

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Desenvolvimento de um Sistema para Caracterização de Dispositivos Eletroluminescentes

Alisson Henrique Ferreira Marques

Dr. Giovanni Gozzi

Rio Claro (SP)

2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

Alisson Henrique Ferreira Marques

**Desenvolvimento de um Sistema para
Caracterização de Dispositivos
Eletroluminescentes**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Geociências e
Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro,
da Universidade Estadual Paulista Júlio
de Mesquita Filho, para obtenção do grau
de Bacharel em Física.

Orientador: Dr. Giovani Fornereto Gozzi

Rio Claro - SP

2013

Alisson Henrique Ferreira Marques

Desenvolvimento de um Sistema para Caracterização de Dispositivos Eletroluminescentes

Trabalho de Conclusão de Curso - TCC
apresentado ao Instituto de Geociências e
Ciências Exatas - Campus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita
Filho, como parte dos requisitos para obtenção do
grau de Bacharel em Física, 2013.

Comissão Examinadora

Dr. Giovanni Fornereto Gozzi (orientador)

Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Prof. Dr. Gerson Antonio Santarine

Alisson Henrique Ferreira Marques (Aluno)

Instituto de Geociências e Ciências Exatas – IGCE – UNESP/RIO CLARO (SP)

Dr. Giovanni Gozzi (Orientador)

Rio Claro, 14 de Novembro de 2013.

547.87 Marques, Alisson Henrique Ferreira
M357d Desenvolvimento de um sistema para caracterização de
dispositivos eletroluminescentes / Alisson Henrique Ferreira
Marques. - Rio Claro, 2013
48 f. : il., figs., gráfs., forms., tabs., fots.

Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física) -
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e
Ciências Exatas
Orientador: Giovani Gozzi

1. Polímeros. 2. Dispositivo EL. 3. Espectroscopia de
impedância. 4. Sistema de medidas. I. Título.

Dedicatória

Dedico esse trabalho a minha mãe Clarice, meu pai Airton, meus irmãos Allan e Alexandre, avô, avó, tios, tias e a todos os meus familiares que me apoiaram e estiveram presentes durante esses anos de graduação.

Agradecimentos

Um agradecimento especial aos meus grandes amigos da graduação, Marina Heleno Fernandes de Paula, Cristiane Rocha de Almeida, Filipe Baptista Ribeiro e Olivia Carr, que me acompanharam desde os primeiros dias de universidade e continuaram presentes durante a minha formação.

Sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia e ao Pós-Doutorando Dr. Giovani Gozzi, os orientadores que me proporcionaram, além do suporte acadêmico, um apoio moral nas reuniões de grupo e nos churrascos que fizemos. Agradece-os também pela imensa paciência que tiveram para realização desse trabalho. Aos amigos do laboratório de polímeros Olivia Carr, Emily Santos, Jacqueline Ottani e principalmente ao Lucas Igor Balthazar pelas longas noites de estudos e trabalho no laboratório.

Agradecimento aos técnicos, Leandro Xavier Moreno, Geraldo Aparecido Lima Sobrinho, André Paganotti Faber e a secretária Maristela Rebusini pelo apoio técnico e administrativo durante o decorrer deste trabalho.

Aos meus amigos da moradia, em especial ao pessoal da casa 01 e casa 03 com os quais convivi durante esses anos de graduação, com os grandes almoços, conversas e longas noites de estudos.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	ii
Lista de Abreviaturas.....	ii
Lista de Símbolos	iv
Resumo	vi
Abstract.....	vii

CAPÍTULO I

1) Introdução.....	01
--------------------	----

CAPÍTULO II

2) Fundamentação Teórica	04
2.1) Espectroscopia de impedância	04
2.2) Dispositivos eletroluminescentes.....	09
2.2.1) Dispositivos a.c.	10
2.2.2) Dispositivos produzidos com compósito orgânico/inorgânico	12

CAPÍTULO III

3) Materiais.....	15
3.1) Sistema de Caracterização	15
3.2) Polímero condutor - POMA.....	16
3.3) Polímero isolante – P(VDF-TrFE).....	17
3.4) Silicato eletroluminescente ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$)	18

CAPÍTULO IV

4) Procedimentos experimentais.....	19
4.1) Montagem do sistema para caracterização de dispositivos ELs	19
4.2) Metodologia para a técnica de espectroscopia de impedância	21
4.3) Caracterização luminosa	23
4.4) Preparação das amostras	24
4.4.1) Solução de blenda.....	24
4.4.2) Solução de compósito.....	25
4.4.3) Limpeza dos substratos	26
4.4.4) Formação dos filmes	26

CAPÍTULO V

5) Resultados e Análise dos dados	30
5.1) Calibração do sistema de medidas	30
5.2) Análise do espectro de impedância.....	32

CAPÍTULO VI

6) Considerações finais.....	37
------------------------------	----

REFERÊNCIAS	38
--------------------------	----

Lista de Figuras

Figura 2.1.1 – Representação de duas funções senoidais defasadas	05
Figura 2.1.2 – Espectro de impedância para um capacitor e um resistor em paralelo	08
Figura 2.1.3 – (a) representação do espectro de impedância para um circuito RC paralelo em série com um resistor; (b) representação do espectro de impedância para um circuito RC série	08
Figura 2.2.1 – Estrutura de um dispositivo a.c., confeccionado com pó EL	11
Figura 2.2.2 – Quatro mecanismos de ocorrência na eletroluminescência em dispositivo ACTFEL	11
Figura 2.2.3 – (a) densidade de corrente e luminosidade pela tensão aplicada; (b) estabilidade da corrente e da luminescência pelo tempo de operação.....	12
Figura 2.2.4 – Parte real e imaginária do espectro de impedância do dispositivo.....	13
Figura 3.2.1 – Estrutura química da POMA.....	16
Figura 3.3.1 - Formula estrutural plana do P(VDF-TrFE). Os índices n_1 e n_2 representam respectivamente a porcentagem em massa de PVDF e TrFE.	18
Figura 4.1.1 – Esquema da montagem experimental do sistema de medidas	19
Figura 4.1.2 – Representação da caixa de resistores de referencia	20
Figura 4.1.3 – (a) amostra conectada as pontas de prova; (b) câmara de vácuo fechada.....	21
Figura 4.2.1 – Diferença de fase observada no osciloscópio entre os sinais de tensão e corrente	22
Figura 4.2.2 – Diagrama de fasores para $V_{amostra}$ e V_{Real}	23
Figura 4.3.1 – Espectro de eletroluminescência de dispositivos emissores de luz verde	24
Figura 4.4.1 – (a) fita de calibração; (b) suporte de vidro utilizado para apoiar o substrato; (c) espaçador utilizado para a confecção dos filmes.....	28
Figura 4.4.2 – Filme de compósito 90/10 depositado sobre um substrato de vidro contendo um eletrodo de ITO	28
Figura 5.1.1 – Sinal quadrado do gerador	31

Figura 5.1.2 – (a) sinal de luminescência do LED para frequência de 100 Hz e (b) para frequência de 200 Hz	31
Figura 5.1.3 – Sinal de luminescência do LED para frequência de 300 Hz	32
Figura 5.2.1 – Espectro da impedância real e imaginária da amostra com 90% de silicato.....	33
Figura 5.2.2 – Circuito equivalente utilizado para descrever o espectro de impedância do dispositivo EL	34
Figura 5.2.3 – Espectro da luminescência em função da frequência.....	35
Figura 5.2.4 – Luminância <i>rms</i> em função da amplitude da tensão aplicada com frequência constante	36

Lista de Tabelas

Tabela 3.1.1 – Resistores de referencia usados no sistema de medidas	16
Tabela 4.1.1- Descrição dos componentes e equipamentos utilizados.....	20
Tabela 5.2.1 – Valores dos ajustes do espectro de impedância da amostra contendo 90% de silicato.....	34

Lista de Abreviaturas

a.c.	Corrente Alternada (<i>Alternate Current</i>)
ACTFEL	Dispositivos de Filmes Finos com operação a.c. (<i>a.c. Thin Film Electroluminescent</i>)
CRT	Tubos de Raios Catódicos (<i>Cathode Ray Tube</i>)
DBSA	Ácido Dodecilbenzeno Sulfônico
d.c.	Corrente Contínua (<i>Direct Current</i>)
DMF	N,N-Dimetilformamida
EL	Eletroluminescente
ELD	Display Eletroluminescente (<i>Electroluminescent Display</i>)

FED	Display Emissores de Campo (<i>Field Emission Display</i>)
FTO	Óxido de Estanho Dopado com Flúor (<i>Fluorine Tin Oxide</i>)
GaAs	Arseneto de Gálio
ITO	Óxido de Estanho Dopado com Índio (<i>Indium Tin Oxide</i>)
IxV	Curva de Corrente versus Tensão
LED	Diodo Emissor de Luz (<i>Light Emission Diode</i>)
LCD	Display de Cristal Líquido (<i>Liquid Crystal Display</i>)
LxV	Curva de Luminescência versus Tensão
OLED	Diodo Emissor de Luz Orgânico (<i>Organic Light Emission Diode</i>)
PANI	Polianilina
PD	Display de Plasma (<i>Plasma Display</i>)
POMA	Poli(<i>o</i> -metoxianilina)
PLED	Diodo Polimérico Emissor de Luz (<i>Polymeric Light Emission Device</i>)
P(VDF)	Poli(fluoreto de vinilideno)
P(VDF-TrFE)	Poli(fluoreto de vinilideno-co-trifluoretileno)
SnO ₂	Dióxido de Estanho
TFEL	Dispositivo Eletroluminescente de Filme Fino (<i>Thin Film Electroluminescent</i>)
TSA	Ácido <i>p</i> -Tolueno Sulfônico
ZnS	Sulfeto de Zinco
Zn ₂ SiO ₄ :Mn	Silicato de Zinco Dopado com Manganês

Lista de Símbolos

A	Área emissora de luz
cd	Candela
C	Capacitância
C_I	Capacitância elétrica da interface
C_{CH}	Capacitância do compósito híbrido
α	Parâmetro de desordem
α_I	Parâmetro de desordem da interface
α_{CH}	Parâmetro de desordem do compósito
Δt	Intervalo de tempo
$E(\lambda)$	Espectro de eletroluminescência dos dispositivos
F	Campo elétrico
f	Frequência
h	Constante de Planck
I	Corrente elétrica
I_m	Corrente elétrica de pico
I_R	Corrente elétrica em um resistor de referencia
$i(t)$	Corrente elétrica em função do tempo
J	Densidade de corrente
L	Intensidade luminosa
L^*	Impedância luminosa complexa
R	Resistência elétrica
R_I	Resistência elétrica da interface
R_{CH}	Resistência elétrica do compósito
R_p	Resistor de referencia
$R(\lambda)$	Responsividade do fotodiodo

$S(\lambda)$	Resposta espectral padrão para o olho humano
t	Tempo
Ω	Elemento de ângulo sólido
τ	Período de um sinal a.c.
V	Diferença de potencial aplicado
$V_{amostra}$	Diferença de potencial sobre a amostra
V_R	Diferença de potencial sobre o resistor
V_{Real}	Diferença de potencial real sobre a amostra
V_m	Diferença de potencial de pico
$v(t)$	Diferença de potencial em função do tempo t
Z^*	Impedância elétrica complexa
θ	Diferença de fase
θ'	Diferença de fase da corrente em relação à V_{Real}
ω	Frequência angular
RMS	Valor quadrático médio (<u>Root Mean Square</u>)

RESUMO

Os materiais empregados na construção de dispositivos eletroluminescentes vêm sendo estudados e aprimorados desde 1936. Esse grande interesse se deve ao desenvolvimento de dispositivos com baixo consumo de energia, flexíveis, baixo custo e que sejam de fácil manuseio. Uma classe de dispositivos ELs que contém essas características são os produzidos empregando-se um compósito orgânico/polimérico, obtidos a partir de uma blenda polimérica condutora e um material inorgânico eletroluminescente, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$, disperso na matriz polimérica. Tal dispositivo opera com uma diferença de potencial contínua, d.c. ou alternada a.c., apresentando eletroluminescência de centenas de candela na região de cor verde do espectro visível. Entretanto, poucos estudos quanto à emissão luminosa foram realizados nesses dispositivos. No intuito de caracterizar dispositivos produzidos a partir de compósitos, o presente trabalho propõe um método de caracterização da eletroluminescência associada à técnica de espectroscopia de impedância. Para implementar a técnica de espectroscopia de impedância, empregamos uma montagem experimental composta por uma fonte geradora de sinais a.c., um osciloscópio e um resistor de referência. Associado a esse sistema, utilizamos um foto diodo e um eletrômetro analógico para caracterizar o sinal luminoso da amostra. O sistema de medidas implementado permitiu a caracterização, por espectroscopia de impedância, no intervalo de frequência de 0,2 Hz até 2 MHz e tensão de excitação de 5 mV até 20 kV. Esse sistema permitiu a aferição do valor *RMS* da luminância dos dispositivos para frequências acima de 20 Hz, sendo assim, os limites de operação do sistema de 20 Hz a 2 MHz. Um dispositivo EL foi caracterizado com o sistema que foi implementado neste trabalho, sendo estes resultados similares aos apresentados na literatura. Assim, foi demonstrada a eficiência do sistema para caracterização da eletroluminescência de dispositivos associada à caracterização elétrica por espectroscopia de impedância.

Palavras Chaves: Dispositivo EL, espectroscopia de impedância e sistema de medidas.

ABSTRACT

The materials designed to be used in electroluminescent (EL) devices construction are studied and improved since 1936. Great interests in the development of this kind of devices are mainly due to its low power consumption, flexibility, low cost and easy processing. One class of ELs devices with these characteristics are produced by employing a organic-polymeric/inorganic composite from a conductive polymer blend and an inorganic electroluminescent material ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$) dispersed in the polymeric matrix. This kind of device operates in d.c. or a.c. potentials, with EL of hundreds candela in the green region of the visible spectrum. However, few studies on the light emission were performed for these devices. In order to characterize devices made from composites, in this work is proposed a method of characterizing the electroluminescence associated with the impedance spectroscopy technique. To implement the technique of impedance spectroscopy was employ an experimental setup consisting of a source of a.c. voltage, an oscilloscope, and a reference resistor. Associated with this system, was use a photo diode and an analog electrometer to characterize the emitted light signal from the sample. The system was implemented allows characterization by impedance spectroscopy in the frequency range from 0.2 Hz up to 2 MHz and voltage amplitudes of 5 mV up to 20 kV. This system permits, at the same time, measurement of the *RMS* value of the luminance for devices in frequency range from 20 Hz up to 2 MHz. To test the system efficiency, an EL device was characterized showing analogous results to those reported in literature. By doing this, was demonstrated the efficiency of the system for electroluminescence characterization associated with the electrical characterization by impedance spectroscopy, for devices.

Keys word: ELs device, impedance spectroscopy and measuring system.

Capítulo I

1. Introdução

Dispositivos Eletroluminescentes (EL) são fabricados com materiais que convertem a energia elétrica em luminosa. Este fenômeno ocorre ao se aplicar uma diferença de potencial, alternada (a.c.) ou contínua (d.c.), entre os eletrodos dos dispositivos, gerando uma corrente elétrica que flui através da camada de material EL, que encontra-se entre estes eletrodos. Uma das primeiras contribuições na área dos dispositivos ELs ocorreu em 1936 com a descoberta da eletroluminescência, por Destraiu [1], ao se realizar experimentos em partículas de ZnS (sulfeto de Zinco) dispersas em óleo de mamona excitadas com altos campos elétricos alternados. A descoberta de Destraiu despertou maior interesse científico nos anos 50 com o surgimento dos eletrodos condutores transparentes de dióxido de estanho (SnO_2), tornando-se possível a fabricação de dispositivos eletroluminescentes que operassem em modo a.c., desenvolvidos pela *Sylvania*.

Entre as décadas de 50 e 60, vários estudos com pós-eletroluminescentes inorgânicos operados sob voltagem a.c., foram realizados com o intuito de confeccionar painéis planos emissores de luz para iluminação ambiente. Os resultados desses trabalhos se tornaram insatisfatórios devido à baixa luminescência, instabilidade e curto tempo de vida dos dispositivos. Por volta de 1965, às pesquisas com eletroluminescentes inorgânicos perdeu interesse devido ao surgimento dos diodos emissores de luz (*light emitting diode* - LEDs) produzidos a partir de uma junção p-n de monocristais de GaAs. Entretanto dois trabalhos publicados em 1968 tiveram grande contribuição para retomada das pesquisas na área de dispositivos produzidos com pós-eletroluminescentes inorgânicos. O primeiro trabalho apresentou um dispositivo produzido com pó inorgânico depositado (*coating*) sobre uma superfície contendo íons de cobre e operando em modo d.c.. O segundo trabalho demonstrou a possibilidade de confeccionar um dispositivo a.c. a partir de filme fino de sulfeto de zinco (ZnS) dopado com terra-rara [2]. Esses resultados motivaram a retomada dos trabalhos na área de

materiais inorgânicos para aplicações em painéis, como por exemplo, telas de computadores e calculadoras.

Em 2000, os doutores Hideki Shirakawa, Alan J. Heeger e Alan G. MacDiarmid ganham o prêmio Nobel de Química ao descobrirem a condutividade elétrica em poliacetileno expostos a agentes oxidantes ou redutores [3]. Os trabalhos de Shirakawa *et al* demonstraram a possibilidade de sintetizar polímeros semicondutores, e permitiram entender como ocorre o processo de dopagem nesses polímeros, acarretando a descoberta de mais de cem polímeros diferentes com propriedades eletrônicas. A descoberta de polímeros semicondutores deu uma nova contribuição para área dos dispositivos ELs, com a criação dos diodos poliméricos emissores de luz (*polymeric light emission diode* – PLED) [4]. Essa mudança de foco na linha dos dispositivos ELs deixou de lado as pesquisas realizadas com os eletroluminescentes inorgânicos, pois os materiais poliméricos trouxeram a possibilidade de se confeccionar dispositivos flexíveis, de pouca espessura, fácil processamento (a partir de soluções) e a alternativa de se combinar diferentes materiais para formação de blendas e compósitos.

Recentes contribuições na área de dispositivos ELs foram alcançadas empregando-se materiais constituídos por duas fases, uma orgânica polimérica e outra inorgânica EL [5]. A fase orgânica foi composta por dois polímeros, um condutor responsável pelo transporte de cargas, POMA, e um polímero isolante que oferece estabilidade mecânica ao material, P(VDF-TrFE). A fase inorgânica EL é composta por micropartículas de silicato de zinco dopado com manganês ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$) que ao ser adicionada a blenda polimérica, forma o compósito. O compósito foi depositado sobre um substrato de vidro contendo eletrodo de ITO (*Indium Tin Oxide*) e sobre a interface superior do compósito foram evaporados eletrodos de alumínio.

A caracterização elétrica desses dispositivos foi feita a partir da técnica de espectroscopia de impedância, para amostras com diferentes proporções em massa de silicato e blenda polimérica. A partir da análise do espectro de impedância viu-se que a injeção de portadores de carga ocorre por dois mecanismos: um referente ao transporte de carga pelo compósito e o outro pela injeção de carga devido à interface do eletrodo e o compósito. Para baixas concentrações de silicato a resistência do compósito aos portadores de carga se apresentou da ordem de $\text{k}\Omega$. Com o aumento da concentração de silicato houve um aumento da resistência a valores de $\text{M}\Omega$. O dispositivo com maior

proporção em massa de silicato, 80/20 (silicato/blenda), apresentou alta luminescência devido a maior interação entre os portadores de carga e o material eletroluminescente. Para esse dispositivo, depositaram-se eletrodos de ouro, cobre e alumínio. Os resultados mostraram que a resistência à injeção dos portadores de carga era menor para os eletrodos de ouro e cobre.

A partir da caracterização elétrica usando a espectroscopia de impedância, pode-se entender os processos de transporte que ocorrem no dispositivo. Entretanto, poucos estudos avaliando a eletroluminescência para esses dispositivos foram realizadas. Para viabilizar a associação das propriedades elétricas de dispositivos ELs, obtidos pela técnica de espectroscopia, à eletroluminescência desta classe de dispositivos, o presente trabalho propõe uma montagem experimental que viabiliza tanto a aferição da Luminância quanto a impedância elétrica dos dispositivos como funções da frequência e amplitude de sinais de tensão a.c..

Capítulo II

2. Fundamentação teórica

Este capítulo apresenta as fundamentações teóricas envolvidas na fabricação e caracterização dos dispositivos ELs. Na seção 2.1 discutiremos os fundamentos básicos da técnica de espectroscopia de impedância. Na seção 2.2 faremos uma breve descrição dos trabalhos na área dos dispositivos eletroluminescentes, produzidos com compósito orgânico/inorgânico, apresentando os resultados de caracterização destes dispositivos por espectroscopia de impedância.

2.1. Espectroscopia de impedância.

A técnica de espectroscopia de impedância é aplicada na caracterização elétrica de materiais sólidos ou líquidos e dispositivos eletrônicos. Essa técnica consiste basicamente em aplicar um estímulo elétrico alternado e aferir a resposta resultante. Podem ser aplicados vários tipos de estímulos, mas o mais comum é utilizar um sinal alternado do tipo senoidal e medir as componentes em fase e fora de fase da resposta elétrica em relação ao sinal de excitação da impedância elétrica complexa da amostra em função da frequência [15], como mostra a figura 2.1.1.

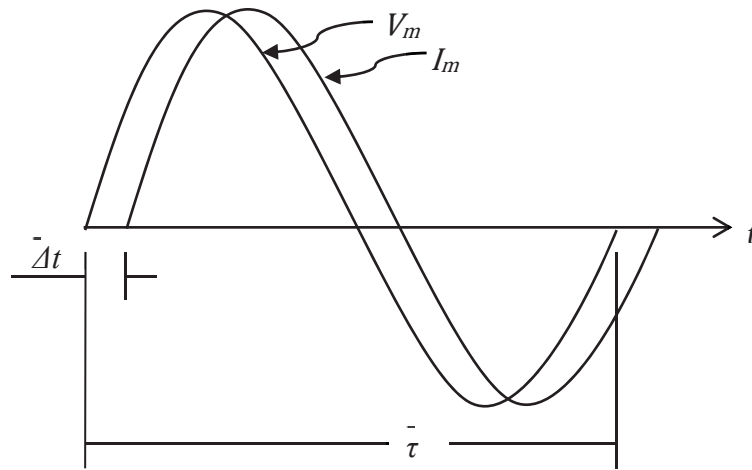


Figura 2.1.1: Representação de duas funções senoidais defasadas.

Tanto a diferença de potencial do tipo senoidal como a resposta de corrente elétrica podem ser escritas na notação complexa como apresenta as equações 2.1.1 e 2.1.2, respectivamente.

$$v_{(t)} = V_m e^{(j\omega t)} \quad (2.1.1)$$

$$i_{(t)} = I_m e^{j(\omega t + \theta)} \quad (2.1.2)$$

Onde V_m e I_m são as amplitudes da tensão e corrente; $v_{(t)}$ e $i_{(t)}$ são respectivamente os valores de tensão e corrente como função do tempo t ; $j = \sqrt{-1}$ corresponde ao número imaginário; ω é a frequência angular do sinal aplicado que equivale a $2\pi f$ e θ é a diferença de fase entre o sinal aplicado e o sinal obtido. Usando a relação de Euler, pode-se descrever a função exponencial complexa com funções senos e cossenos reais, demonstrando equivalência entre os formalismos matemáticos.

$$\exp(j\omega t) = \cos \omega t + j \sin \omega t \quad (2.1.3)$$

Projetando as funções seno e cosseno na circunferência trigonométrica vê-se que para o mesmo valor de ângulo, as funções estão defasadas uma em relação à outra de $\pi/2$. Adotando a função cosseno como referencia, a função seno está adiantada de $\frac{1}{4}$ de período, ou $\pi/2$. Isso é garantido pelo sinal positivo na frente da função seno.

A obtenção da impedância de um circuito a partir da diferença de potencial do tipo senoidal aplicada e da corrente elétrica obtida, figura 2.1.1, é descrita a partir das equações 2.1.1 e 2.1.2 e alcançada pela razão entre elas, como aponta a equação 2.1.4.

$$Z^* = \frac{V_m}{I_m} e^{-j\theta} \quad (2.1.4)$$

Onde Z^* é a impedância do circuito, V_m e I_m são a tensão de pico e corrente de pico e θ o ângulo de fase. Utilizando a relação de Euler, pode-se reescrever a equação 2.1.4, como:

$$Z^* = \frac{V_m}{I_m} (\cos \theta - j \sin \theta) \quad (2.1.5)$$

Na equação acima o termo cosseno representa a parte real e o termo seno a parte imaginária da impedância. Para determinar o ângulo de fase θ , utiliza-se a diferença de tempo entre os sinais de corrente e tensão, dado por Δt em segundos, dividido por um intervalo de tempo correspondente a um período, τ completo de oscilação, que varia de 2π radianos, como mostra a figura 2.1.1.

A equação 2.1.6 descreve como se obtém matematicamente o ângulo de fase entre os sinais:

$$\theta = 2\pi \frac{\Delta t}{\tau} \quad (2.1.6)$$

A fase da corrente em relação à tensão é multiplicada por j . No plano complexo se o ângulo entre o eixo imaginário em relação ao real é $-j$ forma um ângulo de $-\pi/2$ com o eixo real. Assim para a resposta elétrica de um circuito isso representa um atraso do sinal de corrente em relação à tensão, o que caracteriza uma resposta indutiva. No caso contrario, se o ângulo entre o eixo imaginário em relação ao real é j ($\theta = \pi/2$), forma um ângulo de $\pi/2$ com o eixo real. A resposta elétrica de um circuito representa o adiantamento do sinal de corrente em relação à tensão. Nesse caso a resposta elétrica de um circuito está adiantada, o que caracteriza uma resposta capacitiva.

Assim essa técnica possibilita a obtenção de duas categorias de propriedades elétricas, as intensivas ou intrínsecas, pertinentes ao material, tais como condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas e as extrínsecas, referentes aos objetos, ou seja, os dispositivos como a capacitância, a indutância e a resistência elétrica, por exemplo. A análise de resultados das medidas de espectroscopia de impedância, em geral é feita pela comparação dos dados com a resposta de circuitos equivalentes de resistores e capacitores associados em série ou em paralelo.

Um dos modelos mais utilizados para analisar os resultados de dispositivos eletrônicos é a comparação com circuitos equivalentes, RC em paralelo. A equação 2.1.7 descreve a impedância dessa categoria de circuitos.

$$Z^* = \frac{R}{1+(\omega RC)^2} - \frac{\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2} j \quad (2.1.7)$$

Analisando a equação 2.1.7 observamos a presença de dois termos idênticos existentes na equação 2.2.1. Assim podemos associar os termos da equação acima com o transporte de carga e injeção de carga de uma amostra utilizando a analogia de um circuito RC paralelo. O espectro de impedância de um circuito RC paralelo é mostrado na figura 2.1.2. Notamos que o comportamento do espectro de impedância da parte real e imaginária do gráfico abaixo é análogo ao espectro de impedância obtido para a amostra polimérica, mostrada na figura 2.2.4.

A figura 2.1.2 apresenta graficamente as componentes real e menos imaginária do circuito RC paralelo.

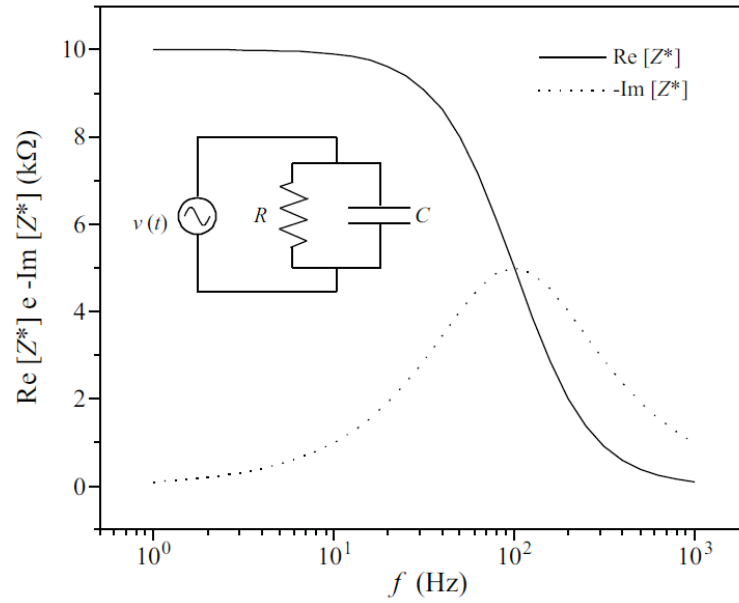


Figura 2.1.2: Espectro de impedância para um capacitor e um resistor em paralelo.

Analogamente, o espectro de impedância de outros tipos de circuitos pode ser determinado. A figura 2.1.3, mostra os espectros de impedância para um circuito RC série (b) e outro circuito RC paralelo em série com um resistor R_I (a).

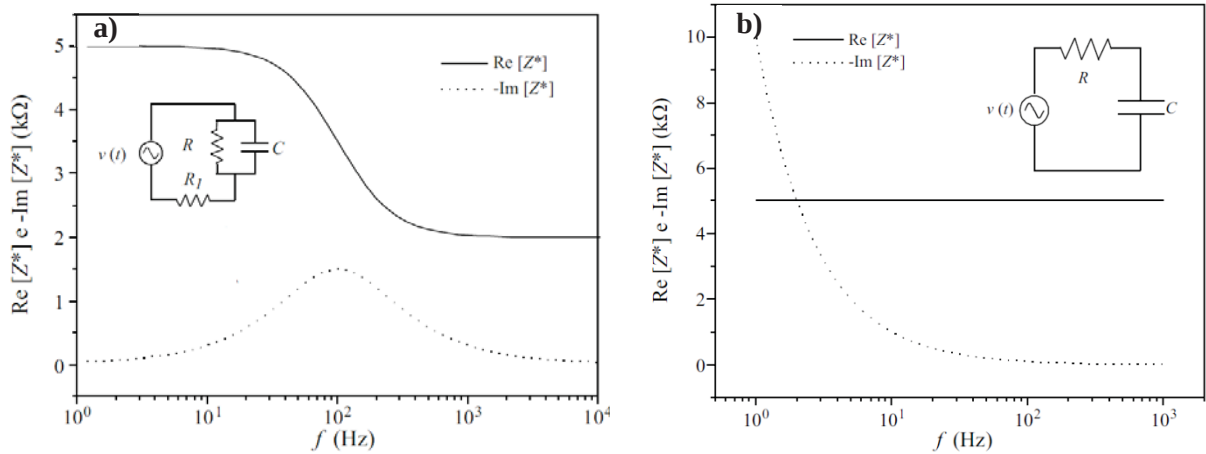


Figura 2.1.3: (a) representação do espectro de impedância para um circuito RC paralelo em série com um resistor; (b) representação do espectro de impedância para um circuito RC série.

As equações que descrevem cada um destes circuitos estão apresentadas nas equações 2.1.8 e 2.1.9, respectivamente.

$$Z^* = R - j(1/\omega C) \quad (2.1.8)$$

$$Z^* = R_1 + \frac{R}{1+(\omega RC)^2} - \frac{\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2} \quad (2.1.9)$$

Empregada a notação dos componentes para representar a impedância dos circuitos, as impedâncias das componentes complexas podem ser associadas da mesma forma que é feito para a associação destes componentes em circuitos d.c.. As equações 2.1.10 e 2.1.11 descrevem a impedância em serie e a impedância em paralelo, respectivamente.

$$Z^* = Z_1^* + Z_2^* + \dots + Z_n^* \quad (2.1.10)$$

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{Z_1^*} + \frac{1}{Z_2^*} + \dots + \frac{1}{Z_n^*} \quad (2.1.11)$$

2.2. Dispositivos eletroluminescentes

Os estudos com materiais eletroluminescentes (ELs) tem um grande interesse devido a vários fatores, sendo um deles a vantagem de se produzir telas planas de display com alta resolução, (telas para computadores ou televisão) [13]. Há algum tempo o mercado de dispositivos ELs era dominada pelos tubos de raios catódicos (*Cathode Ray Tube*), CRT. Entretanto, há alguns anos essa tecnologia perdeu espaço para novos dispositivos, confeccionados com displays planos com pouca espessura e consumo de energia. Tais telas planas são produzidas a partir do desenvolvimento de novas tecnologias como, display de cristal líquido, LCD, display de plasma, PD, display emissores de campo, FED, e os displays orgânicos eletroluminescentes, OLEDs. Algumas dessas tecnologias se encontram no mercado, como os LCD, os PD e mais recentemente os OLEDs [6,15].

Dispositivos que utilizam pós de materiais inorgânicos EL são outra categoria de dispositivos ELs baseados em filmes finos (TFEL) e dispositivos ELs compostos por dielétricos espessos vem sendo desenvolvidos desde 1936 [1]. A EL em TFEL é promovida em materiais eletroluminescentes quando estes são expostos a um campo elétrico intenso. Esse campo elétrico pode ser obtido a partir de uma diferença de potencial d.c. ou a.c.. Os dispositivos que operam com tensões alternadas são confeccionados por filmes finos utilizando uma camada isolante ou camada dielétrica, (ACTFEL), enquanto que os dispositivos que operam com tensões contínuas não possuem filmes de dielétricos.

2.2.1. Dispositivos a.c.

Os dispositivos eletroluminescentes que operam com corrente alternada, foram confeccionados com uma fina camada de material EL entre duas camadas isolantes [8,9]. Esses dispositivos são confeccionados sobre substratos de vidro contendo um eletrodo transparente, como o de óxido de estanho e índio, ITO, e apresentam uma estrutura do tipo sanduiche. Entre os eletrodos metálicos e o material eletroluminescente são depositadas as camadas dielétricas, que podem ser compostas por um material orgânico, completando o dispositivo como mostra a figura 2.2.1. Em baixos campos elétricos o dispositivo apresenta alta resistência elétrica, e se comporta essencialmente como isolante. Ao se aumentar o campo elétrico, em torno de $5 \cdot 10^5$ a $2 \cdot 10^6$ V/cm, a corrente aumenta rapidamente com a tensão e ocorre a eletroluminescência, devido a injeção de cargas através das camadas dielétricas.

Como o campo elétrico necessário para a operação do dispositivo é alto, emprega um dielétrico com a finalidade de minimizar a ocorrência de rupturas dielétricas entre os eletrodos.

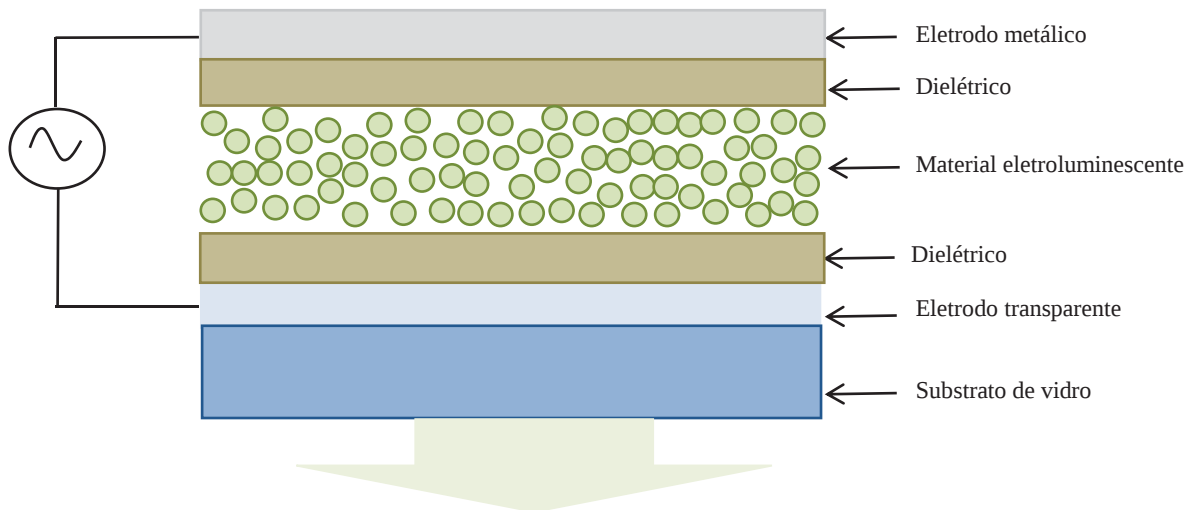


Figura 2.2.1: Estrutura de um dispositivo a.c., confeccionado com pó EL.

A eletroluminescência nesses dispositivos ELs pode ser dividida em quatro principais estágios: (1) injeção por tunelamento de elétrons a partir dos eletrodos; (2) aceleração de elétrons a altas energias; (3) excitação por impacto ou ionização por impacto dos centros luminescentes e (4) decaimento eletrônico radiativo (geração de fóton) [11]. Estes quatro fatores são ilustrados na figura 2.2.2.

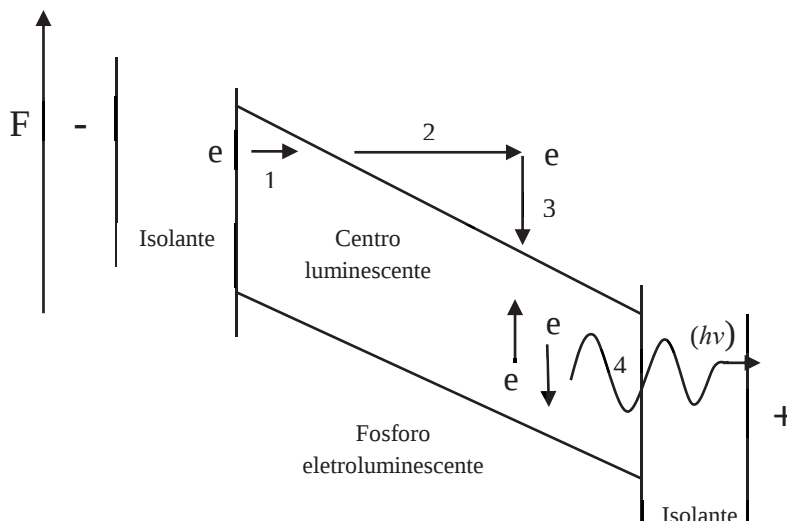


Figura 2.2.2: Quatro mecanismos de ocorrência na eletroluminescência em dispositivos ACTFEL.

2.2.2. Dispositivo produzido com compósito orgânico/inorgânico

Recentemente foi reportada a construção de um dispositivo EL empregando um material inorgânico, pó EL, imerso em uma blenda polimérica. Essa blenda foi produzida utilizando-se dois polímeros, um condutor, POMA, que promove a condutividade dos portadores de carga na matriz polimérica, e outro isolante, P(VDF-TrFE), que promove estabilidade mecânica a matriz [14]. Esse dispositivo opera sobre uma moderada diferença de potencial d.c. e apresenta uma luminância de aproximadamente 100 cd/m^2 , como mostra a figura 2.2.3.

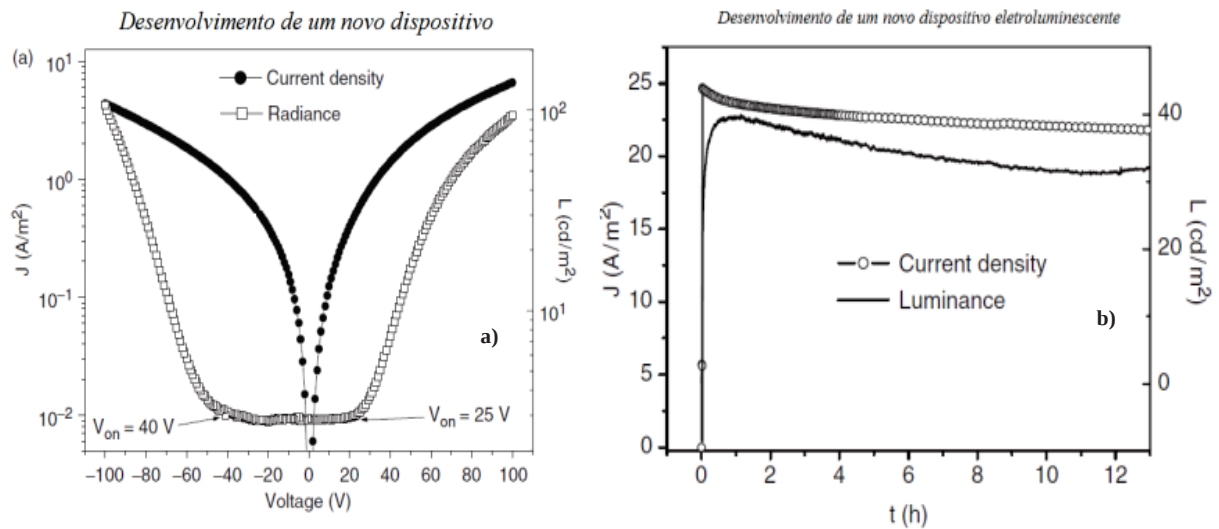


Figura 2.2.3: (a) Densidade de corrente e luminosidade pela tensão aplicada; (b) Estabilidade da corrente e da luminescência pelo tempo de operação.

A figura 2.2.3 (b) apresenta a luminescência e a densidade de corrente em função do tempo. Este resultado demonstra a estabilidade do dispositivo que permaneceu operando durante 13 horas com boa estabilidade da densidade de corrente e da luminescência.

O processo de condução e injeção de carga nesta classe de dispositivos foi estudado com a técnica de espectroscopia de impedância. A figura 2.2.4 apresenta o

espectro de impedância de um dos dispositivos produzidos com o compósito em questão.

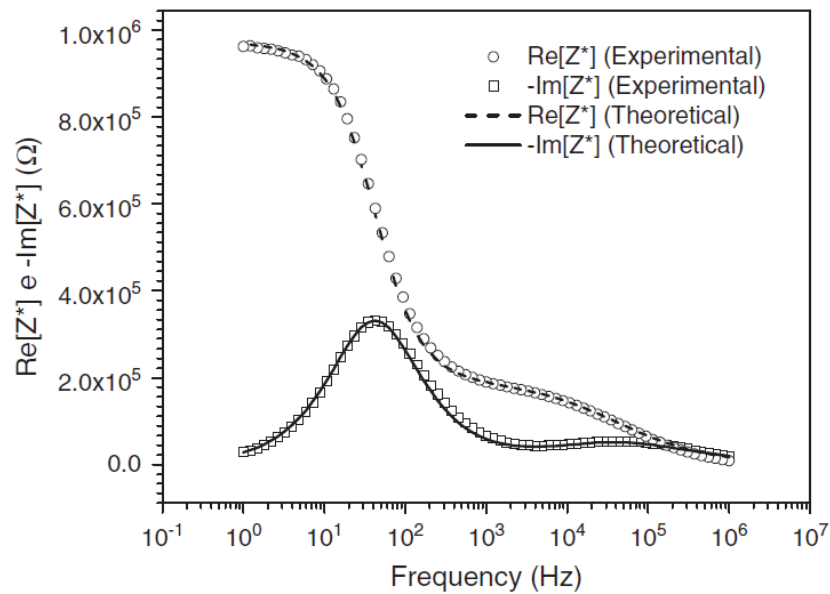


Figura 2.2.4: Parte real e imaginária do espectro de impedância do dispositivo.

A partir da análise do espectro de impedância observou-se que o dispositivo apresenta alta resistência para baixas frequências, conferidos ao processo de injeção de carga pelo eletrodo. Isso mostra a ocorrência de um grande número de choques entre os portadores de carga que são injetados no compósito com o material inorgânico EL. A altas frequências, observa-se uma diminuição na resistividade do material. Isso está associado ao transporte de carga que ocorre pela blenda polimérica, a qual indica uma diminuição na interação entre os portadores de carga com o material inorgânico EL. Assim, essa resistência está associada à blenda que compõe o dispositivo. A figura 2.2.4 é apresentada como um dos resultados da caracterização desses dispositivos variando a proporção de material inorgânico EL no compósito. A avaliação desses dispositivos mostrou que a baixas porcentagens de silicato ocorre uma maior injeção nos portadores de carga, devido a menor resistência oferecida silicato. Porém essa baixa interação não promove o processo de luminescência. Já com maiores concentrações, como a de 80 % que é apresentado na figura 2.2.4, há uma maior interação dos portadores de carga com o material inorgânico EL, promovendo, assim, o processo de luminescência no dispositivo.

O modelo que foi utilizado para explicar os processos de condução e injeção de cargas no dispositivo foi baseado na resposta de um circuito RC paralelo como mostra a equação 2.2.1. Os termos de injeção de carga e de transporte de carga foram associados em série uma vez que estes processos são promovidos em sequência.

$$Z^*(\omega) = \frac{R_{HC}}{[1+(j\omega R_{HC}C_{HC})^{(1-\alpha_{HC})}]} + \frac{R_1}{[1+(j\omega R_1C_1)^{(1-\alpha_1)}]} \quad (2.2.1)$$

O primeiro termo da equação representa o transporte de carga da amostra, e os termos R_{HC} e C_{HC} representam a resistência e a capacitância deste processo. A segunda parte da equação representa a injeção de carga no material e os termos resistivo e capacitivo são dados por R_1 e C_1 . Os parâmetros α_1 e α_{CH} representam os fatores de desordem do sistema que está associado ao arranjo das moléculas que o compõe, típico de materiais poliméricos.

Com a técnica de espectroscopia de impedância foi possível caracterizar eletricamente os dispositivos em questão, entretanto poucos estudos sobre os processos responsáveis pela eletroluminescência foram realizados. Por esta questão propomos uma nova metodologia de caracterização para os dispositivos ELs utilizando a técnica de espectroscopia de impedância, associada à caracterização da luminância dos dispositivos.

Capítulo III

3. Materiais

Neste capítulo será feita a descrição dos materiais e equipamentos utilizados para a montagem do sistema de medidas. Também serão descritos os polímeros, condutor e isolante, utilizados para preparar a blenda polimérica assim como o material inorgânico adicionado à blenda para formação do compósito, com o qual os dispositivos EL foram fabricados.

3.1. Sistema de caracterização

Os equipamentos utilizados para montagem do sistema de medidas, para caracterização do sinal elétrico dos dispositivos, são constituídos pela fonte geradora de sinais da *System GEGEM*, modelo PU-222, um osciloscópio de duplo canal da *MINIPA*, modelo 1221S, um amplificador de tensão *TREK*, modelo 10/10B e uma caixa de resistores de referência, contendo 4 resistências.

A fonte geradora de sinais possibilita gerar três tipos de sinais, sinal senoidal, sinal triangular e sinal quadrado e possibilita ajuste da tensão de pico na saída de 0 a 10 V. Para ter-se um ganho no sinal, usa-se o amplificador que permite aumentar o sinal do gerador em 1000 vezes. Mesmo tendo esse ganho na tensão, a máxima corrente que o amplificador fornece é de 10 mA. Para medir o valor de corrente que passa pela amostra usou-se uma caixa de resistores de referência em série com a amostra. Essa caixa contém quatro resistências ligadas em série e uma chave seletora que seleciona o resistor que será ligado em série com a amostra. Os valores das resistências que compõe a caixa de resistores são apresentados na tabela 3.1.1.

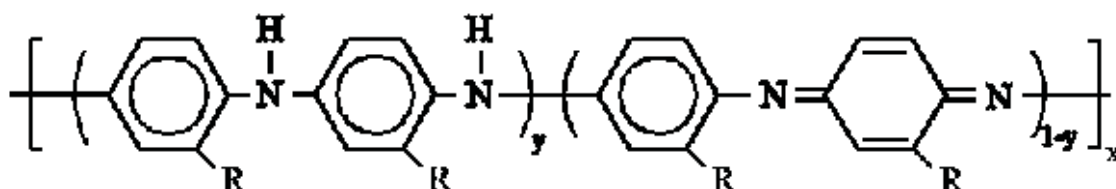
Tabela 3.1.1: Resistores de referencia usados no sistema de medidas.

Resistor de referencia	Valor nominal	Valor Real
R ₁	1 kΩ	0,983 kΩ
R ₂	10 kΩ	9,95 kΩ
R ₃	100 kΩ	99 kΩ
R ₄	1 MΩ	0,978 MΩ

Para caracterização da luminescência do dispositivo EL foi empregado um fotodiodo da *Hamamatsu*, modelo S1133-01, com a saída ligada a um eletrômetro analógico da *Keithley*, modelo 610-C. A saída analógica do eletrômetro foi ligada ao osciloscópio para aferição do sinal de luminescência da amostra. A escolha desse fotodiodo se deu pela alta foto sensibilidade no comprimento de onda do verde, a cor no qual o dispositivo EL emite.

3.2. Polímero condutor – POMA

A POMA é um polímero condutor derivado da PANI (polianilina), com propriedades elétricas similares, mas com uma solubilidade maior devido ao grupo metóxi ligado em posição *orto* em relação ao grupo amina presente na PANI. A figura 3.1 mostra a fórmula estrutural planar da POMA em que os radicais R representam o grupo metóxi –OCH₃.

**Figura 3.2.1:** Estrutura química da POMA.

Na maioria dos polímeros condutores, como o polipirrol e o politiofeno, a dopagem ocorre por oxidação da cadeia, onde elétrons são retirados da cadeia principal polimérica promovendo a inserção de buracos, no caso de uma dopagem do tipo *p*. No entanto, a PANI e seus derivados, como a POMA, apresentam um tipo de dopagem único, em que não há variação da quantidade de elétrons na cadeia polimérica. O processo de dopagem, neste caso, ocorre por protonação do nitrogênio, do tipo não redox. A dopagem pode ser realizada através de ácidos orgânicos como TSA (*p*-tolueno sulfônico) ou o DBSA (dodecilbenzeno sulfônico) e ácidos inorgânicos como o ácido clorídrico ou ácido perclórico. O uso de diferentes ácidos ocasiona variações na dopagem e, conseqüentemente, na condutividade elétrica assim como em outras propriedades destes materiais, como a morfologia e a solubilidade [10]. Para preparação da solução de POMA foi usado como solvente o DMF (N,N-Dimetilformamida), da marca *SYNTH* e para dopagem o ácido TSA da marca *VETEC*.

3.3. Polímero isolante - P(VDF-TrFE)

Os segmentos moleculares dos polímeros podem ser constituídos de um ou mais tipos de meros. Polímeros com um tipo de mero na cadeia são denominados homopolímero, enquanto que polímeros com dois ou mais tipos de meros são denominados copolímeros.

O Poli(fluoreto de vinilideno-*co*-trifluoretileno) é um copolímero derivado do PVDF, poli(fluoreto de vinilideno), no qual os meros do trifluoretileno são empregados durante o processo de polimerização. A razão em massa desses dois elementos constituintes do polímero usado neste trabalho foi de 70% de PVDF para 30% de TrFE, ou seja 70/30. Existem outras proporções produzidas pela indústria, como por exemplo, 60/40 e 80/20. Este polímero é um material termoplástico e isolante elétrico com boas propriedades ferro e piroelétricas em temperatura ambiente, sendo assim, muito utilizado em transdutores de pressão integrados em pastilhas semicondutoras e em sensores de pressão e de temperatura. Em nossa aplicação este material foi utilizado devido a sua estabilidade mecânica e por ser solúvel no mesmo solvente da POMA. A figura 3.3.1 apresenta a formula estrutural plana do polímero.

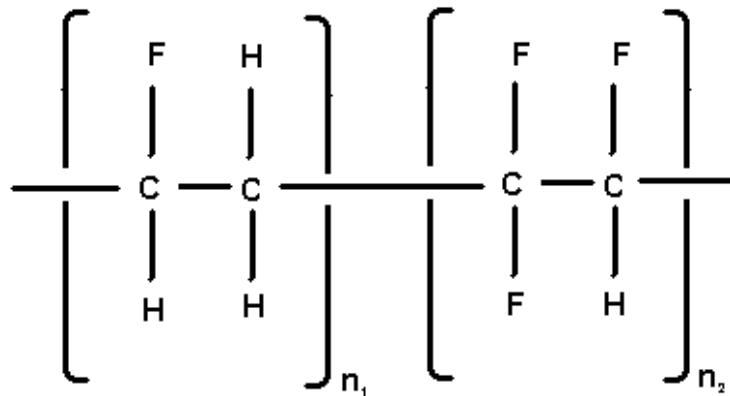


Figura 3.3.1: Formula estrutural plana do P(VDF-TrFE). Os índices n_1 e n_2 representam respectivamente a porcentagem em massa de PVDF e TrFE.

3.4. Silicato eletroluminescente ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$)

Os materiais inorgânicos EL apresentam-se, geralmente, na forma de pó ou filmes cristalinos, englobando uma variedade de componentes inorgânicos. Estes materiais são compostos por uma matriz e um ativador. O ativador representa uma pequena quantidade de átomos de impurezas que é adicionada a matriz. No processo da luminescência os ativadores são excitados e quando retornam ao estado fundamental emitem radiação luminosa.

O silicato de zinco dopado com manganês, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$, é um EL inorgânico emissor de luz de cor verde, muito usado em painéis de dispositivos de plasma (*Plasma display panel - PDP*), tubos de raios catódicos, CRT, e algumas lâmpadas fluorescentes. Este material apresenta alta intensidade luminosa e longo tempo de vida [12].

Capítulo IV

4. Procedimentos experimentais

Neste capítulo são apresentados os equipamentos usados na montagem do sistema de medidas e os procedimentos para confecção dos dispositivos ELs. Na seção 4.1 mostra-se a montagem experimental, assim como as metodologias empregadas para as medidas de luminescência e espectroscopia de impedância. Na seção 4.2 é apresentada a preparação das soluções poliméricas para formação da blenda e futura adição do silicato para formação do compósito, e, além disso, a construção dos dispositivos ELs.

4.1. Montagem do sistema para caracterização de dispositivos ELs

A figura 4.1.1 mostra a montagem experimental dos equipamentos utilizados para geração de um sinal de tensão e a coleta dos sinais de corrente e luminescência dos dispositivos ELs.

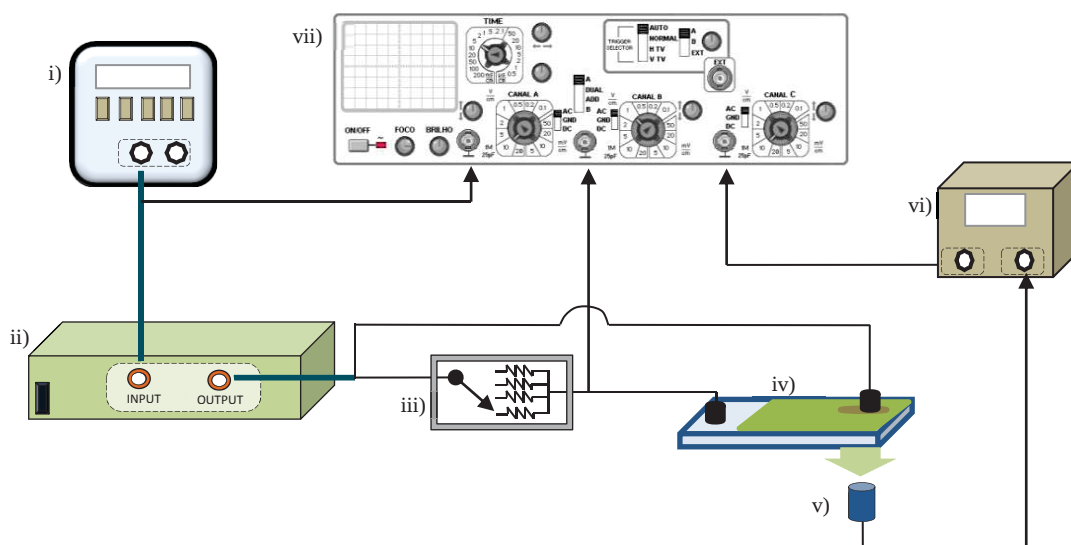


Figura 4.1.1: Esquema da montagem experimental do sistema de medidas.

A tabela 4.1.1 apresenta a descrição de cada um dos elementos do sistema de medidas.

Tabela 4.1.1: Descrição dos componentes e equipamentos utilizados.

i)	Gerador de sinal
ii)	Amplificador de sinal
iii)	Caixa de resistores
iv)	Amostra em estudo
v)	Foto diodo
vi)	Eletrômetro
vii)	Osciloscópio

O sinal de tensão foi gerado com o gerador de sinal. Este sinal foi amplificado pelo amplificador *TREK* e aferido com um osciloscópio. O sinal de saída do amplificador foi aplicado a um circuito utilizando uma caixa de resistores associada em série com a amostra. A caixa de resistores foi composta por quatro resistências distintas. A figura 4.1.2 mostra a composição dos resistores de referencia.

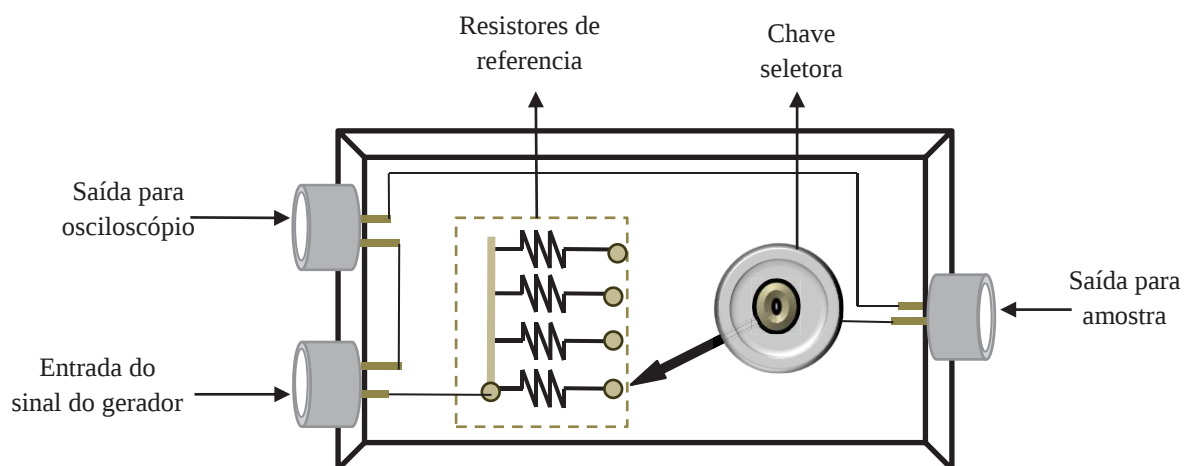


Figura 4.1.2: Representação da caixa de resistores de referencia.

A seleção de cada uma destas resistências foi feita com uma chave seletora associada em série com os resistores. O sinal de corrente do circuito foi determinado medindo-se a diferença de potencial, ddp, sobre o resistor de referência com o

osciloscópio. Da relação entre a ddp sobre o resistor e o valor de sua resistência obteve-se a corrente do circuito. A luminescência da amostra foi determinada utilizando um fotodiodo acoplado ao eletrômetro 610C, sendo a saída analógica do mesmo, ligada ao osciloscópio.

O contato elétrico do sistema ao dispositivo foi realizado utilizando-se duas pontas de provas conectadas aos eletrodos, como mostra a figura 4.1.3 (a).

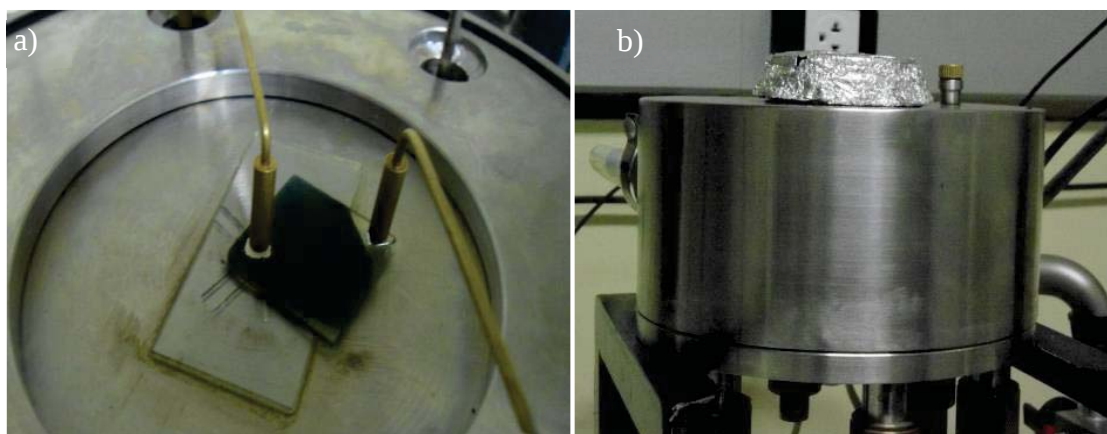


Figura 4.1.3: (a) amostra conectada as pontas de prova; (b) câmara de vácuo fechada.

O fluxo de corrente em materiais eletrônicos orgânicos promove instabilidade química gerando radicais livres. O procedimento de caracterização elétrica acelera os processos de degradação do material, devido aos processos de oxidação. Para minimizar esse efeito, as amostras foram mantidas no interior de uma câmara de vácuo Fig. 4.1.2 (a) e (b), conectado a uma bomba mecânica de vácuo, da *EDWARDS*, de duplo estágio, modelo BK 2508, possibilitando uma pressão de trabalho da ordem de 4×10^{-1} Torr. Com a redução da pressão ocorre à redução na concentração de agentes oxidantes, como O_2 e água, diminuindo, assim, a degradação da blenda polimérica.

4.2. Metodologia para a técnica de espectroscopia de impedância

Os espectros de impedância foram obtidos utilizando-se a equação 2.1.9. Os dados tomados foram obtidos a partir do sinal senoidal de tensão aplicado, da corrente

no resistor de referência e da saída analógica do eletrômetro, que foram medidos no osciloscópio. A partir dos sinais observados na tela do osciloscópio, foi medida a diferença de fase entre o sinal de tensão aplicado com o sinal do resistor de referência. O sinal de pico da tensão no circuito foi obtido diretamente da saída do gerador de sinais, o valor da corrente do circuito foi calculado a partir da razão do sinal de tensão sobre o resistor de referência pela resistência do resistor. A equação 4.2.1 mostra como foi determinada a impedância dos dispositivos, onde se utilizou a relação de Ohm, $I_R = \frac{V_R}{R_p}$, em que V_R é a tensão sobre o resistor, R_p é a resistência de prova e $V_{amostra}$ é a diferença de potencial aplicado na amostra.

$$Z_{Amostra}^* = \frac{V_{amostra}}{V_R} R_p (\cos \theta - j \sin \theta) \quad (4.2.1)$$

O ângulo de fase foi calculado utilizando a equação 2.1.6 e os parâmetros determinados pela medida do período dos sinais e da diferença de tempo entre os sinais, como mostra a figura 4.2.1.

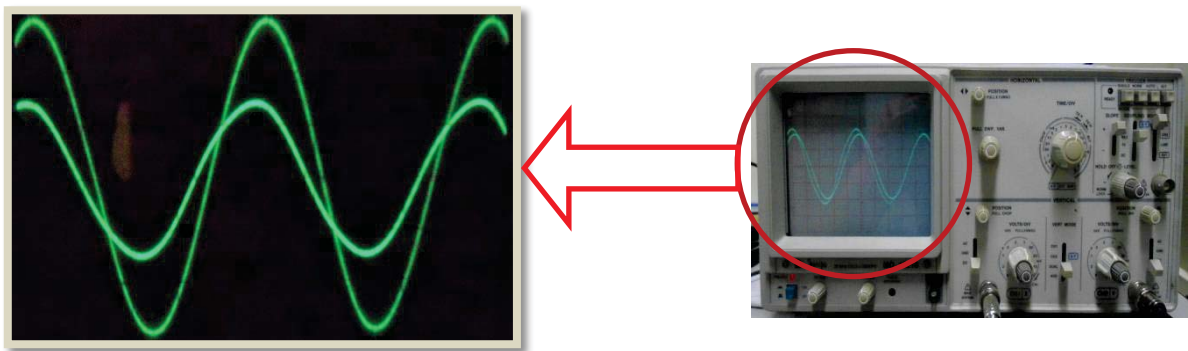


Figura 4.2.1: Diferença de fase observada no osciloscópio entre os sinais de tensão e corrente.

É importante ressaltar que o sinal de tensão $V_{amostra}$ foi aplicado de fato sobre a associação série da amostra com o resistor de referência. Contudo, foi tomado cuidado para que a resistência do resistor de referência fosse sempre muito inferior a da amostra. Assim, é possível, em primeira aproximação, considerar que a tensão na amostra é igual

do sinal aplicado pela fonte. Isso é facilmente demonstrado usando o diagrama de fasores como mostra a figura 4.2.2.

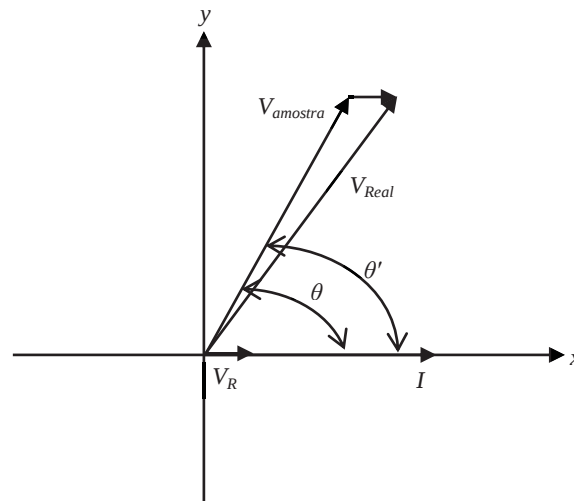


Figura 4.2.2: Diagrama de fasores para $V_{amostra}$ e V_R .

Na figura 4.2.3 está representado o diagrama de fasores para os valores de tensão de pico da amostra, $V_{amostra}$, tensão de pico no resistor, V_R , e a tensão real que é medido na amostra V_{Real} . Como a queda de potencial no resistor de referencia é muito menor que a da amostra tem-se que a queda de potencial real é equivalente à queda de potencial da amostra, e por analogia, os ângulos de fase formados pelos fasores θ e θ' , em relação a corrente são equivalentes.

4.3. Caracterização luminosa

Para caracterização luminosa empregou-se um foto diodo acoplado ao eletrômetro analógico. A luminosidade do dispositivo EL foi aferida a partir do sinal de corrente captado pelo osciloscópio. Contudo a luminosidade dos dispositivos foram apresentados em valores de luminância (cd/m^2). Como os valores obtidos pelo foto diodo são apresentados em função da corrente, utilizou-se a equação 4.3.1 para determinar a luminância dos dispositivos.

$$L = \frac{683 \int R(\lambda)E(\lambda)d\lambda}{\Omega A \int S(\lambda)E(\lambda)d\lambda} \quad (4.3.1)$$

Em que L é a luminância, Ω é o elemento do ângulo sólido, A é a área emissora de luz e as funções $S(\lambda)$ a resposta espectral padrão para o olho humano, $R(\lambda)$ a responsividade do fotodiodo e $E(\lambda)$ o espectro de eletroluminescência dos dispositivos. A figura 4.3.1 mostra o espectro de eletroluminescência dos dispositivos emissores de luz que apresenta luminescência na região da cor verde.

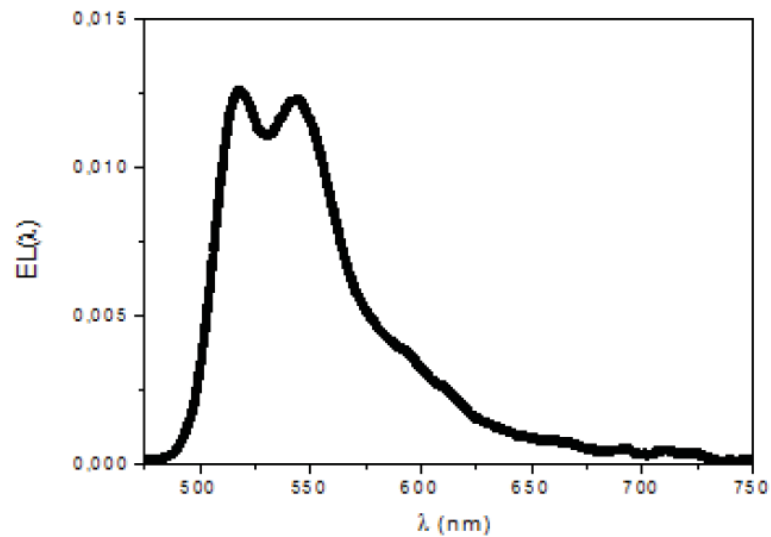


Figura 4.3.1: Espectro de eletroluminescência de dispositivos emissores de luz verde.

4.4. Preparação das amostras

Nesta seção serão apresentadas as etapas que levaram a confecção do dispositivo EL.

4.4.1. Solução de blenda

Blendas poliméricas são compostos originados da mistura de dois ou mais polímeros ou copolímeros, sem que ocorra na mistura grau elevado de reações químicas. Dependendo da mistura entre os polímeros a blenda pode ser miscível, quando o composto resultar em uma solução homogênea, ou imiscível, quando a solução polimérica apresentar mais de uma fase. Uma blenda polimérica associa as características dos polímeros condutores e isolantes que a compõe. Dependendo da proporção, a blenda formada pode ser condutora ou isolante. A blenda confeccionada neste trabalho utiliza a POMA como polímero condutor e o P(VDF-TrFE) como fase isolante. Esta blenda é condutora para concentração de POMA a partir da porcentagem em massa de 20%. A solução de blenda foi preparada numa proporção em massa de 30/70 (POMA/P(VDF-TrFE)), garantindo uma boa estabilidade mecânica e elevada condutividade.

Na preparação da solução de blenda, primeiramente realizou-se a dopagem da POMA dissolvendo o polímero em um béquer utilizando como solvente o DMF. A concentração da solução foi de 0,04g/ml. A POMA permaneceu em agitação constante em um agitador magnético do fabricante Fisatom modelo 752A, por um período de 24 horas a temperatura ambiente dentro de uma capela. Passado esse período, foi acrescentado o ácido TSA, utilizando 77 % em relação à massa de POMA para a dopagem do polímero. Essa quantidade em massa de ácido utilizada foi determinada a partir da massa molar média da unidade repetitiva da POMA, que é de 123 g/mol e para o ácido de 190,22 g/mol. Sendo que para cada quatro unidades repetidas de meros do polímero somente duas são protonadas, o número de mols de ácido necessário para dopagem é metade do número de mols de POMA. Fazendo a razão entre as massas de ácido e polímero tem-se o valor de 0,77 aproximadamente, que corresponde à dopagem máxima de POMA.

Em outro béquer foi preparada a solução de P(VDF-TrFE) com concentração de 0,25g/ml, usando o solvente DMF. A solução permaneceu em agitação constante em um agitador magnético por um período de 24 horas, a temperatura ambiente dentro de uma capela. Passado esse período, a solução de POMA foi acrescentada à solução de P(VDF-TrFE) para formação da blenda, em uma proporção em massa de 30/70 de

POMA e P(VDF-TrFE). A solução de blenda é mantida sobre agitação constante por 24 horas a temperatura ambiente.

4.4.2. Solução de compósito

A formação de um compósito ocorre pela combinação de dois tipos de materiais, um orgânico e um inorgânico. De um modo geral, os compósitos constituem uma classe de materiais heterogêneos. A maior parte dos compósitos é formada por duas fases, uma denominada matriz e a outra denominada fase dispersa. O compósito utilizado nas confecções das amostras foi preparado a partir de uma matriz polimérica, composta pela blenda de POMA/P(VDF-TrFE), no qual foi adicionado o silicato de zinco dopado com manganês, compondo a fase dispersa.

O silicato foi adicionado à blenda em condições de solução. A solução de compósito formada manteve-se em agitação constante por um período de 24 horas para que pó EL fosse disperso homogeneamente na solução. A quantidade de silicato utilizado nesta solução foi calculada a partir da relação entre a massa da blenda e a massa de silicato adicionado. Na preparação do compósito foi acrescentada uma quantidade em massa de silicato em relação blenda de 90/10.

4.4.3. Limpeza dos substratos

A limpeza dos substratos consistiu em retirar a gordura e impurezas para depositar a solução de compósito. A limpeza foi realizada nas seguintes etapas:

- 1) Os substratos foram lavados usando detergente neutro sobre água corrente, esfregando cuidadosamente com a ponta dos dedos. Retirado o detergente, os substratos foram levados a um béquer contendo água destilada e detergente.
- 2) Essa solução foi aquecida à temperatura de 100 °C por cerca de 5 minutos. Passado esse período os substratos são lavados com água destilada por cinco

vezes. Para retirada completa do detergente o béquer, contendo água destilada, permaneceu no ultrassom por 10 minutos.

- 3) Retirada a água destilada, foi adicionado acetona ao béquer e aquecida por cerca de 5 minutos. Retirada a acetona, foi colocado álcool isopropílico e aquecido por 5 minutos.
- 4) Os substratos são retirados do álcool isopropílico e secados com ar seco.

4.4.4. Formação dos filmes

A solução de compósito foi depositada por *drop casting* sobre um substrato de vidro com dimensões de 2,5 cm x 2,5 cm contendo um eletrodo transparente de ITO. Na formação do filme de compósito foi empregado um espalhador metálico e uma placa de vidro contendo um suporte de acrílico usado para apoiar o substrato de vidro. O procedimento de deposição é iniciado com o posicionamento do substrato sobre a placa de vidro apoiado no suporte de acrílico. O suporte é usado para manter o substrato fixo no momento em que o espalhador metálico passar para depositar a solução de compósito sobre o substrato de vidro. Em seguida regulou-se a altura do espalhador sobre o substrato utilizando uma fita de calibração. Como fita de calibração, foi usado um filme plástico com espessura em torno de 281 μm . A regulagem da altura do espalhador foi realizada com dois pequenos parafusos que se encontram na extremidade superior do equipamento, como mostra a figura 4.4.1. A regulagem foi feita com a fita de calibração posicionada sobre o substrato e os parafusos foram ajustados até o espalhador tocar a fita. Logo a espessura dos filmes de solução de compósito sobre o substrato foi determinada pela espessura da fita de calibração.

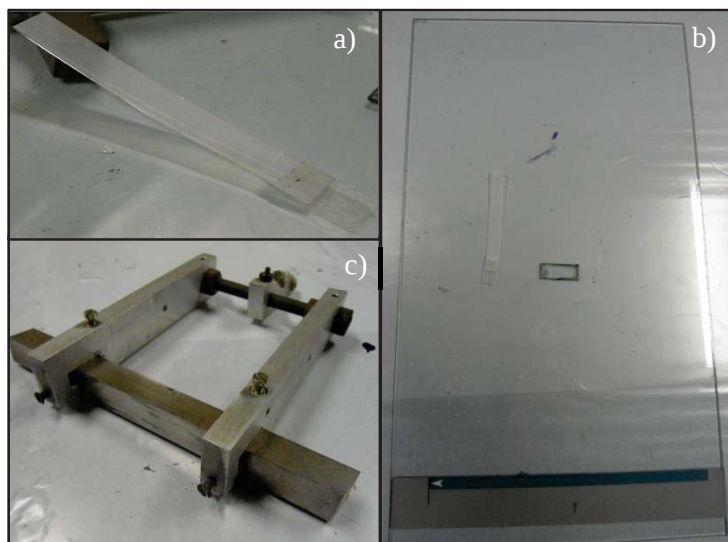


Figura 4.4.1: (a) fita de calibração; (b) suporte de vidro utilizado para apoiar o substrato; (c) espalhador utilizado para a confecção dos filmes.

Regulada a altura do espalhador, a solução de compósito foi depositada na superfície do substrato e espalhada utilizando o espalhador metálico, assim formando um filme de compósito sobre o eletrodo de ITO. É importante ressaltar que o espalhador foi deslocado com velocidade constante para que houvesse uma distribuição uniforme da solução de compósito por todo o substrato e, assim, a formação de um filme com espessura uniforme em toda a extensão. Logo após a deposição do filme, o substrato foi levado a uma estufa a vácuo, da MARCONI, modelo MA 030/12, permanecendo por um período de 3 horas a temperatura de 80 °C para evaporação do solvente. O filme de compósito mostrado na figura 4.4.2 está apresentado após a evaporação do solvente.

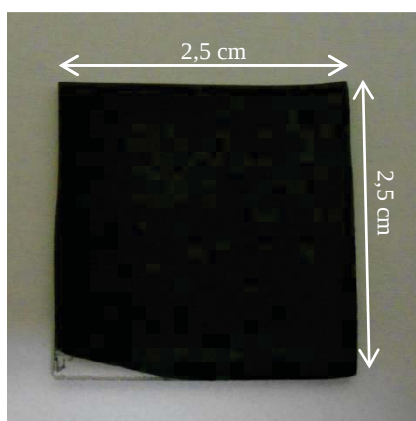


Figura 4.4.2: Filme de compósito 90/10 depositado sobre um substrato de vidro contendo um eletrodo de ITO.

Evaporado o solvente, retirou-se o filme de compósito da estufa e depositou-se um eletrodo de tinta prata. Logo após ser depositado o eletrodo sobre o filme a amostra foi levada novamente à estufa a vácuo para retirada do solvente do eletrodo, permanecendo por um período de 3 horas a temperatura de 80 ° C.

Capítulo V

5. Resultados e Analise dos dados

Neste capítulo são apresentados a calibração do sistema de medidas e os resultados obtidos da caracterização de um dispositivo confeccionado com 90 % de silicato. Na seção 5.1 discutiram-se os limites de operação do sistema de medidas, os resultados da calibração do sistema e que foi possível realizar a análise de espectroscopia de impedância e espectroscopia de luminescência. Na seção 5.2 é apresentada a análise dos dados de espectroscopia de impedância, que foi feita em analogia aos estudos encontrados na literatura com o modelo de circuito *RC* paralelo em série com uma resistência *R*. Além disso, são apresentados os resultados da espectroscopia de impedância para a luminescência da amostra como função da tensão e frequência do sinal aplicado.

5.1. Calibração do Sistema de medidas

A primeira etapa de calibração do sistema de medidas consistiu em aferir os limites de frequência que o sistema pode medir. Para isso, determinou-se primeiro o limite máximo aplicando um sinal de tensão quadrado com a maior frequência que o gerador de sinais fornece, que é de 2 MHz, como mostra a figura 5.1.1. Para tal, utilizou-se a menor escala de tempo 0,2 μ s por divisão do osciloscópio. Mesmo o equipamento apresentando um tempo de 0,2 μ s o que equivale a 5 MHz, o osciloscópio mede frequências até valores de 20 MHz. Assim, mesmo apresentando uma faixa de até 20 MHz, determinou-se que o limite para aplicar altas frequências foi de 2 MHz, limitado pelo gerador de sinais.

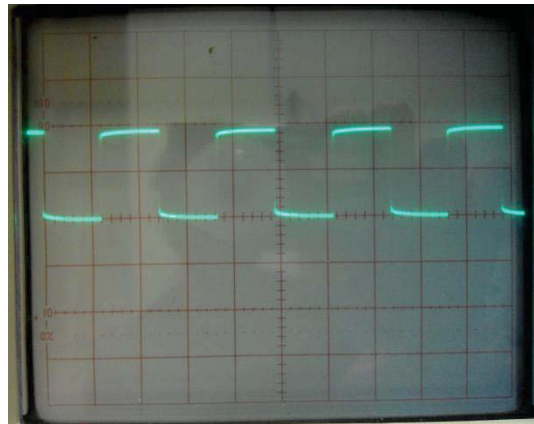


Figura 5.1.1: Sinal quadrado do gerador.

Para calibração do sistema de medida da luminância utilizou-se um LED convencional ligado diretamente à saída do gerador. Na realização da análise utilizamos o eletrômetro nos seus dois modos de operação, *normal* e *fast*. A figura 5.1.2 apresenta a caracterização do sinal luminoso do LED em função de um potencial quadrado aplicado.

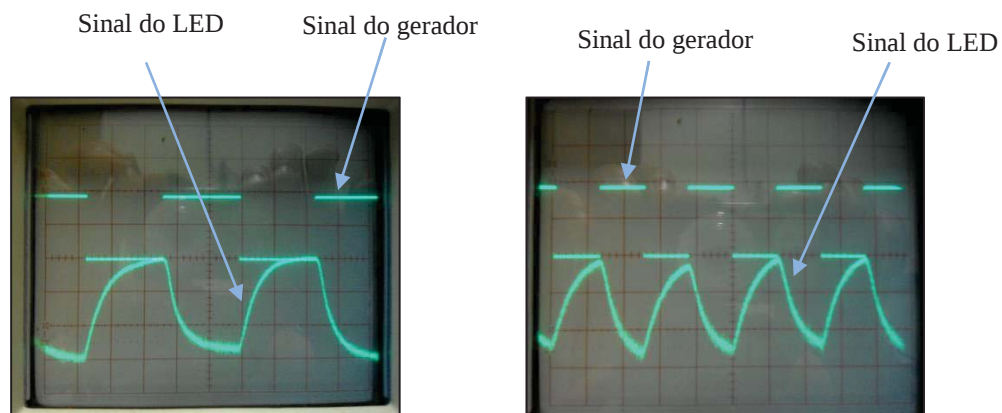


Figura 5.1.2: (a) sinal de luminescência do LED para frequência de 100 Hz e (b) para frequência de 200 Hz.

Estes resultados foram obtidos com o eletrômetro no modo *fast* e revelam que o sistema de medida leva aproximadamente 5 ms (frequência de 200 Hz) para responder ao sinal luminoso do LED.

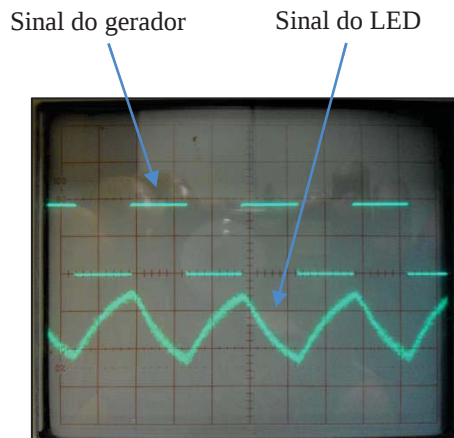


Figura 5.1.3: Sinal de luminescência do LED para frequência de 300 Hz.

Para frequência de 300 Hz o sinal de resposta apresentado na figura 5.1.3, começa a convergir para o valor *RMS* da luminescência do LED. Assim, o nosso eletrômetro tem uma frequência de resposta máxima da ordem de 200 Hz (5 ms), o que está de acordo com indicado no manual do equipamento. Com o eletrômetro no modo *normal* a frequência a partir da qual o valor *RMS* da luminância é adquirido foi de 20 Hz. Desta forma, estabeleceu-se como limite de frequência mínima para medida da luminescência sendo 50 Hz.

5.2. Análise do Espectro de impedância

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas no intervalo de frequência de 50 Hz a 20 kHz, aplicando a amostra uma diferença de potencial senoidal, com a amostra mantida dentro da câmara de vácuo à temperatura ambiente.

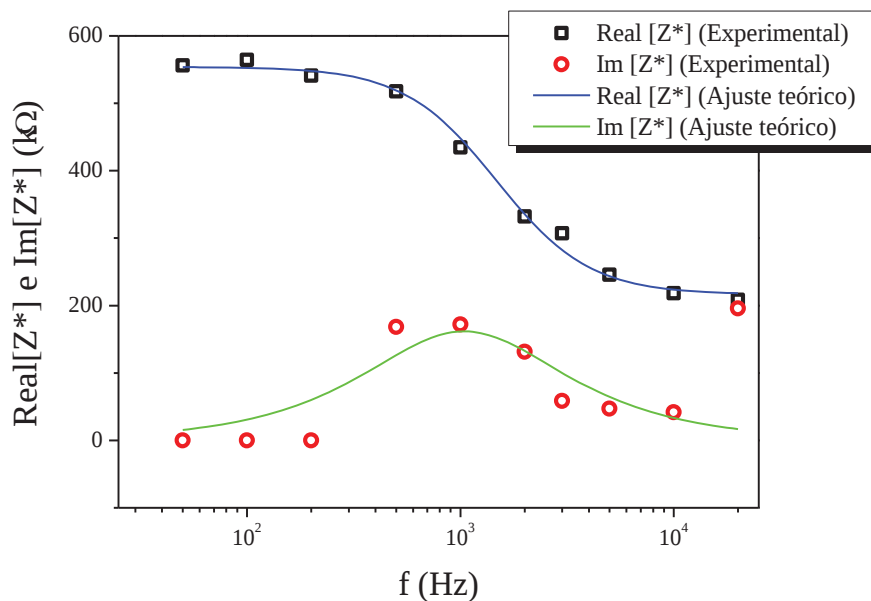


Figura 5.2.1: Espectro da impedância real e imaginária da amostra com 90% de silicato.

Para o modelamento teórico foi levado em consideração o estudo apresentado com compósitos, no qual mostrava que existiam dois tipos de mecanismos de transporte, um referente ao transporte de cargas e outro associado à injeção de cargas a partir dos eletrodos mostrado na seção 2.2.2. Na figura 5.2.1, observa-se que a altura da barreira da resistência do transporte de cargas se mantém constante a baixas frequências e diminui a frequências maiores que 1 kHz. A altura da barreira de injeção de cargas mostrou-se zero a baixas frequências e aumentou a frequências próximas de 1 kHz. Comparado ao espectro de impedância apresentado na figura 2.2.4 do capítulo II, percebe-se que o espectro de impedância do dispositivo estudado apresenta o mesmo comportamento do dispositivo observado na literatura. Como a faixa de frequência usada para caracterizar a amostra foi de 20 kHz, não se observou a segunda barreira no transporte de carga e injeção de carga do dispositivo. Assim o modelo teórico do espectro de impedância para um circuito RC que melhor se ajustou foi o de um circuito RC paralelo com uma resistência R em série, como mostra a figura 5.2.2.

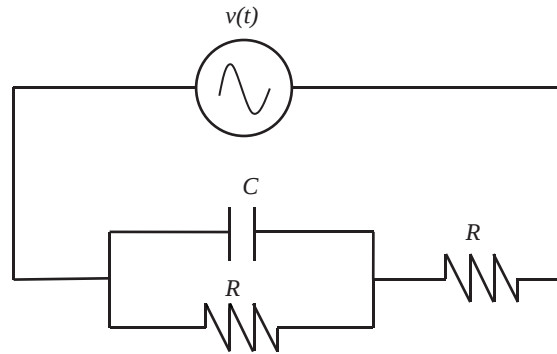


Figura 5.2.2: Circuito equivalente utilizado para descrever o espectro de impedância do dispositivo EL.

A equação 5.2.1 descreve o ajuste realizado para o gráfico de espectroscopia de impedância do dispositivo EL.

$$Z^* = R + \frac{R_I}{1 + (\omega R_I C)^2} - \frac{\omega R_I^2 C}{1 + (\omega R_I C)^2} j \quad (5.2.1)$$

Pode-se observar na figura 5.2.1 que o modelo proposto ajusta as medidas experimentais. Os valores obtidos para os elementos de circuito que representa a amostra, de resistências e capacitância da amostra estão apresentados na tabela 5.2.1.

Tabela 5.2.1: Valores dos ajustes do espectro de impedância da amostra de 90% de silicato.

Z^*	R (k Ω)	R_I (k Ω)	C_I (η F)
Real [Z^*]	216	330	0,32
Im [Z^*]	-	320	0,47

As medidas da luminescência do dispositivo foram realizadas empregando-se uma diferença de potencial constante de 200 V, numa faixa de frequência de 50 Hz a 20 kHz. A figura 5.2.2 apresenta os resultados do valor *RMS* do módulo da luminância dividido pela tensão de operação aplicada pela corrente elétrica que flui pelo dispositivo como funções da frequência.

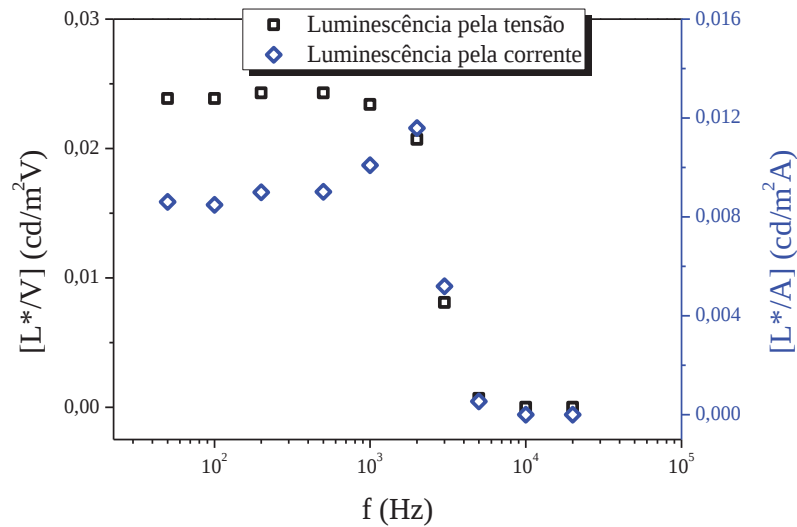


Figura 5.2.3: Espectro da luminescência em função da frequência.

Pode-se notar que a luminescência do dispositivo dividida pela tensão se mantém aproximadamente constante até 1 kHz, enquanto que dividida pela corrente, há um pequeno aumento até 1 kHz. Observa-se uma rápida queda da luminosidade do dispositivo para frequências superiores a 1 kHz. Esta frequência de corte pode estar associada a um tempo de resposta do dispositivo, abaixo do qual o processo de luminescência não é promovido. No caso particular do resultado apresentado na figura 5.2.2 este tempo pode ser determinado como 0,5 ms.

Na figura 5.2.3 foi medida a luminescência do dispositivo empregando-se um sinal de frequência constante de 1 kHz e variando a tensão aplicada pela fonte numa faixa de 50 V a 200V.

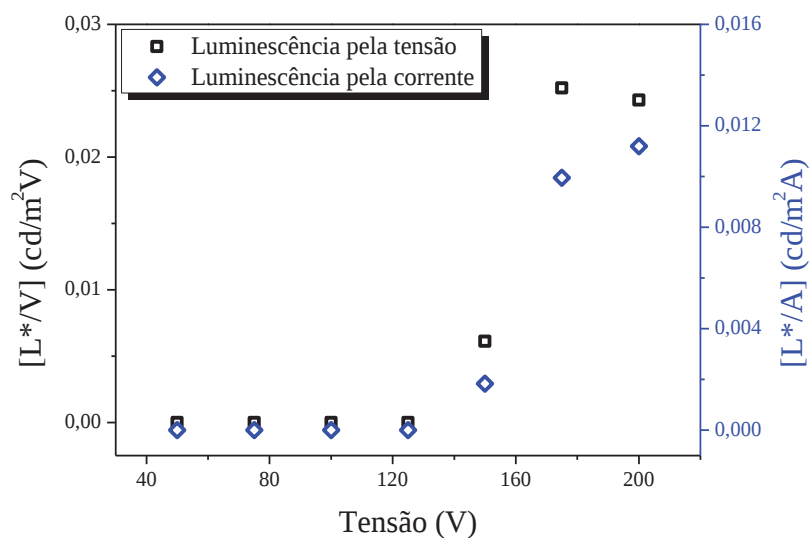


Figura 5.2.4: Luminância *RMS* em função da amplitude da tensão aplicada com frequência constante.

Neste resultado observa-se que para tensões acima de 150 V, o dispositivo apresenta um rápido aumento na luminância sendo esta a tensão de operação deste dispositivo. Nota-se também que os resultados da luminância apresentada na figura 5.2.2 são bem próximos aos valores apresentados na figura 5.2.3, em que foram variadas a tensão e frequência aplicadas. Isso mostra que o dispositivo teve o mesmo efeito reproduzido nos dois experimentos e que a blenda polimérica não sofreu nenhuma degradação ao se realizarem as medidas.

Capítulo VI

6. Considerações finais

Foi possível efetuar medidas de espectroscopia de impedância utilizando o sistema de medidas proposto. Com a calibração do sistema, determinou-se os limites de frequência do sistema de medidas como 20 Hz e 2 MHz. Assim foi possível obter o espectro de impedância da amostra, com boa concordância com os resultados da literatura. Isso permitiu inferir que a técnica apresentada evidenciou bons resultados para a amostra em estudo, permitindo calcular os parâmetros de injeção e transporte de cargas que ocorrem no dispositivo. Mostrou-se que a técnica é perfeitamente viável, pois se determinou o espectro de impedância usando equipamentos que podem ser encontrados normalmente em laboratórios de física ou de ensino de física.

O limite de frequência para a medida *RMS* da luminância foi determinado para os dois modos de operação do eletrômetro: 20 Hz, quando o aparelho opera no modo *normal*; e outro de 200 Hz, para o aparelho operando no modo *fast*. Acima dessas frequências o equipamento nos fornece os valores do sinal *RMS* da luminescência. Mesmo não podendo determinar a fase da luminescência em relação à tensão, podemos determinar o módulo da impedância luminosa do dispositivo, com o qual foi possível mostrar a existência de uma frequência de corte.

Referencias

- [1] YEN, W. M.; SHIONOYA, S. (Deceased); YAMAMOTO, H. *Practical applications of phosphors*. **CRC Press Taylor & Francis Group**, 2006.
- [2] VECHT, A.; WERRING, N. J.; SMITH, P. J. F. *High-efficiency d.c. electroluminescence in ZnS (Mn, Cu)*. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 1, p. 134-136, 1968.
- [3] CHIANG, C. K. et al. *Electrical conductivity in doped polyacetylene*. **Phys. Rev. Lett.**, Amsterdam, v 39, p. 1098 – 1101, 1977.
- [4] OLIVATI, C., A., *Estudos das propriedades elétricas e ópticas de dispositivos eletroluminescentes poliméricos*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos, Agosto/2004.
- [5] STEFANELO, J. C. *Estudo das propriedades eletro-óptica de dispositivos eletroluminescentes confeccionados com um compósito híbrido*, Dissertação de Mestrado, Universidade estadual paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Departamento de Física de Rio Claro, 2009.
- [6] BISCUOLA, M. A. *Desenvolvimento e caracterização de dispositivos luminescentes híbridos*, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Departamento de Física, Rio Claro, 2006.
- [7] CHINAGLIA, D. L.; GOZZI, G.; ALFARO, R. A. M.; HESSEL, R. *Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino*, Departamento de Física, IGCE, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, 4504, 27/02/2009.
- [8] INOBUCHI, T.; TAKEDA, M.; KAIHARA, Y.; NAKATA, Y.; YOSHIDA, M. in *Proc. 1974 S.I.D. Int. Symp. New York*, (L. Winner, 1974), p.84.
- [9] Howard W. E. *The importance of insulator properties in a Thin-Film electroluminescent device*, **IEEE Transactions on electron devices**, ed. 24, n. 7, july 1977.
- [10] GAZOTTI Jr, W. A. *Preparação e caracterização da poli(o-metoxianilina) dopada com ácidos funcionalizados e sua utilização em aplicações de interesse tecnológico*, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, março de 1988.
- [11] RACK, P. D.; NAMAN, A.; HOLLOWAY, P. H.; SUN, S-S.; TUENGE, R.T.; **MRS Bulletin** 21 (1996) 49.
- [12] CHO, T. H.; CHANG, H. J. *Preparation and characterization of Zn₂SiO₄:Mn green phosphors*. **Ceramics International**, v. 29, p. 611-618, 2003.

- [13] BRINGUIER, E. *Electron multiplication in ZnS-type electroluminescent devices*, **Laboratoire d'Optique de la Matière Condensée, Université Pierre et Marie Curie**, Received, p. 7040-7044, 13 February 1990.
- [14] CHINAGLIA, D. L.; GOZZI, G.; SCHMIDT, T. F.; SANTOS, L. F.; BALOGH, D. T.; OLIVEIRA Jr, O. N.; FARIA, R. M. *Fabrication of novel light-emitting devices based on green-phosphor/conductive-polymer composites*, **Philosophical Magazine Letters**, v. 87, n. 6, June 2007, 403-408.
- [15] <http://www.oled-info.com/> Acessado dia 17 de Outubro de 2013.