UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"CAMPUS DE RIO CLARO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
Departamento de Física

Fabricação e caracterização de dispositivos eletroluminescentes produzidos com compósitos

Matheus Henrique Quadros

Orientador: Prof. Dr. Giovani Gozzi

Rio Claro, SP.

2019

MATHEUS HENRIQUE QUADROS

Fabricação e caracterização de dispositivos eletroluminescentes produzidos com compósitos

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Giovani Gozzi

Rio Claro, SP.

2019

Q1f

Quadros, Matheus Henrique
Fabricação e caracterização de dispositivos eletroluminescentes produzidos com compósitos / Matheus Henrique Quadros. -- Rio Claro, 2019
62 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Giovani Fornereto Gozzi

1. Dispositivos eletroluminescentes. 2. Eletrônica impressa. 3. Compósitos. 4. Serigrafia. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

MATHEUS HENRIQUE QUADROS

Fabricação e caracterização de dispositivos eletroluminescentes produzidos com compósitos

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Giovani Fornereto Gozzi
UNESP – Rio Claro

Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos
UNESP – Rio Claro

Prof. Dr. Gregório Couto Faria
USP – São Carlos

Data da defesa: 23 de agosto de 2019.
Conceito: APROVADO

Rio Claro – SP
2019

AGRADECIMENTOS

Pelos materiais, equipamentos e serviços utilizados durante o curso de Pós-graduação em Física, onde este trabalho foi realizado, devo agradecimentos a Universidade Estadual Paulista (UNESP) e a TICON – Indústria de Tintas Condutivas.

Amorosamente, agradeço a Deus, mãe, pai, irmão, sobrinha e noiva por todo apoio desde meu nascimento até a conclusão desse mestrado, vocês são a base da minha felicidade e motivação de vida. Aos meus amigos, aqueles que aprecio a companhia, obrigado por momentos de conversa e diversão, tenho convicção que o caminho foi mais alegre com a atenção de vocês.

É imprescindível agradecer aos amigos do laboratório, professores e técnicos pela ajuda nos experimentos e na teoria, principalmente ao Danilo Santos que se dedicou intensamente às atividades do laboratório. É grande minha gratidão por ter por perto pessoas que compreendem e me entendem quando eu falo do trabalho e das propriedades físicas dos materiais, especialmente a Mariane Matias e o Pedro Rebello, aos quais sou grato pelos conhecimentos compartilhados nas muitas horas de conversa e porque se importam. Ao meu orientador, Giovani Gozzi, agradeço demasiadamente por influenciar positivamente nas minhas atitudes com sua liderança e trabalho exemplar que vem fazendo, buscarei fortemente seguir suas recomendações, que outras pessoas possam e consigam aprender com alguém como você que se dedica a ensinar. Vocês quatro contribuíram muito para a conclusão deste curso e para meu crescimento pessoal.

Agradeço a quem lê este texto de bom grado, com vontade. Este projeto, foi feito com cuidado, espero que a leitura seja de fácil entendimento e que encontre o que procura.

“Os homens são miseráveis, porque não sabem ver nem entender
os bens que estão ao seu alcance.”

Pitágoras

RESUMO

Dispositivos Eletroluminescentes (EL) são comumente utilizados para iluminação ambiente e transmissão visual de informações, possuem uma enorme gama de aplicações em setores diversos, como para tratamento fototerápico e decoração. Entre as atuais tecnologias, os dispositivos produzidos com compósitos eletroluminescentes têm potencial de emprego em aplicações emergentes devido ao seu baixo custo, flexibilidade mecânica e escalabilidade. Estas vantagens tecnológicas estão atreladas ao fato destes dispositivos poderem ser produzidos utilizando-se técnicas de impressão gráfica, como por exemplo, a técnica de impressão serigráfica. Neste sentido, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de dispositivos EL totalmente impressos utilizando a técnica de impressão serigráfica. Para tanto, a pasta condutora transparente (PCT) e a pasta de prata (PTF), ambas fornecidas pela empresa TICON, foram utilizadas para a produção de eletrodos transparentes e opacos, respectivamente. A camada ativa dos dispositivos foi produzida com o compósito eletroluminescente (PEL), o qual foi desenvolvido durante o presente estudo. Filmes dos materiais PCT, PEL e PTF foram depositados utilizando-se telas com diversas lineaturas e caracterizados com relação às suas propriedades morfológicas, elétricas e ópticas, com a finalidade de identificar as melhores lineaturas de telas serigráficas para o processamento de cada um dos materiais. Por fim, dispositivos EL do tipo LECEL (*Light-Emitting Composite Electroluminescent Device*) foram produzidos com todas as camadas processas pela técnica de deposição serigráfica manual e um estudo da influência de fatores de processamento nos parâmetros de desempenho dos dispositivos EL foi realizado. Os dispositivos EL totalmente impressos, com o compósito PEL otimizado e com arranjo de telas apropriados, apresentaram luminância em 110 V da ordem de 50 cd/m² e tensão de operação de (18 ± 2) V.

Palavras chave: Dispositivos eletroluminescentes. Eletrônica impressa. Compósitos. Serigrafia.

ABSTRACT

Electroluminescent (EL) devices have a wide range of applications. Among current technologies, devices produced with electroluminescent composites have potential for use in emerging applications due to their low cost, flexibility and scalability. Scalability and cost-effectiveness are characteristics also related to device processing methods, amongst which printing techniques, such as screen-printing, are the most appropriated to achieve these goals. Therefore, this research regards on development of screen-printed EL devices. For this purpose, the transparent conductive paste (PCT) and the silver paste (PTF), both sourced by TICON, were used for transparent and opaque electrodes fabrication, respectively. The active layer of the devices have been produced with an electroluminescent composite (PEL) developed during the present study. We have produced screen-printed films with the PCT, PEL and PTF materials using screens with different mesh counts to study the influence of mesh count on the morphological, electrical and optical properties of the films. In addition, we have performed a study regarding the influence of mesh count on the EL device performance parameters. As main result, we have fabricated a screen-printed EL device, using screens with appropriated mesh counts for deposition of each material, which exhibited luminance of 50 cd/m^2 (at 110 V) and turn-on voltage of (18 ± 2) V.

Keywords: Electroluminescent devices. Printed electronics. Composites. Screen-printing.

Sumário

1. Introdução e Revisão da Literatura 1

2. Objetivo e Divisão da Dissertação 6

3. Materiais e Métodos Experimentais 6

3.1. Materiais 7

3.2. Preparações de soluções 8

3.3. Método de deposição serigráfica 11

3.4. Fabricação de dispositivos eletroluminescentes 15

3.5. Métodos de caracterização 17

3.5.1. Caracterização optoeletrônica dos dispositivos eletroluminescentes 17

3.5.2. Método de análise de dados eletro-ópticos dos dispositivos eletroluminescentes. 18

3.5.3. Caracterização morfológica 19

3.5.3.1 Microscopia óptica 19

3.5.3.2 Perfilometria 20

3.5.4. Medidas de resistência de folha 21

3.5.5. Medidas de transmitância óptica 22

3.6. Experimento Fatorial 22

4. Resultados 24

4.1. Estudo da influência da composição do material PEL nas propriedades optoeletrônicas dos dispositivos eletroluminescentes 25

4.2. Estudo das propriedades elétricas, ópticas e morfológicas de filmes produzidos com a impressão serigráfica dos materiais PTF, PEL e PCT em função da lineatura de tela. 31

4.2.1. Filmes de Pasta Eletroluminescente (PEL) 31

4.2.2. Filmes de pasta prata (PTF) 35

4.2.3. Filmes de pasta condutora transparente (PCT) 38

4.3. Estudo da influência da lineatura das telas serigráficas nos parâmetros de desempenho dos dispositivos eletroluminescentes 43

5. Discussão dos Resultados 49

6. Conclusão 56

7. Referências 58

1. Introdução e Revisão da Literatura

Dispositivos eletroluminescentes (EL*)* são capazes de converter energia elétrica em energia luminosa, onde os fótons são gerados por consequência do decaimento de elétrons excitados devido a um campo elétrico aplicado sobre o material eletroluminescente. Inicialmente os dispositivos EL foram produzidos empregando-se materiais inorgânicos conhecidos como fósforos [1]. Durante mais de vinte anos de estudos, foram apresentados dispositivos com baixa eficiência na conversão da energia elétrica para luminosa, baixo brilho e tempo de vida, o que tornava estes dispositivos economicamente inviáveis. Em meados da década de setenta do século XX, houveram avanços significativos no Japão e na Grã-Bretanham devido aos resultados obtidos com dispositivos EL de filmes finos com acionamento AC e com pós (grãos, cristais) com acionamento DC, atraindo atenção por tornar a classe dos dispositivos de filmes finos mais próximos de serem produzidos em larga escala [2]. Estes dispositivos eram fabricados empregando as técnicas de bombardeamento de elétrons, *RF-Sputtering* e evaporação térmica, as quais necessitam de alto vácuo ou processamento em atmosfera inerte para deposição das camadas, além de ser um processo lento se comparado a técnicas de impressão gráfica, como serigrafia ou flexografia [3].

Contudo, no final do século XX foi demonstrado que os polímeros conjugados, aqueles que possuem alternância entre as ligações duplas e simples entre os átomos de carbono da cadeia polimérica principal, como por exemplo o poliacetileno, apresentam propriedades semicondutoras [4], sendo candidatos para a produção de componentes eletrônicos. Adicionalmente, devidos à natureza desordenada dos materiais poliméricos, que possibilita sua dissolução e processamento destes materiais como tintas (soluções ou suspensões), estes materiais permitem a fabricação de dispositivos eletrônicos por técnicas de impressão gráficas, as quais apresentam baixo custo de processamento e são compatíveis com a produção em larga escala. Atualmente, estes materiais podem ser utilizados para produção de componentes eletrônicos, como resistores, antenas de etiquetas RFID, células solares e dispositivos eletroluminescentes [5].

O emprego de materiais processados por rota líquida via técnicas de impressão passou a ser considerado para a fabricação de dispositivos EL devido a facilidade de processamento que acarreta em baixo custo de produção [6]. Os primeiros dispositivos EL utilizando o processamento de materiais por rota líquida foram fabricados no final da década de noventa do século XX, com a deposição da camada ativa, pela técnica de *spin-coating*.

Estes dispositivos, denominados PLED (do inglês, *Polymer Light Emitting Diodes*), foram produzidos com a deposição de camadas ativa sobre substrato de vidro contendo um eletrodo de óxido de índio, formando uma camada ativa nanométrica, e com eletrodo superior obtido com um metal de baixa função trabalho [7]. Desde então, diversos estudos vêm sendo conduzidos no sentido do desenvolvimento de dispositivos fabricados por técnicas de impressão gráfica, pois dispositivos impressos podem ser altamente flexíveis, ultrafinos, leves e transparentes [13]. Dentre estes estudos, pode-se destacar trabalhos na área de síntese química de novos polímeros conjugados [28], ciência e tecnologia de materiais semicondutores [29], condutores [30], blendas [31], compósitos [15] e engenharia de dispositivos eletrônicos [14].

As propriedades dos dispositivos eletroluminescentes dependem fortemente das propriedades elétricas e ópticas dos filmes que o compõe, como resistência de folha e transmitância óptica, as quais dependem do método de fabricação dos filmes [8]. Dessa forma, o processamento de um dispositivo eletrônico fabricado por rota líquida é diretamente influenciado pelo método de deposição e sinterização/cura do material depositado. Durante todo o processamento, fatores como sujeira ou poeira, mudanças de temperatura, podem afetar na formação do filme e, por consequência, afetar as propriedades eletro-ópticas dos dispositivos. Além disso, na maior parte dos dispositivos eletroluminescentes, como por exemplo PLEDs, a combinação entre as propriedades eletrônicas das diferentes camadas que o compõe são os fatores mais significativos para a operação dos dispositivos. Nestes casos, as barreiras de potencial de interface, formadas nas junções entre os eletrodos e a camada ativa, são os fatores mais determinantes no desempenho dos dispositivos [9]. Por esta razão, dispositivos com estas características são produzidos utilizando-se eletrodos com baixa função trabalho (altamente reativos aos componentes atmosféricos) e/ou estruturas com multicamadas [10,11]. Dispositivos como o PLED, que exigem o emprego de multicamadas nanométricas empilhadas, uniformes, e uso de materiais reativos, apesar de serem processados por rota líquida, são inviáveis de serem processados em larga escala por técnicas de impressão em ambiente não controlado (sem uso de sala-limpa e processamento em atmosfera inerte).

Por outro lado, os dispositivos estudados neste trabalho são relatados como LECEL (*Light-Emitting Composite Electroluminescent Device*), os quais apresentam processamento facilitado por serem fabricados empregando-se filmes espesso, com materiais compostos

por micropartículas eletroluminescentes dispersas em uma matriz condutora. Adicionalmente, estes dispositivos são produzidos sem a necessidade de camada dielétrica e com eletrodos fabricados a partir de materiais pouco reativos aos componentes atmosféricos, podendo ser fabricado em ambiente regular (sem a necessidade de sala-limpa, vácuo ou atmosfera inerte). Outra característica peculiar, é que os dispositivos LECEL possuem operabilidade em corrente alternada (AC) ou contínua (DC) [12]. Nesta classe de dispositivos, a injeção de cargas se dá a partir dos eletrodos diretamente para a fase condutora do compósito EL (eletroluminescente), que em geral é constituída por um semicondutor polimérico dopado tipo-p [13,14]. Por esta razão, os dispositivos LECEL não necessitam ser constituídos com eletrodos com baixa função trabalho, como no caso dos PLED e OLED. Com isso, pode ser utilizado materiais com elevada função trabalho para a fabricação dos eletrodos (transparente e opaco) havendo formação de contatos ôhmicos ou quase ôhmicos [15]. Além disso, foi verificado que a resistência elétrica associada aos mecanismos de injeção de cargas em dispositivos LECEL pouco afeta o desempenho desta classe de dispositivos, pois esta é desprezível em relação à resistência de volume da camada ativa [15,12].

Uma vez que a influência dos eletrodos e dos mecanismos de injeção de cargas em dispositivos LECEL são negligenciáveis em comparação às propriedades de volume dos dispositivos, as propriedades elétricas da camada ativa são as que mais influenciam os mecanismos de operação de dispositivos LECEL. Os compósitos, utilizados para a fabricação de dispositivos LECEL, são materiais constituídos por mais de uma fase, são uma combinação de materiais com propriedades diferentes entre si que, ao serem integrados numa mesma estrutura, resultam em um novo material de propriedades controláveis em função da proporção entre estes materiais. No caso dos compósitos eletroluminescentes, um pó micro particulado de cerâmica eletroluminescente, como por exemplo Zn_2SiO_4:Mn ou ZnS:Ag, é disperso em uma matriz composta por um semicondutor polimérico dopado (fase condutora) e um material polimérico isolante. Neste composto, a injeção de portadores de carga nas micropartículas emissoras de luz promove a excitação por impacto dos átomos emissores [16] [17] [18]. Por exemplo, a excitação de elétrons dos átomos de manganês do Zn_2SiO_4:Mn resulta na transição eletrônica radiativa com pico de emissão em 520 nm [19].

Para que ocorra a injeção de cargas nas micropartículas eletroluminescentes, portadores de cargas devem ser conduzidos pela fase condutora da matriz polimérica até as

imediações das micropartículas eletroluminescentes, onde são injetados [12]. Contudo, em estudo anterior, foi demonstrado que este processo ocorre paralelamente com a condução de portadores de cargas pela matriz polimérica sem que ocorra interação com as micropartículas eletroluminescentes [20]. Assim, entende-se que o percentual entre fase condutora e isolante, bem como entre a matriz polimérica e as micropartículas eletroluminescentes, tem um papel importante nos mecanismos de operação desta classe de dispositivos. Assim, os compósitos eletroluminescentes devem apresentar uma composição específica que permita a redução do fluxo de portadores de cargas que não interagem com as micropartículas emissoras de luz e, por este motivo, não promovem a eletroluminescência no compósito. Além disto, foi demonstrado no estudo apresentado na referência [12], que a injeção de cargas nas micropartículas eletroluminescentes com energia cinética suficiente para promover a excitação eletrônica dos átomos emissores de luz ocorre em LECELs excitadas com campo elétrico de acionamento da ordem de kV/cm. Este campo elétrico corresponde a um capo elétrico efetivo, nas imediações das micropartículas eletroluminescentes da ordem de 10^5–10^6 V/cm, o qual é compatível com aquele necessário para promover a excitação por impacto dos elétrons dos átomos emissores de luz [21] [18] [22] [23] [24] [25]) [26] [27].

A Tabela 1 apresenta os principais parâmetros de desempenho de dispositivos LECEL reportados na literatura. Esta classe de dispositivo apresenta valores de luminância da ordem de unidades a milhares de cd/m², dependendo do regime de operação (DC ou AC) e do processo de fabricação. Apresentam também, tensões de operação acima de 20 V e espessuras da camada ativa da ordem de dezenas a centenas de micrometros. Dentre estes, a alta luminância do dispositivo reportado na referência [32], se comparado aos demais, é discrepante porque neste é empregado um eletrodo refletor (enquanto os outros trabalhos apresentam eletrodo opaco) e a camada ativa possui alta transmitância para que a luz emitida na direção do eletrodo refletor seja refletida pelo mesmo, atravesse a camada ativa, e seja emitida passando pelo eletrodo transparente.

Tabela 1 – Parâmetros de dispositivos EL produzidos com compósitos (LECEL) reportados na literatura.

Operação	L_v (cd/m²)	Efc (cd/A)	Vop (V)	Vt (kV/cm)	Espessura (µm)	Referência
DC	-	-	75-150	4.6	163-284	[12]
DC	200	24	33	4.0	140	[33]
DC	100	-	25	103 - 104	230	[13]
AC (10 kHz)	1017	-	>40	66.7	60	[32]
AC (500 kHz)	5	-	-	-	25	[34]

Obs: Luminância (L); Efc (Eficácia); V_{op} (Tensão de operação); V_t (campo elétrico de acionamento)

Embora os estudos anteriormente reportados demonstrem a possibilidade de se fabricar dispositivos LECEL utilizando-se técnicas de impressão gráfica, em geral, certos componentes dos dispositivos, como por exemplo os eletrodos, são produzidos utilizando técnicas de deposição como evaporação térmica ou RF-*Sputtering*. No presente estudo propomos a fabricação de dispositivos LECEL com todos os componentes do dispositivo fabricados pela técnica de impressão serigráfica.

2. Objetivo e Divisão da Dissertação

No contexto dos dispositivos eletroluminescentes produzidos com compósitos (LECEL), apresentamos um estudo do processo de fabricação de dispositivos totalmente impressos, onde tanto a camada ativa dos dispositivos, como os eletrodos foram produzidos por impressão serigráfica. Para tanto utilizou-se uma pasta condutora transparente (PCT) e uma pasta de prata (PTF) para a produção dos eletrodos dos dispositivos EL. Como material ativo, foi desenvolvida uma pasta eletroluminescente (PEL), cuja composição foi estabelecida como aquela que resulta em dispositivos EL com melhores parâmetros de performance.

Assim, no presente documento, apresentamos no capítulo 3 os materiais utilizados, bem como os métodos de produção e de caracterização dos dispositivos eletroluminescentes e dos filmes impressos por serigrafia. No capítulo 4 apresentamos os resultados obtidos durante a execução do estudo, sendo estes de caracterização morfológica, elétrica e óptica dos filmes produzidos com os materiais PCT, PEL e PTF depositados com telas serigráficas com diferentes lineaturas. Além destes resultados, apresentamos resultados da influência da composição do material PEL e das combinações de lineaturas de telas para a deposição das diferentes camadas nos parâmetros de desempenho dos dispositivos. Estes resultados foram discutidos e correlacionados no capítulo 5, no capítulo 6 apresentamos as conclusões do presente estudo e no capítulo 7 apresentamos as referências bibliográficas.

3. Materiais e Métodos Experimentais

Os materiais, os métodos de produção e de caracterização dos dispositivos eletroluminescentes, bem como dos filmes impressos por serigrafia, são apresentados neste capítulo. Na seção 3.1 apresentamos os materiais utilizados durante nossa pesquisa, na seção 3.2 apresentamos os métodos para preparação de soluções, na seção 3.3 apresentamos o método de deposição serigráfica, na seção 3.4 apresentamos os métodos de fabricação de dispositivos, na seção 3.5 apresentamos os métodos de caracterização utilizados neste estudo e na seção 3.6 apresentamos o método de design experimental fatorial completo. Os métodos de caracterização que foram utilizados dividem-se em: caracterização optoeletrônica de dispositivos (seção 3.5.1), método de análise de dados de caracterização optoeletrônica (seção 3.5.2), métodos de caracterização morfológica dos

filmes (seção 3.5.3), medidas de resistência de folha (seção 3.5.4) e medidas de transmitância ótica (seção 3.5.5).

3.1. Materiais

Os materiais empregados para fabricação dos dispositivos eletroluminescentes propostos neste trabalho e de filmes impressos por serigrafia podem ser divididos em duas categorias principais, a dos materiais para produção de eletrodos e a dos materiais para desenvolvimento da camada ativa (compósitos eletroluminescentes).

Para produção de eletrodos, como eletrodo transparente foi utilizado o óxido de índio e estanho (ITO) fornecido pela empresa Kurt J. Lesker Company, modelo EJTITOX 403A4, depositado pela técnica de RF-Sputtering (HHV AUTO 500), e pasta condutiva transparente (PCT), fornecida pela empresa TICON. Como eletrodo opaco foi usado ouro, depositado por evaporação térmica (Edwards AUTO 506), e tinta prata (PTF), fornecida pela TICON.

O material ativo, pasta eletroluminescente (PEL), foi composto com o material inorgânico eletroluminescente Zn_2SiO_4:Mn (Sigma-Aldrich) disperso em uma Matriz Líquida (ML). A ML foi composta pela blenda polimérica condutora poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS, modelo PH1000, fornecido pela empresa Clevios), pelo polímero isolante hidroxipropilcelulose (HPC, fornecido pela TICON), antiespumante (fornecido pela TICON) e pelo estabilizante químico 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS ≥98%, da Sigma Aldrich). A Figura 1 mostra as fórmulas moleculares dos principais materiais utilizados na composição da PEL.

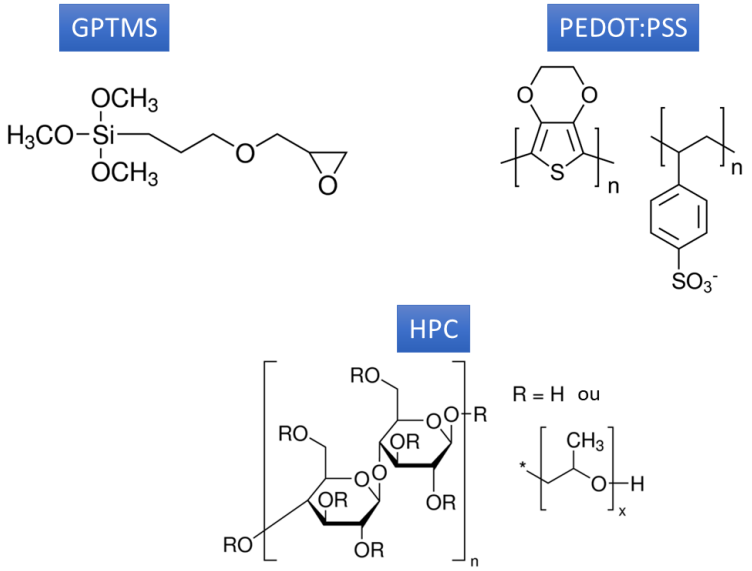


Figura 1 - Fórmula moleculares dos principais materiais utilizados para a preparação do material PEL, sendo estes estabilizante químico [35], blenda polimérica condutora [36] e polímero isolante [37].

3.2. Preparações de soluções

Inicialmente, a hidrólise do GPTMS foi realizada em condição de refluxo. Para isso, foi preparada uma mistura contendo 20 ml do agente homogeneizante etanol e 54 ml do precursor GPTMS em um balão de vidro conectado a um condensador. A mistura foi agitada em condição de refluxo a uma temperatura de 80 ºC durante 30 minutos. A hidrólise foi catalisada com a adição de uma solução de 15 ml de água (H_2O) destilada e 1 ml do catalisador ácido nítrico (HNO_3 63%). Em seguida a mistura permaneceu sob agitação magnética em condição de refluxo a uma temperatura de 80 ºC por 4 horas. Como resultado, foi obtido o GPTMS hidrolisado com uma concentração de 547 mg/ml. Paralelamente, 5% (em volume) de etileno glicol foi adicionado à solução de PEDOT:PSS, com o objetivo de aumentar a condutividade elétrica da blenda polimérica condutora. Nesta etapa, também foi adicionado 1% (em volume) de antiespumante para evitar defeitos nos filmes do material PEL durante a deposição serigráfica [38].

Diferentes ML foram produzidas como soluções aquosas compostas por HPC, GPTMS e PEDOT:PSS aditivado com etileno glicol. Para obter essas soluções, o HPC foi incialmente dissolvido em água destilada com uma concentração de 120 mg/ml. Em seguida, a solução precursora de PEDOT:PSS-aditivado foi adicionada à solução de HPC e, em

seguida, adicionou-se a solução de GPTMS hidrolisado. A homogeneização da solução obtida foi realizada com a agitação magnética durante 30 minutos.

Por fim, o material PEL foi obtido com a adição do material eletroluminescente (Zn_2SiO_4:Mn) à ML, onde a homogeneização da pasta foi realizada manualmente com uma espátula. A composição do material PEL foi alterada em duas etapas experimentais. Na primeira etapa diferentes ML (com diversas concentrações de PEDOT:PSS aditivado) foram produzidas e diferentes concentrações de Zn_2SiO_4:Mn foram adicionadas a cada uma das ML (Etapa 1). Na Etapa 2, foram produzidas diferentes ML e a concentração de Zn_2SiO_4:Mn foi mantida fixa, a fim de obter um refinamento dos resultados obtidos na Etapa 1.

Na Etapa 1, foram estabelecidas 3 composições da Matriz líquida, onde as concentrações de PEDOT:PSS foram de 1,8%, 4,4% e 6,9% (em massa) e a proporção em massa de HPC e GPTMS foi mantida fixa em 3,8:1. A cada uma dessas 3 Matrizes Líquidas foram adicionadas 6 diferentes quantidades de Zn_2SiO_4:Mn entre 82,5% e 95% em massa, resultando em 18 composições para a pasta PEL. A Figura 2 apresenta de maneira esquemática as composições produzidas durante a Etapa 1 de preparação do material PEL.

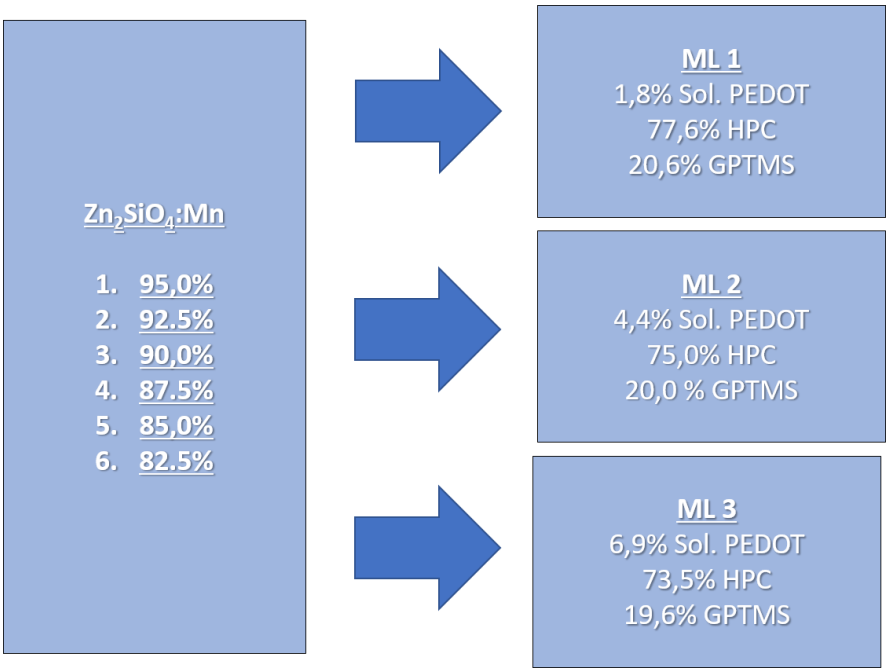


Figura 2 - Esquema de variação da composição do material ativo para a 1ª etapa do estudo de otimização da composição do material PEL.

Na Etapa 2, preparamos ML com concentrações (em massa) de PEDOT:PSS de 1% a 6% em intervalos de 1%, onde a proporção em massa de HPC e GPTMS foi mantida fixa em 3,8:1. Nesta etapa, a proporção em massa entre ML e Zn_2SiO_4:Mn foi mantida constante em 87,5% de Zn_2SiO_4:Mn para 12,5% de ML. A Figura 3 apresenta de maneira esquemática todas as composições produzidas durante a Etapa 2 de preparação do material PEL.

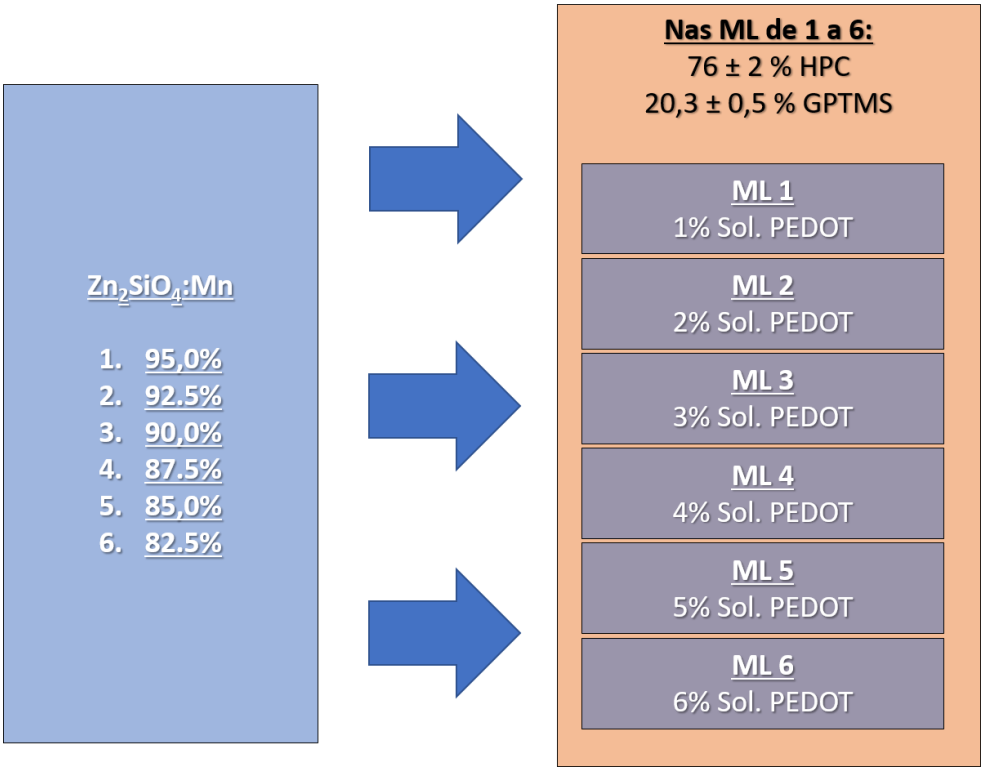


Figura 3 – Esquema de variação da composição do material ativo para a 2ª etapa do estudo de otimização da composição do material PEL.

Estas composições do material PEL foram utilizadas para confecção dos dispositivos eletroluminescentes sobre substrato de vidro com arquitetura ITO/PEL/Ouro. Os parâmetros de desempenho dos dispositivos produzidos, de taxa de luminância (TL), taxa de eficácia (TE) e $^{100}/_{V_{op}}$, onde V_{op} representa a tensão de operação, foram utilizados como parâmetros de desempenho dos dispositivos para avaliação das diversas composições do material PEL. O método de fabricação dos dispositivos é descrito na seção 3.4 e o método para determinação dos parâmetros de desempenho está apresentado nas seções 3.5.1 e 3.5.2.

3.3. Método de deposição serigráfica

Na Figura 4 é possível observar os equipamentos essenciais para impressão serigráfica, uma tela (onde se grava a imagem), um rodo e pasta para impressão serigráfica. Todos os elementos podem ser fabricados de diversas formas, por exemplo, a tela pode ser feita com malhas com diferentes lineaturas, isto é, diferentes aberturas de trama, (caracterizadas pelo número de fios sendo que quanto mais fios por centímetro menor é a abertura da trama). Estas telas podem ser produzidas com fios de lã, seda, poliéster, náilon ou metal. Neste estudo foram empregadas telas de poliéster com diferentes lineaturas. O rodo pode ser rígido ou flexível, e a tinta pode ser aquosa ou a base de solvente orgânico. Neste estudo, foi empregado rodo flexível e pastas a base de água (PCT e PEL) e solvente orgânico (PTF). A propriedade de viscosidade da tinta é o parâmetro reológico de maior influência para impressão serigráfica, devendo ser controlada para boa qualidade de impressão apresentando valores tipicamente entre 2000 e 3000 Poise [39].

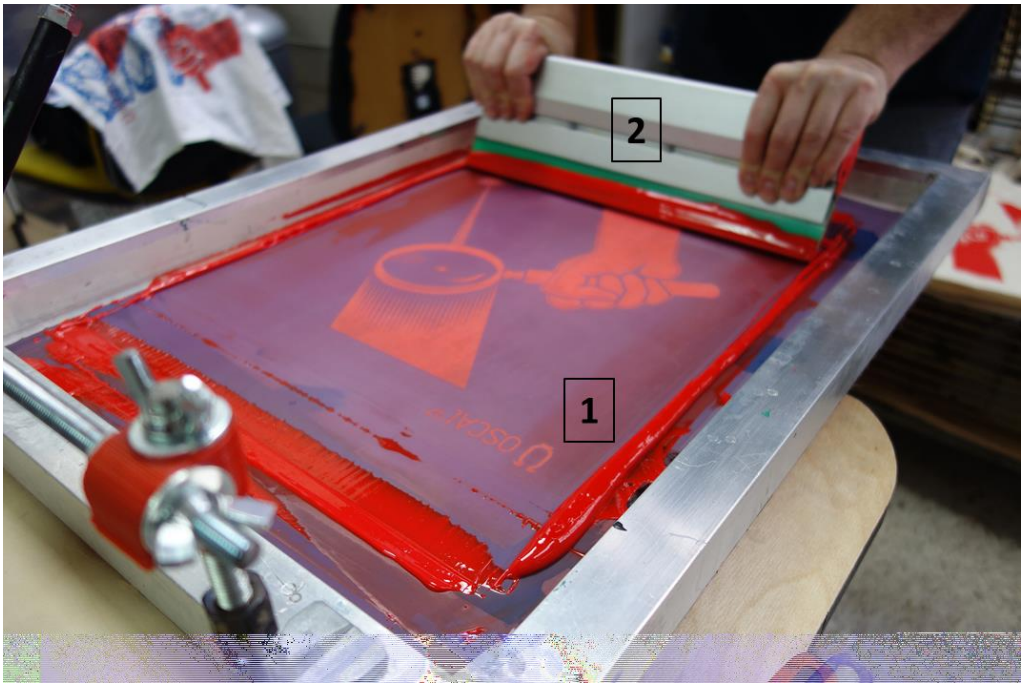


Figura 4 - Impressão por serigrafia em andamento. Nela é possível observar a tela (1), rodo (2) e tinta vermelha espalhada na superfície da tela. [40]

Após posicionar a tela sobre a superfície que se deseja imprimir (substrato), realizando corretamente um alinhamento quando necessário, pode ser dado início ao processo de deposição. A forma com que o processo de deposição acontece na técnica de

serigrafia faz com que a tela tenha a maior influência na formação do filme impresso, desde que a tinta atenda as características reológicas básicas necessárias para aplicação por serigrafia, pois a função do rodo é de mover a tinta e pressionar a tela contra o substrato sendo que a impressão acontece depois que o rodo passou pelo desenho. A Figura 5 ilustra o processo de deposição por serigrafia separado em 5 etapas que representam os instantes mais importantes durante a impressão.

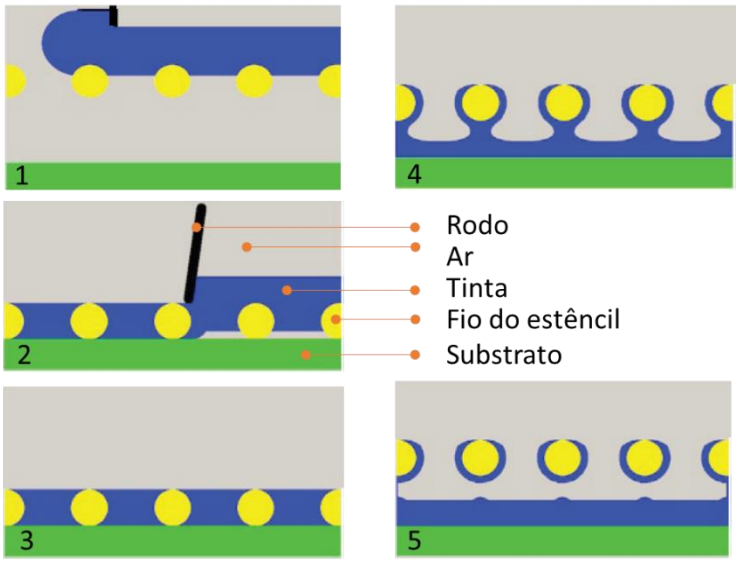


Figura 5 – Processo de impressão e formação de filme com a técnica de serigrafia. Adaptado de [41].

Na Figura 5 é possível observar em detalhes o que acontece com a tinta (em azul) durante deposição, desde ao ser espalhada sobre a tela, sem contato com o substrato, (na etapa 1) até a formação de um filme contínuo (etapa 5). As etapas podem ser descritas de tal forma:

- Etapa 1 – Espalhando a tinta sobre a tela: Com a tinta posicionada sobre a região que não contém desenho na tela, deve ser utilizado o rodo para espalhar num único movimento em uma direção a tinta de um extremo ao outro da tela, fazendo com que a tinta penetre ligeiramente nas aberturas da tela e forme uma camada homogênea sobre as aberturas. Para obter qualidade e reprodutibilidade de impressão é importante colocar o mínimo de pressão no rodo, isso evita que a tinta penetre

demais nas aberturas e escoe para baixo da tela ou que a tinta seca feche a abertura devido a formação de uma camada muito fina de tinta sobre as aberturas.

- Etapa 2 – Promovendo contato com substrato: Utilizando o mínimo de pressão possível para que o rodo posicionado inclinado toque e mantenha a tela em contato com o substrato, a tinta deve ser espalhada novamente num único movimento em uma direção de um extremo ao outro da tela, preenchendo as aberturas e removendo o excesso de tinta na superfície do desenho, a fim de uniformizar a espessura.
- Etapa 3 – Mantendo a pressão constante antes de liberar a tela: No mesmo movimento da passagem com pressão do rodo contra a tela, o rodo deve ser conduzido com mesma pressão e velocidade desde antes até depois do desenho gravado na tela, cuidando para não restar tinta acumulada sobre as aberturas.
- Etapa 4 – Tirando contato da tela com substrato: Após o rodo estar distante da região do desenho que contém as aberturas na tela e com pouca pressão, a tela deve se distanciar novamente do substrato criando uma conexão – ponte – de tinta entre os fios e o substrato.
- Etapa 5 – Formando o filme impresso: Ao afastar a tela do substrato, as pontes de tinta se rompem formando regiões de maior espessura sob os fios que nas regiões de aberturas, criando rugosidade ou imperfeições na camada impressa. A maior quantidade de tinta (~70%) que continha nas aberturas ficará no substrato formando um filme contínuo com o desenho contido na tela, outra parte se acumulará ao redor dos fios.

Essas etapas são descritas em um cenário onde o usuário possui equipamentos especializados de alto controle, para deposição com um equipamento automatizado, para o qual esses parâmetros podem ser controlados, resultam numa impressão de maior qualidade se comparado a uma deposição manual. Entretanto, essas etapas se aplicam a todo e qualquer processo de deposição por serigrafia, manual ou automatizado, em termos dos mecanismos de fluídica da tinta durante a deposição e interação entre tinta, tela e substrato. No presente estudo, o método de deposição manual foi empregado. No cenário de tintas eletrônicas, é importante que haja uma formação de filme homogênea sem irregularidades,

pois a má formação do filme, criando bordas serrilhadas, afeta negativamente suas propriedades elétricas [42].

Para a deposição serigráfica dos diferentes materiais, empregamos telas com lineaturas de 60, 90, 120, 150 e 180 fios/cm, as quais foram previamente caracterizadas por microscopia óptica. Estas verificações das telas com microscopia nos servem como base para compreensão dos resultados, uma vez que a quantidade de tinta depositada pela técnica de serigrafia é diretamente dependente das aberturas da telas, e por consequência da lineatura. Sendo que conforme se aumenta a lineatura (o número de fios/cm numa tela) a área das aberturas que permitem a passagem de tinta diminui, acarretando em espessuras menores nos filmes impressos [41]. A Figura 6, apresenta a imagem de microscopia da tela com 60 fios/cm, como exemplo.

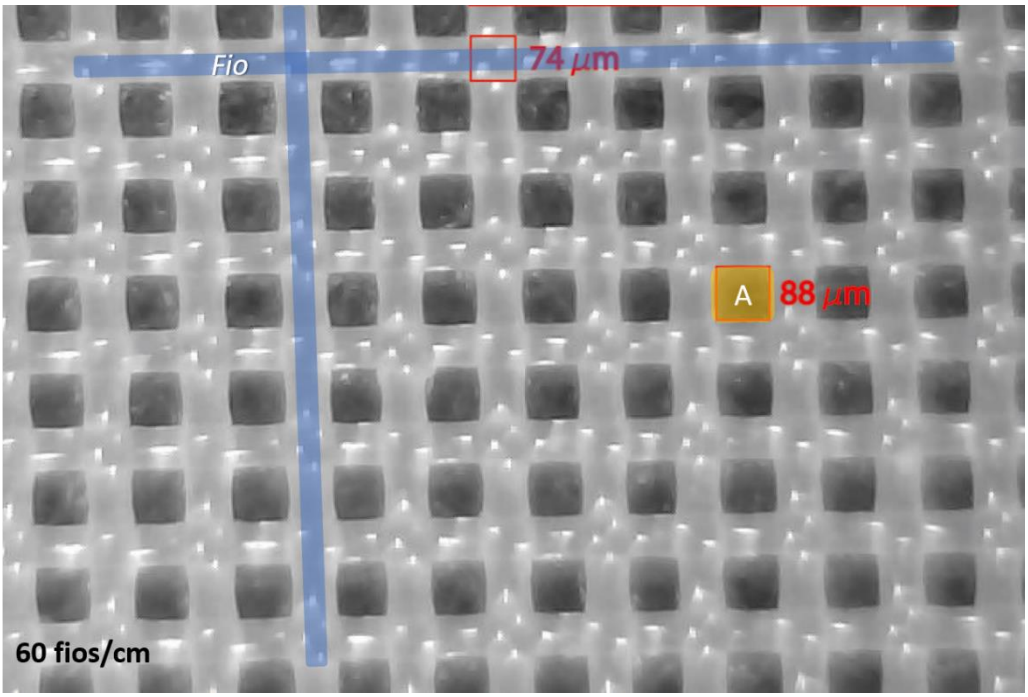


Figura 6 - Exemplar de microscopia óptica das telas serigráficas, editada para indicação das regiões de abertura (destacando em laranja com letra A) e das regiões dos fios das telas (em azul escrito “Fio”).

Os resultados obtidos com a caracterização das diferentes telas por microscopia óptica estão apresentados na Tabela 2, onde a abertura da malha e a espessura do fio de cada uma das telas são apresentadas. A abertura das malhas apresentou redução sistemática com o aumento da lineatura, contudo as telas com 150 e 180 fios/cm apresentaram aberturas de malha aproximadamente iguais. Por esta razão, espera-se que

os filmes preparados com as telas com 150 e 180 fios/cm apresentem espessuras aproximadamente iguais.

Tabela 2 - Medidas de abertura de malha e espessura de fio de telas com 5 valores diferentes de lineaturas de 60 a 180 fios/cm.

Lineatura (fios/cm)	Abertura (µm)	Espessura do fio (µm)
60	88	74
90	68	47
120	45	40
150	21	45
180	22	34

3.4. Fabricação de dispositivos eletroluminescentes

Para o estudo de otimização da composição do material PEL, foram produzidos dispositivos eletroluminescentes sobre substratos de vidro com eletrodos de ITO e ouro. Os substratos de vidro foram previamente limpos com banhos ultrassônicos com 15 min. de duração cada: Banho 1 – em solução de detergente neutro em água destilada; Banho 2 – em água destilada abundante; Banho 3 – em acetona; Banho 4 – em isopropanol. Após a sequência de banhos, os substratos foram secos com ar comprimido. Sobre os substratos limpos, foram depositados eletrodos (com 5 mm de largura e 200 nm de espessura) de óxido de índio e estanho (ITO) empregando a técnica de RF-Sputtering. Sobre os substratos de vidro contendo eletrodos ITO, o material PEL foi deposito empregando a técnica de impressão serigráfica manual com uma tela de 77 fios/cm e duas camadas sobrepostas desse material foram depositadas para reduzir a formação de orifícios causadores de curtos circuitos nos dispositivos EL. Em seguida, os filmes do material PEL foram aquecidos a 80 °C em uma estufa durante 30 min para a remoção de solvente. Por fim, sobre a camada ativa seca foram depositados eletrodos de ouro (com 2 mm de largura e 100 nm de espessura) por evaporação térmica, formando o dispositivo eletroluminescente com arquitetura ITO/Camada ativa/Ouro como mostra a Figura 7.

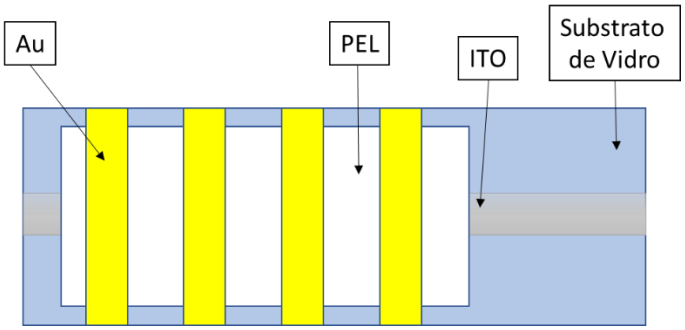


Figura 7 - Arquitetura dos dispositivos eletroluminescentes fabricados com a arquitetura ITO/Camada ativa(PEL)/Ouro.

Para fabricação de dispositivos totalmente impressos por serigrafia o desenho das camadas fora alterado, mantendo o procedimento de limpeza com banhos ultrassônicos previamente ao início da deposição das camadas. A Figura 8 representa os padrões negativos gravados na tela de serigrafia. Há padrões para fabricação das camadas dos dispositivos EL e para as medidas elétricas e morfológicas das camadas impressas. Para os dispositivos EL, a camada eletrodo transparente possui 3x2 cm, a camada ativa 2x1 cm e ao camada eletrodo opaco é constituída por três círculos com área de 1 cm^2 cada. Adicionalmente, nesta etapa foi produzido um barramento para facilitar o contato com o eletrodo transparente, sendo este um contorno de 2,6x1,6 cm. Para as medidas elétricas e caracterização morfológica foi utilizado um padrão de quadrados de lados 2,5 cm.

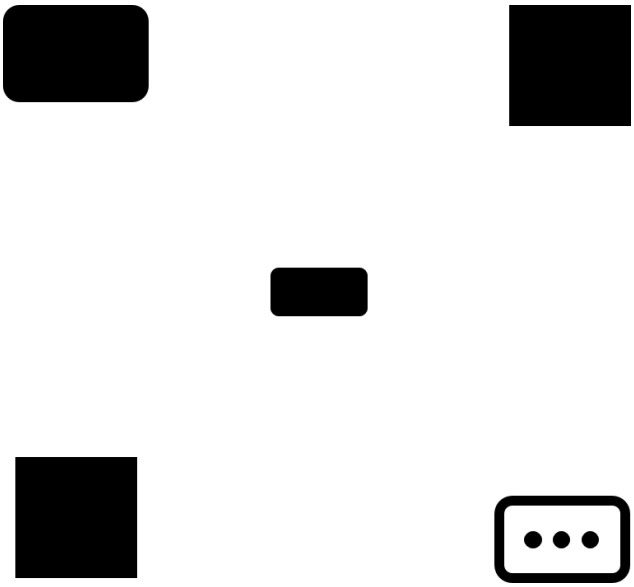


Figura 8 – Padrões negativos para impressão das tela de serigrafia (fotolito) utilizadas para deposição dos filmes dos materiais PCT, PTF e PEL.

3.5. Métodos de caracterização

3.5.1. Caracterização optoeletrônica dos dispositivos eletroluminescentes

A caracterização elétrica dos dispositivos foi realizada utilizando uma estação de fonte/medidas Keithley, modelo 2410. Com este instrumento foram obtidas curvas da corrente elétrica que flui pelo dispositivo em função da tensão de excitação. A luminância dos dispositivos foi obtida, simultaneamente às medidas de caracterização elétrica, utilizando um fotodiodo produzido pela Hamamatsu, modelo S1133-01, acoplado a um eletrômetro Keithley, modelo 6717A. Com este sistema (Figura 9) foi possível obter curvas da luminância dos dispositivos em função da tensão de excitação (curvas L vs. V), ao mesmo tempo em que foram obtidas as curvas da corrente elétrica no dispositivo em função da tensão de excitação (I vs. V). Além disso, um sistema composto por um espectrômetro *Ocean Optics*, modelo HR4000 foi empregado para obtenção dos espectros de eletroluminescência dos dispositivos, bem como para a determinação de coordenadas colorimétricas da luz emitida.

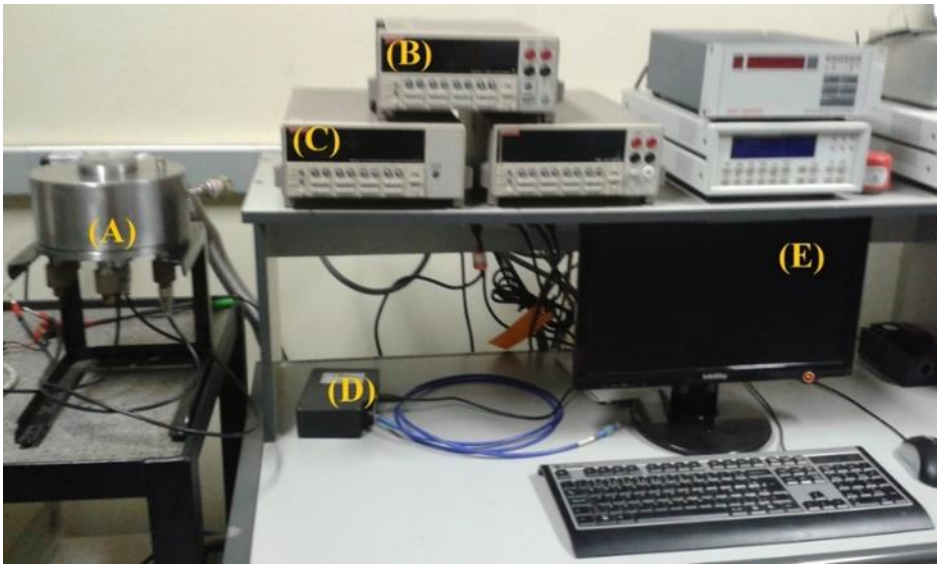


Figura 9 - Foto do sistema de medidas optoeletrônicas com indicações dos aparelhos utilizados. (A) câmara de vácuo onde as amostras foram inseridas durante a caracterização e onde o fotodiodo foi acoplado; (B) fonte/medidor de tensão e corrente; (C) eletrômetro acoplado ao fotodiodo; (D) espectrômetro com cabo de fibra óptica; (E) computador para gerenciamento do sistema e coleta de dados.

3.5.2. Método de análise de dados eletro-ópticos dos dispositivos eletroluminescentes.

As análises dos resultados provenientes da caracterização optoeletrônica dos dispositivos eletroluminescentes foram realizadas com auxílio de um algoritmo desenvolvido em linguagem Python, o qual utiliza dos parâmetros de eficácia luminosa espectral (K) de 2.10^9 cd/A e área do dispositivo de 1.10^{-5} cm² (A), onde a luminância dos dispositivos é determinada como $L = i_f\ K$, onde i_f representa a corrente no fotodiodo.

Com estes resultados, o algoritmo gera um gráfico com dois eixos verticais com valores de corrente elétrica (em A) e luminância (em cd/m²) em função da tensão (em V) aplicada ao dispositivo. Então, foi determinada a linha de base (L_{base}) da luminância, sendo a média dos valores de foto-corrente do sistema quando no escuro (ausência de luz), sendo este o valor médio da linha de base nomeado de VMLB. Em seguida, a regressão linear da curva de log da luminância em função da tensão foi realizada e seu coeficiente é tido como Taxa da Luminância (TL), medido em décadas/V. O parâmetro de desempenho tensão de operação (V_{op}), com a unidade de Volts, foi determinado a partir do coeficiente linear da regressão (CO), de TL e de VMLB como $V_{op} = \frac{VMLB - CO}{TL}$. Do coeficiente angular da regressão linear de um gráfico di-log da eficácia luminosa (Efc) em função da corrente elétrica (i) dos

dispositivos EL, onde a eficácia luminosa foi obtida como $Efc = \frac{L*A}{i}$, obteve-se o parâmetro de desempenho Taxa de eficácia (TE), o qual foi medida em unidades de décadas/década.

Com base nos resultados quantitativos do parâmetro de TL da ML1, ML2 e ML3, os resultados foram categorizados qualitativamente como:

- **Alto desempenho (AD)**: Dispositivos que apresentaram TL acima de 0,075 década/V.
- **Médio desempenho (MD)**: Dispositivos que apresentaram TL abaixo de 0,075 década/V.
- **Não funcional (NF)**: Dispositivos que não apresentaram eletroluminescência.

3.5.3. Caracterização morfológica

3.5.3.1 Microscopia óptica

Nas amostras de filmes produzidos por serigrafia sobre vidro foram realizadas microscopias óptica no modo transmissivo para quantificação da proporção de orifícios existentes nos filmes. A partir das imagens de microscopia óptica com aumento de 100 vezes em escala de cinza foi determinada a área percentual de orifícios utilizando uma rotina computacional. A rotina de análise foi desenvolvida com cinco passos principais:

1° - Contagem do número total de pixels n da imagem em escala cinza. Onde, a intensidade de cada um desses pixels é definida por um valor V entre 0 (preto) e 1 (branco).

2° - A intensidade média dos pixels foi calculada utilizando a equação:

$$V_m = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} V_i}{n} \qquad \text{Equação 1}$$

3° - Após a determinação da intensidade média dos pixels, foi realizada a seguinte substituição de valores:

Se $Vp > V_m$ então $Vp = 1$

Se $Vp < V_m$ então $Vp = 0$

4° - Contagem do número total de pixels com valor igual a 1 (n_B).

5° - A área relativa de orifícios foi, então, calculada como a porcentagem de pixels brancos em relação ao número total de pixels, como $A\% = 100\ \frac{n_B}{n}$.

3.5.3.2 Perfilometria

Foram realizadas perfilometrias com uso de um perfilômetro de contato Dektak XT, da Bruker, com o intuito de determinar a espessura, rugosidade, uniformidade e reprodutibilidade dos diversos filmes produzidos com PEL, PTF e PCT. As medidas de espessura e rugosidade, as quais serão genericamente representadas por M_e, foram feitas ao longo do filme em 3 regiões distintas em um conjunto de 5 amostras para cada tipo de filme (para a deposição de cada material com uma determinada lineatura de tela). Os valores médios das espessuras e rugosidades, $\overline{M_e}$, foram calculados com base em todas as medidas das amostras, sendo:

$$\overline{M_e} = \frac{\sum_1^N M_e}{N} \qquad \text{Equação 2}$$

onde N representa o número total de medições (que foi igual a 15) para cada conjunto de amostras e M_e o valor de cada uma das medidas obtidas, seja de espessura ou de rugosidade.

A reprodutibilidade (R) e a uniformidade (*U*) dos filmes foram calculadas em termos da média e do desvio padrão das medidas de espessura realizadas no conjunto contendo 5 amostras. Primeiramente, foi calculada a média dos 3 valores obtidos em 3 regiões diferentes de uma mesma amostra, chamada de M_A, bem como o desvio padrão dessas medidas, chamado DP_A. Em seguida, foi calculado um valor médio (M_C) e desvio padrão (DP_C) a partir das espessuras médias. Então, a reprodutibilidade, R, foi calculada como

apresentado na equação (3) e a uniformidade foi calculada segundo o que descreve a equação (4), como segue:

$$R = 100\left[1 - \frac{DP_C}{M_C}\right] \qquad \text{Equação 3}$$

$$U = 100\left[1 - \frac{\overline{DP_A}}{M_C}\right] \qquad \text{Equação 4}$$

Onde $\overline{DP_A}$ representa a média dos desvios padrões para as medidas da espessura média de cada amostra.

3.5.4. Medidas de resistência de folha

A técnica de medida de 4-pontas foi empregada para a determinação da resistência de folha dos filmes e da condutividade elétrica dos materiais. As medidas foram realizadas utilizando um sistema de fonte/medição Keithley, modelo 2410 e o sistema de contatos elétricos esquematizado na Figura 17, onde a distância *s* foi de 2,5 mm e os comprimentos *A* e *D* foram de 2,5 cm.

A resistividade elétrica dos materiais caracterizados foi determinada com uso da equação:

$$\rho = 2\pi s\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{I}} \qquad \text{Equação 5}$$

a qual é válida quando a largura e comprimento dos filmes caracterizados é muito superior à distância *s* [43].

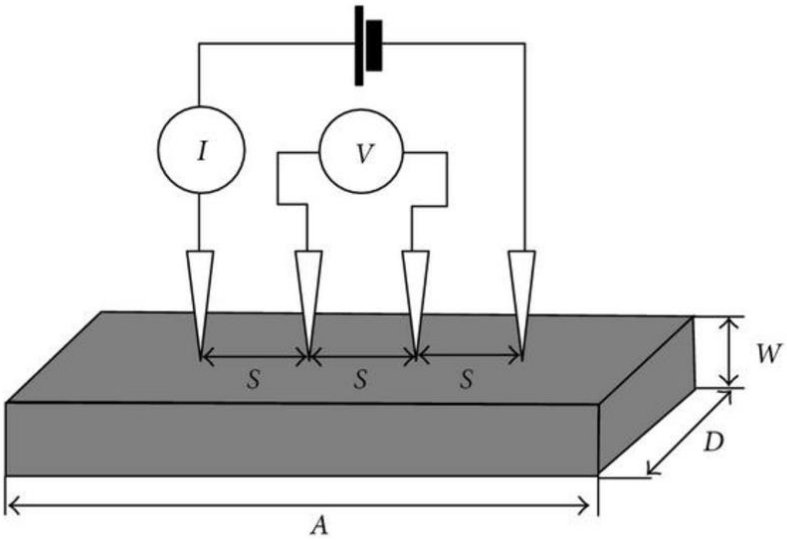


Figura 10 - Esquema de montagem do sistema para realização de caracterização elétrica de filmes empregando-se o método de 4-pontas colineares. Retirado de [43].

A condutividade elétrica dos materiais foi determinada como o inverso da resistividade e a resistência de folha foi determinada como $R_S = \frac{\rho}{w}$, onde *w* representa a espessura do filme depositado [43].

3.5.5. Medidas de transmitância óptica

Com a finalidade de determinar a transmitância óptica (T) dos filmes produzidos com a pasta transparente condutora (PCT) foi utilizado o espectrofotômetro Varian Cary 50, com medições no intervalo de comprimentos de onda de 400 nm a 800 nm. A absorbância dos filmes e o coeficiente de absorção ótico dos materiais foram determinados, a partir de medidas da transmitância óptica dos filmes (*T*) seguindo a relação Lambert-Beer [44] como: $A = -\ln(T)$ e $\alpha = -\frac{\ln T}{w}$, respectivamente.

3.6. Experimento Fatorial

A fim de estudar os efeitos das lineaturas das telas de deposição dos materiais PCT, PEL e PTF, bem como do modo de polarização dos dispositivos (direta e reversa) nos

parâmetros de desempenho de dispositivos eletroluminescentes impressos por serigrafia, foi utilizada a metodologia de design de experimentos denominada “Experimento Fatorial Completo” e análise de dados pela metodologia de análise de variância (ANOVA). Neste trabalho, foram utilizados 4 fatores (Lineaturas das telas para deposição dos materiais PCT, PEL, PTF e regime de polarização) sendo considerado 2 níveis (valor mínimo e máximo que cada fator pode assumir). Na Tabela 3 apresentamos os valores utilizados para as lineaturas de telas empregadas na fabricação dos dispositivos EL , bem como os valores atribuídos ao regime de polarização direta (+1), no qual o eletrodo de ITO foi polarizado positivamente, e de polarização reversa (-1), no qual o eletrodo de ITO foi polarizado negativamente.

Tabela 3 – Valores de lineatura de tela definidas para deposição de cada material, utilizado para gerar o design experimental para fabricação de dispositivos EL por serigrafia.

Fator	**Valor**	
PCT	90	150
PEL	60	120
PTF	60	120
POL	-1	+1

Adicionalmente, o experimento fatorial completo foi realizado empregando-se duas réplicas de amostras, cada uma contendo dois dispositivos, e um ponto central. Com esta configuração, o experimento foi realizado com a fabricação e caracterização de 20 amostras produzidas com as combinações de telas apresentas na Tabela 4. Para cada uma dessas amostras foram realizadas caracterizações eletro-ópticas em dois dispositivos, sendo estes realizados em regime de polarização direta e reversa. Desta maneira, com a realização dos experimentos foram obtidos 80 valores para cada um dos parâmetros de desempenho dos dispositivos. Anteriormente à análise de variância cada um dos parâmetros de desempenho foi normalizado pela média, isto é, os valores dos parâmetros de desempenho foram calculados em termos percentuais em relação ao valor médio.

Tabela 4 – Descrição das combinações de lineaturas de telas empregadas durante a caracterização dos dispositivos EL segundo o design do Experimento Fatorial Completo.

PCT (fios/cm)	EL (fios/cm)	PTF (fios/cm)
90	60	120
90	120	120
90	120	60
90	60	60
90	60	120
90	120	60
90	120	120
90	60	60
120	90	90
120	90	90
120	90	90
120	90	90
150	120	120
150	60	120
150	60	60
150	120	60
150	120	120
150	120	60
150	60	120
150	60	60

Para gerar o design experimental fatorial completo e para análise dos resultados encontrados na caracterização eletro-óptica dos dispositivos EL foi utilizado o software Chemoface considerando-se o nível de confiabilidade de 95%. Com esta ferramenta foram gerados os diagramas de Pareto para a determinação da influência de cada um dos fatores nos parâmetros de desempenho dos dispositivos. Como os parâmetros de desempenho dos dispositivos foram normalizados pela média, os diagramas de Pareto apresentam de maneira direta o percentual de influência (aumento ou redução em relação à média) de um determinado fator em cada parâmetro de desempenho dos dispositivos.

4. Resultados

Neste capítulo, apresentamos os resultados obtidos utilizando os métodos descritos no capítulo 3. Na seção 4.1 apresentamos o estudo da influência da composição da camada ativa nas propriedades optoeletrônicas dos dispositivos eletroluminescentes, na seção 4.2

apresentamos o estudo das propriedades elétricas, ópticas e morfológicas dos filmes produzidos com os materiais PTF, PEL e PCT em função da lineatura das telas serigráficas e na seção 4.3 apresentamos o estudo da influência da lineatura das telas serigráficas nos parâmetros de desempenho dos dispositivos eletroluminescentes.

4.1. Estudo da influência da composição do material PEL nas propriedades optoeletrônicas dos dispositivos eletroluminescentes

A influência da composição do material eletroluminescente, PEL, nas propriedades optoeletrônicas dos dispositivos eletroluminescentes foi avaliada com a obtenção dos parâmetros de desempenho dos dispositivos (conforme apresentado na seção 3.5.2 do capítulo de materiais e métodos experimentais). Para isto, foram produzidos dispositivos eletroluminescentes (conforme a metodologia apresentada na seção 3.4 do capítulo de materiais e métodos experimentais) com diferentes concentrações dos componentes condutor, isolante e eletroluminescente, conforme descrito na seção 3.2 do capítulo de materiais e métodos experimentais. O estudo apresentado nesta seção foi realizado em duas etapas, uma em que as concentrações das fases condutora e eletroluminescente foram variadas conforme apresentado na Figura 2. Na segunda etapa, a concentração da fase eletroluminescente foi mantida constante, em valor estabelecido durante a primeira etapa, e a concentração da fase condutora foi sistematicamente variada, conforme apresentamos na Figura 3.

A Figura 11 apresenta um exemplo de curva característica, obtida com a caracterização optoeletrônica dos dispositivos EL, da qual os parâmetros de desempenho do dispositivos, taxa de luminância (TL), taxa de eficácia (TE) e tensão de operação (V_{op}), foram determinados. Os parâmetros de desempenho do dispositivo (composto por 87,5% de Zn_2SiO_4:Mn e 12,5% da ML2), obtidos a partir dos dados apresentados na Figura 11 no regime de polarização direta, foram (74,5 ± 0,7) 10^{-3} década/V para taxa da luminância (TL), (5,48 ± 0,6) década/década para taxa da eficácia e (34 ± 3) V para tensão de operação. A partir dos dados apresentados na Figura 11, pôde-se determinar também que o dispositivo apresentou luminância superior a 300 cd/m² (para 110 V). Além disto, na Figura 12 apresentamos o espectro de emissão e o diagrama de cromaticidade CIE obtido deste dispositivo. Destes resultados, determinamos que os dispositivos EL produzidos tem emissão de luz com pico de emissão no comprimento de onda de onda 534 nm, com

coordenadas CIE (x = 0,2608 / y = 0,6782) e pureza de cor de 86,9%, obtidos com referência no iluminante C.

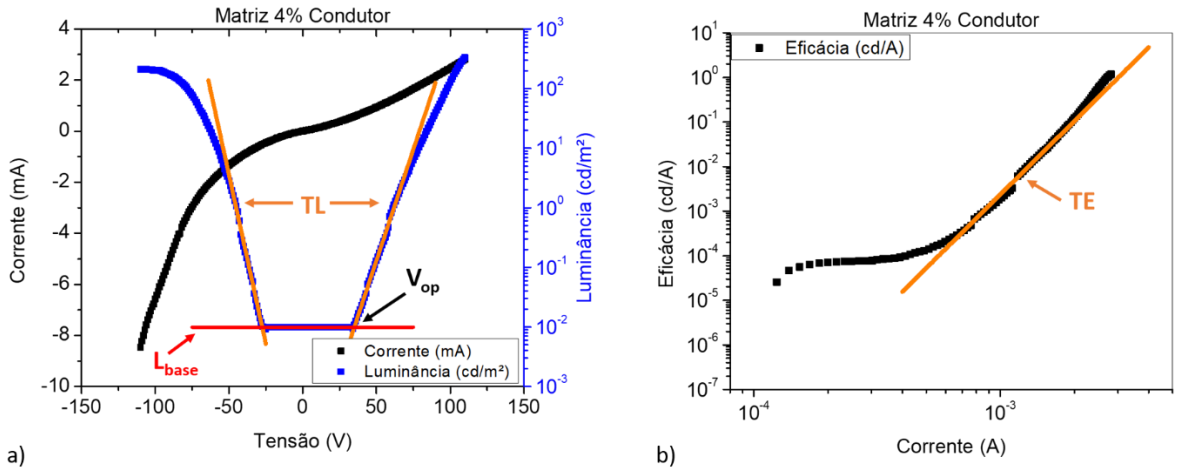


Figura 11 - Curva de corrente elétrica e log da luminância versus tensão de excitação e b) log da eficácia luminosa versus log da corrente elétrica, exibindo uma fotografia de um exemplar de amostra do tipo ITO/PEL/Ouro.

Os parâmetros de desempenho dos dispositivos EL produzidos com as diferentes composições do material PEL (Figura 2) estão apresentados na Figura 13, onde os valores positivos (negativos) correspondem àqueles obtido de dispositivos operando em regime de polarização direta (reversa). Nesta figura, verificam-se apenas dados obtidos de dispositivos EL funcionais (os quais apresentaram eletroluminescência). Desta maneira, verifica-se na Figura 13 que todos os dispositivos produzidos com material PEL-ML1 (obtido a partir da matriz ML1, que contém 1,8% de PEDOT:PSS) foram funcionais, que os materiais PEL-ML3 (obtidos a partir da matriz ML3, que contém 6,9% de PEDOT:PSS) não resultaram em dispositivos funcionais e que apenas os compósitos contendo 92,5%, 90,0% e 87,5% de Zn_2SiO_4:Mn disperso na matriz ML2 (contendo 4,4% de PEDOT:PSS) resultaram em dispositivos funcionais.

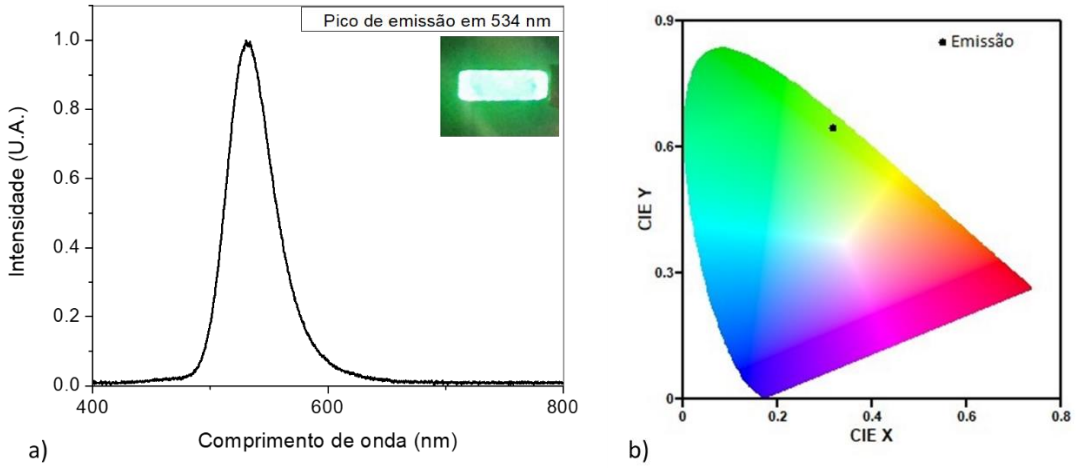


Figura 12 – a) Espectro de emissão e b) Diagrama de cromaticidade CIE característicos dos dispositivos EL produzidos com o compósito PEL.

A Figura 13(a) apresenta valores correspondentes à tensão de operação V_{op}. Nesta figura, apresentamos dados de $^{100}/_{V_{op}}$ por este fator ser inversamente proporcional à tensão de operação e, deste modo, apresentar valores maiores para dispositivos com melhor desempenho (menor tensão de operação). Na Figura 13(a) verifica-se que, considerando o desvio padrão do conjunto de dados, os dispositivos EL apresentaram desempenho aproximadamente iguais em termos da tensão de operação. Contudo, em termos absolutos, os dispositivos produzidos com material PEL contendo concentrações de Zn_2SiO_4:Mn inferiores a 87.5%, operando em regime de polarização direta, apresentaram valores do parâmetro $^{100}/_{V_{op}}$ inferiores aos obtidos dos demais dispositivos.

As taxas de luminância (TE) e taxas de eficácia (TL) dos dispositivos EL são apresentadas nas Figura 13(b) e Figura 13(c) respectivamente. A análise destes parâmetros de desempenho indica que dispositivos produzidos com material PEL-ML2 apresentam melhor desempenho que aqueles produzidos com o material PEL-ML1. Para cada concentração de Zn_2SiO_4:Mn, verifica-se nas Figura 13(b) e Figura 13(c) que os parâmetros TL e TE de dispositivos produzidos com material PLE-ML2 são superiores aos dos dispositivos produzidos com o material PEL-ML1.

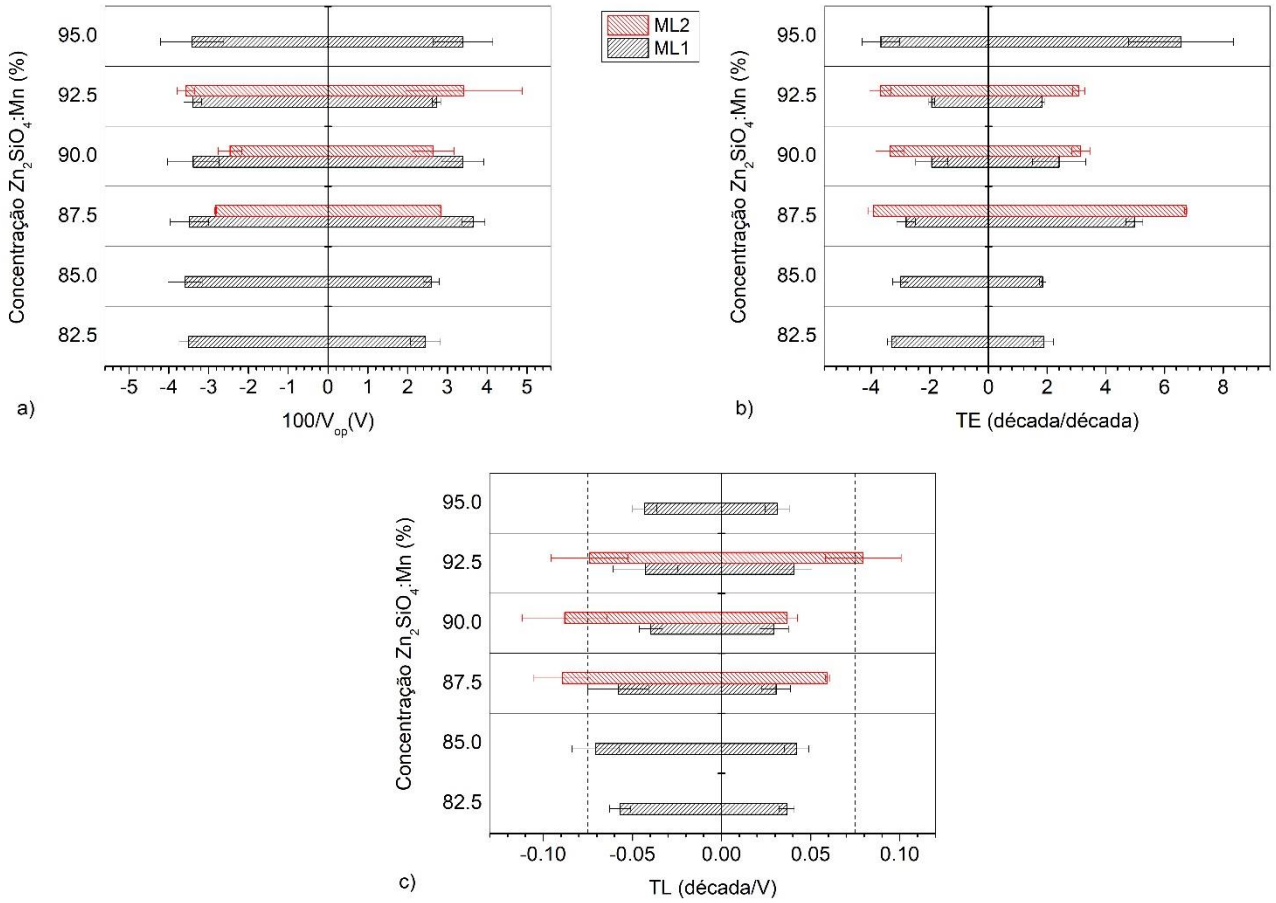


Figura 13 - Parâmetros de desempenho dos dispositivos EL produzidos com materiais PEL obtidos a partir das matrizes ML1 e ML2 em função da proporção em massa de material eletroluminescente inorgânico. (a) $^{100}/_{V_{op}}$, (b) taxa de eficácia (TE) e (c) taxa de luminância (TL). Nesta figura a linha tracejada representa o limiar de referência para categorização dos dispositivos como de alto ou médio desempenho

Com base nos parâmetros de desempenho apresentados na Figura 13 levamos em conta o parâmetro TL para categorizar os dispositivos EL como não funcionais (NF), de médio desempenho (MD) e de alto desempenho (AD). Adotamos este critério por não haver variações significativas nas tensões de operação e por priorização da luminância dos dispositivos em detrimento da eficácia. Para categorização dos dispositivos adotamos a taxa de luminância de 0,075 década/V como referência, onde os dispositivos que apresentaram TL superior a este valor (independentemente do regime de polarização) foram categorizados com AD e na condição posta como MD. A Tabela 5 apresenta o resultado da categorização dispositivos produzidos com as três matrizes líquidas.

Tabela 5 - Tabela de categorização dos dispositivos produzidos: alto desempenho (AD); médio desempenho (MD); não funcional (NF).

		ML1	ML2	ML3
Zn_2SiO_4:Mn	95,0%	MD	NF	NF
	92,5%	MD	AD	NF
	90,0%	MD	AD	NF
	87,5%	MD	AD	NF
	85,0%	MD	NF	NF
	82,5%	MD	NF	NF

Com estes resultados, foi possível observar que os dispositivos produzidos com compósitos contendo de 87,5% a 92,5% em massa de Zn_2SiO_4:Mn dispersos na matriz ML2 foram os que apresentaram melhor desempenho. Dentre estes materiais, aquele produzido com menor concentração em massa de material de Zn_2SiO_4:Mn (87,5%) permite a formação de pastas com maior fluidez. Por esta razão, selecionamos esta concentração de Zn_2SiO_4:Mn para a produção de material PEL. Além disso, os resultados apresentados na Tabela 5 sugerem que há um intervalo de concentração da fase condutora na ML que permite a obtenção de materiais PEL funcionais.

A Figura 14 apresenta os parâmetros de desempenho de dispositivos EL produzidos com 87,5% de material eletroluminescente e diferentes ML na qual a concentração da fase condutora foi variada no intervalo de 1% a 6% com passos de 1%. Como pode ser observado, os dispositivos fabricados com os materiais PEL obtidos a partir das matrizes contendo 3%, 4%, 5% de PEDOT:PSS em massa apresentaram parâmetros de desempenho iguais dentro da incerteza experimental. Por outro lado, os dispositivos produzidos com material PEL obtido a partir das matrizes contendo 1% e 2% em massa de PEDOT:PSS apresentaram parâmetros TE e TL inferiores aos apresentados pelos demais dispositivos.

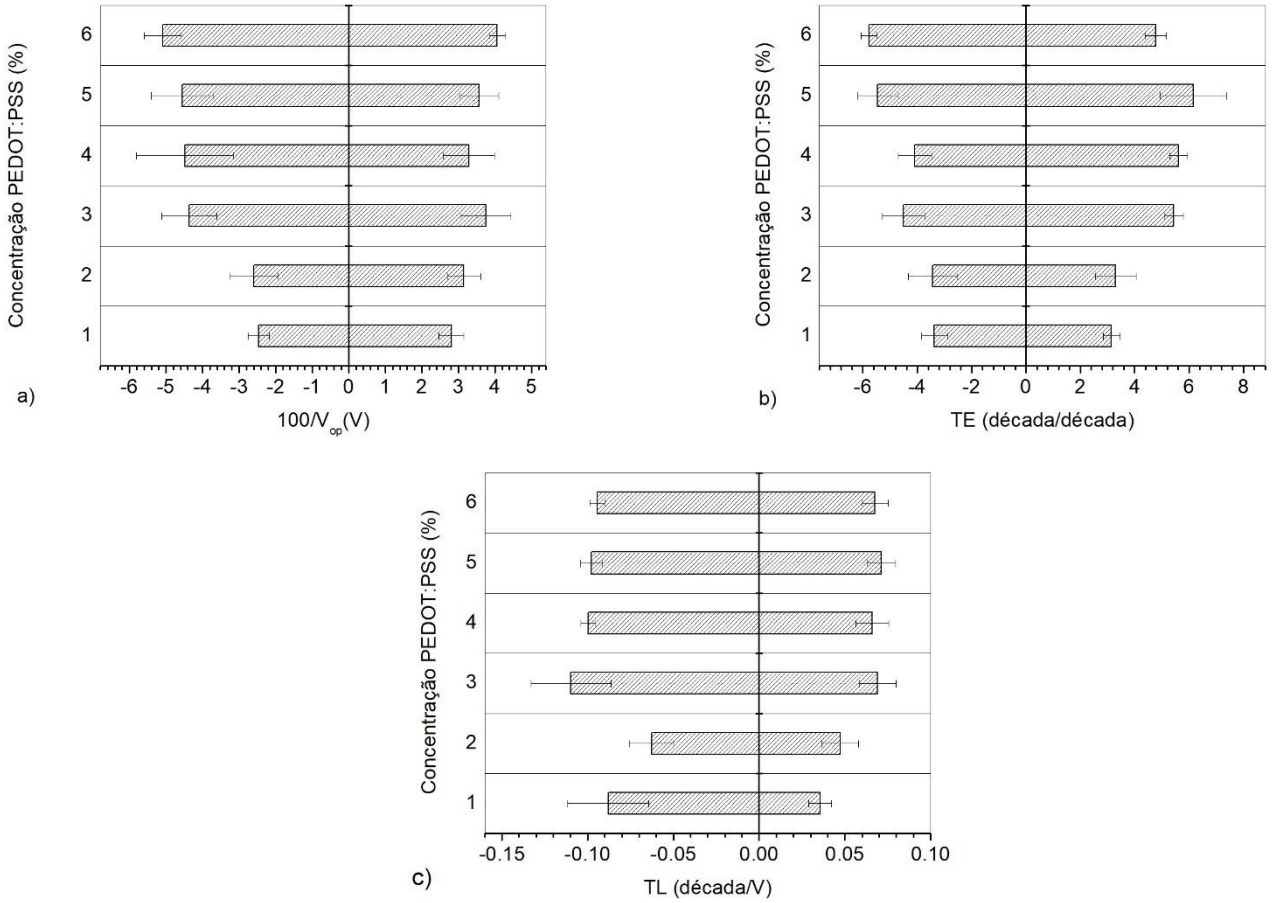


Figura 14 - Parâmetros de desempenho dos dispositivos EL produzidos com materiais PEL obtidos a partir matrizes líquidas com diferentes concentrações de PEDOT:PSS e concentração de material inorgânico eletroluminescente fixa (a) $^{100}/_{V_{op}}$, (b) taxa de eficácia (TE) e (c) taxa de luminância (TL).

Tomando como referência os resultados apresentados na Figura 14, qualquer uma das composições do material PEL obtida a partir de matrizes contendo concentração de PEDOT:PSS entre 3% e 6% em massa são indicadas para a produção de dispositivos EL. Neste caso, adotamos como composição padrão do material PEL a concentração de 87,5% de Zn_2SiO_4:Mn e 12,5% da matriz líquida composta por 4% de PEDOT:PSS e 96% de fase isolante (composta por 20,16% de GPTMS e 75,84% de HPC).

4.2. Estudo das propriedades elétricas, ópticas e morfológicas de filmes produzidos com a impressão serigráfica dos materiais PTF, PEL e PCT em função da lineatura de tela.

Nesta seção apresentamos resultados obtidos com a caracterização morfológica, elétrica e óptica de filmes dos materiais PTF, PEL e PCT impressos por serigrafia com telas com diferentes lineaturas, conforme apresentado na seção 3.3 do capítulo de materiais e métodos experimentais. As metodologias utilizadas para a caracterização morfológicas dos filmes estão apresentadas na seção 3.5.3, a partir das quais determinamos o percentual de orifícios, espessura, rugosidade, uniformidade e reprodutibilidade dos filmes produzidos. A condutividade elétrica dos materiais PCT e PTF, bem como a resistência de folha dos filmes produzidos com estes materiais, foram obtidas pelos métodos de caracterização elétrica apresentados na seção 3.5.4. O coeficiente de absorção óptica do material PCT, bem como a transmitância de luz visível dos filmes produzidos com este material, foram obtidas com o método de caracterização óptica apresentado na seção 3.5.5. Os resultados obtidos a partir da caracterização dos filmes produzidos com os materiais PEL, PTF e PCT estão apresentados nas seções 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3 respectivamente.

4.2.1. Filmes de Pasta Eletroluminescente (PEL)

A Figura 15 apresenta um exemplo de imagem obtida utilizando a técnica de microscopia óptica, onde a Figura 15(a) apresenta a imagem obtida sem nenhum tratamento, em escala de cinza. Por outro lado, a Figura 15(b) apresenta a imagem binária gerada com uso do programa de tratamento de imagens (apresentado na seção 3.5.3.1), a partir da qual determinamos o percentual de orifícios, calculado como a porcentagem da área do filme não revestida pelo material depositado.

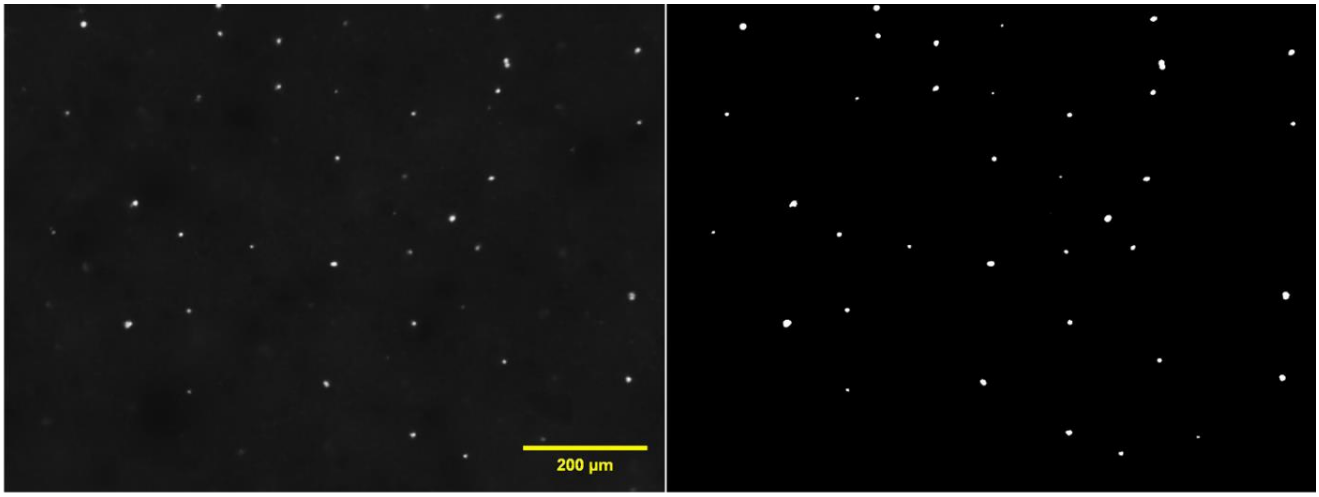


Figura 15 – Exemplo de um resultado obtido com a caracterização de um filme do material PEL depositado com tela de 60 fios/cm obtido pela técnica de microscopia óptica. a) imagem sem tratamento e b) imagem tratada com o programa de tratamento de imagens apresentado na seção 3.5.3.1.

Os valores do percentual de orifícios em função da lineatura de tela estão apresentados na Figura 16, onde é possível observar que todos os filmes obtidos com o material PEL apresentam percentual de orifícios inferior a 1%. Contudo, os filmes produzidos com tela de 120 fios/cm apresentaram a menor percentual de orifícios, (0,2 ± 0,2) %, enquanto que os filmes produzidos com tela de 180 fios/cm apresentaram a maior percentual de orifícios, (1,0 ± 0,6)%.

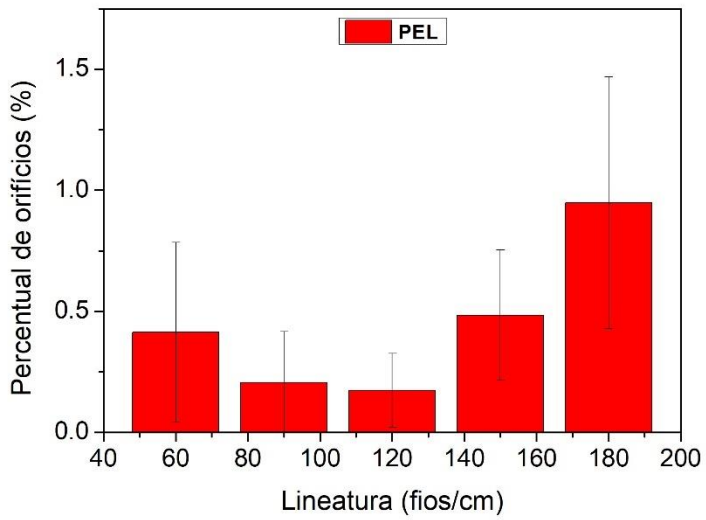


Figura 16 – Resultados do percentual de orifícios em função da lineatura de tela obtidos a partir da caracterização de filmes do material PEL com a técnica de microscopia óptica.

A Figura 17 apresenta um resultado típico obtido com a perfilometria dos filmes produzidos com o material PEL, a partir do qual foi possível determinar espessura, rugosidade, uniformidade e reprodutibilidade destes filmes. A espessura e a rugosidade dos filmes do material PEL em função da lineatura de tela estão apresentadas na Figura 18(a). Neste resultado se verifica uma redução sistemática da espessura dos filmes com o aumento da lineatura das telas, indicando a possibilidade de produção de filmes do material PEL com espessura entre 10 e 25 μm. Por outro lado, os filmes produzidos com telas de 150 fios/cm e de 180 fios/cm apresentaram espessuras iguais dentro da incerteza experimental, já que estas telas apresentam aberturas de malha aproximadamente iguais, conforme apresentado na seção 3.3.

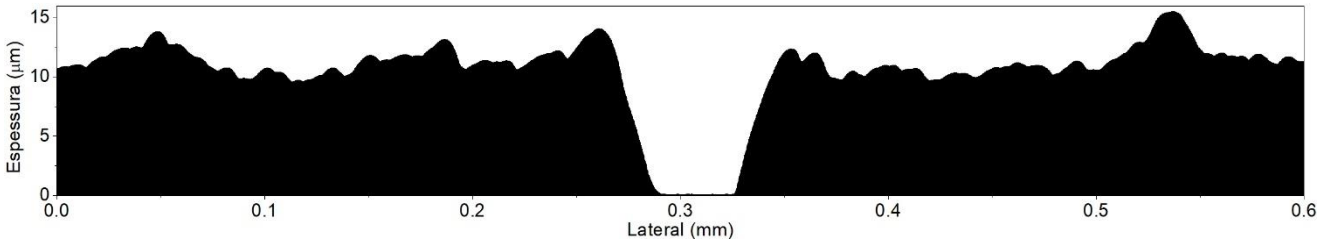


Figura 17 – Resultado de caracterização morfológica de um filme do material PEL depositado com tela de 150 fios/cm obtido com a técnica de perfilometria.

Em termos de rugosidade, os filmes produzidos com o material PEL utilizando telas com diferentes lineaturas apresentaram características aproximadamente iguais, com valores de rugosidade em torno de 3 μm, conforme apresentado na Figura 19(a). A uniformidade e reprodutibilidade dos filmes foram avaliadas e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 18(b), onde verifica-se que a uniformidade e a reprodutibilidade dos filmes apresentaram valores entre 85 e 94% e 82 e 95% respectivamente.

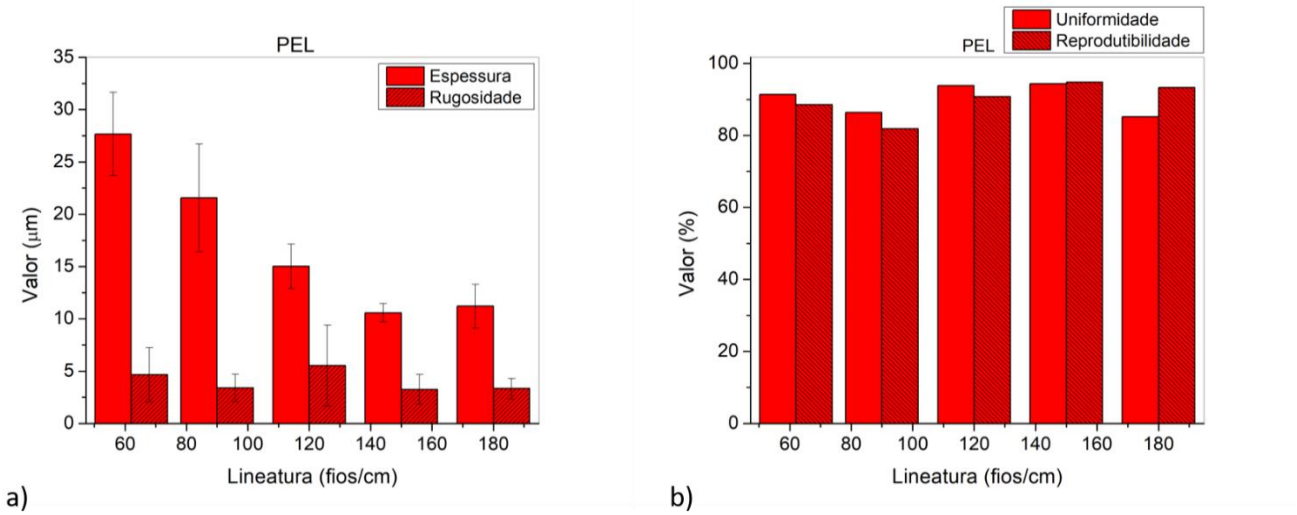


Figura 18 - Resultados de caracterização morfológica como funções da lineatura de tela obtidos a partir da caracterização de filmes do material PEL com a técnica de perfilometria: a) espessura e rugosidade e b) uniformidade e reprodutibilidade.

Com a finalidade de apresentar resumidamente as principais propriedades dos filmes produzidos com o material PEL depositado com telas com diferentes lineaturas, apresentamos na Tabela 6 os valores obtidos para o percentual de orifícios e para a espessura dos filmes. Com base nestes dados, selecionamos as telas com lineaturas de 60, 90 e 120 fios/cm para a deposição do material PEL durante a fabricação dos dispositivos EL, por estas telas produzirem filmes como menores percentuais de orifícios e maiores variações de espessura.

Tabela 6 – Quadro resumido das propriedades físicas dos filmes produzidos com o material PEL utilizando telas serigráficas com diversas lineaturas.

Lineatura (fios/cm)	Percentual de orifícios (%)	Espessura (µm)
60	0,4 ± 0,4	28 ± 4
90	0,2 ± 0,2	22 ± 5
120	0,2 ± 0,2	15 ± 2
150	0,5 ± 0,3	11 ± 1
180	0,9 ± 0,5	11 ± 2

4.2.2. Filmes de pasta prata (PTF)

Em relação ao percentual de orifícios, o material PTF depositado com telas de 150 e 180 fios/cm resultou em filmes com percentual de orifícios muito superior aos dos filmes produzidos com as demais telas (Figura 19a), os quais apresentaram valores inferiores a 0,1%. Devido ao relativamente elevado percentual de orifícios apresentado pelos filmes do material PTF produzidos com a tela de 180 fios/cm, estes filmes não foram desconsiderados durante a realização das demais caracterizações.

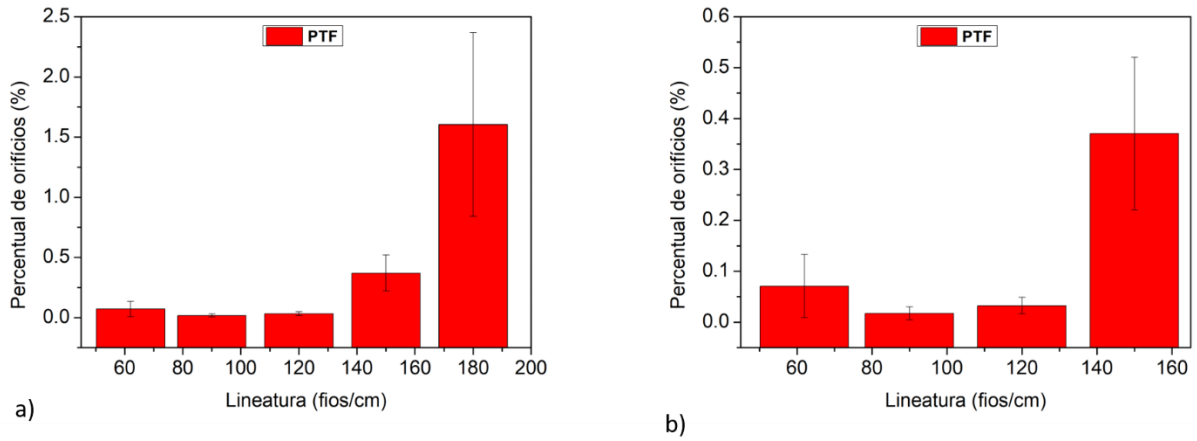


Figura 19 - Resultados do percentual de orifícios em função da lineatura de tela obtidos a partir da caracterização de filmes do material PTF com a técnica de microscopia óptica.

A Figura 20 apresenta um resultado representativo do conjunto de dados obtidos com a caracterização morfológica dos filmes do material PTF com a técnica de perfilometria. Com a realização da caracterização morfológica dos filmes do material PTF pela técnica de perfilometria, verificou-se um comportamento de redução da espessura dos filmes com o aumento da lineatura das telas, o qual pode ser verificado na Figura 21(a). Nesta mesma figura, verifica-se que a rugosidade dos filmes produzidos se manteve aproximadamente independente da lineatura da tela de deposição se considerada a incerteza experimental. Destes resultados, pode-se verificar a possibilidade de fabricação de filmes com espessuras entre 6 e 13 µm e rugosidades entre 3 e 4 µm.

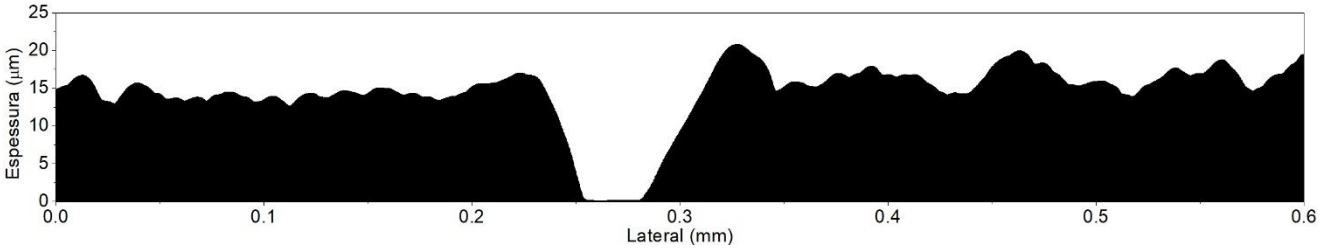


Figura 20 - Resultado de caracterização morfológica de um filme do material PTF depositado com tela de 150 fios/cm obtido com a técnica de perfilometria.

A uniformidade e a reprodutibilidade dos filmes produzidos com o material PTF apresentaram valores entre 74% a 87% e 80% a 94% respectivamente, conforme apresentado na Figura 21(b). Estes resultados indicam que a técnica de deposição serigráfica, mesmo do tipo manual, é apropriada para a produção de filmes do material PTF de maneira uniforme e reprodutível.

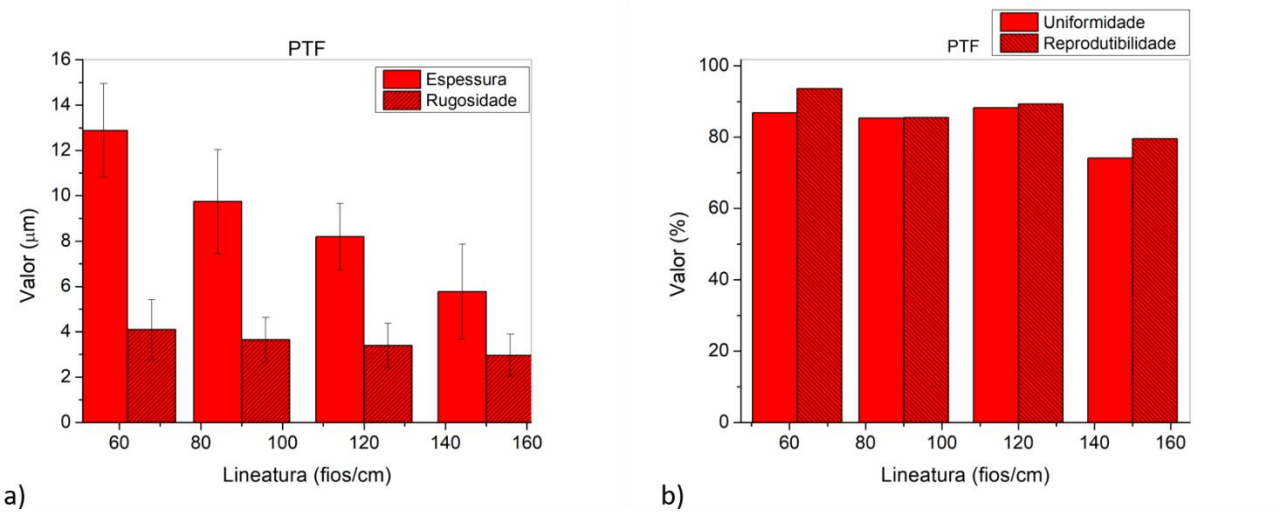


Figura 21 – Resultados de caracterização morfológica como funções da lineatura de tela obtidos a partir da caracterização de filmes do material PTF obtidos com a técnica de perfilometria: a) espessura e rugosidade e b) uniformidade e reprodutibilidade.

A Figura 22 apresenta resultados de caracterização elétrica dos filmes do material PTF produzidos com telas serigráficas com diversas lineaturas obtidos pelo método de quatro pontas colineares. Com esta metodologia, determinou-se a resistências de folha dos filmes, a qual está apresentada na Figura 22(a), e a condutividade elétrica do material PTF, a qual está apresentada na Figura 22(b).

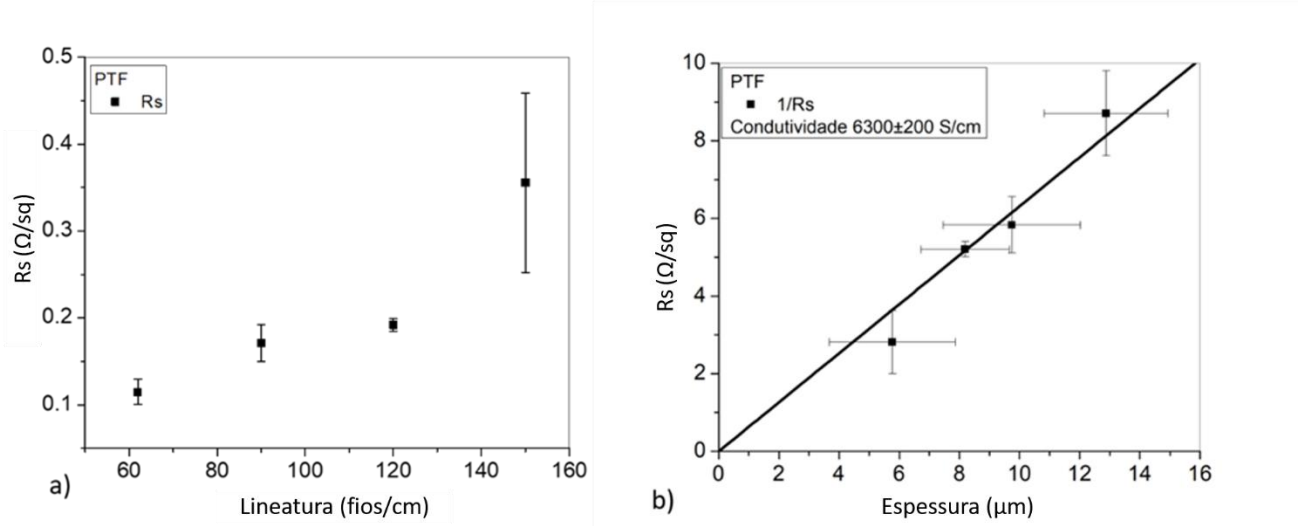


Figura 22 - (a) Resistência de folha em função da lineatura da tela de deposição serigráfica e (b) inverso da resistência de folha em função da espessura, obtidos a partir de resultados de caracterização elétrica de filmes do material PTF pelo método de quatro pontas colineares.

A resistência de folha dos filmes de PTF, conforme se verifica na Figura 22(a), apresenta um crescimento conforme se emprega telas de maior lineatura para a produção dos filmes. Este resultado apresenta consistência, já que telas com maior lineatura resultam em filmes mais finos e, consequentemente, com maior resistência de folha. Estes resultados também indicam a possibilidade de produção de filmes com o material PTF com resistência de folha entre (0,11 ± 0,02) Ω/sq e (0,4 ± 0,2) Ω/sq. A análise dos resultados do inverso da resistência de folha em função da espessura dos filmes de PTF, o qual estão apresentados na Figura 22(b), permitiu a determinação da condutividade elétrica do material como (6,4 ± 0,2).10^3 S/cm. Este valor é aproximadamente 100 vezes inferior àquele da prata metálica (6,3 10^5) S/cm [45], o que é esperado já que o material PTF é produzido com micropartículas de prata dispersas em uma matriz isolante, e está de acordo com os valores de condutividade elétrica de pastas de prata reportados na literatura [46,9].

Com a finalidade de apresentar resumidamente as principais propriedades dos filmes produzidos com o material PTF depositado com telas com diferentes lineaturas, apresentamos na Tabela 7 os valores obtidos para o percentual de orifícios, espessura e resistência de folha dos filmes. Com base nestes dados, selecionamos as telas com lineatura de 60, 90 e 120 fios/cm para a deposição do material PTF durante a fabricação dos dispositivos EL, por estas telas produzirem filmes com menores percentuais de orifícios, menores resistências de folha e maiores variações de espessura.

Tabela 7 - Quadro resumido das propriedades físicas dos filmes produzidos com o material PTF utilizando telas serigráficas com diversas lineaturas.

Lineatura	Percentual de orifícios (%)	Espessura (µm)	Resistência de folha (mΩ/sq)
60	0,1 ± 0,1	13 ± 2	115 ± 14
90	0,02 ± 0,01	10 ± 2	171 ± 21
120	0,03 ± 0,02	8 ± 1	192 ± 7
150	0,4 ± 0,1	6 ± 2	355 ± 103
180	1,6 ± 0,8	-	-

4.2.3. Filmes de pasta condutora transparente (PCT)

O percentual de orifícios nos filmes produzidos com o material PCT (Figura 23) apresentou uma tendência consistente de redução com o aumento da lineatura das telas de deposição. Para os filmes produzidos com tela com menor lineatura, 60 fios/cm, o percentual de orifícios foi de (2,2 ± 0,7)%, valor consideravelmente maior que aquele obtido para os filmes produzidos com telas com lineaturas superiores. O menor percentual de orifícios foi obtido para a deposição do material PCT com a tela de 180 fios/cm, determinado como (0,4 ± 0,2)%.

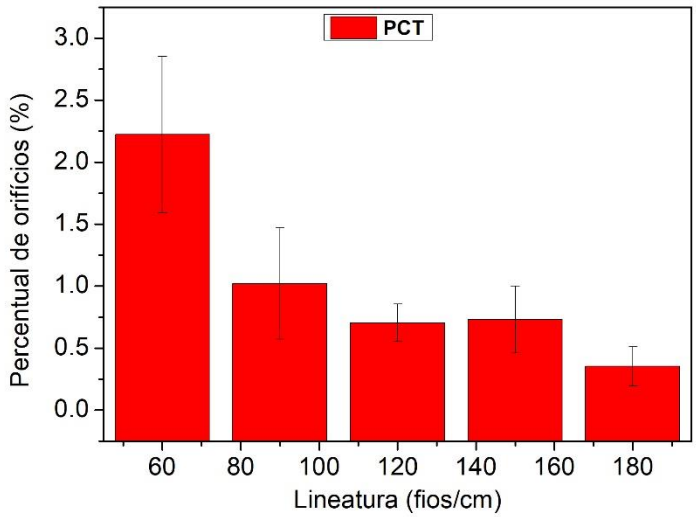


Figura 23 - Resultados do percentual de orifícios em função da lineatura de tela obtidos a partir da caracterização de filmes do material PCT obtidos com a técnica de microscopia óptica.

A Figura 24 apresenta um resultado representativo da caracterização morfológico dos filmes PCT obtidos pela técnica de perfilometria, onde verifica-se a formação de filmes com espessura significativamente inferiores àquelas dos filmes produzidos com os materiais PEL e PTF. Este resultado é consequência da diferença de viscosidade das diferentes pastas, onde as pastas PTF e PEL apresentam viscosidade muito superior à da pasta PCT.

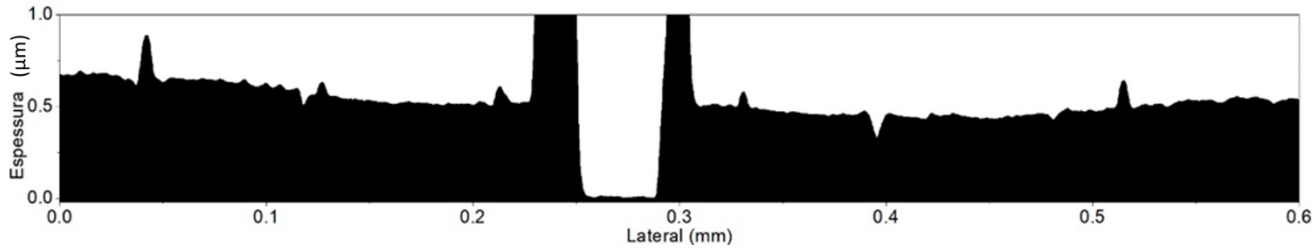


Figura 24 - Resultado de caracterização morfológica de um filme do material PCT depositado com tela de 150 fios/cm obtido com a técnica de perfilometria.

A Figura 25 apresenta os resultados obtidos com a caracterização dos filmes produzidos com o material PCT pela técnica de perfilometria. Na Figura 25(a) é apresentado a dependência da espessura e da rugosidade dos filmes em função da lineatura das telas empregadas durante o processamento do material, onde verifica-se uma redução da espessura e da rugosidade dos filmes com o aumento da lineatura das telas. Também, nota-se que é possível fabricar filmes do material PCT com espessura entre 0,4 e 1,5 µm e rugosidades entre 0,1 e 0,4 µm. A uniformidade e a reprodutibilidade dos filmes produzidos com o material PCT, apresentadas na Figura 25(b), foram determinadas com valores entre 73% e 88% e entre 88% e 94%, respectivamente. Estes resultados demonstram que a deposição de filmes do material PCT se empregando a técnica de deposição serigráfica manual permite a fabricação de filmes com boa uniformidade e reprodutibilidade.

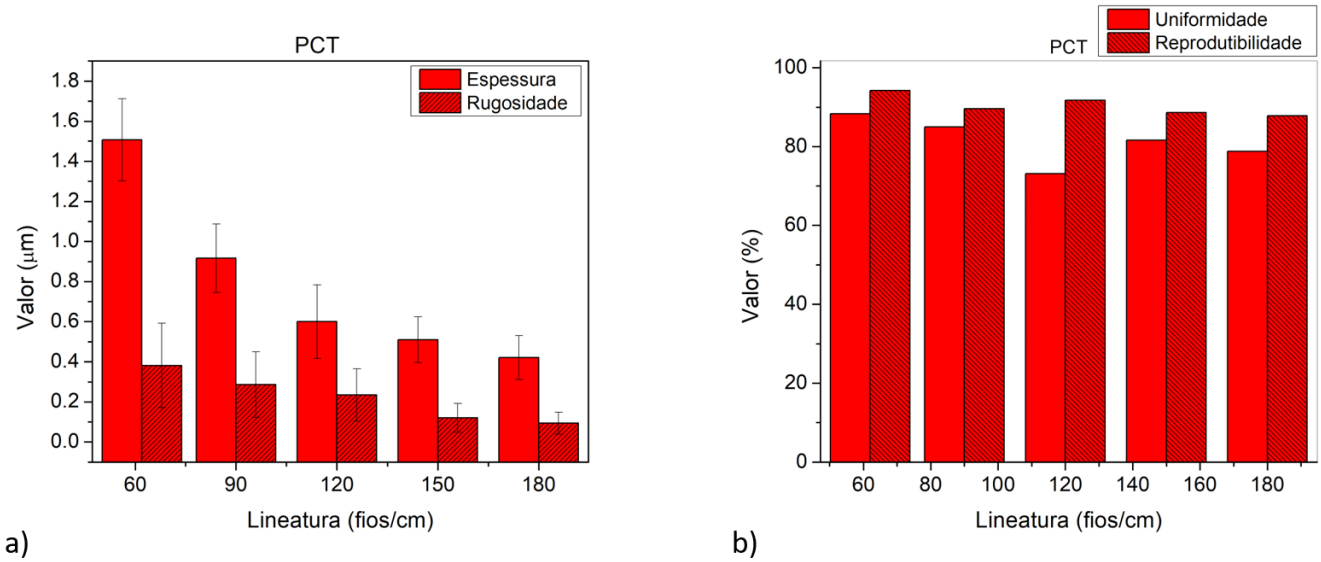


Figura 25 – Resultados de caracterização morfológica como funções da lineatura de tela obtidos a partir da caracterização de filmes do material PCT com a técnica de perfilometria: a) espessura e rugosidade e b) uniformidade e reprodutibilidade.

A resistência de folha e a condutividade elétrica dos filmes produzidos com o material PCT estão apresentadas na Figura 26. Nesta figura, verifica-se um aumento da resistência de folha com o aumento da lineatura da tela empregada para a produção dos filmes, o qual resulta da redução da espessura dos filmes obtidos. Para os filmes produzidos com lineaturas de 150 e 180 fios/cm, a resistência de folha foi determinada como, respectivamente, (66 ± 6) Ω/sq e (57 ± 9) Ω/sq, que são valores iguais dentro da incerteza experimental. Este resultado está em conformidade com o fato de que a abertura das malhas com 150 e 180 fios/cm possuem valores próximos (apresentados as seção 3.3), o que resultou em filmes com espessuras também com valores próximos, como apresentado na Figura 25(a). Na Figura 26(b) é apresentada a dependência do inverso da resistência de folha com o inverso da espessura dos filmes, a partir da qual foi determinada a condutividade elétrica do material PCT como (320 ± 20) S/cm, em conformidade com estudos prévios realizados com o mesmo material [38] e com materiais similares [31,14].

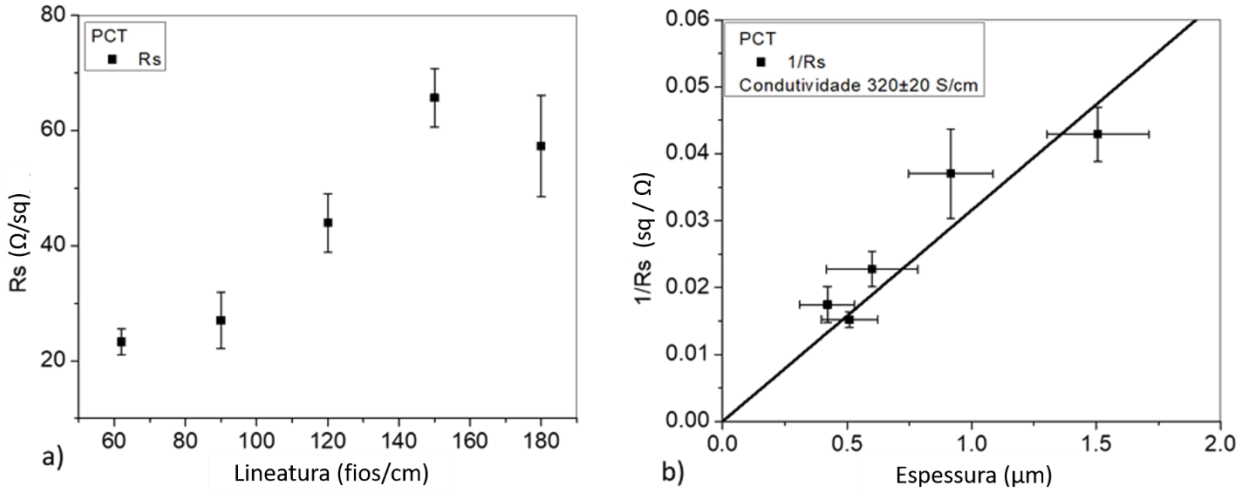


Figura 26 – (a) Resistência de folha em função da lineatura da tela de deposição serigráfica e (b) inverso da resistência de folha em função da espessura dos filmes, obtidos a partir de resultados de caracterização elétrica de filmes do material PCT pelo método de 4-pontas colineares.

Medidas de transmitância óptica na região do visível foram realizadas nos filmes produzidos com o material PCT (Figura 27). Na Figura 27(a), verifica-se que a transmitância da luz visível nos filmes produzidos com o material PCT aumenta conforme se emprega telas com maior lineatura para a produção dos filmes, as quais resultam na produção de filmes mais finos. Para a determinação do coeficiente de absorção óptica do material PCT, os resultados da absorbância (em 555 nm) dos filmes em função da espessura foram obtidos e estão apresentados na Figura 27(b). Nesta figura, verifica-se um comportamento exponencial que pode ser descrito pela relação de Lambert-Beer [44], permitindo a determinação do coeficiente de absorção óptica do material como (3460 ± 90) cm^{-1}, em conformidade com estudos prévios realizados com o mesmo material [38] e com materiais similares [31,14].

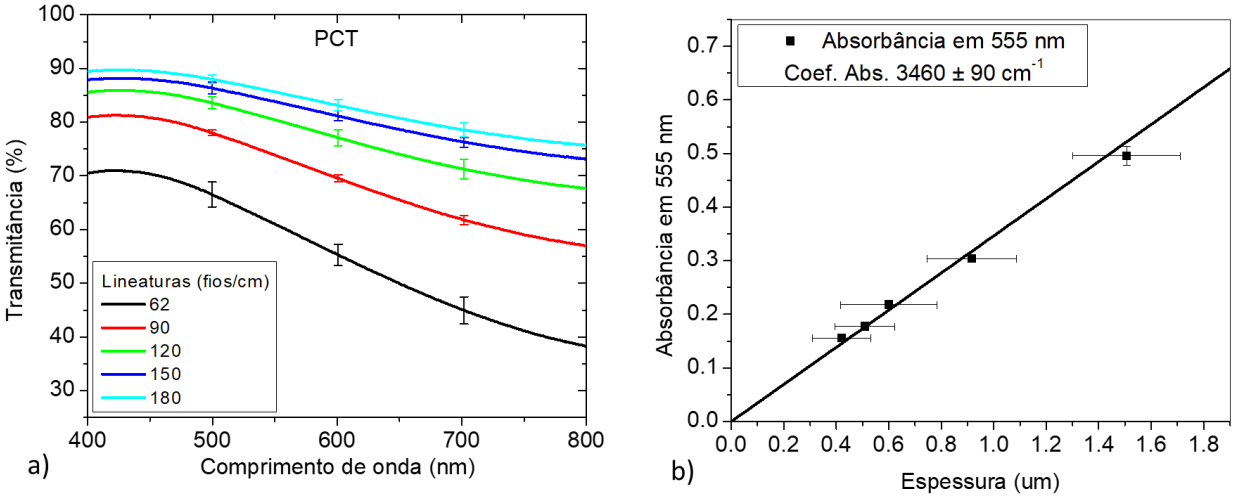


Figura 27 - (a) Transmitância óptica em função do comprimento de onda e (b) absorbância (em 555 nm) em função da espessura, obtidos de filmes do material PCT produzido com telas serigráficas com diferentes lineaturas.

Com a finalidade de apresentar resumidamente as principais propriedades dos filmes produzidos com o material PCT depositados com telas com diferentes lineaturas, apresentamos na Tabela 8 os valores obtidos para o percentual de orifícios, espessura, resistência de folha e transmitância óptica dos filmes em 534 nm. Os dados de transmitância óptica foram apresentados para o comprimento de onda de 534 nm, pois este é o de máxima emissão dos dispositivos EL produzidos, conforme apresentado na Figura 12. Com base nos dados apresentados na Tabela 8, selecionamos as telas com lineatura de 90, 120 e 150 fios/cm para a deposição do material PCT durante a fabricação dos dispositivos EL, por estas telas produzirem filmes como baixos percentuais de orifícios, resistência de fola abaixo de 100 Ω/sq, elevada transmitância óptica e maiores variações de espessura.

Tabela 8 – Quadro resumido das propriedades físicas dos filmes produzidos com o material PCT utilizando telas serigráficas com diversas lineaturas.

Lineatura (fios/cm)	Percentual de orifícios (%)	Espessura (µm)	Resistência de folha (Ω/sq)	Transmitância em 534 nm (%)
60	2,2 ± 0,6	1,5 ± 0,2	23 ± 2	63 ± 2
90	1,0 ± 0,4	0,9 ± 0,2	27 ± 5	75,2 ± 0,6
120	0,7 ± 0,2	0,6 ± 0,2	44 ± 5	82 ± 1
150	0,7 ± 0,3	0,5 ± 0,1	66 ± 5	85 ± 1
180	0,4 ± 0,2	0,4 ± 0,1	57 ± 9	86,4 ± 0,9

4.3. Estudo da influência da lineatura das telas serigráficas nos parâmetros de desempenho dos dispositivos eletroluminescentes

Com base nos resultados apresentados na seção 4.2, onde foram determinados intervalos de lineatura de telas serigráficas apropriadas para a deposição dos três materiais que compõe as diferentes camadas dos dispositivos eletroluminescentes (PEL, PTF e PCT). Nesta seção são apresentados os resultados obtidos com a fabricação e a caracterização eletro-óptica de dispositivos EL fabricados utilizando a técnica de serigrafia. Para tanto, foram utilizadas telas de deposição serigráfica com diferentes lineaturas para a realização de experimentos segundo o design experimental estabelecido pelo método Experimento Fatorial Completo descrito na seção 3.6.

A Figura 28 apresenta o diagrama de Pareto para os três parâmetros de desempenho dos dispositivos EL, $100/V_{op}$, TE e TL, em função dos quatro fatores estudados, regime de polarização dos dispositivos (Pol) e lineaturas das telas utilizadas para a deposição dos materiais PEL, PTF e PCT. Nesta etapa do estudo, os parâmetros de desempenho dos dispositivos foram normalizados pela média, isto é, os dados empregados no método de análise fatorial foram os valores percentuais do parâmetro de desempenho de cada dispositivos em relação ao valor médio deste parâmetro obtido de todo o conjunto de dispositivos. Deste modo, o eixo horizontal dos diagramas de Pareto, o qual representa o efeito dos fatores sobre um determinado parâmetro de desempenho, apresenta o aumento ou redução percentual do parâmetro de desempenho em relação à média conforme se utiliza telas com maior lineatura para a deposição de determinada camada do dispositivo.

Na Figura 28(a), onde se apresenta o diagrama de Pareto para o parâmetro associado à tensão de operação ($100/V_{op}$), verifica-se que o emprego de telas com maiores lineaturas para a deposição das camadas produzidas com os materiais PCT e PTF causa melhorias acima de 40% no desempenho dos dispositivos EL, sendo estes efeitos superiores ao nível de confiabilidade do método (fixado em 95%). Nesta mesma figura, verifica-se que o efeito dos demais fatores (Pol e lineatura da tela para deposição do material PEL) isoladamente não apresentaram efeitos superiores ao nível de confiabilidade do método.

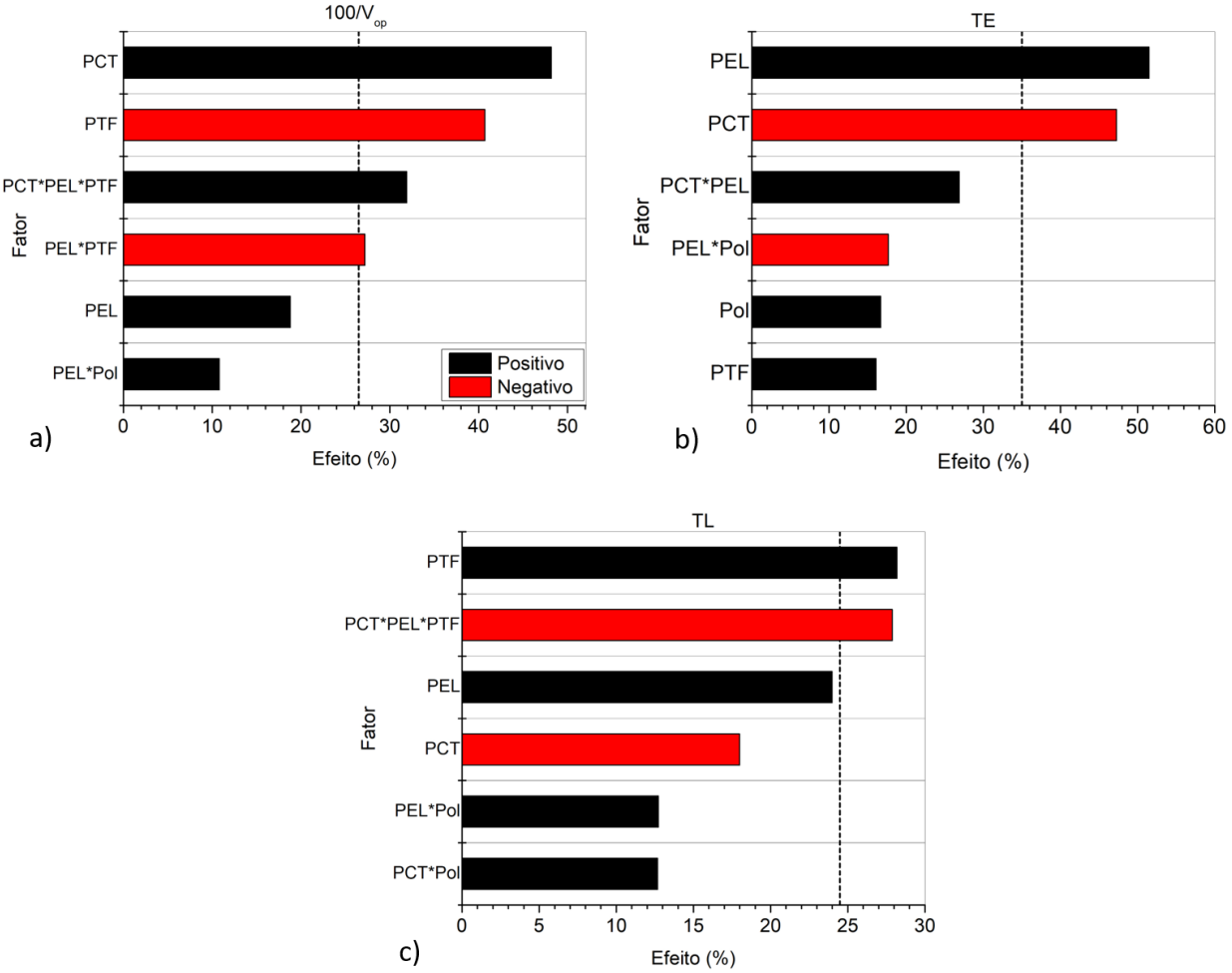


Figura 28 - Diagramas de Pareto para os parâmetros de desempenho dos dispositivos EL, a) taxa de eficácia b) taxa de luminância e c) $100/V_{op}$, em função dos quatro fatores estudados, regime de polarização dos dispositivos e lineatura das telas empregadas para a deposição dos materiais PEL, PTF e PCT.

Na Figura 28(b) pode-se verificar que a lineatura da tela empregada para a deposição do material PEL apresenta efeito acima do nível de confiabilidade e foi o fator que mais influenciou a TE dos dispositivos, resultando em uma redução de 51,54% deste parâmetro de desempenho. A lineatura da tela empregada para deposição do material PCT foi o segundo fator que mais influenciou na TE dos dispositivos (47,32% de aumento), onde o efeito deste fator também está acima do nível de confiabilidade. Por outro lado, os demais fatores, lineatura da tela para deposição do material PTF e Pol não apresentaram efeitos acima do nível de confiabilidade do método de análise de dados. A TL dos dispositivos foi afetada principalmente pela lineatura da tela de deposição do material PTF, resultando em melhoras acima de 20% no desempenho da TL dos dispositivos conforme se utilizam telas com maiores lineaturas. Para este parâmetro de desempenho, os efeitos isolados dos

demais fatores (lineatura da tela utilizada para deposição dos materiais PEL e PCT e Pol) não apresentaram valores acima do nível de confiabilidade do método.

Na Tabela 9, que foi construída com base nos dados apresentados na Figura 28, apresentamos os efeitos das lineaturas das telas serigráficas empregadas para a produção das diferentes camadas dos dispositivos EL em cada um dos parâmetro de desempenho dos dispositivos. Nesta tabela, os valores destacados em vermelho são aqueles obtidos de fatores que apresentaram efeito abaixo do nível de confiabilidade do método de análise de dados. Como resultado geral que pode ser obtido dos dados apresentados na Tabela 9, verifica-se que todos os parâmetros de desempenho dos dispositivos são melhorados quando a deposição dos materiais PCT e PTF são realizadas com telas com maiores lineaturas, enquanto que o mesmo ocorre para a deposição do material PEL com telas com menores lineaturas.

Tabela 9 – Efeitos obtidos para os parâmetros de desempenho dos dispositivos EL (TL, TE e $100/V_{op}$) causados pelo aumento da lineatura das telas empregadas na deposição dos materiais PCT, PTF e PEL.

	TL	**TE**	**$100/V_{op}$**
PCT	+ 18,06%	+ 47,32%	+ 48,23%
PTF	+ 28,18%	+ 16,17%	+ 40,65%
PEL	- 23,54%	- 51,54%	- 18,75%

Os dados obtidos a partir dos diagramas de Pareto indicam que os dispositivos EL com melhor desempenho são aqueles obtidos com a deposição do material PCT com malha de 150 fios/cm, do material PEL com malha de 60 fios/cm e do material PTF com malha de 120 fios/cm. Para confirmação deste resultado, apresentamos na Figura 29 os desvios percentuais dos parâmetros de desempenho dos dispositivos em relação ao valor médio para cada uma das 8 combinações de lineaturas de tela empregadas no presente estudo. Nesta figura, as combinações de lineatura que resultam em dispositivos com desempenho acima da média são aquelas cujos resultados encontram-se no quadrante positivo dos gráficos.

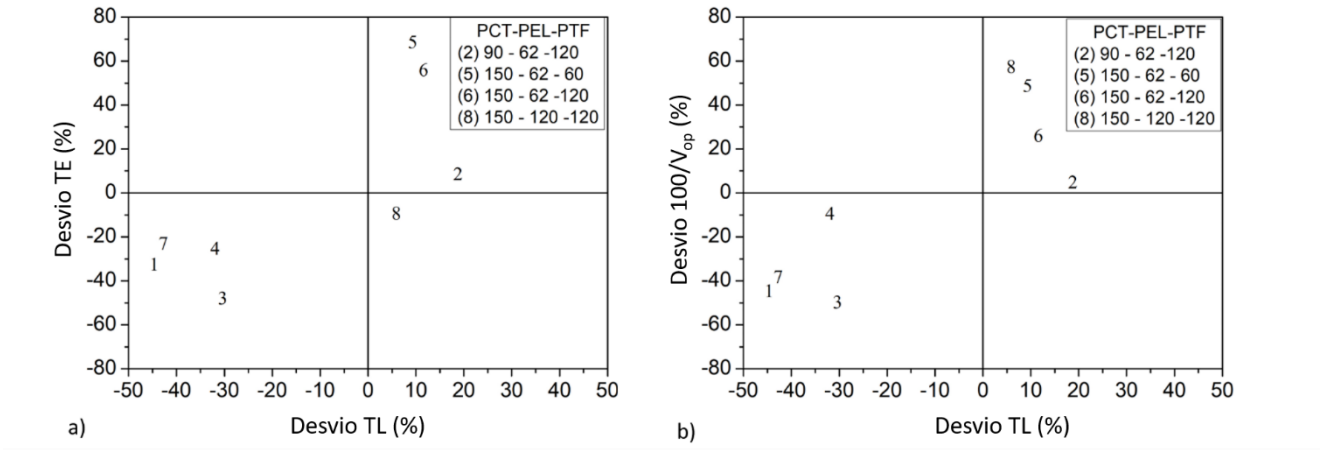


Figura 29 – Diagramas dos desvios percentuais em relação à média dos parâmetros de desempenho TE vs. TL e (b) 100/Vop vs. TL para os diversos dispositivos produzidos segundo o design experimental fatorial completo apresentado na Tabela 4.

Na Figura 29(a) verifica-se que as combinações de lineaturas que resultaram em dispositivos com TE e TL acima da média são os correspondentes às combinações de lineaturas indexadas como 2, 5 e 6. Efetuando-se uma análise similar dos resultados apresentados na Figura 29(b) pode-se verificar que as combinações de lineaturas que resultam em $100/V_{op}$ e TL acima da média são aquelas indexadas com 2, 5, 6, 8. As lineaturas das telas de deposição empregadas para a produção destes dispositivos estão apresentadas na Tabela 10. Nesta tabela verifica-se que as lineaturas de 150, 60 e 120 fios/cm foram as mais recorrentes para a deposição do material PCT, PEL e PTF, respectivamente, em concordância com os resultados obtidos a partir dos diagramas de Pareto.

Tabela 10 - Lineaturas de telas empregadas para a deposição das diferentes camadas para produção dos dispositivos EL 2, 5, 6 e 8

	PCT	PEL	PTF
2	90	60	120
5	150	60	60
6	150	60	120
8	150	120	120

Uma análise mais detalhada dos resultados obtidos da caracterização optoeletrônica dos dispositivos produzidos utilizando as combinações de lineaturas de tela das combinações 2, 5, 6 e 8 pode ser realizada com base nos dados apresentados nas Figura 30 e Figura 31. Nessas figuras, são apresentados os desvios dos valores obtidos para os parâmetros em relação à média do conjunto. Na Figura 30, são apresentados os desvios de TE em função do desvio em TL, e na Figura 31 os desvios de $100/V_{op}$ em função do desvio em TL. Os gráficos a), b), c) e d) em cada figura representam as combinações de 2, 5, 6 e 8, respectivamente. Estes gráficos auxiliam a compreensão da variação dos resultados obtidos para cada uma das combinações de tela em cada grupo de amostras idênticas de dispositivo EL.

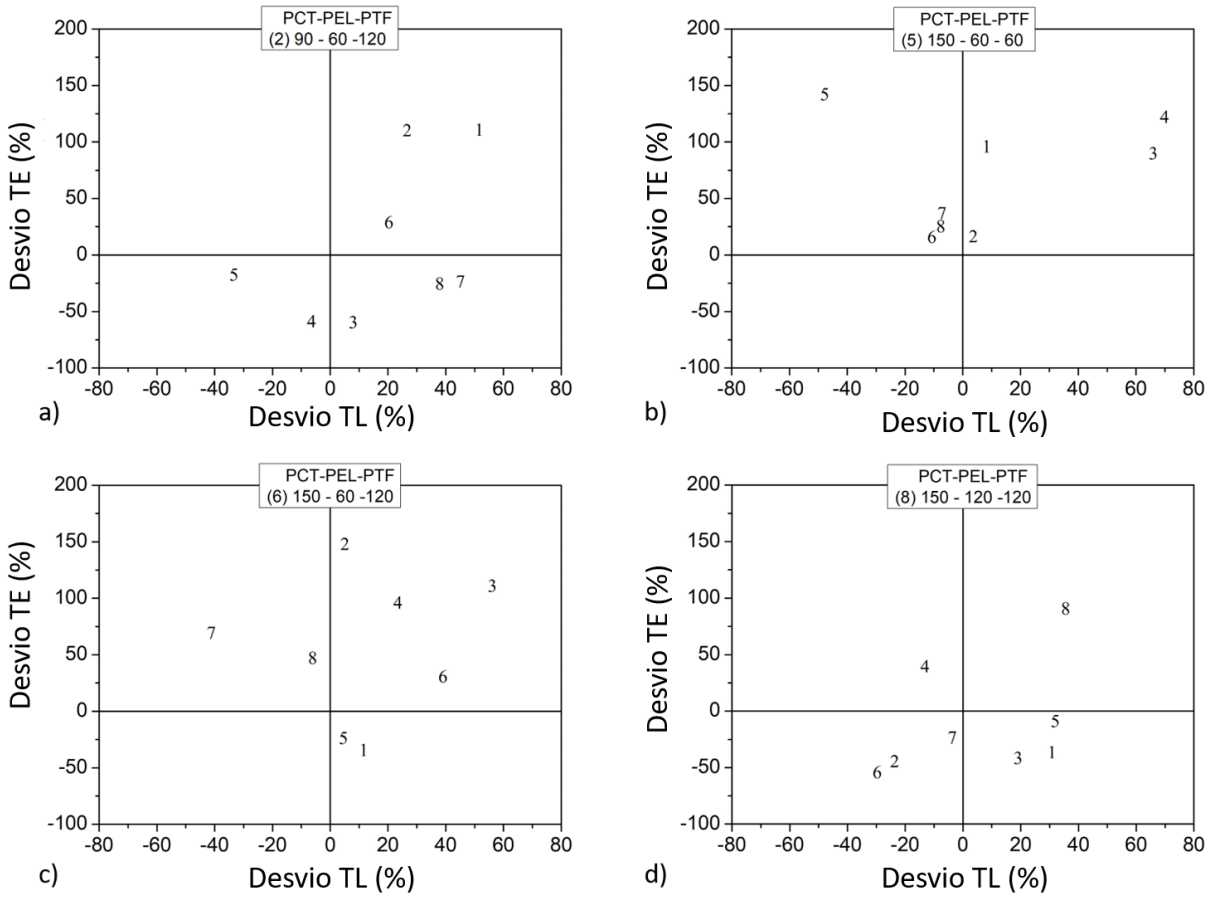


Figura 30 – Diagramas dos desvios percentuais em relação à média dos parâmetros de desempenho TE e TL obtidos da caracterização eletro-óptica dos dispositivos produzidos com as combinações de lineaturas: a) combinação 2, b) combinação 5, c) combinação 6 e d) combinação 8.

Na Figura 30 verifica-se que as combinações de lineaturas que resultaram em um maior número de dispositivos EL com TE e TL superiores à média foram as combinações 5 e 6. Já na Figura 31 verifica-se que a combinação de lineaturas 6 foi a que resultou em um maior número de dispositivos EL com $100/V_{op}$ e TL superiores à média. Desta análise, pode-se determinar que a combinação de lineaturas que resultou em um maior número de dispositivos EL com parâmetros de desempenho superiores à média foi a combinação 6, onde empregaram-se telas com lineaturas de 150, 60 e 120 fios/cm para a deposição do material PCT, PEL e PTF, em concordância com os resultados obtidos anteriormente.

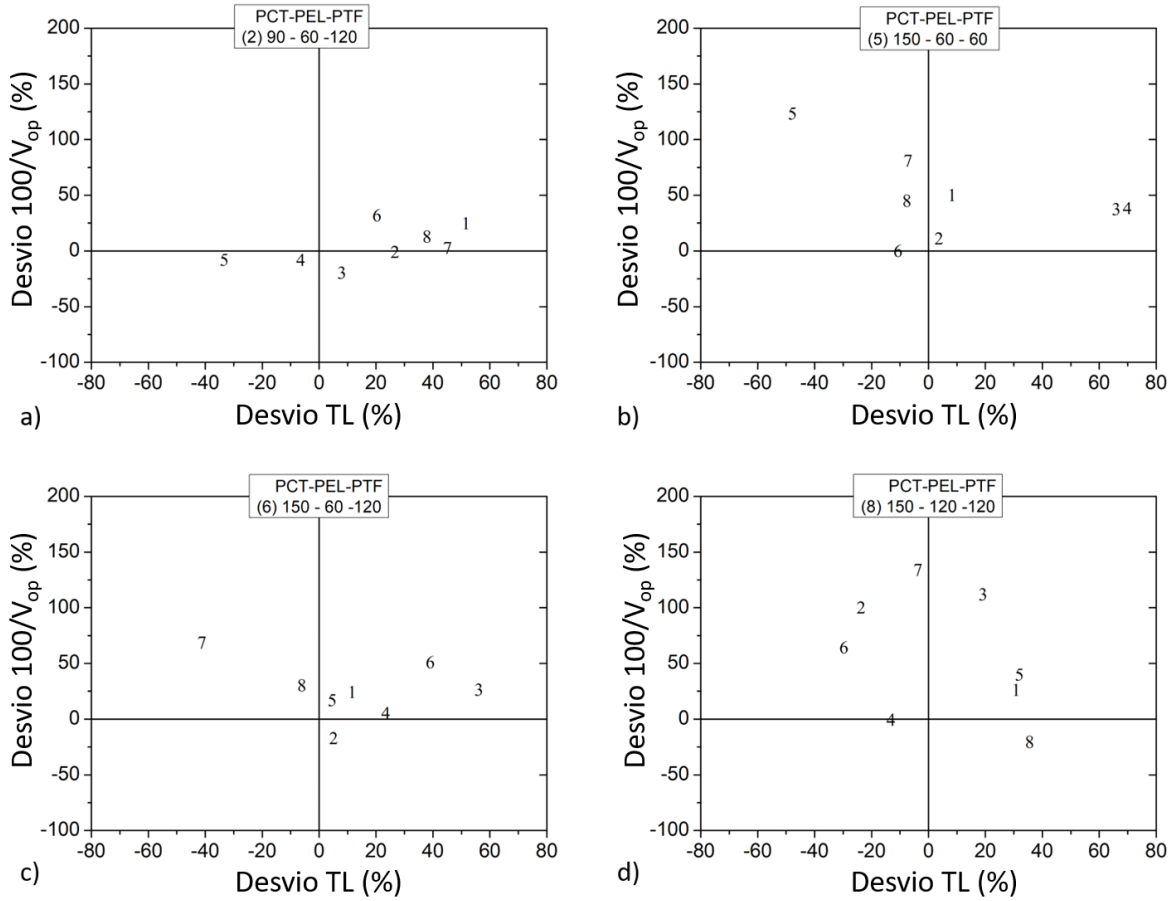


Figura 31 – Diagramas dos desvios percentuais em relação à média dos parâmetros de desempenho $100/V_{op}$ e TL obtidos da caracterização eletro-óptica dos dispositivos produzidos com as combinações de lineatura: a) combinação 2, b) combinação 5, c) combinação 6 e d) combinação 8.

Para fim ilustrativo, apresentamos na Figura 32 uma fotografia de um dispositivo EL produzido com a melhor composição do material PEL e com a melhor combinação de

lineaturas de telas determinada no presente estudo, onde verifica-se um elevado brilho e grande uniformidade na emissão de luz.

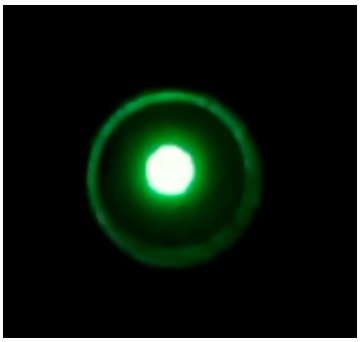


Figura 32 – Fotografia do dispositivo EL, em operação dentro do sistema de caracterização elétrica, produzido empregando-se telas de deposição com 150, 60 e 120 fios/cm para a deposição do material PCT, PEL e PTF respectivamente.

5. Discussão dos Resultados

No contexto do desenvolvimento de dispositivos eletrônicos impressos, propusemos a fabricação e estudos das propriedades eletro-ópticas de dispositivos eletroluminescentes (EL) fabricados pela técnica de impressão serigráfica. Neste sentido, utilizamos uma pasta condutora transparente (PCT) e uma pasta de prata (PTF), ambas comerciais, para a produção dos eletrodos dos dispositivos EL (transparente e opaco respectivamente). Como material ativo, utilizamos uma pasta eletroluminescente (PEL) desenvolvida durante a pesquisa aqui apresentada. Esta pasta foi constituída como um material compósito que teve sua composição otimizada e padronizada para a produção de dispositivos EL. A composição padrão foi obtida com 87.5% (em massa) de pó micro particulado de Zn_2SiO_4:Mn e 12.5% (em massa) de uma matriz polimérica em solução aquosa (ML), sendo a matriz ML composta por 4% da blenda polimérica condutora PEDOT:PSS e 96% de uma fase isolante. Os materiais PCT, PEL e PTF foram depositados sobre lâminas de vidro utilizando-se telas serigráficas com diferentes lineaturas, possibilitando a análise das propriedades elétricas, ópticas e morfológicas dos filmes obtidos. Com esta metodologia, foi possível estudar a influência da lineatura de tela nas propriedades morfológicas, elétricas e ópticas dos filmes produzidos com os diferentes materiais (seção 4.2). Também foi possível identificar as condições de processamento dos diferentes materiais que resultam em melhor formação de filme e, a partir destes resultados, foram selecionadas três lineaturas de tela mais apropriadas para a fabricação de cada uma das camadas que compõe os dispositivos EL aqui desenvolvidos. A Tabela 11 apresenta um resumo das propriedades morfológicas,

elétricas e ópticas dos filmes produzidos com a deposição dos materiais PCT, PTF e PEL depositados com as telas serigráficas com as lineaturas mais apropriadas para a deposição de cada um destes materiais.

Tabela 11 – Resumo das propriedades morfológicas, elétricas e ópticas dos filmes produzidos com a deposição dos materiais PCT, PEL e PTF depositados com as telas serigráficas com as lineaturas mais apropriadas para a deposição de cada um destes materiais.

Material	Lineatura (fios/cm)	Percentual de orifícios (%)	Espessura (µm)	Resistência de folha (Ω/sq)	Transmitância em 534 nm (%)
PCT	90	1,0 ± 0,4	0,9 ± 0,2	27 ± 5	75,2 ± 0,6
	120	0,7 ± 0,2	0,6 ± 0,2	44 ± 5	82 ± 1
	150	0,7 ± 0,3	0,5 ± 0,1	66 ± 5	85 ± 1
PTF	60	0,1 ± 0,1	13 ± 2	115 ± 14	-
	90	0,02 ± 0,01	10 ± 2	171 ± 21	-
	120	0,03 ± 0,02	8 ± 1	192 ± 7	-
PEL	60	0,4 ± 0,4	28 ± 4	-	-
	90	0,2 ± 0,2	22 ± 5	-	-
	120	0,2 ± 0,2	15 ± 2	-	-

Para a fabricação de dispositivos EL, as telas com as lineaturas apropriadas para a deposição de cada um dos materiais foram utilizadas. Nesta etapa do estudo, os dispositivos foram fabricados de acordo com o design experimental do tipo fatorial completo de dois níveis (seção 3.6). Com este estudo, foi possível determinar a lineatura de tela mais indicada para deposição de cada uma das camadas dos dispositivos EL, aquela que maximiza os parâmetros de desempenho dos dispositivos, um deles relacionado à tensão de operação ($100/V_{op}$), taxa de luminância (TL) e taxa de eficácia (TE). Verificou-se melhor desempenho para os dispositivos EL produzidos utilizando telas de 150, 60 e 120 fios/cm para deposição do material PCT, PEL e PTF respectivamente, sendo estas consideradas as lineaturas mais apropriadas para deposição das respectivas camadas. A tabela 11 apresenta o efeito do uso de cada uma das telas de deposição mais apropriadas em cada um dos parâmetros de desempenho dos dispositivos.

Tabela 12 – Efeitos obtidos para os parâmetros de desempenho dos dispositivos EL (TL, TE e $100/V_{op}$) causados pelo uso de lineaturas de tela apropriadas para a deposição dos materiais PCT, PTF e PEL. Nesta tabela, apresenta-se apenas os efeitos com valores superiores ao limite de confiabilidade de método de análise de dados.

	TL	**TE**	$\mathbf{100/V_{op}}$
PCT (150 fios/cm)	--	47,3%	48,2%
PTF (120 fios/cm)	28,2%	--	40,7%
PEL (60 fios/cm)	--	51,5%	--

Relacionando os resultados da tabela 10 e da tabela 11, podemos discutir a influência das propriedades físicas obtidas dos filmes de PCT, PEL e PTF no desempenho dos dispositivos EL totalmente impressos. Adicionalmente, destaca-se que o efeito do regime de polarização dos eletrodos não foi significativo nos parâmetros de desempenho. Este resultado está de acordo com as características dos dispositivos LECEL reportados na literatura [15], já que se espera a formação de barreiras de potencial com baixa magnitude nas interfaces entre os eletrodos e a camada ativa dos dispositivos, sendo estas desprezíveis em relação à resistência de volume dos dispositivos.

Acerca da não dependência do efeito de polarização dos eletrodos, considerando-se estudos prévios apresentados na literatura [15], a injeção de cargas em dispositivos eletroluminescentes produzidos com compósitos (LECELs) ocorre dos eletrodos para a fase condutora do compósito eletroluminescente (PEL em nosso estudo). No caso dos dispositivos produzidos em nossa pesquisa, o material PEL foi produzido empregando-se a blenda polimérica PEDOT:PSS como fase condutora. Este material é um semicondutor dopado tipo-p (transportador de buracos) com função trabalho entre 4,8 e 5,0 eV e está em contato com eletrodos produzidos com os materiais PCT e PTF. O material PCT conforme se apresenta em estudos prévios também é produzido com PEDOT:PSS como fase condutora [38], o que favorece a formação de contatos ôhmicos com o material PEL. Por outro lado, o material PTF é produzido com micropartículas de prata amorfa, as quais possuem função trabalho entre 4,3 e 4,6 eV [47]. Neste caso, espera-se a formação de contatos injetores em regime de polarização direta e barreiras de potencial de interface com magnitudes entre 0,2 e 0,7 eV para injeção em regime de polarização reversa.

Barreiras de potencial com magnitudes similares à formada na interface PEL/PTF são suficientemente intensas para influenciar as propriedades elétricas dos dispositivos LECEL

[15]. Neste estudo, foi demonstrado que uma barreira de potencial de aproximadamente 0,4 eV pode resultar em resistência de interface da ordem de $10^5\ \Omega$ para diferenças de potencial aplicada ao dispositivo abaixo de V_{op}[1]. Para fazer uma comparação entre a resistência de volume dos filmes produzidos com o material PEL, consideramos resultados de caracterização elétrica de dispositivos produzidos com a composição otimizada e eletrodos de ITO e ouro, os quais formam contatos ôhmicos com o material ativo. Conforme apresentamos na Figura 33, o material, para tensões inferiores à de operação, apresenta resistência elétrica de $(8{,}2 \pm 0{,}2)\ 10^5\ \Omega$ e comportamento das curvas de corrente elétrica vs. tensão aproximadamente ôhmicos. Este resultado indica que, mesmo havendo a possibilidade de formação de barreiras de potencial de com magnitude significativa nas interfaces PEL/PTF, a elevada resistência elétrica de volume dos dispositivos supera os efeitos causados pelas barreiras de potencial de interface.

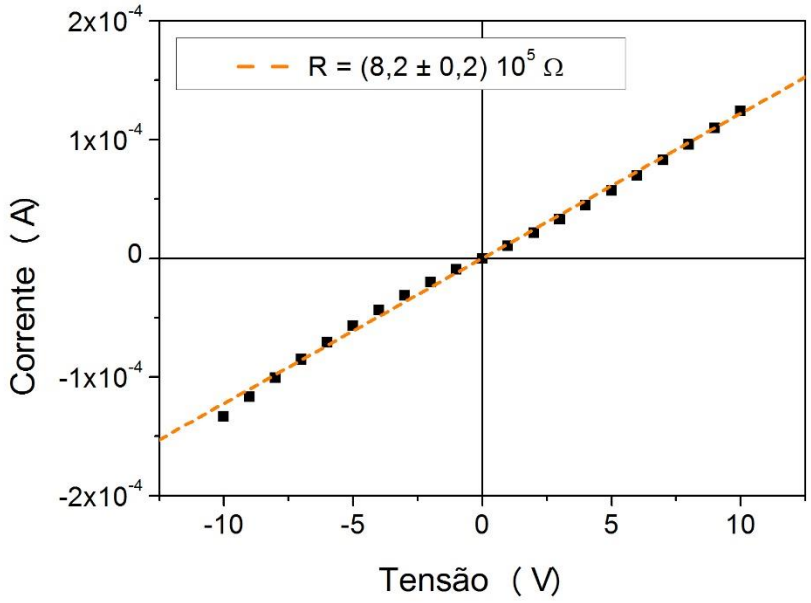


Figura 33 – Curva representativa da resistência elétrica de volume dos dispositivos EL produzidos com material PEL otimizado e eletrodos de ITO e ouro.

Como eletrodos transparentes, a utilização do material PCT depositado com tela de 150 fios/cm acarretou aumento de desempenho na TE e $100/V_{op.}$ Com uso desta lineatura de tela foram obtidos filmes com espessuras de $(0{,}5 \pm 0{,}1)\ \mu m$ e com transmitância óptica

[1] Os dispositivos produzidos na referência [15] apresentam área ativa da mesma ordem de grandeza que a empregada na presente pesquisa, deste modo, permitindo comparações entre as resistências elétricas dos dispositivos de ambos os estudos. Por outro lado, a mesma referência utiliza o material ativo sendo o semicondutor dopado tipo-p poli-o-metóxianilina, que é distinto do empregado no presente estudo. Por este motivo, nos restringimos a comparações qualitativas entre os resultados dos diferentes estudos.

cerca de 10% superior àquela obtida para filmes depositados com tela de 60 fios/cm. Neste caso, os eletrodos transparentes produzidos com o material PCT depositado com tela de 150 fios/cm apresentam menor absorção da luz produzida pelo dispositivo EL, o que justifica um aumento na TE do disposto EL quando produzidos em tais condições. Contudo, foi observado um aumento de 47,3% na TE quando o eletrodo transparente foi produzido com telas de 150 fios/cm, sendo este valor muito superior ao aumento da transmitância óptica do eletrodo (10%). Esta comparação indica que o aumento na TE dos dispositivos EL quando produzidos com a deposição do material PCT utilizando tela de 150 fios/cm não pode ser completamente explicada em termos da transmitância óptica do eletrodo.

Em termos das propriedades elétricas do eletrodo transparente produzido com telas de 150 e 90 fios/cm, verifica-se na Tabela 10 resistências de folha de (66 ± 5) e (27 ± 5) Ω/sq. Deste modo, os eletrodos transparentes produzidos com tela de 150 fios/cm apresenta maior resistência de folha e, consequentemente, maior resistência elétrica (estimada em ~ 130 Ω), a qual é negligenciável se comparada à resistência elétrica dos dispositivos EL em condições de operação (10^4 – 10^5 Ω [33]). Com base nestes dados, é razoável supor que os efeitos da lineatura da tela de deposição do material PCT na TE dos dispositivos eletroluminescentes não estão associados com variações das propriedades elétricas e ópticas dos eletrodos transparentes. Também e razoável supor que as alterações da TE não estão associadas com o percentual de orifícios apresentado pelos eletrodos transparentes, já que os valores determinados para filmes obtidos com a deposição do material PCT utilizando telas de 90, 120 e 150 fios/cm foram inferiores a 1% e aproximadamente iguais se considerada a incerteza experimental.

O parâmetro de desempenho $^{100}/_{V_{op}}$ apresentou aumento de 48,2% com o uso de tela com 150 fios/cm para a deposição do material PCT. Contudo, os efeitos da resistência do eletrodo transparente e de seu percentual de orifícios sobre as propriedades elétricas dos dispositivos EL é negligenciável, conforme discutido anteriormente. Efeitos análogos foram determinados para o parâmetro de desempenho $^{100}/_{V_{op}}$ (aumento de 40,7% - Tabela 11) quando os eletrodos metálicos (produzidos com o material PTF) foram depositados com telas com maior lineatura (120 fios/cm). Neste caso, filmes de PTF produzidos com tela de 120 fios/cm tiveram espessuras de 8 ± 1 μm e resistência de folha de (192 ± 7) mΩ/sq, a qual é negligenciável em comparação à resistência elétrica da camada ativa dos dispositivos EL.

Além disso, a TL também foi afetada positivamente em 28,2% com a deposição de do material PTF utilizando tela de maior lineatura.

Para a PEL, a utilização de lineaturas menores teve o efeito mais significativo observado entre os fatores, gerando um aumento de 51,5% na TE dos dispositivo EL. Vale destacar que para fabricação de dispositivos EL totalmente impressos houve a necessidade de deposição de duas camadas ativa sobrepostas, pois daqueles produzidos com deposição de apenas uma camada ativa foram observados curtos-circuitos. Isso mostra que, de fato, a dupla deposição da camada ativa favorece o preenchimento dos orifícios da primeira camada com mais do próprio material PEL. Estes resultados – da sobreposição das camadas ativa e da melhora de desempenho na TE com uso de tela de 60 fios/cm – indicam que a utilização de camada ativa mais espessas com o mínimo de orifícios reduz a formação de curto-circuito entre os eletrodos, e que a redução de curto-circuito favorece para o bom desempenho dos dispositivos EL.

Em termos gerais, nosso estudo demonstrou que as propriedades dos eletrodos, como resistência de folha e transmitância óptica, apresentam influência menos significativa nos parâmetros de desempenho do dispositivo que aqueles acarretados pela lineatura das telas empregadas na deposição dos filmes em si. Além disso, foi demonstrado que a redução da incidência de orifícios na cama ativa dos dispositivos, a qual foi obtida com uso de telas com menor lineatura e com a deposição de camadas superpostas, teve um papel significativo no aumento de desempenho dos dispositivos EL. Estes resultados indicam que a boa formação de filmes, que acarreta a redução de curtos-circuitos nos dispositivos, seja um fator mais significativo que as propriedades elétricas (resistência de folha e condutividade) e ópticas (transmitância e coeficiente de absorção óptico) dos filmes de PCT e PTF. Dessa forma, faz sentido considerar que a deposição de uma menor quantidade de PTF sobre a camada ativa favorece para que não haja penetração desta tinta condutiva na camada de PEL, evitando a formação de curto-circuito durante o funcionamento do dispositivo. Este fato corrobora o resultado de que dispositivos com melhor desempenho são obtidos quando o material PTF é depositado com telas com maior lineatura.

Para fim de comparação, a Tabela 13 apresenta parâmetros de desempenho de dispositivos EL que se enquadram na categoria LECEL relatados na literatura em comparação àqueles obtidos dos dispositivos que produzimos empregando-se a técnica de deposição serigráfica.

Tabela 13 – Parâmetros de desempenho dispositivos EL produzidos com compósitos (LECEL) desenvolvidos neste trabalho e anteriormente reportados na literatura.

Operação	*L* (cd/m²)	E (cd/A)	V_{op} (V)	F_{op} (kV/cm)	Espessura (µm)	Referência
DC	51	0,3	18	3,2	56	PCT/PEL/PTF
DC	342	1,3	34	13,6	25	ITO/PEL/Au
DC	-	-	75-150	4.6	163-284	[12]
DC	200	24	33	4,0	140	[33]
DC	100	-	25	103 - 104	230	[13]
AC (10 kHz)	1017	-	>40	66,7	60	[32]
AC (500 kHz)	5	-	-	-	25	[34]

Obs: Luminância (L); E (Eficácia); V_{op} (Tensão de operação); F_{op} (campo elétrico de acionamento)

Os dispositivos EL produzidos com o compósito PEL, estes desenvolvidos neste trabalho, apresentaram luminância, tensão de operação e campo elétrico de acionamento similares ao de dispositivos equivalentes anteriormente reportados na literatura. O dispositivo produzido com eletrodos impressos de PCT e PTF apresentaram luminância e eficácia luminosa inferiores às dos dispositivos produzidos com o material PEL e eletrodos de ITO e Ouro. Segundo nossos resultados, esta redução de luminância e eficácia luminosa pode estar associada com a penetração do material PTF na camada ativa dos dispositivos, o que acarreta na formação de curtos-circuitos e, consequentemente, reduções na luminância e na eficácia dos dispositivos.

6. Conclusão

O presente trabalho apresenta a fabricação de dispositivos eletroluminescentes com camada ativa produzida com uma pasta eletroluminescente (PEL), uma pasta condutora transparente (PCT) e uma pasta de prata (PTF) empregando-se a técnica de deposição serigráfica. Para tanto, foram realizados estudos sobre a influência da lineatura das telas de posição serigráfica nas propriedades morfológicas, elétricas e ópticas dos filmes obtidos com os diferentes materiais, bem como nos parâmetros de desempenho dos dispositivos eletroluminescentes.

Para o estudo da influência das lineaturas de telas nas propriedades físicas dos filmes obtidos com os diferentes materiais, o material PEL, bem como o material PCT e PTF, foram depositados sobre vidro com telas serigráficas de diferentes lineaturas e caracterizados empregando-se as técnicas de microscopia óptica, perfilometria, medida de resistência de folha por quatro-pontas e transmitância óptica. Com estas técnicas as seguintes propriedades dos filmes foram determinadas: 1) área percentual de defeitos, 2) espessura, 3) rugosidade, 4) uniformidade 5) reprodutibilidade 6) resistência de folha, 7) transmitância óptica, 8) condutividade elétrica e 9) coeficiente de absorção óptica. Deste estudo, foram selecionados intervalos de lineaturas das telas que produzem filmes com uniformidade e reprodutibilidade próximas ou acima de 80% e baixa área percentual de orifícios como adequadas para a fabricação de dispositivos EL totalmente impressos.

Para a deposição do material PEL foram selecionadas as lineaturas entre 60 e 120 fios/cm, com as quais se pode produzir filmes com área percentual de orifício abaixo de (0,4 ± 0,4)% e espessuras de (15 ± 2) a (28 ± 4) μm. Para o material PTF, telas com lineaturas entre 60 a 120 fios/cm foram selecionadas, com as quais foram produzidos filmes com área percentual de orifícios de (0,03 ± 0,02)%, espessuras de (8 ± 2) a (13 ± 2) μm e resistência de folha entre (0,11 ± 0,02) e (0,19 ± 0,01) Ω/sq. Para o material PCT, foram selecionadas telas com lineaturas entre 90 e 150 fios/cm, com as quais foram produzidos filmes com área percentual de orifícios em torno de (1,0 ± 0,5)%, espessuras entre (0,5 ± 0,1) e (0,9 ± 0,2) μm, resistência de folha de (27 ± 5) a (66 ± 6) Ω/sq e transmitância óptica superior a 75% para o comprimento de onda de referência (555 nm).

Estes intervalos de lineaturas de foram empregados para a fabricação de dispositivos eletroluminescentes totalmente impressos por serigrafia, as quais foram combinadas

segundo um design experimental fatorial completo. Os dispositivos foram caracterizados com relação às suas propriedades eletro-ópticas, das quais foram determinados os parâmetros de desempenho: taxa da luminância, taxa da eficácia e tensão de operação. Os parâmetros de desempenho foram analisados segundo o método de análise de variância (ANOVA) para identificação da lineatura de tela mais apropriada para deposição de cada uma das camadas que compôs o dispositivo. Com este estudo foi determinado que os dispositivos EL produzidos com telas de 150, 60 e 120 fios/cm para deposição do material PCT, PEL e PTF respectivamente apresentam melhor desempenho, atingido luminância da ordem de 50 cd/m² (em 110 V) e tensão de operação de (18 ± 2) V.

7. Referências

1. LESKELÄ, ; WEI MIN , ; RITALA,. Electroluminescent Phosphors. **Materials Science and Materials Engineering**, 2018.

2. THEIS, D. Application of thin film electroluminescent devices. **Journal of Luminescence**, v. 23, p. 191-207, 1981.

3. T, ; S, M. Phosphor films. **Topics in Applied Physics**, 1977.

4. GOZZI, G. **Fabricação e caracterização de dispositivos poliméricos emissores de luz com camada ativa de poli(2-metóxi, 5-(2-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno) (MEH-PPV).** USP. São Carlos, SP. 2008.

5. REBELLO, P. **Aplicação de técnicas de impressão a dispositivos eletrônicos**. [S.l.]. 2014.

6. KHAN, ; LORENZELLI, L.; DAHIYA, R. S. Technologies for Printing Sensors and Electronics Over Large Flexible Substrates: A Review. **IEEE SENSORS JOURNAL**, v. VOL. 15, n. NO. 6, JUNE 2015.

7. BURROUGHES, J. H. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 37, out. 1990.

8 CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais:** Uma Introdução. 5a. ed. [S.l.]: LTC, 2002.

9. PARK, K.; SEO, ; LEE,. Conductivity of silver paste prepared from nanoparticles. **Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects**, 2008.

10. HAMEED, S. P. P. . B. M. Polymer Light Emitting Diodes - A Review on Materials and Techniques. **Reviews on Advanced Materials Science**, 2010.

11. SANTOS , L. F.; GOZZI, G. Electrical Properties of Polymer Light-Emitting Devices, 2016.

12. GOZZI, G. A study of the electroluminescence mechanism in a light-emitting composite produced with PEDOT:PSS, PVA and Zn2SiO4:Mn. **Optical Materials**, 2018.

13. CHINAGLIA, D. L. et al. Fabrication of novel light-emitting devices based on green-phosphor/conductive-polymer composites. **Philosophical Magazine Letters**, p. Vol. 87, No. 6, June 2007, 403–408, 2007.

14. COLUCCI, R.; GOZZI, G.; AL., E. Cross-linked PEDOT_ PSS as an alternative for low-cost solution-processed electronic devices. **Synthetic Metals**, 2018.

15. GOZZI, G. et al. Charge injection in an LED with a hybrid composite as the emissive layer. **Materials Science and Engineering C**, 2011.

16. BRENNAN, K. Theory of high-field electronic transport in bulk ZnS and ZnSe. **Journal of Applied Physics**, 1988.

17. FISCHETTI, M. V. Theory of high-field electron transport in silicon dioxide. **Physical Review B**, 1985.

18. BRINGUIER, E. Impact excitation in ZnS-type electroluminescence. **Journal of Applied Physics**, 1991.

19. SREEKANTH CHAKRADHAR, R. et al. Solution combustion derived nanocrystalline Zn2Sio4:Mn phosphors: A spectroscopic view. **Journal of Chemical Physics**, 2004.

20. GOZZI, G. et al. Gozzi Electric characterization of a hybrid composite based on POMAP(VDF-TrFE)Zn2SiO4Mn using impedance spectroscopy. **JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS**, 2006.

21. H. SHICHIJO, K. H. Band-structure-dependent transport and impact ionization in GaAs. **Phys. Rev. B** , 1981.

22. D. ARNOLD, E. C. D. J. D. Theory of high-field electron transport and impact ionization in silicon dioxide. **Phys. Rev. B**, 1994.

23. A.F. CATTELL, J. C. I. J. K. dc electroluminescence in copper-free ZnS:Mn thin films. II. A dielectric breakdown theory of instability. **J. Appl. Phys.**, 1987.

24. J.M. BLACKMORE, A. F. C. K. F. D. J. K. P. L. Personality Correlates of Conventional and Unconventional Glossolalia. **J. Appl. Phys.**, 1987.

25. V. CERIC, Z. O. Evidence for AC and DC electroluinescence of CdS:Cu powder phosphors. **J. Mater. Sci.** , 1972.

26. R. MYERS, J. F. W. Transferred charge analysis of evaporated ZnS:Mn alternating-current thin-film electroluminescent devices. **J. Appl. Phys.** , 1997.

27. X. OUYANG, A. H. K. T. X. Electroluminescence of the oxide thin film phosphors Zn2Sio4 and Y2SiO5. **J. Appl. Phys.**, 1996.

28. ALSALHI, M. S. et al. Recent Advances in Conjugated Polymers for Light Emitting Devices. **International Journal of Molecular Science**, 2011.

29. YU, G. High performance photonic devices made with semiconducting polymers. **Synthetic Metals**, 1996.

30. PASQUARELLI, R. &. G. D. &. O. R. Solution Processing of Transparent Conductors: From Flask to Film. **Chemical Society** , 2011.

31. CARR, O. et al. Analysis of the electrical and optical properties of PEDOTPSSPVA blends for low-cost and high-performance organic electronic and optoelectronic devices. **Translational Materials Research**, 2015.

32. SHIM, H.; CHOI, B.; AL., E. Highly Bright Flexible Electroluminescent Devices with Retroreflective Electrodes, 2017.

33. FERES, F. H.; SANTOS, L. F.; GOZZI,. Temperature and Electric Field Influence on the Electrical Properties of Light-Emitting Devices Comprising PEDOT:PSS/GPTMS/Zn2SIO4:Mn Composites. **MRS Advances - Materials Research Society**, 2018.

34. JUN, et al. Extremely flexible, transparent, and strain-sensitive electroluminescent device based on ZnS:Cu-polyvinyl butyral composite and silver nanowires. **Applied Surface Science**, 2017.

35. (3-GLYCIDYLOXYPROPYL)TRIMETHOXYSILANE. **SigmaAldrich**. Disponivel em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/440167?lang=pt&region=BR>.

36. PEDOT:PSS. **Ossila**. Disponivel em: <https://www.ossila.com/products/pedot-pss>.

37. GUIA de Comparação do produto. **SigmaAldrich**. Disponivel em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/hydroxypropylcellulose12345900464211?lang=pt&region=BR>.

38. MARQUES, A. H. F. **Desenvolvimento de Protótipos com Compósitos de GPTMSPEDOTPSS (BR 10 2015 024848 2) Antena para RFID e Resistencia Desembaçadora de Vidro**. INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS - UNESP. Rio Claro. 2018.

39. ALIAS, R.; SHAPEE, S. M. Rheological Behaviors and Their Correlation with Printing Performance of Silver Paste for LTCC Tape.

40. HTTPS://EN.WIKIPEDIA.ORG/WIKI/FILE:OSCAL_2017_SILKSCREEN_PRINTED_MATERIALS_28.JPG. Acesso em: 31 ago. 18.

41. ABBOTT, S. **How To Be A Great Screen Printer**. [S.l.]: [s.n.], 2008.

42. YANGA, T.; LIN, H.-C.; CHEN, M.-L. Metamodeling approach in solving the machine parameters optimization problem using neural network and genetic algorithms: A case study 2005. **Robotics and Computer-Integrated Manufacturing**, v. 22, p. 322-331, 2006.

43. SMITS, F. M. Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. **The bell system technical journal**, maio 1957.

44. ELEN, K.; VAN BAE, M. K.; AL., E. Screen-printing of flexible semi-transparent electrodes and devices based on silver nanowire networks.

45. REITZ, J. R. . M. F. J. E. C. R. W. **Fundamentos da Teoria Eletromagnética. 3.ed.** Rio de Janeiro: Campus, 1982.

46. MIKKONEN, R. **Evaluation of commercially available silver inks screen printed on a PPE based substrate**. Tampere University of technology. [S.l.]. 2017.

47. UDA, M. et al. Work function of polycrystalline Ag, Au and Al. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, 1998.