

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS DE
VISUALIZAÇÃO ELETROLUMINESCENTES**

Osmar de Sousa Santos

Orientador: Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia

Dissertação de Mestrado elaborada junto
ao Programa de Pós-Graduação em Física
– Área de Concentração em Física
Aplicada, para obtenção do Título de
Mestre em Física Aplicada.

**Rio Claro (SP)
2008**

547.87 Santos, Osmar de Sousa
S237d Desenvolvimento e caracterização de dispositivos de
visualização eletroluminescentes / Osmar de Sousa Santos. -
Rio Claro : [s.n.], 2008
82 f. : figs., tabs.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Dante Luis Chinaglia

1. Dispositivos Luminescentes. 2. Mostrador de sete-
segmentos. 3. Polímeros. 4. Luminóforos. 5. Compósitos
Poliméricos. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia (orientador)
Instituto de Geociências e Ciências Exatas – IGCE – UNESP/RIO CLARO (SP)

Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos
Instituto de Química de Araraquara – UNESP/ARARAQUARA (SP)

Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos
Instituto de Física – IBILCE – UNESP/SÃO JOSÉ DO RIO PRETO (SP)

Osmar de Sousa Santos

Rio Claro, 28 de Março de 2008.

Resultado: APROVADO

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Osmar dos Santos e Aparecida de S. Santos, à minha irmã Jú Batera, meu irmão Antonio Carlos (Galo) e ao meu sobrinho Pedro Antônio.

AGRADECIMENTOS

- A Deus.
- Aos meus pais, Bigode e Gatona.
- As minhas avós Palmira e Laura e aos meus avôs João Caetano e João Maria (*in memoriam*).
- A minha irmã Jú Batera e ao meu irmão Galo.
- A minha companheira de todas as horas Géssika.
- Ao prof. Dr. Dante Luis Chinaglia, um grande orientador que tenho para a vida.
- Ao Prof. Dr. Gerson A. Santarine, pela ajuda na parte experimental do projeto e pelas discussões do trabalho.
- A profa. Dra. Marian R. Davolos, que gentilmente cedeu algumas amostras de luminóforos para serem testadas nesta dissertação.
- Ao prof. Dr. Lucas F. Santos pelo empréstimo dos fotodiodos e pela ajuda com o software de controle dos aparelhos do laboratório.
- A profa. Dra. Deisy P. Munhoz, pelo incentivo e ajuda no início do projeto.
- Ao meu amigo Claudiusssssssssss.
- Ao Saulo, Geraldo, Bocaiúva pelo suporte técnico.
- A Rosana, Maria, Judite e Maristela do Dep. de Física.
- A Nilsa, João Martins “Tiozinho”, Meire, Mônica e a Vera pelo apoio e amizade.
- A todos os professores do departamento de Física da Unesp de Rio Claro.
- Aos amigos Carlos, Hebert, Antonio “Bandeiras”, Cris, Alex e Walter pela força que me deram em São Paulo e principalmente pela amizade.
- Aos amigos de Sta. Branca, Tú, Turcão, Scucel, Múmia, Betão, Rocha e Gabi.
- A todos os meus tios e primos que me incentivaram e me apoiaram, desde o início de minha trajetória.

- A todos os camaradas da Rep. da 40, Pablo, Dhalai, Bira, Tales, Manso, Japa e Lourenço.

- A todos os parceiros da Rep. Coabi, Marco “Varegeira”, Merengue, Bixão, Wilsinho, Japa “Minimus”, Loui, Pennis, Nó, Wadih e Gaga.

- A todos os irmãos da Moradia Estudantil da Unesp de Rio Claro, Deco “Caixa Alta”, Ronaldo, Pick, Zé, Pixote, Caubi, Pauleti, Bob, Léia, as Japas Loucas (Má e Mari), Babi, Banana, Casal, Pulga, Mirian, X, Lú, Lua, Tardeli, Tubas, Tinha, Remela, Sussu, Urso, Kalango, Ferpa, Trava, Rick, Dijalma, Luisinho, Duque Pedrinho, Maradona, Whisky, Capão, Valminésia, Presidente, Onça, Fiscal, Acerola, Rambo, Araraquara e o Clayton.

- A Sueli, Guilherme “Alemão”, Renato, Jean e a Josi.

- Aos amigos que estão longe, Marcelo “Tuta”, Márcio “Chicão”, Tamas, Giovanni, Senador, Andressa, Guilherme “Beronha” e Barbosa.

- Ao Grupo de Microscopia Eletrônica e Microanálises, NAP/MEPA ESALQ – USP.

- IMMP/Milênio, FAPESP e Fundunesp.

- A CAPES pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE ABREVIACÕES.....	viii
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
ESTRUTURA DA DISSERTACAO.....	xiii
CAPÍTULO 1	
1. INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2	
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	4
2.1 – POLÍMEROS CONDUTORES.....	4
2.2 – PROCESSO DE CONDUÇÃO EM POLÍMEROS.....	5
2.3 – A POLIANILINA.....	8
2.3a – A POLI(O-METOXIANILINA).....	11
2.4 – POLI(FLUORETO DIVINILIDENO TRIFLUOR ETILENO), P(VDF-TrFE)	12
2.5 – MATERIAIS LUMINESCENTES.....	13
CAPÍTULO 3	
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
3.1 – AMOSTRAS.....	21
3.2 – PRIMEIRO GRUPO DE AMOSTRAS.....	22
3.3 – SEGUNDO GRUPO DE AMOSTRAS.....	31
3.4 – <i>DRIVER</i> PARA O COMANDO DO MOSTRADOR DE SETE- SEGMENTOS.....	34
3.5 – SISTEMAS DE MEDIDAS.....	38
CAPÍTULO 4	
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
4.1 – ADERÊNCIA DO COMPÓSITO AO SUBSTRATO DE ITO.....	43

4.2 – MICROGRAFIAS.....	45
MEDIDAS: DA INTENSIDADE LUMINOSA, ESPECTROSCÓPICAS E DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DOS DISPOSITIVOS.....	50
4.3 – POMA/P(VDF-TrFE)/Luminóforo.....	50
4.3.1 – POMA/P(VDF-TrFE)/ZnS:Ag.....	51
4.3.2 – POMA/P(VDF-TrFE)/Zn ₂ SiO ₄ :Mn.....	51
4.3.3 – POMA/P(VDF-TrFE)/ZnAl ₂ O ₄ :Tb.....	62
4.3.4 – POMA/P(VDF-TrFE)/Y ₂ O ₂ S:Eu.....	63
4.3.5 – POMA/P(VDF-TrFE)/ZnAl ₂ O ₄ :Eu.....	64
4.3.6 – POMA/P(VDF-TrFE)/Y ₂ SiO ₅ :Ce.....	65
4.4 – P(VDF-TrFE)/Luminóforo/P(VDF-TrFE).....	67
4.4.1 – P(VDF-TrFE)/Zn ₂ SiO ₄ :Mn/P(VDF-TrFE).....	68
4.4.2 – P(VDF-TrFE)/ZnS:Ag/P(VDF-TrFE).....	69
4.4.3 – P(VDF-TrFE)/Y ₂ O ₂ S:Eu/P(VDF-TrFE).....	72
4.4.4 – PVDF-TrFE)/Y ₂ SiO ₅ :Ce/P(VDF-TrFE).....	73
4.4.5 – P(VDF-TrFE)/ZnS:Ag/P(VDF-TrFE), FLEXÍVEL.....	74
4.5 – MOSTRADOR DE SETE-SEGMENTOS.....	76
CAPÍTULO 5	
5. CONCLUSÕES.....	77
CAPÍTULO 6	
6. PROPOSTAS PARA ESTUDOS FUTUROS.....	79
REFERÊNCIAS	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1.1 – Algumas aplicações comerciais dos polímeros condutores. ^[12]	5
Tabela 2.2.1 – Estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores ^[12,14]	6
Tabela 2.3.1 – Estados de oxidação da PANI.....	10
Tabela 2.5.1 – Luminóforos comerciais de alta voltagem e baixa voltagem, potencialmente aplicáveis em emissão colorida por campo (P22 LDP) ou em mostradores de painéis monocromáticos (P15). (P15 não é adequado para aplicações de mostradores coloridos, devido a sua luminescência serem verde-azulada) ^[4]	16
Tabela 3.4.1 – Tabela verdade, para as saídas do CI-4511 BCD.....	36
Tabela 4.3.2.1 – Valores de on-set, intensidade luminosa registrada no fotodiodo e potência para diferentes espessuras. Dispositivo polarizado no sentido direto.....	58
Tabela 4.3.2.2 – Valores de on-set, intensidade luminosa registrada no fotodiodo e potência para diferentes espessuras. Dispositivo polarizado no sentido reverso.....	58
Tabela 4.3.3 – Valores de condutividade elétrica e intensidade luminosa apresentados pelos dispositivos, operados em DC.....	67
Tabela 4.4.1 – Valores da impedância e da intensidade luminosa apresentados pelos dispositivos, operados em AC.....	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.1 – a. Celulares da Fujitsu, F505i GPS, com mostrador de OLED da Pioneer de 4.096 cores, 1.1” ^[8] , b. Dispositivo flexível de OLED ^[9] , c. Ilustração da aplicação dos PLEDs na indústria de painéis automotivos ^[10] e d. Mostrador de sete-segmentos feito de PLED ^[10]	2
Figura 2.3.1 – Fórmula estrutural plana do Ácido <i>p</i> -tolueno sulfônico.....	9
Figura 2.3.2 – Fórmula estrutural plana da PANI. Ao variar o valor de <i>y</i> , variam-se os possíveis estados de oxidação da mesma.....	9
Figura 2.3.3 – Reação de oxi-redução da PANI.....	10
Figura 2.3.4 – Fórmula estrutural plana da poli(o-metoxianilina).....	11
Figura 2.4.1 – Fórmula estrutural plana do P(VDF-TrFE)70/30, onde os índices n_1 e n_2 dão a relação em massa de PVDF e TrFE, respectivamente.....	12
Figura 2.5.1 – Diagrama de Jablonski.....	17
Figura 2.5.2 – Ilustração de um material luminescente do tipo M:SA.....	18
Figura 2.5.3 – Diagrama da banda de energia do $Zn_2SiO_4:Mn$	19
Figura 3.1.1 – Representação esquemática dos dois grupos de amostras.....	22
Figura 3.2.1 – Processo de Formação da Blenda de POMA/P(VDF-TrFE) dopada	24
Figura 3.2.2 – Esquema do dispositivo, após a cristalinização do compósito sobre o substrato de ITO e ulterior evaporação de alumínio.....	26
Figura 3.2.3 – Processo de formação dos dispositivos.....	27
Figura 3.2.4 – Ilustração do dispositivo feito de P(VDF-TrFE)/Luminóforo/P(VDF-TrFE).....	29
Figura 3.2.5 – Processo de produção do dispositivo “sanduíche” de P(VDF-TrFE) e luminóforo.....	30
Figura 3.2.6 – Ilustração do dispositivo flexível feito de P(VDF-TrFE)/Luminóforo/ P(VDF-TrFE).....	31
Figura 3.3.1 – Fita adesiva sobre o ITO, utilizada no processo de corrosão do mesmo.....	32
Figura 3.3.2 – Ilustração do dispositivo em uso, mostrando o número 6.....	33

Figura 3.3.3 – Processo de construção do mostrador.....	34
Figura 3.4.1 – CI-4510 BCD.....	35
Figura 3.4.2 – CI-4511 BCD.....	35
Figura 3.4.3 – Segmentos do mostrador (a, b, c, d, e, f, g) no substrato de ITO.	35
Figura 3.4.4 – Esquema do circuito elétrico utilizado como <i>driver</i>	37
Figura 3.5.1 – Esquema do circuito elétrico utilizado nas medidas elétricas DC.....	38
Figura 3.5.2 – Esquema do circuito elétrico utilizado nas medidas elétricas AC.....	39
Figura 3.5.3 – Esquema do circuito elétrico utilizado nas medidas de intensidade luminosa para tensões DC.....	39
Figura 3.5.4 – Esquema do circuito elétrico utilizado nas medidas de intensidade luminosa para tensões AC	40
Figura 3.5.5 – Ilustração do arranjo experimental para a aquisição do espectro luminoso das amostras que operam em DC.....	41
Figura 3.5.6 – Ilustração do arranjo experimental para a aquisição do espectro luminoso das amostras que operam em AC.....	41
Figura 4.1.1 – a. Filme com 5% em massa de POMA, pouco aderente ao substrato; b. Filme com 15% em massa de POMA, apresenta uma aderência significativa; c. Filme com 25% em massa de POMA, apresenta uma alta aderência.....	44
Figura 4.2.1 – Micrografia do compósito, POMA/P(VDF-TrFE)/Zn ₂ SiO ₄ :Mn, formador do mostrador de sete-segmentos. a. Superfície superior do filme. b. Superfície inferior, que fica em contato com o ITO.....	45
Figura 4.2.2 – Micrografia da superfície superior da amostra, POMA/P(VDF-TrFE)/Zn ₂ SiO ₄ :Mn face, oposta a de contato com o substrato, aumento de 5000x.....	46
Figura 4.2.3 – Filme de P(VDF-TrFE)/Zn ₂ SiO ₄ :Mn/P(VDF-TrFE). a. Superfície por onde ocorre a evaporação do solvente. b. Superfície de contato com o ITO. Aumento de 3000x.....	47
Figura 4.2.4 – P(VDF-TrFE)/ZnS:Ag/P(VDF-TrFE). a. Superfície por onde ocorre a evaporação do solvente. b. Superfície de contato com o ITO. Aumento de 3000x.....	48

Figura 4.2.5 – Filme de P(VDF-TrFE)/Y ₂ O ₂ S:Eu/P(VDF-TrFE).	
a. Superfície por onde ocorre a evaporação do solvente. b. Superfície de contato com o ITO. Aumento de 3000x.....	49
Figura 4.2.6 – Dispositivo P(VDF-TrFE)/Y ₂ SiO ₅ :Ce/P(VDF-TrFE)	
a. Superfície por onde ocorre a evaporação do solvente. b. Superfície de contato com o ITO. Aumento de 3000x.....	50
Figura 4.3.2.1 – JxV do dispositivo formado por POMA/ P(VDF-TrFE)/Zn ₂ SiO ₄ :Mn.....	52
Figura 4.3.2.2 – JxV e intensidade luminosa do dispositivo formado por POMA/P(VDF-TrFE)/Zn ₂ SiO ₄ :Mn, para o sentido direto de polarização.....	52
Figura 4.3.2.3 – JxV e intensidade luminosa do dispositivo formado por POMA/P(VDF-TrFE)/Zn ₂ SiO ₄ :Mn, para o sentido reverso de polarização.....	53
Figura 4.3.2.4 – Intensidade de emissão vs. Comprimento de onda, do dispositivo formado por POMA/P(VDF-TrFE)/Zn ₂ SiO ₄ :Mn.....	54
Figura 4.3.2.5 – Corrente e Espectro de emissão luminosa contra o tempo, para o dispositivo formado por POMA/P(VDF-TrFE)/Zn ₂ SiO ₄ :Mn.....	55
Figura 4.3.2.6 – Espectro de emissão luminosa vs. Comprimento de onda para o dispositivo formado por POMA/P(VDF-TrFE)/Zn ₂ SiO ₄ :Mn.....	56
Figura 4.3.2.7 – Intensidade luminosa contra a espessura do dispositivo.....	57
Figura 4.3.2.8 – Intensidade luminosa vs. espessura do dispositivo, para potência elétrica constante de 23,88 mW.....	58
Figura 4.3.2.9 – JxV para o dispositivo formado por POMA/P(VDF- TrFE)/Zn ₂ SiO ₄ :Mn sobre substrato de ITO recoberto com SiO ₂	59
Figura 4.3.2.10 – Intensidade luminosa vs. Tempo, do dispositivo formado por POMA/P(VDF-TrFE)/Zn ₂ SiO ₄ :Mn sobre o ITO recoberto de SiO ₂	60
Figura 4.3.2.11 – Espectro de emissão em função da frequência de operação....	61
Figura 4.3.2.12 – Espectro de emissão em função do potencial aplicado, com frequência constante. Dispositivo feito de POMA/P(VDF-TrFE)/Zn ₂ SiO ₄ :Mn, com uma camada de SiO ₂ sobre o ITO.....	62
Figura 4.3.3.1 – JxV do dispositivo formado por POMA/P(VDF- TrFE)/ZnAl ₂ O ₄ :Tb.....	63
Figura 4.3.4.1 – JxV do dispositivo formado por POMA/P(VDF-TrFE)/ Y ₂ O ₂ S:Eu.....	64

Figura 4.3.5.1 – JxV do dispositivo formado por POMA/P(VDF-TrFE)/ZnAl ₂ O ₄ :Eu.....	65
Figura 4.3.6.1 – JxV do dispositivo formado por POMA/P(VDF-TrFE)70/30/Y ₂ SiO ₅ :Ce.....	66
Figura 4.4.1.1 – Intensidade vs. Comprimento de onda, do dispositivo formado por P(VDF-TrFE)/Zn ₂ SiO ₄ :Mn/P(VDF-TrFE).....	68
Figura 4.4.1.2 – JxV do dispositivo formado por P(VDF-TrFE)/Zn ₂ SiO ₄ :Mn/P(VDF-TrFE).....	69
Figura 4.4.2.1 – Intensidade vs. Comprimento de onda, do dispositivo formado por P(VDF-TrFE)/ZnS:Ag/P(VDF-TrFE).....	70
Figura 4.4.2.2 – JxV e Intensidade vs. Tensão, do dispositivo formado por P(VDF-TrFE)/ZnS:Ag/ P(VDF-TrFE).....	71
Figura 4.4.2.3 – Corrente contra o tempo para o dispositivo formado por P(VDF-TrFE)/ZnS:Ag/P(VDF-TrFE).....	71
Figura 4.4.2.4 – Foto do dispositivo em operação.....	72
Figura 4.4.3.1 – JxV do dispositivo formado por P(VDF-TrFE)/Y ₂ O ₂ S:Eu/P(VDF-TrFE).....	73
Figura 4.4.5.1 – JxV do dispositivo formado por P(VDF-TrFE)/ZnS:Ag/P(VDF-TrFE), flexível.....	74
Figura 4.4.5.2 – a. Dispositivo desligado dentro do criostato. b. Dispositivo ligado dentro do criostato.....	75
Figura 4.4.1 – Mostrador de sete-segmentos em operação, controlado pelo <i>driver</i>	76

LISTA DE ABREVIACÕES

A	Ativador
AC	Corrente Alternada
A₀	Estado Fundamental Energético do Íon Ativador
A₁[*]	Primeiro Estado Excitado do Íon Ativador
A₂[*]	Segundo Estado Excitado do Íon Ativador
A_r	Área
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CIE	Comissão Internacional de Iluminação (<i>Commission Internationale d l'Eclairage</i>)
CMOS	Semicondutor Metal-Óxido Complementar (<i>Complementary Metal-Oxide-Semiconductor</i>)
C_{po}	Concentração da POMA (g/ml)
C_{pv}	Concentração do P(VDF – TrFE)70/30 (g/ml)
CRTs	Tubos de Raios Catódicos (<i>Cathode Ray Tubes</i>)
d	Espessura
DC	Corrente Contínua
DNR	Decaimento Não Radiativo
DR	Decaimento Radiativo
e⁻	Elétron
E	Excitação
E_g	<i>Bandgap</i> ou Largura de Banda Proibida
FEDs	Mostrador de Emissão de Campo (<i>Field Emission Display</i>)
FPDs	Mostradores de Painel Plano (<i>Flat panel displays</i>)
FTO	Óxido de estanho dopado com Flúor
h	Constante de Planck
HCl	Ácido Clorídrico
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
i	Corrente Elétrica

JxV	Gráfico onde se encontram a densidade de corrente e a tensão posicionadas na ordenada e na abscissa, respectivamente.
ITO	Vidro recoberto com óxido de estanho dopado com índio
IV	Região Espectral Correspondente ao Infravermelho
LCDs	Mostradores de Cristal Líquido (<i>Liquid crystal displays</i>)
LEDs	Diodos Emissores de Luz (<i>Light-Emitting Diodes</i>)
LUMO	Orbital Molecular Não Ocupado de Menor Energia (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
M	Retículo cristalino do material ou Matriz
Mn²⁺	Íon de Manganês, bivalente
Mn³⁺	Íon de Manganês, trivalente
M:SA	Matriz com um Íon Sensibilizador e um Íon Ativador
NMP	1-Metil-2-Pirrolidona
OLEDs	Diodos Orgânico Emissores de Luz (<i>Organic Light-Emitting Diodes</i>)
P	Pressão
PANI	Polianilina
PANI-TSA	Polianilina dopada com ácido <i>p</i>-tolueno sulfônico
PDP	Painéis de Mostradores de Plasma (<i>Plasma Display Panels</i>)
PLEDs	Diodos Poliméricos Emissores de Luz (<i>Polymer Light-Emitting Diodes</i>)
POMA	Poli(o-metoxianilina)
POMA-TSA	Poli(o-metoxianilina) dopada com ácido <i>p</i>-tolueno sulfônico
P(VDF-TrFE)	Polifluoreto Divinilideno –co– Trifluor Etileno
RGB	Vermelho – Verde – Azul (<i>Red-Green-Blue</i>)
S	Sensibilizadores
SiO₂	Dióxido de Silício
S₀	Estado Fundamental Energético do Íon Sensibilizador
S(0)	Estado Singleto Fundamental
S(1)	Primeiros Estados Singletos Excitado
S(2)	Segundos Estados Singletos excitados
S₁[*]	Primeiro Estado Excitado do Íon Sensibilizador

S_2^*	Segundo Estado Excitado do Íon Sensibilizador
τ	Constante de Tempo
TE	Transferência de Energia
TFEL	Filme Fino Eletroluminescente (<i>Thin Film Electroluminescent</i>)
TSA	Ácido <i>p</i> -tolueno sulfônico
T(1)	Estado Excitado Tripleto
UV-Vis	Região Espectral Correspondente ao Ultravioleta e ao Visível.
V_1	Multímetro
V_2	Multímetro
VFDs	Mostradores Fluorescentes a Vácuo (<i>Vacuum Fluorescence Displays</i>)
$ZnAl_2O_4:Eu$	Aluminato de Zinco, dopado com Európio
$ZnAl_2O_4:Tb$	Aluminato de Zinco, dopado com Térbio
$Zn_2SiO_4:Mn$	Silicato de Zinco, dopado com Manganês
$Y_2O_2S:Eu$	Oxisulfeto de Ítrio, dopado com Európio
$Y_2SiO_5:Ce$	Oxiortossilicato de Ítrio, dopado com Cério
$Y_2O_3:Eu$	Oxido de Ítrio, dopado com Európio
Z	Impedância
σ_D	Condutividade elétrica, para o sentido de polarização direto
σ_R	Condutividade elétrica, para o sentido de polarização reverso
ν	Frequência

RESUMO

Com o progresso da ciência e da tecnologia, a cada ano, torna-se cada vez mais freqüente o estudo e a aplicação de novos materiais. Um exemplo de aplicação destes novos materiais são os mostradores e dispositivos luminescentes, *e.g.*, LCDs, OLEDs, PDPs. Visto a importância e a aplicabilidade dos mostradores em nossa sociedade, propomos para este trabalho a construção de um mostrador de sete-segmentos e dispositivos eletroluminescentes. Tendo o objetivo traçado, fez-se um mostrador de sete-segmentos de um compósito polimérico de poli(o-metoxianiliana) (POMA) protonada com ácido *p*-tolueno sulfônico (TSA), poli(fluoreto divinilideno-co-trifluor etileno) (P(VDF-TrFE)) e micro partículas de $Zn_2SiO_4:Mn$. Para os dispositivos eletroluminescentes os materiais utilizados foram: POMA, P(VDF-TrFE), $Zn_2SiO_4:Mn$, $ZnS:Ag$, $Y_2O_2S:Eu$, $Y_2O_3:Eu$, $ZnAl_2O_4:Tb$, $ZnAl_2O_4:Eu$ e $Y_2SiO_5:Ce$. A análise das amostras empregadas nesta dissertação, com base em técnicas conhecidas da literatura como: microscopia eletrônica de varredura, medidas de impedância e espectroscópicas propiciaram um maior entendimento sobre os processos relacionados à operação, construção e morfologia dos dispositivos e mostradores. Tais parâmetros foram fundamentais para nortear a confecção das amostras, *e.g.*, relação entre a massa de POMA na blenda e a aderência ao substrato de ITO. As amostras contendo P(VDF-TrFE)/($Zn_2SiO_4:Mn$ ou $ZnS:Ag$)/P(VDF-TrFE) apresentaram luminescência por aproximadamente 48 minutos na região espectral correspondente a cor verde e azul, respectivamente. Há de se destacar o dispositivo flexível luminoso feito de P(VDF-TrFE)/ $ZnS:Ag$ /P(VDF-TrFE), confeccionada sem o uso do substrato de ITO, apresentando um pico de emissão luminosa situado no comprimento de onda de 480 nm. Os dispositivos feitos de POMA/P(VDF-TrFE)/ $Zn_2SiO_4:Mn$ apresentaram luminescência por aproximadamente 1100 minutos, notando-se uma forte dependência da intensidade luminosa dos dispositivos com a espessura dos mesmos, apresentando um pico de emissão para o comprimento de onda de 528 nm. Os resultados obtidos para o mostrador de sete-segmentos foram de acordo com o esperado, estando a potência consumida pelo mostrador entre 13,2 mW e 40,6 mW.

Palavras-chave: 1. Dispositivos Luminescentes. 2. Mostrador de sete-segmentos. 3. Polímeros. 4. Luminóforos. 5. Compósitos Poliméricos.

ABSTRACT

With the progress of science and technology, new materials in condensed matters are available to be applied at the industry and science. An example of such application is the new displays and luminescent devices available at the market such as: OLEDs, LCDs and PDPs. The goal of this work is to construct a display of seven-segments and luminescent devices. A seven-segment display was made of polymeric composite, poly(o-methoxyaniline) (POMA) doped with *p*-toluene sulfonic acid (TSA), and poly(vinylidene fluoride-trifluorethylene) (P(VDF-TrFE)), in which micro particles of willemite doped with manganese, ($Zn_2SiO_4:Mn$), was added to the blend. For the luminescent devices the materials used were POMA, P(VDF-TrFE), $Zn_2SiO_4:Mn$, $ZnS:Ag$, $Y_2O_2S:Eu$, $Y_2O_3:Eu$, $ZnAl_2O_4:Tb$, $ZnAl_2O_4:Eu$ e $Y_2SiO_5:Ce$. The analyses of the samples used in this work, based on previous literature and techniques such as: scanning electron microscopy, impedance measurement and spectroscopy yielded an understanding of the process involved in construction, morphology and operation of the devices and the displays. Such parameters were fundamentals to lead the way to how to construct the sample, *e.g.*, the relation between mass of POMA in blend and the adherence to substrate of ITO. The samples made of P(VDF-TrFE)/($Zn_2SiO_4:Mn$ or $ZnS:Ag$)/P(VDF-TrFE) shown luminescence approximately for 48 minutes in the correspondent spectral range to green and blue colors, respectively. It is interesting to detach de flexible luminescent device made of (VDF-TrFE)/ $ZnS:Ag$ /P(VDF-TrFE) without ITO substrate, which shown a peak of emission to wavelength of 480 nm. The devices made of POMA/P(VDF-TrFE)/ $Zn_2SiO_4:Mn$ shown luminescence approximately for 1100 minutes, which it was observed a high dependence of the luminescent intensity with the thickness of devices. The peak of emission to this sample was in the wavelength of 528 nm. The results of seven-segment display were according to the expected, being the display used power between 13,2 mW to 40,6 mW.

Keywords: 1. Luminescent Device. 2. Seven-segment display. 3. Polymer. 4. Phosphors. 5. Polymeric Composite.

ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A dissertação é composta pelos seguintes capítulos;

Capítulo 1. Visa dar uma visão ampla sobre dispositivos emissores de luz, fazendo uma introdução ao tema a ser abordado pela dissertação.

Capítulo 2. Para este capítulo a base teórica em que está fundamentada a dissertação é contemplada, abrangendo temas relacionados ao processo de condução elétrica dos polímeros, fenômeno de emissão de luz em materiais inorgânicos e outros fundamentos relevantes a melhor compreensão do trabalho.

Capítulo 3. Capítulo formado pela descrição dos materiais utilizados na confecção das amostras e pela metodologia empregada na execução desta dissertação.

Capítulo 4. Formado pelos resultados e discussões, o presente capítulo, apresenta os dados obtidos experimentalmente e a discussão dos mesmos, tendo como base os fundamentos teóricos abordados por esta dissertação.

Capítulo 5. Conclusões. Visa fazer um apanhado dos resultados mais relevantes da dissertação elaborada, envolvendo toda a estrutura nela contida.

Capítulo 6. Para este capítulo, são apresentadas propostas para trabalhos futuros, o que visa uma abertura maior do conhecimento gerado por esta dissertação e, sobretudo, um maior aprofundamento sobre o tema abordado.

E fechando a dissertação, são apresentadas as referências.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO.

Com o avanço da ciência, na área da matéria condensada, novas idéias para aplicações de materiais orgânicos e inorgânicos vêm sendo estudadas. Neste contexto, novos materiais estão sendo desenvolvidos, tendo como destaque os materiais orgânicos e orgânicos poliméricos visando aplicações em dispositivos microeletrônicos, diodos, transistores e diodos emissores de luz.

Para se ter uma idéia de quão rápido é o desenvolvimento destes novos materiais pode-se tomar como exemplo o desenvolvimento dos diodos emissores de luz. Estudos realizados com os primeiros diodos emissores de luz poliméricos, PLEDs, mostraram uma eficiência quântica que não ultrapassava de 0.05%, sendo estes, disponíveis em poucas cores. Passados nove anos, a eficiência quântica já era da ordem de muitos por cento e com uma grande faixa de cores, disponível em todo o espectro visível^[1].

Embora ainda tímida, a aplicação dos diodos emissores de luz orgânicos, OLEDs, ou orgânicos poliméricos, PLEDs, na construção de mostradores (*displays*), vem apontando-se como uma alternativa para a construção de *displays*, visto que essa nova tecnologia pode incorporar propriedades, até então não usuais, como: flexibilidade, baixo custo de construção e baixo consumo de energia. Na figura 1.1.1 estão representadas algumas aplicações destas novas tecnologias.

Além dos materiais orgânicos, materiais inorgânicos também são estudados para aplicação em mostradores. O GaN vem sendo utilizado na fabricação de alguns LEDs (Diodos Emissores de Luz), cujo pico de emissão está situado na região espectral correspondente a cor azul^[2]. Alguns tipos de novos luminóforos vêm sendo desenvolvidos para aplicações nas novas tecnologias dos FEDs^[3,4] (Mostrador de Emissão por Campo), em luz de fundo de LCDs^[4] (Mostradores de Cristal Líquido) e PDP^[5] (Painéis Mostradores de Plasma).

Comparando-se os dispositivos de visualização inorgânicos com os dispositivos orgânicos, nota-se algumas desvantagens dos dispositivos inorgânicos que vão desde a

elevada massa “peso” agregada ao produto final e, principalmente, a limitação da construção de telas para visualização que ultrapassem 40” e apresentem boa resolução de imagem.

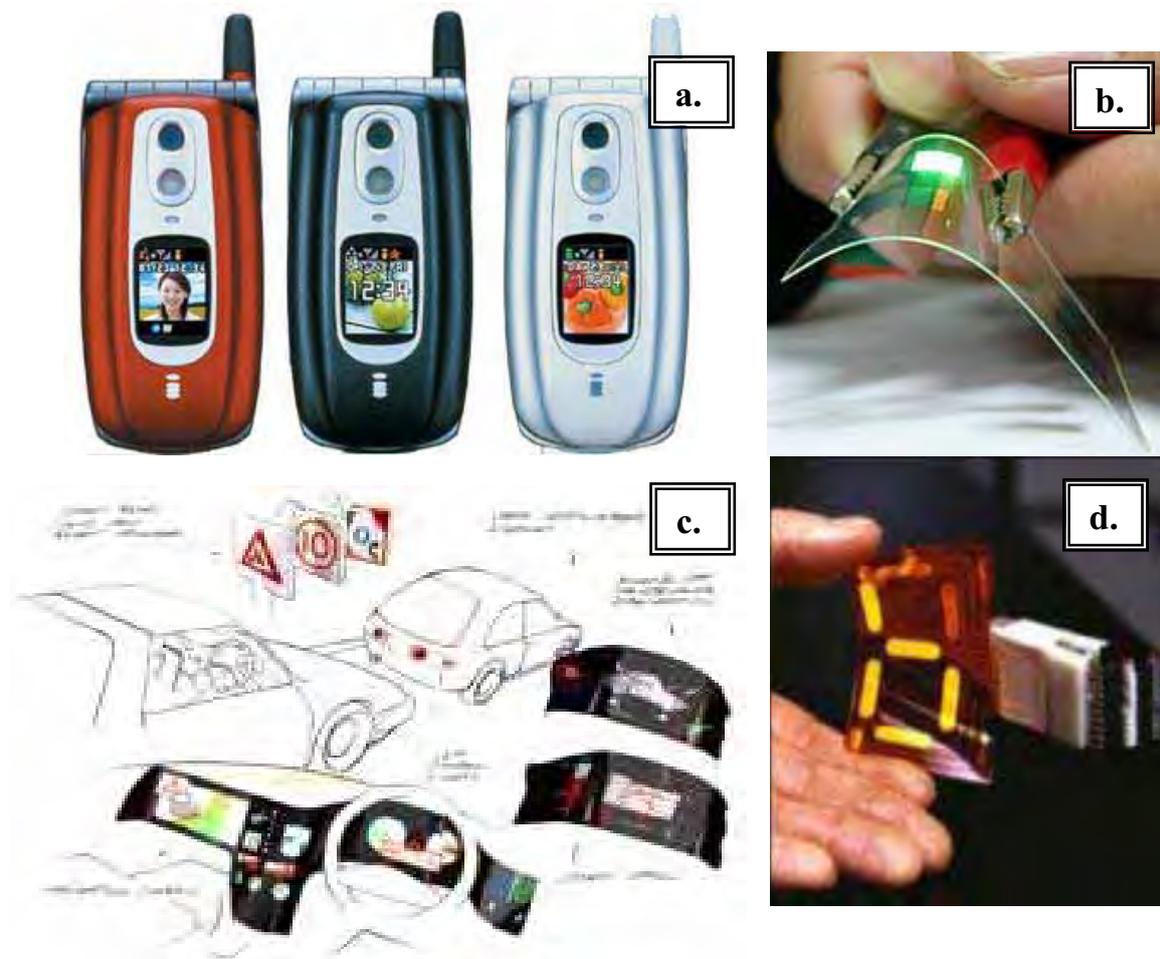


Figura 1.1.1 – a. Celulares da Fujitsu, F505i GPS, com mostrador de OLED da Pioneer de 4.096 cores, 1.1".^[8], b. Dispositivo flexível de OLED^[9], c. Ilustração da aplicação dos PLEDs na indústria de painéis automotivos^[10] e d. Mostrador de sete-segmentos feito de PLED^[10].

Tendo como mote à inovação científica e a aplicação destes novos materiais, foi proposto para o desenvolvimento deste trabalho a construção e a caracterização de dois tipos de dispositivos com características eletroluminescentes e um mostrador (*display*) de sete-segmentos.

O primeiro dispositivo, feito a partir de uma camada de P(VDF-TrFE), (polifluoreto divinilideno-co-trifluor etileno), outra camada de luminóforo ($Zn_2SiO_4:Mn$ (Silicato de Zinco, dopado com manganês)^[11], ou $ZnS:Ag$ (Sulfeto de Zinco, dopado com Prata), ou $Y_2O_2S:Eu$ (Oxissulfeto de Ítrio, dopado com Európio) ou $Y_2SiO_5:Ce$ (Oxiortossilicato de Ítrio, dopado com Cério)) e por último uma camada de P(VDF-TrFE).

O segundo dispositivo, confeccionado a partir de um compósito polimérico, feito por uma blenda de POMA-TSA, (Poli(o-metoxianilina) dopada com ácido *p*-tolueno sulfônico), e P(VDF-TrFE), e luminóforo como: $Zn_2SiO_4:Mn$, $ZnS:Ag$, $Y_2O_3:Eu$ (Óxido de Ítrio, dopado com Európio), $ZnAl_2O_4:Tb$ (Aluminato de Zinco, dopado com Tébrio), $ZnAl_2O_4:Eu$ (Aluminato de Zinco, dopado com Európio), $Y_2O_2S:Eu$ e $Y_2SiO_5:Ce$.

A construção do mostrador de sete-segmentos assemelha-se ao do segundo dispositivo, porém o luminóforo utilizado é exclusivamente o $Zn_2SiO_4:Mn$.

CAPÍTULO 2

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

2.1 – POLÍMEROS CONDUTORES.

Polímeros são substâncias químicas naturais ou sintéticas, podendo ser encontrados em quase todos os materiais industrializados. Observa-se, porém, que o estudo desta classe de materiais só foi realizado com maior atenção às vésperas da Segunda Guerra Mundial.

Por volta dos anos 50, incorporaram-se cargas condutoras como o negro de fumo, fibras metálicas ou fibra de carbono, aos polímeros, no intuito de associar as propriedades mecânicas dos polímeros com as propriedades elétricas dos metais^[12]. A este tipo de material denomina-se polímeros condutores extrínsecos.

Em 1976, Alan J. Heeger, Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid e colaboradores descobriram os polímeros condutores e a possibilidade de dopá-los em uma larga faixa de condutividade desde isolante ao metal, 10^{-8} a 10^6 S.m⁻¹ ^[13], sendo este tipo de material denominado como polímeros condutores intrínsecos, conduzindo corrente elétrica sem a incorporação de cargas condutoras.

O primeiro polímero a ser estudado por Heeger e colaboradores foi o poliacetileno dopado com iodo. Estes verificaram a possibilidade de se obter um aumento de várias ordens de grandeza na condutividade do poliacetileno, por um processo de dopagem, termo este usado por analogia ao termo empregado no processo aplicado aos semicondutores inorgânicos, para obter-se um aumento da condutividade elétrica dos mesmos.

Estudos posteriores, na década de 80, realizados pelos pesquisadores da BASF AG, em Ludwingshafen na Alemanha, mostraram que o poliacetileno podia ser dopado e alcançar uma condutividade semelhante a do cobre metálico à temperatura ambiente (10^6 S.cm⁻¹)^[12].

Com a descoberta desta nova classe de polímeros, foi possível associar as propriedades elétricas, magnéticas e óticas dos metais, com as propriedades mecânicas e de fácil

processabilidade dos polímeros convencionais. Estes polímeros também são conhecidos como metais sintéticos, podendo ter uma vasta aplicabilidade comercial (ver tabela 2.1.1).

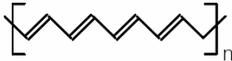
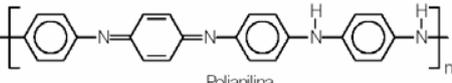
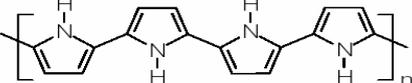
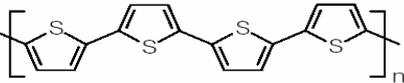
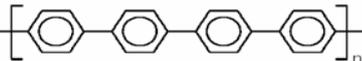
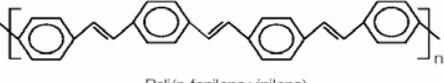
Tabela 2.1.1 – Algumas aplicações comerciais dos polímeros condutores^[12].

Aplicação	Fenômeno	Uso
Eletrodos	transferência de carga	baterias recarregáveis, sensores, capacitores
Dispositivos eletrocromáticos	variação da cor com aplicação do potencial	janelas inteligentes
Músculos artificiais	movimentação mecânica de um filme pela aplicação de um potencial	transdutor mecânico para robótica
LEDs	emissão de luz	monitores e mostradores
Protetor antiestático	eliminação de carga estática	microeletrônica
Anticorrosivos	proteção contra corrosão	tintas
Células solares	transformação de energia luminosa em energia elétrica	fonte alternativa de energia
Blindagem eletromagnética	absorção da radiação (diminui a interferência nos equipamentos eletrônicos)	marinha, aeronáutica e telecomunicações

2.2 – PROCESSO DE CONDUÇÃO EM POLÍMEROS.

Os polímeros condutores caracterizam-se por possuírem anéis aromáticos ou cadeias com duplas ligações C=C conjugadas. Para os polímeros condutores mais estudados, podem-se destacar alguns como: poliacetileno, polianilina, polipirrol, politiofeno, poli(*p*-fenileno) e o poli(*p*-fenileno vinileno), mostrados na Tabela 2.2.1^[12,14].

Tabela 2.2.1 – Estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores^[12,14].

Polímero Condutor	Condutividade Elétrica Máxima (S.cm ⁻¹)	Gap π - π^* (eV)
 Poliacetileno	10 ³ a 10 ⁶	1,5
 Polianilina	10 a 10 ³	3,2
 Polipirrol	600	3,1
 Politiofeno	200	2,0
 Poli(p-fenileno)	500	3,0
 Poli(p-fenileno vinileno)	1	2,5

A dopagem dos polímeros condutores tem como principal fator uma reação de oxidação-redução da cadeia polimérica, feita por agentes de transferência de cargas (aceitadores/doadores de elétrons).

Caso comparado com o processo de dopagem dos semicondutores inorgânicos, os aceitadores ou doadores, utilizados nos polímeros, podem chegar a várias ordens de grandeza em massa de dopante do que os utilizados nos materiais inorgânicos. Os valores dos aceitadores ou doadores, poliméricos, podem alcançar razões de até 50% em massa do composto.

No processo de dopagem dos polímeros, pode-se remover ou adicionar elétrons da dupla ligação π , sem ocasionar uma significativa distorção na ligação σ , responsável por manter a cadeia polimérica unida^[12]. Um polímero dopado do tipo-p pode ser obtido ao se usar agentes oxidantes, sendo, os polímeros que sofrem o processo de dopagem por redução

os de tipo-n. Assim, um primeiro critério para a escolha de um polímero com grande potencial para aplicações tecnológicas é a facilidade em que o sistema pode ser oxidado ou reduzido^[15].

Primeiramente, para se explicar o processo de condução elétrica dos polímeros condutores, usou-se a teoria de “modelos de bandas”, semelhante à aquela empregada nos materiais semicondutores inorgânicos. Assim como os cristais, a interação da célula unitária do polímero com os seus vizinhos levam à formação de bandas eletrônicas, a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC).

A BV e a BC estão separadas por uma faixa de energia proibida, denominada de *bandgap* (E_g), ou largura de banda proibida, em que sua largura de banda determina as propriedades elétricas intrínsecas do material.

Em média, para os grupos pertencentes ao polipirrol, poliacetileno, e seus derivados a largura de banda proibida (E_g) é maior do que 1,5 eV, o que faz destes materiais intrinsecamente isolantes.

Assim como nos materiais semicondutores, o aumento da condutividade é obtido pela dopagem do polímero orgânico, ao qual a dopagem do tipo-p ou do tipo-n, (oxidação/redução), elétrons são removidos do topo da BV ou adicionados ao nível eletrônico mais baixo da BC, respectivamente, formando portadores de cargas no polímero orgânico.

Para o trans-poliacetileno, o processo de condução elétrica pode ser explicado baseado em um modelo, que propõe a formação de defeitos na cadeia polimérica, formando níveis permitidos de energia dentro da E_g ^[16].

O teorema de Peierls aplicado aos sólidos unidimensionais dos quais os polímeros condutores fazem parte, diz que se pode criar uma distorção local do retículo (relaxação) na cadeia polimérica por uma localização de carga sobre a cadeia (criando um defeito).

Portanto, têm-se cargas deslocalizadas na cadeia polimérica ou comumente chamadas de sólitons, criados a partir de uma oxidação ou redução da cadeia polimérica.

Os sólitons provocam o aparecimento de estados eletrônicos no interior do *bandgap*, sendo este *bandgap* formado pelos níveis energéticos HOMO (Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia) e LUMO (Orbital Molecular Não Ocupado de Menor Energia).

Em moléculas orgânicas, a geometria de equilíbrio de estados ionizados é diferente da geometria de equilíbrio do estado fundamental^[15], o que para o poliacetileno causa a sobreposição dos orbitais p_z provenientes da hibridação $sp^2 + p_z$ dos seus átomos de carbono.

Logo, a sobreposição dos orbitais p_z formam ligações π , sendo estas ligações formadoras de orbitais ocupados π e vazios π^* [14,17,18].

A diferença de energia entre orbitais é denominada por *gap* ou *gap* π - π^* , o que pode situar-se entre 1,5 à 4,0 eV. Na Tabela 2.2.1 [12,14] é possível ver alguns valores para os *gaps* de alguns polímeros conjugados.

No entanto, caso a oxidação do polímero cause a formação de um cátion radical (polaron), este por sua vez polariza a cadeia polimérica localmente, reorganizando as interações atômicas em um curto alcance. Para o polaron formado na cadeia, associa-se uma carga unitária e $spin = 1/2$, sendo a distorção do retículo por ele provocada, responsável pelo aparecimento de estados localizados dentro do *band-gap*.

Caso mais um segundo elétron seja retirado da cadeia polimérica, este pode formar mais um polaron ou se for removido do estado polaron existente, ocorre a formação de um bipolaron, definido como um dicátion, (par de cargas iguais), e $spin = 0$ [12].

2.3 – A POLIANILINA

A polianilina (PANI) e seus derivados são polímeros amplamente estudados por seus altos valores de condutividade elétrica, quando dopados, por possuírem excelente estabilidade química, facilidade de síntese e também por apresentarem diferentes estruturas e morfologias na cadeia principal.

As estruturas e morfologias da cadeia principal estão associadas ao grau de pureza e linearidade do polímero, sendo estes relacionados com o método de síntese, dopagem e condições de processamento. Assim, dependente das condições em que é realizada a síntese e/ou processamento, uma ampla variedade de estruturas cristalinas e amorfas podem ser obtidas, podendo-se obter um grau de cristalinidade de até 50% [19,20].

O processo de dopagem da PANI e seus derivados, tais como a POMA é diferente dos demais polímeros condutores citados anteriormente, pois a PANI pode ser dopada por protonação molecular com ácidos de Brønsted, sem a necessidade de alterar o número de elétrons da cadeia principal do polímero, ou seja, não é necessária a redução ou a oxidação da

cadeia principal polimérica, quando exposta em contato com um ácido HX, podendo este ser um ácido orgânico ou um ácido inorgânico.

A escolha adequada do ácido utilizado para a protonação do polímero é muito importante, visto que este pode induzir tanto uma forma compacta, quanto uma forma estendida helicoidal da conformação molecular do polímero. Para a forma helicoidal observa-se um aumento da condutividade elétrica dos filmes poliméricos, formado por esta solução, visto que estes possuem uma organização estrutural interna maior, o que proporciona a formação de um maior número de regiões cristalinas no filme.

Ácidos sulfônicos, tais como o ácido *p*-tolueno sulfônico, TSA, (ver figura 2.3.1) agem como surfactantes, ou seja, o grupo SO₃H interage com a cadeia polimérica e o grupo restante do ácido interage com o solvente^[19].

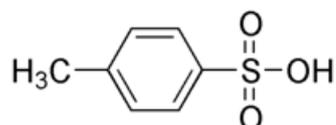


Figura 2.3.1 – Fórmula estrutural plana do Ácido *p*-tolueno sulfônico.

É possível produzir a PANI e seus derivados em diferentes bases, ou estados de oxidação, conceito este utilizado para o polímero desprotonado, dentre os quais podemos citar a leucoesmeraldina, a protoesmeraldina, a esmeraldina, a nigranilina e a pernigranilina, quando *y*, (ver figura 2.3.2), for igual a 1; 0,75; 0,5; 0,25 e 0 respectivamente.

O estado de oxidação esmeraldina é o estado mais estável e o que alcança os maiores valores de condutividade elétrica após dopado. Na tabela 2.3.1 podemos observar os três estados de oxidação mais importantes da polianilina^[12,20].

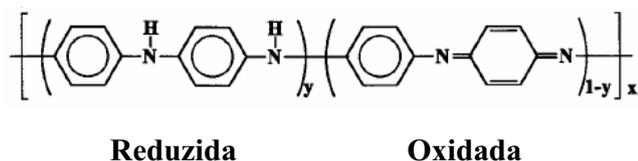


Figura 2.3.2 – Fórmula estrutural plana da PANI. Ao variar o valor de *y*, variam-se os possíveis estados de oxidação da mesma.

Portanto, para a formação de estados oxidados na síntese da PANI, obtém-se uma dependência do pH com a condutividade da mesma, em que se observa a formação de estrutura quinônica (ver figura 2.3.3)^[21].

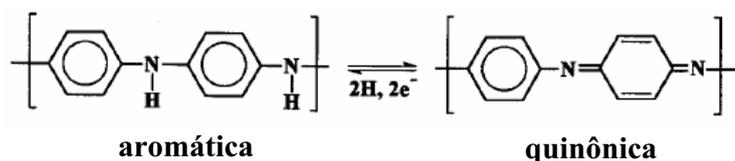


Figura 2.3.3 – Reação de oxi-redução da PANI.

Tabela 2.3.1 – Estados de oxidação da PANi.

Estado de oxidação	Estrutura	Cor *	Característica
Leucoesmeraldina		Amarela 310	Isolante completamente reduzida
Sal de esmeraldina		Verde 320, 420, 800	Condutora parcialmente oxidada
Base de esmeraldina		Azul 320, 620	Isolante parcialmente oxidada
Pernigranilina		Púrpura 320, 530	Isolante completamente oxidada

* Os valores numéricos referem-se ao comprimento de onda (em nanômetros) onde a absorção é máxima.

A estrutura quinônica é fundamental para o processo de protonação da PANI e seus derivados, pois é nesta estrutura que se localiza os nitrogênios imínicos ($-N=$), que são preferencialmente susceptíveis ao processo de protonação, apesar de se saber que, em teoria, todo nitrogênio poderia ser protonado, formando, então, unidades repetitivas de amina-fenileno e imina-quinona.

2.3.a - A POLI(O-METOXIANILINA).

Na Figura 2.3.4 nota-se a grande semelhança da PANI com a POMA, sendo esta última classificada como um derivado da PANI.

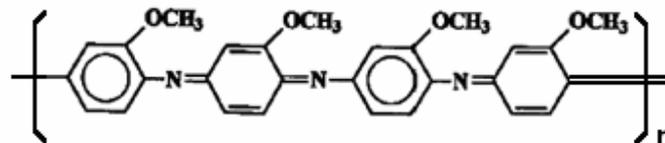


Figura 2.3.4 – Fórmula estrutural plana da poli(o-metoxianilina)

Comparando-se com a PANI, a POMA apresenta menor condutividade elétrica e maior solubilidade, o que podem ser explicadas pela presença do grupo flexível polar $-OCH_3$, na estrutura química da POMA. Logo o grupo polar $-OCH_3$ induz uma distorção da cadeia principal da POMA, formada por um sistema de elétrons π fortemente conjugados, aumentando, então, a polaridade da cadeia polimérica, podendo formar filmes parcialmente cristalinos e independente do solvente usado em seu processamento^[19].

O processo de dopagem da POMA é similar ao processo de dopagem da PANI. Para a POMA na base esmeraldina, as unidades imínicas ($-N=C$) e as unidades amínicas ($-HN-C-$) estão distribuídas em partes iguais de 50% em toda a cadeia polimérica.

Novamente a protonação ocorre preferencialmente nos nitrogênios mais eletronegativos (sp), ou seja, as unidades imínicas^[22].

Ao optar-se neste trabalho por utilizar a POMA, levou-se em consideração o trabalho anterior, desenvolvido pelo grupo por Biscuola, M. A.^[23], neste trabalho observou-se que filmes formados a partir de blendas de PANI-TSA/P(VDF-TrFE)80/20, ao qual micropartículas de $Zn_2SiO_4:Mn$ foram adicionadas em solução, apresentavam pouca aderência sobre os substratos de ITO e FTO.

A proporção de PANI no compósito não ultrapassava o valor de 5% em massa, apresentando pouca aderência ao substrato de vidro, porém obtendo a condutividade elétrica adequada para o funcionamento do dispositivo^[23].

No desígnio de obter uma maior aderência do compósito ao ITO, optou-se por substituir a PANI pelo seu derivado, a POMA (ver figura 2.3.4). Ao fazer essa substituição, necessita-se de uma maior quantidade de POMA utilizada no compósito, no intuito de se obter a mesma condutividade necessária para o funcionamento do dispositivo e conseqüentemente uma maior aderência do filme ao substrato.

2.4 – POLI(FLUORETO DIVINILIDENO TRIFLUOR ETILENO), P(VDF-TrFE).

O P(VDF-TrFE)70/30 é um copolímero formado por 70% em massa do polímero ferroelétrico poli(fluoreto de vinilideno), $-(CH_2-CF_2)-$, e 30% em massa do polímero trifluoretileno, $-(CF_2-CHF)-$ ^[24]. (Ver figura 2.4.1).

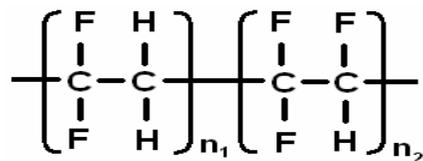


Figura 2.4.1 – Fórmula estrutural plana do P(VDF-TrFE)70/30, onde os índices n_1 e n_2 dão a relação em massa de PVDF e TrFE, respectivamente.

Por possuir propriedades ferroelétricas e exibir um grande momento dipolar, a blenda de P(VDF-TrFE) vem sendo muito estudada, podendo ser aplicada em transdutores eletromecânicos, memórias, entre outros.^[25]

Blendas, juntamente com os compósitos, são uma alternativa barata para a obtenção de novos materiais que atendam necessidades específicas, na qual o emprego ou desenvolvimento de um único polímero seja incompatível ou extremamente caro. Uma das grandes vantagens em se fazer blendas poliméricas, o que de certa forma resulta em um aumento da versatilidade destes materiais, é o fato de se poder combinar algumas propriedades desejáveis de um polímero, como: mecânicas, com uma outras propriedades de um outro polímero, como: condutividade elétrica.

Neste intuito, os mostradores confeccionados neste trabalho contêm o P(VDF-TrFE)70/30, que possui boas propriedades mecânicas^[26], e a POMA, que possui interessantes propriedades elétricas.

A POMA, quando em alto grau de dopagem, forma filmes quebradiços, o que justifica o seu uso em uma blenda com o P(VDF-TrFE). Portanto, a blenda proposta preenche os pré-requisitos básicos desejáveis, nos quais uma boa condutividade elétrica, flexibilidade e solvente comum, são necessários.

Para ambos os polímeros, POMA e o P(VDF-TrFE), utilizou-se o solvente 1-Metil-2-Pirrolidona (NMP), o qual exerce interação dipolar com os grupos contendo oxigênio da POMA e com os grupos contendo flúor do P(VDF-TrFE), tornando-o um solvente comum para ambos os polímeros.

2.5 – MATERIAIS LUMINESCENTES.

Luminescência (do Latim: brilho fraco) é um fenômeno comum, presente no cotidiano de todos. Pode-se observar a luminescência em certos tipos de insetos, cogumelos, peixes, microorganismos, algas marinhas, minerais, entre muitos outros^[27].

Pode-se também encontrar materiais, desenvolvidos pelos seres humanos, que apresentem luminescência, podendo ser aplicados em produtos manufaturados como: lâmpadas fluorescentes, televisores, monitores de computador, sabão em pó, aparelhos hospitalares de radiografia e etc^[28].

Stokes em 1852 formulou a primeira lei da história da luminescência. A Lei de Stokes propunha que o comprimento de onda da luminescência seria maior do que o comprimento de onda da radiação que excitou o material luminescente. Atualmente, sabe-se que existe a possibilidade de emissão de um comprimento de onda maior do que o comprimento de onda de excitação, para este fenômeno é dado o nome de processo anti-Stokes.

Existem diversas formas de se obter luminescência de materiais, podem ser através da fotoluminescência, catodoluminescência, ionoluminescência, eletroluminescência, triboluminescência, bioluminescência, quimioluminescência e etc.

Materiais luminescentes são materiais que possuem a propriedade de gerar energia radiativa, não térmica, através da absorção de energia proveniente de uma fonte independente.

O processo para que ocorra a luminescência em materiais pode, em geral, ser dividido em três etapas: excitação → absorção → conversão.

A excitação pode ser de uma fonte de raios-X, elétrons, ultravioleta-visível (UV-Vis) ou infravermelho (IV). Após a absorção da energia de excitação, pode ocorrer a conversão da energia absorvida em uma ou mais das seguintes formas: energia luminosa, emissão de elétrons, processos térmicos, modificações químicas e estruturais.

Denomina-se aos materiais sólidos luminescentes inorgânicos o nome de fósforos, mas estes não são os únicos a apresentarem luminescência. Podem apresentar luminescência matérias condensadas ou não, matérias com arranjos cristalinos ou amorfos, orgânicas ou inorgânicas.^[29]

Os materiais luminescentes, a base de luminóforos, possuem grande aplicabilidade em mostradores ou em painéis eletroluminescentes. Exemplos não faltam para a aplicabilidade destes materiais, como: os CRTs, figurando por anos na sociedade como os mais empregados na fabricação de televisores e monitores para computadores, entre outros.

Associadas às idéias da construção de monitores e mostradores, novas tecnologias estão inserindo-se cada vez mais no mercado de eletroeletrônicos. Podendo destacar-se os filmes finos eletroluminescentes (TFEL), os mostradores de painéis planos (FPDs), nos quais a tecnologia destes dispositivos de estado sólido, não incorporam vácuo, gases, ou líquidos no interior da estrutura dos dispositivos e podem prover alto brilho, excelente durabilidade e longo tempo de vida^[30]. Seguindo a linha de mostradores e monitores finos, estão os mundialmente conhecidos PDPs e os FEDs.

Dentre a grande variedade de luminóforos fabricados, somente alguns são viáveis para a utilização em monitores para computadores ou em tubos de raios catódicos (CRTs). Estes luminóforos possuem a característica de emitir luz monocromática e prover as três cores fundamentais (RGB), sendo classificados como fósforos de alta voltagem.

A indústria automobilística emprega principalmente os mostradores de vácuo luminescente (VLDs), operados com um potencial de aproximadamente 10V. Porém, os VLDs possuem as desvantagens de emitirem uma cor verde-azulada, não sendo as cores primárias RGB, e ainda não ser possível construir mostradores de grande área, que possam

processar um alto conteúdo de informações, como os exigidos para monitores de computadores e televisores.^[4]

Já os FEDs operam em altas voltagens, da ordem de kV, o que permite a utilização de fósforos empregados na fabricação de CRTs. Porém a construção de mostradores utilizando a tecnologia dos FEDs é extremamente elaborada, esbarrando principalmente na construção de catodos de geometria extremamente complicada e, aliando-se a este, o emprego de materiais condutores de baixíssima função trabalho. Uma alternativa interessante que vem sendo desenvolvida para os FEDs é de substituir os fósforos dos CRTs por novos fósforos de baixa energia de ativação, que podem operar com tensões ≤ 300 V. Estes, porém, possuem desvantagens de serem mais caros e apresentarem menor eficiência nos processos de luminescência.

A tabela 2.5.1 mostra alguns dos principais luminóforos em aplicações comerciais, em FEDs, CRTs, FPDs entre outros.

Tabela 2.5.1. Luminóforos comerciais de alta voltagem e baixa voltagem, potencialmente aplicáveis em emissão colorida por campo (P22 LDP) ou em mostradores de painéis monocromáticos (P15). (P15 não é adequado para aplicações de mostradores coloridos, devido a sua luminescência ser verde-azulada)^[4].

Tipo *	Material	Cor	Tempo de decaimento (μ s)	Tensão de Excitação
P22-B1 (a,b,c)	ZnS:Ag	Azul	30-50	10 – 30 kV
P22-Gn (a,b,c)	ZnS:Cu,Al	Verde	30-50	10 – 30 kV
P22-Re (a,b,c)	Y ₂ O ₂ S:Eu	Vermelho	~200	10 – 30 kV
P15 (a,b,d)	ZnO:Zn	Verde- Azulado	8	10 – 1000 V
LDP-B3 (a)	ZnS:Zn +In ₂ O ₃	Azul	...	10 – 1000 V
LDP-G1 (a)	ZnS:Cu,Al +In ₂ O ₃	Verde	250	10 – 1000 V
LDP-R2 (a)	(ZnCd)S:Ag +In ₂ O ₃	Vermelho	150-300	10 – 1000 V
	Zn ₂ SiO ₄ :Mn (e)	Verde	6000	10 – 30 kV

* Fontes: a – Kasei Optonix Ltd.. Japão; b – Riedel-de Haën. Alemanha; c – Silvana GTE. E.U.A; d – Aron Vecht e Associados. Inglaterra; e – PIRES, A. M, 1995^[29].

O processo de luminescência dos luminóforos ocorre a partir de um defeito ou uma impureza, denominada ativador (A), encontrado no retículo cristalino do material ou matriz (M). Este ocorre geralmente no espectro do visível, mas também pode ser encontrada em outras regiões, *e.g.*, ultravioleta e infravermelho.

Para que ocorra a luminescência, é necessário que uma radiação excite o ativador do material luminescente. Após atingido pela radiação de excitação, o ativador passa do estado fundamental (A₀), para um estado energeticamente excitado (A₁*).

O estado excitado A_1^* pode retornar ao seu estado fundamental A_0 por distintos tipos de processos concorrentes radiativos e não radiativos. Também é possível o retorno ao estado fundamental por emissão não radiativa, até certo patamar de energia (A_2^*), decaindo deste para o estado fundamental, por emissão radiativa. Nos processos de decaimento não radiativos ao estado fundamental, a energia absorvida pelo ativador é usada para excitar as vibrações de rede cristalina do material^[28].

Na figura 2.5.1, está representado um típico diagrama de Jablonski, em que $S(0)$ representa o estado singleto fundamental, $S(1)$ e $S(2)$, primeiros e segundos estados singletos excitados, respectivamente. Posicionado a direita dos estados singletos estão os estados energéticos vibracionais do estado excitado tripleto ($T(1)$).

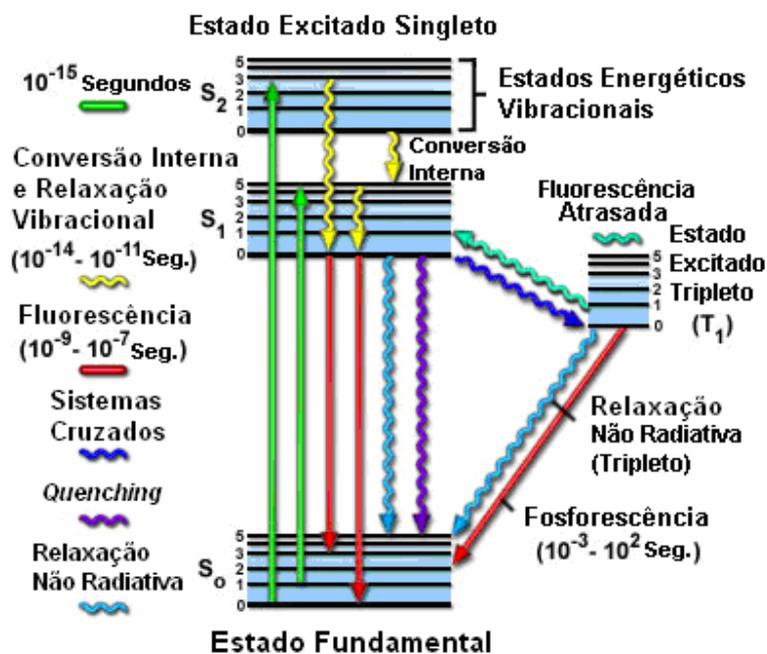


Figura 2.5.1 – Diagrama de Jablonski.

Tomado o rubi como exemplo, observa-se uma gema vermelha, de composição química ($Al_2O_3:Cr^{3+}$), que é excitada pela luz visível e ultravioleta. Ao estudar os processos de emissão luminosa do rubi, nota-se que a matriz Al_2O_3 não é a responsável pela emissão da cor

avermelhada do rubi, esta cor é devida ao íon Cr^{3+} , que tem o papel de ser o centro ativador do material e o Al_2O_3 é a matriz que mantém o íon Cr^{3+} , dopante do material.

Em alguns luminóforos, o processo de luminescência ocorre a partir de centros sensibilizadores (S). Nestes materiais a excitação pode não ser absorvida diretamente pelos centros ativadores, mas sim pelos sensibilizadores ou pela matriz. Estes, por sua vez, têm a possibilidade de decaírem em processos radiativos ou não radiativos ou de transferirem a energia recebida para os ativadores.

Uma forma geral de representar os luminóforos é a partir da seguinte configuração: M:SA, em que M é a matriz, que pode ser de óxidos, oxissulfetos, sulfetos e silicatos. Para os ativadores os mais comuns são as terras raras e os elementos de transição. Na figura 2.5.2 pode-se observar esquematicamente um material do tipo M:SA.

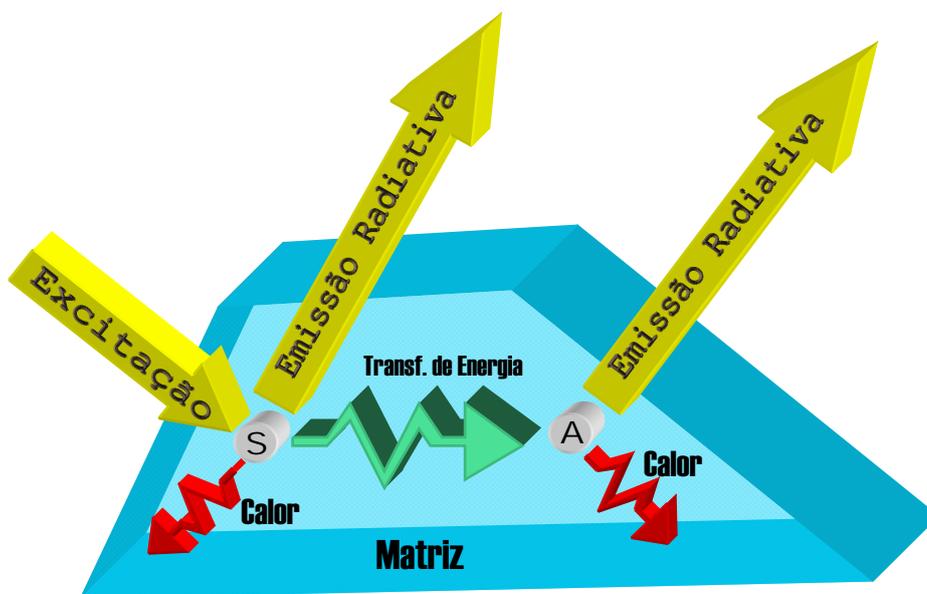


Figura 2.5.2. Ilustração de um material luminescente do tipo M:SA.

É válido lembrar que a matriz pode exercer o papel de sensibilizador, ou transferir a energia absorvida para os íons sensibilizadores ou ativadores.

O processo de luminescência dos íons nos luminóforos é atribuído ao processo de transição de energia entre níveis energéticos do íon. Como exemplo vejamos o caso do

Zn₂SiO₄:Mn utilizado tanto para a construção dos mostradores de sete-segmentos, quanto na construção dos dispositivos.

Com a banda de emissão centralizada em 520 nm, alta eficiência e relativa longa persistência, o Zn₂SiO₄:Mn tem sua emissão atribuída a transição ⁴T₁ → ⁶A₁, uma transição de dipolo proibida de acordo com a regra de seleção.

Na figura 2.5.3, encontra-se representado esquematicamente o diagrama de banda de energia do Zn₂SiO₄:Mn, no estado fundamental e no estado excitado do Mn⁺², respectivamente^[3].

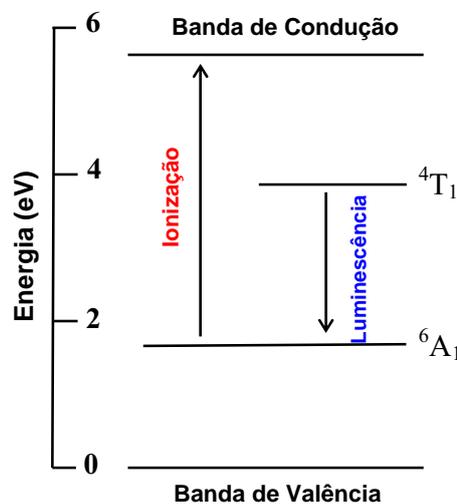
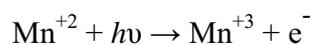


Figura 2.5.3 – Diagrama da banda de energia do Zn₂SiO₄:Mn.

A banda proibida do silicato de zinco é aproximadamente 5.5 eV, sendo a menor energia que um fóton precisa obter para excitar um elétron do nível ⁶A₁ para a banda de condução do silicato de zinco é de 3.9 eV, tendo os níveis energéticos ⁶A₁ e ⁴T₁ do Mn⁺², 1.6 e 2.38 eV, respectivamente, acima da banda de valência.

Quando um fóton com energia superior a 3.9 eV é absorvido pelo íon Mn⁺² o elétron do estado fundamental do Mn⁺² no nível d⁵ pode ser excitado para a banda de condução do silicato de zinco. A foto-ionização do íon Mn⁺² pode ser descrita na seguinte equação:



Onde $h\nu$ é a energia necessária para a fotoexcitação do Mn^{+2} .

Os elétrons excitados sofrem rapidamente processos de relaxação em diferentes centros da rede cristalina do material, alguns recombina-se imediatamente com os centros ionizados do Mn^{+3} , produzindo inicialmente uma população excitada dos centros do Mn^{+2} no estado excitado 4T_1 .

Quando os elétrons do estado excitado relaxam para o estado fundamental, ocorre a emissão de fótons. Sendo os elétrons remanescentes na banda de condução capturados em armadilhas no retículo cristalino.

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS.

3.1 – AMOSTRAS.

As amostras utilizadas nesta dissertação são separadas em dois grupos.

O primeiro grupo é o grupo dos dispositivos. As amostras feitas neste grupo têm por finalidade o estudo das propriedades elétricas, espectroscópicas e o estudo morfológico da superfície dos materiais empregados nos dispositivos.

Os dispositivos são feitos a partir de dois métodos diferentes, com materiais diferentes. O primeiro método, consiste em fazer um dispositivo eletroluminescente a partir de um compósito polimérico feito de POMA/P(VDF-TrFE)/Luminóforo. No segundo método de construção dos dispositivos, estes são feitos a partir de camadas contendo P(VDF-TrFE), material inorgânico luminescente e P(VDF-TrFE), respectivamente.

Os luminóforos utilizados no primeiro grupo de amostras foram: $Zn_2SiO_4:Mn$, $ZnS:Ag$, $ZnAl_2O_4:Tb$, $ZnAl_2O_4:Eu$, $Y_2O_3:Eu$ e $Y_2SiO_5:Ce$.

O segundo grupo de amostras é constituído exclusivamente por mostradores. Para este grupo, o desafio é montar um mostrador de sete-segmentos eletroluminescente, capaz de operar sobre o comando de um *driver*. Neste grupo, as amostras são feitas somente de um compósito de POMA/P(VDF-TrFE)/ $Zn_2SiO_4:Mn$.

A figura 3.1.1 mostra uma representação esquemática dos dois grupos.

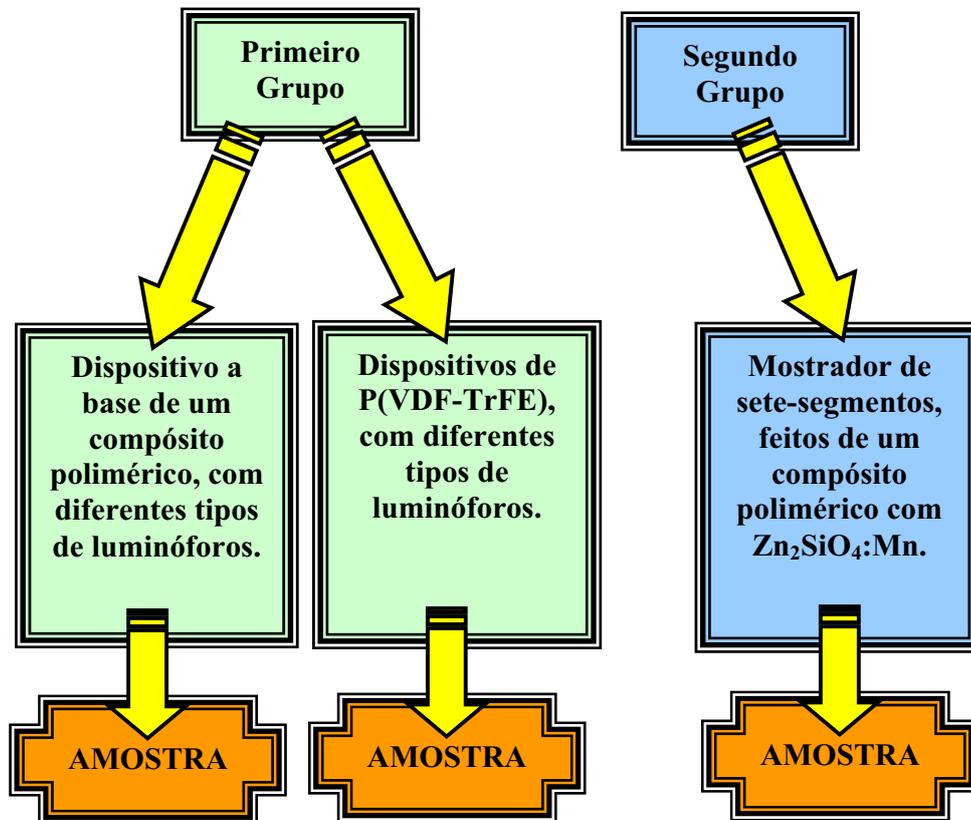


Figura 3.1.1 - Representação esquemática dos dois grupos de amostras.

3.2 – PRIMEIRO GRUPO DE AMOSTRAS.

a. Dispositivos a base de um compósito polimérico, com diferentes tipos de luminóforos.

O compósito utilizado na construção dos dispositivos eletroluminescentes é composto basicamente, por uma blenda de polímero condutor/isolante (POMA/P(VDF-TrFE)) e uma fase inorgânica micro-particulada.

As fases inorgânicas utilizadas foram: $Zn_2SiO_4:Mn$, $ZnS:Ag$, $ZnAl_2O_4:Tb$, $ZnAl_2O_4:Eu$,

$Y_2O_3:Eu$, $Y_2O_2S:Eu$ e $Y_2SiO_5:Ce$.

Citadas anteriormente, as blendas poliméricas são materiais originados da mistura de dois ou mais polímeros sem que ocorra um alto grau de ligação química entre as suas moléculas^[31].

A escolha pela blenda de POMA/P(VDF-TrFE), como base inicial para a construção dos dispositivos, deu-se pela familiaridade em que o grupo de pesquisa tem com a sua obtenção (síntese da PANI/POMA) e por apresentarem boas propriedades condutoras e mecânicas que são fundamentais na construção dos dispositivos.

Na confecção da blenda, utilizando P(VDF-TrFE)/POMA, dissolve-se primeiramente o P(VDF-TrFE) em NMP (1-Metil-2-Pirrolidona) na concentração de 300 g.L^{-1} .

Em separado dissolve-se a POMA, também em NMP na concentração (Cpo) de 27 g.L^{-1} , com aquecimento na temperatura de 50°C .

Ambas as soluções permanecem em agitação mecânica por 12 horas, no agitador FISATOM, modelo 752A.

A dopagem (protonação) da POMA foi realizada, *in situ*, adicionando-se ácido TSA a esta solução. Nesta operação cuidou-se para que a dopagem fosse máxima, ou seja, foi adicionado ácido em quantidades suficiente para que cada unidade repetitiva da POMA, que contém dois nitrogênios imina, fosse protonada.

A relação entre a massa do TSA e a massa da POMA é obtida com base no seguinte cálculo:

m_{PO} e m_{TSA} são as massas de POMA e TSA, respectivamente.

n_{PO} e n_{TSA} são quantidades de matéria da POMA e do TSA, respectivamente.

$MM_{TSA} = 172 \text{ g/mol}$ e $MM_{PO} = 91 \text{ g/mol}$ são as massas molares da POMA e do TSA, respectivamente.

Sabemos que apenas 50% dos nitrogênios da POMA são unidades imínicas.

Logo;

$$n_{TSA} = 0,5.n_{PO}$$

$$m_{TSA}/MM_{TSA} = 0,5.m_{PO}/MM_{PO}$$

$$m_{TSA}/m_{PO} = 0,5.MM_{TSA}/MM_{PO}$$

Substituindo os valores, tem-se:

$$m_{TSA}/m_{PO} = 0,95$$

$$m_{TSA} = 0,95.m_{PO}$$

Portanto, para cada 1g de POMA, são necessários 0,95g de TSA, para que ocorra 100% de protonação do polímero.

Após adicionado a massa de TSA, a nova solução contendo POMA-TSA é deixada em agitação mecânica por mais 8 horas, para que o processo de protonação e a subsequente dissolução do ácido, que em seu estado natural é um sólido cristalino, seja completa.

Depois de dopada, a solução contendo a POMA-TSA é adicionada à solução contendo P(VDF-TrFE). Logo se obtêm a mistura necessária para a formação de uma blenda condutora polimérica, sendo esta então deixada em agitação mecânica por 24 horas em uma temperatura de 50 °C. O processo de formação da blenda, como um todo, é mostrado na figura 3.2.1.

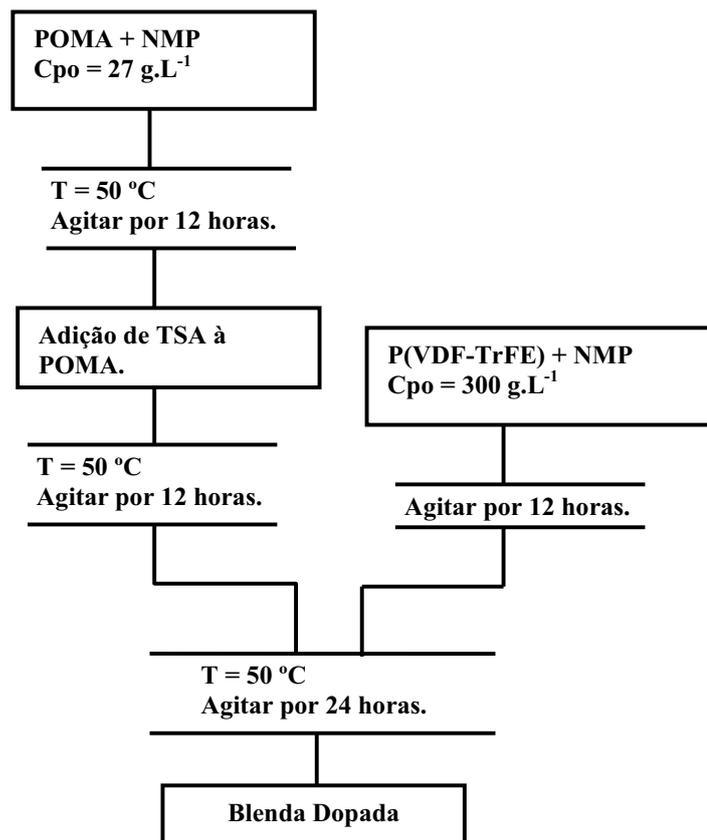


Figura 3.2.1 – Processo de formação da blenda de POMA/P(VDF-TrFE) dopada.

Completado o processo de formação da blenda polimérica condutora, separa-se esta blenda em partes iguais para a adição dos luminóforos, que formarão os dispositivos a base de compósito, sendo o volume inicial de 6 ml da blenda do polímero condutor, separado em partes iguais de 1ml.

Realizada a etapa anterior, adiciona-se 80% em massa do luminóforo, $Zn_2SiO_4:Mn$, $ZnS:Ag$, $ZnAl_2O_4:Tb$, $ZnAl_2O_4:Eu$, $Y_2O_2S:Eu$, e $Y_2SiO_5:Ce$, ao correspondente em massa da blenda polimérica em 1 ml de solução, o que neste caso corresponde a massa de 0,068g de luminóforo.

Novamente, as soluções são postas para agitar por 24 horas em aquecimento a uma temperatura de 50 °C.

Completada esta etapa, obtêm-se seis béqueres, com diferentes tipos de compósitos.

O processo subsequente consiste na deposição destes compósitos em substratos de ITO. Depositam-se 350 μ l do compósito, pelo método *drop casting*, em cada substrato de ITO, com uma área equivalente a 4 cm^2 . Depositadas as soluções dos compósitos nos substratos de ITO, estes são levados para uma estufa a vácuo, modelo MA-058 do fabricante Marconi, sobre fluxo constante de ar através de uma válvula de enxágüe da câmara, a uma temperatura de 50 °C e pressão interna de 360 mmHg, onde permanece por 24 horas até a completa formação do filme de compósito polimérico. Ao final do processo de cristalização do filme, este apresenta uma espessura de aproximadamente 80 μ m.

Concluída a formação do filme sobre o substrato, a amostra é levada para evaporadora de metais, modelo Auto 306 Coater do fabricante BOC EDWARDS, para deposição do eletrodo de alumínio sobre a face exposta, com o objetivo de formar um eletrodo capaz de injetar cargas elétricas na amostra. Ver figura 3.2.2

Na figura 3.2.3 pode-se observar resumidamente o processo de formação do dispositivo a base de compósito polimérico.

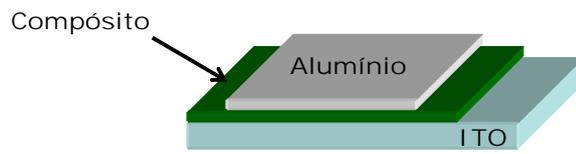


Figura 3.2.2 – Esquema do dispositivo, após a cristalização do compósito sobre o substrato de ITO e ulterior evaporação de alumínio.

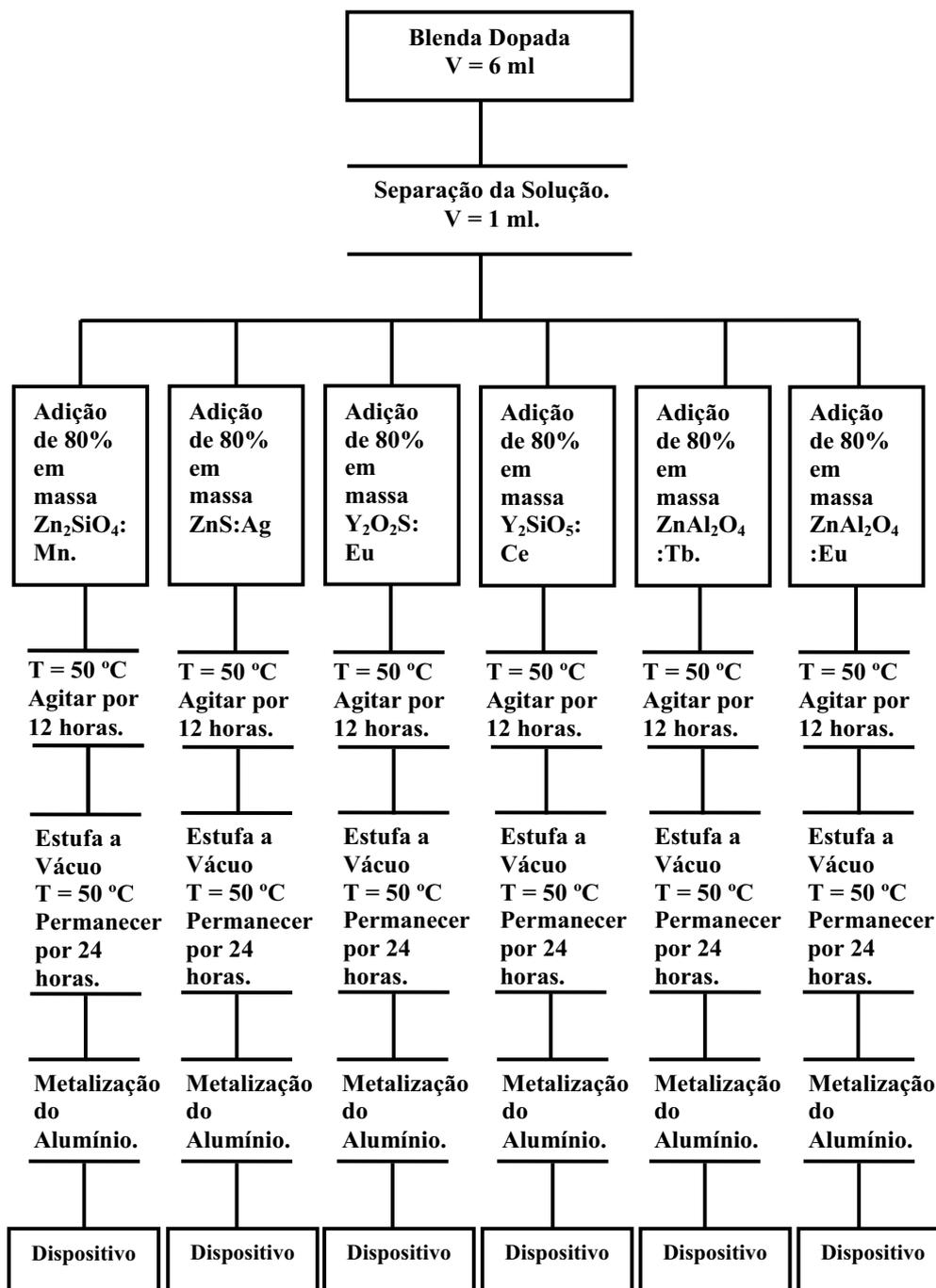


Figura 3.2.3 – Processo de formação dos dispositivos.

Neste tópico, os maiores desafios são a obtenção controlada de soluções da blenda/inorgânico que viabilizem a construção de dispositivos com boas propriedades

elétricas, mecânicas e ópticas. Para tal, fatores como umidade e temperatura da estufa são decisivos.

Como veremos adiante, dispositivos com diferentes espessuras e condutividades foram construídos e caracterizados.

Uma proposta paralela ao processo de confecção dos dispositivos, foi a substituição do ITO, por um ITO recoberto SiO_2 na tentativa de aumentar a eficiência do dispositivo formado por POMA/P(VDF-TrFE)/ $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$.

b. Dispositivos “sanduíche” de P(VDF-TrFE)/diferentes luminóforos/P(VDF-TrFE).

Esta classe de dispositivos é feita a partir de uma solução de P(VDF-TrFE), com concentração igual a 15 g.L^{-1} .

Primeiramente, deposita-se, pelo método *drop casting*, $100 \mu\text{l}$ da solução de P(VDF-TrFE) sobre um substrato de ITO, com área igual a $2,5 \text{ cm}^2$. Depositada a solução, esta é levada para a estufa a vácuo, sobre a temperatura igual a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, com fluxo constante de ar e pressão interna de 360 mmHg , onde permanece por 8 horas até a completa formação do filme polimérico.

A segunda etapa que se segue, é a deposição dos diferentes tipos de luminóforos, no intuito de formar diferentes tipos de amostras.

Os luminóforos são misturados em álcool isopropílico, tendo esta suspensão concentração igual 190 g.L^{-1} , em que cada béquer contém apenas um tipo de luminóforo.

A deposição do luminóforo é feita por *drop casting*, em que são depositados $100 \mu\text{l}$ da solução sobre o filme formado na etapa anterior.

A evaporação do álcool isopropílico presente na solução, dá-se em temperatura igual a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e em pressão ambiente. Este processo leva em torno de 10 min.

Após formado um filme de luminóforo sobre o P(VDF-TrFE), deposita-se novamente uma camada de P(VDF-TrFE) na amostra. O volume depositado novamente é de $100 \mu\text{l}$, e novamente a amostra permanece na estufa a vácuo por 8 h em temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão

igual interna da câmara da estufa igual a 360 mmHg.

Concluída as etapas anteriores, o filme formado (“sanduíche”) sobre o substrato é levado para evaporadora de metais, para deposição do eletrodo de alumínio sobre a face exposta.

Para estes dispositivos, os luminóforos utilizados foram: $Zn_2SiO_4:Mn$, $ZnS:Ag$, $Y_2O_2S:Eu$ e $Y_2SiO_5:Ce$.

Na figura 3.2.4, pode-se observar uma ilustração do dispositivo formado nestes processos, sendo a figura 3.2.5 um resumo do processo de formação do dispositivo.

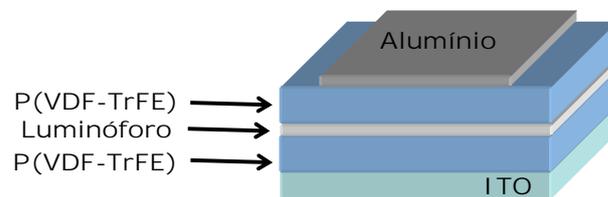


Figura 3.2.4 – Ilustração do dispositivo feito de P(VDF-TrFE)/Luminóforo/P(VDF-TrFE).

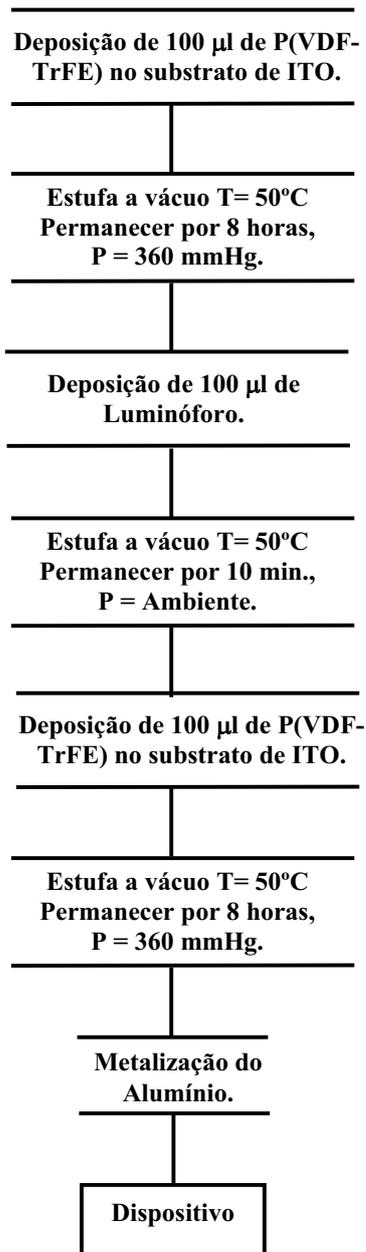


Figura 3.2.5 – Processo de produção do dispositivo “sanduíche” de P(VDF-TrFE) e luminóforo.

Uma outra possibilidade para a confecção dos dispositivos desta classe, consiste em retirar o material P(VDF-TrFE)/Luminóforo/P(VDF-TrFE), já metalizado, do substrato de ITO com a ajuda de uma espátula. O material retirado é levado para uma segunda metalização de alumínio, da face não metalizada, obtendo-se desta forma um dispositivo

flexível.

A figura 3.2.6 mostra uma ilustração do dispositivo acima mencionado.

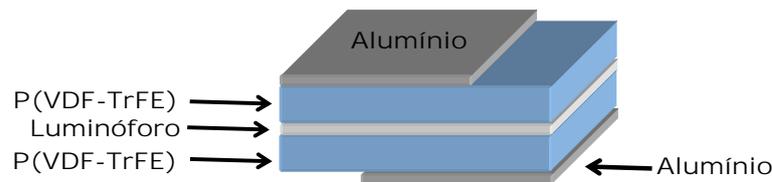


Figura 3.2.6 – Ilustração do dispositivo flexível feito de P(VDF-TrFE)/Luminóforo/P(VDF-TrFE).

3.3 – SEGUNDO GRUPO DE AMOSTRAS.

a. Elaboração dos mostradores de sete-segmentos.

A construção do mostrador de sete-segmentos assemelha-se em quase todas as etapas descritas no item a. da seção 3.2. Porém, para se construir o mostrador de sete-segmentos, este necessita de um substrato ITO apropriado, diferente do apresentado no item a. da seção 3.2, que é um substrato de ITO de 4 cm², sem área removida. O novo substrato possui uma área de 6,25 cm², a qual possui eletrodos confeccionados por corrosão química.

Outro fator que o diferencia é o de usar apenas o Zn₂SiO₄:Mn, como luminóforo.

O novo substrato de ITO deve conter segmentos condutores, que formem os sete-segmentos do mostrador e também contatos elétricos que possibilitem a conexão entre o *driver* e os sete-segmentos do mostrador.

Para a construção destes segmentos em filme de ITO, usa-se normalmente o método de corrosão, através de reagentes químicos descrito na literatura, como processo de corrosão do ITO^[32].

A primeira etapa do processo de corrosão do substrato de ITO é limpar a sua superfície com acetona e depois com álcool isopropílico, a fim de se eliminar eventuais resíduos sobre

ele depositados.

Na seqüência, protege-se a superfície que formará os segmentos do ITO com uma fita adesiva (Ver figura 3.3.1). Após esta etapa, espalha-se uma suspensão de pó de zinco em água sobre a superfície do substrato e, depois de estarem secas, as mesmas são imersas em solução aquosa de HCl de 0,1 molar.

A superfície do ITO que não foi protegida com a fita adesiva é corroída, sendo o óxido retirado com cloreto de zinco, resultante da reação do zinco com o ácido clorídrico. O produto destas reações são sais de estanho e índio solúveis em água, que por sua vez são retirados do substrato ao serem lavados.

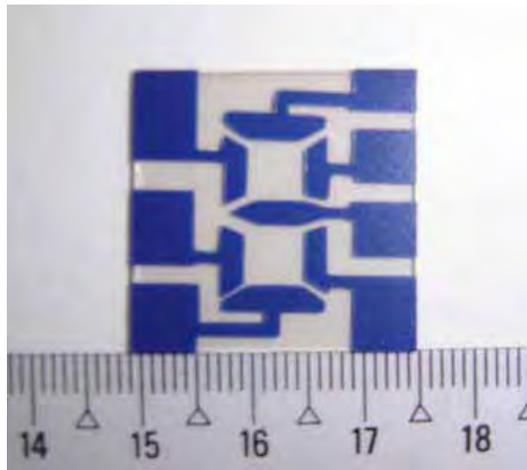


Figura 3.3.1 – Fita adesiva sobre o ITO, utilizada no processo de corrosão do mesmo.

Completadas estas etapas, o substrato é novamente lavado com acetona e álcool isopropílico, para remoção de resíduos do processo de corrosão.

Após a limpeza do ITO, obtemos um substrato de vidro em que os segmentos de óxido de estanho índio permitem a formação de um mostrador de sete-segmentos, com os seus respectivos eletrodos.

Tendo concluído o processo de decapagem do ITO, deposita-se o composto polimérico,

POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn, pelo método *drop casting* no substrato de ITO corroído, método descrito no item 3.2 a..

Após a deposição do compósito polimérico sobre o substrato, este é levado à estufa, onde permanece por 24 horas, em temperatura de 50°C e pressão de 360 mmHg.

Concluída a formação do filme sobre o substrato decapado, uma película de alumínio de espessura de aproximadamente 50 nm é depositada por evaporação sobre a face exposta, com o objetivo de formar um eletrodo capaz de injetar carga elétrica no mostrador de sete-segmentos, finalizando, então a etapa de produção do mostrador. Na figura 3.3.2 e 3.3.3 é possível visualizar o mostrador de sete-segmentos a partir do esboço e o processo de construção do mesmo, respectivamente.

Nota se, que o ponto forte do dispositivo aqui proposto é a facilidade de sua construção, tento em vista que para fins industriais, este é um fator decisivo.

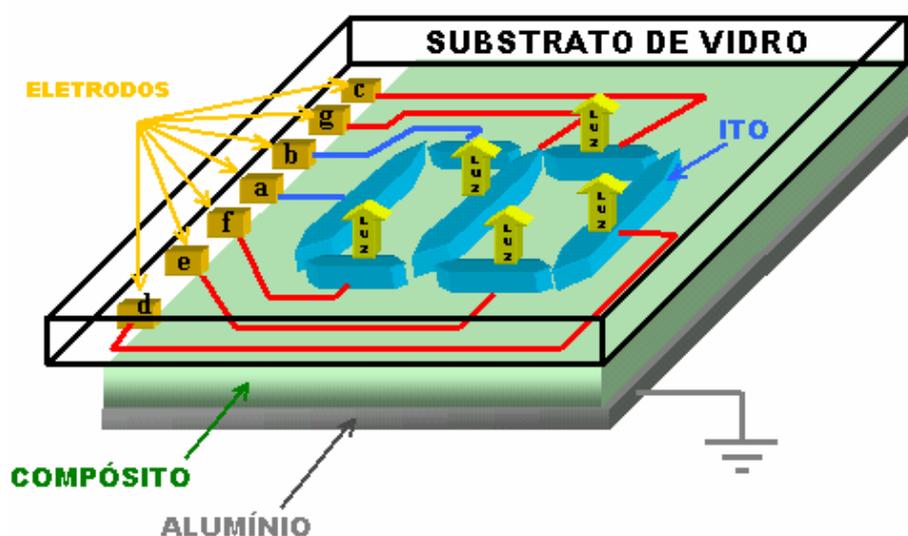


Figura 3.3.2 – Ilustração do dispositivo em uso, mostrando o número 6.

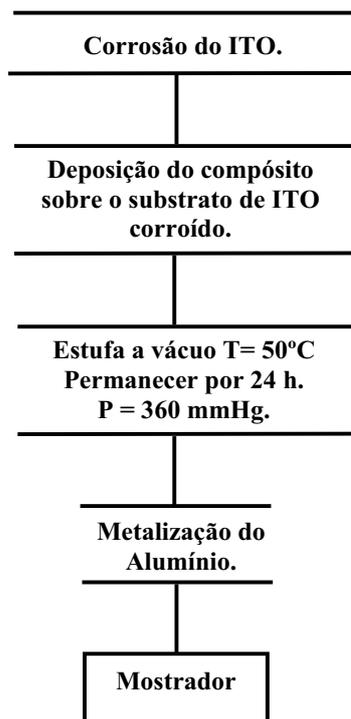


Figura 3.3.3 – Processo de construção do mostrador.

3.4 – DRIVER PARA O COMANDO DO MOSTRADOR DE SETE-SEGMENTOS.

A primeira proposta para a construção do *driver* para o mostrador de sete-segmentos é baseada no contador 4510 BCD de tecnologia CMOS e no decodificador de sete segmentos 4511 BCD^[33], também de tecnologia CMOS. As figuras 3.4.1 e 3.4.2 mostram os circuitos integrados 4510 BCD e 4511 BCD, respectivamente.

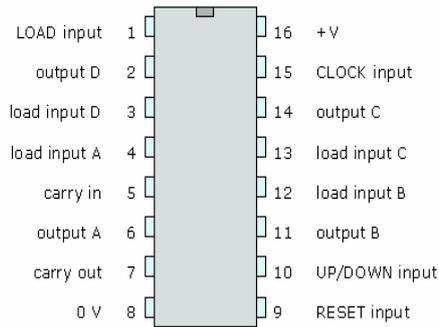


Figura 3.4.1 – CI-4510 BCD

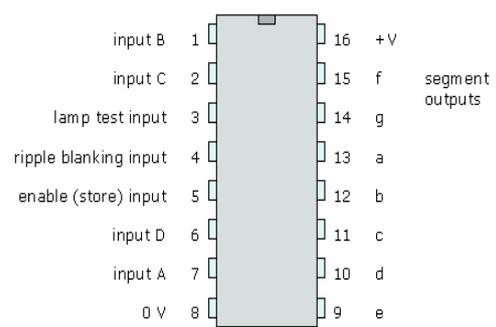


Figura 3.4.2 – CI-4511 BCD

A função do CI-4511 BCD é converter as saídas dos estados lógicos do CI-4510 BCD, em sinais elétricos, que controlarão o mostrador de sete-segmentos.

Logo, o mostrador de sete-segmentos mostrará números decimais de 0 a 9. Os segmentos do mostrador, são identificados, pelas letras a, b, c, d, e, f, e g, como mostra a figura 3.4.3.

A tabela 3.4.1 mostra a tabela verdade para o CI-4511 BCD.

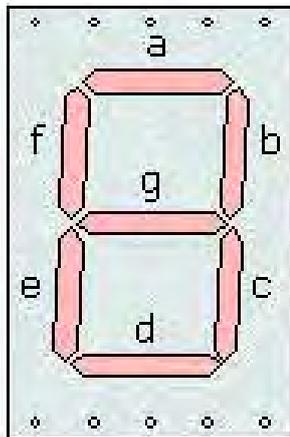


Figura 3.4.3 – Segmentos do mostrador (a, b, c, d, e, f, g) no substrato de ITO.

Tabela 3.4.1 – Tabela verdade, para as saídas do CI-4511 BCD.

<i>Entrada do 4511- BCD</i>				<i>Saídas para os segmentos</i>							<i>mostrador</i>
<i>D</i>	<i>C</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	
0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	0	0
0	0	0	1	0	1	1	0	0	0	0	1
0	0	1	0	1	1	0	1	1	0	1	2
0	0	1	1	1	1	1	1	0	0	1	3
0	1	0	0	0	1	1	0	0	1	1	4
0	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	5
0	1	1	0	0	0	1	1	1	1	1	6
0	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	7
1	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	8
1	0	0	1	1	1	1	0	0	1	1	9

A figura 3.4.4 mostra o esquema elétrico do *driver*, que controla o dispositivo eletroluminescente.

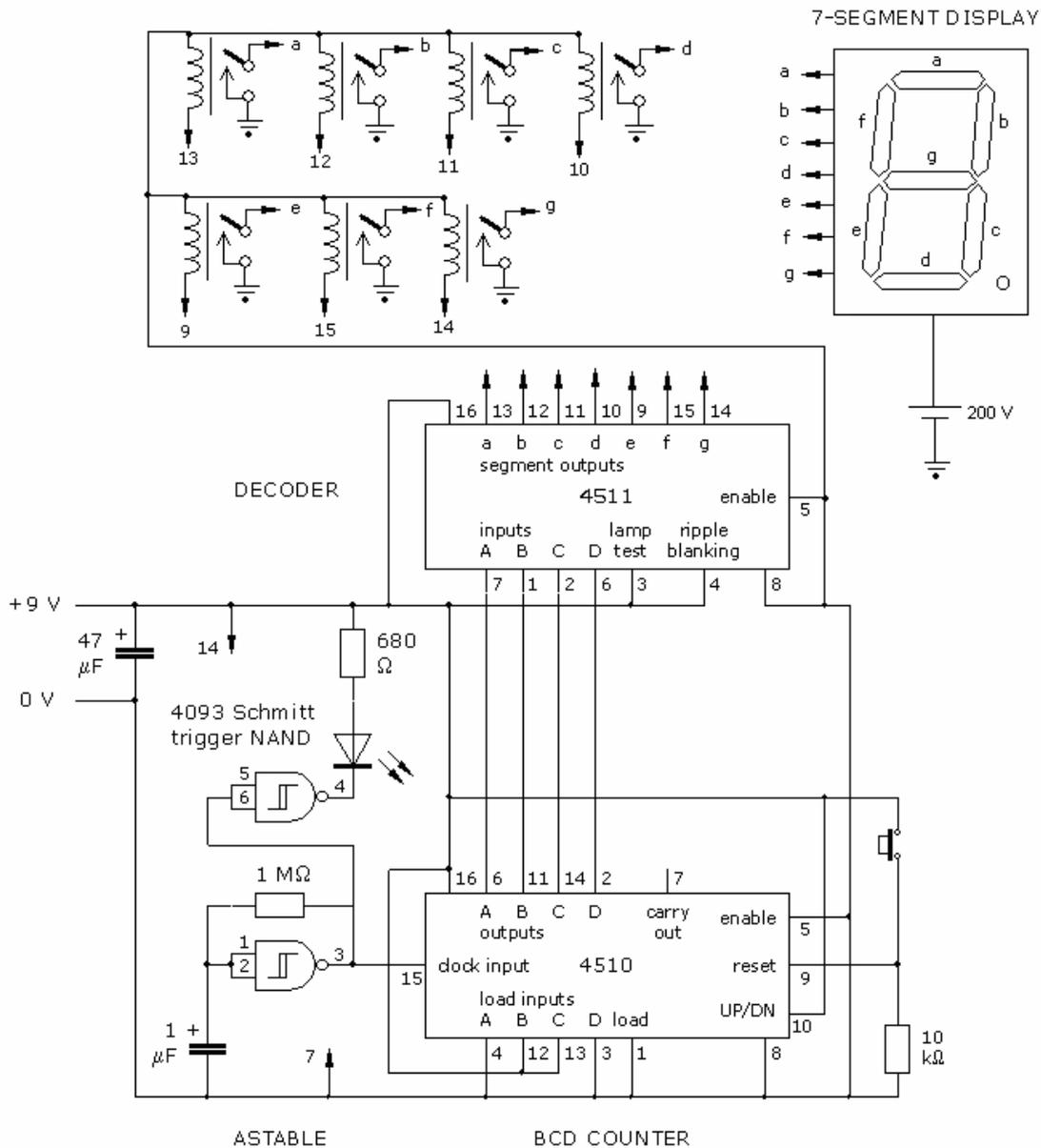


Figura 3.4.4 – Esquema do circuito elétrico utilizado como *driver*.

Nota-se pela figura 3.4.4, que as saídas dos segmentos (a,b,c,d,e,f,g) do CI 4511 não são diretamente ligadas ao mostrador, sendo estas saídas ligadas em um conjunto de relês, que têm por função possibilitar a operação do mostrador em elevados valores de tensão e corrente.

3.5 – SISTEMAS DE MEDIDAS.

As amostras feitas neste trabalho foram caracterizadas dentro de um criostato a baixo vácuo. Para a obtenção do vácuo, com pressão da ordem de 10^{-4} Torr no criostato, utilizou-se uma bomba de vácuo mecânica de duplo estágio do fabricante Edwards, modelo RV3. Além da função primária de fazer vácuo no criostato a bomba auxilia na remoção da umidade e algum resquício de solvente que ainda esteja contido nas amostras.

Para as medidas de espessura da amostra, fez-se uma média de três medidas utiliza-se o micrômetro eletrônico digital, modelo 734MXFL-25 da empresa Starrett.

Nas medidas de condutividade elétrica DC utilizou-se a fonte de tensão da marca Keithley, modelo 2410 – C. A figura 3.5.1 ilustra o circuito elétrico para estas medidas.

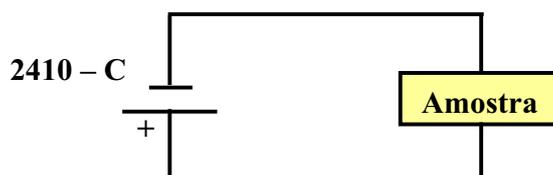


Figura 3.5.1 – Esquema do circuito elétrico utilizado nas medidas elétricas DC.

Nas medidas de impedância elétrica AC, utilizou-se uma fonte construída especialmente para esta finalidade, no laboratório de eletrônica do grupo de polímeros, que varia sua frequência de 100 à 1800 Hz e sua tensão de 0 à 400 V_{RMS} . Na figura 3.5.2 está representado esquematicamente o circuito empregados nestas medidas. Neste circuito, nota-se a presença do resistor R_1 que é empregado para a medida da corrente do circuito. Para esta aplicação, foram tomados os cuidados de se utilizar resistores de precisão com valores de resistência muito menores do que os valores das impedâncias das amostras.

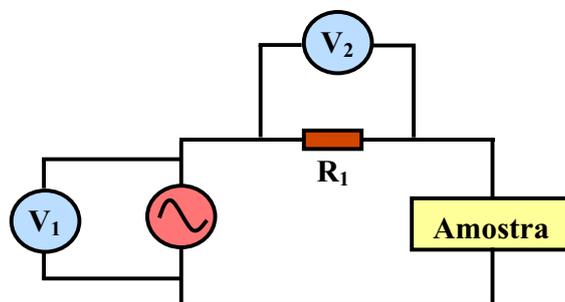


Figura 3.5.2 – Esquema do circuito elétrico utilizado nas medidas elétricas AC.

Para calcular o valor do potencial aplicado sobre a amostra, subtrai-se o valor de V_2 do valor obtido por V_1 .

Nas medidas de intensidade luminosa, utilizou-se o fotodiodo da companhia United Detector, modelo UDT UV100 e para a leitura da corrente, o eletrômetro fabricado pela Keithley, modelo 6717A.

As figuras 3.5.3 e 3.5.4 mostram os circuitos utilizados nas medidas de intensidade luminosa nas amostras que operam em DC e AC, respectivamente.

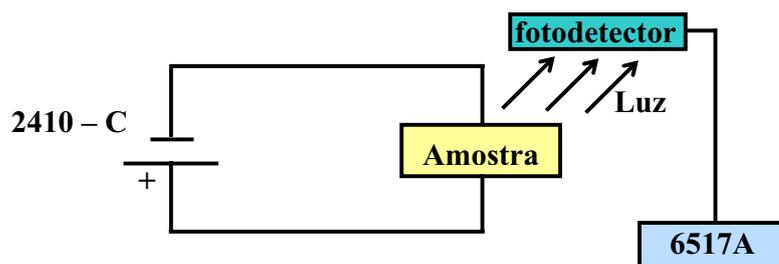


Figura 3.5.3 – Esquema do circuito elétrico utilizado nas medidas de intensidade luminosa para tensões DC.

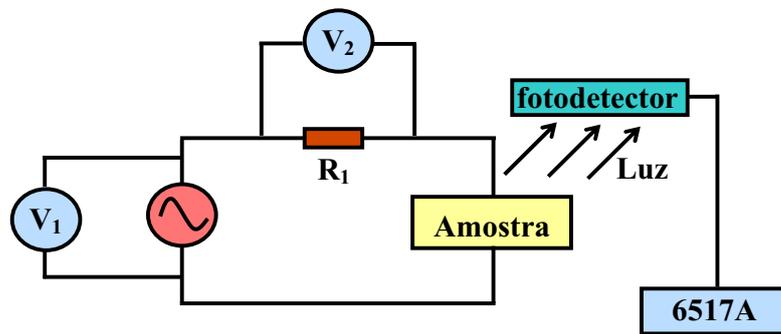


Figura 3.5.4 – Esquema do circuito elétrico utilizado nas medidas de intensidade luminosa para tensões AC.

Para a aquisição do espectro luminoso, utilizou-se o espectrômetro da companhia Ocean Optics, modelo HR 4000.

As aquisições feitas pelo espectrômetro deram-se de maneira similar as utilizadas para a intensidade luminosa em dispositivos AC e DC, como ilustradas nas figuras 3.5.3 e 3.5.4. Porém, neste caso, substituiu-se o fotodiodo acoplado ao criostato por uma fibra óptica que tem a finalidade de levar a luz coletada ao detector do HR 4000.

As figuras 3.5.5 e 3.5.6 ilustram o arranjo experimental utilizado na aquisição do espectro luminoso das amostras que acendem em DC e AC, respectivamente.



Figura 3.5.5 – Ilustração do arranjo experimental para a aquisição do espectro luminoso das amostras que operam em DC.

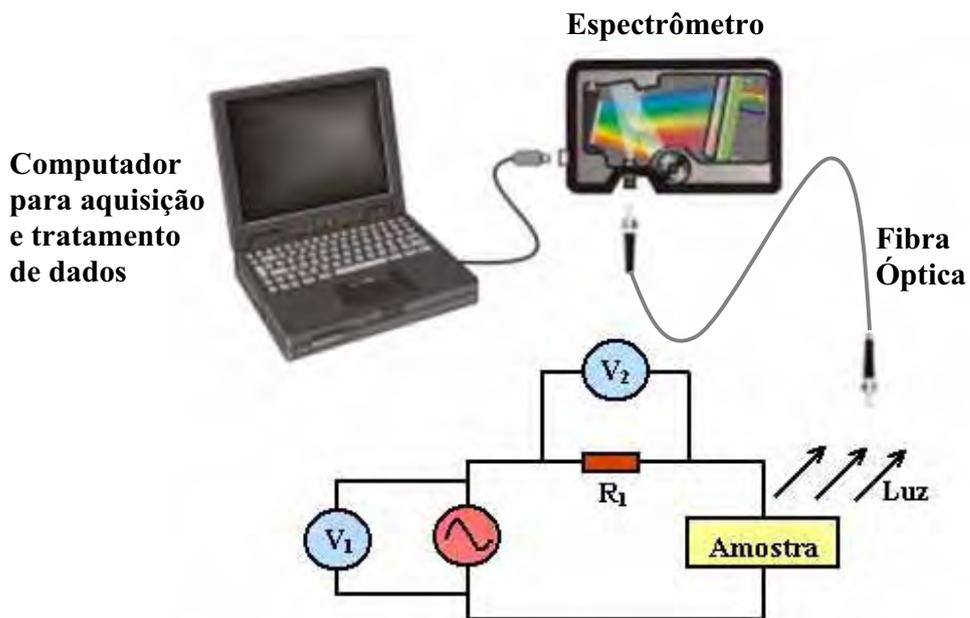


Figura 3.5.6 – Ilustração do arranjo experimental para a aquisição do espectro luminoso das amostras que operam em AC.

Para a análise morfológica dos filmes formados, recorreu-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura, utilizando o microscópio eletrônico de varredura fabricado pela ZEISS, modelo DSM 940 A.

No que tangem as análises das micrografias, estas têm como objetivo elucidar algumas perguntas inerentes ao processo de fabricação das amostras, tais como;

- Qual é a morfologia das amostras, no que se refere à superfície das mesmas?
- Como a análise da morfologia das amostras pode auxiliar no preparo de novas amostras?
- Como as micropartículas de luminóforos distribuem-se nas superfícies das amostras?

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

4.1 – ADERÊNCIA DO COMPÓSITO AO SUBSTRATO DE ITO.

Em seu trabalho de mestrado Biscuola, M. A.^[23], observou que compósitos formados a partir de blendas de PANI-TSA/P(VDF-TrFE)80/20 e micropartículas de $Zn_2SiO_4:Mn$ apresentavam pouca aderência dos filmes formados com o substratos de ITO ou FTO. Por ser a PANI mais condutora que a POMA, a proporção desta, em suas blendas, não passava de 5% em massa^[23]. Com isso, as propriedades de aderência do compósito ao substrato, tornava-se dependente unicamente do P(VDF-TrFE)80/20, que apresenta baixo poder de aderência ao ITO e FTO. Para se obter uma maior aderência do compósito aos substratos ITO e FTO optou-se por substituir a PANI pelo seu derivado a POMA (ver figura 2.3.4). Ao substituir a PANI pela POMA, no compósito polimérico, é necessário um aumento na porcentagem em massa do polímero condutor na blenda, devido a menor condutividade apresentada pela POMA, se comparada com a PANI.

No teste da aderência do filme formado sobre o substrato de ITO, foram feitos três grupos de compósitos, os contendo $Zn_2SiO_4:Mn$, $Y_2O_2S:Eu$ e $Y_2SiO_5:Ce$. Para cada grupo fez-se três amostras, contendo as proporções de 5%, 15% e 25% em massa de POMA, respectivamente.

Notou-se, que para as três amostras contendo 5% em massa de POMA, a aderência ao substrato foi mínima, em que apenas as bordas forneciam uma maior resistência à tentativa de retirada dos filmes com uma espátula, proporcionando uma retirada fácil e sem nenhum tipo de avaria nos filmes.

Nos filmes contendo 15% em massa de POMA, a aderência destes ao substrato foi maior. Não somente as bordas, mas também o meio das amostras apresentava resistência a retirada com o uso da espátula. Porém, a retirada completa dos filmes ocorreu sem ocasionar nenhuma fratura ou rompimento dos mesmos.

Já os filmes contendo 25% em massa de POMA apresentaram alta aderência ao substrato de ITO. A tentativa de retirá-los do substrato com uma espátula só era possível provocando a ruptura dos mesmos, ou seja, retirando pequenos pedaços.

A figura 4.1.1 mostra os filmes formados de POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄, contendo 5%, 15% e 25% em massa de POMA. Nota-se pela figura, que a amostra contendo 25% em massa de POMA não forma uma “orelha” ao tentar retirá-la do substrato. Devido à sua alta aderência a amostra se rompe em pequenos pedaços.

Os resultados mostraram também, que a aderência para estes casos não depende do tipo de luminóforo utilizado no compósito, levando a concluir que o grau de aderência é então, uma relação entre a massa de POMA e a massa de P(VDF-TrFE) pertencentes a blenda.

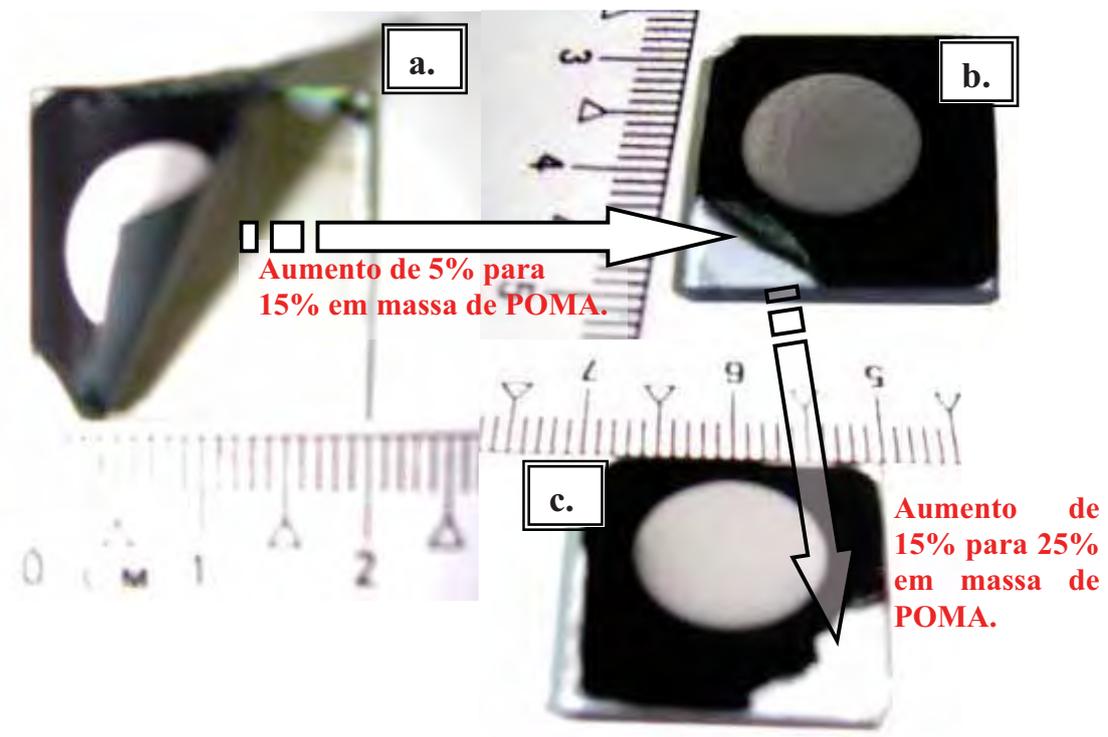


Figura 4.1.1 – a. Filme com 5% em massa de POMA, pouco aderente ao substrato; b. Filme com 15% em massa de POMA, apresenta uma aderência significativa; c. Filme com 25% em massa de POMA, apresenta uma alta aderência.

4.2 – MICROGRAFIAS.

a. As micrografias apresentadas a seguir, na figura 4.2.1 e figura 4.2.2, referem-se ao primeiro grupo de amostras, propostas no capítulo 3, item 3. 3 a, feitas de POMA/P(VDF-TrFE)/Luminóforo.

Para as micrografias da figura 4.2.1, utilizou-se um aumento de 3000x.

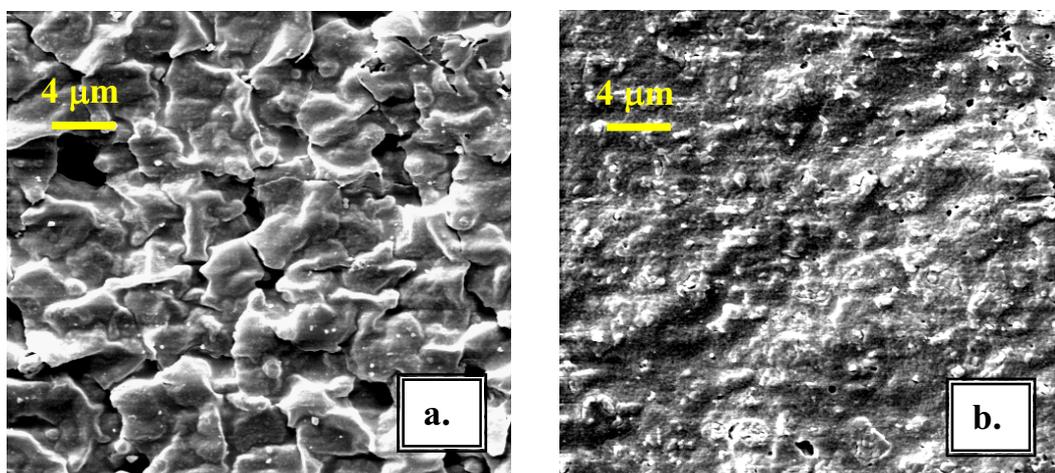


Figura 4.2.1 – Micrografia do compósito, POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn, formador do mostrador de sete-segmentos. **a.** Superfície superior do filme. **b.** Superfície inferior, que fica em contato com o ITO.

Nota-se pelas micrografias, que as duas superfícies da amostra são bem distintas entre si, tendo o filme uma espessura de 72 µm.

A micrografia **a.** apresenta uma morfologia da superfície enrugada, se comparada com a micrografia **b.**. A diferença entre as duas superfícies pode ser justificada pela evaporação do solvente da amostra, o qual ocorre em sua totalidade pela superfície superior da amostra, visto que a solução do compósito está depositada sobre o ITO.

Uma uniformidade maior está presente na superfície em contato com o ITO, nota-se também que os “buracos” nesta superfície são da ordem de 10 vezes menores.

No que se refere a blenda polimérica, observa-se que esta forma um filme homogêneo, fato este constatado anteriormente por Biscola, M. A.^[22].

Para as micrografias da figura 4.2.1.(b) e figura 4.2.2, notam-se a presença do $Zn_2SiO_4:Mn$ na superfície do material, o que reforça a idéia da geração de luz nas interfaces do mostrador, tanto na interface ITO/Compósito, quanto Compósito/Alumínio.

Na figura 4.2.2 pode se observar a superfície do compósito que não ficou em contato com o ITO durante o processo de cristalização. Note que parte das micropartículas do $Zn_2SiO_4:Mn$ apresentam boa aderência com a blenda. No entanto, há a formação de aglomerados, e ainda, micropartículas não ligadas a blenda. Observa-se também grandes buracos na superfície que são formados, provavelmente, devido a rápida evaporação do solvente.

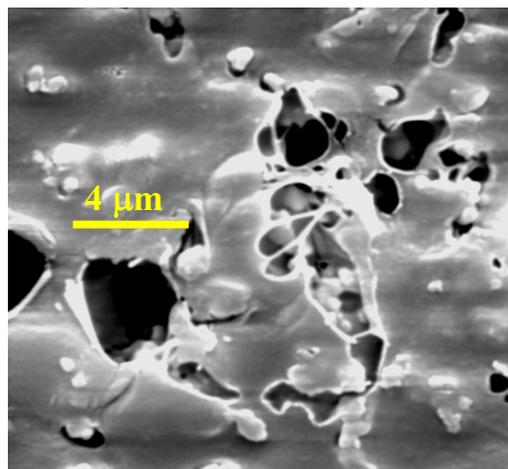


Figura 4.2.2 – Micrografia da superfície superior da amostra, POMa/P(VDF-TrFE)/ $Zn_2SiO_4:Mn$, face oposta a de contato com o substrato, aumento de 5000x.

Uma consideração importante a se fazer, é que às micrografias do grupo dos dispositivos propostos no item 3.2 são idênticas às micrografias do grupo apresentado acima, visto que os processos de formação do dispositivo ocorrem com os mesmos materiais em quase todas as etapas, diferenciando apenas no luminóforo utilizado.

No entanto, os luminóforos possuem uma morfologia semelhante, formando aglomerados de 1 µm á 5 µm de extensão, justificando, portanto, uma morfologia semelhante

à das amostras do item 3.2, dispositivos feitos de POMA/P(VDF-TrFE)/Luminóforos, com a do item 3.3 a, mostrador de sete-segmentos feito de POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn.

Observado a morfologia das diferentes amostras utilizadas, nota-se um elevado grau de reprodutibilidade e repetibilidade das amostras, em que para se chegar a tal conclusão, foram analisados grandes números de amostras de diferentes lotes de fabricação.

b. As micrografias apresentadas a seguir, referem-se ao primeiro grupo de amostras, propostas no capítulo 3, item 3. 2 b, formados por P(VDF-TrFE)/Luminóforo/P(VDF-TrFE).

A figura 4.2.3 mostra as micrografias para o filme do dispositivo formado por P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn/P(VDF-TrFE). O dispositivo referido apresentou luminescência ao se aplicar uma tensão alternada de 80 V_{RMS} entre seus terminais. A espessura apresentada pelo filme é de aproximadamente 9 μm.

Levando em conta a espessura do filme ser de 9 μm e que o luminóforo forma aglomerados de até 4 μm, pode-se inferir que o filme formado apresenta uma boa morfologia em ambas as superfícies apresentadas na figura 4.2.3.

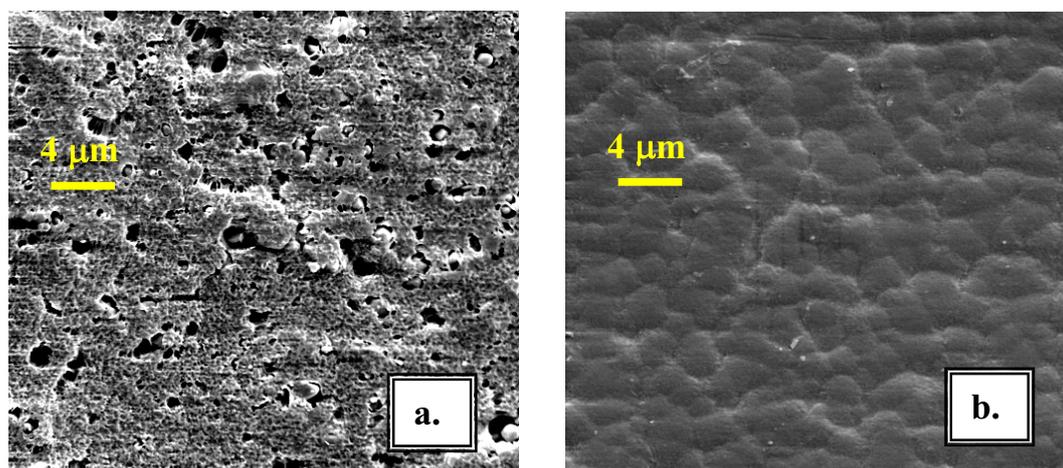


Figura 4.2.3 – Filme de P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn/P(VDF-TrFE). **a.** Superfície por onde ocorre a evaporação do solvente. **b.** Superfície de contato com o ITO. Aumento de 3000x.

Nota-se também, pelas micrografias da figura 4.2.3, que os buracos formados pela evaporação do solvente são da ordem de 1 μm ou menores, o que confere um filme de boa qualidade, se comparados com os filmes das micrografias da figura 4.2.5 e 4.2.6.

Na figura 4.2.4 pode-se observar as micrografias para o dispositivo formado por P(VDF-TrFE)/ZnS:Ag/P(VDF-TrFE). Como no caso anterior, este dispositivo apresentou uma espessura média de 9 μm e início da luminescência para o potencial de 80 V_{RMS} alternado.

Para este dispositivo também é possível inferir um resultado positivo com relação ao aspecto morfológico das superfícies do filme.

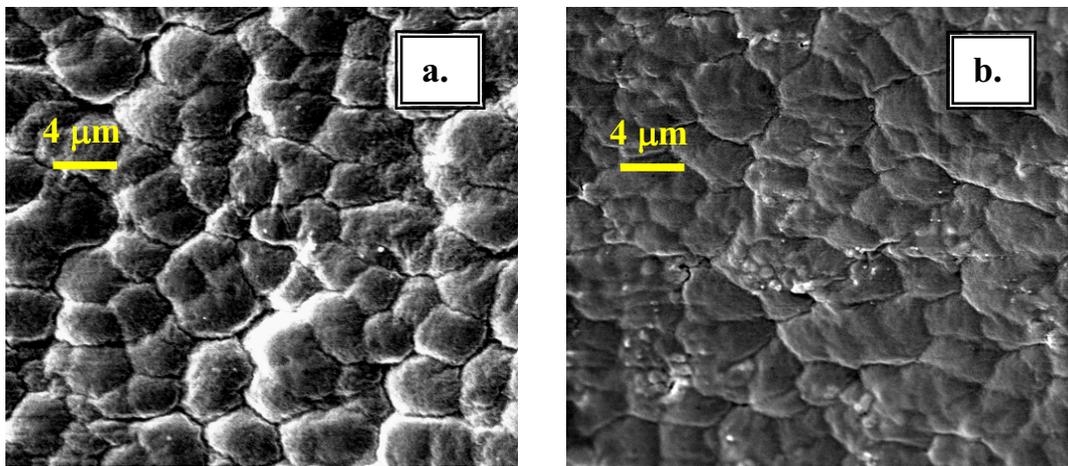


Figura 4.2.4 – P(VDF-TrFE)/ZnS:Ag/P(VDF-TrFE). **a.** Superfície por onde ocorre a evaporação do solvente. **b.** Superfície de contato com o ITO. Aumento de 3000x.

Na figura 4.2.5 pode-se observar as micrografias para o dispositivo formado por P(VDF-TrFE)/Y₂O₂S:Eu/P(VDF-TrFE). Para este dispositivo, a espessura média foi de 9 μm , não havendo luminescência da amostra ao se aplicar uma tensão alternada na mesma.

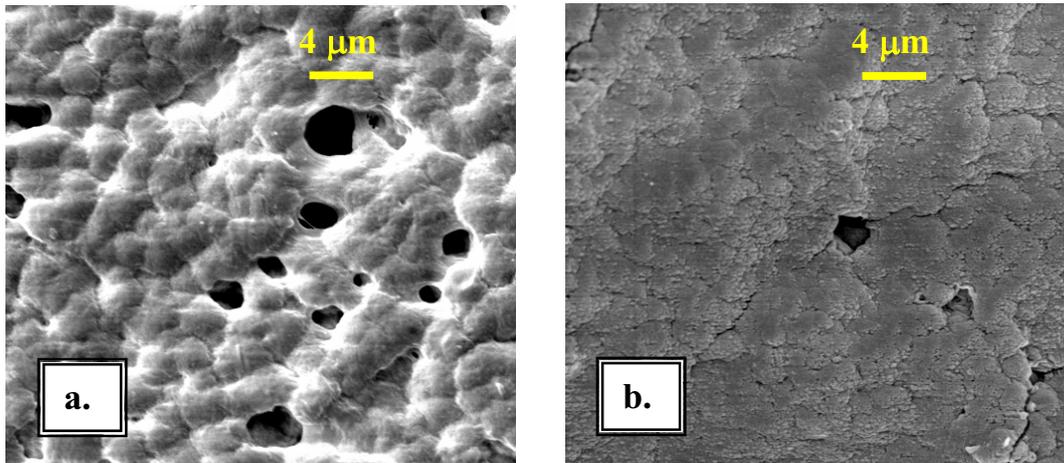


Figura 4.2.5 – Filme de P(VDF-TrFE)/Y₂O₂S:Eu/P(VDF-TrFE). **a.** Superfície por onde ocorre a evaporação do solvente. **b.** Superfície de contato com o ITO. Aumento de 3000x.

Ao aplicar uma tensão alternada de aproximadamente $60 V_{RMS}$, a amostra entrava em curto-circuito, evidenciando uma má formação morfológica do dispositivo. Na figura 4.2.5 **a.** observa-se a superfície por onde o solvente é extraído da amostra, nota-se que os buracos deixados no processo de evaporação da amostra são da ordem de 2 a 4 μm de extensão.

Portanto, comparando as micrografias dos dispositivos que acenderam, figuras 4.2.3 e 4.2.4, com as micrografias da figura 4.2.5, pode-se inferir que as regiões onde ocorreu um maior número de buracos da ordem de 4 μm , afetaram o bom funcionamento do dispositivo.

Outro provável fator que possa ter influenciado para a ocorrência das regiões de curto-circuito, é o fato de o filme formado ter uma espessura média de 12 μm , sendo assim muito fino, para possuir buracos e aglomerados do luminóforo da ordem de 4 μm , visto que a metalização entra nestes buracos, deixando regiões de menor espessura, onde o campo elétrico é mais intenso.

Na figura 4.2.6 observa-se as micrografias das superfícies do dispositivo formado por P(VDF-TrFE)/Y₂SiO₅:Ce/P(VDF-TrFE).

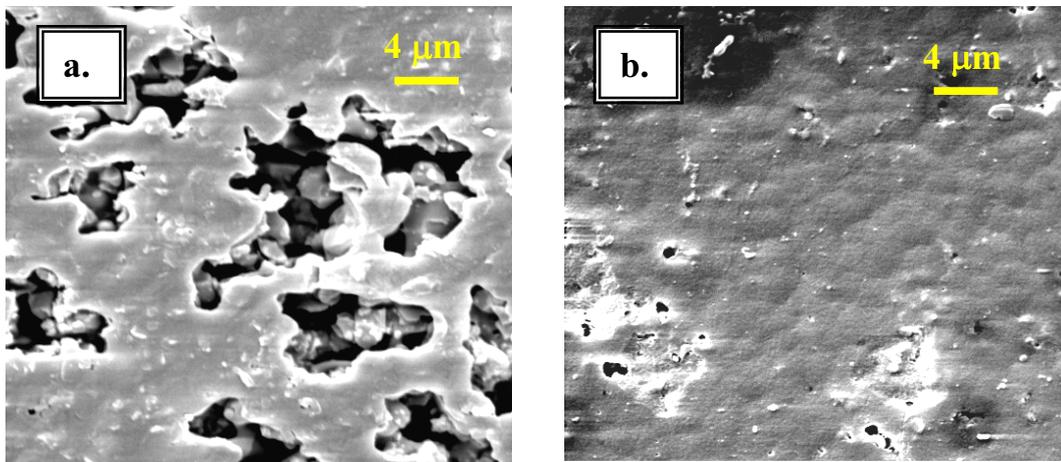


Figura 4.2.6 – Dispositivo P(VDF-TrFE)/Y₂SiO₅:Ce/P(VDF-TrFE). **a.** Superfície por onde ocorre a evaporação do solvente. **b.** Superfície de contato com o ITO. Aumento de 3000x.

A micrografia **a.** da figura 4.2.6, deixa evidente as regiões defeituosas do dispositivo, buracos, nestas regiões é possível ver as partículas de Y₂SiO₅:Ce imersas na matriz polimérica.

Como discutido anteriormente, este dispositivo também não obteve um bom desempenho, entrando em curto-circuito em aproximadamente 50 V_{RMS} de tensão alternada.

A espessura média para este dispositivo foi de aproximadamente 9 μm.

MEDIDAS: DA INTENSIDADE LUMINOSA, ESPECTROSCÓPICAS E DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DOS DISPOSITIVOS.

4.3 - POMA/P(VDF-TrFE)/Luminóforo.

As medidas de condutividade elétrica, espectroscópicas e de intensidade luminosa, DC/AC, foram realizadas para os dispositivos propostos no item 3.2 a. de acordo com a metodologia descrita no capítulo 3, item 3.5.

As amostras contendo POMA/P(VDF-TrFE) e a fase inorgânica de ZnS:Ag, ou ZnAl₂O₄:Tb, ou ZnAl₂O₄:Eu, ou Y₂O₂S:Eu ou Y₂SiO₅:Ce, não produziram luminescência pela aplicação de potencial elétrico.

4.3.1- POMA/P(VDF-TrFE)/ZnS:Ag.

Para a amostra contendo POMA/P(VDF-TrFE)/ZnS:Ag, na etapa da adição do ZnS:Ag na blenda protonada, observou-se que a blenda reagiu quimicamente com o ZnS:Ag. A reação fez com que a blenda dopada, cor verde escura, ficasse desprotonada, apresentando uma cor azul escura, cor esta apresentada pela POMA antes do processo de dopagem.

A reação química entre a blenda polimérica dopada e o ZnS:Ag sugere uma reação entre o ZnS e o TSA, em que ao se adicionar o ZnS:Ag em solução, este ao invés de se manter neutro na solução, reage com o TSA da POMA dopada.

Devido a reação química apresentada entre o ZnS:Ag e o TSA, a amostra ficou inutilizada, não apresentando luminescência, visto que o centro luminescente estava decomposto.

4.3.2- POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn.

Na figura 4.3.2.1 pode-se observar os resultados obtidos nas medidas de JxV e luminescência para uma amostra polarizada com tensão DC, com espessura (d) igual a 72 µm e área (A_r) de 1,13 cm².

No cálculo da condutividade elétrica, no sentido direto de polarização, usou-se o intervalo de tensão de 100 V a 400 V, e para o sentido reverso de polarização o intervalo usado foi de -100 V a -400 V, o que resultou em uma condutividade de $\sigma_R = 1,4 \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ e $\sigma_D = 0,86 \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$, para o sentido direto e reverso de polarização, respectivamente.

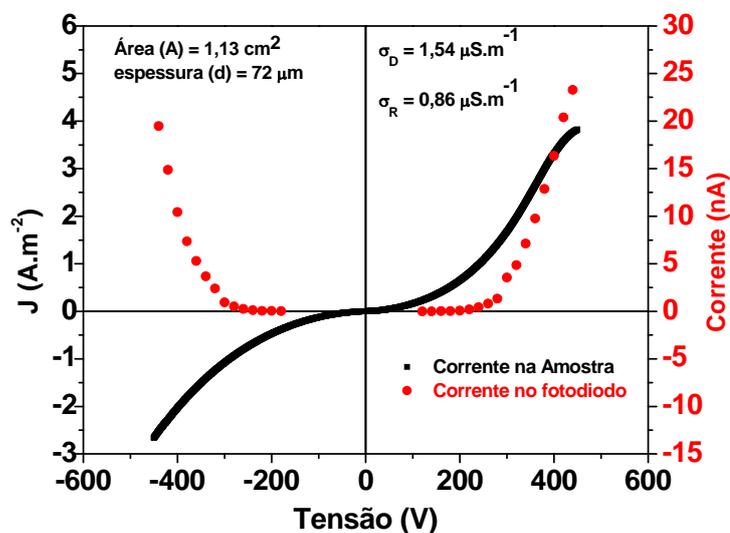


Figura 4.3.2.1 – JxV do dispositivo formado por POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn.

Para uma melhor visualização dos pontos de on-set do dispositivo, tanto para o modo direto de polarização quanto para o modo reverso de polarização, fez-se dois gráficos em escala logarítmica para a densidade de corrente. Ver figuras 4.3.2.2 e 4.3.2.3.

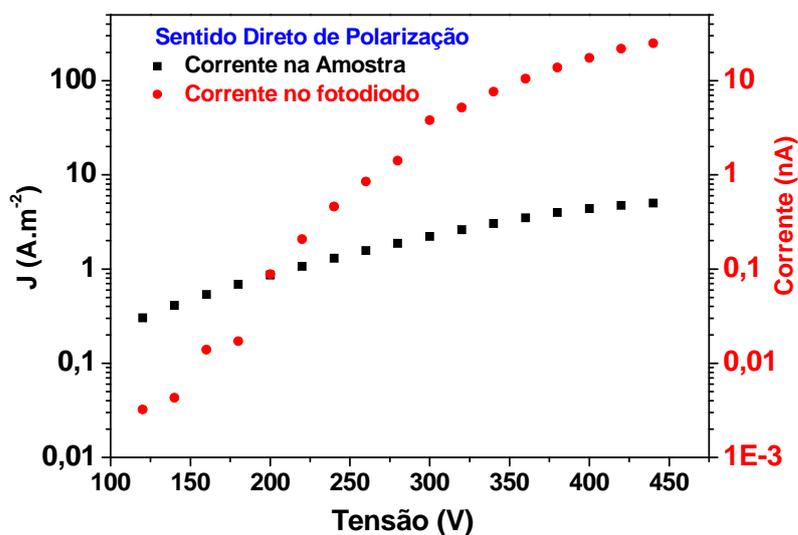


Figura 4.3.2.2 – JxV e intensidade luminosa do dispositivo formado por POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn, para o sentido direto de polarização.

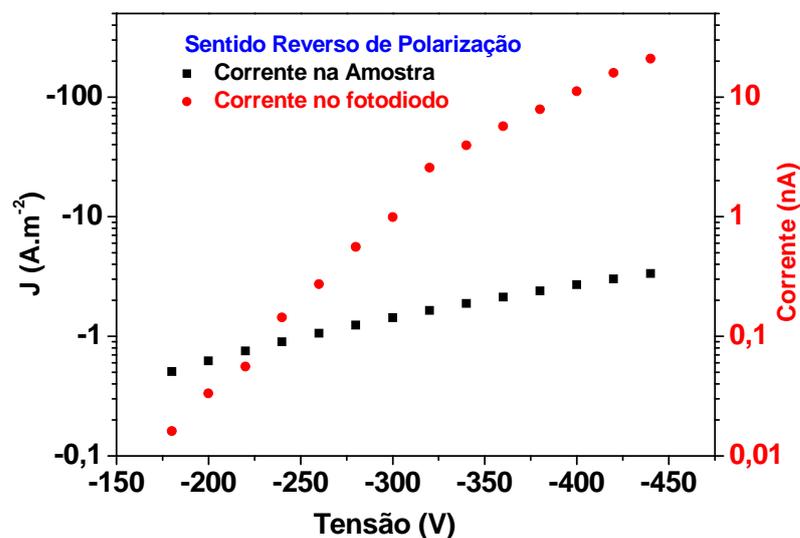


Figura 4.3.2.3 – JxV e intensidade luminosa medida no fotodiodo, do dispositivo formado por POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn, para o sentido reverso de polarização.

Das figuras 4.3.2.2 e 4.3.2.3 pode-se observar claramente que no modo direto de polarização, a luminescência tem seu início para uma tensão de aprox. 115 V, enquanto para o modo reverso este valor é de 175 V. Considerando que essa amostra apresenta espessura de 72 μm, obtém-se para o valor de “on-set” um campo elétrico de aproximadamente $1,6 \cdot 10^6$ V.m⁻¹, para o sentido direto de polarização e $2,4 \cdot 10^6$ V.m⁻¹, para o sentido reverso de polarização.

Relacionando os valores obtidos para a corrente do fotodiodo com potencial aplicado, na equação do tipo: $Intensidade = kV^n$, obtém-se os valores de 7,8 e 8.5 para o coeficiente n no sentido direto e reverso de polarização, respectivamente.

As análises das curvas de densidade de corrente versus potencial aplicado, no sentido direto e reverso de polarização, sugerem uma dependência linear da mesma. Comparando-se com os dados obtidos para a equação do tipo potência para a intensidade luminosa, surge a hipótese de que o fenômeno de luminescência possa estar relacionado ao potencial de aceleração dos elétrons, o que leva a um possível processo de catodoluminescência.

O dispositivo apresentou uma maior intensidade luminosa no sentido direto de polarização, entretanto, a intensidade no sentido reverso de polarização está próxima a da

obtida no sentido direto, conferindo uma boa operação para os dois sentidos de polarização do dispositivo.

Um fenômeno observado para esta amostra, foi o fato da mesma começar a acender pelo alumínio em um potencial muito inferior ao potencial necessário para que ocorra a luminescência pelo ITO. O potencial observado para este fenômeno foi de aproximadamente 70 V.

Observa-se na figura 4.3.2.4 o espectro de emissão luminosa do dispositivo. A intensidade neste gráfico foi normalizada para o valor unitário, sendo o máximo valor da intensidade do dispositivo localizado no comprimento de onda igual a 528 nm.

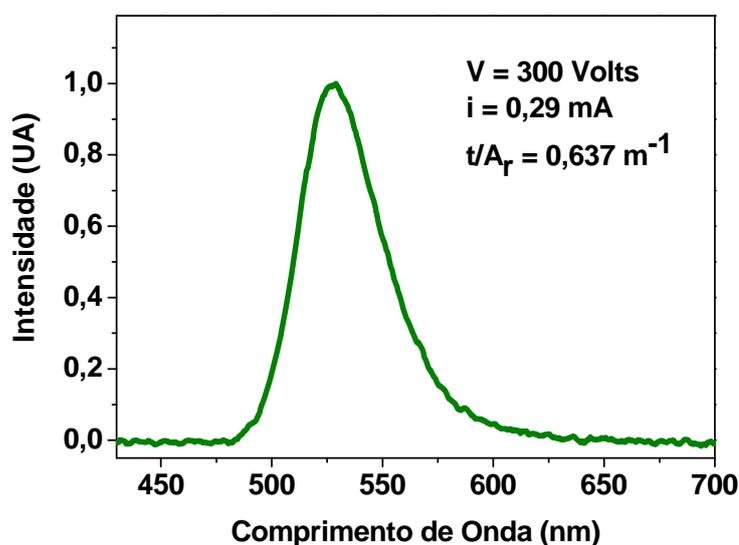


Figura 4.3.2.4 – Intensidade de emissão vs. Comprimento de onda, do dispositivo formado por POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn.

A figura 4.3.2.5 mostra o gráfico da intensidade luminosa arbitrária e da corrente em função do tempo de operação da amostra, para o comprimento de onda de 528 nm e tensão igual 550 V.

Nota-se, pelo gráfico 4.3.2.5, que a intensidade luminosa do dispositivo decresce de 60% do seu valor inicial para os primeiros 40 minutos de operação, em uma diferença de potencial constante de 550 V, permanecendo estável para os próximos 60 minutos de operação, apresentando um tempo de vida (τ_1) igual a $(9,71 \pm 0,398)$ minutos, para uma função

exponencial de primeira ordem do tipo $I = I_1 \cdot e^{-\text{Tempo}/\tau_1} + I_0$, ajustada aos dados experimentais relativos a intensidade vs. tempo, sendo o valor para a razão entre as constantes I_1/I_0 de 1,55.

O dispositivo apresentou uma boa estabilidade no tempo, permanecendo aceso por 1.010 minutos, nota-se que a corrente em função do tempo, figura 4.3.2.5, apresenta um comportamento similar ao da luminescência, atingindo um valor estável, passados 40 minutos.

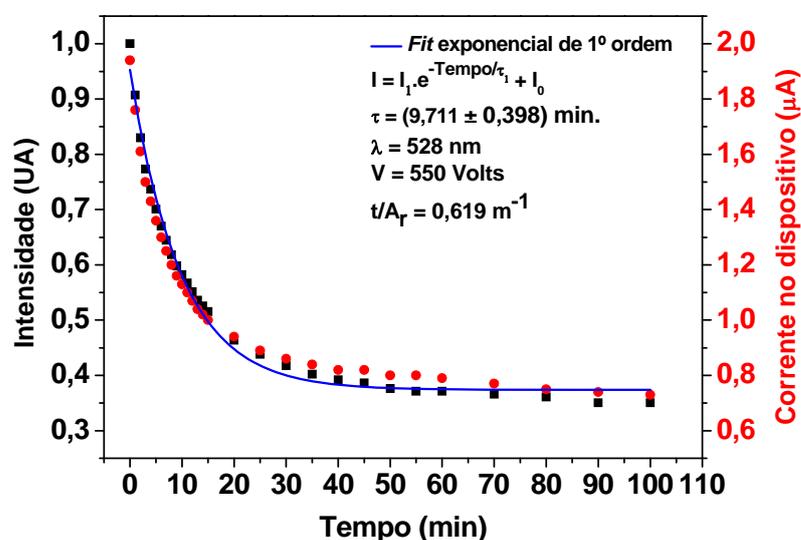


Figura 4.3.2.5 – Corrente e Intensidade de emissão luminosa contra o tempo, para o dispositivo formado por POMA/P(VDF-TrFE)70/30/Zn₂SiO₄:Mn.

As medidas realizadas revelam que, com o decorrer do tempo e com a subsequente degradação da amostra, esta não muda o espectro de emissão, portanto, podemos inferir que o processo de degradação altera somente a intensidade luminosa emitida pelo dispositivo. Ver figura 4.3.2.6.

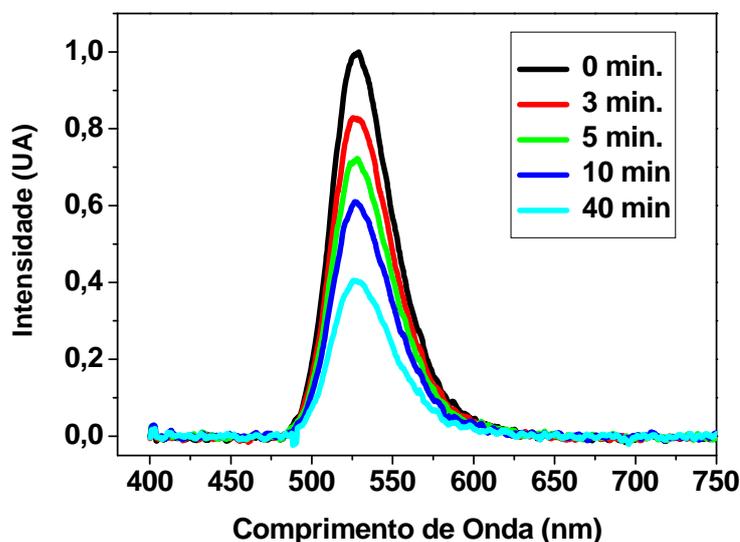


Figura 4.3.2.6 – Espectro de emissão luminosa vs. Comprimento de onda do dispositivo formado por POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn.

Outra análise importante refere-se à relação entre a espessura do dispositivo e a intensidade luminosa por ele apresentado. Para tal análise, manteve-se o potencial constante e variou-se a espessura dos dispositivos, no intervalo de 40 µm a 85 µm. A figura 4.3.2.7 mostra o gráfico da intensidade luminosa vs. espessura do dispositivo.

Observa-se claramente uma dependência da intensidade luminosa com a espessura para o sentido direto de polarização, sendo mais acentuado do que para o sentido reverso.

Para o valor próximo de 85 µm, a intensidade luminosa no sentido reverso é apenas 25% da intensidade obtida para o sentido direto de polarização.

Estes resultados, à primeira vista, parecem contraditórios se comparados aos observados para uma única amostra, em que a intensidade de luz emitida aumenta com o campo. Neste caso observa-se que há um aumento na emissão com o decréscimo do campo, ou seja, com o aumento da espessura para um potencial aplicado fixo de 225 V. Uma possível explicação para estes resultados estaria ligada ao fato de que, com o aumento da espessura, ocorre também um aumento no número de micro partículas de Zn₂SiO₄:Mn susceptíveis a excitação elétrica.

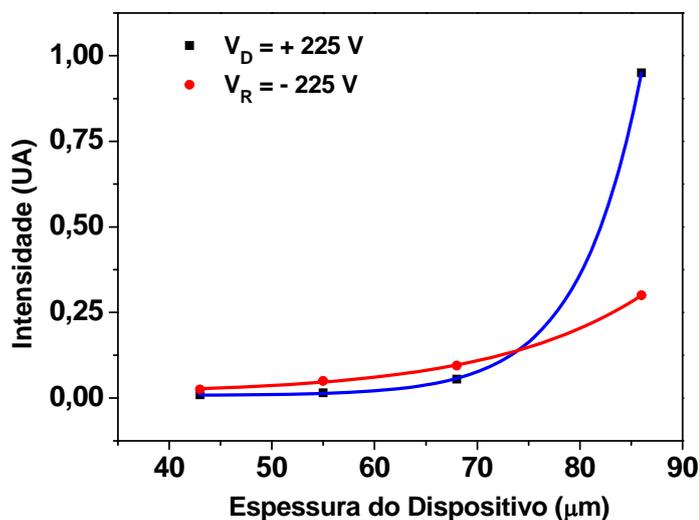


Figura 4.3.2.7 – Intensidade luminosa contra a espessura do dispositivo.

Na figura 4.3.2.8 observa-se o gráfico da intensidade luminosa vs. espessura do dispositivo para a potência constante de 23,88 mW. Nota-se claramente, que para espessuras maiores, há um aumento na eficiência energética do dispositivo, ou seja, para a mesma potencia dissipada observa-se um aumento na intensidade luminosa emitida. Com os resultados apresentados na figura 4.3.2.8, supõe-se mais uma vez, que esta característica esteja ligada ao maior número de micropartículas nas amostras mais espessas, podendo contribuir para a emissão.

Nas tabelas 4.3.2.1 e 4.3.2.2, pode-se observar alguns valores para a tensão de *on-set* dos dispositivos para diferentes espessuras, juntamente com as correntes registradas no fotodiodo.

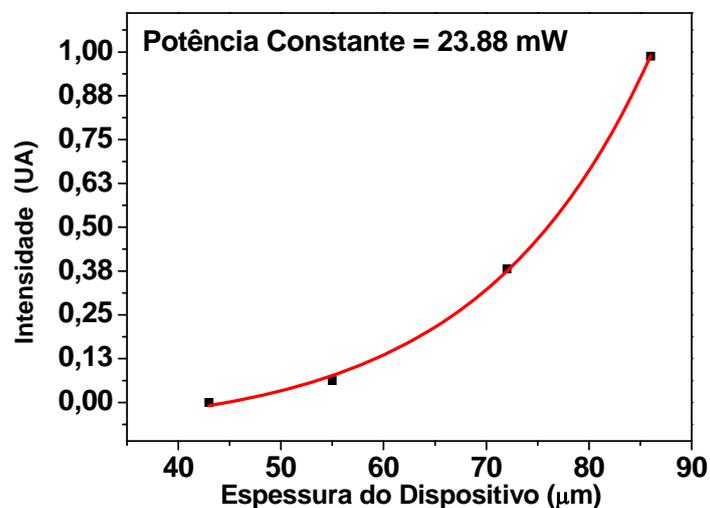


Figura 4.3.2.8 – Intensidade luminosa vs. espessura do dispositivo, para potência elétrica constante de 23,88 mW.

Tabela 4.3.2.1 – Valores de on-set, intensidade luminosa registrada no fotodiodo e potência para diferentes espessuras. Dispositivo polarizado no sentido direto.

Espessura (μm)	Tensão de <i>on-set</i> (Volts)	Potência (mW)	Corrente no Fotodiodo (nA)
80	210	40,95	0,01
72	115	5,75	...
51	200	96,00	1,01
48	218	137,34	0,63

Tabela 4.3.2.2 – Valores de on-set, intensidade luminosa registrada no fotodiodo e potência para diferentes espessuras. Dispositivo polarizado no sentido reverso.

Espessura (μm)	Tensão de <i>on-set</i> (Volts)	Potência (mW)	Corrente no Fotodiodo (nA)
80	- 220	92,84	0,01
72	- 175	8,75	...
51	- 220	80,00	1,00
48	- 230	146,05	0,62

Outro teste realizado para o dispositivo, foi de se substituir o substrato de ITO convencional por um substrato de ITO, recoberto com SiO₂ com espessura de 100 nm, na tentativa de se estudar o comportamento da intensidade luminosa do mesmo. A figura 4.3.2.9 mostra a curva JxV, para este dispositivo.

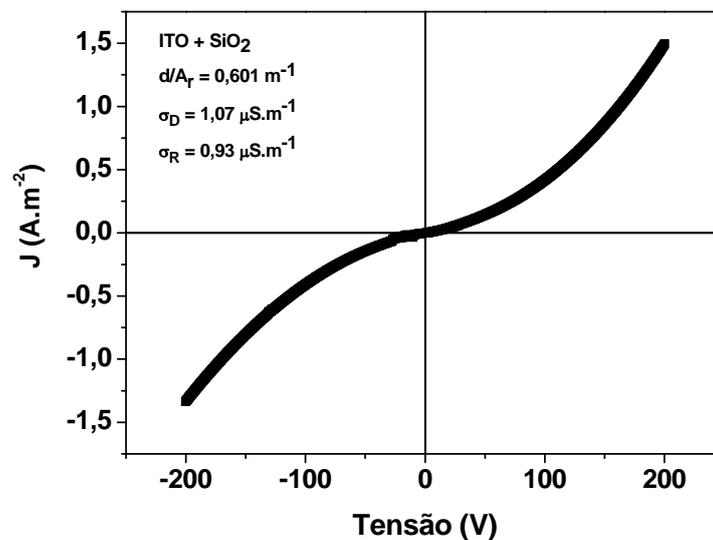


Figura 4.3.2.9 – JxV para o dispositivo formado por POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn sobre substrato de ITO recoberto com SiO₂.

Os resultados para a condutividade elétrica, da figura 4.3.2.9, mostram que, ao se adicionar a camada de SiO₂ no substrato de ITO, o dispositivo apresenta condutância no sentido direto de polarização de 1,07 $\mu\text{S.m}^{-1}$, menor se comparado com o dispositivo sem a camada de SiO₂ sobre o ITO, que é da ordem de 1,54 $\mu\text{S.m}^{-1}$. Sendo estes valores medidos para o intervalo de tensão de 50 V a 200 V no sentido direto e de -50 V a -200 V no sentido reverso.

No entanto, para a polarização reversa, o dispositivo apresenta um acréscimo de 8% em sua condutividade, levando-se em conta o erro experimental, pode-se concluir que não houve uma significativa mudança do valor da condutividade do dispositivo, indicando que a POMA é uma boa transportadora de buracos, pois não há SiO₂ entre ela e o Al.

Os dispositivos contendo SiO₂, polarizados no sentido direto, apresentaram menor luminescência, se comparados com ao dispositivo com ITO sem SiO₂, apresentando intensidade luminosa na ordem de 70% menor.

A figura 4.3.2.10 mostra o gráfico da intensidade luminosa contra o tempo.

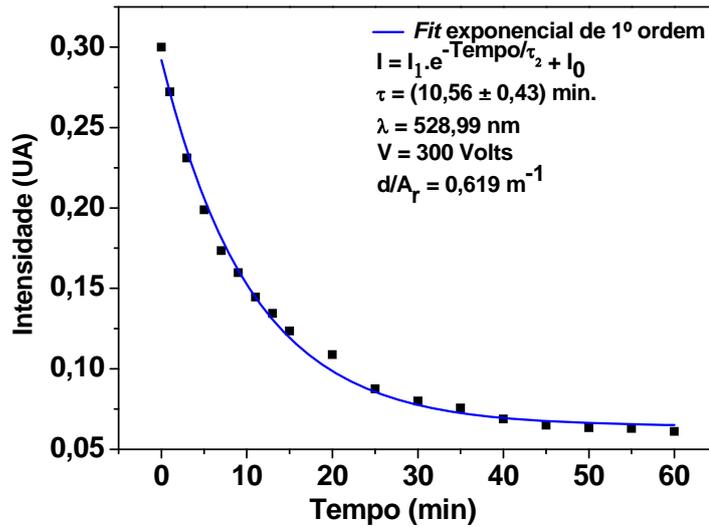


Figura 4.3.2.10 – Intensidade luminosa vs. Tempo, do dispositivo formado por POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn sobre o ITO recoberto de SiO₂.

Ajustada a função exponencial para o decaimento de primeira ordem, $I = I_1 \cdot e^{-\text{Tempo}/\tau_2} + I_0$, no gráfico da figura 4.3.2.10, obtém-se o valor para o tempo de vida (τ_2) igual a $(10,56 \pm 0,43)$ min., sendo o valor da razão entre as constantes I_1/I_0 de 3,78.

O processo de estabilização da emissão luminosa é semelhante ao processo de estabilização do dispositivo com ITO sem SiO₂, nota-se que novamente, próximo aos 40 minutos de operação, a intensidade luminosa estabiliza-se.

Comparando-se os valores para o tempo de vida da amostra sem a camada de SiO₂, com o tempo de vida do dispositivo com a camada SiO₂, $\tau_1 = (9,71 \pm 0,398)$ min. e $\tau_2 = (10,56 \pm 0,43)$ min., respectivamente, nota-se que o decaimento ocorre para uma mesma taxa, levando-se em conta os erros experimentais.

O dispositivo contendo ITO + SiO₂, foi posto para operar em corrente alternada (AC), o primeiro teste em AC consistiu na análise espectral do dispositivo ao se manter o potencial constante e variar a frequência aplicada ao dispositivo.

Na figura 4.3.2.11 pode-se observar o gráfico da intensidade luminosa vs. comprimento de onda, no intervalo de frequência de 0,2 a 1 kHz.

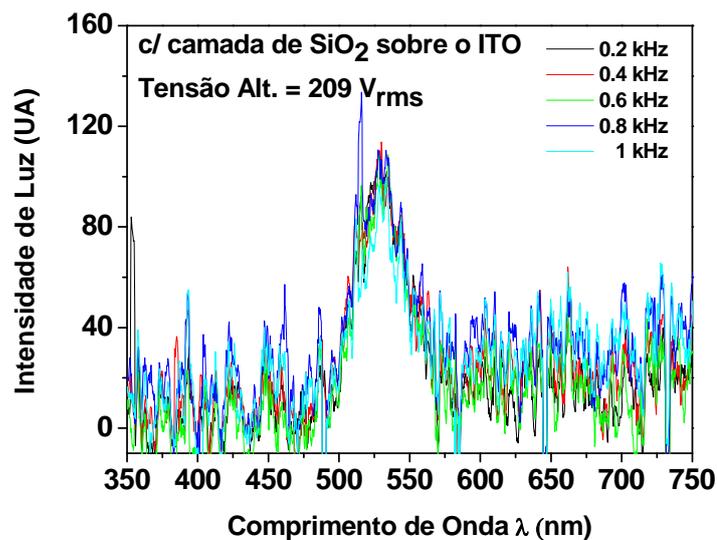


Figura 4.3.2.11 – Espectro de emissão em função da frequência de operação.

Pelo gráfico acima esboçado, observa-se, que o espectro de emissão não depende da frequência aplicada.

A intensidade de emissão da amostra também não mudou com a variação da frequência, indicando que a intensidade de emissão possa ser uma função do potencial aplicado.

A figura 4.3.2.12 mostra o gráfico da intensidade luminosa vs. comprimento de onda, para a frequência fixa de 1,8 kHz.

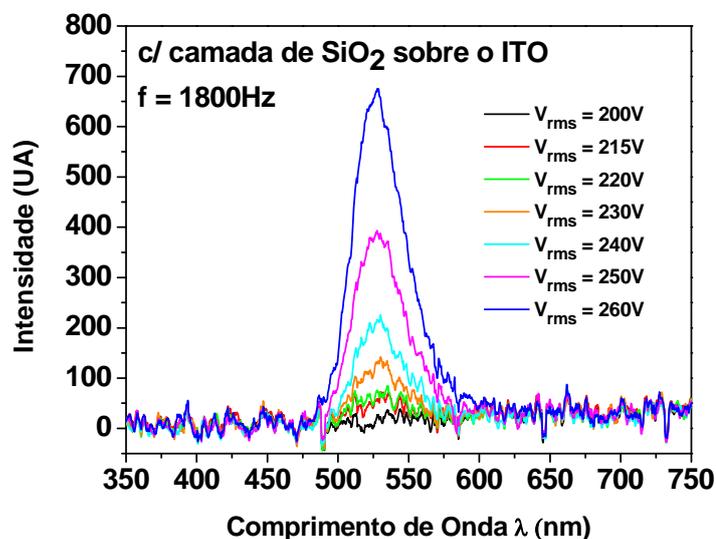


Figura 4.3.2.12 – Espectro de emissão em função do potencial aplicado, com frequência constante. Dispositivo feito de POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn, com uma camada de SiO₂ sobre o ITO.

Observa-se, pelo gráfico da figura 4.3.2.12, que ao aumentar a tensão aplicada na amostra, esta não tem seu pico do espectro de emissão deslocado para outro valor de comprimento de onda, ou seja, seu espectro de emissão não depende da tensão aplicada. Sendo, então, esta responsável pela variação da intensidade luminosa na amostra, mostrando que a intensidade de emissão luminosa é de fato função do potencial aplicado e não da frequência aplicada.

4.3.3 - POMA/P(VDF-TrFE)/ZnAl₂O₄:Tb.

A figura 4.3.3.1 mostra a curva JxV do dispositivo formado por POMA/P(VDF-TrFE)/ZnAl₂O₄:Tb.

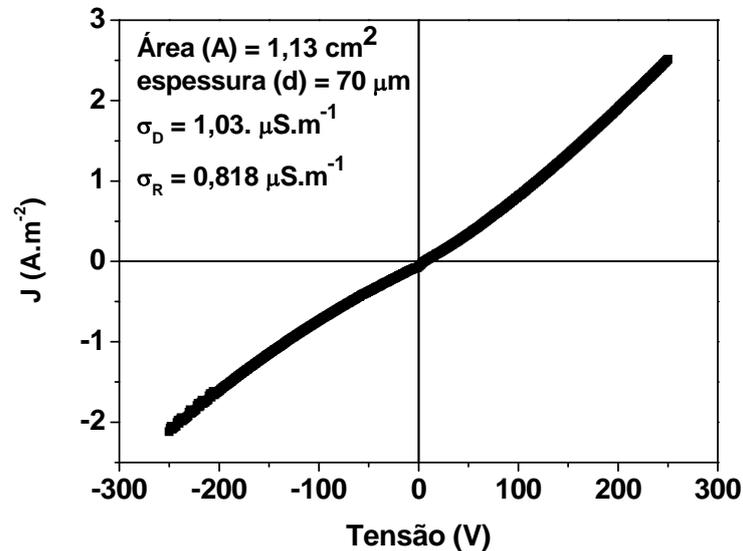


Figura 4.3.3.1 – JxV do dispositivo formado por POMA/P(VDF-TrFE)/ZnAl₂O₄:Tb.

Os valores das condutividades σ_D , referente à polarização direta da amostra e σ_R , polarização reversa, são iguais a $1,03 \text{ S.m}^{-1}$ e $0,818 \text{ } \mu\text{S.m}^{-1}$, respectivamente, medidas no intervalo de tensão 0 V a 200 V no sentido direto e 0 V a -200 V no sentido reverso.

Esta amostra não apresentou luminescência, porém os valores da condutividade elétrica estão dentro do esperado para o compósito polimérico.

4.3.4 - POMA/P(VDF-TrFE)/Y₂O₂S:Eu.

A figura 4.3.4.1 mostra a curva JxV do dispositivo formado por POMA/P(VDF-TrFE)/Y₂O₂S:Eu.

O dispositivo não apresentou luminescência, os valores para as suas condutividades elétricas foram: $\sigma_D = 3,75 \text{ } \mu\text{S.m}^{-1}$ e $\sigma_R = 2,56 \text{ } \mu\text{S.m}^{-1}$, medidas no intervalo de tensão 0 V a 200 V no sentido direto e 0 V a -200 V no sentido reverso.

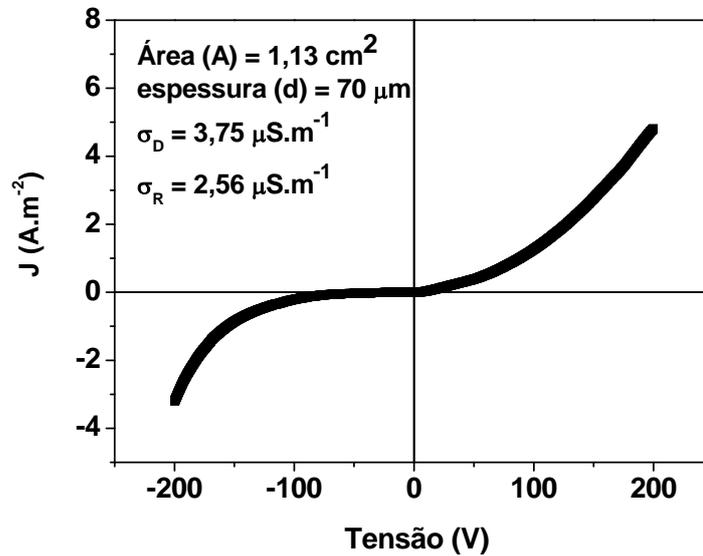


Figura 4.3.4.1 – JxV do dispositivo formado por POMa/P(VDF-TrFE)/Y₂O₂S:Eu.

4.3.5 - POMa/P(VDF-TrFE)/ZnAl₂O₄:Eu.

A figura 4.3.5.1 mostra a curva JxV do dispositivo formado por POMa/P(VDF-TrFE)/ZnAl₂O₄:Eu.

O dispositivo não apresentou luminescência, os valores para as suas condutividades elétricas foram: $\sigma_D = 4,31 \text{ nS.m}^{-1}$ e $\sigma_R = 3,88 \text{ nS.m}^{-1}$, sendo os valores da condutividade para este material, muito abaixo do esperado, medidas no intervalo de tensão 0 V a 200 V no sentido direto e 0 V a -200 V no sentido reverso.

Uma possível explicação para a condutividade apresentar valores na ordem de 10^{-9} , deve-se ao fato de uma possível reação química do luminóforo utilizado com o TSA, acarretando na desprotonação da POMa.

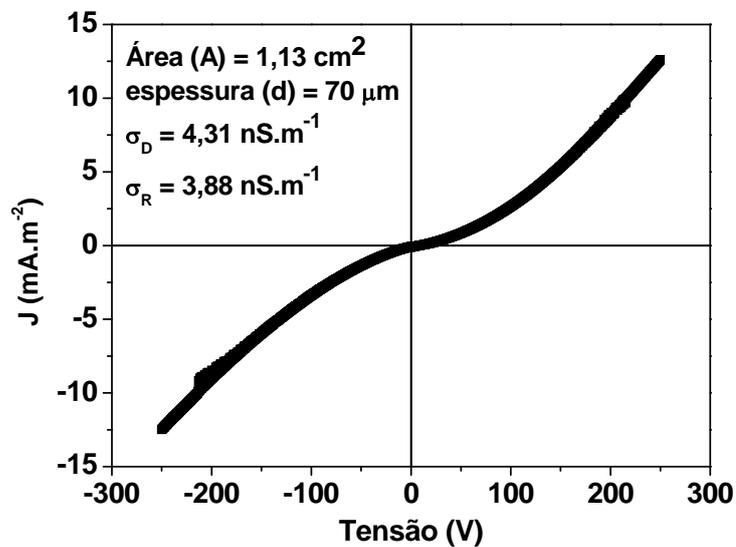


Figura 4.3.5.1 – JxV do dispositivo formado por POMA/P(VDF-TrFE)/ZnAl₂O₄:Eu.

4.3.6 - POMA/P(VDF-TrFE)/Y₂SiO₅:Ce.

Observa-se na figura 4.3.6.1 a curva JxV do dispositivo formado por POMA/P(VDF-TrFE)/Y₂SiO₅:Ce.

O dispositivo não apresentou luminescência, os valores para as suas condutividades elétricas foram: $\sigma_D = 0,65 \mu\text{S.m}^{-1}$ e $\sigma_R = 0,28 \mu\text{S.m}^{-1}$, valores dentro do esperado, na ordem de 10^{-6} , medidos no intervalo de tensão 0 V a 200 V no sentido direto e 0 V a -200 V no sentido reverso.

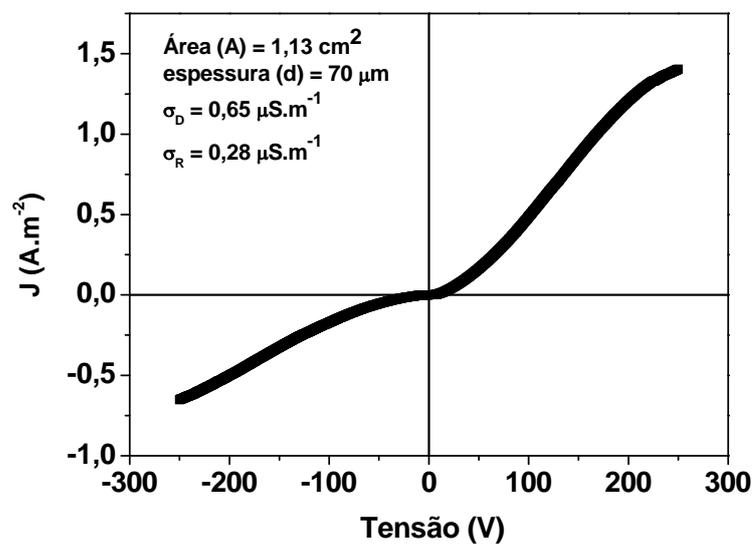


Figura 4.3.6.1 – JxV do dispositivo formado por POMA/P(VDF-TrFE)/Y₂SiO₅:Ce.

Na tabela 4.3.3 pode-se observar os valores para as condutividades elétricas dos dispositivos, para a polarização direta e reversa em DC, e os respectivos valores máximos de intensidade luminosa.

Tabela 4.3.3 – Valores de condutividade elétrica e intensidade luminosa apresentados pelos dispositivos, operados em DC.

Amostra	σ_D ($\mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)	σ_R ($\mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)	Máxima intensidade luminosa apresentada (UA)
POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn.	1,54	0,86	1
POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn sobre substrato de ITO recoberto com SiO₂.	1,07	0,93	0,3
POMA/P(VDF-TrFE)/ZnAl₂O₄:Tb.	1,03	0,818	...
POMA/P(VDF-TrFE)/Y₂O₂S:Eu.	3,75	2,56	...
POMA/P(VDF-TrFE)/ZnAl₂O₄:Eu.	0,0043	0,0038	...
POMA/P(VDF-TrFE)/ Y₂SiO₅:Ce.	0,65	0,28	...

4.4 - P(VDF-TrFE)/Luminóforo/P(VDF-TrFE)

Os dispositivos a seguir foram feitos usando a metodologia aprestada no capítulo 3, item 3.2 b, sendo as medidas de condutividade elétrica, espectroscópicas e de intensidade luminosa, DC/AC, realizadas de acordo com a metodologia descrita no capítulo 3, item 3.5.

Os luminóforos utilizados foram: ZnS:Ag, Y₂O₂S:Eu, Y₂SiO₅:Ce e Zn₂SiO₄:Mn.

4.4.1 - P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn/P(VDF-TrFE)

O dispositivo apresentou luminescência ao se aplicar uma corrente elétrica alternada sobre o mesmo, tendo a espessura de 9 μm e área de 0,72 cm^2 . A figura 4.4.1.1 mostra o gráfico da emissão espectral para este dispositivo, operando em $V_{\text{RMS}} = 181,6 \text{ V}$, $i = 9,28 \mu\text{A}$ e $f = 401,8 \text{ Hz}$. Nota-se que para este dispositivo o consumo de energia é baixo, igual a 3,73 mW.

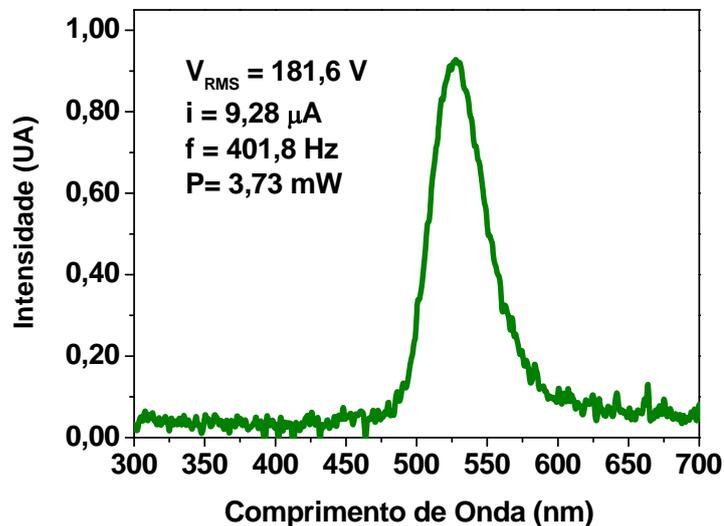


Figura 4.4.1.1 – Intensidade vs. Comprimento de onda, do dispositivo formado por P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn/P(VDF-TrFE).

Outro dado relevante se dá pelo fato do pico de emissão estar também em 528 nm, ou seja, a emissão não depende da matriz polimérica utilizada, sendo os valores apresentados para as coordenadas CIE para este material iguais a $x = 0,208$ e $y = 0,704$, valores estes extraídos do *datasheet* do fabricante (Phosphor Technology)^[34].

A figura 4.4.1.2 mostra o gráfico da densidade de corrente vs. potencial aplicado no dispositivo.

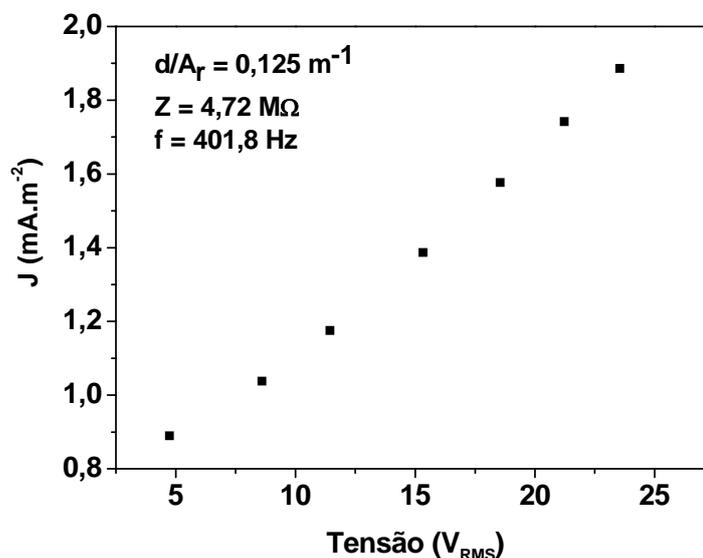


Figura 4.4.1.2 – JxV do dispositivo formado por P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn/P(VDF-TrFE).

A análise realizada no gráfico 4.3.16, revela que a impedância (Z) para este material é de 4,72 MΩ.

4.4.2 - P(VDF-TrFE)/ZnS:Ag/P(VDF-TrFE).

Na figura 4.4.2.1 observa-se a intensidade de luz emitida em função do comprimento de onda para o dispositivo formado por P(VDF-TrFE)/ZnS:Ag/P(VDF-TrFE). Os valores para a tensão e corrente utilizados na operação desta medida foram de V_{RMS} = 180 V e i = 0,52 mA, para uma frequência de 400,2 Hz.

Comparando-se os valores do dispositivo formado por P(VDF-TrFE)/ZnS:Ag/P(VDF-TrFE), com os valores obtidos para o dispositivo feito de P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn/P(VDF-TrFE), nota-se que o consumo de energia e a intensidade de emissão foram na ordem de 480% maior para a intensidade luminosa e 2.489% maior para a potência elétrica.

O pico de emissão para esta amostra situa-se em 458 nm.

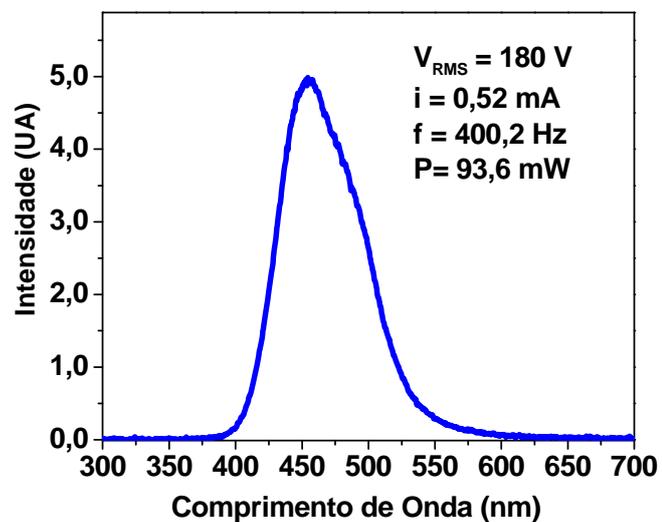


Figura 4.4.2.1 – Intensidade vs. Comprimento de onda, do dispositivo formado por P(VDF-TrFE)/ZnS:Ag/P(VDF-TrFE).

Na figura 4.4.2.2 pode-se observar o gráfico JxV do dispositivos.

Para a frequência de 400,2 Hz, o dispositivo apresentou uma impedância de 0,36 M Ω , 13 vezes menor em ordem de grandeza, do que a apresentada pelo dispositivo feito de P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn/P(VDF-TrFE), sendo a razão entre a espessura e a área para este dispositivo é de 0,125 m⁻¹.

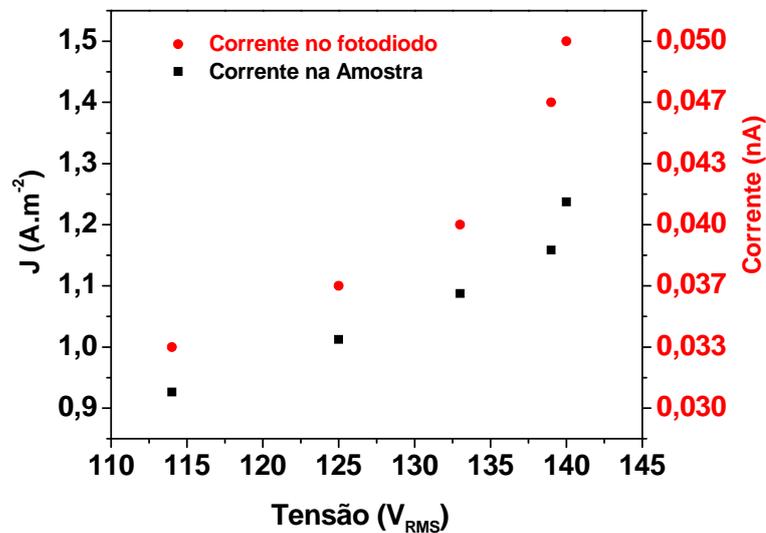


Figura 4.4.2.2 – $J \times V$ e da intensidade vs. Tensão, do dispositivo formado por P(VDF-TrFE)/ZnS:Ag/ P(VDF-TrFE).

A figura 4.4.2.3 mostra o gráfico da intensidade luminosa registrada pelo fotodiodo, contra o tempo. Nota-se pelo gráfico que a amostra não possui um tempo de vida muito longo, ficando acesa por apenas 48 minutos. Uma possível explicação para este fato, pode vir da degradação dos contatos elétricos do dispositivo por estar operando com correntes mais elevadas.

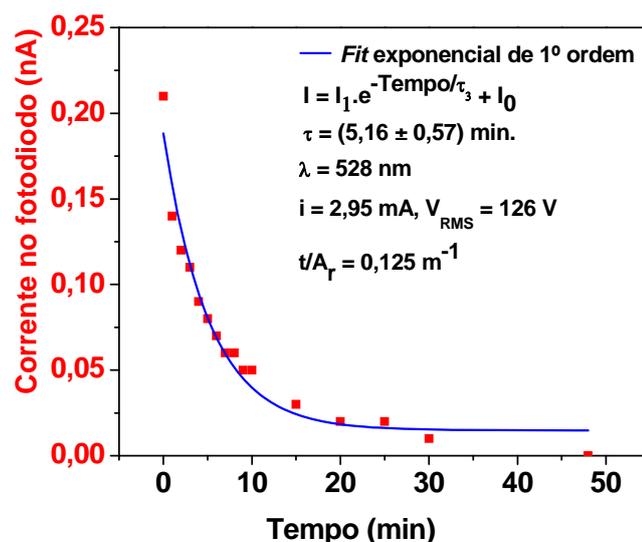


Figura 4.4.2.3 – Corrente contra o tempo para o dispositivo formado por P(VDF-TrFE)/ZnS:Ag/ P(VDF-TrFE).

Ajustada a função exponencial para o decaimento de primeira ordem, $I = I_1 \cdot e^{-\text{Tempo}/\tau_3} + I_0$, no gráfico da figura 4.4.2.3, obtém-se o valor para o tempo de vida (τ_3) igual a $(5,16 \pm 0,57)$ min., sendo o valor da razão entre as constantes I_1 e I_0 de 0,86.

A figura 4.4.2.4 mostra uma foto tirada do dispositivo em operação para o potencial de 180 V_{RMS} e corrente de 90 mA na frequência de 400,2 Hz, estando o pico de emissão situado no comprimento de onda igual a 480 nm e sua coordenada CIE, segundo o *datasheet* do fabricante (Phosphor Technology), é de $x = 0,147$ e $y = 0,076$ ^[34].

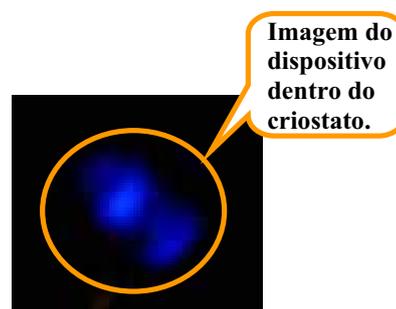


Figura 4.4.2.4 – Foto do dispositivo em operação.

4.4.3 - P(VDF-TrFE)/Y₂O₂S:Eu/P(VDF-TrFE).

Os dispositivos para esta classe de amostras não revelaram luminescência, entrado em curto muito facilmente. As micrografias da figura 4.2.5 revelam que as amostras possuem buracos relativamente grandes, para a razão entre a sua espessura e área, o que provavelmente possa ser a causa para a ocorrência dos curtos-circuitos apresentados pela amostra, como discutido no capítulo 4, item 4.2.b.

No gráfico da figura 4.4.3.1 observa-se a curva JxV para o dispositivo.

A análise realizada no gráfico 4.4.3.1, revela que a impedância para este material é de 3,61 MΩ, para a frequência de 400,1 Hz.

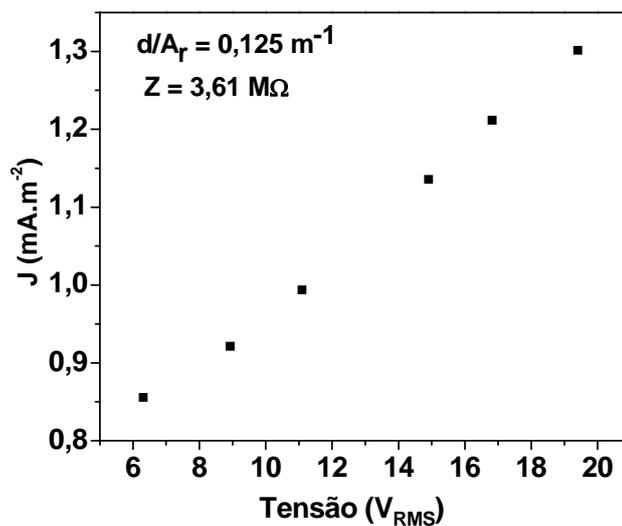


Figura 4.4.3.1 – JxV do dispositivo formado por P(VDF-TrFE)/Y₂O₂S:Eu/ P(VDF-TrFE).

4.4.4 - P(VDF-TrFE)/Y₂SiO₅:Ce/P(VDF-TrFE).

Para este dispositivo, os resultados não foram satisfatórios. O dispositivo entrava em curto-circuito para baixas tensões, o que impossibilitava a aquisição de dados para a construção do gráfico JxV. Um dos motivos da impossibilidade de aquisição dos dados, deve-se ao fato das limitações da fonte de tensão utilizada, em que o mínimo de tensão por ela aplicada é o suficiente para ocasionar um curto-circuito.

Nota-se, pelas micrografias da figura 4.2.6, que este dispositivo foi o que apresentou o pior resultado, no que se refere à morfologia do filme formado. Logo, a possibilidade de ocorrência de um curto-circuito é maior, devida à espessura do filme se comparado com as dimensões do Y₂SiO₅:Ce e seus aglomerados formados no filme.

4.4.5 - P(VDF-TrFE)/ZnS:Ag/P(VDF-TrFE), FLEXÍVEL.

Como proposto no capítulo 3, item 3.2 b, o dispositivo feito sem o substrato de ITO, substituído por alumínio, no intuito de torná-lo flexível, funcionou de acordo com o esperado.

Para este dispositivo a espessura foi aumentada, com o objetivo de melhorar suas propriedades mecânicas. A razão entre a espessura e a área foi de $0,5 \text{ m}^{-1}$, 4 vezes maior do que a apresentada para os dispositivos caracterizados no item 4.3 h, do presente capítulo.

O gráfico da figura 4.4.5.1 mostra a curva JxV do dispositivo, a análise dos dados para uma frequência de 400,0 Hz revelou uma impedância do dispositivo de $0,37 \text{ M}\Omega$.

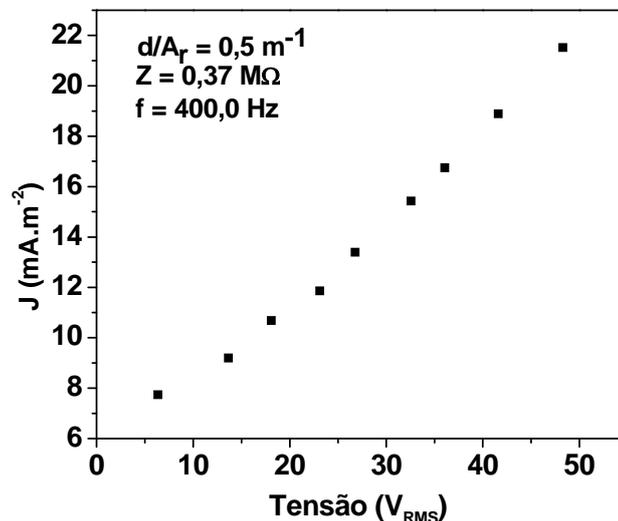


Figura 4.4.5.1 – JxV do dispositivo formado por P(VDF-TrFE)/ZnS:Ag/P(VDF-TrFE), flexível.

A figura 4.4.5.2 divide-se em duas fotos tiradas do dispositivo, dentro do criostato. A foto **a**. mostra o dispositivo sem a aplicação do potencial, desligado, na foto **b** pode-se observar o dispositivo em operação com um potencial aplicado de $280 V_{RMS}$, corrente de $4,09 \mu\text{A}$ e frequência de 400,0 Hz.

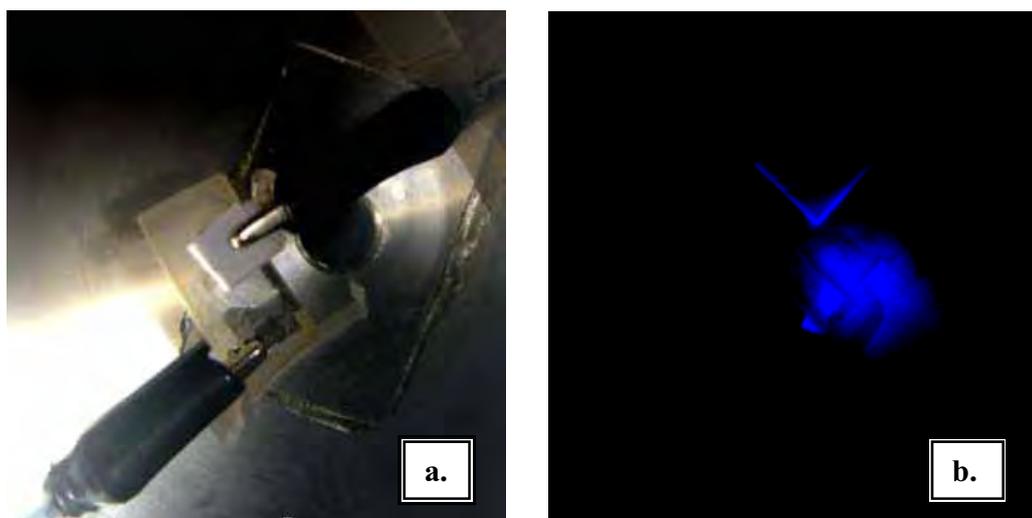


Figura 4.4.5.2 – a. Dispositivo desligado dentro do criostato. b. Dispositivo operando dentro do criostato.

Na tabela 4.4.1, pode-se observar os valores apresentados para as impedâncias e o máximo valor obtido para a intensidade luminosa dos dispositivos operados em AC.

Tabela 4.4.1 – Valores da impedância e da intensidade luminosa apresentados pelos dispositivos, operados em AC.

Amostra	Z (MΩ)	Máxima intensidade luminosa apresentada (UA)
P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn/ P(VDF-TrFE)	4,72	1
P(VDF-TrFE)/ZnS:Ag/ P(VDF-TrFE)	0,36	4,8
P(VDF-TrFE)/Y₂SiO₅:Ce/ P(VDF-TrFE)
P(VDF-TrFE) /Y₂O₂S:Eu/ P(VDF-TrFE)	3,61	...
P(VDF-TrFE)/ZnS:Ag/ P(VDF-TrFE), FLEXÍVEL	0,37	Não medida

4.5 – MOSTRADOR DE SETE-SEGMENTOS.

O mostrador de setes-segmentos, proposto no capítulo 3 item 3.3, funcionou de acordo com os objetivos propostos.

A potência consumida pelo mostrador ficou entre 13,2 mW e 40,6 mW, para a contagem de 0 à 9, efetuada pelo mostrador, sendo a potencia máxima consumida pelo *driver* de 15 mW. Para as propriedades elétricas e espectroscópicas do mostrador, o item 4.3 b deste capítulo pode ser usado como parâmetro, visto que se trata do mesmo compósito para a formação do mostrador.

A figura 4.5.1 mostra a seqüência de números de 0 à 9, apresentada pelo mostrador, sobre controle do *driver*.

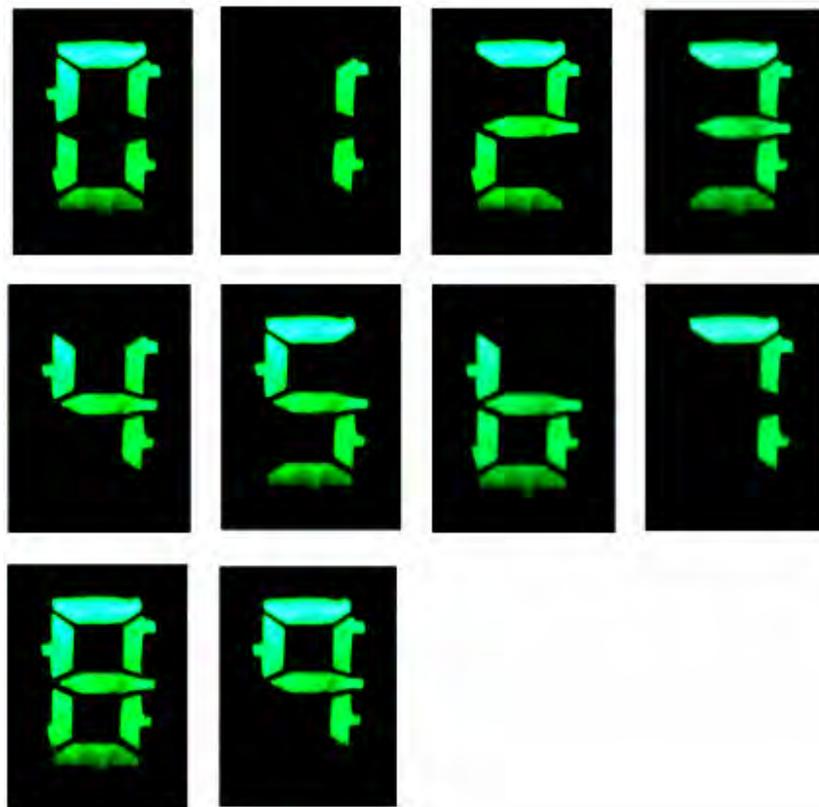


Figura 4.5.1 – Mostrador de sete-segmentos em operação, controlado pelo *driver*.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES.

Em linhas gerais a avaliação para este trabalho foi positiva.

O desafio experimental em preparar dispositivos luminescentes, pela forma em que estes foram feitos nesta dissertação é muito grande. Porém, felizmente, estes puderam ser feitos e seus resultados reproduzidos, valendo-se de uma metodologia adequada.

Do ponto de vista científico e tecnológico, a proposta desta dissertação abrange parâmetros relacionados à vanguarda dos dispositivos luminescentes, parâmetros estes, indo desde a construção de um dispositivo luminescente flexível, quanto à construção de um mostrador a partir de um compósito polimérico híbrido.

Para os dispositivos feitos a partir de POMA/P(VDF-TrFE)/Luminóforo, o dispositivo que apresentou resultado foi o que utilizou $Zn_2SiO_4:Mn$. Para os demais luminóforos, não houve luminescência.

Possivelmente, a luminescência não ocorreu para os dispositivos utilizando POMA/P(VDF-TrFE) e $ZnS:Ag$, ou $ZnAl_2O_4:Tb$, ou $ZnAl_2O_4:Eu$, ou $Y_2O_2S:Eu$, ou $Y_2O_3:Eu$ ou $Y_2SiO_5:Ce$, por reação química dos luminóforos com o TSA ou por não atingirem a energia necessária para excitar o ativador do luminóforo.

A boa aderência do compósito feito por POMA/P(VDF-TrFE)/ $Zn_2SiO_4:Mn$ ao substrato, possibilitou a construção do mostrador com uma boa qualidade de filme formado sobre o ITO corroído.

O consumo apresentado pelo mostrador foi baixo, ficando entre os valores de 13,2 mW a 40,6 mW, caracterizando-se como um mostrador de baixo consumo de energia. Para fins comerciais, o mostrador de sete-segmentos ainda precisa ser estudado para que seu potencial de operação reduza-se, na ordem de alguns volts.

Os dispositivos feitos de POMA/P(VDF-TrFE)/ $Zn_2SiO_4:Mn$ apresentaram boa estabilidade no tempo, pela análise dos resultados observou-se luminescência por cerca de 1010 min. As análises feitas relacionando-se a espessura e a intensidade luminosa, destes

dispositivos, revelam um resultado interessante, ao aumentar-se a espessura da amostra, aumenta-se a intensidade de sua luminescência, na faixa analisada de 40 μm a 85 μm .

Na tentativa de se aumentar a intensidade luminosa do dispositivo, depositou-se material isolante, SiO_2 , sobre o ITO, entretanto, os resultados obtidos não foram satisfatórios, ficando a intensidade do dispositivo cerca de 70% abaixo da intensidade apresentada pelo dispositivo sem a camada de SiO_2 .

Utilizou-se tensão alternada para o dispositivo contendo SiO_2 e verificou-se que a intensidade da emissão luminosa só depende da tensão aplicada e não da frequência utilizada.

Para a classe dos dispositivos feitos de P(VDF-TrFE)/Luminóforo/P(VDF-TrFE) obteve-se bons resultados, em especial o dispositivo flexível feito de P(VDF-TrFE)/ZnS:Ag/P(VDF-TrFE), pelo caráter inovador.

No que se refere à morfologia, observou-se a dependência de um filme com um mínimo de buracos na superfície, para o máximo de 1 μm de raio, para um bom funcionamento. Os dispositivos que obtiveram buracos na ordem de 4 μm , não acenderam e entraram em curto-circuito em tensões bem baixas, da ordem de 20 V_{RMS} .

O dispositivo feito de P(VDF-TrFE)/ZnS:Ag/P(VDF-TrFE) apresentou um tempo de vida útil de 48 min. Para este dispositivo o pico de emissão foi em 458 nm.

O dispositivo formado por P(VDF-TrFE)/ Zn_2SiO_4 :Mn/P(VDF-TrFE), apresentou uma intensidade luminosa cerca de 480% menor, do que a obtida pelo dispositivo de P(VDF-TrFE)/ZnS:Ag/P(VDF-TrFE), e também uma condutividade elétrica, na ordem de 1000 menor. O pico de emissão para o dispositivo contendo P(VDF-TrFE)/ Zn_2SiO_4 :Mn situou-se em 528 nm, o mesmo obtido para o dispositivo composto por POMA/P(VDF-TrFE)/ Zn_2SiO_4 :Mn.

CAPÍTULO 6

6. PROPOSTAS PARA ESTUDOS FUTUROS.

1. Estudar os luminóforos, que emitam no espectro compreendido pelo vermelho, no intuito de se fazer dispositivos de compósitos poliméricos luminescentes com estes materiais.
2. Adicionar a POMA no desenvolvimento dos dispositivos flexíveis e verificar se com o aumento da condutância, o potencial para que ocorra a luminescência diminui.
3. Estudar a aplicação de uma camada de um material, inorgânico ou polimérico, sobre o ITO, capaz aumentar a injeção de carga no dispositivo.
4. Para os dispositivos formados por P(VDF-TrFE)/Luminóforo/P(VDF-TrFE), substituir a primeira camada de P(VDF-TrFE) por um polímero que tenha um solvente não comum ao do P(VDF-TrFE). No intuito de se adicionar a última camada de P(VDF-TrFE) sobre o luminóforo, o solvente não venha a se infiltrar e dissolver a primeira camada de P(VDF-TrFE), possibilitando que o luminóforo decante na solução e atinja o ITO, formando buracos.
5. Estudar o comportamento dos dispositivos usando diferentes eletrodos sobre o mesmo filme polimérico.
6. Sistematizar e fazer uma maior estatística das características elétricas de cada dispositivo.

REFERÊNCIAS

- [1] ZIEMELIS, K. Display technology: Glowing developments. Nature, London, n. 399, p. 408 – 411, 3 Jun. 1999.
- [2] SHEU, J. K.; CHANG, S. J.; KUO, C. H.; Su, Y. K. Senior Member, IEEE, WU, L. W.; LIN, Y. C.; LAI, W. C.; TSAI, J. M.; CHI, G. C.; WU, R. K. IEEE Phot. Technol. Letters, n. 1, v. 15, p. 18 – 20, Jan. 2003.
- [3] SUN, X. W.; KWOK, H. S. Pulsed laser deposition of silicate phosphor thin films. Appl. Phys. A, Berlin, v. 69, Suppl., p. S39 - S43, 1999.
- [4] CHAKHOVSKOI, A. G.; KESLING, W. D.; TRUJILLO, J. T.; HUNT, C. E. Phosphor selection constraints in application of gated field-emission microcathodes to flat panel displays. J. Vac. Sci. Technol. B, New York, n. 12, v. 2, p. 785-789, Mar/Apr. 1994.
- [5] KANG, Y. C.; PARK, H. D. Brightness and decay time of Zn₂SiO₄:Mn phosphor particles with spherical shape and fine size. Appl. Phys. A, Berlin, n. 77, p. 529 – 532, 2003.
- [6] LIMA, S. A. M.; DAVOLOS, M. R.; LEGNANI, C.; QUIRINO, W. G.; CREMONA, M. Low voltage high intensity electroluminescence of europium in zinc oxide thin films. J. of Alloys and Comp., v. 418, p. 35-38, 2006.
- [7] FRIEND, R. H.; GYMER, R. W.; HOLMES, A. B.; BURROUGHES, J. H.; MARKS, R. N.; TALIANI, C.; BRADLEY, D. D. C.; SANTOS, D. A.; BRÉDAS, J. L.; LÖGDLUND, M.; SALANECK, W. R. Electroluminescence in conjugated polymers. Nature, London, n. 397, p. 121 – 128, 14 Jan. 1999.
- [8] JIN, H. Research on organic light-emitting display. Apresenta texto sobre displays de OLED. Disponível em: <<http://www.j-i-n.name/research.html>>. Acesso em: 30 Jan. 2008.
- [9] SIEGEL, A. DESMA 256 – Actuators. Apresenta texto sobre dispositivos eletrônicos. Disponível em: <<http://users.dma.ucla.edu/~datadreamer/256/actuators.html>>. Acesso em: 30 Jan. 2008.
- [10] FRANCO, C.; SOLDI, V. Plásticos fantásticos: polímeros que são condutores elétricos. Apresenta texto sobre polímeros condutores e mostra algumas aplicações. Disponível em: <<http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/exemplar14.htm>>. Acesso em: 08 de Nov. 2007.

- [11] MISHA, K.C.; JOHNSON, K. H.; DEBOER, B. G.; BERKOWITZ, J. K.; OLSEN, J.; Dale, E. A.; First principals investigation of electronic structure and associated properties of zinc orthosilicate phosphors. J. Lumin., Amsterdam, n. 47, p. 197 – 206, 1991.
- [12] FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; DE PAOLI, M. –A. Polímeros Condutores. Quím. Nov. Esc., São Paulo, v. 11, p. 13-17, 2000.
- [13] HEEGER, J. A. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. Synth. Met., Lausanne, n. 125, p. 23 – 42, 2002.
- [14] GREENHAM, N. C.; FRIEND, R. H. Semiconductor device physics of conjugated polymers. Sol. Stat. Phys., New York, v. 49, p. 1, 1995.
- [15] BRÉDAS, J. L.; STREET, G. B., Polarons, bipolarons and solitons in conductive polymers. Acc. Chem. Res., Washington, v. 18, p. 309 – 315, 1985.
- [16] SU, W. P.; SCHRIERFFER, J. R.; HEEGER, J. A. Solitons in polyacetylene. Phys. Rev. Lett., Amsterdam, v. 42, p. 1698 – 1701, 1979.
- [17] SKOTHEIM, T. A.; ELSENBAUMER, R. L.; REYNOLDS, J. R. Handbook of conducting polymers: Ion implantation doping of electroactive polymers and device fabrication. 2. ed. New York: Marcel Dekker Inc, 1998. p. 589 – 638.
- [18] FRIEND, R. H. Electronic properties of conjugated polymers, Phys. Chem. Elec. Ions in Cond. Mat., Philadelphia, p. 625, 1984.
- [19] GONCALVES, D.; SANTOS, D. S.; MATTOSO, L. H. C.; KARASZ, F. E.; AKCELRUD, L.; FARIA, R. M. Poly-o-Methoxyaniline: Solubility, deprotonation-protonation process in solution and cast films. Synth. Met., Lausanne, v. 90, p. 5 – 11, 1997.
- [20] MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades, Química Nova, São Paulo, n.4, v.19, p. 388 – 398, 1996.
- [21] GAZOTTI JR. A. W. Preparação e caracterização da poli(o-metoxianilina) dopada com ácidos funcionalizados e sua utilização em aplicações de interesse tecnológico, 1998. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 1998.
- [22] A. RAY, G. E. ASTURIAS, D. L. KESHNER, A. F. RICHTER, A. G. MACDIARMID, A. J. EPSTEIN. Polyaniline: Doping, structure and derivatives. Synth. Met., Lausanne, 29 (1989) E141
- [23] BISCUOLA, M. A. Desenvolvimento e caracterização de dispositivos luminescentes

híbridos, 2006. Dissertação de Mestrado – IGCE – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006.

[24] CAPITÃO, R. C. Estudo Morfológico do PVDF e de Blendas PVDF/P(VDF-TrFE), 2002. Dissertação de mestrado Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

[25] CAI, L.; QU, H.; LU, C.; DUCHARME, S.; DOWBEN, P. A.; ZHANG, J., Surface Structure of Ultrathin Copolymer Films of Ferroelectric Vinylidene Fluoride (70%) with Trifluoroethylene (30%) on Graphite, Phys. Rev. B v. 70, p. 1- 7, 2004.

[26] MALMONGE, L. F.; MATTOSO, L. H. C. Morphology of poly(vinylidene fluoride) and poly(o-metoxianilina) blends, Synth. Met., Lausanne, v. 69, p. 123-124, 1995.

[27] VIJ, D. R. **Luminescence of Solids**, New York: Plenum Press, 1998.

[28] BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**, Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 1994.

[29] PIRES, A. M. Obtenção, caracterização e estudo espectroscópico de ortossilicato de bário e zinco dopado com európio e manganês, 1995. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1995.

[30] STECKL, A. J.; HEIKENFELD, J.; LEE, D. S., Rare-Earth-Doped GaN Phosphors for Electroluminescent Displays. 2001 Emissive Displays Conference. Nov. p.12 – 14, 2001.

[31] MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C. G.; MENGES, G.; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering: John Wiley & Sons, 1985 v. 3, p. 758.

[32] BIANCHI, R. F. Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos, 2002. Tese de Doutorado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

[33] BCD to 7-segment decoder. Apresenta texto sobre o decodificador 4511. Disponível em: <<http://www.doctronics.co.uk/4511.htm>>. Acesso em: 15 Mar. 2006.

[34] Phosphor technology, product list. Apresenta texto sobre linha de produtos de luminóforos comercializáveis pela empresa. Disponível em: <<http://www.phosphor-technology.com/>>. Acesso em: 19 Ago. 2007.