

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Desenvolvimento e caracterização de dispositivos eletroluminescentes contendo uma blenda polimérica condutora e $Zn_2SiO_4:Mn$

Emily Caroline Coelho dos Santos

Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia (orientador)

Rio Claro (SP)

2015

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

EMILY CAROLINE COELHO DOS SANTOS

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE
DISPOSITIVOS ELETROLUMINESCENTES CONTENDO
UMA BLENDA POLIMÉRICA CONDUTORA E $Zn_2SiO_4:Mn$

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

Rio Claro - SP

2015

530 Santos, Emily Caroline Coelho
S237d Desenvolvimento e caracterização de dispositivos eletroluminescentes contendo uma blenda polimérica condutora e Zn₂SiO₄:Mn / Emily Caroline Coelho Santos. - Rio Claro, 2015
53 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

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

1. Física. 2. Dispositivos eletroluminescentes. 3. Compósito. I. Título.

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

EMILY CAROLINE COELHO DOS SANTOS

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE
DISPOSITIVOS ELETROLUMINESCENTES CONTENDO UMA
BLENDAS POLIMÉRICA CONDUTORA E $Zn_2SiO_4:Mn$

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

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia (orientador)

Prof. Dr. Giovanni Gozzi

Prof. Dr. Luiz Antonio Barreiro

Rio Claro, 12 de Fevereiro de 2015.

Emily C. C. dos Santos

Emily Caroline Coelho dos Santos



Dante Luis Chinaglia

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, Maura Aparecida Coelho, que sempre me apoiou em tudo que busquei em minha vida.

As minhas queridas avó e tia, Maria Antônia do Nascimento e Maria Luiza Rodrigues por sempre estarem do meu lado, mesmo nos vendo tão pouco.

A meu namorado André Luis da Silva, que sempre me ajudou e apoiou em todos os momentos. Por todo o carinho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia que me apoiou desde o início da minha graduação, e é a base do conhecimento que adquiri durante este trabalho. Ao Prof. Dr. Giovani Gozzi vai o agradecimento pelas propostas de experimentos e discussão dos resultados.

Aos meus amigos do Laboratório de Polímeros pelo agradável ambiente de trabalho e estudo.

RESUMO

Apesar do grande desenvolvimento de materiais eletroluminescentes orgânicos e poliméricos, a aplicação comercial destes em larga escala parece ligada a casos específicos, principalmente devido ao alto custo e a baixa durabilidade, em comparação às atuais tecnologias. Neste trabalho foi proposta a fabricação de um dispositivo eletroluminescente a partir de um simples processo, *drop casting*. Para isso produziu-se filmes eletroluminescentes de $Zn_2SiO_4:Mn$ imerso em uma blenda polimérica condutora com diferentes espessuras. As características morfológicas destes filmes foram estudadas por microscopia eletrônica de varredura. Estes filmes foram empregados na fabricação de dispositivos eletroluminescentes, com os quais a propriedade de emissão de luz do material desenvolvido foi avaliada. A blenda foi composta pelo polímero condutor Poli(*o*-metoxianilina) dopado com ácido *p*-tolueno sulfônico e um polímero isolante, o Poli(fluoreto de vinilideno) e o seu copolímero Poli(fluoreto de vinilideno-*co*-trifluoretileno). A esta blenda foi adicionado o $Zn_2SiO_4:Mn$, formando assim o compósito. Um primeiro conjunto de dispositivos foi obtido usando compósitos com diferentes frações em massa das fases polimérica e inorgânica, os quais foram depositados por *drop casting*, sobre substratos de ITO. Eletrodos de alumínio foram depositados por evaporação térmica na face oposta a do ITO. A arquitetura do dispositivo resultante foi uma estrutura "sanduíche" do tipo ITO/Compósito/Al. Um segundo conjunto de dispositivos autossustentáveis foi produzido utilizando a melhor composição do compósito, determinada na etapa anterior do trabalho. Eletrodos de ITO foram depositados por *RF-sputtering*, em ambas as faces desses filmes. A caracterização elétrica AC dos dispositivos foi feita com a técnica de espectroscopia de impedância, já a caracterização elétrica DC foi realizada utilizando uma unidade source/meter Keithley 2410. A emissão de luz foi medida utilizando um fotodiodo ligado a um eletrômetro digital, Keithley 6517A. A caracterização eletro-óptica mostrou que o melhor desempenho (386 cd/m^2) foi obtido utilizando o material ativo com uma blenda 20/80 de POMA/PVDF e 80 % (em massa) de $Zn_2SiO_4:Mn$ no compósito, depositado em substrato de ITO. A tensão de operação para estes dispositivos (tensão de *on-set*, início da emissão de luz) foi de aproximadamente 98 V. Uma vez que os componentes do material desenvolvido são pouco custosos e podem ser processados por técnicas simples, foi demonstrada

uma alternativa para a fabricação de dispositivos eletroluminescentes para aplicação em painéis e *displays* alfanuméricos de baixa resolução.

Palavras-chave: *Dispositivos eletroluminescentes, compósito.*

ABSTRACT

Despite the great development of organic and polymeric electroluminescent materials, the large scale commercial application of devices made with these materials seems conditioned to specific cases, mainly due to the high cost and the low durability, in compared to conventional technologies. In this study was produced electroluminescent devices by a process simple, drop casting. Were produced electroluminescent films containing $Zn_2SiO_4:Mn$ immersed in a conductive polymer blend with different thicknesses. The morphological characteristics of these films were studied by scanning electronic microscopy. These films were used in the manufacture of electroluminescent devices, in which the light emission properties of the developed material were evaluated. The blend was composed of the conductive polymer Poly(*o*-methoxyaniline), doped with *p*-toluene sulfonic acid, and an insulating polymer, Poly(vinylidene fluoride) and its copolymer Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene). To this blend was added $Zn_2SiO_4:Mn$, thereby forming the composite. A first set of devices was obtained using composites with different weight fraction of polymeric and inorganic phases, which were deposited by drop casting over ITO substrates. Upper electrodes of aluminum were deposited by thermal evaporation. The resulting device architecture was a "sandwich" type structure ITO/composite/ Al. A second set of devices was obtained as self-sustaining films using the best composite composition obtained for the device of the first set. ITO electrodes were deposited by RF-Sputtering, in both faces of these films. The AC electrical characterization of the devices was made with impedance spectroscopy measurements, and the DC electrical characterization was performed using a source/meter unit Keithley 2410. The devices light emission was measured using a photodiode coupled to a digital electrometer, Keithley 6517A. The devices electro-optical characterization showed that the best performance (386 cd/m^2) was obtained employing the active material with a blend 20/80 (wt %) of POMA/PVDF and 80 (wt %) of $Zn_2SiO_4:Mn$, deposited in ITO substrates. The set bias for these devices (on-set voltage, light emission start) is approximately 98 V. Once the components of the material developed are rather costly and can be processed by simple techniques, was demonstrated an alternative to the fabrication of electroluminescent devices for use in panels and alphanumeric displays.

Keywords: *Electroluminescent devices, composite.*

SUMÁRIO

| | | |
|----------|----------------------------------------------------|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 12 |
| 1.1 | Histórico | 12 |
| 1.2 | Descrição do trabalho | 14 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 16 |
| 2.1 | Polímeros conjugados | 16 |
| 2.2 | Materiais inorgânicos luminescentes | 18 |
| 2.3 | Dispositivos produzidos com pó eletroluminescente | 19 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 22 |
| 3.1 | Poli(o-metoxianilina) | 22 |
| 3.2 | Poli(Fluoreto de Vinilideno) | 23 |
| 3.2.1 | Fase α | 24 |
| 3.2.2 | Fase β | 25 |
| 3.2.3 | Fase γ | 26 |
| 3.2.4 | Fase δ | 27 |
| 3.3 | Copolímeros P(VDF-TrFE) | 27 |
| 3.4 | Produção de soluções e filmes poliméricos | 28 |
| 3.5 | Fabricação de dispositivos eletroluminescentes | 32 |
| 3.6 | Métodos de caracterização | 35 |
| 3.6.1 | Caracterização morfológica | 35 |
| 3.6.2 | Caracterização elétrica | 35 |
| 4 | RESULTADOS | 37 |
| 4.1 | Caracterização morfológica dos filmes de compósito | 37 |
| 4.2 | Caracterização AC de dispositivos Au/Compósito/ITO | 41 |
| 4.3 | Curvas I-V e L-V | 44 |
| 4.3.1 | Dispositivos Al/Compósito/ITO | 44 |

| | | |
|----------|--------------------------------------|-----------|
| 4.3.2 | Dispositivos autossustentáveis | 48 |
| 5 | CONCLUSÃO | 50 |
| 6 | REFERÊNCIAS | 52 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Estrutura dos polímeros condutores intrínsecos mais estudados [6]. | 17 |
| Figura 2: Diagrama de Jablonski [8]. | 19 |
| Figura 3: Estrutura de um dispositivo EL para operação AC [1]. | 20 |
| Figura 4: Estrutura de um dispositivo EL para operação em DC [1]. | 21 |
| Figura 5: Fórmula estrutural da POMA. | 22 |
| Figura 6: Fórmula estrutural do ácido p- tolueno sulfônico. | 23 |
| Figura 7: Representação do monômero VDF e de sua unidade repetitiva PVDF. | 24 |
| Figura 8: Representação das cadeias do PVDF na fase α [11]. | 25 |
| Figura 9: Representação das cadeias do PVDF na fase β [11]. | 25 |
| Figura 10: Representação do PVDF na fase γ e sua célula unitária [11]. | 26 |
| Figura 11: Ponta ultrassônica utilizada para desagregar as micro-partículas de $Zn_2SiO_4:Mn$ na blenda polimérica em solução. | 30 |
| Figura 12: Evaporadora de metais Edwards AUTO 306. | 32 |
| Figura 13: Fotografia do RF-Magnetron-Sputtering. | 33 |
| Figura 14: Arquitetura de nossos dispositivos EL. | 34 |
| Figura 15: Fotografia de a) dispositivo com arquitetura Al/compósito/ITO e em b) dispositivo autossustentável. | 34 |
| Figura 16: Esquema de montagem do aparato experimental usado na caracterização elétrica. | 36 |
| Figura 17: (a.1) Filme contendo 26,6 % de material inorgânico, seção transversal; (a.2) Face superior; (a.3) Face inferior; (b) Filme contendo 43,8 % de material inorgânico; (c) Filme contendo 59,3 % de material inorgânico. | 38 |
| Figura 18: Gráfico das espessuras (\blacktriangle) total dos filmes, da (\blacksquare) camada inorgânica (contendo o Silicato de Zinco Fosforoso - SZF) e da (\bullet) camada puramente polimérica. | 39 |
| Figura 19: Resultados das medidas de espectroscopia de impedância obtidos de dispositivos com camadas de $Zn_2SiO_4:Mn$ com espessuras de 2,5 μm (verde) e 5,0 μm (laranja). | 42 |
| Figura 20: Variação da corrente e luminância vs. tensão, do dispositivo com blenda 20/80. | 44 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 21: Variação da corrente e luminância vs. tensão de dispositivos com blenda 20/80 e a) 15 % (em massa) de $Zn_2SiO_4:Mn$ e b) 60 % (em massa) de $Zn_2SiO_4:Mn$ | 45 |
| Figura 22: Variação de corrente e luminância em função da tensão obtida de dispositivos com blenda de POMA/PVDF solidificados a temperatura de a) 60 °C (fase □) e b) 120 °C (fase □). | 47 |
| Figura 23: Fotografia do dispositivo eletroluminescente em operação no interior do criostato. | 47 |
| Figura 24: Corrente e luminância vs. tensão de dispositivos autossustentáveis com a) 15 % (em massa) de $Zn_2SiO_4:Mn$ e b) 30 % (em massa) de $Zn_2SiO_4:Mn$ | 48 |

Capítulo 1

1 INTRODUÇÃO

1.1 Histórico

A descoberta da eletroluminescência (EL) devido à aplicação de intensos campos elétricos em materiais inorgânicos foi realizada por Destriau em 1936 [1]. Em seu experimento foi observada emissão de luz em partículas de Sulfeto de Zinco (ZnS), espalhadas em óleo de mamona e mantidas sob dois eletrodos metálicos, nos quais era aplicada uma voltagem em corrente alternada (AC). Posteriormente, na década de 1950 a descoberta de Destriau ganhou impulso com a utilização de eletrodos transparentes de óxido de estanho, para a fabricação comercial de dispositivos eletroluminescentes operados em voltagem AC.

Entre os anos 1950 e meados de 1960, foram realizados vários estudos visando a aplicação das propriedades EL de pós inorgânicos, sob voltagem AC, em painéis de luz plana para iluminação ambiente [2]. No entanto, até aquele momento, os resultados apresentavam-se insatisfatórios, devido à baixa luminância e ao pouco tempo de vida. Por volta de 1965, com descoberta dos diodos emissores de luz (LEDs) feitos a partir do monocristal de GaAs, as pesquisas neste campo perderam o foco. Contudo, no ano de 1968, Vecht *et al* mostraram que um dispositivo produzido via deposição *coating* do pó de material eletroluminescente inorgânico sobre uma superfície com íons de cobre podia operar com voltagem em corrente direta (DC). Com esse trabalho, os dispositivos eletroluminescentes passaram a ser relevantes novamente.

Na década de 70, Inoguchi *et al* publicaram um trabalho no qual uma camada ativa de ZnS:Mn^{2+} era intermediária a duas camadas isolantes em um dispositivo EL. Este tipo de dispositivo apresentava alta luminescência e um tempo de vida bastante longo, resolvendo desta forma dois problemas que impediam sua aplicação

tecnológica. Neste mesmo ano Mito *et al* mostraram que painéis EL feitos a partir de fósforos inorgânicos poderiam ser usados em TVs [1]. No entanto, apenas em 1983 entrou em produção, no Japão, um painel de matriz eletroluminescente com seis polegadas de diagonal. Desde então, painéis EL com três camadas operando em voltagem AC vem sendo aprimorados com a introdução de novos materiais EL inorgânicos para as cores verde, vermelho e azul (RGB), e também com novas técnicas para a fabricação das camadas isolantes e EL inorgânicas [2].

No final dos anos 70, com a descoberta da alta condutividade elétrica em filmes de Poliacetileno dopado, feita por Shirakawa [3] o foco das pesquisas teve novamente uma mudança de direção. Esta mudança se intensificou quando em 1987 Tang e Slyke produziram nos laboratórios de pesquisa da *Kodak*, o primeiro dispositivo emissor de luz, baseado em moléculas orgânicas de baixo peso molecular (OLED). Esta linha de pesquisa ganhou ainda mais impulso em 1990, com a descoberta da EL em materiais poliméricos nos laboratórios da Universidade de Cambridge – UK. Com isso, os estudos com os materiais EL inorgânicos ficaram bastante reduzidos, e pouco desenvolvimento se observou a partir do final dos anos 1980 [2].

Por volta de 1999, quando Chinaglia *et al* trabalhavam com um acelerador de elétrons de baixa energia, observaram que as telas empregadas para a visualização do feixe de elétrons se carregavam modificando a energia do feixe de elétrons incidente e com isso, o brilho produzido pela tela.

Essas telas eram produzidas a partir de micro-partículas de Silicato de zinco dopado com Manganês ($Zn_2SiO_4:Mn$) dispersas em uma solução de laca, formando um coloide, que depois de depositado sobre uma placa metálica, era cristalizado formando uma camada ativa de consistência sólida. Como os materiais usados na construção da camada ativa, são bons isolantes elétricos, a tela como um todo se carregava, com a incidência do feixe eletrônico, modificando a energia dos elétrons incidentes. Em muitas situações o potencial de superfície da tela crescia a valores comparáveis ao potencial de aceleração do feixe, impedindo, portanto, a incidência deste sobre a tela.

Para solucionar este problema, optou-se por substituir a laca por um polímero condutor dopado. Para isso foi empregada uma blenda de Poli(o-

metoxianilina)/Poli(fluoreto de vinilideno-co-trifluoretileno), POMA/P(VDF-TrFE), para aumentar a condutividade da camada ativa e drenar o excesso de carga depositado pelo feixe. A opção pela blenda de POMA se deu por ser este polímero bastante solúvel e fácil de sintetizar. Com essa modificação foi possível observar feixes com energia da ordem de uma dezena de elétron-volt.

Passado algum tempo empregou-se essa camada ativa como emissora de luz, mas agora pela passagem de uma corrente elétrica através da mesma. Para isso, construíram-se alguns dispositivos compostos por um substrato de *Indium Tin Oxide* (ITO) sobre o qual se depositava a camada ativa. Para completar o dispositivo, um eletrodo metálico era depositado, por evaporação, sobre a superfície oposta a do ITO, formado uma estrutura tipo sanduíche. Na primeira tentativa de uso do dispositivo observou-se uma emissão de luz considerável, mesmo em luz ambiente [4].

Mais recentemente observou-se que a melhor arquitetura para a construção destes dispositivos não é aquela na qual as micropartículas inorgânicas ficam dispersas uniformemente no filme. Estudos acabaram por indicar que o fenômeno responsável pela emissão de luz é equivalente aquele observado pela incidência do feixe de elétrons, ou seja, um fenômeno de colisão entre elétrons quentes e o luminóforo da partícula inorgânica.

1.2 Descrição do trabalho

Neste trabalho de pesquisa, pretendeu-se construir dispositivos com uma camada de $Zn_2SiO_4:Mn$ imersa na interface entre uma blenda condutora e o eletrodo de ITO, para que os portadores injetados pudessem colidir com os centros ativos, os luminóforos, gerando luz e melhorando ainda mais a eficiência dos dispositivos. As vantagens desta proposta, comparativamente as existentes, é a possibilidade de se produzir dispositivos autossustentáveis e flexíveis que operem em DC a partir de processos simples como *drop cast*.

No **Capítulo 2** é abordada a revisão bibliográfica deste trabalho. Nele são discutidos polímeros conjugados e materiais inorgânicos luminescentes. Além disso, apresenta-se o estado da arte para a construção de dispositivos DC produzidos com $Zn_2SiO_4:Mn$.

No **Capítulo 3** são apresentados os materiais estudados neste trabalho. Também neste capítulo os procedimentos experimentais são descritos, como são construídos os dispositivos, as montagens experimentais e equipamentos utilizados na caracterização morfológica e elétrica.

No **Capítulo 4** são apresentados os resultados, se iniciando pelas análises morfológicas, seguido das medidas elétricas AC e DC para os dispositivos Au/Compósito/ITO. Finalizando esse capítulo são apresentadas as curvas IV vs. LV para os dispositivos autossustentáveis.

A conclusão deste trabalho é apresentada no **Capítulo 5**.

Capítulo 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros conjugados

Em 1977 foi descoberto por Shirakawa, MacDiarmid e Heeger, que o poliacetileno, um polímero intrinsecamente isolante, poderia se tornar um polímero condutor pela exposição a agentes oxidantes ou redutores [2]. A este processo deu-se o nome “dopagem”, analogamente ao processo de dopagem dos semicondutores inorgânicos.

Os polímeros condutores, ou conjugados, são formados por uma cadeia principal contendo ligações simples e duplas alternadas. Enquanto que uma ligação simples ou ligação sigma (σ) é forte e contém mais elétrons localizados, a ligação pi (π) é mais fraca e contém elétrons menos localizados. Isso significa que os elétrons π podem apresentar maior mobilidade quando comparados com elétrons σ , pelo fato da conjugação resultar na formação de um orbital estendido [5]. Em consequência dessa estrutura idealiza-se que esses polímeros sejam condutores. Na **Figura 1** estão representadas as estruturas do poliacetileno, polianilina, polipirrol e politiofeno, alguns dos polímeros condutores mais estudados, nas formas reduzidas e não dopadas.

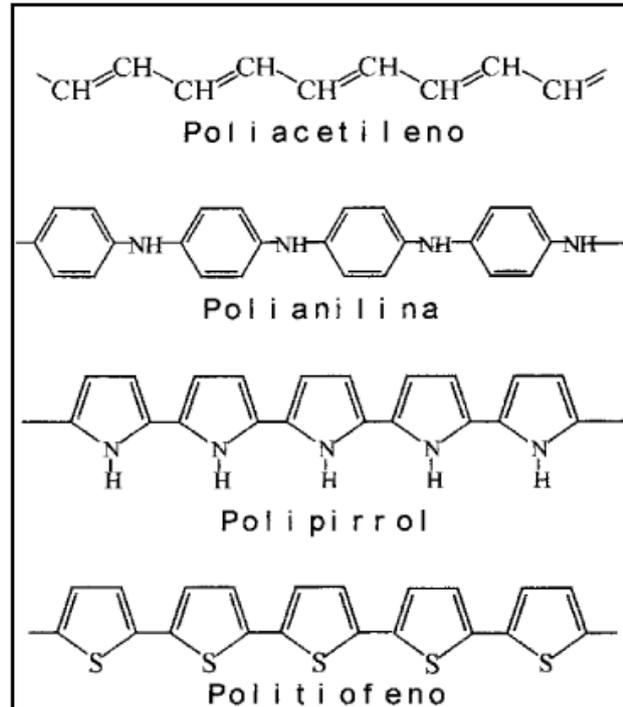


Figura 1: Estrutura dos polímeros condutores intrínsecos mais estudados [6].

De maneira geral, para que a condução possa existir é necessário que elétrons sejam removidos (ou adicionados) por meio de processos de dopagem, e consequente formação de vacâncias. Se um segundo elétron se move para a vacância, deixa atrás de si uma nova vacância que poderá ser ocupada por elétrons mais próximos. Assim, o movimento de elétrons e/ou vacância em longas distâncias dá origem à condução elétrica nos polímeros conjugados [5].

Os polímeros condutores não apresentam boas propriedades mecânicas e uma das maneiras de resolver esta desvantagem é a partir de blendas com polímeros convencionais. Tais blendas permitem a combinação da condutividade elétrica dos polímeros condutores com as propriedades mecânicas e térmicas dos polímeros convencionais [7]. A partir destas blendas torna-se possível obter materiais poliméricos que apresentam uma combinação de propriedades eletrônicas e ópticas de semicondutores e de metais associadas com a facilidade de processamento dos polímeros.

2.2 Materiais inorgânicos luminescentes

Materiais luminescentes são os que possuem a propriedade de gerar energia radiativa através da absorção de energia derivada de uma fonte independente. O processo para que ocorra a luminescência é, em geral, dividido em três etapas: excitação, absorção e conversão.

A excitação pode ser de uma fonte de elétrons, raios-X, ultravioleta-visível ou infravermelho. Após a absorção da energia de excitação, pode ocorrer a conversão desta em uma ou mais das seguintes formas: energia luminosa, emissão de elétrons, processos térmicos, modificações químicas e estruturais [8].

Materiais inorgânicos com propriedades eletroluminescentes, fotoluminescentes e catodo-luminescentes são conhecidos de modo geral como materiais com tecnologia do fósforo¹ [9]. Suas características ópticas dependem fundamentalmente da composição, estrutura e características morfológicas das partículas do luminóforo, que é constituído basicamente por uma matriz hospedeira e um centro ativador. Estes podem ter as mais diversas composições químicas, mas de maneira geral são os Silicatos, Germanatos e Sulfetos dopados com Mn, Eu, Tb e Ce.

O processo de luminescência dos luminóforos ocorre geralmente no espectro do visível a partir de um defeito ou uma impureza, chamado ativador, encontrado no retículo cristalino do material ou matriz [8]. Depois de atingido pela radiação de excitação, o ativador passa do estado fundamental para um estado energeticamente excitado. Estando excitado pode retornar ao seu estado fundamental por processos radiativos ou não radiativos. No primeiro caso a dissipação se dá pela emissão de luz e no segundo pela perda de calor.

O processo de formação e desativação dos estados excitados de átomos e moléculas pode ser representado pelo diagrama de Jablonski, ilustrado na **Figura 2**. Neste diagrama as energias relativas aos estados envolvidos, assim como os

¹ Embora na Língua Portuguesa esse termo cause certa confusão, pela associação ao elemento químico fósforo, decidimos mantê-lo para facilitar a associação do termo português com o inglês, observado na literatura.

processos de desativação radiativos e não radiativos são mostrados [10]. Na figura, 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)).

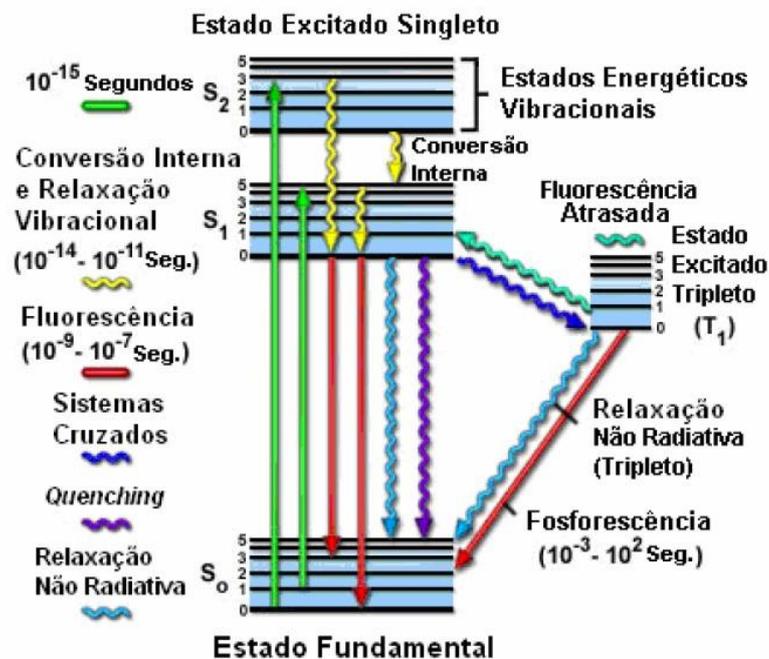


Figura 2: Diagrama de Jablonski [8].

2.3 Dispositivos produzidos com pó eletroluminescente

A estrutura típica de um dispositivo eletroluminescente para operação em AC consiste de uma camada de material inorgânico ativo (pó EL composto por partículas com tamanho entre 5 e 20 μm) superposta por uma camada dielétrica, onde este conjunto de camadas fica disposto entre dois eletrodos, um transparente e outro metálico. Na **Figura 3** pode-se observar a representação deste dispositivo.

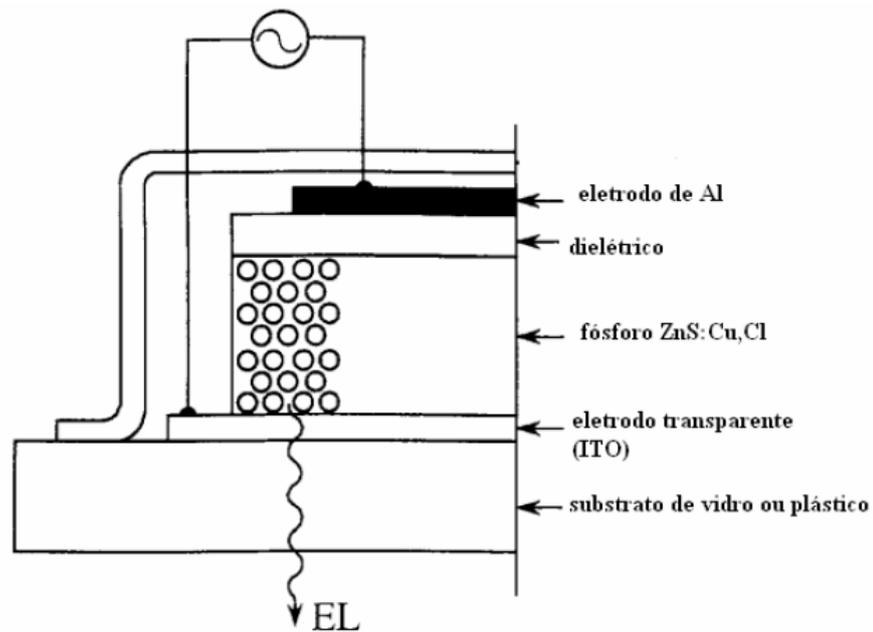


Figura 3: Estrutura de um dispositivo EL para operação AC [1].

O dielétrico pode ser um material orgânico ou então um vidro com baixo ponto de fusão. O substrato pode ser de vidro ou de plástico flexível, sob o qual existe um filme fino de material transparente e condutor, por exemplo, ITO. Como altos campos elétricos são necessários para a operação do dispositivo, eventualmente pode ocorrer ruptura dielétrica entre os eletrodos. A camada dielétrica colocada próxima ao eletrodo metálico tem por objetivo minimizar esta ocorrência.

A estrutura típica de um dispositivo eletroluminescente produzido a partir de pó EL para operação DC pode ser analisada na **Figura 4**. A diferença básica entre essa estrutura e a usada nos dispositivos AC é a ausência da camada dielétrica, sendo o contato metálico depositado agora diretamente sobre a camada ativa. Na camada de pó EL é introduzido uma pequena quantidade de material agregante. Porém, antes da deposição, as partículas do pó passam por um tratamento em solução aquecida de CuSO_4 formando uma fina camada condutora de Cu_xS sobre as partículas, tornando essa superfície eletricamente condutora. Assim, o dispositivo formado a partir do pó tratado com CuSO_4 é condutivo e não produz EL [2].

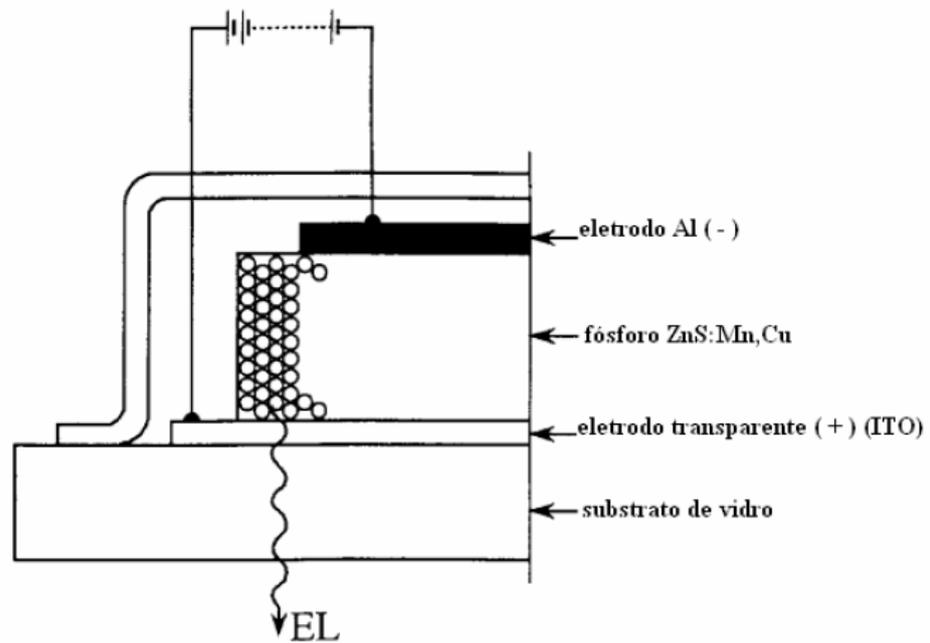


Figura 4: Estrutura de um dispositivo EL para operação em DC [1].

Para completar a fabricação do dispositivo, um processo chamado *Forming* é necessário. Neste processo uma voltagem DC, com o eletrodo metálico polarizado negativamente, é aplicada ao dispositivo. Como o dispositivo é bastante condutor uma corrente relativamente alta se estabelece aquecendo, deste modo, a camada ativa e possibilitando a migração dos íons Cu^+ em direção ao eletrodo negativo. Isso produz uma fina camada de partículas isolantes, sem cobertura de Cu, próxima ao eletrodo transparente. Estando agora a região próxima ao eletrodo transparente menos condutiva, boa parte da voltagem aplicada concentra-se nela, produzindo com isso um intenso campo elétrico sobre essas partículas, que passam a emitir luz.

Nestes dispositivos elétrons são injetados da camada de Cu_xS , presumivelmente por tunelamento, para a região isolante. Então, são acelerados pelo campo elétrico existente nesta região, excitando os centros luminescentes por impacto [2].

Capítulo 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Poli(o-metoxianilina)

A Poli(o-metoxianilina) (POMA) é um derivado da Polianilina (PANI), que apresenta propriedades físicas similares a esta, mas com melhor solubilidade. Isto se dá devido à incorporação do grupo polar $-OCH_3$, que ocasiona distorções na planaridade da cadeia polimérica. Por outro lado, apresenta menor condutividade do que a PANI devido à dificuldade dos saltos eletrônicos entre as cadeias. Esse grupo acarreta em um aumento da polaridade total da cadeia polimérica, que favorece também em suas propriedades mecânicas [2]. A fórmula estrutural da POMA está ilustrada na **Figura 5**.

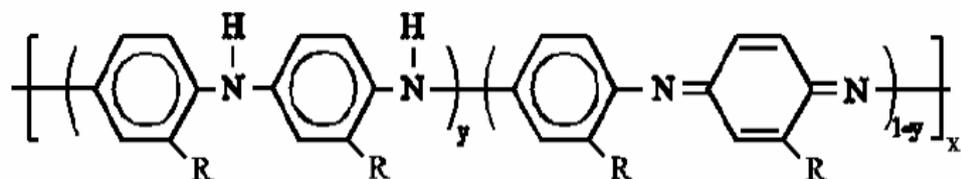


Figura 5: Fórmula estrutural da POMA.

O processo de dopagem da POMA, que é um material semicondutor, ocorre por protonação molecular com ácidos de Brønsted, sem a necessidade de alterar o número de elétrons da cadeia principal do polímero. Assim, não é necessária a redução ou a oxidação da cadeia principal polimérica, quando exposta a um ácido HX, podendo este ser um ácido orgânico ou 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 formados 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. Quando a dopagem é feita com ácidos sulfônicos, como o ácido p-tolueno sulfônico (TSA), este age como surfactante, ou seja, o grupo polar SO_3H interage com a cadeia polimérica e o grupo restante do ácido com o solvente [2]. Na **Figura 6** está representada a fórmula estrutural do TSA.

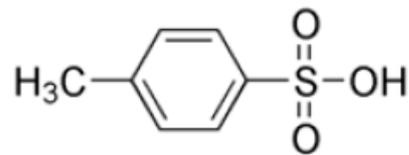


Figura 6: Fórmula estrutural do ácido p- tolueno sulfônico.

3.2 Poli(Fluoreto de Vinilideno)

O polímero Poli(Fluoreto de Vinilideno) P(VDF), cuja formula estrutural esta ilustrada na **Figura 7**, foi sintetizado pela primeira vez no início do século passado. Este polímero é obtido a partir do monômero do VDF, que é um gás em condições normais de pressão e temperatura, sendo o seu ponto de ebulição da ordem de - 85 °C [11].

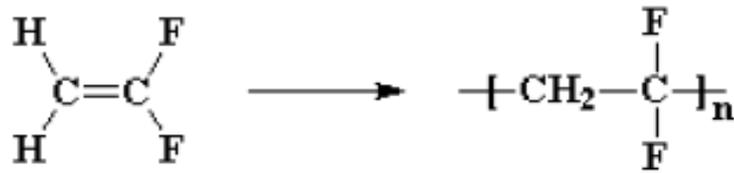


Figura 7: Representação do monômero VDF e de sua unidade repetitiva PVDF.

O P(VDF) e os copolímeros de Vínideno (VDF) com Trifluoretileno (TrFE) destacam-se dos restantes materiais poliméricos devido à elevada permissividade elétrica que esses possuem, são inertes quimicamente e possuem propriedades mecânicas interessantes para diversas aplicações. Tais propriedades acompanhadas das características piezoelétricas e piroelétricas, elevada elasticidade e fácil processamento, permitem a esses materiais inúmeras aplicações tecnológicas, tais como em sensores e condensadores [11].

Este polímero também é conhecido pelo seu polimorfismo. Dependendo das condições de processamento encontram-se quatro estruturas cristalinas diferentes, comumente denominadas por α , β , γ e δ .

3.2.1 Fase α

O polimorfo mais comum do PVDF é a fase α apolar obtida por resfriamento a partir do fundido a velocidades moderadas [12]. A fase α apolar é a cineticamente mais favorável e pode ser obtida diretamente a partir da fusão. Nesta fase as cadeias organizam-se com uma conformação do tipo trans-cis (TCTC), onde as moléculas estão dispostas numa configuração helicoidal, permitindo assim um maior afastamento entre os átomos de flúor dispostos ao longo da cadeia. Consequentemente esta fase apresenta a menor energia potencial em relação às outras fases cristalinas deste polímero. A **Figura 8** ilustra a configuração das cadeias do PVDF na fase α .

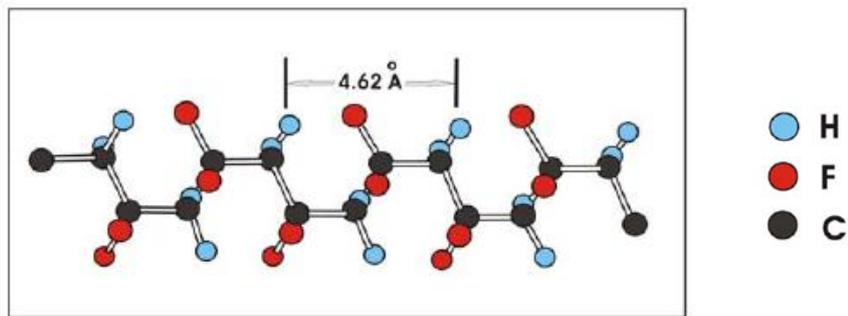


Figura 8: Representação das cadeias do PVDF na fase α [11].

3.2.2 Fase β

A fase β é o polimorfo que possui melhores propriedades eletroativas, sendo ela a mais desejável sob o ponto de vista tecnológico para aplicações como sensor, atuador e transdutor [12]. Normalmente é obtida por estiramento mecânico da fase α a temperaturas inferiores a 70 °C. Esta fase caracteriza-se por todos os átomos de flúor estarem dispostos no mesmo lado da cadeia e os átomos de hidrogênio no lado oposto como ilustrado na **Figura 9**. Esta estrutura é a chave para as propriedades piezo e piroelétricas apresentadas pelo material, pois o momento dipolar por mero é bastante elevado (7.0×10^{-28} C.cm) e é essencialmente normal à direção das cadeias poliméricas.

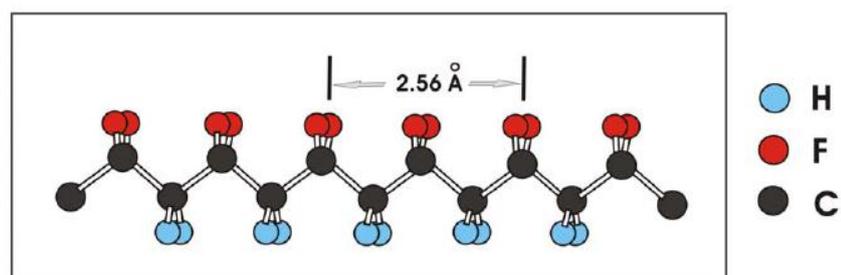


Figura 9: Representação das cadeias do PVDF na fase β [11].

3.2.3 Fase γ

Um dos aspectos mais interessantes do PVDF refere-se à estrutura cristalina da fase γ , por esta ser muito semelhante a uma mistura de fases α e β . Existem dois tipos de fase γ : cristalizada diretamente do fundido a temperaturas superiores a 160 °C, que formam esferulitos² não anelados e a formada a partir da transição de fase α em γ , que ocorre nas esferulites aneladas e cuja taxa de transformação aumenta com o aumento da temperatura.

Possui uma densidade de 1,95 g.cm⁻³ e a temperatura de fusão desta fase depende das condições de processamento do material. A **Figura 10** ilustra a conformação desta fase e a respectiva célula unitária.

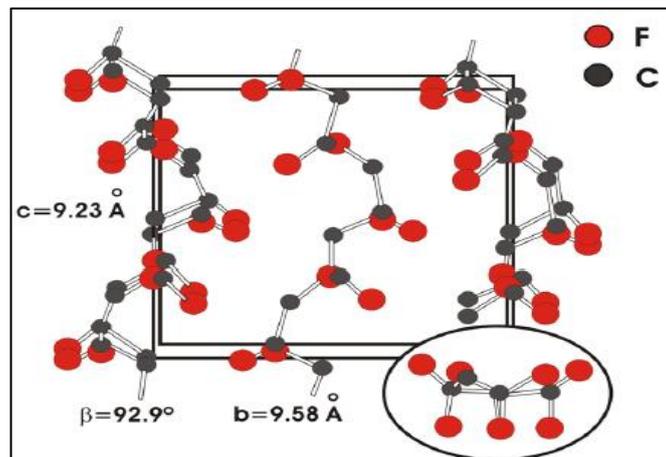


Figura 10: Representação do PVDF na fase γ e sua célula unitária [11].

² Regiões esféricas semicristalinas dentro de polímeros lineares não ramificados. A sua formação é associada com a solidificação de polímeros a partir de massa fundida e é controlado por vários parâmetros tais como a velocidade de arrefecimento.

3.2.4 Fase δ

A fase δ é obtida submetendo a fase α a um campo elétrico elevado (fenômeno de polarização), induzindo uma inversão de seu momento dipolar normal à direção das cadeias, resultando assim em uma versão polar do PVDF- α . Estudos de difração de raios-X revelaram que as reflexões da fase δ ocorrem nos mesmos espaçamentos interplanares que os da fase α , mas que diferem na intensidade. Conseqüentemente estes dois polímeros possuem as mesmas dimensões da célula unitária e conformação das cadeias (trans-cis), sendo que a principal diferença reside no modo de empacotamento entre as cadeias (fase com momento dipolar não nulo) [11].

3.3 Copolímeros P(VDF-TrFE)

Os copolímeros de fluoreto de vinilideno com trifluoretileno (VDF-TrFE) cristalizam a partir de solução ou por fusão, quando em adequada relação molar de VDF e TrFE, em uma fase polar e ferroelétrica semelhante à fase β do PVDF. Nestas condições exibem propriedades piezoelétricas e piroelétricas análogas as do PVDF- β .

Quando na fase polar, esses copolímeros possuem polarizabilidade de 2ª ordem, apresentando propriedades óticas não lineares, o que permite o seu emprego como modelador e comutador para comunicação ótica. Sob o ponto de vista tecnológico, destacam-se as aplicações do P(VDF-TrFE) como transdutores de pressão integrados em pastilhas semicondutoras, isolante ativo em estruturas metal-isolante-semicondutor (MIS) de memórias não voláteis, e sensores de temperatura [13].

Em determinadas condições de cristalização e de relação molar, o P(VDF-TrFE) apresenta duas transições de fase, que podem ser verificadas por análises térmicas ou por medidas dielétricas. Recentemente foi verificado que na

cristalização de copolímeros P(VDF-TrFE), a partir da solução, a temperatura influi decisivamente nessas transições [14]. Para o copolímero com razão molar 70/30, temperaturas inferiores a 80 °C derivam em uma única transição, e apenas acima dessa temperatura tem início a segunda transição.

3.4 Produção de soluções e filmes poliméricos

Os materiais poliméricos utilizados foram dissolvidos sob agitação constante durante 24 horas. No caso da POMA e do P(VDF-TrFE) as soluções foram feitas em temperatura ambiente, empregando-se N-Dimetilformamida (DMF) como solvente. A POMA foi dissolvida a 40 mg/ml de concentração, e sua dopagem máxima foi feita empregando-se o TSA. Para tanto se utilizou a razão em massa de 0,77/1 (TSA/POMA) [2]. O P(VDF-TrFE) foi dissolvido a concentração de 100 mg/ml, assim como o PVDF. Contudo, as soluções de PVDF foram feitas empregando também DMF como solvente, mas a temperatura de 60 °C.

As blendas foram feitas com a adição da solução de polímero condutor, que é menos viscosa, na solução de polímero isolante. A homogeneização das soluções de blenda foi feita sob agitação constante, em temperatura ambiente, durante 24 horas. Para a produção de compósitos foi adicionado às blendas o material inorgânico $Zn_2SiO_4:Mn$, fornecido pela *Fluka* código 42305372. O $Zn_2SiO_4:Mn$ é um fósforo amplamente empregado na construção de telas de raios catódicos, CRT (*Cathode Ray Tube*). Este silicato é branco em seu estado natural e emite luz na região do verde quando excitado. Além de sua aplicação em CRTs, tem se estudado também a possibilidade de sua utilização na construção de dispositivos eletroluminescentes na forma de filme fino [15].

De forma a se obter filmes com fases do compósito (polimérica e inorgânica) com diferentes espessuras, as proporções de massa entre a fase polimérica e inorgânica foi variada seguindo uma lógica que está descrita na sequência.

Sendo A definido como a área do substrato sobre o qual a solução do compósito será despejada, V_s o volume ocupado pela camada de $Zn_2SiO_4:Mn$ e d_s a

espessura da camada de $Zn_2SiO_4:Mn$, vem que:

$$V_s = A \cdot d_s, \quad (1)$$

A densidade do $Zn_2SiO_4:Mn$ é igual a $4,1 \frac{g}{cm^3}$, logo

$$m_s = 4,1 \cdot A \cdot d_s, \quad (2)$$

onde m_s representa a massa de $Zn_2SiO_4:Mn$.

Assim, considerando V_b o volume ocupado pela camada de blenda e m_b a massa de blenda, obtém-se de forma análoga

$$V_b = A \cdot d_b, \quad (3)$$

Sendo a densidade da blenda $1,017 \frac{g}{cm^3}$, então

$$m_b = 1,017 \cdot A \cdot d_b, \quad (4)$$

A concentração da solução de blenda que utilizamos foi de $0,07 \frac{g}{ml}$. Sendo assim, tem-se que o volume de blenda V_b a ser pipetado como:

$$V_b = \frac{1,017 \cdot A \cdot d_b}{0,07} = 14,528 \cdot A \cdot d_b, \quad (5)$$

Portanto tem-se que o volume de solução de compósito V_c a ser pipetado como:

$$V_c = V_s + V_b, \quad (6)$$

A desagregação das micro-partículas de $Zn_2SiO_4:Mn$ nas soluções dos compósitos foi feita com o uso de uma ponta ultrassônica fabricada pela *Sonics &*

Materials, Inc., modelo VCX 130 PB (de 130 W), como mostrado na **Figura 11**, com potência de 30 W, durante 1 minuto. Após a homogeneização com o uso da ponta ultrassônica a solução foi mantida sob agitação constante, em temperatura ambiente, durante 24 horas.



Figura 11: Ponta ultrassônica utilizada para desagregar as micro-partículas de $Zn_2SiO_4:Mn$ na blenda polimérica em solução.

Filmes autossustentáveis destes compósitos foram obtidos depositando-se as soluções, pela técnica *drop casting*, sobre substratos de vidro. O procedimento de limpeza destes substratos está descrito detalhadamente na **Tabela 1**.

Tabela 1: Etapas para limpeza dos substratos.

| Passo | Procedimento utilizado para limpeza dos substratos |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1º | Remoção de gorduras em banho de água e detergente (3:1 volume), aquecido a 80 °C aproximadamente, durante 10 minutos. |
| 2º | Banho ultrassônico à temperatura ambiente durante 5 minutos, em solução de água e detergente. Foi utilizado o aparelho de ultrassom de marca <i>Unique</i> , modelo USC 1450. |
| 3º | Remoção do detergente residual com água destilada abundante. |
| 4º | Banho ultrassônico em água destilada por 5 minutos à temperatura ambiente. |
| 5º | Remoção da água residual em banho de acetona fervente durante 10 minutos. |
| 6º | Secagem dos substratos com ar comprimido ultra-seco, depois de retirados de um banho de Isopropanol fervente. |

Foi promovida a decantação da fase inorgânica sobre os substratos durante o período de 24 horas. Decorrida a etapa de decantação, os substratos contendo o compósito, em sua superfície, foram levados à estufa para a evaporação do solvente e, conseqüentemente, a formação dos filmes. No caso do material produzido com os polímeros POMA e P(VDF-TrFE) a evaporação do solvente foi feita a 60 °C, enquanto que para o material produzido com os polímeros POMA e P(VDF) a evaporação do solvente foi feita a 60 °C e 120 °C. A escolha dessas duas temperaturas, para a solidificação do P(VDF), deu-se pelo motivo destes apresentarem-se em fases cristalinas diferentes, ou seja, fase β polar e α apolar, respectivamente.

Como resultado final deste processo obteve-se filmes de compósito onde em uma das faces houve grande concentração de partículas inorgânicas enquanto que na face oposta houve ausência destas partículas. Em geral estes filmes apresentaram baixa aderência sobre os substratos de vidro devido à grande concentração de partículas do material inorgânico na interface com o vidro e

também pelas baixas propriedades de adesão do PVDF e do P(VDF-TrFE). Deste modo os filmes puderam ser facilmente removidos dos substratos.

3.5 Fabricação de dispositivos eletroluminescentes

Foram depositadas as soluções dos compósitos sobre substratos de vidro contendo filme fino de ITO, previamente limpos seguindo os procedimentos descritos na **Tabela 1**. Para viabilizar a caracterização elétrica do material ativo, após a evaporação do solvente depositou-se nos filmes eletrodos de Al ou Au com espessura entre 50 nm e 100 nm, por evaporação térmica em uma evaporadora *Edwards* modelo AUTO 306, **Figura 12**.



Figura 12: Evaporadora de metais Edwards AUTO 306.

Na fabricação de dispositivos eletroluminescentes autossustentáveis, foram depositados eletrodos de ITO por *RF-sputtering*, em ambas as faces de filmes autossustentáveis do compósito, que foram removidos dos substratos de vidro. Para este procedimento empregou-se um *RF-Magnetron-Sputtering* fabricado pela HHV, modelo Auto 500, **Figura 13**.



Figura 13: Fotografia do *RF-Magnetron-Sputtering*.

Nossos dispositivos, cuja arquitetura está apresentada na **Figura 14** diferem dos tradicionais, encontrados na literatura, basicamente pela substituição do material dielétrico e do tratamento com CuSO_4 por uma blenda de polímero condutor. Esta composição alternativa possibilita a fabricação de dispositivos com operação AC e DC sem a necessidade de empregarem-se camadas dielétricas, tratamentos térmicos ou processo *Forming*.

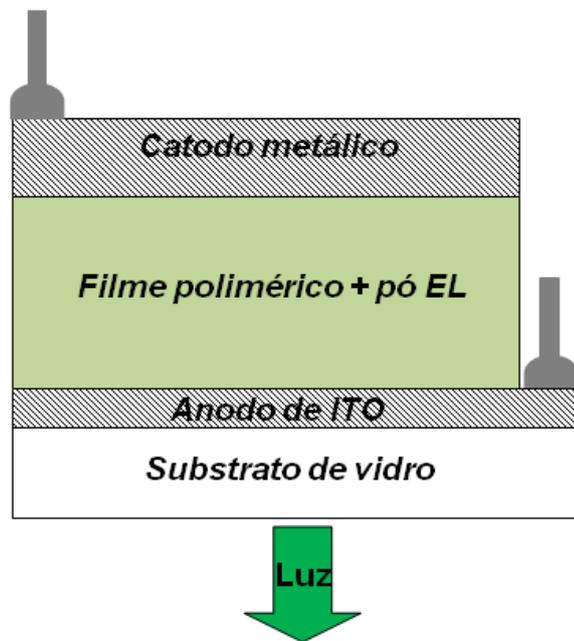


Figura 14: Arquitetura de nossos dispositivos EL.

Na **Figura 15** pode-se verificar a fotografia em perspectiva de **a)** um dispositivo eletroluminescente com arquitetura Al/compósito/ITO-vidro enquanto que em **b)** é mostrado o dispositivo eletroluminescente autossustentável com arquitetura ITO/Compósito/ITO.

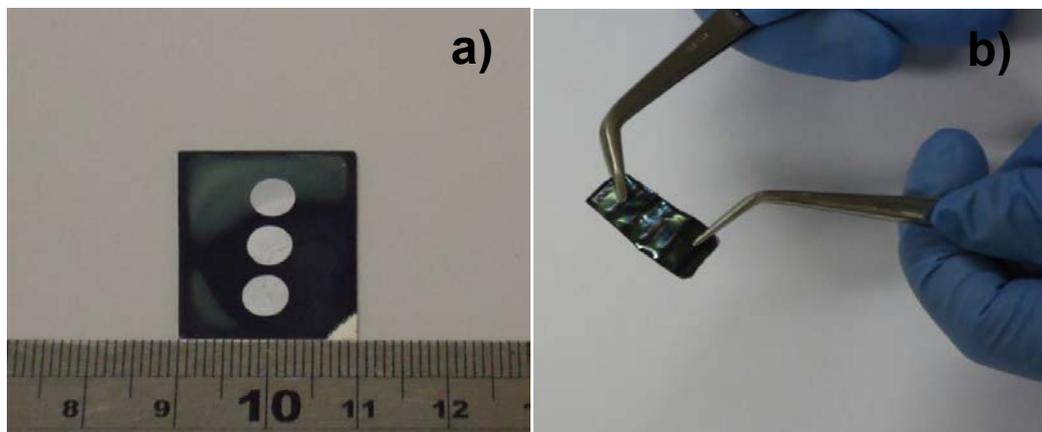


Figura 15: Fotografia de **a)** dispositivo com arquitetura Al/compósito/ITO e em **b)** dispositivo autossustentável.

3.6 Métodos de caracterização

3.6.1 Caracterização morfológica

Para a caracterização morfológica dos filmes de compósito foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) fabricado pela ZEISS modelo DSM 960, pertencente ao Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da USP.

3.6.2 Caracterização elétrica

Para a caracterização elétrica dos materiais e dispositivos desenvolvidos foram utilizadas duas técnicas distintas, a de caracterização DC e de caracterização AC. A primeira foi feita com uma unidade source/meter *Keithley* modelo 2410, enquanto que a segunda foi feita empregando-se um Impedancímetro *Solartron* modelo 1260 A. A intensidade de luz emitida pelos dispositivos eletroluminescentes foi medida com o uso de um fotodiodo *Hamamatsu*, modelo S1133-01, cuja corrente elétrica foi medida com o auxílio de um eletrômetro digital *Keithley* modelo 6517A. Um computador conectado aos equipamentos via interface GPIB-USB, permitiu o controle dos mesmos e também a coleta de dados das medidas realizadas.

Todos os experimentos de caracterização elétrica foram feitos a temperatura constante com as amostras em condição de baixa pressão, da ordem de 10^{-2} mbar, no interior de um criostato. Um esquema de montagem do aparato experimental empregado é apresentado na **Figura 16**.

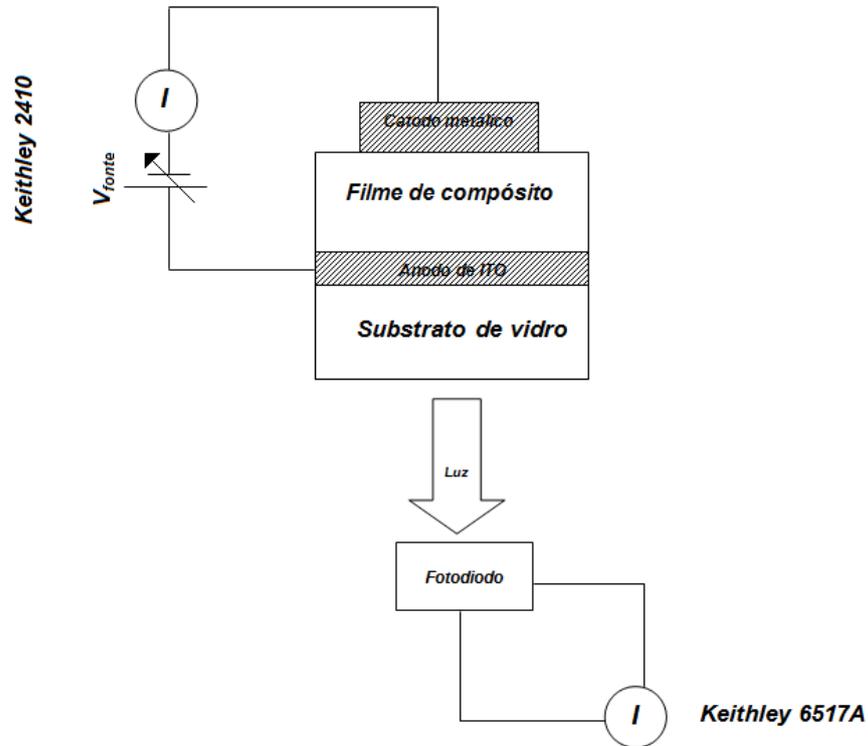


Figura 16: Esquema de montagem do aparato experimental usado na caracterização elétrica.

As respostas luminosas em regime estacionário serão apresentadas em termos da luminância (cd/m^2). No entanto, a resposta obtida para o fotodiodo é uma medida de corrente elétrica. Para a conversão da resposta elétrica obtida do fotodiodo deve-se aplicar as seguintes relações:

$$L_m = \frac{683 \int R(\lambda)E(\lambda)d\lambda}{\Omega A \int S(\lambda)E(\lambda)d\lambda}, \quad (7)$$

Em que L_m representa a luminância, Ω o ângulo sólido formado pela área do fotodiodo em referência a fonte luminosa e A a área emissora de luz. As funções $R(\lambda)$, $E(\lambda)$ e $S(\lambda)$ representam a responsividade do fotodiodo, o espectro de eletroluminescência dos dispositivos e a resposta espectral padrão para o olho humano, respectivamente [16].

Capítulo 4

4 RESULTADOS

4.1 Caracterização morfológica dos filmes de compósito

A caracterização morfológica das diferentes faces de filmes autossustentáveis, assim como da seção transversal destes foi feita pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O objetivo desta classe de experimentos foi a verificação da separação das fases polimérica e inorgânica promovida por meio da técnica de decantação. Na **Figura 17** pode-se verificar as imagens obtidas por MEV de filmes fabricados com blendas POM/PP(VDF-TrFE), na proporção de 25/75 % (em massa), adicionada a diferentes quantidades de material inorgânico. As frações em massa da fase inorgânica em relação à massa total foram de 26,6 %, 43,8 % e 59,3 %.

As concentrações empregadas nas amostras foram estabelecidas em função das densidades dos materiais polimérico e inorgânico. Estas densidades foram usadas nos cálculos que tiveram por objetivo a obtenção de filmes com espessura constante, estabelecida teoricamente em 50 μm e espessuras da camada inorgânica de 7 μm , 14 μm e 21 μm , respectivamente.

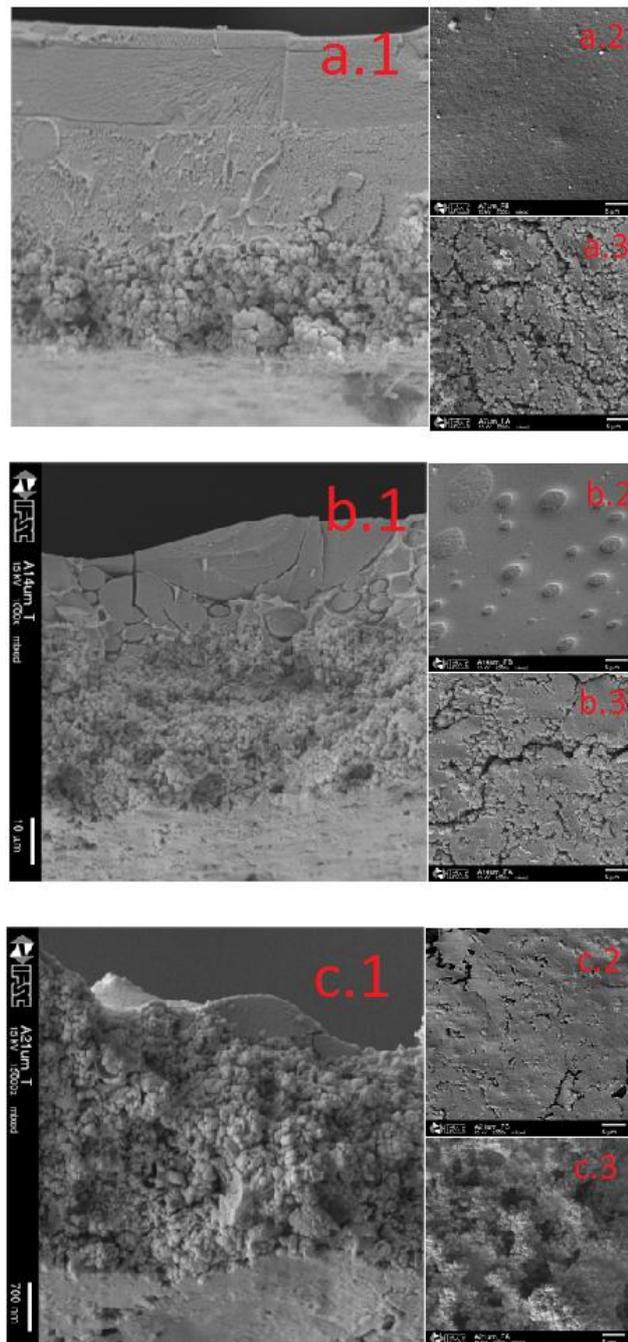


Figura 17: (a.1) Filme contendo 26,6 % de material inorgânico, seção transversal; (a.2) Face superior; (a.3) Face inferior; (b) Filme contendo 43,8 % de material inorgânico; (c) Filme contendo 59,3 % de material inorgânico.

As imagens da seção transversal dos filmes revelam que a espessura total destes são aproximadamente iguais e, de aproximadamente 56 μm . Nas imagens

obtidas das diferentes superfícies dos filmes poliméricos, verifica-se ainda, a presença de material inorgânico apenas na face inferior, confirmando que houve a decantação da fase inorgânica nos compósitos que produzimos. Contudo, a amostra contendo 59,3 % de material inorgânico teve seu volume completamente preenchido pela fase inorgânica, como mostrado na imagem da seção transversal, na **Figura 17 (c.1)**. Pode-se observar ainda, que a amostra apresenta ambas as faces contendo material inorgânico, porém com maior concentração na face inferior, **Figura 17 (c.2)** e **(c.3)**.

As espessuras das camadas contendo material inorgânico apresentaram-se superiores às previstas teoricamente, como pode ser observado na **Figura 18**.

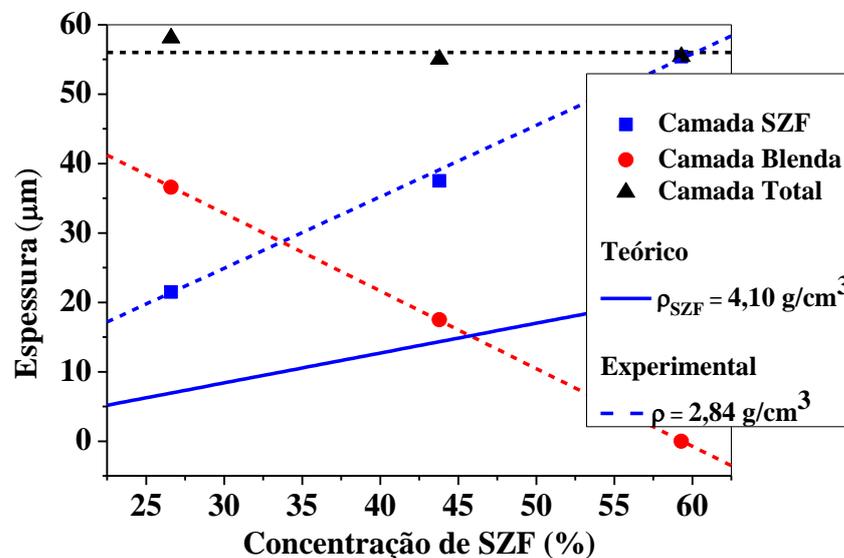


Figura 18: Gráfico das espessuras (▲) total dos filmes, da (■) camada inorgânica (contendo o Silicato de Zinco Fosforoso - SZF) e da (●) camada puramente polimérica.

Nesta figura estão apresentadas, graficamente, as espessuras da camada que contém SZF, da camada puramente polimérica e a espessura total dos filmes fabricados, como funções da concentração de material inorgânico. Nesta figura, a reta contínua de cor azul representa a espessura da camada inorgânica caso esta tivesse sido formada apenas pelo SZF, sem nenhum conteúdo polimérico. Já a reta

tracejada de cor azul, que ajusta os dados experimentais, revela que a densidade do material que contém o SZF está em torno de $2,84 \text{ g/cm}^3$. Esta densidade é intermediária à do material polimérico e inorgânico, indicando que tal camada é composta pelas duas fases, orgânica e inorgânica. Neste caso pode ser determinada a composição desta camada composta, considerando que sua densidade seja dada pela média da densidade dos materiais que a compõe, ponderada pela fração em massa destes materiais, como descrito pela equação.

$$\rho = \rho_{SZF}(C_{SZF}) + \rho_{Blenda} (1 - C_{SZF}), \quad (8)$$

onde C_{SZF} representa a concentração em massa do material inorgânico e ρ , ρ_{SZF} e ρ_{Blenda} representam a densidade da camada composta (compósito), do material inorgânico e da blenda, respectivamente. Utilizando a **Equação (8)** foi possível determinar a concentração de SZF, que resultou em um material com densidade igual à obtida experimentalmente ($2,84 \text{ g/cm}^3$), como sendo 59 % ($C_{SZF} = 0,59$). Este resultado é consistente com o fato de que a amostra contendo tal concentração de SZF apresentou-se quase que completamente preenchida pelo material inorgânico, embora o procedimento de decantação tenha sido empregado durante a obtenção do filme. Deste modo, para concentrações de SZF superiores a 60 % a quantidade de material polimérico é insuficiente para preencher os interstícios formados entre as micropartículas inorgânicas.

Em experimento prévio demonstrou-se que quando o material inorgânico é uniformemente distribuído por todo o volume das amostras, a condutividade elétrica do material composto é reduzida na mesma medida. Isso para concentração de material inorgânico de até 60 % [4]. Neste mesmo trabalho, demonstrou-se que para concentrações de SZF iguais ou superiores a esta a condutividade elétrica do material é drasticamente reduzida. Nos resultados apresentados nas **Figura 17** e **Figura 18**, revela-se a característica de que para concentrações de SZF superiores a 60 %, o material polimérico é insuficiente para formar uma fase contínua ao longo dos filmes do compósito. Assim a baixa condutividade do material inorgânico, contribui fortemente para a diminuição da condutividade elétrica do compósito, se acentuando ainda mais para concentrações de SZF acima de 60%.

4.2 Caracterização AC de dispositivos Au/Compósito/ITO

Os resultados de espectroscopia de impedância obtidos de dispositivos contendo camadas de $Zn_2SiO_4:Mn$ com espessuras, L , de 2,5 μm e 5,0 μm são apresentados na **Figura 19**. Estes espectros revelam dois processos de transporte de cargas elétricas, um com elevada frequência característica e outro com uma mais baixa. Em alta frequência os espectros de ambos os dispositivos apresentam impedâncias próximas, enquanto que em baixas frequências as impedâncias são discrepantes. Estes dispositivos foram fabricados com filmes contendo camadas poliméricas com a mesma espessura, enquanto que a espessura da camada que contém o material inorgânico foi variada. Deste modo, é razoável supor que em altas frequências se manifesta o transporte de cargas através da fase polimérica. Em baixas frequências se manifesta o transporte de cargas na camada que contém o $Zn_2SiO_4:Mn$ decantado, que possui espessuras distintas nos dois dispositivos fabricados.

Como os filmes que compõe os dispositivos foram produzidos de forma que uma camada puramente polimérica esteja superposta a uma camada que contém micro partículas inorgânicas, as impedâncias destas camadas estão associadas em série, dessa forma a impedância total dos dispositivos pode ser expressa por:

$$Z^* = Z_S^* + Z_P^*, \quad (9)$$

onde Z^* , Z_S^* e Z_P^* representam as impedâncias total, da camada que contém o material inorgânico e da camada polimérica, respectivamente.

O modelo Cole-Cole [17] foi utilizado para descrever a impedância de cada uma das camadas. Este modelo considera uma distribuição simétrica de tempos característicos para descrever a impedância elétrica de um material desordenado. Deste modo os parâmetros α_s e α_B , da **Equação 10**, representam respectivamente os fatores de desordem da camada que contém $Zn_2SiO_4:Mn$ e da camada formada pela blenda polimérica.

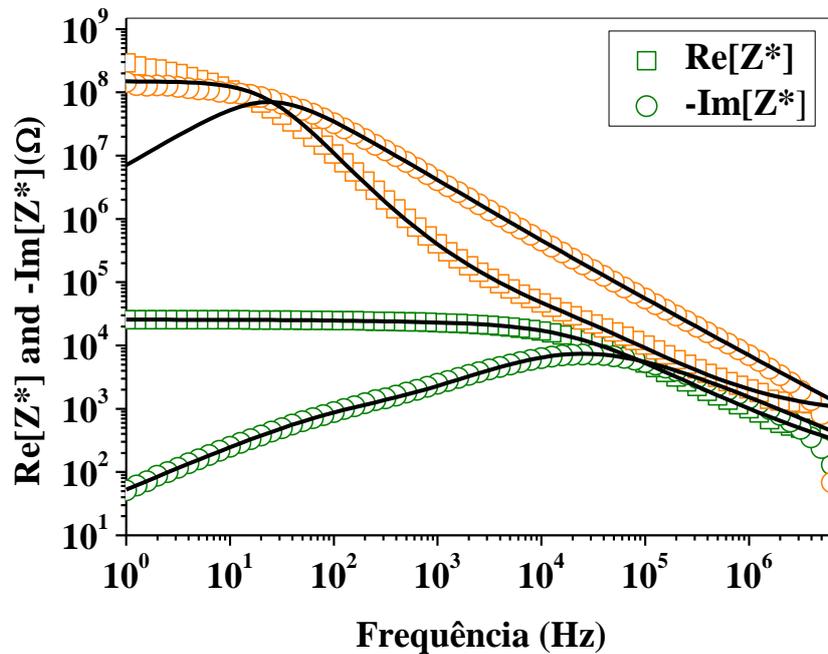


Figura 19: Resultados das medidas de espectroscopia de impedância obtidos de dispositivos com camadas de $Zn_2SiO_4:Mn$ com espessuras de $2,5 \mu m$ (verde) e $5,0 \mu m$ (laranja).

$$Z^* = \frac{R_s}{\left[1 + \left(j\omega \frac{1}{f_s}\right)^{(1-\alpha_s)}\right]} + \frac{R_B}{\left[1 + \left(j\omega \frac{1}{f_B}\right)^{(1-\alpha_B)}\right]}, \quad (10)$$

onde $R_{s,B}$ e $f_{s,B}$ representam a resistência elétrica DC e a frequência característica, os índices S e B referem-se as camadas que contém o material inorgânico e polimérico, respectivamente; ω é a frequência angular ($2\pi f$), onde f é a frequência do sinal de excitação AC, e j o número imaginário ($\sqrt{-1}$).

Os parâmetros de ajuste do mecanismo de baixa frequência, obtidos dos espectros de impedância, estão apresentados na **Tabela 2**. O mecanismo de alta frequência, associado à camada polimérica, apresentou $24 \text{ k}\Omega$ de resistência elétrica, capacitância de 260 pF , frequência característica de 160 kHz e fator de desordem $0,3$ para ambos os dispositivos.

Tabela 2: Parâmetros de ajuste dos espectros de impedância apresentados na figura 10 ajustados pela equação (9).

| L (μm) | $R_s(\Omega)$ | C_s (F) | f_s (Hz) | α_s |
|-----------------------|------------------|----------------------|------------|------------|
| 2,5 | $1,5 \cdot 10^4$ | $6,0 \cdot 10^{-7}$ | 1100 | 0,3 |
| 5,0 | $1,5 \cdot 10^8$ | $4,4 \cdot 10^{-12}$ | 150 | 0,04 |

Como o mecanismo de alta frequência apresenta parâmetros iguais para ambos os dispositivos, confirma-se a hipótese de que este mecanismo descreve o transporte de cargas através da camada polimérica, que não teve sua espessura variada. Por outro lado, o mecanismo de baixa frequência, associado à camada contendo material inorgânico, apresentou parâmetros distintos para o ajuste dos resultados obtidos dos diferentes dispositivos. O parâmetro α_s obtido, tanto para a camada que contém material inorgânico quanto polimérica, para a amostra com espessura de 2,5 μm foram idênticos. Este fato revela que o mecanismo de transporte nestas duas camadas se dá através de materiais com desordens similares. Este é um indício de que na camada com espessura de 2,5 μm o trânsito de cargas ocorre preferencialmente pela sua fase polimérica.

4.3 Curvas I-V e L-V

4.3.1 Dispositivos Al/Compósito/ITO

A fim de se determinar a melhor composição para o compósito de POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn, realizou-se experimentos em que, primeiramente variou-se a relação em massa dos constituintes da blenda polimérica, mantendo-se em 90 % (em massa) a proporção do material ativo. Dos dispositivos testados, o único que apresentou eletroluminescência foi o produzido com blenda de 20 % (em massa) de POMA e 80 % (em massa) de P(VDF-TrFE). Na **Figura 20** pode-se observar as curvas características da corrente e luminância vs. tensão. Este dispositivo apresentou eletroluminescência para tensões superiores a 166 V e corrente de 0,05 mA em polarização reversa (com o eletrodo de Al polarizado positivamente).

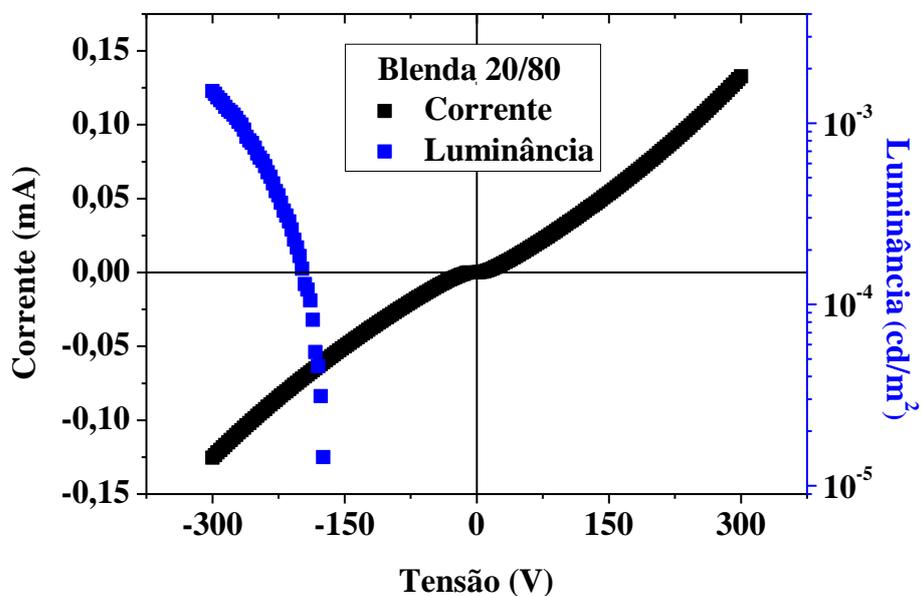


Figura 20: Variação da corrente e luminância vs. tensão, do dispositivo com blenda 20/80.

Em uma segunda etapa, utilizando a blenda com proporção em massa 20/80, variou-se a relação em massa de $Zn_2SiO_4:Mn$. Os dispositivos com 15 % e 60 % (em massa) de $Zn_2SiO_4:Mn$ foram os que apresentaram eletroluminescência, como mostrado na **Figura 21**.

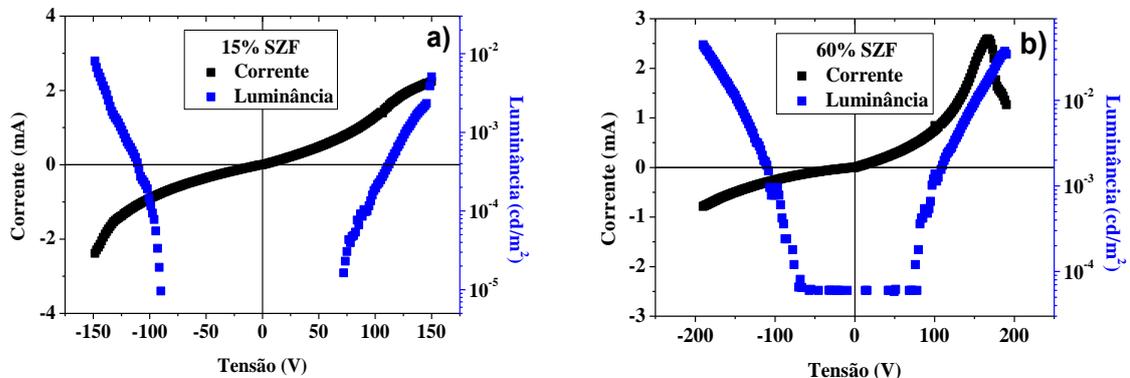


Figura 21: Variação da corrente e luminância vs. tensão de dispositivos com blenda 20/80 e **a)** 15 % (em massa) de $Zn_2SiO_4:Mn$ e **b)** 60 % (em massa) de $Zn_2SiO_4:Mn$.

Nessas curvas características é possível identificar dois regimes com relação I-V. Em tensões menos elevadas, a taxa de crescimento da corrente elétrica é inferior a apresentada no regime de tensões elevadas. A transição entre esses dois regimes se dá aproximadamente na voltagem em que o efeito eletroluminescente surge. Além disso, a curva característica do dispositivo com 60% de $Zn_2SiO_4:Mn$, em polarização direta, apresenta um máximo de corrente elétrica.

Na **Tabela 3** verificam-se os valores correspondentes às tensões e correntes de operação assim como as luminâncias máximas destes dispositivos.

Tabela 3: Valores de tensão e corrente de operação, em polarização direta e reversa, e máxima luminância de dispositivos com 15 e 60 % (em massa) de $Zn_2SiO_4:Mn$.

| C_{SZF} (%) | Tensão de operação | | Corrente de operação | | Máxima luminância (cd/m^2) |
|---------------|--------------------|---------|----------------------|---------|-----------------------------------|
| | (V) | | (mA) | | |
| | Direta | Reversa | Direta | Reversa | |
| 15 | 112 | 130 | 0,8 | 0,78 | 0,0015 |
| 60 | 116 | 108 | 0,5 | 0,15 | 0,0024 |

Posteriormente, utilizando a blenda de POMA/P(VDF) e 80 % (em massa) de $Zn_2SiO_4:Mn$, fabricou-se dois conjuntos de dispositivos com a arquitetura “sanduíche” Al/compósito/ITO. Este experimento foi feito com a intenção de verificar a influência da fase cristalina do PVDF. O primeiro conjunto era composto por filmes cristalizados no interior de uma estufa a 60 °C, durante 24 horas. Já o segundo conjunto composto por filmes cuja evaporação do solvente realizou-se no interior da mesma estufa, porém a temperatura de 120 °C, durante 4 horas, produzindo assim dispositivos com fases cristalinas distintas (fase β e fase α , respectivamente). Com isso, foi possível verificar o desempenho dos dispositivos para as diferentes fases cristalinas. Como resultado observamos que os filmes solidificados a 120 °C (fase α) foram os únicos a apresentar eletroluminescência, como apresentado na **Figura 22**.

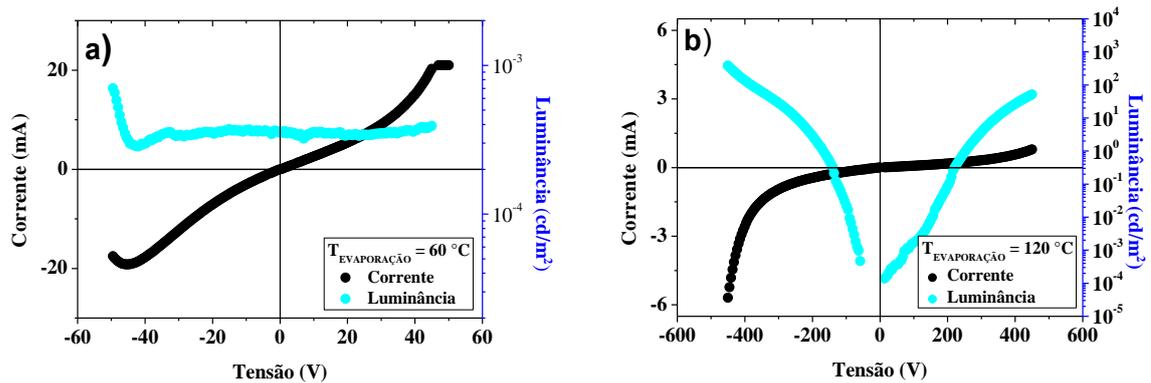


Figura 22: Variação de corrente e luminância em função da tensão obtida de dispositivos com blenda de POMA/PVDF solidificados a temperatura de **a)** 60 °C (fase β) e **b)** 120 °C (fase α).

Este dispositivo apresentou eletroluminescência com tensão de operação de 98 V e corrente de 0,2 mA em polarização reversa, já em polarização direta (com o eletrodo de ITO polarizado positivamente) com tensão de 160 V e corrente de 0,3 mA. A máxima luminância obtida foi de 386 cd/m^2 , que é um excelente valor para este tipo de dispositivo [18]. Na **Figura 23** encontra-se a fotografia, em perspectiva, do dispositivo em operação.

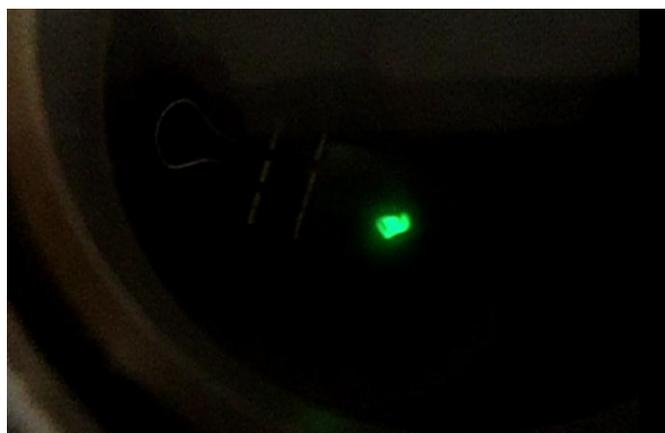


Figura 23: Fotografia do dispositivo eletroluminescente em operação no interior do criostato.

Nesta seção, demonstrou-se que a fase cristalina do PVDF possui forte influência na eficiência dos dispositivos. Atribui-se o alto desempenho dos dispositivos com fase α ao fato de o campo elétrico em seu interior ser maior, se comparado ao campo elétrico no interior dos com fase β , devido a essa fase ser apolar e, portanto não apresentar dipolos permanentes.

4.3.2 Dispositivos autossustentáveis

Utilizando a melhor composição de blenda e diferentes relações em massa de $Zn_2SiO_4:Mn$, foram feitos dispositivos eletroluminescentes autossustentáveis. A técnica de decantação do material inorgânico foi empregada na produção destes dispositivos, para que também operem por efeito de campo. Os dispositivos que apresentaram eletroluminescência foram os com 15 e 30 (% em massa) de $Zn_2SiO_4:Mn$. Na **Figura 24** pode-se observar a corrente e luminância destes dispositivos em função da tensão aplicada.

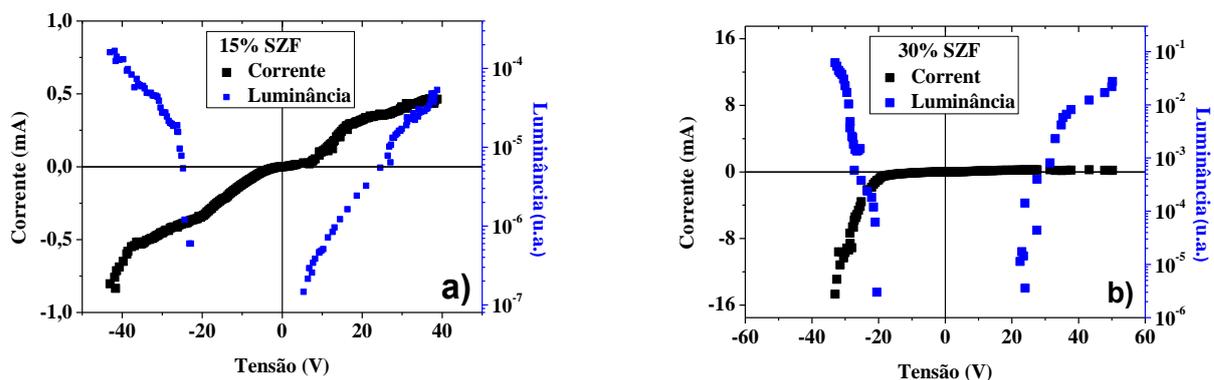


Figura 24: Corrente e luminância vs. tensão de dispositivos autossustentáveis com **a)** 15 % (em massa) de $Zn_2SiO_4:Mn$ e **b)** 30 % (em massa) de $Zn_2SiO_4:Mn$.

Na **Tabela 4** encontram-se os valores de tensão e corrente de operação, assim como as máximas luminância, de ambos os dispositivos. Testes com

dispositivos autossustentáveis usando a blenda de POMA e P(VDF) foram realizados, porém estes não apresentaram eletroluminescência.

Tabela 4: Valores de tensão e corrente de operação, em polarização direta e reversa, e máxima luminância de dispositivos autossustentáveis com 15 e 30 % (em massa) de $Zn_2SiO_4:Mn$.

| C_{SZF} (%) | Tensão de operação (V) | | Corrente de operação (mA) | | Máxima luminância (cd/m^2) |
|---------------|------------------------|---------|---------------------------|---------|--------------------------------|
| | Direta | Reversa | Direta | Reversa | |
| 15 | 5 | 23 | 0,03 | 0,4 | 0,0002 |
| 30 | 24 | 20 | 0,2 | 1,3 | 0,0618 |

A deposição dos eletrodos ITO por *RF-Sputtering* parece diminuir a barreira de interface, favorecendo a injeção de portadores no compósito, ou seja, favorecendo corrente elétrica alta para campo elétrico baixo. No entanto, sabemos que existe um campo elétrico mínimo (4,6 KV/cm) [19] para a geração de luz e, neste caso em particular, o campo elétrico aplicado não foi suficiente para promover altos valores na emissão de luz.

Capítulo 5

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades morfológicas, elétricas e ópticas de dispositivos eletroluminescentes construídos a partir de compósitos compostos por POMA/P(VDF)/Zn₂SiO₄:Mn e POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn. Os dispositivos foram construídos a partir da deposição do compósito por *drop casting*. A partir da caracterização morfológica dos filmes de compósito foi demonstrado ser possível realizar a decantação da fase inorgânica antes da solidificação dos filmes pela evaporação do solvente. Além disso, foi possível controlar a espessura da camada que contém o Zn₂SiO₄:Mn variando a concentração de material inorgânico, assim como da camada puramente polimérica que se superpõe a esta. A caracterização elétrica destes filmes, pela técnica de espectroscopia de impedância, revelou dois processos de transporte de cargas elétricas, um com elevada frequência característica e outro com frequência característica mais baixa. Em altas frequências se observa o transporte de cargas através da fase polimérica enquanto que em baixas frequências se observa o transporte de cargas na camada que contém o Zn₂SiO₄:Mn decantado, indicando que os dispositivos produzidos são favoráveis para operação em baixa frequência (ou DC), como planejado inicialmente. Com o uso da caracterização elétrica DC foi determinado as tensões e correntes de operação, assim como a máxima luminância apresentada pelos dispositivos. A composição de materiais dos dispositivos foi variada e os resultados mostraram que se obteve melhores desempenhos com dispositivos que compreendem as blendas de POMA/P(VDF-TrFE) (20/80 % em massa) e 60% de Zn₂SiO₄:Mn, e de POMA/P(VDF) (20/80 % em massa) e 80% de Zn₂SiO₄:Mn. Este último dispositivo apresentou uma alta luminância máxima, aproximadamente 400 cd/m², dessa forma, conseguiu-se um grande aprimoramento no desenvolvimento destes dispositivos. As melhores composições foram utilizadas para fabricar filmes autossustentáveis sobre os quais foram depositados eletrodos de ITO em ambas as

faces. Assim, obteve-se um dispositivo emissor de luz por ambas as faces e flexível, porém com baixo desempenho se comparado ao produzido diretamente sobre o ITO.

6 REFERÊNCIAS

1. YEN, W. M.; SHIONOYA, S.; YAMAMOTO, H. Practical Applications of Phosphors. **CRC Press Taylor & Francis Group**, 2006.
2. STEFANELO, J. C. **Estudo das Propriedades Eletro-Óptica de Dispositivos Eletroluminescentes Confeccionados com um Compósito Híbrido**. Rio Claro: Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP, 2009.
3. CHIANG, C. K. E. A. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Phys. Rev. Lett.**, Amsterdam, v. 39, p. 1098-1101, 1977.
4. GOZZI, G. et al. Electric characterization of a hybrid composite based on POMAP(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn using impedance spectroscopy. **Phys. D: Appl. Phys.**, v. 39, p. 3888-3894, 2006.
5. MEDEIROS, E. S. et al. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, p. 62-77, 2012.
6. MAIA, D. J. et al. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, p. 204-215, 2000.
7. MÜLLER, F. et al. Desenvolvimento de Membranas e Filmes Auto-suportados. **Polímeros**, p. 259-264, 2011.
8. SANTOS, O. D. S. **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS DE VISUALIZAÇÃO ELETROLUMINESCENTES**. Rio Claro: Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP, 2008.
9. VIJ, D. R. Luminescence of Solids. **New York: Plenum Press**, 1998.
10. CAL, L. R. **Síntese de bisporfirinas contendo o espaçador 2,2'-bipiridina: modelos na elaboração de sensores luminescentes de íons metálicos**. São

Paulo: Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, USP, 2006.

11. SENCADAS, V. **Effect of the processing conditions on morphology, chain orientation and crystalline phases of PVDF and on phase transitions and morphology of P(VDF-TrFE) copolymers.** São Carlos: Dissertação de Mestrado - Department of Materials Engineering, UFSCAR, 2003.
12. CHINAGLIA, D. L. et al. Influence of the solvent evaporation rate on the crystalline phases of solution-cast poly(vinylidene fluoride) films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, p. 785–791, 2010.
13. CAPITÃO, R. C. **Estudo Morfológico do PVDF e de Blendas PVDF/P(VDF-TrFE).** São Paulo: Dissertação de Mestrado - Ciência e Engenharia de Materiais, USP, 2012.
14. GREGÓRIO, J. R.; WASSANO, D. K.; RIBEIRO, F. A. Effect on the P(VDF-TrFE) copolymer crystallization temperature on melting and Curie temperature. **In: 2° SLAP, 4° SLAP, 6° CIM**, Gramado - RS, Setembro 1994. 297-299.
15. ROBERTSON, J. M. **Thin Solid Films**, p. 141-221, 1984.
16. GOZZI, G. **Estudo das propriedades elétricas de células eletroquímicas emissoras de luz de derivados de polifluoreno.** São Carlos: Dissertação de Doutorado - Instituto de Física, USP, 2011.
17. COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 9, p. 341-351, 1941.
18. DUPONT. Processing Guide for DuPont Luxprint®. www.dupont.com/mcm, 2012. Acesso em: 20 Julho 2014.
19. CHINAGLIA, D. L. **Estudo e Desenvolvimento de Dispositivos Eletroluminescentes Híbridos Autossustentáveis.** Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Geociências e Ciências Aplicadas, Departamento de Física. Rio Claro, p. 6-7. 2014. (FAPESP 2012/01624-5).