



UNIVERSIDADE ESTADUAL
PAULISTA

PROGRAMA DE
PÓS-
GRADUAÇÃO EM
FÍSICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

DANILO DOS SANTOS

**Estudo dos mecanismos de operação de dispositivos
eletroluminescentes produzidos com compósitos**

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS

Rio Claro
2021

Estudo dos Mecanismos de Operação de Dispositivos Eletroluminescentes Produzidos com Compósitos

Danilo dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Giovani Gozzi

Rio Claro, SP
2021

DANILO DOS SANTOS

Estudo dos mecanismos de operação de dispositivos eletroluminescentes produzidos com compósitos.

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

Orientador: Prof.Dr.Giovani Gozzi
Co-orientador: Prof.Dr. Lucas Fugikawa Santos

Rio Claro, SP
2021

S237e Santos, Danilo
Estudo dos Mecanismos de Operação de Dispositivos
Eletroluminescentes Produzidos com Compósitos / Danilo Santos. --
Rio Claro, 2021
58 p. : il., tabs., fotos + 1 CD-ROM

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

1. Dispositivos Eletroluminescentes. 2. Mecanismos de Operação.
3. Compósitos. 4. Modelagem fenomenológico. I. Título.

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

Essa ficha não pode ser modificada.

Danilo dos Santos

**Estudos dos Mecanismos de Operação de
Dispositivos Eletroluminescentes Produzidos
com Compósito**

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

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Giovani Fornereto Gozzi – Unesp/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. Alexandre Mesquita – Unesp/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. Rafael Henriques Longaresi - UFSCar

Conceito: Aprovado

Rio Claro, SP

01 de julho de 2021

RESUMO

Dispositivos eletroluminescentes produzidos com compósitos (LECEL, *Light-Emitting Composite Eletroluminescent Devices*) são promissores tecnologicamente devido a possibilidade de serem fabricados com a deposição de filmes espessos (da ordem de dezenas e centenas de micrometros) e por empregarem eletrodos pouco reativos aos componentes atmosféricos. Na literatura científica atual existem estudos sobre as propriedades de injeção e de transporte de cargas, bem como sobre os mecanismos de operação desta categoria de dispositivos. Contudo, estudos desta natureza ainda não foram realizados em dispositivos produzidos por impressão serigráfica. Adicionalmente, o modelo fenomenológico que descreve os mecanismos de operação de LECELS não permite a correlação direta entre as propriedades eletro-ópticas dos dispositivos com a composição do material ativo. Nesta pesquisa, apresentamos estudos sobre a influência dos metais empregados como eletrodos na injeção de portadores de cargas na camada ativa de LECELS produzidos por serigrafia. Apresentamos também um estudo sobre a influência da composição do material ativo nas propriedades elétricas e na eletroluminescência dos dispositivos estudados. Adicionalmente, apresentamos uma extensão do modelo fenomenológico para operação de dispositivos LECEL, na qual estabelecemos correspondência entre as propriedades eletro-ópticas dos dispositivos com a composição do material ativo.

Palavras-chave: Dispositivos eletroluminescentes. Mecanismos de Operação. Compósitos. Eletrônica impressa. Modelagem fenomenológica.

ABSTRACT

Since Light-Emitting Composite Electroluminescent Devices (LECEL) are produced using thick films (tens and hundreds of micrometers) and air stable electrodes, this technology is suitable for production in regular environment. In this research field, some studies regarding charge injection, charge transport and LECEL operating mechanisms have been reported. However, this type of study on screen-printed LECEL have not performed yet. As additional lack in this research field, the phenomenological model, which describes LECEL operational mechanisms, does not correlates device electro-optical properties with active material composition. Therefore, we have performed studies regarding the influence of electrodes and active material composition in electro-optical properties of screen-printed LECELs. Additionally, we have improved the phenomenological model to describe device electro-optical properties as function of active material composition.

Keywords: Electroluminescent devices. Operation mechanisms. Composites. Printed electronics. Phenomenological Modeling.

Sumário

1	Introdução	1
2	Objetivos da dissertação	4
3	Revisão da Literatura	5
	3.1 Dispositivos eletroluminescentes produzidos com compósitos	5
4	Materiais e Métodos Experimentais	17
	4.1 Materiais	17
	4.2 Preparações de soluções	18
5	Resultados Experimentais	19
	5.1 Caracterização AC	19
	5.2 Caracterização DC	25
6	Modelagem do sistema e discussão dos resultados	33
7	Conclusões	40
8	Bibliografia	42
	Apêndices	49
	Apêndice A	49
	Apêndice B	54

1 Introdução

O grande desenvolvimento científico e tecnológico, sobretudo na área da eletrônica, vem sendo um significativo fator de transformação social desde a segunda metade do século XX. Consequentemente, as demandas da sociedade têm determinado os rumos das ciências aplicadas, como por exemplo, na área da eletrônica. Atualmente, a pesquisa científica e tecnológica neste campo tem foco na redução do custo de produção e na criação de dispositivos para aplicações emergentes, como por exemplo, embalagens inteligentes para IoT (Internet das coisas).

Neste sentido, no final do século XX foi demonstrado que o poliacetileno [1], por se comportar como um material semicondutor, apresenta alta condutividade elétrica quando dopado. Esta descoberta revelou que os polímeros conjugados, os que apresentam alternância entre as ligações duplas e simples entre os átomos de carbono da cadeia polimérica principal, apresentam estrutura eletrônica de um cristal unidimensional, semicondutor. Assim, moléculas desta classe se tornaram candidatas para a produção de componentes eletrônicos. Comparados aos materiais semicondutores inorgânicos, os orgânicos poliméricos apresentam mobilidade de portadores de cargas inferior, já que os materiais poliméricos formam estruturas desordenadas. Em contrapartida, a natureza desordenada dos materiais poliméricos possibilita sua dissolução e, assim, o processamento destes materiais semicondutores por técnicas de impressão gráfica que são técnicas de baixo custo de implantação e compatíveis com a produção em larga escala. Além disso, os dispositivos de eletrônica orgânica e impressa, podem ser flexíveis, ultrafinos, leves e transparentes, possibilitando novas aplicações, como em embalagens inteligentes e em displays flexíveis, por exemplo [3].

A possibilidade de processamento de componentes e circuitos eletrônicos utilizando técnicas de impressão gráfica apresenta-se como uma vantagem tecnológica tão significativa, que a eletrônica impressa se encontra em plena ascensão científica e tecnológica. Motivados pelas vantagens de processamento dos

materiais poliméricos, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos nas áreas de síntese química de novos polímeros conjugados, ciência e tecnologia de materiais semicondutores, condutores, blendas, compósitos e engenharia de dispositivos eletrônicos. No segmento dos dispositivos eletrônicos produzidos com materiais poliméricos, pode-se destacar os transistores e circuitos derivados (CMOS e memórias), dispositivos fotovoltaicos, antenas para RFID(Radiofrequency Identification Devices), sensores e bio-sensores e dispositivos eletroluminescentes (EL)[2,3]. Neste contexto, o presente projeto dedica-se especificamente à área dos dispositivos eletroluminescentes processados por técnicas de impressão gráfica.

Na área dos dispositivos eletroluminescentes especificamente, o primeiro grande marco científico foi a descoberta da eletroluminescência devido à aplicação de intensos campos elétricos a.c. em materiais inorgânicos, realizada por Destriau em 1936[2]. Em seu experimento, a emissão de luz foi observada em partículas de ZnS (Sulfeto de Zinco), dispersas em óleo de mamona e mantidas entre dois eletrodos metálicos. Embora o material desenvolvido por Destriau para demonstração do conceito da eletroluminescência pudesse ser processado por técnicas de impressão, os dispositivos desenvolvidos a partir de sua descoberta durante as décadas de 1960 e 1970 constituíam-se com uma camada ativa de ZnS:Mn^{2+} obtida pelo método de crescimento epitaxial do material[4].

O primeiro dispositivo eletroluminescente produzido por técnicas de deposição foi desenvolvido na universidade de Cambridge no final da década de 1980, onde foi utilizado como material ativo um polímero semicondutor eletroluminescente [4]. A partir da introdução destes dispositivos, os diodos poliméricos emissores de luz (PLED – *Polymer Light Emitting Diode*), diversos estudos foram conduzidos visando compreender os princípios de operação e o aumento de desempenho dos mesmos. Apesar dos esforços acadêmicos para o desenvolvimento dos PLEDs, a produção de dispositivos com alto desempenho continua condicionada à deposição de filmes ultrafinos (~ 200 nm), ao uso de eletrodos altamente reativos aos componentes atmosféricos (Ca e Mg) e a estruturas de multicamadas. Estas características da tecnologia PLED demandam sofisticadas condições de processamento, como ambientes de sala limpa e processamento em atmosfera inerte, o que limita a aplicação comercial desta tecnologia [8].

Alternativamente aos PLEDs, foram desenvolvidas novas tecnologias, como o uso de nano-partículas eletroluminescentes, dispersas em uma matriz polimérica isolante, como materiais eletroluminescentes [9]. Contudo, esta categoria de dispositivos demanda condições de processamento análogas às dos PLEDs. Entretanto, no final da década de 1990, foi desenvolvido um dispositivo chamado de célula eletroquímica emissora de luz (PLEC – *Polymer Light-emitting Electrochemical Cell*) [10], utilizando como material eletroluminescente uma blenda de polímero semicondutor com um eletrólito polimérico. Com o desenvolvimento deste novo material ativo, foi possível produzir dispositivos eletrônicos impressos sem a necessidade de utilização de filmes ultrafinos, eletrodos reativos e estruturas de multicamadas. Contudo, para a produção de dispositivos com alto desempenho (com luminância da ordem de 10^3 cd/m²) o uso de ambientes de atmosfera inerte e a produção de filmes ultrafinos ainda é indispensável.

Alternativamente, no final da década de 2000 foi introduzida uma nova tecnologia (LECEL – *Light-Emitting Composite Eletroluminescent Device*) [11], em que se emprega como material ativo um compósito de micropartículas eletroluminescente dispersas em uma blenda de polímero condutor. Nesta categoria de dispositivos a injeção de portadores de cargas a partir dos eletrodos se dá para a fase condutora do compósito, que em geral, é constituída por um polímero condutor de buracos, com energia de ionização da ordem de 5 eV. Por esta razão, materiais pouco reativos aos componentes atmosféricos, como ouro, prata, cobre, óxido de estanho e índio, são os materiais mais indicados para a produção de eletrodos. Nestes dispositivos, os portadores de carga injetados fluem pela camada ativa via hopping e se acumulam nas superfícies das micropartículas eletroluminescentes. Como consequência deste acúmulo de cargas, ocorre a intensificação do campo elétrico local (na imediação das micropartículas luminescentes), o qual atinge valores da ordem de $10^5 - 10^6$ V/cm, promovendo a injeção de cargas nas micropartículas e, consequentemente, a excitação eletrônica nos átomos emissores de luz. Contudo, estes intensos valores de campo elétrico efetivo podem ser alcançados mesmo quando a camada ativa do dispositivo LECEL é produzida com espessura da ordem de dezenas de micrometros e excitada com tensões da ordem de dezenas de volts.

Em função de suas propriedades físicas, os dispositivos LECEL são vantajosos em relação às demais tecnologias por não demandarem a produção de filmes ultrafinos e uso de materiais reativos aos componentes atmosférico, podendo ser processados por técnicas de impressão gráfica em condições ambientais regulares. Estudos anteriores reportaram os mecanismos de injeção e de transporte de carga nos compósitos eletroluminescentes, assim como os mecanismos de eletroluminescência e um modelo fenomenológico para descrever as propriedades eletro-ópticas dos dispositivos. Adicionalmente, foram desenvolvidas pastas eletroluminescentes para deposição serigráfica com as quais foram obtidos dispositivos com luminância da ordem de 10^3 cd/m^2 e dispositivos totalmente impressos por serigrafia. Contudo, em estudos anteriores os fenômenos de injeção e de transporte de cargas em dispositivos produzidos por serigrafia ainda não foram estudados. Além disso, os modelos para representação das propriedades eletro-ópticas de dispositivos LECEL ainda não permitem correlacionar as propriedades de dispositivos com a composição do material eletroluminescente.

2 Objetivos da dissertação

Este estudo teve como objetivo o estudo da influência dos metais empregados para a produção de eletrodos e da composição do material ativo nas propriedades eletro-ópticas de dispositivos LECEL produzidos por serigrafia. Para isso, foram desenvolvidos compósitos eletroluminescentes para deposição serigráfica e, a partir destes dispositivos, foram realizados estudos de injeção e transporte de cargas.

3 Revisão da Literatura

3.1 Dispositivos eletroluminescentes produzidos com compósitos

O primeiro dispositivo EL produzido com compósitos eletroluminescentes apresentou luminância de 100 cd/m^2 para tensão de 100 V [11], como verifica-se na Figura 1. Este dispositivo, que foi produzido com eletrodos de ITO e Al, apresentou tensão de operação de 25 V no regime de polarização direta (ITO polarizado positivamente) e de 40 V no regime de polarização reversa (ITO polarizado negativamente).

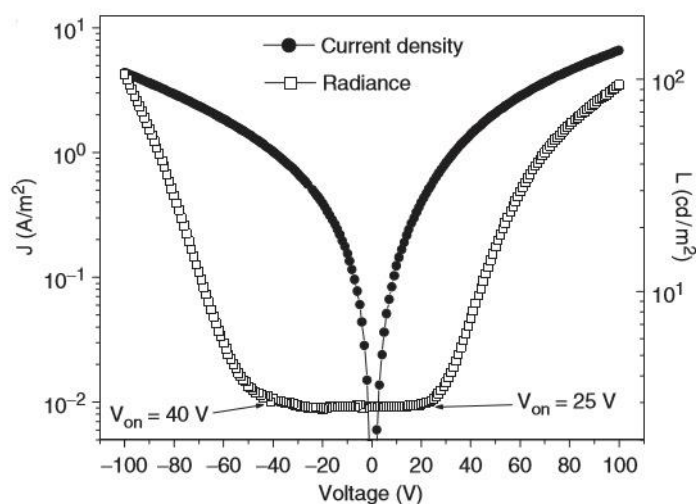


Figura 1 - Curva de densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada ao dispositivo

Os mecanismos de transporte e injeção de cargas nesses dispositivos foram estudados utilizando a técnica de espectroscopia de impedância. Para o estudo dos mecanismos de transporte de cargas no compósito EL foram caracterizadas amostras do compósito poli-o-metóxi-anilina / Poli(fluoreto de vinilideno -co-trifluoretileno) / $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ produzidas com diversas proporções entre os materiais[11]. Nesse estudo, foram utilizados eletrodos de ouro, depositados sobre as duas faces dos filmes obtidos com os compósitos, no propósito de obter contatos ôhmicos e os

resultados obtidos foram analisados seguindo os modelos microscópios de transporte de cargas em materiais desordenados. A figura 2 apresenta as componentes reais e imaginárias da condutividade elétrica de compósitos eletroluminescentes demonstrando a existência de dois mecanismos de transporte de cargas. Neste caso, um dos mecanismos foi associado ao transporte de carga na matriz polimérica condutora e outro foi relacionado ao transporte de carga com influência das partículas de cerâmica eletroluminescente [11]. Este estudo apresentou um primeiro indicativo de que a eletroluminescência em dispositivos LECEL ocorre devido a interação de portadores de cargas, conduzidos na fase condutora do material ativo, com as partículas luminescentes inorgânicas.

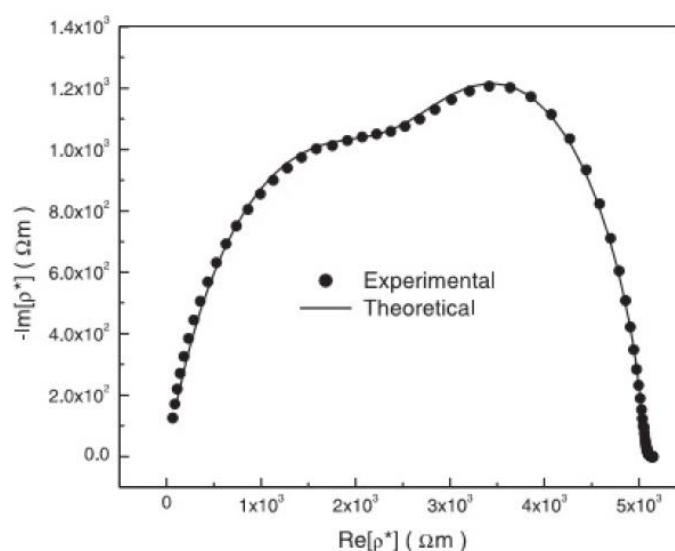


Figura 2 - Curva da resistividade elétrica imaginária versus resistividade elétrica real que mostra que temos dois mecanismos de transportes de cargas.

Em 2011, foram realizadas pesquisas sobre mecanismo de injeção de carga em dispositivos LECEL empregando-se eletrodos superiores produzidos com diferentes metais, como alumínio (Al), cobre (Cu) e ouro (Au). Neste estudo, compósitos eletroluminescentes de poli-o-metóxianilina / Poli(fluoreto de vinilideno -co-trifluoretileno) / $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ e eletrodos inferiores de Óxido de estanho dopado com índio foram empregados.[12] Como resultado principal, este estudo demonstrou que a injeção de cargas se dá a partir dos eletrodos para a fase condutora do compósito eletroluminescente, a qual possui elevado potencial de ionização (em torno de 5 eV). Por esta razão, materiais com elevada função trabalho, como Au, Cu e ITO são mais apropriados para formação de contatos quase-ôhmicos em LECELs.

Mais recentemente, estes estudos sobre a injeção e o transporte de cargas foram considerados para o desenvolvimento de um modelo fenomenológico [15] para representação dos mecanismos de operação de dispositivos LECEL. Neste modelo, considera-se que os portadores de cargas injetados na fase condutora do compósito eletroluminescente são conduzidos de um eletrodo ao outro de duas maneiras distintas, em canais ditos percolados e em canais não percolados formados na camada ativa dos dispositivos. Os canais percolados são “caminhos” compostos apenas pela matriz condutora do compósito que conectam um eletrodo do dispositivo ao outro e que apresentam comportamento ôhmico. Por outro lado, os canais não percolados são aqueles interrompidos por uma ou mais partículas isolantes eletroluminescentes. Nestes canais, os portadores de cargas conduzidos pela matriz condutora acumulam-se nas imediações das partículas inorgânicas eletroluminescentes promovendo, deste modo, a intensificação do campo elétrico local. Devido à intensificação do campo elétrico local, ocorre a injeção de cargas nas partículas eletroluminescentes e, então, a geração de luz. A injeção de cargas nas partículas luminescentes presentes nos canais não percolados foi modelada segundo o tunelamento Fowler-Nordheim, já que as propriedades dos dispositivos apresentaram fraca dependência com a temperatura.[16] Detalhes sobre este mecanismo de injeção de cargas estão apresentados no apêndice A, onde a densidade de corrente de tunelamento através de uma barreira de potencial pode ser representada pela equação 3.1.

$$J_T = \frac{\lambda F^2}{\phi_B} \exp \left[-\beta \frac{\phi_B^{\frac{3}{2}}}{F} \right] \quad (3.1)$$

Onde, a equação 3.1 para a densidade de corrente J_T , como função do campo elétrico local F e proporcional ao coeficiente de transmissão, λ e β são fatores de correção generalizadas e ϕ_B é a função trabalho para o ponto relevante da superfície emissora.

No modelo fenomenológico, foi considerado que a resistência elétrica associada à injeção de portadores de cargas na fase inorgânica eletroluminescente é muito

superior àquela da fase condutora dos canais não percolados. Deste modo, a densidade de corrente em um canal não percolado foi, em aproximação, representada pela equação 3.1.

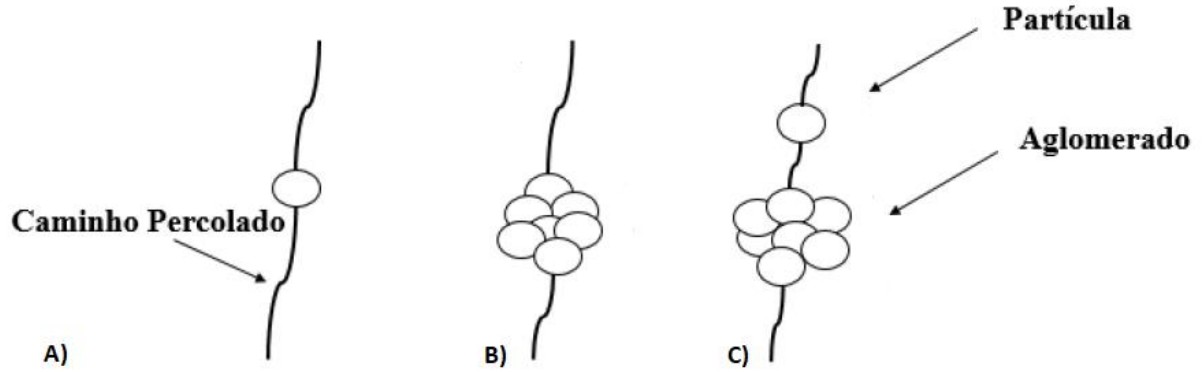


Figura 3 - Possíveis arranjos de canais não percolados da camada ativa formados após decantação.

Contudo, pôr o compósito eletroluminescente ser um material desordenado, considerou-se a formação de diversos arranjos de grãos do material inorgânicos nos diferentes canais não percolados, conforme esquematizado na Figura 3. Pode ocorrer, a formação de pequenos aglomerados contendo dois ou mais grãos (b), a interrupção da condução por um único grão (a) ou até a formação de diversas estruturas isolantes em um mesmo canal não percolado (c). Deste modo, a equação (3.1) representa a densidade de corrente de tunelamento em um único caminho não percolado do dispositivo J_i , com espessura efetiva da camada isolante, w_i , como apresentado na equação (3.2)

$$\begin{aligned}
 J_1 &= \frac{\lambda V^2}{\phi_B w_1^2} \exp \left[-\beta \frac{\phi_B^{\frac{3}{2}} w_1}{V} \right] \\
 &\vdots \\
 J_n &= \frac{\lambda V^2}{\phi_B w_n^2} \exp \left[-\beta \frac{\phi_B^{\frac{3}{2}} w_n}{V} \right]
 \end{aligned}
 \tag{3.2}$$

Considerando a ocorrência de uma distribuição de espessuras efetivas da camada isolante ao longo do material, pode-se assumir um número n_i de canais que possuem a espessura efetiva da camada isolante, w_i , a corrente total de tunelamento pode ser dada pela somatória de todas as contribuições possíveis.

$$I_T = \sum_{i=1}^N A_i J_i n_i \quad (3.3)$$

Esta corrente de tunelamento total representa a densidades de corrente de tunelamento em todos os canais não percolados possíveis que existem na camada ativa dos dispositivos.

Considerando que uma distribuição gaussiana para a espessura efetiva da camada isolante dos canais não percolados, equação (3.4), a corrente total dos canais não percolados pode ser rescrita como apresentado na equação (3.5)

$$n(w) = g(w)$$

$$g(w) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} \exp \left[-\frac{(w_0 - w)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (3.4)$$

$$I_T = \sum_{i=1}^N A_i J_i n_i = \int dw a \cdot J(w) g(w) \quad (3.5)$$

Onde a representa a área média de cada um dos N canais não percolados do material ativo. Utilizando as equações (3.5) e (3.2) a corrente total de tunelamento pode ser obtida conforme apresentado na equação (3.6).

$$I_T = Na \int_{w_{min}}^{\infty} \frac{aV^2}{\phi_B w^2} e^{\left(\frac{-\beta \phi_B^{3/2} w}{V}\right)} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{\left[\frac{-(w-w_0)^2}{2\sigma^2}\right]} dw \quad (3.6)$$

Assim a equação (3.6) determina a corrente elétrica que flui pela fase não percolada do dispositivo. Considerando agora, então, a corrente de condução pelos canais percolados, haverá uma parcela em área da camada ativa por onde ocorre apenas transporte pela matriz condutora. Considerando A como a área total da camada ativa do dispositivo, em uma fração k desta área ocorre apenas corrente de condução na fase percolada. Assim pode-se estabelecer a área, A' , da região percolada e uma área relacionada aos canais não percolados, A'' , conforme apresentado na equação (3.7)

$$\begin{aligned} A' &= A k \\ A'' &= A(1 - k) = N \cdot a \end{aligned} \quad (3.7)$$

Substituindo o produto apresentado na equação (3.7) na equação (3.6) obtém-se a corrente total nos canais não percolado como se apresenta na equação (3.8), em termos da área superficial do dispositivo e não mais em termos da área média dos canais não percolados.

$$I_T = A(1 - k) \int_{w_{min}}^{\infty} \frac{aV^2}{\phi_B w^2} e^{\left(\frac{-\beta \phi_B^{3/2} w}{V}\right)} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{\left[\frac{-(w-w_0)^2}{2\sigma^2}\right]} dw \quad (3.8)$$

Considerando a natureza ôhmica da fase percolada do material e a condutividade, σ , da matriz condutora, pode-se determinar a densidade de corrente elétrica total na fase percolada do material como apresentado na equação (3.9).

$$J_{perc} = \frac{A \cdot k}{L} \sigma \cdot V \quad (3.9)$$

Como o transporte de portadores na fase percolada e na fase não percolada do material ocorrem paralelamente, a corrente total que flui no dispositivo, equação (3.10), será dada pela soma das duas contribuições.

$$I(V) = \frac{VAk}{L} \sigma + A(1 - k) \int_{w_{min}}^{\infty} \frac{aV^2}{\phi_B w^2} e^{\left(\frac{-\beta \phi_B^{3/2} w}{V}\right)} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{\left[\frac{-(w-w_0)^2}{2\sigma^2}\right]} dw \quad (3.10)$$

Contudo, apenas os portadores de carga conduzidos nos canais não percolados são responsáveis pela geração de luz no compósito eletroluminescente. Sendo assim, foi considerado que a luminância do dispositivo será proporcional à corrente de tunelamento, onde a constante de proporcionalidade γ representa a eficácia luminosa do material eletroluminescente inorgânico, com dimensão candela por metro quadrado, como mostrado na equação (3.11).

$$L(V) = \gamma A(1 - k) \int_{w_{min}}^{\infty} \frac{aV^2}{\phi_B w^2} e^{\left(\frac{-\beta \phi_B^{3/2} w}{V}\right)} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{\left[\frac{-(w-w_0)^2}{2\sigma^2}\right]} dw \quad (3.11)$$

Embora este modelo tenha sido bem-sucedido para simular as propriedades eletro-ópticas de dispositivos LECCEL, ele não permite uma representação em termos da composição do material ativo. Embora, a condutividade elétrica da matriz dependa exclusivamente da concentração de material no compósito e, adicionalmente, a concentração de cerâmica eletroluminescente influencie a fração em área dos canais percolados e a distribuição de espessura efetiva das camadas isolantes nos canais não percolados, estes fatores não foram considerados no modelo.

Em nosso estudo utilizamos como material condutor o PEDOT:PSS, que é uma blenda polimérica constituído por um polycation condutivo, o poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT) e o poliânion poli(estireno sulfonado) (PSS) [15]. De fato, o PEDOT:PSS é um material condutor bastante explorado em eletrônica orgânica e tem sido foco em diversos dispositivos e inúmeras aplicações: sensores de

deformação, atuadores eletroativos, termistores, eletrodos em sensores piezoelétricos, sistemas microeletromecânicos totalmente poliméricos (MEMS), material ativo para super capacitores e super baterias, memórias regraváveis e camada semitransparente de transporte eletrodo/buraco em dispositivos optoeletrônicos, como dispositivos orgânicos de emissão de luz e OPVs (*Organic Photovoltaic*). Esse material pode produzir filmes de alta qualidade por métodos de processamento de solução que exibem condutividade elétrica variando de 10^{-2} a 10^3 S/cm [15].

O PEDOT:PSS apresenta-se como candidato promissor à uma alternativa ao óxido de índio-estanho (ITO), material inorgânico utilizado como eletrodo, que possui desvantagens: métodos de deposição relativamente sofisticados (deposição por pulverização, deposição de laser pulsado etc.), custo de produção relativamente alto, flexibilidade restrita e ligeira incompatibilidade com camadas orgânicas. A possibilidade de substituição do ITO se deve à elevada condutividade elétrica do PEDOT:PSS e ao fato de o PEDOT:PSS apresentar função trabalho (4.9 eV) similar à do ITO [19].

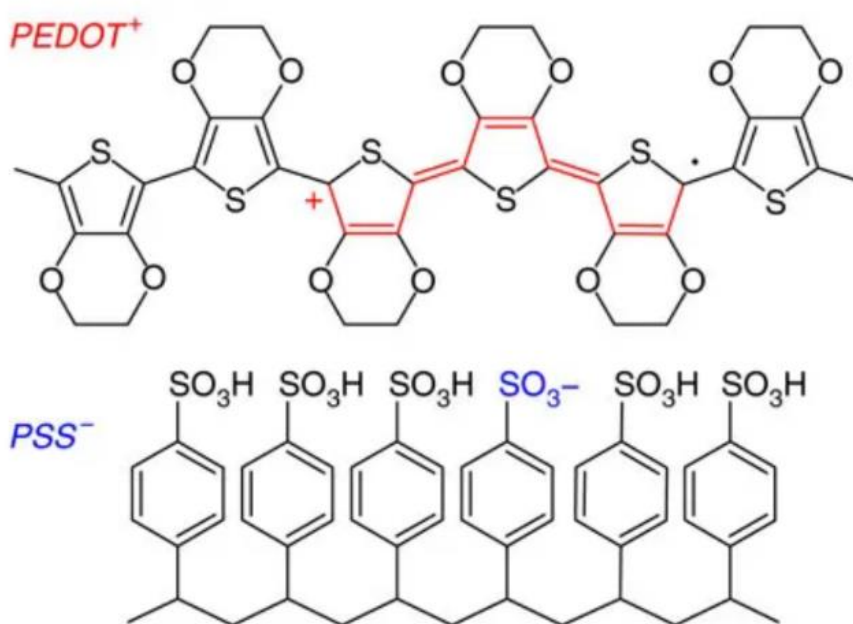


Figura 4 - Representação da estrutura química do PEDOT:PSS

Os estudos direcionados ao PEDOT:PSS estão relacionados com o controle de suas propriedades para a produção de filmes finos através da mistura com cossolventes, viabilizando produzir um material que apresente estabilidade química, alta condutividade e alta transmissão óptica. São reportados na literatura a mistura com alguns polímeros, tais como: óxido de polietileno (PEO), fluoreto de polivinilideno (PVDF), metacrilato de polietilenoglicol (PGMA) e álcool polivinílico (PVA). A fim de aumentar a condutividade elétrica do PEDOT:PSS em solução aquosa também é proposto a mistura com determinados solventes orgânicos tais como: dimetilsulfóxido (DMSO), N, N-dimetilformamida (DMF), glicerol, sorbitol e etilenoglicol [22].

Embora a condutividade elétrica dos polímeros condutores seja relativamente alta à temperatura ambiente, verificou-se experimentalmente que eles não se comportam como metais pois sua condutividade não aumenta quando são resfriados. Nessa classe de polímeros as propriedades são dominadas por desordens, o que leva a localização de cargas a baixas temperaturas. Para a maioria dos materiais, incluindo PEDOT: PSS, a localização dos portadores é dominante em temperaturas práticas, isto é, temperaturas abaixo daquela de degradação do material. Nesse sentido, a dependência da condutividade com a temperatura fornece informações importantes sobre o mecanismo de condução elétrica. Sir Nevill Francis Mott desenvolveu um modelo para descrever a condução de elétrons em materiais amorfos e policristalinos que é bem aplicável aos polímeros condutores. O modelo VHR (*variable range hopping*) introduzido por Mott [25] descreve, por meio da equação (3.12) a dependência da temperatura para a condutividade elétrica de materiais desordenados:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \left[\frac{T_0}{T} \right]^{\frac{1}{D+1}} \right) \quad (3.12)$$

A expressão acima corresponde ao modelo VRH introduzido por Mott, onde T_0 é a temperatura de hopping e está relacionado com a probabilidade de salto, σ_0 representa a condutividade máxima do material e D depende da dimensionalidade do

transporte de cargas no material. Mais detalhes sobre este modelo estão apresentados no apêndice B.

O modelo 3-VRH também se aplica para modelar o transporte de cargas em blendas de PEDOT:PSS. Por exemplo, este modelo foi aplicado para representar a dependência condutividade elétrica com a temperatura e com a concentração de PEDOT:PSS quando misturado ao material isolante GPTMS. O estudo concluiu que para filmes com concentração de PEDOT:PSS (C) entre 10% e 40% a temperatura de *hopping* segue um comportamento da forma $T_0 \propto C^{-1}$. Todavia para concentrações acima de 40% a temperatura de *hopping* apresentou pouca dependência da concentração de PEDOT:PSS mantendo-se praticamente constante [22]. Para concentrações de PEDOT:PSS inferiores a 40% a condutividade elétrica do material apresentou dependência da forma $\sigma \propto \exp(-C^{1/4})$, caracterizando a não percolação da fase condutora do material, tal que a densidade de estados vizinhos é proporcional a concentração da fase condutora na matriz. No entanto, para concentrações acima de 40% a condutância apresentou caráter diretamente proporcional a concentração de PEDOT:PSS da forma $\sigma \propto C$, caracterizando a percolação da fase condutora no material a partir dessa concentração como mostra a figura 5.

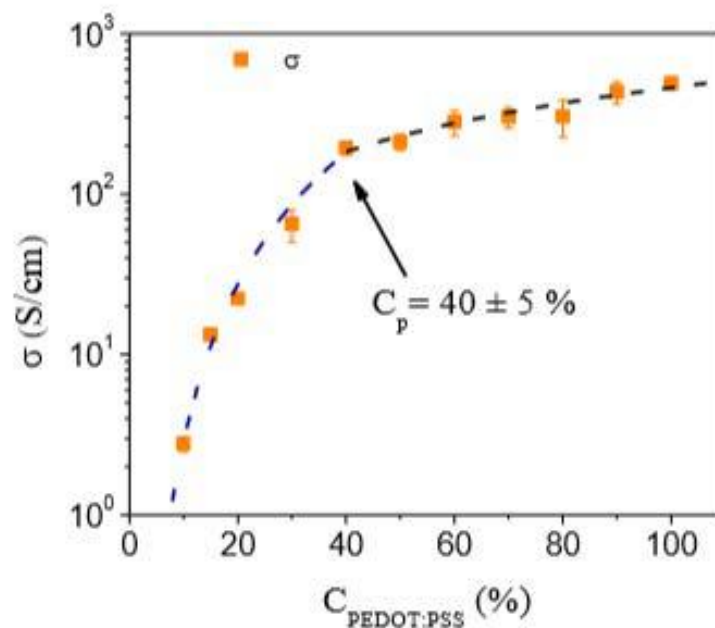


Figura 5 - Condutividade elétrica em função da concentração de PEDOT:PSS [22]

Em nosso estudo, as matrizes condutoras para composição dos compósitos eletroluminescentes foram obtidas com diferentes concentrações de PEDOT:PSS, GPTMS e de hidróxipropilcelulose. Deste modo, a descrição da dependência da condutividade elétrica de materiais a base de PEDOT:PSS com a concentração deste componente será aplicada para modelagem da condutividade elétrica das matrizes condutoras dos nossos compósitos e, conseqüentemente, será aplicada para extensão do modelo fenomenológico para operação de LECELs.

Para a produção dos compósitos eletroluminescentes, adicionamos à matriz condutora o material luminescente $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ (silicato de zinco dopado com manganês) o qual vamos detalhar suas propriedades físicas a seguir. O Zn_2SiO_4 exibe na fase α uma estrutura estável romboédrica (willemite) (figura 6) com parâmetro de rede $a = 13,93 \text{ \AA}$, $c = 9,31 \text{ \AA}$ com grupo espacial $R3H$ (JCPDF 37-1485), volume da célula unitária de $1569,41 \text{ \AA}^3$ e densidade de $4,24 \text{ g/cm}^3$ [55]. A dopagem deste material com Mn ocorre no sítio do Zn, sem alteração estrutural e torna o material luminescente.

O intervalo de concentração do íon dopante (Mn) pode variar entre 1% e 3% em massa molar [56], este material pode ser obtido por diferentes métodos de síntese: reação de estado sólido, método sol-gel, método solvotermal, método hidrotermal, método de suspensão coloidal, método de co-precipitação. Este material é utilizado como luminóforo emissor de luz verde em lâmpadas fluorescentes, tubo de raios catódicos e monitores de tela plana, dispositivos eletroluminescentes devido a apresentar catodo e fotoluminescência. No caso da fotoluminescência, a energia de excitação é de 4,71 - 4,96 eV (250 - 263 nm) e energia de emissão 2,35 - 2,40 eV (515 - 527 nm) correspondente à transição eletrônica $(^4T_1) \rightarrow (^6A_1)$ dos íons Mn^{2+} [56].

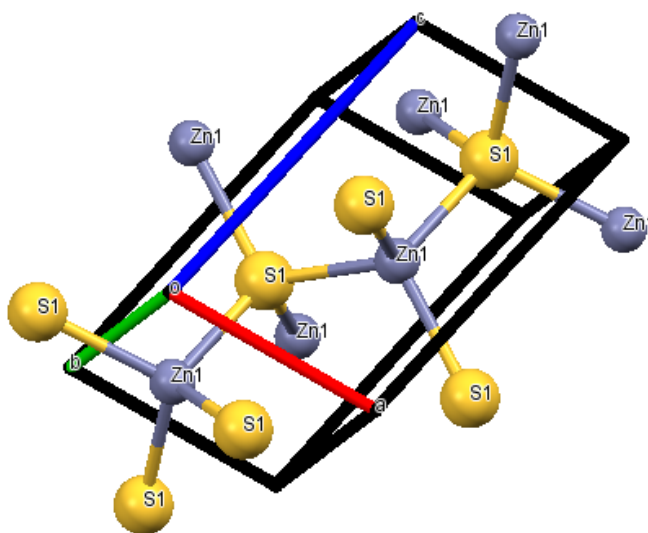


Figura 6 - Representação gráfica Zn_2SiO_4 [56]

Com o surgimento dos dispositivos eletroluminescentes produzidos com compósitos, demonstrou-se também que o $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ apresenta eletroluminescência. Segundo estudos mais recentes, o processo de eletroluminescência neste material se dá por meio da injeção de portadores de cargas a partir de um material condutor na cerâmica eletroluminescente Zn_2SiO_4 . Por esta razão, a estrutura eletrônica deste material tem um papel crucial no processo de eletroluminescência [53]. Na estrutura willemita, o nível mais energético da banda de condução deste material apresenta energia de -11,4 eV e o estado menos energético da banda de valência apresenta energia de -5,5 eV [57].

Deste modo, no caso do presente estudo, se espera que a injeção de cargas nas partículas de Zn_2SiO_4 se dê com a transferência espontânea de elétrons do nível orbital molecular ocupado mais energético do PEDOT:PSS (com energia de aproximadamente ~ 5,0 eV) para os estados desocupados da banda de condução do material cerâmico (com energia de ~ 5,5 eV). Contudo, na face oposta das partículas cerâmicas, espera-se que os elétrons sejam ejetados para o nível orbital molecular ocupado mais energético do PEDOT:PSS através de uma barreira de potencial de aproximadamente 0,5 eV [46].

4 Materiais e Métodos Experimentais

4.1 Materiais

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

Como eletrodo transparente, foi utilizado o óxido de índio e estanho (ITO) fornecido pela empresa Lesker Company, depositado pela técnica de RF-Sputtering (HHV AUTO 500). Como eletrodo superior opaco foi usado ouro, depositado por evaporação térmica (Edwards AUTO 506).

O material que constitui a camada ativa, pasta eletroluminescente, foi composto com o material eletroluminescente $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ fornecido pela empresa (*Phosphor Technology Ltd*), modelo GBK25/F-C1, com tamanho médio de partículas de 7 μm . O compósito é composto por poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS, modelo PH1000, fornecido pela empresa Clevios), um material espessante e um antiespumante (fornecidos pela Indústria de Tintas Condutivas TICON) e 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS $\geq 98\%$, da Sigma Aldrich). A Figura 7 mostra as fórmulas moleculares dos principais materiais utilizados na composição da pasta eletroluminescente.

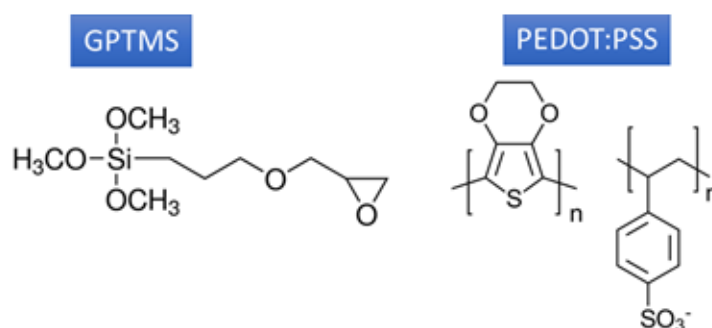


Figura 7 - Fórmulas moleculares dos principais materiais utilizados para a preparação do material pasta eletroluminescente, sendo estes estabilizante químico e polímero condutor.

4.2 Preparações de soluções

Inicialmente, a hidrólise do GPTMS foi realizada em condição de refluxo. Para isso, foi preparada uma mistura contendo 20 ml do agente homogeneizante etanol e 54 ml do precursor GPTMS em um balão de vidro conectado a um condensador. A mistura foi agitada em condição de refluxo a uma temperatura de 80 °C durante 30 minutos. A hidrólise foi catalisada com a adição de uma solução de 15 ml de água (H₂O) destilada e 1 ml do catalisador ácido nítrico (HNO₃ 63%). Em seguida a mistura permaneceu sob agitação magnética em condição de refluxo a uma temperatura de 80 °C por 4 horas. Como resultado, foi obtido o GPTMS hidrolisado com uma concentração de 547 mg/ml.

Paralelamente, 5% (em volume) de etileno glicol foi adicionado à solução de PEDOT:PSS, com o objetivo de aumentar a condutividade elétrica da blenda polimérica condutora. Nesta etapa, também foi adicionado 1% (em volume) de antiespumante para evitar defeitos nos filmes do compósito eletroluminescente durante a deposição serigráfica. Em seguida, foram preparadas soluções de GPTMS hidrolisado e do espessante, as quais foram adicionadas à solução de PEDOT:PSS, resultando em matrizes condutoras com diferentes concentrações da fase condutora.

Por fim, o compósito eletroluminescente foi obtido com a adição do material eletroluminescente à Matriz condutora, onde a homogeneização da pasta foi realizada manualmente com uma espátula.

O método de deposição utilizado para a pasta luminescente foi de impressão serigráfica, onde foi utilizado telas produzidas pela empresa Grupo SRS – Brasil feitas de uma malha de 77 fios/cm.

5 Resultados Experimentais

Nesta seção apresentaremos resultados experimentais para caracterização dos mecanismos de injeção de cargas a partir dos eletrodos no material ativo e para caracterização dos mecanismos de transporte de carga e eletroluminescência em função da composição do material ativo. Os resultados serão apresentados em três seções distintas. Na seção 5.1 apresentaremos os resultados de caracterização AC, na seção 5.2 apresentaremos os resultados de caracterização DC e no capítulo 6 apresentaremos a modelagem do sistema e a discussão dos resultados.

5.1 Caracterização AC

Foi realizada a caracterização por espectroscopia de impedância de 4 tipos distintos de amostras. Estas amostras foram produzidas com o mesmo tipo de eletrodo inferior (ITO), dois tipos de eletrodos superiores metálicos e duas porcentagens em massa de micropartículas luminescentes, o silicato de zinco dopado com manganês ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$). Neste experimento, empregamos concentração de partículas luminescentes próximas (C1 e C2, onde $\frac{C2}{C1} = 1,03$) com a finalidade de introduzir pequenas variações das propriedades de volume da camada ativa. Para cada tipo de amostra foram caracterizados 4 dispositivos LECEL. A configuração das amostras caracterizadas segue na tabela 1.

Tabela 1 - Configuração dos dispositivos LECEL dados pelas amostras A, B, C e D e os fatores considerados para a análise de dados das amostras.

FATOR		DISPOSITIVO LECEL	
Amostra	Eletrodos	Concentração $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$	Número de dispositivos
A	ITO e Al	C1	4
	ITO e Al	C2	4
B	ITO e Au	C1	4
	ITO e Au	C2	4

Nas figuras 8 apresentam-se duas das dezesseis medidas de espectroscopia de impedância em função da frequência na escala logarítmica, as quais representam um dispositivo de cada dos grupos de amostras apresentadas na tabela 1. Nesta figura as linhas contínuas mostram o ajuste teórico realizados a partir das medidas experimentais, que foram realizadas à temperatura ambiente.

Nota-se que a amostra da figura 8, contendo eletrodos de ITO e Al (grupo A), exibem uma dependência com a frequências ao longo de todo o intervalo de frequência no qual se realizou a medida, ou seja, de 10^{-1} a 10^6 Hz. No entanto, a amostra contendo eletrodos de ITO e Au (grupo B), demonstram uma independência da impedância real com a frequência no intervalo de 10^{-1} a $\sim 10^3$ Hz.

Pode-se observar que no intervalo de frequência no qual a amostra representativa do grupo F foi caracterizada há dois mecanismos com impedâncias bastante distintas, sendo verificados nos intervalos de frequência entre 1 e 10 Hz e entre 10^4 e 10^5 Hz. As amostras do grupo B também apresentam dois mecanismos, contudo com impedâncias bastante próximas e verificados nos intervalos entre 10^3 e 10^4 Hz e 10^5 e 10^6 Hz.

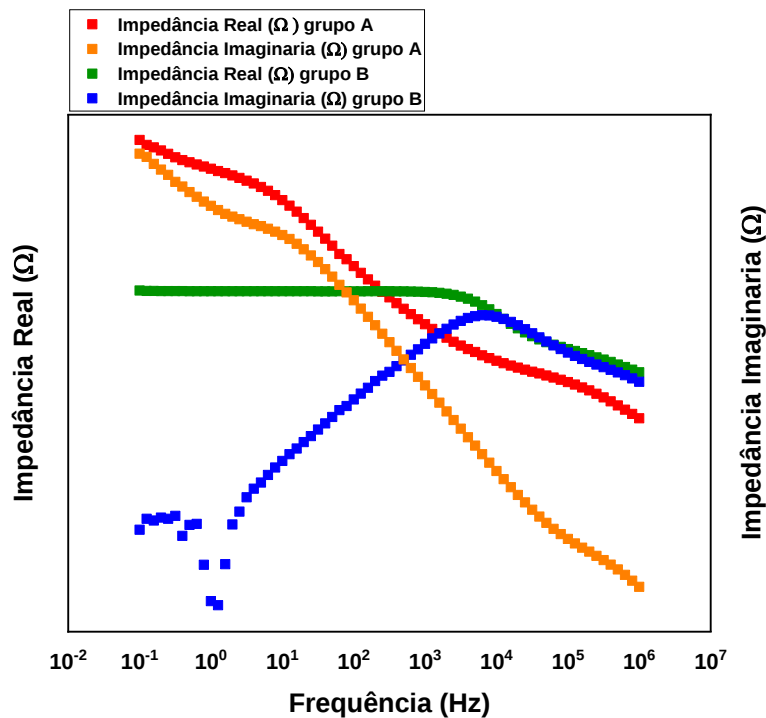


Figura 8- Medidas de impedância real e imaginária em função da frequência com ajuste teórico das medidas experimentais das amostras: amostras do grupo A, contendo eletrodos de ITO e Al e amostras do grupo B, contendo eletrodos ITO e Au.

Cada um dos mecanismos identificados experimentalmente foram representados por circuitos equivalentes formado por um resistor R em paralelo com um capacitor C , com dispersão de tempos característicos representados segundo o modelo de Cole-Cole[63]. O diagrama do modelo do circuito equivalente é apresentado na figura 12, sendo a resistência R e a capacitância C os parâmetros elétricos do circuito equivalente e a equação do modelo do circuito equivalente, incluindo a dispersão de tempos característicos, é descrita pela equação 5.1. Onde, a frequência angular do sinal de excitação alternado é representada por ω e o número imaginário é representado por $j^2 = -1$. Além disso, os parâmetros a_1 e a_2 são parâmetros de desordem e estão relacionados com a natureza desordenada do material compósito, o qual apresenta uma distribuição simétrica dos tempos de relaxação $\tau = RC$.



Figura 9 - Circuito equivalente proposto para modelagem das propriedades elétricas dos dispositivos eletroluminescentes quando excitados por sinais alternados.

$$Z(\omega) = \frac{R_1}{1 + j\omega R_1 C_1^{(1+a_1)}} + \frac{R_2}{1 + j\omega R_2 C_2^{(1+a_2)}} \quad (5.1)$$

Embora em estudos anteriores, foi demonstrado que em compósitos eletroluminescentes à base de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ e de uma matriz polimérica condutora exibem dois principais mecanismos de condução de cargas: o transporte de carga através da fase condutora e o outro mecanismo devido a interação de portadores de cargas com as partículas luminescentes de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$, estes mecanismos apresentam-se em frequências muito próximas e são pouco distinguíveis. Deste modo, na equação 5.1, consideramos em princípio que o primeiro circuito R_1C_1 paralelo está associado a injeção de carga do eletrodo metálico para o compósito e o segundo circuito R_2C_2 paralelo está associado ao transporte de carga no compósito eletroluminescente.

Desenvolvemos um programa, utilizando a equação 5.1, para simulação dos resultados experimentais dos dispositivos LECEL e obtenção dos parâmetros característicos dos mecanismos de injeção e de transporte de cargas nos dispositivos eletroluminescentes. Como mostrado nas medidas de impedância das figuras 8 todas as curvas teóricas dadas pela equação 5.1 foram relativamente bem ajustadas às curvas experimentais.

Os dados obtidos para a resistência elétrica associada a cada um dos mecanismos estão apresentados na figura 10, onde na figura 10.a observa-se que a resistência média R_1 do grupo A é ~380 vezes maior do que a resistência R_1 do grupo B. No entanto, as resistências médias R_2 para ambos os grupos são bastante próximas, como se nota no gráfico da figura 10(b). Isso indica que o parâmetro R_1 depende do metal do eletrodo superior, enquanto o parâmetro R_2 é independente do metal do

eletrodo superior. Este resultado corrobora a hipótese de que o mecanismo verificado em baixas frequências se deve ao processo de injeção de cargas, enquanto os mecanismos em altas frequências está relacionado ao transporte de cargas no volume do material ativo.

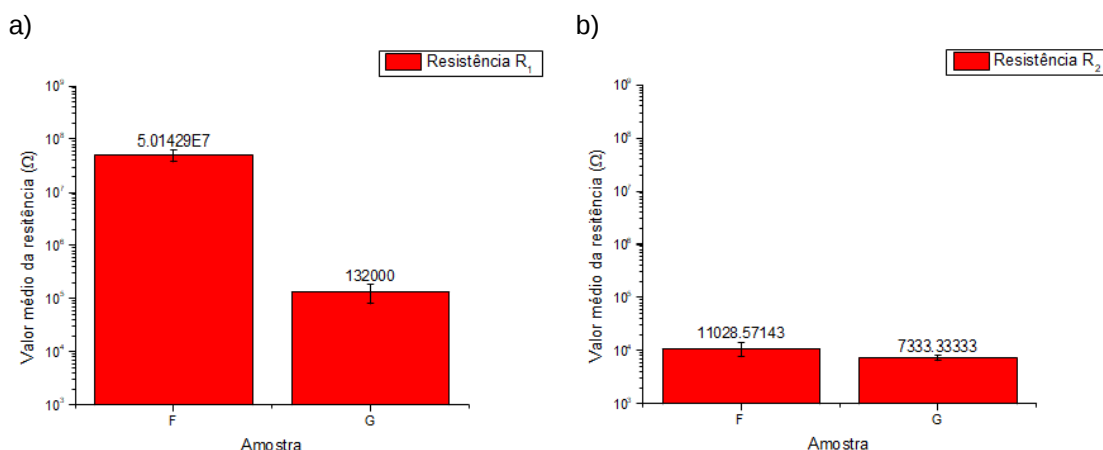


Figura 10 - Valores médios e o erro padrão dos parâmetros elétricos das amostras com eletrodos superiores de Al e Au, considerando com ruído a variação da concentração de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$.

Contudo, para determinação de significância da influência dos eletrodos, deve-se levar em consideração a variância dos dados obtidos das diferentes amostras de cada grupo. Então, para verificar estatisticamente se o parâmetro R_1 está relacionado com a resistência da interface metal/compósito devido ao metal do eletrodo superior e R_2 com está relacionado apenas com a resistência de volume do composto, aplicamos o método de análise de variância (ANOVA) ao conjunto de dados, adotando o intervalo de confiança de 95%. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 3, onde se verifica que o processo representado pelo circuito equivalente (1) depende significativamente da composição do eletrodo superior, enquanto o processo representado pelo circuito (2) não depende significativamente da composição do eletrodo superior.

Tabela 2 - ANOVA do fator metal do eletrodo superior referente aos parâmetros R_1 e R_2 , considerando como ruído a variação de massa do $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$

α	R_1 (Ω)		R_2 (Ω)	
	VALOR-p	SIGNIFICÂNCIA	VALOR-p	SIGNIFICÂNCIA
0,05	0,03	Dependente	0,33	Independente

Em maior detalhe, foi determinado o valor-p de 0,03 para R_1 e 0,33 para R_2 , enquanto o nível de significância α foi de 0,05. Como o valor-p para R_1 foi inferior ao valor α , verifica-se que R_1 é dependente da composição do eletrodo superior. Por outro lado, para R_2 , o oposto foi obtido, indicando independência da composição do eletrodo superior. Deste modo, determinamos que a resistência elétrica do mecanismo de injeção de cargas nos dispositivos eletroluminescentes apresenta frequência característica inferior àquela do mecanismo de transporte de cargas no volume do material. Além disso, demonstramos que eletrodos com elevada função trabalho, ITO e Au, formam contatos menos resistivos que eletrodos com menor função trabalho, com Al, em conformidade com resultados obtidos em estudos anteriores.

Para caracterização da influência da composição nos mecanismos de transporte no volume do material ativo, produzimos dispositivos com eletrodos de ITO e Au e caracterizamos a resistência de transporte de cargas, R_2 . Neste experimento, produzimos dispositivos onde a composição da camada ativa foi obtida com materiais contendo diferentes concentrações da fase condutora e de cerâmica eletroluminescente, conforme apresentado na tabela 4. Neste experimento a concentração de material condutor da matriz M1 é inferior àquela da matriz M2 que, por sua vez, é inferior ao da matriz M3. As concentrações de cerâmica C1, C2, C3 e C4 também apresentam concentração crescente de cerâmica eletroluminescente.

Tabela 3 - Matriz referente às combinações das concentrações de material condutor e cerâmica luminescente.

Material Condutor	M1	M2	M3
Cerâmica	Amostras		
C1	C1:M1	C1:M2	C1:M3
C2	C2:M1	C2:M2	C2:M3
C3	C3:M1	C3:M2	C3:M3

Os resultados obtidos destes dispositivos estão apresentados na figura 11, onde verifica-se que a resistência elétrica R_2 apresenta decréscimo sistemático com o aumento da concentração de material condutor. Analogamente, verifica-se que a resistência elétrica R_2 apresenta crescimento sistemático com a redução da concentração de cerâmica eletroluminescente.

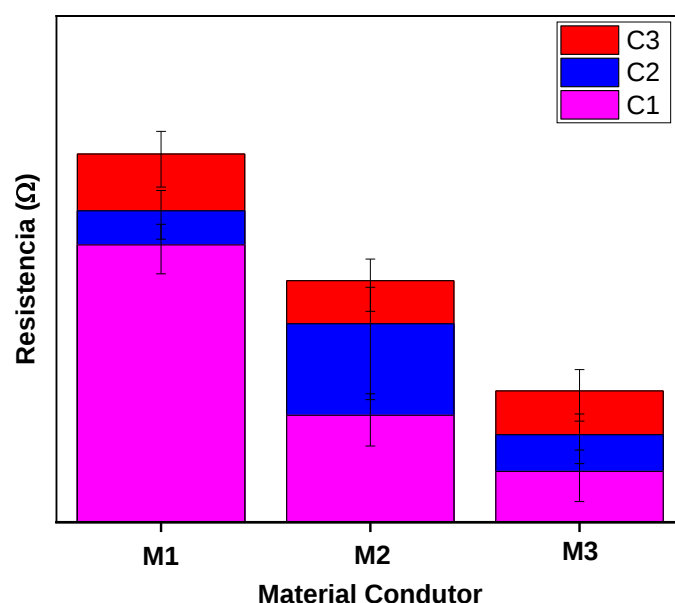


Figura 11 – Valores e erro padrão associado a medida da resistência elétrica R_2 com a variação da concentração de Pedot:Pss e a concentração de cerâmica.

Este resultado é consistente com o fato de que com a redução da concentração de cerâmica eletroluminescente ocorre um aumento da incidência de canais percolados no material ativo, levando a uma redução da resistência elétrica de volume. Analogamente, com o aumento da concentração de material condutor há aumento da condutividade elétrica dos canais percolados, também levando a uma redução da resistência elétrica de volume do material ativo.

5.2 Caracterização DC

O desempenho dos dispositivos LECEL produzidos com diferentes eletrodos metálicos foram analisados a partir dos dados experimentais da corrente elétrica e da

luminância dos dispositivos em função da tensão de excitação. A caracterização foi realizada tanto na polarização direta quanto reversa no intervalo de -100 V a 100 V e em temperatura ambiente. A partir destes resultados foram determinadas as tensões de trabalho e as eficácias luminosas dos dispositivos para duas luminâncias de referência.

Neste experimento, dispositivos produzidos com eletrodos de ITO e Au e de ITO e Al foram caracterizados nos regimes de polarização direta e reversa. Deste modo, levando em consideração que a fase condutora do material ativo é transportadora de buracos, em polarização direta para ambas as categorias de dispositivos o eletrodo de ITO (quase ôhmico) opera como injetor de portadores. Em polarização reversa, os eletrodos metálicos operam como injetores de buracos, sendo o eletrodo de Au quase ôhmico e o eletrodo de Al não ôhmico. Deste modo, em função da constituição do dispositivo e do regime de polarização pode-se caracterizar o sistema como injetor (quase ôhmico) e não injetor (não ôhmico), como apresentado na tabela 5.

Tabela 4 - Configuração dos dispositivos LECEL dados pelas amostras A, B, C e D e os fatores considerados para a análise de dados das amostras.

FATOR	DADOS		
Amostra	Característica do eletrodo	Eletrodos e regime de polarização	Nº de dispositivos
A	INJETOR	(ITO e Al) DIRETA	4
B	INJETOR	(ITO e Au) DIRETA	4
C	NÃO INJETOR	(ITO e Al) REVERSA	4
D	INJETOR	(ITO e Au) REVERSA	4

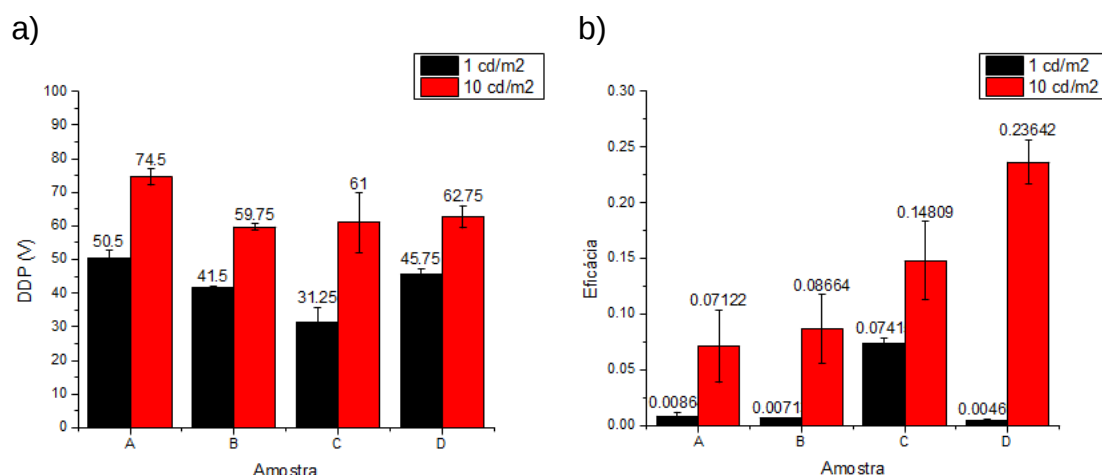


Figura 12 - a) Valores médios e os erros padrão das DDP necessárias para as luminâncias de 1, 10 e 100 cd/m²; b) Valores médios e os erros padrão da eficácia dos dispositivos para as luminâncias de 1, 10 e 100 cd/m².

Na figura 12 apresenta-se graficamente as tensões de trabalho e as eficácias luminosas das diferentes amostras nos diferentes regimes de operação obtidos para 1 e 10 cd/m². Estes resultados serão analisados de acordo com a natureza do sistema, isto é, sistemas injetores e não injetores. Nesta figura verifica-se que para maiores luminâncias se obtém maiores tensões de trabalho, assim como maiores eficácias luminosas. Estes resultados estão de acordo com o esperado para dispositivos LECEL. Em termos da tensão de trabalho, não se verifica grande dependência da natureza dos sistemas, injetores e não injetores, principalmente para o regime de maior luminância onde a tensão de trabalho se permanece relativamente igual. Já eficácia luminosa, por outro lado apresentou significativa dependência da natureza do sistema pois a baixas luminâncias temos uma eficiência maior em um sistema não injetor.

Tabela 5 – ANOVA das DDP das amostras para diferentes luminâncias.

COMPARAÇÕES	α	DDP(V) A 1cd/m ²		DDP(V) A 10cd/m ²	
		VALOR-P	SIGNIFICANCIA	VALOR-P	SIGNIFICANCIA
B e A	0,05	0,984	0	0,983	0
C e A	0,05	0	1	0,318	0
C e B	0,05	0	1	0,499	0
D e A	0,05	0,797	0	0,010	0
D e B	0,05	0,949	0	0,019	0
D e C	0,05	0	1	0,217	0

A análise de variância dos resultados para a tensão de trabalho, apresentada na tabela 6, demonstra mais rigorosamente que a tensão de trabalho do sistema não injetor apresenta-se significativamente diferente em comparação ao sistema injetor para todos as combinações de dispositivos a uma luminância de 1 cd/m². Para luminância de 10 cd/m² não se verifica diferenças significativas na tensão de trabalho dos sistemas, mesmo em condições não injetoras. Este resultado indica que a tensão de trabalho dos dispositivos sofre pouca influência dos eletrodos, sobretudo quando estes operam em condições de maior luminância. Como consequência, pode-se considerar que, em condições de operação, as barreiras de potencial de interface eletrodos/camada são atenuados e as quedas de potencial nestas regiões se tornam menos significativas que aquelas no volume do material.

Tabela 6 - ANOVA das eficácias das amostras para diferentes luminâncias

COMPARAÇÕES	α	Eficácia(V) A 1cd/m ²		Eficácia(V) A 10cd/m ²	
		VALOR-P	SIGNIFICANCIA	VALOR-P	SIGNIFICANCIA
B e A	0,05	0,121	0	0,195	0
C e A	0,05	0,001	1	0,255	0
C e B	0,05	0,068	1	0,997	0
D e A	0,05	0,585	0	0,362	0
D e B	0,05	0,665	0	0,971	0
D e C	0,05	0,009	1	0,993	0

No caso da eficácia luminosa, verifica-se significativa dependência da natureza do sistema, sendo o sistema não injetor mais eficaz que os sistemas injetores para

luminância de 1 cd/m^2 . Este resultado se deve ao fato que para sistemas não injetores a corrente elétrica que flui pelo dispositivo é inferior àquela de sistemas injetores. Para luminância de 10 cd/m^2 verifica-se que os sistemas injetores onde a injeção de cargas ocorre a partir de eletrodos de Au apresentam maior eficácia luminosa que aqueles em que a injeção de cargas ocorre a partir de eletrodos de ITO. Por outro lado, o sistema onde a injeção ocorre a partir de eletrodos de Au não apresenta eficácia luminosa significativamente superior ao sistema não injetor. Este resultado indica que a eficácia luminosa dos dispositivos é superior quando o eletrodo metálico atua como ânodo. Contudo, o sistema não injetor não apresenta diferenças significativas de eficácia luminosa em relação aos demais sistemas. Este resultado está associado ao fato de que em sistemas não injetores a corrente elétrica é inferior àquela de sistemas injetores, acarretando uma maior eficácia luminosa.

Assim, verificamos que a composição dos eletrodos metálicos influencia fracamente a tensão de trabalho dos dispositivos. Por outro lado, verificamos que o uso de eletrodos não injetores pode acarretar um aumento de eficácia luminosa. Contudo, identificamos que dispositivos produzidos com eletrodos de ITO e Au em regime de polarização reversa apresentam maior eficácia luminosa.

Para avaliar o desempenho dos dispositivos LECEL em função das concentrações da fase condutora e da fase eletroluminescente produzimos um conjunto de amostras, cuja composição é dada pela matriz mostrada na tabela 8. A coluna da matriz mostra a concentração em massa do material condutor e a linha da matriz mostra a concentração em massa de cerâmica luminescente. Por exemplo, todos os dispositivos compostos por M1 de material condutor e C1 de cerâmica são representados pela amostra M1:C1. Para cada uma das amostras foi medido dois dispositivos distintos sob polarização direta e reversa, gerando quatro dados experimentais por amostra.

Tabela 7 - Matriz referente às combinações das concentrações de material condutor e cerâmica.

Material condutor	M1	M2	M3
Cerâmica	Amostras		
C1	M1:C1	M2:C1	M3:C1
C2	M1:C2	M2:C2	M3:C2
C3	M1:C3	M2:C3	M3:C3
C4	M1:C4	M2:C4	M3:C4

Um conjunto de dados representativo, composto por curvas características de corrente elétrica e de luminância em função da tensão de excitação estão apresentadas na figura. Estes resultados foram interpretados empregando o modelo fenomenológico. Utilizamos um programa para simulação dos resultados experimentais onde empregamos os seguintes parâmetros independentes da composição do material ativo.

Tabela 8 - Parâmetros independentes da composição do material ativo empregados na simulação.

PARAMETROS INDEPENDENTES Da composição do MATERIAL ATIVO	
Condutividade	Σ
Tamanho médio do cluster	w_c
Largura da distribuição	S
Fração em área percolada	K
Constante de eficiência luminosa	$4 \cdot 10^4$

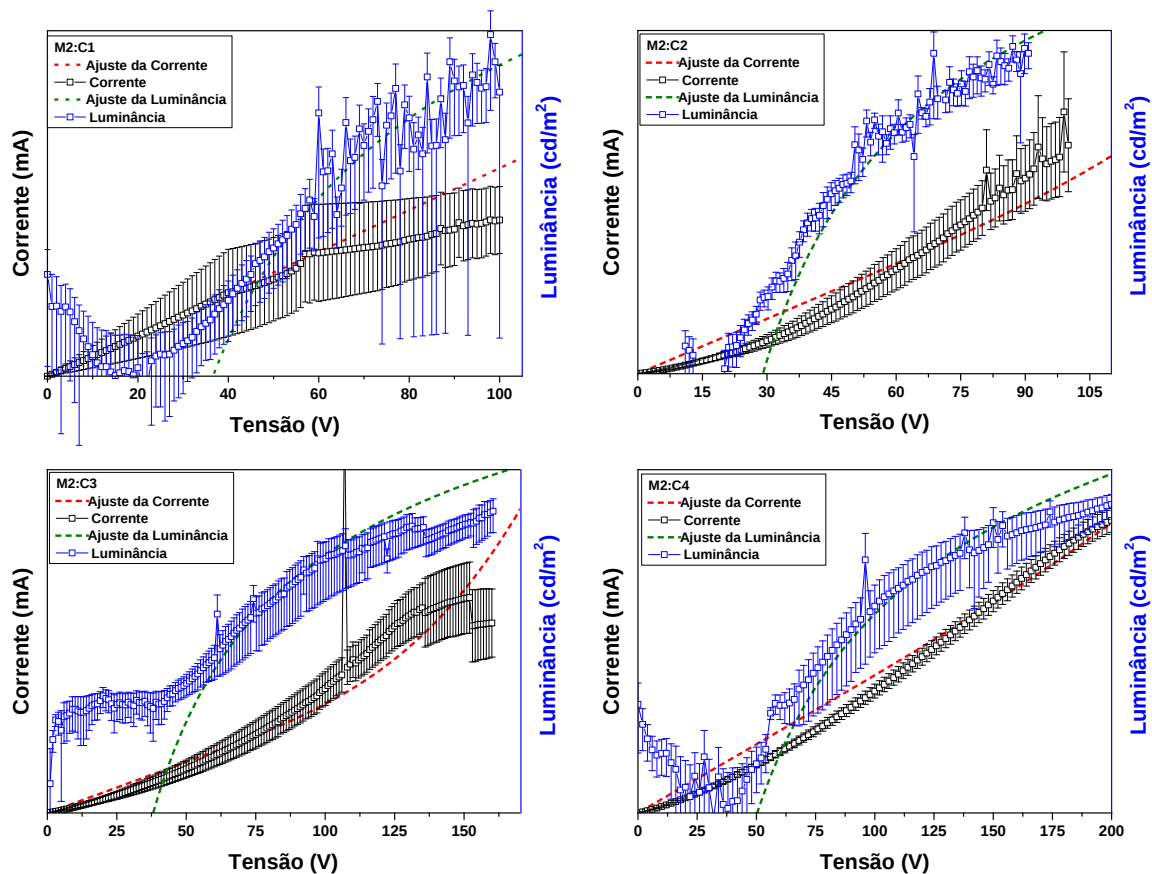


Figura 13 - Gráficos dos ajustes feitos para dispositivos produzidos com composições contendo concentração M2 de material condutor e concentrações C1, C2, C3 e C4 de cerâmica.

Por outro lado, os parâmetros dependentes da composição do material foram obtidos a partir da simulação dos resultados experimentais. Deste modo, determinamos o parâmetro Σ que representa a condutividade da matriz condutora e depende da concentração de material condutor. Determinamos também os parâmetros que dependem exclusivamente da concentração de cerâmica luminescente: w_c que representa o tamanho efetivo dos cluster de cerâmica luminescente; s que representa a largura da distribuição de tamanho efetivo dos clusters; e K que representa a fração da área do dispositivo ocupada por canais percolados. Os valores obtidos para estes parâmetros com a simulação dos resultados experimentais estão apresentados na tabela 10.

Tabela 9 - Parâmetros utilizados para ajuste dos dispositivos produzidos com composições de combinações de M:C

Concentração de cerâmica	C4	C3	C2	C1
M3 – Concentração de Material Condutor				
w_c	18,5	17,55	14	12,3
s	6,5	7,7	8	2,8
K x 10⁻⁶	7,5	4,9	20,5	70,0
M2 – Concentração de Material Condutor				
w_c	18,0	17,95	13	12,3
s	4,2	6,5	4,7	3,5
K x 10⁻⁶	5	8,9	70	105
M1 – Concentração de Material Condutor				
w_c	18,5	16,3	14,2	12,5
s	4,75	4,8	4,2	3,45
K x 10⁻⁶	5,0	25,5	60	2000

Nestas tabelas verifica-se que os parâmetros são dependentes da concentração de cerâmica eletroluminescentes enquanto dependem fracamente da concentração de material condutor, conforme esperado.

6 Modelagem do sistema e discussão dos resultados

Foi desenvolvido uma rotina computacional de cálculos para determinação da distribuição de partículas eletroluminescentes nos compósitos. Este programa considera as densidades da fase condutora (matriz) e da cerâmica eletroluminescentes para determinação da ocupação volumétrica de cada um destes componentes em composições com diferentes concentrações, conforme apresentado na equação 6.1. Onde FV é fração volumétrica ocupada pela matriz e K a fração da área ocupada por canais percolados onde ambos têm uma relação direta.

$$\begin{aligned}
 FV &= \frac{\sum_{LA} E0}{\sum_{LA} E} \\
 &\vdots \\
 K &= \frac{\sum_A C0}{\sum_{LA} C} = FV^{L/d}
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

Esta ocupação volumétrica é utilizada para o preenchimento de uma matriz matemática para representar as unidades de volume do compósito eletroluminescente. O número de linhas da matriz foi estabelecido dividindo-se a dimensão correspondente à espessura dos filmes de compósito (L) em frações com a dimensão mediana das partículas eletroluminescentes (D), conforme descrito na equação 6.2.

$$N = \frac{L}{D} \tag{6.2}$$

As colunas da matriz matemática representam unidades de área e foi utilizado o valor de 10^6 elementos de área para adequação à capacidade computacional disponível.

Nesta matriz matemática, elementos são preenchidos randomicamente com o número 1, que representa ocupação por uma partícula luminescente e os demais elementos são preenchidos com o número 0, para caráter de ilustração a figura 14 mostra o preenchimento randômico desta matriz.

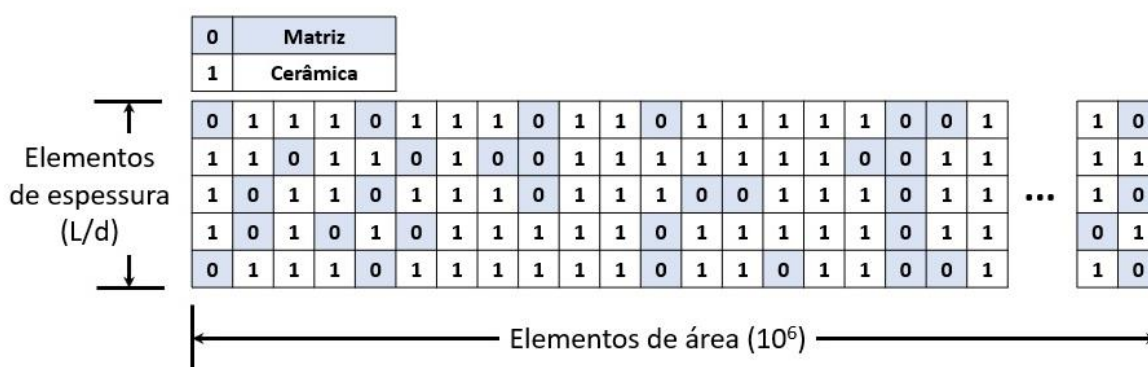


Figura 14 – Ilustração que mostra o preenchimento randômico de nossa matriz de simulação.

Deste modo, a probabilidade de ocupação deste elemento de matriz, o qual representa uma unidade volumétrica da camada ativa dos dispositivos, foi estabelecida com base na ocupação volumétrica da fase inorgânica equação 5.1. A efetividade da rotina de simulação foi realizada pela comparação dos valores obtidos numericamente e analiticamente para a fração volumétrica do compósito que é ocupada por cada uma das fases. Os dados obtidos apresentaram diferenças inferiores a 1%, indicando efetividade do programa de simulação.

Com esta metodologia de simulação, geramos as distribuições de dimensões efetivas dos aglomerados de partículas eletroluminescentes por unidade de área, bem como a fração da área dos filmes, onde a fase condutora encontra-se percolada, isto é, a fração da área total de um filme que não contém partículas eletroluminescentes. A espessura efetiva dos aglomerados foi determinada somando-se todos os elementos de cada coluna e multiplicando pela dimensão média das partículas eletroluminescentes. A partir destes dados, obtivemos a distribuição de espessuras efetivas dos aglomerados de partículas eletroluminescentes.

A fração em área de canais percolados foi obtida como a divisão do número total de colunas cuja soma dos elementos totaliza 0 pelo número total de colunas da matriz matemática. Contudo, este parâmetro pode ser determinado analiticamente a partir da fração volumétrica da fase condutora, como apresentado na equação 6.3.

$$K = FV^N \quad (6.3)$$

Os valores deste parâmetro obtidos analiticamente e numericamente também apresentam valores aproximadamente iguais.

A partir desta simulação, realizamos o ajuste das distribuições de espessura efetiva dos aglomerados de partículas luminescentes, determinando os valores simulados de w_c e s . Os valores do parâmetro K foram determinados analiticamente a partir da equação 6.3, uma vez que para valores de K inferiores a 10^{-6} nossa matriz matemática, limitada a 10^6 elementos de área, é insuficiente para a determinação numérica de K .

Os dados obtidos pela simulação foram comparados àqueles obtidos pelo ajuste dos dados experimentais apresentados na seção 5.1. Tal comparação pode ser verificada na tabela 11, onde se verifica boa correspondência entre a fração da área ocupada por canais percolados obtidas pela simulação e pelo ajuste dos dados experimentais. Neste caso, como pequenas variações na concentração das partículas inorgânicas podem acarretar grandes variações na fração em área, a obtenção de valores com a mesma ordem de magnitude indica boa correspondência entre o modelo e os dados experimentais. Em contraposição, o tamanho efetivo médio dos aglomerados (w_c), assim como o desvio padrão das distribuições (s), obtidos pelo ajuste dos dados experimentais se mostrou inferior ao gerado pelas simulações. Esse resultado indica que há empacotamento das partículas eletroluminescentes, o qual foi corrigido utilizando-se um fator de empacotamento. No caso, determinamos que o tamanho médio dos aglomerados obtidos experimentalmente foi $0,43 \pm 0,02$ vez o tamanho obtido computacionalmente e para o desvio padrão o fator de empacotamento foi obtido como $0,6 \pm 0,1$.

Tabela 10 - Comparação entre os parâmetros obtidos por simulação computacional e por ajuste de dados experimentais

Conc.	$K \times 10^{-6}$		$w_c (\mu\text{m})$		$s (\mu\text{m})$	
	<i>Exp.</i>	<i>Ana.</i>	<i>Exp.</i>	<i>Num.</i>	<i>Exp.</i>	<i>Num.</i>
M1	700 ± 600	382	$12,4 \pm 0,1$	29,9	$3,3 \pm 0,3$	8,1
M2	50 ± 20	93	$13,7 \pm 0,4$	32,6	$4,6 \pm 0,3$	7,9
M3	$13,1 \pm 0,7$	11	$17,7 \pm 0,2$	36,1	$6,3 \pm 0,8$	7,7
M4	$5,8 \pm 0,9$	3,2	$18,3 \pm 0,2$	45,6	$5,2 \pm 0,7$	8,4

Considerando-se a fração em área da fase percolada, determinamos a condutividade elétrica da matriz condutora a partir dos dados de espectroscopia de impedância apresentados na seção 5.1. Para isso, empregamos a equação 6.4, onde a área efetiva ocupada pelos canais percolados é dada pelo produto entre a área dos dispositivos e a fração em área dos canais percolados.

$$\sigma = \frac{1}{R_2} \cdot \frac{L}{A \cdot K} \quad (6.4)$$

Onde conseguimos extrair valores de condutividade da matriz utilizando os dados obtidos para a fração em área da fase percolada obtidos analiticamente.

A condutividade elétrica da matriz condutora em função da concentração de PEDOT:PSS está apresentada na figura 15. Nesta figura apresentamos os dados obtidos com a simulação das curvas de caracterização DC pelo modelo fenomenológico, com a correção dos resultados de caracterização por espectroscopia de impedância e das curvas de condutividade esperada para tais composições estabelecidas. A curva tracejada representa o valor médio esperado segundo o estudo anterior e as curvas em cinza representam os limites mínimo e máximo

segundo este estudo. Deste modo, verifica-se na figura 15 que a condutividade elétrica obtidas no presente estudo concordância com os valores esperados segundo estudo anteriormente reportado na literatura.

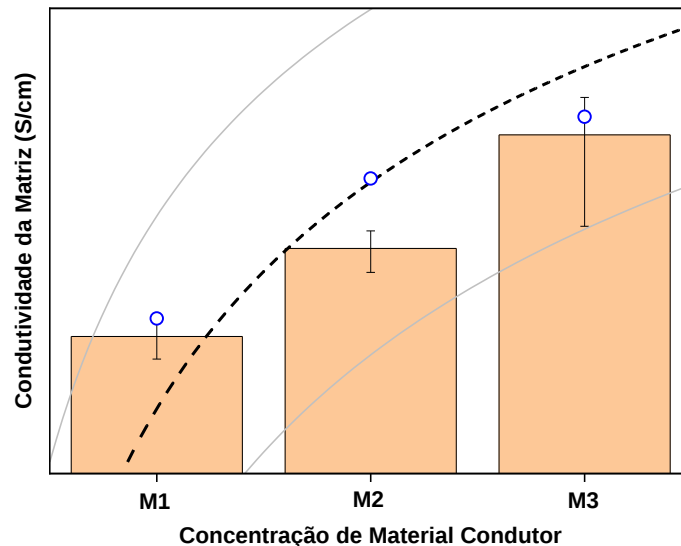


Figura 15 - Valores da condutividade elétrica da matriz condutora (barras), obtidos a partir dos resultados de espectroscopia de impedância apresentados na seção 5.2 e corrigidos pelo modelo matemático aqui proposto, em comparação aos valores esperados segundo estudo previamente reportado na literatura (linhas).

Considerando os resultados de caracterização DC apresentados na seção 5.2, categorizamos os dispositivos com relação à média da luminância obtida com excitação de 60 V. Para categorização, consideramos dispositivos de baixo desempenho aqueles que apresentaram luminância máxima inferior a 10 cd/m², de médio desempenho àqueles que apresentaram luminância máxima superior a 10 cd/m² e inferior a 100 cd/m² e dispositivos que apresentaram luminância superior a 100 cd/m² foram considerados de alto desempenho.

Tabela 11 – Desempenho das amostras que satisfazem o critério e tendo luminância como parâmetro

Desempenho das amostras			
Condutor	M1	M2	M3
Cerâmica	L (cd/m ²)	L (cd/m ²)	L (cd/m ²)
C1	-	5	-
C2	5	10	15
C3	-	25	100
C4	2	2	50

Esta categorização de desempenho demonstrou que para as matrizes mais condutoras, M2 e M3, são obtidos dispositivos de médio e alto desempenho. Em cada um dos conjuntos de materiais produzidos com as matrizes M2 e M3, os materiais preparados com a concentração de cerâmica C3 apresentaram melhor desempenho. Isto é, quando empregadas as matrizes M2 e M3 a concentração de cerâmica C3 é a que resulta em dispositivos com máximo desempenho.

Considerando os dados obtidos com a rotina de simulação numérica como parâmetros de entrada do algoritmo de simulação do modelo fenomenológico, pudemos simular as propriedades eletro-ópticas de dispositivos eletroluminescentes em função da composição do material. A figura 15 apresentamos a dependência da razão entre as resistências elétricas das fases percolada e não percolada do material em função da concentração de cerâmica luminescente. Nesta figura, verifica-se que as composições que resultam em dispositivos com melhor desempenho são aquelas para as quais a resistência elétrica da fase percolada e não percolada apresentam-se iguais, figura 16(b). Este resultado indica que há necessidade da redução dos canais percolados com a adição de cerâmica eletroluminescente para obtenção de dispositivos com elevado desempenho. Contudo, por outro lado, com o aumento da concentração de cerâmica eletroluminescente, a espessura efetiva da camada isolante dos canais não percolados é elevada, resultando em dispositivos de baixo desempenho. Sendo assim, da comparação dos resultados experimentais com aqueles de simulação teórica, verifica-se que esta concentração ótima é aquela que resulta em materiais com a fase percolada e não percolada com resistências aproximadamente iguais.

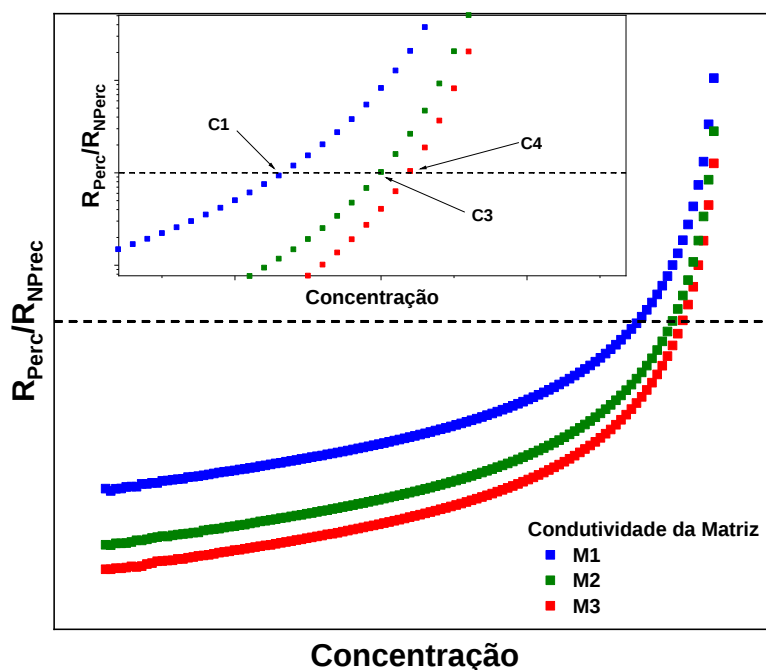


Figura 16 - Resultados de simulação das propriedades eletro-ópticas de dispositivos produzidos com diferentes composições emissoras de luz verde

Contudo, amostras produzidas com a matriz M1 e concentração de cerâmica C1, teoricamente deveriam apresentar bom desempenho. Entretanto, dispositivos produzidos com essa composição não apresentaram desempenho similar ao das demais composições com concentrações de cerâmica otimizada para determinada condutividade elétrica da matriz condutora. Este resultado pode ter origem no fato de que no modelo matemático não se considera as quedas de potencial na fase condutora dos canais não percolados. No experimento realizado, amostras obtidas com a matriz M1, com condutividade elétrica cerca de uma ordem de grandeza inferior à do dispositivo com melhor desempenho, indicando que pode haver quedas de potencial na fase condutora dos canais não percolados para baixas concentrações de material condutor.

7 Conclusões

Nesta pesquisa realizamos estudos sobre a injeção de cargas em dispositivos eletroluminescentes produzidos com compósitos (LECEL, *Light-Emitting Composite Eletroluminescent Devices*), estudos da influência da composição do material ativo nas propriedades elétricas e na eletroluminescência destes dispositivos e, com base nestes dados experimentais, estendemos o modelo fenomenológico para a operação de LECEL.

Assim como já reportado na literatura, verificamos que materiais com elevada função trabalho, formam contatos quase-ôhmicos com a camada ativa dos dispositivos, enquanto eletrodos com baixa função trabalho, formam contatos não ôhmicos. Contudo, verificamos que as propriedades eletro-óptica dos dispositivos foram pouco afetadas pelos eletrodos não ôhmicos nas condições operacionais dos dispositivos.

Os estudos sobre a influência da composição do material ativo nas propriedades eletro-ópticas dos dispositivos demonstraram que dispositivos com desempenho médio ou alto, isto é, com luminâncias superiores a 10 cd/m^2 , são obtidos a partir de compósitos com concentrações específicas de material condutor e de cerâmica eletroluminescente. Para interpretação destes resultados, desenvolvemos uma rotina computacional para simulação da ocupação volumétrica da camada ativa dos dispositivos pelas fases condutora e eletroluminescente. A partir desta simulação, obtivemos a dependência da distribuição de espessura efetiva da camada isolante em canais não percolados e a fração da área ativa ocupada por canais percolados. Estes parâmetros foram empregados para simulações utilizando o modelo fenomenológico, a partir das quais pudemos determinar a dependência das propriedades eletro-ópticas dos dispositivos em função das concentrações de material condutor e eletroluminescente.

Os resultados de simulação indicaram que os dispositivos com médio e alto desempenho são obtidos com materiais ativos onde a resistência elétrica dos canais percolados e não percolados apresentam magnitudes próximas no regime de operação. Esta condição é obtida apenas para concentrações de cerâmica

eletroluminescente e de material condutor específicas, em conformidade com aquelas obtidas experimentalmente.

8 Bibliografia

- [1] DESTRIAU, M. M. G.; PERRIN, M. J.. Electroluminescence. – Luminescence dans les champs electriques et phenomenes electroniques dans les semi-conducteurs. Comptes Rendus des Seances de L`academie des Sciences, v. 208, p. 36-37, 1939.
- [2] DESTRIAU, M. M. G.; LOUDETTE, G. Phosphorescence. – Influence du champ eletrique sur la forme des bandes d`emission en electroluminescence. Comptes Rendus des Seances de L`academie des Sciences, v. 208, n. 20, p. 5169-1571, 1939
- [3] RACK, P.D.; HOLLOWAY, P.H. The structure, device physics, and material properties of thin film electroluminescent displays, Material Science and Engeneering R, v. 21, p. 171, 1998
- [4] BURROUGHES, J.; JONES, C.; FRIEND, R. New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors. Nature, v.335, n. 8, p. 137–141, 1988
- [5] AYDOGAN, S.; SAGLAM, M; TURUT, A. The temperature dependence of current-voltage characteristics of the Au/Polypyrrole/p-Si/Al heterojunctions. Journal of Condensated Matter, v. 18, p. 2665-2676, 2006
- [6] ASSADI, A.; SVENSSON, C.; WILLANDER, M.; INGANAS, O. Properties of the planar poly(3octylthiophene)/aluminium Schottky barrier diode. Journal of Applied Physics. V. 72, p. 2900-2906, 1992
- [7] GUPTA, R. K.; SINGH, R. A. Junction properties of Schottky diodes based on composite organic semiconductors: polyaniline-polystyrene system. Journal of Polymer Research, v. 11, p. 269-²⁷³, 2004
- [8] BADE, S.G.R.; *et al.*, Stretchable light-emitting diodes with organometal-Halide-perovskite–Polymer composite emitters, Adv. Mater., v. 29, p. 1607053, 2017
- [9] HUANG, C.; HUANG, S.; LIU, M.M. Hybridization of CsPbBr_{1.5}I_{1.5} perovskite quantum dots with 9,9-dihexylfluorene co-oligomer for white electroluminescence, Org. Electron., v. 44, p. 6–10, 2017
- [10] PEI, Q. *et al.* Polymer light-emitting electrochemical cells. Science, v.269, p. 1086–1088, 1995

- [11] GOZZI, G.; CHINAGLIA, D. L.; T.F. Schmidt ; OLIVEIRA JR, O. N. . Charge Injection in an LED with a Hybrid Composite as the Emissive Layer. *Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems*, v. C 31, p. 969-974, 2011
- [12] GOZZI, G. A study of the electroluminescence mechanism in a light-emitting composite produced with PEDOT:PSS, PVA and $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$. *Optical Materials*, v. 84, p. 843-851, 2018
- [13] MYERS, R.; WAGER, J.F. Transferred charge analysis of evaporated ZnS:Mn alternating-current thin-film electroluminescent devices. *J. Appl. Phys.*, v. 81 p. 506-510, 1997
- [14] OUYANG, X.; KITAI, A.H.; XIAO, T. Electroluminescence of the oxide thin film phosphors Zn_2SiO_4 and Y_2SiO_5 . *J. Appl. Phys.* v. 79, p. 3229-3234, 1996
- [15] COLUCCI, R; et. al. Cross-linked PEDOT: PSS as an alternative for low-cost solution-processed electronic devices, *Synthetic Metals*, v. 241, p. 47–53, 2018
- [16] FERES, F.H.; SANTOS, L.F.; GOZZI, G. Temperature and Electric Field Influence on the Electrical Properties of Light-Emitting Devices Comprising PEDOT:PSS/GPTMS/ $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ Composites. *MRS Advances*, v. 3, n. 33, p. 1883-1889, 2018
- [17] CHAKRADHAR, R.P.S., NAGABHUSHANA, B.M., CHANDRAPPA, G.T., RAMESH, K.P. & RAO, J.L. Solution combustion derived nanocrystalline $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ phosphors:A spectroscopic view *J. Chem. Phys.* 121, 10250-10259, 2005
- [18] BENFENATI, V.; TOFFANIN, S.; BONETTI, S.; TURATTI, G.; PISTONE, A.; CHIAPPALONE, M.; SAGNELLA, A.; STEFANI, A.; GENERALI, G.; RUANI, G. A transparent organic transistor structure for bidirectional stimulation and recording of primary neurons. *Nature Materials*, Nature Publishing Group, v. 12, n. 7, p. 672–680, 2013
- [19] DIAO, Y.; TEE, B. C.; GIRI, G.; XU, J.; KIM, D. H.; BECERRIL, H. A.; STOLTENBERG, R. M.; LEE, T. H.; XUE, G.; MANNSFELD, S. C. Solution coating of large-area organic semiconductor thin films with aligned single-crystalline domains. *Nature Materials*, Nature Publishing Group, v. 12, n. 7, p. 665–671, 2013
- [20] KIM, B.-G.; JEONG, E. J.; CHUNG, J. W.; SEO, S.; KOO, B.; KIM, J. A molecular design principle of lyotropic liquid-crystalline conjugated polymers with

directed alignment capability for plastic electronics. *Nature Materials*, Nature Publishing Group, v. 12, n. 7, p. 659–664, 2013

[21] MESTA, M.; CARVELLI, M.; VRIES, R. J. D.; EERSEL, H. V.; HOLST, J. J. V. D.; SCHOBER, M.; FURNO, M.; LÜSSEM, B.; LEO, K.; LOEBL, P. Molecular-scale simulation of electroluminescence in a multilayer white organic light-emitting diode. *Nature Materials*, Nature Publishing Group, v. 12, n. 7, p. 652–658, 2013

[22] DUONG, D. T.; TUCHMAN, Y.; CHAKTHRANONT, P.; CAVASSIN, P.; COLUCCI, R.; JARAMILLO, T. F.; SALLEO, A.; FARIA, G. C. A universal platform for fabricating organic electrochemical devices. *Advanced Electronic Materials*, Wiley Online Library, v. 4, n. 7, p. 1800090, 2018

[23] FARIA, G. C.; DUONG, D. T.; SALLEO, A.; POLYZOIDIS, C. A.; LOGOTHETIDIS, S.; RIVNAY, J.; OWENS, R.; MALLIARAS, G. G. Organic electrochemical transistors as impedance biosensors. *Mrs Communications*, Cambridge University Press, v. 4, n. 4, p.189–194, 2014

[24] SACCARDO, MATHEUS COLOVATI. Desenvolvimento de filmes transparentes condutores baseados em PEDOT. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2017

[25] NARDES, A. M. On the conductivity of PEDOT:PSS thin films. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2007

[26] LATESSA, G., BRUNETTI, F., REALE, A., SAGGIO, G., & DI CARLO, A. Piezoresistive behaviour of flexible PEDOT:PSS based sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 139(2), 304–309, 2009

[27] OKUZAKI, H., SUZUKI, H., & ITO, T. Electrically driven PEDOT/PSS actuators. *Synthetic Metals*, 159(21-22), 2233–2236, 2009

[28] OKUZAKI, H., TAKAGI, S., HISHIKI, F., & TANIGAWA, R. Ionic liquid/polyurethane/PEDOT:PSS composites for electro-active polymer actuators. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 194, 59–63, 2014

[29] KWON, I. W., SON, H. J., KIM, W. Y., LEE, Y. S., & LEE, H. C. Thermistor behavior of PEDOT:PSS thin film. *Synthetic Metals*, 159(12), 1174–1177, 2009

[30] SCHMIDT V H, LEDIAEV L, POLASIK J AND HALLENBERG J. Piezoelectric actuators employing PVDF coated with flexible PEDOT-PSS polymer electrodes *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 13 1140–8, 2006

[31] LANG, U., RUST, P., & DUAL, J. Towards fully polymeric MEMS: Fabrication and testing of PEDOT/PSS strain gauges. *Microelectronic Engineering*, 85(5-6), 1050–1053, 2008

[32] RANJUSHA, R., SAJESH, K. M., ROSHNY, S., LAKSHMI, V., ANJALI, P., SONIA, T. S., BALAKRISHNAN, A. Supercapacitors based on freeze dried MnO₂ embedded PEDOT: PSS hybrid sponges. *Microporous and Mesoporous Materials*, 186, 30–36, 2014

[33] ÁVILA-NIÑO J A et al. Organic low voltage rewritable memory device based on PEDOT:PSS/f-MWCNTs thin film *Org. Electron.* 13 2582–8, 2012

[34] LEVERMORE P A et al. High efficiency organic light-emitting diodes with PEDOT-based conducting polymer anodes *J. Mater. Chem.* 18 4414–20, 2008

[35] MATYBA, P., YAMAGUCHI, H., CHHOWALLA, M., ROBINSON, N. D., & EDMAN, L. Flexible and Metal-Free Light-Emitting Electrochemical Cells Based on Graphene and PEDOT-PSS as the Electrode Materials. *ACS Nano*, 5(1), 574–580, 2010

[36] TAIT J G et al Spray coated high-conductivity PEDOT:PSS transparent electrodes for stretchable and mechanically-robust organic solar cells *Solar Energy Mater. Solar Cells* 110 98–106, 2013

[37] GUO F et al 2015 Fully printed organic tandem solar cells using solution-processed silver nanowires and opaque silver as charge collecting electrodes *Energy Environ. Sci*, 2015

[38] K. SUN, S. ZHANG, P. LI, Y. XIA, X. ZHANG, D. DU, F.H. ISIKGOR, J. OUYANG, *J. Mater. Sci.* 26, 4438, 2015

[39] CHAUHAN, R. N., ANAND, R. S., & KUMAR, J. Structural, electrical and optical properties of radio frequency sputtered indium tin oxide thin films modified by annealing in silicon oil and vacuum. *Thin Solid Films*, 556, 253–259, 2014

[40] CRACIUN, V., MARTIN, C., SOCOL, G., TANNER, D., SWART, H. C., BECHERESCU, N., & CRACIUN, D. Optical properties of amorphous indium zinc oxide thin films synthesized by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 306, 52–55, 2014

[41] DE JONG, M. P., VAN IJZENDOORN, L. J., & DE VOIGT, M. J. A. Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-

ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 77(14), 2255–2257, 2000

[42] CARR, O., GOZZI, G., SANTOS, L. F., FARIA, R. M., & CHINAGLIA, D. L. Analysis of the electrical and optical properties of PEDOT:PSS/PVA blends for low-cost and high-performance organic electronic and optoelectronic devices. *Translational Materials Research*, 2(1), 015002, 2015

[43] COLUCCI, R., QUADROS, M. H., FERES, F. H., MAIA, F. B., DE VICENTE, F. S., FARIA, G. C., FUGIKAWA-SANTOS, L., GOZZI, G. Cross-linked PEDOT: PSS as an alternative for low-cost solution-processed electronic devices. *Synthetic Metals*, 241, 47–53, 2018

[44] IKUSHIMA, K., JOHN, S., ONO, A., & NAGAMITSU, S. PEDOT/PSS bending actuators for autofocus micro lens applications. *Synthetic Metals*, 160(17-18), 1877–1883, 2010

[45] OUYANG, J., XU, Q., CHU, C.-W., YANG, Y., LI, G., & SHINAR, J. On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment. *Polymer*, 45(25), 8443–8450, 2004

[46] KIM, J. Y., JUNG, J. H., LEE, D. E., & JOO, J. Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents. *Synthetic Metals*, 126(2-3), 311–316, 2002

[47] PETTERSSON, L. A. ., GHOSH, S., & INGANÄS, O. Optical anisotropy in thin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–poly(4-styrenesulfonate). *Organic Electronics*, 3(3-4), 143–148, 2002

[48] N. MOTT, E. A. DAVIS, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1979

[49] J P. THIYAGARAJAN et al, *J. Electrochem. Soc.* 154 H297-H303, 2007

[50] KÜMMEL, U., KRAUTZ, E., & KNÜTTER, R. Thermoluminescence of Zn₂SiO₄: Mn. *Physica Status Solidi (a)*, 11(1), 181–187, 1972

[51] JIANG, Y., CHEN, J., XIE, Z., & ZHENG, L. Syntheses and optical properties of α - and β -Zn₂SiO₄: Mn nanoparticles by solvothermal method in ethylene glycol–water system. *Materials Chemistry and Physics*, 120(2-3), 313–318, 2010

[52] SIVAKUMAR, V., LAKSHMANAN, A., KALPANA, S., SANGEETHA RANI, R., SATHEESH KUMAR, R., & JOSE, M. T. Low-temperature synthesis of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ green photoluminescence phosphor. *Journal of Luminescence*, 132(8), 1917–1920, 2012

[53] AN, J.-S., NOH, J. H., CHO, I.-S., ROH, H.-S., KIM, J. Y., HAN, H. S., & HONG, K. S. Tailoring the Morphology and Structure of Nanosized $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ Phosphors Using the Hydrothermal Method and Their Luminescence Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(23), 10330–10335, 2010

[54] BERTAIL, C., MARON, S., BUISSETTE, V., LE MERCIER, T., GACON, T., & BOILOT, J.P. Structural and Photoluminescent Properties of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ Nanoparticles Prepared by a Protected Annealing Process. *Chemistry of Materials*, 23(11), 2961–2967, 2011

[55] NAEIMI, A., ARABI, A. M., & MERAJIFAR, V. A novel approach to the synthesis of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ luminescent nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019

[56] KWON, M. S., KIM, C. J., PARK, H. L., KIM, T. W., & LEE, H. S. Sol–gel synthesis and green luminescence of nanocrystalline $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ phosphor. *Journal of Materials Science*, 40(15), 4089–4091, 2005

[57] RAMAKRISHNA, P. V., MURTHY, D. B. R. K., SASTRY, D. L., & SAMATHA, K. Synthesis, structural and luminescence properties of Mn doped $\text{ZnO/Zn}_2\text{SiO}_4$ composite microphosphor. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 129, 274–279, 2014

[58] MIYATA, T., MINAMI, T., SAIKAI, K., & TAKATA, S. Zn_2SiO_4 as a host material for phosphor-emitting layers of TFEL devices. *Journal of Luminescence*, 60-61, 926–929, 1994

[59] BARTHOLOMEW, C. Mn^{2+} Concentration Effect on the Optical Properties of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ Phosphors. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(2), 524, 1994

[60] CHANG, I. F. Refinement of Zinc Silicate Phosphor Synthesis. *Journal of The Electrochemical Society*, 136(11), 3532, 1989

[61] KLASKA, K.-H., ECK, J. C., & POHL, D. New investigation of willemite. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 34(11), 3324–3325, 1978

[62] ZHANG, Q. , PITA, K., & KAM, C. Sol–gel derived zinc silicate phosphor films for full-color display applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(2), 333–338, 2003

[63] G. GOZZI et al., “Electric characterization of a hybrid composite based on POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn using impedance spectroscopy,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 17, pp. 3888–3894, 2006

[64] GALINDO, L. A., GOZZI, G., FUGIKAWA-SANTOS, L., FARIA, R. M., LAVARDA, F. C., & BATAGIN-NETO, A. *Investigation of the polymer-salt interactions in polymeric light emitting electrochemical cells: Electronic structure calculations and experimental studies. Organic Electronics*, 105629, 2020

[65] FERES, FLÁVIO HENRIQUE. *Fabricação e caracterização de dispositivos eletroluminescentes produzidos com compósitos*. 2017. 47 f. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2017

[66] COLUCCI, R., FARIA, G. C., SANTOS, L. F., & GOZZI, G. On the charge transport mechanism of cross-linked PEDOT:PSS films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019.

Apêndices

Apêndice A

A emissão de campo ocorre quando há tunelamento quântico de elétrons, causado pela ação de um intenso campo elétrico, em uma barreira de potencial proveniente de um contato entre um metal e um semiconductor ou isolante. Para baixas temperaturas a maior parte dos elétrons tunelam diretamente do nível de Fermi do metal, constituindo a emissão de campo. Para temperaturas intermediárias, elétrons tunelam a partir de energias de excitação um pouco acima que a energia de Fermi do metal, processo denominado de emissões termiônicas de campo.

Como em trabalhos anteriores feitos pelo grupo foi caracterizamos dispositivos em temperatura de 300 K ou inferior, consideramos o modelo de tunelamento para o qual a temperatura não causa grandes variações na energia de ativação do elétron. Neste caso, a densidade de corrente proveniente de emissões de campo pode ser encontrada a partir da equação:

$$J = \int q D_T v_x n(E) dE \quad (1)$$

Onde D_T é probabilidade de transmissão, definida pela razão entre a transmitância e a corrente incidente, v_x é a velocidade do elétron na direção x , e a densidade de estados em energias entre E e $E + dE$ é dada pela equação 1.

$$n(E) dE = g(E) f(E) = \frac{8\pi m \sqrt{2mE}}{h^3} f(E) d(E) = \frac{4\pi p^2 2dp}{h^3} f(E) \quad (2)$$

Reescrevendo 2 com a dependência explícita dos elétrons $dp_x dp_y dp_z$.

$$n(E) dE = \frac{4\pi p^2 2dp}{h^3} f(E) \frac{dp_x dp_y dp_z}{4\pi p^2 2dp} = \frac{2}{h^3} f(E) dp_x dp_y dp_z \quad (3)$$

Utilizando a equação 3 e aplicando em 1, podemos escrever a densidade de corrente como:

$$J = \frac{2}{h^3} q D_T \int v_x [f_1(E_1) - f_2(E_2)] dp_x dp_y dp_z \quad (4)$$

Por fim escrevendo a probabilidade de transmissão D_T como

$$D_T = \exp \left[-\frac{4\pi}{h} \int_{x_1}^{x_2} [2m(\psi_T(x) - E_{x1})]^{\frac{1}{2}} dx \right] \quad (5)$$

O método Wentzel-Kramers-Brillouin pode ser usado para obter a probabilidade de transmissão. E_{x1} é definido como a parte da energia cinética dos elétrons na direção x e $\psi_T(x)$ é uma função que descreve a energia dos elétrons dentro da barreira de potencial proveniente dos contatos metal e isolante.

Em um contato entre um metal e isolante ou semiconductor, haverá um processo de difusão de cargas provenientes do metal para o isolante, formando um campo elétrico uniforme na interface entre os materiais. Para um campo elétrico uniforme, com orientação somente na direção x , a barreira de potencial é dada pela equação 6

$$\psi = - \int \vec{V} d\vec{r} - qF \int dx = -qfx \quad (6)$$

A equação 6 descreve a energia potencial em um campo elétrico uniforme que é proporcional à distância percorrida ao longo do eixo x . Para baixas temperaturas, os elétrons com maiores energias estarão no nível de Fermi do metal. Um diagrama contendo os níveis de energia e a barreira de potencial triangular está representado na figura 17

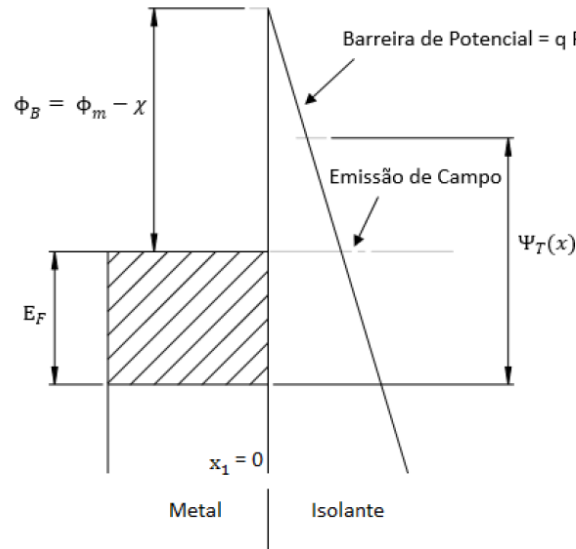


Figura 17 - Diagrama esquemático de níveis de energia num contato metal e isolante

Levando em consideração o diagrama de energia apresentado na Figura 17, é possível estabelecer as dependências necessárias para a solução analítica da probabilidade de transmissão. E_F representa a energia Fermi do metal e o valor máximo da barreira o potencial ϕ_B é determinado pela diferença entre a função de usinagem, ϕ_m , e a afinidade isolante eletrônico χ . Como mencionado anteriormente, a energia cinética em relação a A direção x dos elétrons é equivalente à energia de Fermi do metal. Além disso, os limites de integração podem ser estabelecidos.

$$\psi_T(x) = -qFx + E_F + \phi_B$$

$$E_F = E_{x1} \quad (7)$$

$$x_1 = 0$$

$$x_2 = \frac{\phi_B}{qF}$$

A equação 5 fornece as restrições do processo de integração da probabilidade de transmissão. Logo a equação 8 pode ser rescrita como mostrado em 8

$$\begin{aligned} D_T &= \exp \left[-\frac{4\pi}{h} \int_0^{\frac{\phi_B}{qF}} [2m(\psi_T(x) - E_{x1})]^{\frac{1}{2}} dx \right] \\ &= \exp \left[-\frac{4\pi}{h} \int_0^{\frac{\phi_B}{qF}} [2m(\phi_B - qFx)]^{\frac{1}{2}} dx \right] \end{aligned} \quad (8)$$

Integrando a equação 8 e definindo a variável $\beta = \frac{8\pi\sqrt{2m}}{3\hbar q}$ a probabilidade de transmissão será dada por:

$$D_T = \exp \left[-\beta \frac{\phi_B^{\frac{3}{2}}}{F} \right] \quad (9)$$

A equação (9) fornece a densidade de corrente de tunelamento, mas a equação ainda possui dependência dos momentos e velocidades dos elétrons. De acordo com a referência, podemos rescrever ficando com a equação 10.

$$J = \exp \left[-\beta \frac{\phi_B^{\frac{3}{2}}}{F} \right] \frac{2}{h^3} q \int v_x [f_1(E_1) - f_2(E_2)] dp_x dp_y dp_z \quad (10)$$

⋮

$$\frac{2}{h^3} q \int v_x [f_1(E_1) - f_2(E_2)] dp_x dp_y dp_z = \frac{A' T^2 \pi q F}{(\alpha \phi_B^{\frac{1}{2}} K_B T) \sin \left[\alpha \phi_B^{\frac{1}{2}} (K_B T) \right]}$$

Uma vez que o processo de tunelamento não tem influência dos efeitos de excitação termiônica, a equação 9 pode ser rescrita considerando para o caso de baixas temperaturas 10.

$$= \frac{A' T^2 \pi q F}{(\alpha \phi_B^{\frac{1}{2}} K_B T) \sin \left[\alpha \phi_B^{\frac{1}{2}} (K_B T) \right]}$$

$$\vdots \quad (11)$$

$$= \frac{A' q^2 F^2}{\alpha^2 K_B^2 \phi_B}$$

Onde a constante de Richardson é definida como sendo $A' = \frac{4\pi q m^* K_B^2}{h^3}$ e $\alpha = \frac{4\pi(2m)^{\frac{1}{2}}}{h}$, rescrevendo assim 11.

$$\frac{2}{h^3} q \int v_x [f_1(E_1) - f_2(E_2)] dp_x dp_y dp_z = \frac{4\pi m q^3 F^2}{\alpha^2 h^3 \phi_B} \quad (12)$$

Por fim considerando $\lambda = \frac{4\pi m q^3}{\alpha^2 h^3}$ a densidade da corrente de tunelamento em uma barreira de potencial pode ser escrita como mostra a equação 13, onde ela é denominada corrente de tunelamento de Fowler-Nordheim.

$$J = \frac{\lambda F^2}{\phi_B} \exp \left[-\beta \frac{\phi_B^{\frac{3}{2}}}{F} \right] \quad (13)$$

Apêndice B

O modelo utilizado para descrever o transporte de cargas em materiais desordenados, como a matriz polimérica utilizada no presente projeto, é chamado de *variable range hopping* (VRH), que foi proposto por Mott em 1960. O mecanismo de transporte provém do tunelamento assistido por fônons desenvolvido em 1960 por Abrahams e Miller, onde o portador de cargas “salta” para os estados vizinhos.

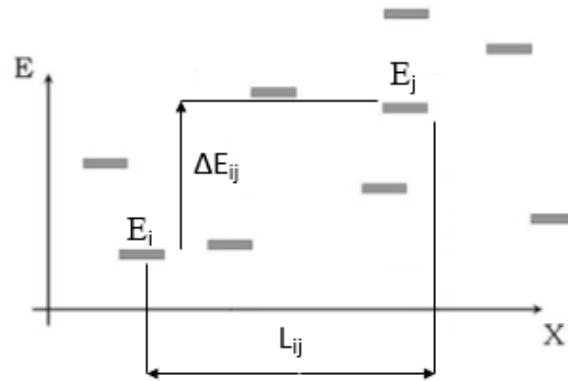


Figura 18 - Configuração de estados localizados em um material desordenado

A probabilidade de um portador de carga saltar de um estado de energia E_i para um estado vizinho com energia E_j (como ilustrado na figura 18) é proporcional à probabilidade de tunelamento e à probabilidade de ativação térmica, como representado na equação.

$$P_{ij} \propto \exp\left(-\frac{E_{ij}}{K_b T} + \frac{-2L_{ij}}{\xi}\right) \quad (14)$$

Onde L_{ij} é a distância entre os níveis de energia vizinhos, ξ é o comprimento de localização da função de onda associada ao portador de carga ΔE_{ij} é a diferença de energia entre os níveis. Logo a condutividade do material desordenado pode ser definida como uma constante (σ_0), que representa a máxima condutividade do material (quando a probabilidade de salto é 1), multiplicada pela probabilidade de salto entre os níveis de energia. Define-se então a condutividade elétrica do material como na equação.

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(-\frac{\Delta E_{ij}}{K_b T} + \frac{-2L_{ij}}{\xi} \right) \quad (15)$$

Todavia a probabilidade de salto depende tanto diferença de energias, como da distância entre os sítios de salto. Então, a probabilidade de salto trata de um balanço entre a probabilidade de tunelamento e excitação termiônica. O modelo VRH considera um arranjo aleatório de distância entre os sítios de salto, bem como de diferenças de 8 energia entre estes sítios, como esquematizado na Figura 18. Este modelo considera também que o salto ocorrerá para o sítio que maximiza a probabilidade de salto. Como resultado final deste modelo, a condutividade de um material desordenado pode ser representada matematicamente pela equação 16.

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-\left(\frac{(D^{D+1} + 1)2^D}{D^D \xi^D N(E_f) K_b T} \right)^{\frac{1}{D+1}} \right] \quad (16)$$

Onde D representa a dimensionalidade do sistema, podendo assumir valores como 1, 2 e 3 (uni, bi ou tridimensional respectivamente) e $N(E_f)$ é a densidades de estados localizados com energias próximas ao nível de Fermi do material desordenado.

A partir da equação 16, define-se o parâmetro temperatura de *hopping*.

$$T_0 = \left(\frac{(D^{D+1} + 1)2^D}{D^D \xi^D \gamma N E_f K_b T} \right) \quad (17)$$

Portanto a equação (17) pode ser reescrita simplificadamente como

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{D+1}} \right] \quad (18)$$

Com base na equação 18 é possível determinar a corrente que flui em um material como uma função da temperatura. No presente estudo foi empregado o fator $D = 3$, que consiste na consideração de que o transporte de cargas ocorre em um sistema tridimensional. Neste caso, a equação 19 pode ser empregada para representar a dependência da corrente elétrica que flui no material com a temperatura.

$$I = I_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \right] \quad (19)$$