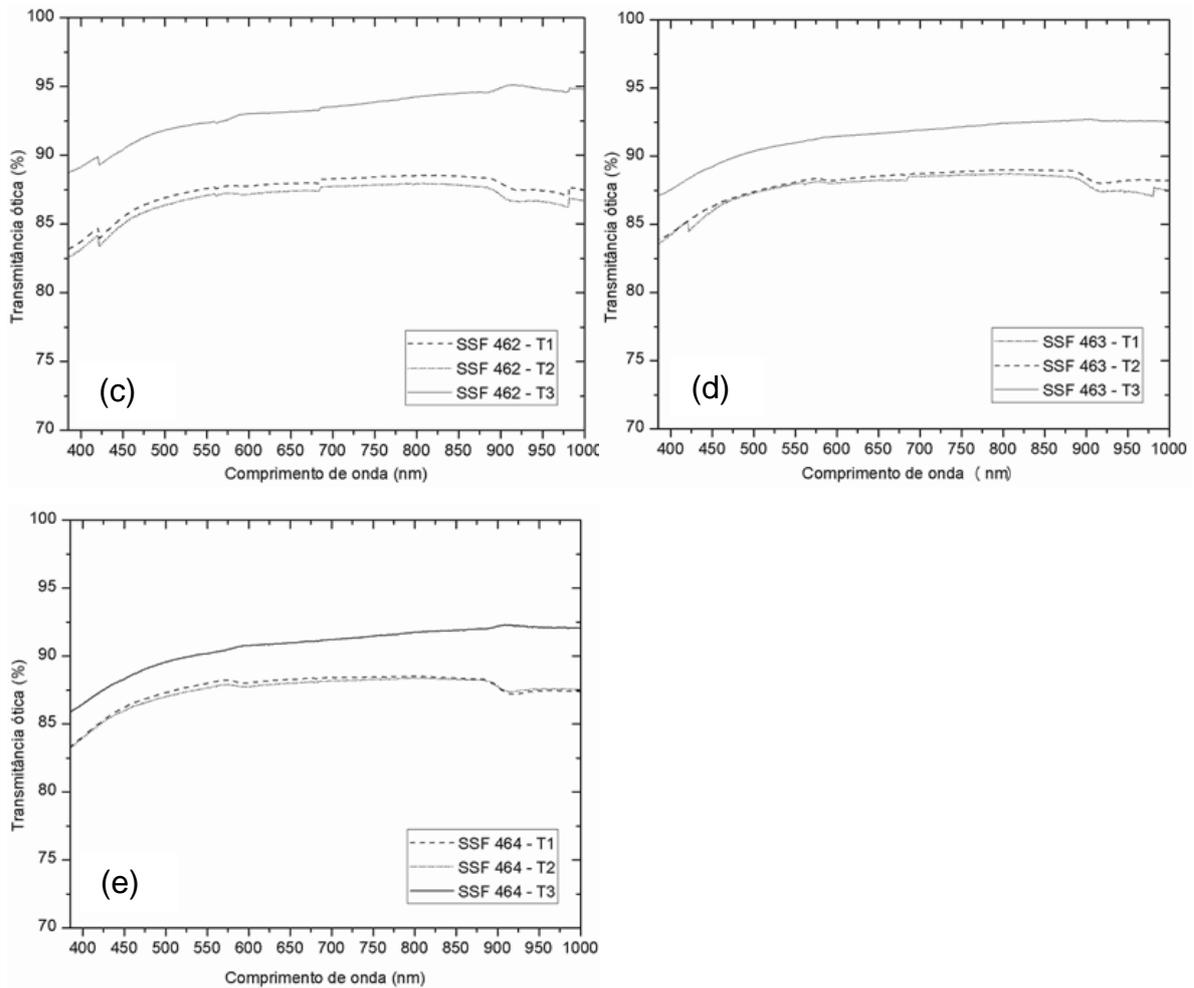
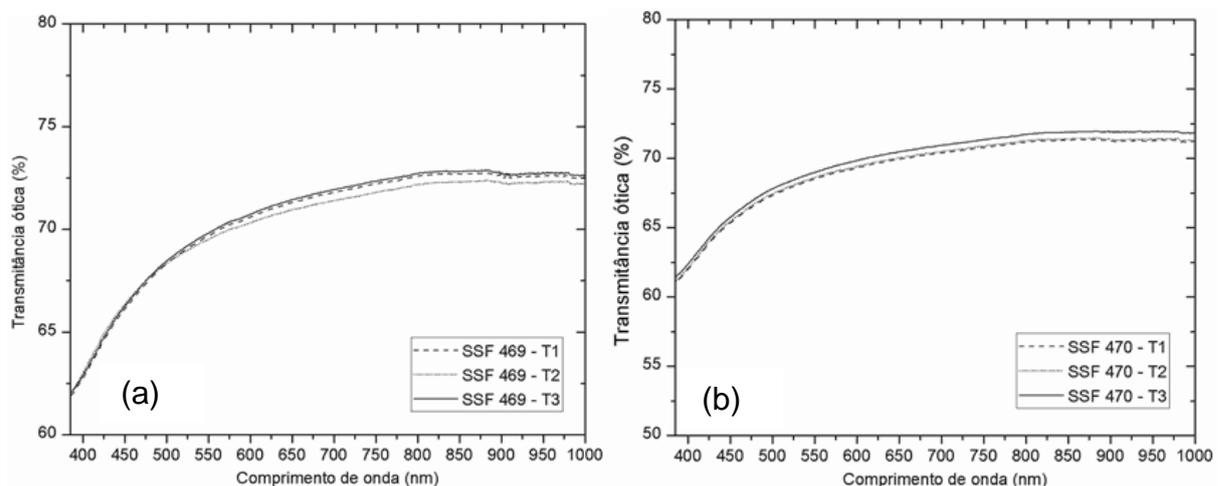


Figura 5.7: Curvas da transmissão óptica em relação ao comprimento de onda dos filmes depositados por *Spin Coating*, em três regiões: sendo T_1 e T_2 , as regiões laterais sobre o substrato, e T_3 a medida na região do centro geométrico do substrato. (a) é o gráfico do filme SSF 454, (b) do SSF 461, (c) SSF 462, (d) SSF 463 e (e) do SSF 464.

A Figura 5.8 apresenta os gráficos da transmissão óptica em relação aos comprimentos de ondas dos filmes depositados por VMCV.



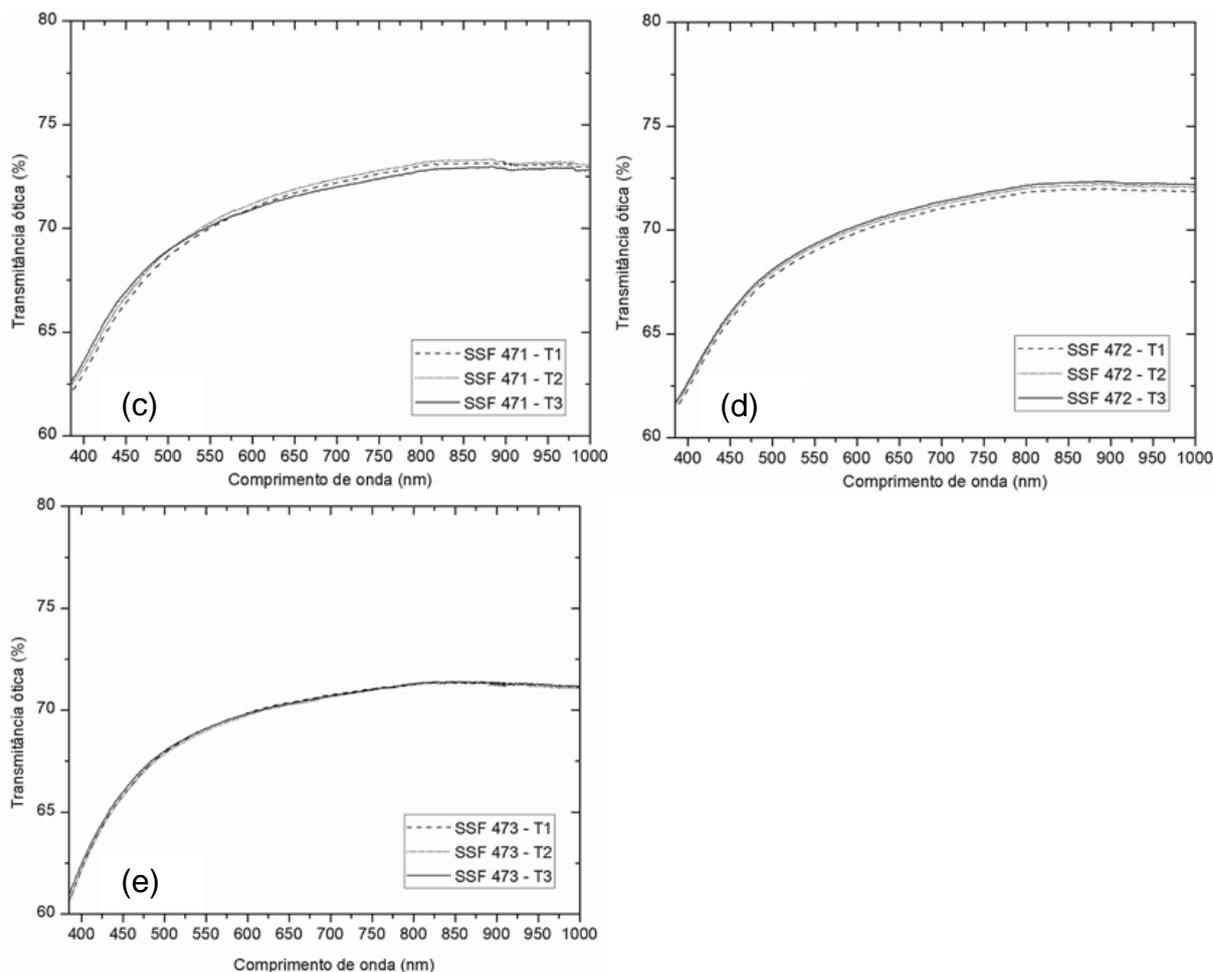


Figura 5.8: Curvas de transmissão óptica em relação ao comprimento de onda dos filmes depositados por VMCV, medida realizadas nas três regiões do substrato T_1 , T_2 e T_3 . (a) é o gráfico do filme SSF 469, (b) do SSF 470, (c) SSF 471, (d) SSF 472 e (e) do SSF 473.

Verifica-se uma superposição em quase todas as curvas de transmissão ópticas da Figura 5.8, apresentando uma pequena diferença entre as regiões T_1 , T_2 e T_3 . Estes resultados sugerem que a técnica VMCV, espalha os nanofios de prata de forma mais homogênea do que a técnica *Spin Coating*, uma vez que as três regiões dos filmes apresentaram aproximadamente mesma transmissão óptica, diferentemente dos filmes depositados por *Spin Coating*, que somente as regiões laterais obtiveram os mesmos resultados ópticos.

Segunda Etapa: Comparativo entre as técnicas de deposições em TCTFs de mesma transmitância óptica.

Nesta segunda etapa, foram produzidos TCTFs com nanofios de prata de aproximadamente mesma transmissão óptica, utilizando-se as técnicas de

deposições: VMCV e *Spin Coating*. Para compensar as perdas de solução de AgNWs/etanol da técnica *Spin Coating*, foram alterados os volumes depositados sobre os substratos.

As transmissões ópticas dos filmes analisados foram caracterizadas através de um espectrômetro UV-VIS. Após esta etapa de caracterização óptica foram selecionados dois TCTFs produzidos por *Spin Coating* e dois TCTFs por VMCV. Sendo um de cada técnica com aproximadamente mesma transmissão de luz entre eles, formando assim dois conjuntos para a análise e comparação.

A Tabela 5.6 relaciona os filmes (TCTFs), os volumes depositados, o nome da síntese e os valores das concentrações de prata depositados na camada, a diferença percentual da concentração de prata entre as técnicas de deposição (VMCV/*Spin Coating*), e os valores das transmissões ópticas medidas nas regiões T₁, T₂ e T₃.

Tabela 5.6: Apresenta para cada filme analisado à técnica de deposição, o volume de solução, a concentração de Ag depositado sobre o substrato, diferença percentual de concentração de Ag entre as técnicas VMCV e *Spin Coating*, e os valores das transmissões ópticas das regiões: T₁, T₂ e T₃. Valores da transmissão óptica referente ao comprimento de onda 550 nm.

Técnica de deposição	Filme	Vol (ml)	Concentração de Ag depositado na camada (mg)	Δ% da Concentração de Ag entre: VMCV e Spin Coating	T ₁ (%)	T ₂ (%)	T ₃ (%)
<i>Spin Coating</i>	SSF 475	0,200	0,242	37,5	73,7	73,5	78,6
VMCV	SSF 451	0,075	0,091		73,8	73,4	73,6
<i>Spin Coating</i>	SSF 483	0,090	0,196	40,1	79,3	80,4	85,1
VMCV	SSF 479	0,065	0,079		78,3	78,6	79,6

Verifica-se nos resultados da Tabela 5.6 que aproximadamente 40% da solução de AgNWs/etanol, depositada por *Spin Coating*, é desperdiçada durante o processo de deposição, quando comparado com a técnica inovadora VMCV, para a produção de filmes com aproximadamente mesma transmissão óptica.

5.1.3.3. Comparativo Elétrico entre as Técnicas *Spin Coating* e VMCV.

Foram utilizados os mesmos filmes da segunda etapa da seção 5.1.4 para as medidas elétricas, através do equipamento *Probe Station* do Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS (Figura 5.9).

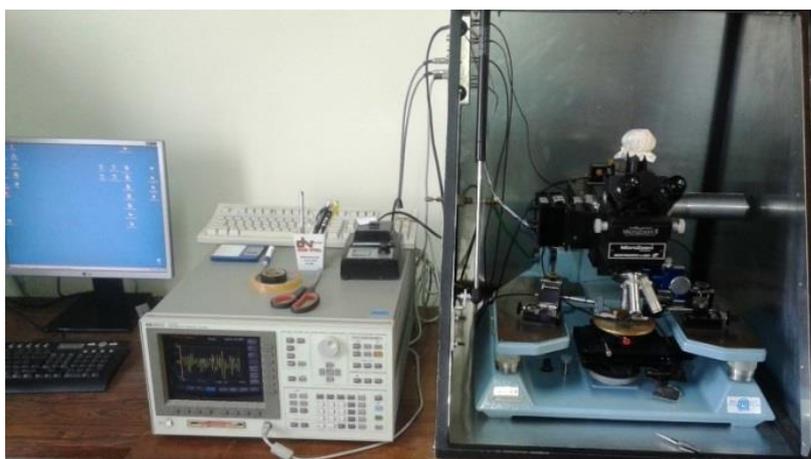


Figura 5.9: Fotografia do equipamento de medida elétrica *Probe Station* do Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS.

A Figura 5.10 ilustra um filme posicionado no centro geométrico de uma base dourada do equipamento *Probe Station*. O sistema possui, entre outros detalhes, um sistema de posicionamento, com microscópio óptico e ponteiros de medidas que tocam os *pads* da amostra. A amostra fica apoiada sobre uma base metálica, a qual fixa o substrato por um sistema de vácuo. É realizada uma varredura de tensão DC entre as pontas do medidor, com uma limitação da corrente elétrica em 0,1 mA, para se reduzir perdas por Efeito Joule.

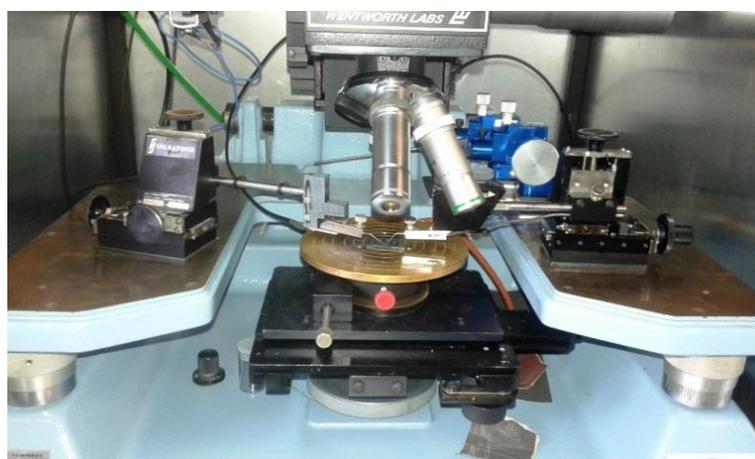


Figura 5.10: Imagem do sistema de medida elétrica *Probe Station*, com uma base dourada circular, duas ponteiros metálicas e um sistema de posicionamento por microscópio óptico.

Sobre os filmes com AgNWs foram criados pontos circulares de prata depositados por CVD (*Chemical Vapour Deposition*), através de uma máscara com um espaçamento de 0,5 mm entre os círculos.

A Figura 5.11 (a) ilustra a preparação para a deposição, com os filmes sobre a base do sistema CVD, e as máscaras metálicas fixadas sobre os filmes, utilizadas para a criação de um padrão de pontos de prata sobre o filme. (b) apresenta uma fotografia do filme SSF 475 após a deposição por CVD com a criação de um padrão de círculos com prata sobre os nanofios de prata.

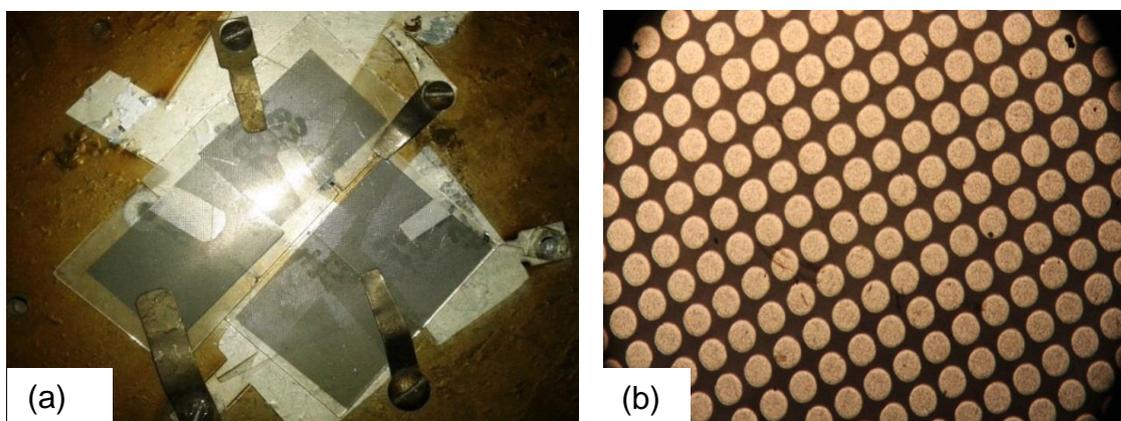


Figura 5.11: (a) Imagem da base do sistema CVD com os TCTFs de AgNWs, e as máscaras metálicas sobre os filmes. (b) Imagem do filme SSF 475 após a deposição CVD e a criação dos pontos de prata sobre o filme com os AgNWs.

Após a etapa de preparação dos filmes, com a deposição dos círculos de Ag sobre os filmes com AgNWs, os TCTFs foram posicionados na base de medidas do sistema *Probe Station*, conforme ilustra a Figura 5.12.

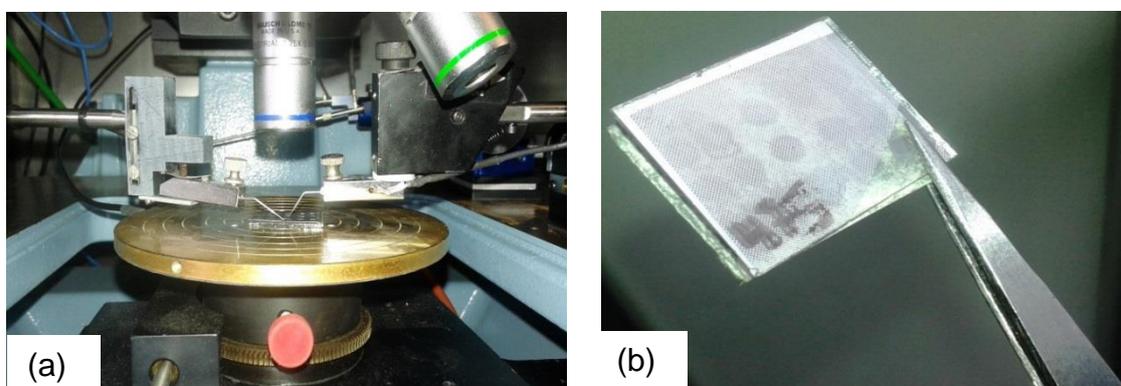


Figura 5.12: (a) Imagem da base do sistema *Probe Station* com o filme SSF 475 posicionado no centro geométrico, e as ponteiros posicionadas sobre o filme. (b) Imagem do filme SSF 475 com um padrão de círculos de prata depositados por CVD.

A fim de garantir medidas elétricas em pontos igualmente distanciados sobre o filme, foi desenvolvida uma máscara de papel com pontos equidistantes entre si. Todas as medidas elétricas no sistema *Probe Station* foram realizadas com o auxílio desta máscara.

A Figura 5.13 apresenta o desenho da máscara de papel com os pontos circulares de $\approx 1,0$ mm de diâmetro. O ponto MM está localizado no centro geométrico do filme, e distanciado de ≈ 5 mm dos pontos ME1, MD1, SM e IM, e de ≈ 7 mm, dos pontos SE1, SD1, IE1 e ID1.

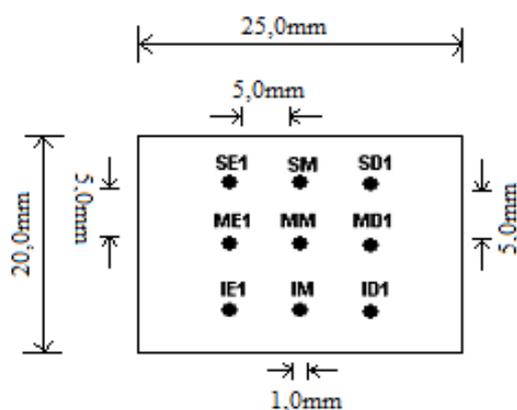


Figura 5.13: Esquema ilustrativo da máscara de papel. A nomenclatura dos pontos foi a seguinte: MM (Meio), ME1 (Meio-Esquerda 1), MD1 (Meio-Direita 1), IM (Inferior-Meio), SM (Superior-Meio), SE1 (Superior-Esquerda 1), SD1 (Superior-Esquerda 1), IE1 (Inferior-Esquerda 1) e ID1 (Inferior-Direita 1).

Com os resultados obtidos das medidas pelo sistema *Probe Station*, foram calculados os valores da resistência elétrica nos pontos específicos da máscara. A Tabela 5.7 apresenta os resultados obtidos das resistências nestes pontos, para os quatro filmes analisados.

Tabela 5.7: Resultados das resistências elétricas dos filmes: SSF 475 e SSF 486 (depositado por *Spin Coating*), e SSF 451 e SSF 479 (depositado por VMCV). As medidas foram realizadas nos pontos: MM, ME1, MD1, IM, SM, SE1, SD1, IE1 e ID1.

Filme	Resistência elétrica (Ω)								
	Ponto MM	Ponto ME1	Ponto MD1	Ponto SM	Ponto IM	Ponto SE1	Ponto SD1	Ponto IE1	Ponto ID1
SSF 475	23,2	10,5	10,1	11,3	10,2	6,4	6,7	6,3	6,5
SSF 451	6,0	6,1	5,8	5,9	5,8	6,2	6,0	6,2	5,9
SSF 483	91,7	32,3	33,5	34,1	33,8	14,2	15,3	14,3	15,1
SSF 479	14,7	13,4	14,1	14,5	14,4	13,2	13,8	13,4	13,9

Verifica-se nos resultados das resistências elétricas apresentados na Tabela 5.7, que os filmes depositados por *Spin Coating* (SSF 475 e SSF 483) apresentaram grandes variações entre os pontos MM (ponto no centro do filme) e os pontos intermediários (ME1, MD1, SM e IM, distantes ≈ 5 mm do ponto MM), e os pontos mais distantes SE1, SD1, IE1 e ID1 (distantes $\approx 7,1$ mm do ponto MM).

O ponto MM foi o que obteve os maiores valores de transmissão da luz, assim como de resistência elétrica. Este resultado evidencia que o sistema de deposição *Spin Coating*, ao espalhar radialmente a solução com AgNWs/etanol, faz com que o centro geométrico diminua consideravelmente as conexões de nanofios de prata, aumentando assim a transmissão óptica e a resistência elétrica neste ponto.

Observa-se ainda, que a resistência elétrica do filme SSF 475, diminuiu $\approx 12,7 \Omega$ entre o ponto “MM” e os pontos ME1, MD1, SM e IM, e $\approx 16,7 \Omega$ entre o ponto MM e os pontos SE1, SD1, IE1 e ID1. A diminuição da resistência elétrica do centro para as bordas do substrato está associada ao espalhamento radial dos AgNWs produzidos pela técnica *Spin Coating*, criando zonas radiais de diferentes concentrações de AgNWs sobre o substrato. Com o aumento da concentração de Ag sobre os pontos mais distantes, aumenta o número de conexões entre os AgNWs e diminui a resistência sobre estes pontos.

Verifica-se nos resultados da Tabela 5.7, que os filmes depositados por VMCV (SSF 451 e SSF 479) apresentaram uma pequena variação da resistência entre os pontos de análise. Estes resultados comprovam que, a técnica VMCV ao espalhar os nanofios de prata sobre o substrato, o faz com um melhor rendimento e eficiência do que a técnica *Spin Coating*.

5.1.3.4. Otimização das Propriedades Elétrica e Óptica.

Para a realização desta etapa de otimização das propriedades elétrica (resistência) e óptica (transmissão) dos filmes depositados por VMCV, foi produzido um filme (SSF 453) com os mesmos parâmetros de deposição adotados nos TCTFs SSF 451 e 479, mas com uma redução de volume de solução de AgNWs/etanol. A

Figura 5.14 ilustra uma fotografia do TCTF SSF 453 sobre uma imagem com o logotipo da PUCRS.



Figura 5.14: Fotografia do TCTF de AgNWs SSF 453 sobre um papel com o logotipo da PUCRS

As informações dos parâmetros de deposição utilizados no filme SSF 453 estão relacionadas na Tabela 5.8, como também o resultado obtido da caracterização óptica por espectroscopia UV-Vis da transmissão óptica inicial deste filme (T_{inicial}).

Tabela 5.8: Nomenclatura do filme utilizado na análise da evolução da resistência elétrica durante um ciclo de tratamento térmico, método de deposição do filme, transmissão óptica inicial e parâmetros de deposição.

Filme	Método de deposição		
SSF 453	VMCV	Síntese	Co 51 etapa 2
		Frequência	640 Hz
		Volume de solução	0,060 ml
		Concentração de Ag na camada	0,131 mg
		T_{inicial}	81,5%

A Figura 5.15 (a) apresenta os resultados da evolução da resistência elétrica “*in situ*” do filme SSF 453 durante uma etapa completa de tratamento térmico (aquecimento e resfriamento), e a Figura 5.15 (b) as curvas de transmissões ópticas antes (T_{inicial}) e após (T_{final}) o tratamento térmico. O procedimento experimental adotado neste ciclo de tratamento térmico é o mesmo da seção 4.4.6.

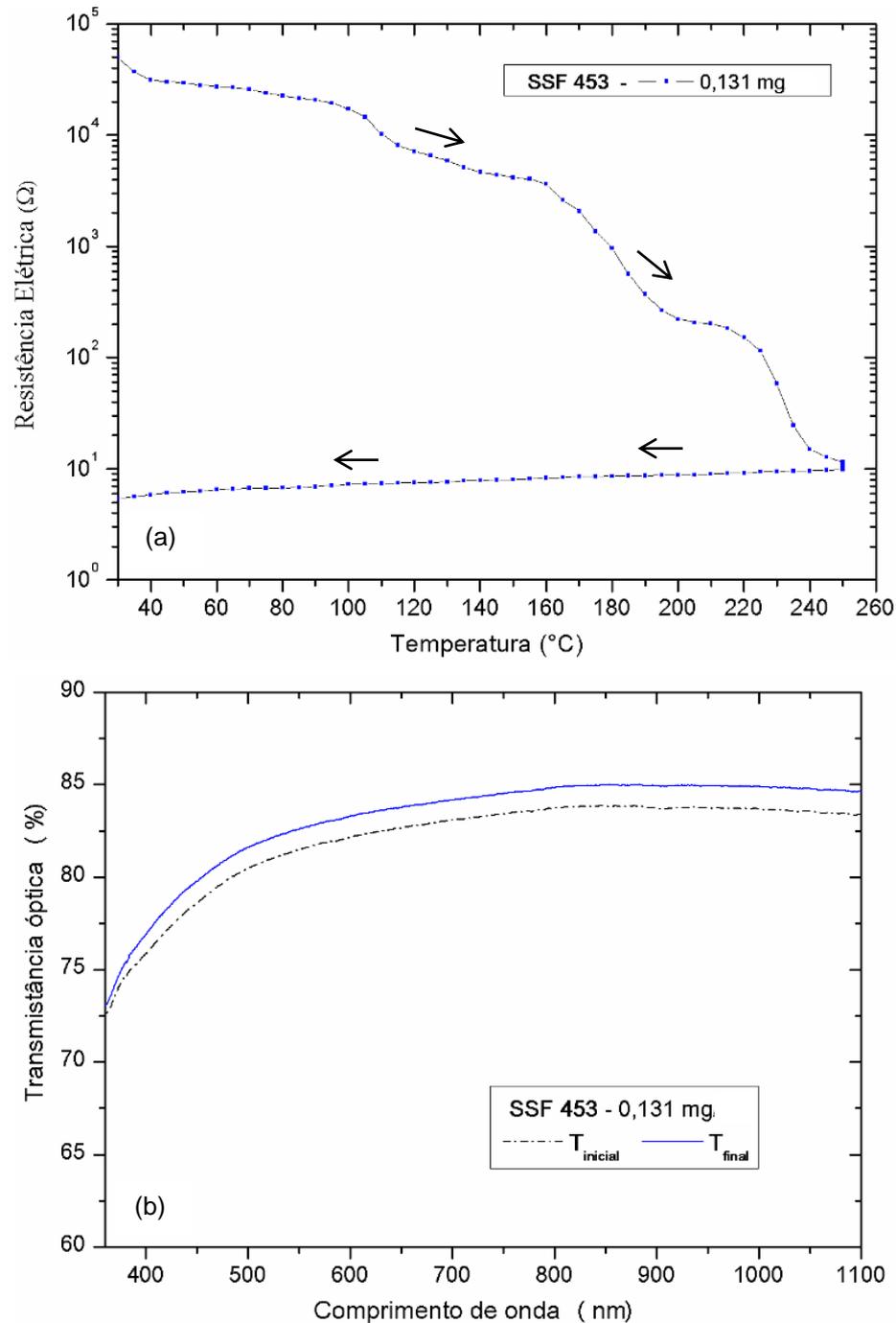


Figura 5.15: (a) Curva da evolução da resistência elétrica “*in situ*” do TCTF SSF 453 com 0,131 mg de concentração de Ag e 81,6% de transmissão óptica inicial, em função da temperatura em uma etapa completa de tratamento térmico. Etapa 1: Aquecimento de 30 a 250 $^{\circ}\text{C}$, etapa: 2 constante em 250 $^{\circ}\text{C}$ por 5 minutos e etapa: 3 resfriamento de 250 $^{\circ}\text{C}$ a 30 $^{\circ}\text{C}$. A escala do eixo Y é uma função Log de base 10. (b) Curvas de transmissão óptica em função do comprimento de onda do TCTF SSF 453, T_{inicial} (antes do tratamento térmico) e T_{final} (após o tratamento térmico).

Verifica-se na Figura 5.15 (a) que a resistência elétrica do filme diminuiu diversas ordens de grandeza durante a primeira etapa (aquecimento), variando de $5,0 \cdot 10^4 \Omega$ para $11,5 \Omega$ ao término desta etapa em 250 $^{\circ}\text{C}$. Durante a segunda etapa deste ciclo de tratamento térmico, onde a temperatura foi mantida constante em

250°C por 5 minutos, a resistência elétrica diminuiu de 11,5 Ω para 9,8 Ω . E na terceira e última etapa, a de resfriamento, a resistência do TCTF diminuiu linearmente com a temperatura, obtendo o seu menor valor durante todo o procedimento experimental. Observa-se ainda, que a resistência elétrica da rede diminuiu várias ordens de grandeza ao longo do tratamento térmico na etapa de recozimento, devido à retirada de resíduos orgânicos, a dessorção / degradação do PVP, e a sinterização local dos nanofios de prata. Estes mecanismos físicos relacionados à diminuição da resistência durante um tratamento de recozimento térmico já foi discutido nas seções 4.4.5 e 4.4.7.

Pode-se verificar na Figura 5.15 (b) uma variação de $\approx 1,1\%$ entre as transmissões ópticas inicial ($T_{inicial}$) e final (T_{final}). Este aumento está relacionado com as modificações espaciais dos AgNWs sobre o substrato, devido à sinterização dos nanofios e a retirada do material polimérico e orgânico sobre os AgNWs e substrato.

A Tabela 5.9 apresenta os resultados obtidos para a otimização das propriedades óptica e elétrica do filme SSF 453 com uma concentração de Ag de 0,131 mg. Ao término do ciclo completo de tratamento térmico foram obtidos os seguintes resultados: 82,6% de transmissão óptica, 5,1 Ω de resistência elétrica da rede, 23,2 Ω/\square de resistência de folha e $6,37 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ de figura de mérito.

Tabela 5.9: Resultados obtidos da otimização das propriedades elétrica e óptica do filme SSF 453.

Filme	Método de deposição		
SSF 453	VMCV	Síntese	Co 51 etapa 2
		Frequência	640 Hz
		Tipo de onda	senoidal
		Volume de solução	0,060 ml
		Concentração de Ag na camada	0,131 mg
		$T_{inicial}$	81,5%
		T_{final}	82,6%
		$R_{inicial}$	$5,0 \cdot 10^4 \Omega$
		R_{final}	5,1 Ω
		R_{folha}	23,2 Ω/\square
		Figura de Mérito	$6,37 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$

6. CONCLUSÕES

A presente pesquisa demonstrou que nanofios maiores produzem resistências menores para a mesma transmissão óptica, e que as propriedades físicas dos TCTFs dependem da morfologia dos nanofios metálicos e da densidade da rede.

Os efeitos do recozimento térmico sobre as propriedades elétricas das redes AgNWs, foram investigados através de medidas *in situ* da resistência elétrica, em rampas de aquecimento e por ciclos completos de aquecimento e resfriamento. A resistência elétrica da rede apresentou, em todos os casos estudados, um mínimo para uma temperatura de recozimento que varia de 220 a 280°C. Quatro mecanismos físicos foram identificados na origem desta variação de resistência com a temperatura: dessorção de resíduos orgânicos, dessorção / degradação de PVP, sinterização local e instabilidade de Rayleigh dos NWs. O entendimento destes mecanismos permite a determinação do tratamento térmico necessário para produzir a resistência elétrica mínima para uma dada densidade de NWs.

Ao longo das deposições por *Spin Coating* foram constatados problemas relativos à homogeneidade dos nanofios de prata sobre o substrato de vidro, devido ao espalhamento radial em alta velocidade da solução de nanofios/etanol sobre o substrato. Os TCTFs apresentaram diferenças ópticas entre as regiões T3 (central), T₁ e T₂ (laterais). Para contornar este problema de homogeneidade, todas as medidas elétricas e ópticas foram realizadas sobre as regiões T₁ e T₂ do substrato.

Na busca de uma resolução para o problema da homogeneização dos nanofios de prata sobre o substrato, e de redução dos custos de produção, foram realizados novos estudos, que culminaram com o desenvolvimento de uma nova técnica de deposição chamada VMCV – Vibração Mecânica Controlada Vertical.

Foram realizados comparativos ópticos e elétricos entre as técnicas VMCV e *Spin Coating*. O comparativo óptico foi efetuado através de análises por UV-Vis sobre as três regiões (T_1 , T_2 e T_3) do substrato. Como resultado deste estudo foi constatado que os filmes depositados por *Spin Coating* apresentaram uma diferença de 3% de transmissão óptica entre as regiões laterais (T_1 e T_2) e a região central (T_3), devido à alta velocidade rotacional do sistema. Já os filmes depositados por VMCV apresentaram aproximadamente os mesmos valores ópticos sobre as três regiões, sugerindo que o sistema VMCV espalha de forma mais homogênea os nanofios de prata sobre o substrato do que a técnica *Spin Coating*.

Também foi demonstrado na seção 5.1.3.2 que a técnica VMCV diminui o custo de produção, através de análises do %T por UV-Vis, em filmes depositados com igual volume de solução por *Spin Coating* e VMCV. Onde, os filmes depositados por *Spin Coating*, apresentaram um aumento de $\approx 20\%$ T em relação aos filmes depositados por VMCV, e que aproximadamente 40% da solução de AgNWs/etanol depositada por *Spin Coating* é desperdiçada durante o processo de deposição, quando comparado com a técnica inovadora VMCV, para a produção de filmes com aproximadamente mesma transmissão óptica.

Foram realizados também, análises da resistência elétrica em pontos equidistantes sobre o substrato, através de medidas no sistema *Probe Station* no laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS. Todos os filmes depositados por VMCV apresentaram uma pequena variação da resistência entre os pontos de analisados, diferentemente dos resultados obtidos nos filmes depositados por *Spin Coating*, que obtiveram grandes variações de resistência entre os pontos de análise.

Portanto, através das análises comparativas (ópticas e elétricas) e das medidas de otimização das propriedades ópticas e elétricas, descritas ao longo deste trabalho, ficou demonstrado que a técnica inovadora VMCV distribui/espalha os nanofios de prata sobre o substrato de forma mais homogênea, quando comparada à técnica convencional *Spin Coating*, diminuindo também o custo de produção. Ao término

deste estudo foi obtido junto ao INPI um certificado de Adição de Invenção pelo desenvolvimento desta nova técnica de deposição de nanofios de prata.

Como melhor resultado de otimização das propriedades óptica e elétrica, ao longo deste trabalho de pesquisa para a produção de filme fino condutor transparente de nanofios de prata, foi um TCTF com as seguintes propriedades elétrica e óptica: 5,1 Ω de resistência mínima da rede, 82,6% de transmissão óptica, 23,2 Ω/\square de resistência de folha e $6,37 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ de figura de mérito.

Estes resultados atendem aos objetivos estipulados neste trabalho de pesquisa e abrem, sem dúvida, um grande campo de estudos para o entendimento dos mecanismos físicos relacionados à produção de TCTFs de AgNWs mais eficientes.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo exploratório de diferentes sistemas de nanofios metálicos de Ag misturados com diferentes polímeros condutores como PEDOT, PANI e POMA, buscando um sistema promissor com alta transmitância de luz visível e com baixa resistência de folha;
- Avaliar os efeitos de concentração, comprimento e diâmetro dos nanofios de Ag em função das características dos filmes finos condutores transparentes (mistura de polímero e nanofios) depositados sobre vidro e/ou substratos flexíveis, buscando uma transmitância entre 80-90% na região espectral de 380-750 nm e uma resistência de folha entre 10 e 50 Ω/\square ;
- Realizar testes com filmes finos condutores transparentes otimizados, como eletrodos para células solares orgânicas, e em células de produção de H₂ via processo fotoeletroquímico (PEC) de quebra da molécula da água;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **Global Transparent Conductive Films Market** (Technology, Application and Geography) - Size, Share, Global Trends, Company Profiles, Demand, Insights, Analysis, Research, Report, Opportunities, Segmentation and Forecast, 2013 - 2020; 2014.
- [2] ANH DINH, D.; SINGH, J.; KUMAR, P.; ZHOU, W. **Silver Nanowires: A Promising Transparent Conducting Electrode Material for Optoelectronic and Electronic Applications.** *Reviews in Advanced Sciences and Engineering* 2013. DOI: 10.1166/rase.2013.1048.
- [3] GRANQVIST, C. G. **Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review.** *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2007. DOI:10.1016/j.solmat.2007.04.031.
- [4] YANG, L.; ZHANG, T.; WILEY, B. J.; YOU, W., **Solution-Processed Flexible Polymer Solar Cells with Silver Nanowire Electrodes.** *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011. DOI: 10.1021/am2009585.
- [5] SEKI, K.; FURUBE, A.; YOSHIBA, Y. **Detailed balance limit of power conversion efficiency for organic photovoltaics.** *Appl. Phys. Lett.* 2013. DOI:10.1063/1.4870339.
- [6] CHEN, C.-C.; DOU, L.; CHUNG,.; ZHENG, Y. B. **Visibly Transparent Polymer Solar Cells Produced by Solution Processing.** *ACS Nano* 2012. DOI: 10.1021/nn3029327.

- [7] JIANG, Y.; XI, J.; WU, Z.; DONG, H.; ZHAO, Z.; JIAO, B.; HOU, X. **Highly Transparent, Conductive, Flexible Resin Films Embedded with Silver Nanowires**. *Langmuir* **2015**. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b00384.
- [8] FREDERICK, S. **Marangoni effects on evaporative lithographic patterning of colloidal films**. *Langmuir*. **2008**. Apr 15; 24(8): 3681-5. DOI: 10.1021/la8000637.
- [9] HARRIS DJ.; HU. H.; CONRAD, JC.; LEWIS, JA. **Patterning colloidal films via evaporative lithography**. *Phys Rev Lett*. **2007**. DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.148301.
- [10] CHEN D.; QIAO X. and CHEN J. **Morphology-controlled synthesis of silver nanostructures via a solvothermal method**. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*. **2011**. DOI: 10.1007/s10854-011-0309-x.
- [11] UNALAN H.E.; COSKUN S. and AKSOY B. **Polyol synthesis of silver nanowires: an extensive parametric study** *Cryst. Growth Des* **2011**. DOI: 10.1021/cg200874g .
- [12] XIA, Y.; MAYERS, B and HERRICKS, T. **Polyol synthesis of uniform silver nanowires: a plausible growth mechanism and the supporting evidence**. *Nano Lett* **2003**. DOI:10.1021/nl034312m.
- [13] Chun, C.; STEVE, H.; GANG, L. and YANG, Y. **Visibly Transparent Polymer Solar Cells Produced by Solution Processing**. *ACS nano* **2012**. DOI: 10.1021/nn3029327.
- [14] PRESTON, C.; XU, Y. and HAN, X. **Optical haze of transparent and conductive silver nanowire films**. *Nano Research* **2013**. DOI: 10.1007/s12274-013-0323-9.
- [15] GUO, H.; LIN, N.; CHEN, Y.; WANG, Z.; ZHENG, T.; PENG, D.-L.

Copper nanowires as fully transparent conductive electrodes. *Sci. Rep.* **2013**. DOI: 10.1038/srep02323.

[16] HONG, S.; YEO, J.; LEE, H.; KO, S. H. **Nonvacuum, maskless fabrication of a flexible metal grid transparent conductor by low-temperature selective laser sintering of nanoparticle ink.** *ACS Nano* **2013**. DOI: 10.1021/nn400432z.

[17] WOO, J. Y.; Kim, J. T.; Han, C. S. **Highly conductive and stretchable Ag nanowire/carbon nanotube hybrid conductors.** *Nanotechnology* **2014**. DOI:10.1088/0957-4484/25/28/285203.

[18] KIM, T.; CANLIER, A.; CHO, C.; HAN, S. M. **Highly transparent Au-coated Ag nanowire transparent electrode with reduction in haze.** *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**. DOI: 10.1021/am502632t.

[19] Chang, Y. M.; Yeh, W. Y.; Chen, P. C., **Highly foldable transparent conductive films composed of silver nanowire junctions prepared by chemical metal reduction.** *Nanotechnology* **2014**. DOI:10.1088/0957-4484/25/28/285601.

[20] CHANG, I.; PARK, T.; LEE, H. B.; CHA, S. W. **Performance enhancement in bendable fuel cell using highly conductive Ag nanowires.** *Int. J. Hydrog. Energy* **2014**. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.03.017.

[21] HEEGER A.J; YU, G.; GAO, J.; WUDL, F. **Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions.** *American Association for the Advancement of Science* **1995**. DOI: 10.1126/science.270.5243.1789.

[22] KREBS, F.C. **Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques.** *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2009**. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.10.004.

- [23] JUN-SEOK, Y.; DONG-YU, K. and SEOK NA. **Variations of cell performance in ITO-free organic solar cells with increasing cell areas.** IOP Publishing Ltd **2011**. DOI:10.1088/0268-1242/26/3/034010.
- [24] YONGSEOK, J.; MONOH, L.; YOHAN K. **Silver Nanowire Top Electrodes in Flexible Perovskite Solar Cells using Titanium Metal as Substrate.** ChemSusChem Wiley Online Library **2015**. DOI: 10.1002/cssc.201501332.
- [25] HUI WU, K.; DESHENG, R.; FAN, L.; CUI, S. (2013). **A transparent electrode based on a metal nanotrough network.** Nature nanotechnology 2013. DOI: 10.1038/nnano.2013.84.
- [26] THERESE, G. H. A.; KAMATH, P. V. **Electrochemical Synthesis of Metal Oxides and Hydroxides.** Chem. Mater. **2000**. v.12, p. 1195- 1204. DOI: 10.1126/sciadv.1602427.
- [27] TSAI, MING-SHYONG. **The preparation of ITO films via a chemical solution deposition process.** Surface and Coating Technology **2003**. DOI: 10.1016/S0257-8972(03)00314-1.
- [28] GORDON, R. G. **Criteria for Choosing Transparent Conductors.** MRS BULLETIN **2000**. Nr. 11. DOI:10.1557/mrs2000.
- [29] COLEMAN, J. N.; HIGGINS, T. M.; LYONS, P. E. and BOLAND, J. J. **Silver nanowire networks as flexible, transparent, conducting films: extremely high DC to optical conductivity ratios.** ACS Nano 2009. DOI: 10.1021/nn900348c.
- [30] BOLAND, J.J.; NIRMALRAJ, P.N.; LYONS, P. E.; COLEMAN, J.N. **Electrical connectivity in single-walled carbon nanotube networks.** Nano Lett. **2009**. DOI: 10.1021/nl9020914.
- [31] TENENT, R. C.; BARNES, T. M.; BERGESON, J. D.; FERGUSON,

A. J. and BLACKBURN, J. L. **Ultrasmooth, large-area, high-uniformity, conductive transparent single-walled-carbon-nanotube films for photovoltaics produced by ultrasonic spraying.** *Adv. Mater.* **2009**. DOI: 10.1002/adma.200803551.

[32] MEHL, H. **Nanocompósitos formados por nanotubos de carbono, nanopartículas de prata e polianilina: síntese e caracterização.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2011.

[33] PARQUE, M.; SOHN, Y.; SHIN, W.G.; LEE, J.; KO, S. H. **Ultrasonication assisted production of silver nanowires with low aspect ratio and their optical properties.** *Ultrasonics sonochemistry* **2015**. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2014.05.007.

[34] KO, S.H.; JIN, H.L.; PHILLIP, L.; DONGJIN, L. and SEUNG, S.L. **Large-Scale Synthesis and Characterization of Very Long Silver Nanowires via Successive Multistep Growth.** ACS Publications 2012. DOI: 10.1021/cg301119d.

[35] LEE, J. Y.; CONDOR, S. T.; CUI, Y.; PEUMANS, P. **Solution-processed metal nanowires mesh transparent electrodes.** *Nano Letters* 2008. DOI: 10.1021/nl073296g.

[36] XU, W.; XU, Q.; HUANG, Q.; TAN, R.; SHEN, W.; SONG, W. **Electrically conductive silver nanowires-filled methyl-cellulose composite transparent films with high mechanical properties.** *Materials Letters* **2015**. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.03.111.

[37] ATWATER, H. A.; POLMAN, A. **Plasmonics for improved photovoltaic devices.** *Nature Materials* **2010**. DOI: 10.1038/nmat2629.

[38] MYUNG-GYU, K.; TING, X. and GUO, L. J. **Toward Low-Cost, High-Efficiency, and scalable Organic Solar Cells with Transparent Metal**

Electrode and Improved Domain Morphology. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. Vol 16, No 6, November/December 2010.

[39] A.B.V. Kiran Kumar, Chang wan Bae, Longhai Piao, Sang-Ho Kim, **Silver nanowire based flexible electrodes with improved properties: High conductivity, transparency, adhesion and low haze**, Materials Research Bulletin **2013**. DOI: 10.1016/j.materresbull.2013.04.035.

[40] SUH, K.S.; LEE, H.S.; YEON, W.K.; NOH, J.S. **Synthesis of dimension-controlled silver nanowires for highly conductive and transparent nanowire films.** Science Direct **2014**. DOI: 10.1016/j.actamat.2014.09.042.

[41] PRESTO, C.; XU, Y. and HU, L. **Optical haze of transparent and conductive silver nanowire films.** Nano Research **2013**. DOI:10.1007/s12274-013-0323-9.

[42] LU, Y. C. and CHOU, K. S. **Tailoring of silver wires and their performance as transparent conductive coatings.** Nanotechnology **2010**. DOI: 10.1088/0957-4484/21/21/215707.

[43] EMMOTT, C. J. M.; URBINA, A. and NELSON, J. **Environmental and economic assessment of ITO-free electrodes for organic solar cells** Sol. Energy Mater. Sol. Cells **2012**. DOI: 10.1016/j.solmat.2011.09.024.

[44] WILEY, B. J; BERGIN, S. M.; HUA, Y-L. and RATHMELL, A. R. **The growth mechanism of copper nanowires and their properties in flexible, transparent conducting films.** Adv. Mater **2010**. DOI:10.1002/adma.201000775.

[45] WILEY, B. J and RATHMELL, A. R. **The synthesis and coating of long, thin copper nanowires to make flexible, transparent conducting**

films on plastic substrates. *Adv. Mater.* **2011.** DOI: 10.1002/adma.201102284.

[46] SIMONATO, J.P.; LANGLEY, D.; CELLE, C.; BELLET, D. **Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: a review.** *Nanotechnology* **2013.** DOI: 10.1088/0957-4484/24/45/452001.

[47] WILEY, B.J.; BERGIN, S.M.B.; CHARBONNEAU, P. and Li, Z.Y. **The effect of nanowire length and diameter on the properties of transparent, conducting nanowire films.** *Nanoscale*, **2012.** DOI: 10.1039/c2nr30126a.

[48] YAQIU, J.; JUN, X. and XUN, H. **Highly Transparent, Conductive, Flexible Resin Films Embedded with Silver Nanowires.** *Langmuir* **2015.** 31 (17), pp 4950–4957. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b00384.

[49] SHIH-YUAN, L.; CHEN, K.W. and YEN-YI, C. **Formation of Nanowire Striations Driven by Marangoni Instability in Spin-Cast Polymer Thin Films.** *Langmuir* **2007.** 23 (20), pp 10069–10073 DOI:10.1021/la063199n.

[50] TAEGEON, K.; ALI, C.; GEUN, H.K. and SEUNG, M.H. **Electrostatic Spray Deposition of Highly Transparent Silver Nanowire Electrode on Flexible Substrate.** *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013.** 5 (3), pp 788–794 DOI:10.1021/am3023543.

[51] KANG, M.G. and KANG, L.J. **Nano imprinted semitransparent metal electrodes and their applications in organic light emitting diodes.** *Adv. Mater.* **2007.** DOI: 10.1002/adma.200700134.

[52] KANG, M.G.; KANG, M.S. and GUO, L.J. **Organic solar cells using nano imprinted transparent metal electrodes.** *Adv. Mater.* **2008.** DOI:10.1002/adma.200800750.

- [53] ZOU, Z.; BAO, C. and BO, Y. ***In Situ* Fabrication of Highly Conductive Metal Nanowire Networks with Transmittance from Deep-Ultraviolet to Near-Infrared.** ACS Nano, **2015**. Doi: 10.1021/nn504932e.
- [54] HUI, W.; KONG, D.; CARNEY, T.J. and YI, C. **A transparent electrode based on a metal nanotrough network.** Nature, 2013. DOI:10.1038/nnano.2013.84.
- [55] QIONG, N.; MOJIB, S.; YANG, and GARY, J. C. **Crystalline Nanojoining Silver Nanowire Percolated Networks on Flexible Substrate.** ACS Nano **2015**. 9 (10), pp 10018–10031. DOI: 10.1021/acsnano.5b03601.
- [56] WEI, Y.; LIQIANG, Y.; SAMUEL, C.P.; WILEY, B.J. **Solution-Processed Flexible Polymer Solar Cells with Silver Nanowire Electrodes.** ACS Appl. Mater. Interfaces **2011**. 3 (10), pp 4075–4084. DOI:10.1021/am2009585.
- [57] PASQUARELLI, R.M.; DAVIS, S.G. and RYAN, O. **Solution processing of transparent conductors: from flask to film.** Chem. Soc. Rev. **2011**. 40, 5406-5441. DOI: 10.1039/C1CS15065KL.
- [58] NAKAYAMA, M.; KO, H.; CATHY, E.M. **Formation of Large-Scale Flexible Transparent Conductive Films Using Evaporative Migration Characteristics of Au Nanoparticules.** Langmuir, **2011**. Doi:10.1021/la103902z.
- [59] BID, A.; BORA, A. and RAYCHAUDHURI, A.K. **Temperature dependence of the resistance of metallic nanowires of diameter ≥ 15 nm: applicability of Bloch–Grüneisen theorem.** Phys. Rev. **2006**. DOI:10.1103/PhysRevB.74.035426.
- [60] COLEMAND, J.N.; HIGGINS, T.M.; LYONS, P.E. and BOLAND, J.J. **Silver nanowire networks as flexible, transparent, conducting films:**

extremely high DC to optical conductivity ratios. ACS Nano **2009**.
Doi:10.1021/nn900348c.

[61] RATHMELL, A.R.; BERGIN, S.M.; and WILEY, B.J. **The growth mechanism of copper nanowires and their properties in flexible, transparent conducting films.** Adv. Mater. **2010**.
DOI:10.1002/adma.201000775.

[62] CUI, Y.; WU, H.; ROWEL, M.W.; KONG, D. and ZHU, J. **Electrospun metal nanofiber webs as high-performance transparent electrode.** Nano Lett. **2010**. DOI: 10.1021/nl102725k.

[63] HU, L.; KIM, H.S.; LEE, J-Y and CUI, Y. **Scalable coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes.** ACS Nano **2010**. DOI: 10.1021/nn1005232.

[64] ZENG, X-Y.; ZHANG, Q-K.; YU, R-M. and LU, C-Z. **A new transparent conductor: silver nanowire film buried at the surface of a transparent polymer.** Adv. Mater. **2010**. DOI: 10.1002/adma.201001811.

[65] KIM, S.H.; KUMAR, A.B.V. and BAE, C.W. **Silver nanowire based flexible electrodes with improved properties: High conductivity, transparency, adhesion and low haze,** Materials Research Bulletin 48, **2013**.
DOI: 10.1016/j.materresbull.2013.04.035.

[66] COLIN, P.; XU, Y.; JEREMY, N. and HU, L. **Optical haze of transparent and conductive silver nanowire films.** Nano Research **2013**.
Doi:10.1007/s12274-013-0323-9.

[67] ZHOU, C.; MADARIA, A. and ISHIKAWA C. **Uniform, Highly Conductive, and Patterned Transparent Films of a Percolating Silver Nanowire Network on Rigid and Flexible Substrates Using a Dry Transfer Technique.** Nano Res. **2010**. DOI: 10.1186/s11671-017-2259-6.

- [68] HAUGER, T.C.; AL-RAFIA, S.M.I.; BURIK, J.M. **Rolling Silver Nanowire Electrodes: Simultaneously Addressing Adhesion, Roughness, and Conductivity**. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**. DOI:10.1021/am403986f.
- [69] YANG, S.; CHEN, T.; BOB, B.; DUAN, H.; Li, G. and HUANG, Y. **Nanoscale Joule Heating and Electromigration Enhanced Ripening of Silver Nanowire Contacts**. *AcNANO* **2014**. DOI: 10.1021/nn4065567.
- [70] LANGLEY, D. **Silver nanowire networks : effects of percolation and thermal annealing on physical properties**. *Materials*. Université Grenoble Alpes, **2014**. English. NNT : 2014GRENI054.
- [71] LIDE, D.R. *CRC Handbook of chemistry and physics 2004- 2005: A ready-reference book of chemical and physical data*, CRC press, Boca Raton, **2004**.
- [72] KARIM, S.; TOIMIL-MOLARES, M.E.; CORNELIUS, T.W. and NEUMANN, R. **Morphological evolution of Au nanowires controlled by Rayleigh instability**. *Nanotechnology* **2006**. DOI:10.1088/0957-4484/17/24/009.
- [73] HAACKE, G. **New figure of merit for transparent conductors**. *American Institute of Physics* **1976**. DOI: 10.1063/1.323240.
- [74] LAGRANGE, M.; LANGLEY, D.P.; BRÉCHET, Y; and BELLET, D. **Optimization of silver nanowire-based transparent electrodes: effects of density, size and thermal annealing**. *Nanoscale* **2015**. DOI:10.1039/c5nr04084a.
- [75] KONARKA. *Konarka power plastic products*. Disponível em: <http://www.konarka.com/index.php/power-plastic/power-plastic-products/>. Acesso em 12 de Março de 2016.

- [76] CELLE, C.; BASTI, M.; CARELLA, A. and SIMONATO, J. **Highly flexible transparent film heaters based on random networks of silver nanowires**. Nano Res. **2012**, 5(6): 427–433. DOI:10.1007/s12274-012-0225-2
- [77] GORDON, R.G. **Criteria for Choosing Transparent Conductors**. MRS Bulletin **2000**, Volume 25, Issue 8 (Transparent Conducting Oxides), pp. 52-57. Doi: 10.1557/mrs2000.151.
- [78] SOREL, S.; BELLET, D.; COLEMAN, J.N. **Relationship between material properties and transparent heater performance for both bulk-like and percolative nanostructured networks**. ACS Nano **2014**. DOI: 10.1021/nn500692d.
- [79] TAE, Y.K.; YEON, W.K., WOO, S.Y. and KWANG, S. **Uniformly Interconnected Silver-Nanowire Networks for Transparent Film Heaters**. Advanced Materials **2013**. DOI: 10.1002/adfm.201202013.
- [80] KODAK, About **KODAK OLED Technology**. Disponível em http://www.kodak.com/eknec/PageQuerier.jhtml?pq-path=1473/1683&pg-locale=en_US. Acesso em: 15 de abril de 2016.
- [81] LEMON, S. **Sony Unveils First OLED TV**. Disponível em: http://www.pcworld.com/article/137884/sony_unveils_first_oled_tv.html. Acesso em: 15 de abril de 2016.
- [82] OLED-DISPLAY.NET. **OLED Television**. Disponível em: <http://ww3.oled-display.net/oled-tv-displays-and-lighting/>>. Acesso em: 15 de abril de 2016.
- [83] CHO, J.H.; SEONG, J.L.; YOUNG-HOON, K.; GI-RA, Y. and JONG, H.P. **Roll-to-roll Welding Process for Planarized Silver Nanowire Electrodes**. Nanoscale **2014**. DOI: 10.1039/C4NR03771E.

- [84] GAYNOR, W.; BURKHARD, G.F.; McGEHEE, M.D. and PEUMANS, P. **Smooth nanowire/polymer composite transparent electrodes.** Adv Mater. **2011**. DOI: 10.1002/adma.201100566.
- [85] ZENG, X.Y.; ZHANG, Q.K.; YU, R.M. and LU, C.Z. **A new transparent conductor: silver nanowire film buried at the surface of a transparent polymer.** Adv Mater. **2010**. DOI: 10.1002/adma.201001811.
- [86] YU, Z.; ZHANG, Q.; LI, L.; CHEN, Q.; NIU, X.; LIU, J. and PEI, Q. **Highly flexible silver nanowire electrodes for shape-memory polymer light-emitting diodes.** Adv Mater. **2011**. DOI: 10.1002/adma.201003398.
- [87] LU, L.; ZHIBIN, Y.; WEILI, H.; CHIA-HAO, C. and PEI, Q. **Efficient Flexible Phosphorescent Polymer Light-Emitting Diodes Based on Silver Nanowire-Polymer Composite Electrode.** Adv Mater. **2011**. DOI:10.1002/adma.201103180.
- [88] YU, Z.; CHANG, C.H.; HU, W.; NIU, X.; CHEN, Q. and PEI, Q. **Efficient white polymer light-emitting diodes employing a silver nanowire-polymer composite electrode.** Phys Chem Chem Phys. **2012**. DOI: 10.1039/c2cp41562c.
- [89] UNALAN, H.E.; SAHIN, C. and ELIF, S. A. **Optimization of silver nanowire networks for polymer light emitting diode electrodes.** Nanotechnology **2013**. DOI: 10.1088/0957-4484/24/12/125202.
- [90] ZHU, Y.; TIANDA, H.; AOZHEN, X. and DARREL, H. R. **A Tough and High-Performance Transparent Electrode from a Scalable and Transfer-Free Method.** ACS Nano, **2014**. DOI: 10.1021/nn500678b.
- [91] BELLET, D.; LANGLEY, M.; LAGRANDE, G.; GIUSTI, C.; JIMÉNEZ, Y. and NGUYEN D. **Metallic nanowire networks: effects of thermal**

annealing on electrical resistance. ACS Nano, 2014. DOI: 10.1039/c4nr04151h.

[92] ROSA, F.M. Estudo das Propriedades Magnetotransporte nos Sistemas Magnéticos $Ba(Fe_{1-x}Mn_x)_2As_2RCo_{12}B_6$ ($R=^e Y, Gd$ e Ho). Porto Alegre. 2016. 179p. Tese de Doutorado. Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

[93] HOFLUND, G. B.; WEAVER, J. F.; EPLING, W. S., **Ag₂O XPS Spectra.** *Surface Science Spectra* **1994**, 3 (2), 157-162.

[94] EPLING, W. S.; HOFLUND, G. B.; SALAITA, G. N., **Surface Characterization Study of the Thermal Decomposition of Ag₂CO₃.** *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102 (12), 2263-2268.

[95] SHKLOVSKII, B. I.; EFROS, A. L., **Electronic properties of doped semiconductors.** Springer Science & Business Media: **2013**; Vol. 45.

[96] LANDAU, L.; LIFCHITZ, E., **Electrodynamique des milieux continus.** Tome VIII Physique théorique. **1969**.

[97] Sound waves precisely position nanowires. Disponível em: <http://news.psu.edu/story/279760/2013/06/19/research/sound-waves-precisely-position-nanowires>>. Data de Publicação: 19/06/2013, Autor: Andrea Elyse Messer. Acesso em: 07 de julho de 2017.

[98] KONDOH, J., MUROCHI, N., SUGIMOTO, M. AND MATSUI, Y. **Deposition of Thin Film Using a Surface Acoustic Wave Device.** *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 46. No. 7B, 2007, pp. 4754-4759.

Anexo: Relatório Descritivo de Patente de Invenção submetido ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial - INPI (Nº. do Proc.: BR 10 2017 026930 2)

DOCUMENTO CONFIDENCIAL

CIRCULAÇÃO RESTRITA

ESTE DOCUMENTO É DESTINADO AO USO EXCLUSIVO DO INDIVÍDUO OU ENTIDADE À QUAL O MESMO É ENDEREÇADO E CONTÉM INFORMAÇÕES PRIVILEGIADAS, CONFIDENCIAIS E QUE NÃO DEVEM SER REVELADAS.

Se você ler este documento e não for o destinatário pretendido, estará por meio deste notificado de que qualquer disseminação, distribuição ou reprodução deste documento é estritamente proibida. Se você recebeu este documento por engano, por favor notifique-me imediatamente através dos telefones +55(21)3231-9062 ou +55(11)3087-8200.

Obrigado por sua cooperação.

THIS DOCUMENT IS INTENDED ONLY FOR THE USE OF THE INDIVIDUAL OR ENTITY TO WHICH IT IS ADDRESSED AND CONTAINS INFORMATION THAT IS PRIVILEGED, CONFIDENTIAL AND EXEMPT FROM DISCLOSURE.

If the reader of this document is not the intended recipient, you are hereby notified that any dissemination, distribution or copying of this communication is strictly prohibited. If you have received this document in error, please notify me immediately by telephone on +55(21)3231-9062 or +55(11)3087-8200.

Thank you for your co-operation.



13/12/2017 870170097648
18:16
29409161711590087

**Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de
Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT**

Número do Processo: BR 10 2017 026930 2

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIÃO BRASILEIRA DE EDUCAÇÃO E ASSISTÊNCIA -
MANTENEDORA DA PUCRS

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 88830413000109

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: Av. Ipiranga, 6681 - Predio 99A - Sala 212 - Bairro Partenon

Cidade: Porto Alegre

Estado: RS

CEP: 90001-970

País: Brasil

Telefone: (51) 33203907

Fax:

Email: juliana.panosso@pucrs.br

**PETICIONAMENTO
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em 13/12/2017 às
18:16, Petição 870170097648

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE NANOFIOS EM UM SUBSTRATO E DISPOSITIVO PARA DEPOSIÇÃO DE NANOFIOS EM UM SUBSTRATO

Resumo: A presente invenção descreve um processo e um dispositivo de deposição de nanofios em um substrato. Especificamente, a presente invenção compreende um processo de deposição de nanofios por meio de vibração mecânica e um dispositivo gerador de vibrações para a deposição de nanofios sobre um substrato. Os objetos da presente invenção são capazes de produzir filmes finos com distribuição homogênea dos nanofios sobre um substrato, com alto aproveitamento dos nanofios. A presente invenção se situa nos campos da nanotecnologia, voltada para a fabricação de componentes eletrônicos.

Figura a publicar: 1

Dados do Procurador

Procurador:

Nome ou Razão Social: Ricardo Amaral Remer

Numero OAB:

Numero API: 1856

CPF/CNPJ: 71468374915

Endereço: Rua São José, 40, 4º andar

Cidade: Rio de Janeiro

Estado: RJ

CEP: 20010-020

Telefone: 21-3231-9062

Fax: 11-3231-9039

Email: remer@remer.com.br

Escritório:

Nome ou Razão Social: Remer Villaça & Nogueira Assessoria e Consultoria de Prop. Intelectual S/S Ltda.

CPF/CNPJ: 07336918000155

**PETICIONAMENTO
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em 13/12/2017 às 18:16, Petição 870170097648

Dados do Inventor (72)

Inventor 1 de 3

Nome: SANDRO FERNANDES FIRMINO
CPF: 71028218087
Nacionalidade: Brasileira
Qualificação Física: Físico, químico, meteorologista, geólogo, oceanógrafo e afins
Endereço: Rua José Martins 951
Cidade: Viamão
Estado: RS
CEP: 94425-350
País: BRASIL
Telefone:
Fax:
Email:

Inventor 2 de 3

Nome: ADRIANO FRIEDRICH FEIL
CPF: 00721268099
Nacionalidade: Brasileira
Qualificação Física: Físico, químico, meteorologista, geólogo, oceanógrafo e afins
Endereço: Rua Wilson Adnislén Freitas de Paiva Bueno, nº 41 ap. 410
Cidade: Porto Alegre
Estado: RS
CEP: 90830-244
País: BRASIL
Telefone:
Fax:
Email:

Inventor 3 de 3

**PETICIONAMENTO
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Peticionamento Eletrônico em 13/12/2017 às 18:16, Petição 870170097648

Nome: DARIO EBERHARDT
 CPF: 73930709015
 Nacionalidade: Brasileira
 Qualificação Física: Físico, químico, meteorologista, geólogo, oceanógrafo e afins
 Endereço: Rua Obey Cândido Vieira, 801 - casa 388
 Cidade: Cachoeirinha
 Estado: RS
 CEP: 94930-860
 País: BRASIL
 Telefone:
 Fax:
 Email:

Documentos anexados

Tipo Anexo	Nome
Relatório Descritivo	Relatório.pdf
Reivindicação	Reivindicações.pdf
Resumo	Resumo.pdf
Desenho	Figuras.pdf
Comprovante de pagamento de GRU 200	GRU+Comprovante.pdf
Procuração	Procuração UBEA - 2017-2018.pdf

Acesso ao Patrimônio Genético

- Declaração Negativa de Acesso - Declaro que o objeto do presente pedido de patente de invenção não foi obtido em decorrência de acesso à amostra de componente do Patrimônio Genético Brasileiro, o acesso foi realizado antes de 30 de junho de 2000, ou não se aplica.

Declaração de veracidade

- Declaro, sob as penas da lei, que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras.

**PETICIONAMENTO
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Peticionamento Eletrônico em 13/12/2017 às 18:16, Petição 870170097648



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br