

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
Instituto de Física de São Carlos  
Departamento de Física e Ciências dos Materiais

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ÓPTICAS DE  
DISPOSITIVOS ELETROLUMINESCENTES POLIMÉRICOS**

000

Clarissa de Almeida Olivati

USP/IFSC/SBI



8-2-001610

Tese apresentada ao Instituto de  
Física de São Carlos, da  
Universidade de São Paulo, para a  
obtenção do título de Doutor em  
Ciências: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

São Carlos  
2004

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA  
INFORMAÇÃO

IFSC - SBI
CLASS.....
CUTTER.....
TOMBO..... 16.1610

Olivati, Clarissa de Almeida

Estudo das propriedades elétricas e ópticas de dispositivos eletroluminescentes poliméricos – São Carlos, 2004.

116 p.

Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, 2004.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

1. Propriedades opto-elétricas, 2. Polímeros eletroluminescentes

I. Título



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 13-08-2004.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria (Orientador e Presidente) – IFSC/USP

Prof. Dr. Marco Cremona – PUC/RJ

Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff – FFCLRP/USP

Prof. Dr. Luiz Gonçalves Neto – EESC/USP

Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães – IFSC/USP

**Dedicatória**

---

**Aos meus avós, Clarisse e Natal  
Olivati, e Lucila e Egamidio de  
Almeida, que sempre torceram  
por mim.**

## Agradecimentos

---

Ao prof. Roberto M. Faria pela orientação, apoio, amizade e confiança que foram indispensáveis para o desenvolvimento deste trabalho.

À Dra. Débora Balogh pela co-orientação, apoio, amizade e confiança.

Ao prof. Osvaldo Oliveira Jr. (Chu) pela amizade e pelas discussões que ajudaram na minha formação profissional.

Aos professores José Alberto Giacometti, Guilherme Ferreira, Débora Gonçalves, Paulo Miranda, Mariângela Figueiredo pela amizade e confiança.

À Marystela Ferreira por todo apoio, amizade e pelas contribuições dadas a este trabalho.

Ao Antonio Carvalho (Toni) pelo companheirismo e pelas valiosas discussões.

Ao prof. Francisco Guimarães pela ajuda nos experimentos de PL e EL.

Ao prof. Heinz von Seggern meu supervisor durante meu estágio no Instituto de Tecnologia de Darmstadt (Alemanha).

Ao Níbio, Bertho e Ademir pela amizade e apoio técnico.

À Rosângela pela eficiência e amizade.

Aos amigos do grupo de polímeros: Ângelo, Carla, Célio, Dante, David, Edvaldo, Felipe, Françoise, Josmary, Junior, Karen, Kelly, Letícia, Lucas, Luciana, Marcelo, Marletta, Maurício, Nara, Néia, Rodrigo, Rosângela, Sarita, Silmar, Vanessa, Valtencir (Xuxa), Vicente e Walterley pela amizade e pelos bons momentos.

Aos amigos que me ajudaram durante a minha estadia em Darmstadt: Aline, Holger, Marcus, Jörg, Zhonming.

Ao Ederval pelo amor, compreensão, paciência, incentivo e pelos momentos de descontração durante todas as fases do doutorado.

Aos meus pais, Francisco e Maria José, por sempre terem acreditado em mim e por todo amor a mim dedicado.

Ao meu irmão, Francisco, minha cunhada Ana e minha querida sobrinha Carolina pelo carinho e amor.

À Fapesp pelo apoio financeiro, que foi de fundamental importância para a realização deste trabalho.

## Publicações originadas no período do doutoramento

---

### Publicações em Revisas científicas:

1 C.A. Olivati, R.F. Bianchi, F.M. Marconi, D.T. Balogh, R.M. Faria, "Photoconduction effect on PPV and MH-PPV structures", **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, 374, 451, 2002.

2 M. Ferreira, C.J.L. Constantino, C.A. Olivati, M.L. Vega, D.T. Balogh, R.F. Aroca, R.M. Faria, O.N. Oliveira Jr., "Langmuir and Langmuir-Blodgett Films of Poly(2-methoxy-5-(n-hexyloxy-p-phenylenevinylene)", **Langmuir**, 19, 8835, 2003.

3 - C.A. Olivati, M. Ferreira, T. Cazati, D.T. Balogh, F.E.G. Guimarães, O.N. Oliveira Jr., R.M. Faria, "Anisotropy in teh optical properties of oriented Langmuir-Blodgett films of OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV", **Chem. Phys. Lett.**, 381, 404, 2003.

4.- A. Marletta, E. Piovesan, N.C. de Souza, C.A. Olivati, D.T. Balogh, N.O. Dantas, R.M. Faria, O.N. Oliveira Jr., "Enhanced optical and electrical properties of layer-by-layer luminescent films", **J. Appl. Phys.**, 94, 1, 2003.

5 - C.A. Olivati, M. Ferreira, A.J.F. Carvalho, D.T. Balogh, O.N. Oliveira Jr., R.M. Faria, "Polymer light emitting devices with Langmuir-Blodgett (LB) films: enhanced performance due to an electron-injecting layer with ionomers ", a ser submetido.

**Patente:**

1. “Processo para fabricação de dispositivo polimérico emissor de luz de baixa voltagem com controle molecular de espessura e os dispositivos assim obtidos” R.M. Faria, O.N. Oliveira Jr., D.T. Balogh, **C.A. Olivati**, M. Ferreira, A.J.F. Carvalho, R.F. Bianchi; Patente em processamento no escritório da USP, ofício FCM/IFSC/312, 2003.

## Sumário

Dedicatória.....	iii
Agradecimentos.....	iv
Publicações originadas no período do doutoramento.....	v
Sumário.....	vii
Lista de figuras.....	x
Lista de tabelas.....	xiv
Lista de abreviaturas.....	xv
Lista de símbolos.....	xvii
Abstract.....	xix
Resumo.....	xx
Capítulo 1 .....	1
1. Introdução.....	2
1.1 Polímeros condutores.....	5
1.2 Polímeros luminescentes.....	8
1.2.1. Propriedades ópticas em polímeros luminescentes.....	9
1.2.2 Dispositivos poliméricos emissores de luz (PLEDs) .....	11
Capítulo 2.....	19
2.1 Materiais.....	20
2.2 Síntese química da poli(o-metoxianilina) (POMA) .....	21
2.3 Síntese química do poli(p-fenilenovinileno) (PPV) .....	22
2.4 Síntese química do poli(2-metoxi,5-hexiloxi)- <i>p</i> -fenilenovinileno) (OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV).....	23
2.5 Síntese química do poli(estireno-co-metacrilato de metila-co-p-estireno sulfonato).....	24
2.6 Técnicas para preparação de filmes finos.....	24
2.6.1 <i>Casting</i> e <i>Spin-coating</i> .....	24
2.6.2 Técnica de automontagem.....	25
2.6.3 Técnica de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) .....	25
2.7 Limpeza dos substratos.....	28
2.8 Fabricação dos PLEDs.....	29
2.8.1 Preparação do anodo (vidro/ITO) .....	30



2.8.2	Deposição de polímeros condutores.....	31
2.8.3	Deposição dos filmes poliméricos luminescentes.....	32
2.8.3.1	Filmes de Langmuir-Blodgett (LB) de OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV.....	33
2.8.3.2	Filmes de Langmuir-Blodgett (LB) de OC <sub>1</sub> OC <sub>18</sub> -PPV.....	34
2.8.4	Fabricação da camada transportadora de elétrons.....	35
2.8.4.1	Filmes Langmuir-Blodgett de ionômeros.....	36
2.8.5	Deposição do cátodo por evaporação.....	37
2.9	Métodos experimentais.....	37
2.9.1	Medidas dc.....	37
2.9.1.1	Medidas de condutividade elétrica.....	37
2.9.2	Espectroscopia de impedância (medidas ac).....	38
2.9.3	Medidas ópticas.....	39
2.9.3.1	Absorção óptica (UV-vis).....	39
2.9.3.1.1	Medidas de fotodegradação.....	39
2.9.3.2	Fotoluminescência e eletroluminescência.....	44
2.10	Fabricação e caracterização de dispositivos em atmosfera inerte.....	45
Capítulo 3	.....	50
3.1	Dispositivos eletroluminescentes poliméricos com ionômeros.....	51
PARTE A	– Resultados experimentais.....	51
A.1	Medidas J vs. V e L vs. V.....	51
A.2	Medidas de espectroscopia de impedância.....	55
A.2.1	Resultados.....	55
A.3	Medidas I vs. V e de espectroscopia de impedância em função da temperatura.....	60
PARTE B	– Modelos Teóricos.....	63
B.1	Modelo de injeção e transporte na ETL.....	63
B.2	Modelo para impedância.....	69
PARTE C	– Resultados dos ajustes teóricos.....	72
C.1	Medidas de espectroscopia de impedância.....	72
C.2	Medidas dc.....	77
Capítulo 4	.....	82
4	Dispositivos eletroluminescentes poliméricos LBL-PPV com camada de POMA.....	83

4.1 Resultados.....	83
Capítulo 5.....	89
5 Dispositivos eletroluminescentes poliméricos fabricados pela técnica Langmuir-Blodgett.....	90
5.1 Medidas J vs. V e L vs. V.....	91
5.2 Resultados de espectroscopia de impedância.....	93
Capítulo 6.....	99
6 Anisotropia em filmes ordenados de OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV.....	100
6.1 Resultados.....	100
6.2 Medidas de eletroluminescência polarizada.....	109
Capítulo 7.....	112
7 Conclusão.....	113

## Lista de figuras

<b>Figura 1.1</b> Estrutura química do trans-poliacetileno em sua forma neutra.....	6
<b>Figura 1.2</b> A) Estrutura química do trans-poliacetileno com defeito estrutural (sóliton) e B) nível de energia do sóliton em um estado polimérico degenerado.....	7
<b>Figura 1.3</b> Níveis energéticos dos pólarons, bipólarons e do éxciton singleto em um estado polimérico não degenerado. ....	8
<b>Figura 1.4</b> Estruturas químicas de diversos polímeros usados em PLEDs. ....	8
<b>Figura 1.5</b> Processos de emissão e absorção entre os estados eletrônicos ( $S_0$ ) e excitado ( $S_1$ ) de uma molécula orgânica.....	10
<b>Figura 1.6</b> Estrutura de um dispositivo eletroluminescente polimérico.....	11
<b>Figura 1.7</b> Esquema de energia do processo de eletroluminescência de polímeros conjugados.....	12
<b>Figura 1.8</b> Mecanismos possíveis de injeção de portadores através da barreira entre o eletrodo e o polímero sendo 1 – emissão termoiônica e 2- tunelamento.....	13
<b>Figura 1.9</b> Modelo de bandas para o PPV com diferentes eletrodos.....	14
<b>Figura 2.1</b> Estrutura química dos materiais utilizados na fabricação dos PLEDs: (a) PPV, (b) $OC_1OC_6$ -PPV ( $R_1 = CH_3$ e $R_2 = (CH_2)_5CH_3$ ) e $OC_1OC_{18}$ -PPV ( $R_1 = CH_3$ e $R_2 = (CH_2)_{17}CH_3$ ), (c) POMA ( $R = OCH_3$ ), (d) PS-PMMA ( $n,m = 1$ ) variando x (grau de sulfonação), $M = Li$ .....	20
<b>Figura 2.2:</b> Reações químicas envolvidas na síntese do PPV. (a) obtenção do monômero, (b) obtenção do precursor e (c) obtenção do polímero.....	22
<b>Figura 2.3:</b> Reações químicas envolvidas na síntese do $OC_1OC_6$ -PPV. (a) obtenção do fenóxido, (b) síntese do éter, (c) síntese do dicloreto (d) obtenção do $OC_1OC_6$ -PPV.....	23
<b>Figura 2.4:</b> Desenho esquemático da Cuba de Langmuir.....	26
<b>Figura 2.5</b> (a) Isoterma do ácido esteárico e (b) diagramação das moléculas sobre a superfície da água.....	27
<b>Figura 2.6:</b> Esquema das estruturas dos dispositivos (a) camada simples e (b) multicamadas.....	30
<b>Figura 2.7:</b> (a) Procedimento de decapagem do substrato vidro/ITO e (b) Imagem do substrato vidro/ITO decapado.....	31
<b>Figura 2.8:</b> Isoterma de pressão de superfície para uma monocamada de $OC_1OC_6$ -PPV.....	34
<b>Figura 2.9:</b> Isoterma de pressão de superfície para uma monocamada de $OC_1OC_{18}$ -PPV.....	35

<b>Figura 2.10:</b> Isoterma de pressão de superfície para uma monocamada dos ionômeros PS-PMMA(3%), PS-PMMA(6%) e PS-PMMA(8%).....	36
<b>Figura 2.11:</b> Contatos elétricos interdigitados utilizado para medidas de (a) condutividade com dimensões $e = 100$ nm, $L = 8$ mm, $d = 0,4$ mm e um total de 18 pares.....	38
<b>Figura 2.12:</b> Espectro de emissão da lâmpada halógena (50W, 12 V – Osram).....	40
<b>Figura 2.13</b> Espectro de absorção UV-vis para amostras <i>casting</i> de OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV em função do tempo de irradiação.....	41
<b>Figura 2.14</b> Taxa de fotodegradação normalizada em função do tempo para amostras <i>casting</i> e LB de OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PV.....	42
<b>Figura 2.15</b> Imagens de AFM (modo <i>tapping</i> ) de filmes de OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV (a) <i>casting</i> e (b) LB.....	43
<b>Figura 2.16:</b> Esquema da medida da dependência da PL com polarização perpendicular e paralela a direção de imersão do substrato na cuba de Langmuir.....	45
<b>Figura 2.17:</b> (a) Glove box UniLab MBraun utilizada para a confecção de filmes finos poliméricos, (b) evaporadora de metais (Balzer) e (c) Glove box Inertec Ag utilizada para a caracterização elétrica dos dispositivos.....	47
<b>Figura 3.1</b> Curvas características J vs. V dos dispositivos: (i) ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV/Al, (ii) ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV/PS-PMMA/Al, (iii) ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV/PS-PMMA(3%)/Al, (iv) ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV/PS-PMMA(6%)/Al e (v) ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV/PS-PMMA(8%)/Al em (a) escala linear e (b) escala monolog.....	52
<b>Figura 3.2</b> Curvas L vs. V dos dispositivos: (i) ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV/Al, (ii) ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV/PS-PMMA/Al, (iii) ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV/PS-PMMA(3%)/Al, (iv) ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV/PS-PMMA(6%)/Al e (v) ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV/PS-PMMA(8%)/Al.....	53
<b>Figura 3.3</b> J e L vs. concentração iônica a uma tensão de operação de 25 V.....	54
<b>Figura 3.4</b> Partes Re(Z) e Im(Z) versus frequência obtidos com as amostras (a.1 e a.2) ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV/Al, (b.1 e b.2) ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV/PS-PMMA(3%)/Al, (c.1 e c.2) ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV/PS-PMMA(6%)/Al, e (d.1 e d.2) ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV/PS-PMMA(8%)/Al, com $V_{ac} = 100$ mV. As linhas cheias (—) mostram os ajustes dos resultados experimentais pela equação (3.10).....	57
<b>Figura 3.5</b> Diagramas de Argand ( $Z''$ vs. $Z'$ ) variando-se $V_{bias}$ para os dispositivos (a) ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV/Al, (b) ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV/PS-PMMA(3%)/Al, (c) ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV/PS-PMMA(6%)/Al e (d) ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV/PS-PMMA(8%)/Al com $V_{ac} = 100$ mV, sendo (a.1), (b.1), (c.1), (d.1) e (e.1) ampliações dos diagramas (a), (b), (c), (d) e (e), respectivamente.....	60

<b>Figura 3.6</b> Curva $I$ vs. $V$ em diferentes temperaturas do dispositivo ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV/PS-PMMA(6%)/Al em (a) escala linear e (b) log-log.....	61
<b>Figura 3.7</b> Partes real e imaginária versus frequência obtidos para o dispositivo ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV/PS-PMMA(6%)/Al, com $V_{ac} = 100$ mV e $V_{bias} = 3$ V em diferentes temperaturas.....	63
<b>Figura 3.8</b> Estrutura molecular do grupo benzeno sulfônico.....	64
<b>Figura 3.9</b> (A) Ilustração do efeito de alinhamento dos dipolos e (B) diagrama de bandas em polarização direta para o dispositivo ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV/PS-PMMA/Al.....	65
<b>Figura 3.10</b> Diagrama de banda de energia para a interface entre a superfície do metal e o vácuo. A função trabalho do metal é $\phi_m$ . A função trabalho efetiva (ou barreira) é diminuída quando um campo elétrico externo é aplicado. a diminuição da barreira é definida pela combinação dos efeitos do campo elétrico aplicado e pelo potencial carga imagem.....	66
<b>Figura 3.11</b> Associação em série e em paralelo de capacitores e resistores simulando o comportamento de um PLED.....	70
<b>Figura 3.12</b> Curvas de impedância real e imaginária a partir da equação de Cole-Cole para $\alpha = 0,5$ (—) e para $\alpha = 0$ (----).....	72
<b>Figura 3.13</b> Curva $J$ vs. $E$ para as amostras ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV/Al ( $\Delta = 0,5$ eV), ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV/PS-PMMA(3%)/Al ( $\Delta = 0,4$ eV) e ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV/PS-PMMA(6%)/Al ( $\Delta = 0,4$ eV). As linhas contínuas representam os ajustes realizados através da equação (3.7).....	79
<b>Figura 3.14</b> Esquema do mecanismo de condução de Poole-Frenkel.....	80
<b>Figura 4.1</b> Espectro de absorção, na região UV-vis, do filme com 10 camadas de POMA (60 nm) fabricado por LBL e espectro de emissão de um filmes spin-coating de PPV convertido a 230°C durante 2 horas sob vácuo. ....	84
<b>Figura 4.2</b> Curva $I$ vs. $V$ característica das estruturas (a) POMA, (b) POMA/PTHT ( <i>spin-coating</i> ), (c) POMA/PTHT+DBS(LBL), para diferentes temperaturas (d) Condutividade da camada de POMA em função da temperatura (28 a 230°C).....	85
<b>Figura 4.3</b> (a) Curvas $I$ vs. $F$ características e (b) gráficos Fowler-Nordheim para os dispositivos PLED1, PLED2 e PLED3 em modo direto.....	86
<b>Figura 5.1</b> Curvas características (A) $J$ vs. $V$ e (B) $L$ vs. $V$ dos dispositivos ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV(LB-51 camadas)/Al (o), ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV(LB-51)/PS-PMMA(LB)/Al (⊕) e ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV(LB-51)/PS-PMMA(3%)(LB)/Al (⊙).....	91

<b>Figura 5.2</b> Curvas J vs. F e L vs. F para os dispositivos ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV(LB)/PS-PMMA(3%)(LB)/Al (●) e ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV( <i>casting</i> )/PS-PMMA(3%)( <i>casting</i> )/Al (○).....	93
<b>Figura 5.3</b> Partes real (Re(Z)) e imaginária (Im(Z)) da impedância em função da frequência para diferentes valores de tensão de polarização para os dispositivos (A) ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV(LB-51)/Al e (b) ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV(LB-51)/PS-PMMA(3%)(LB)/Al. As linhas cheias são os ajustes teóricos a partir das equações (3.10).....	94
<b>Figura 5.4</b> (a) Corrente vs. Tensão para a amostra LB de OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV depositada em eletrodos interdigitados.....	97
<b>Figura 6.1:</b> Espectros de absorção de filmes LB de OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV de 5 a 61 camadas depositadas em vidro. O número de camadas depositadas está indicado. A absorbância am 495 nm em função do número de camadas é dado no <i>inset</i> .....	101
<b>Figura 6.2:</b> (a) Absorção polarizada medida a 25 °C para o filme de 41 camadas para duas polarizações da luz incidente: paralela (A <sub>  </sub> ) e perpendicular (A <sub>⊥</sub> ) a direção do <i>dipping</i> e (b) razão dicróica em função do número de camadas.....	102
<b>Figura 6.3:</b> PL polarizada do filme LB de OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV de 41 camadas.....	103
<b>Figura 6.4:</b> Fotoluminescência polarizada integrada a temperatura ambiente para filmes LB de 5, 11, 41, 61 camadas. A excitação da amostra foi feita paralelamente e perpendicularmente a direção do <i>dipping</i> .....	104
<b>Figura 6.5:</b> (a) Fotoluminescência polarizada e (b) fotoluminescência polarizada integrada para o filme <i>casting</i> de OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV.....	107
<b>Figura 6.6:</b> (a) Fotoluminescência polarizada e (b) fotoluminescência polarizada integrada para o filme <i>spin-coating</i> de OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV.....	108
<b>Figura 6.7</b> (a) Absorção polarizada medida a 25 °C para o filme LB de 21 camadas do OC <sub>1</sub> OC <sub>18</sub> -PPV para duas polarizações da luz incidente: paralela (A <sub>  </sub> ) e perpendicular (A <sub>⊥</sub> ) a direção do <i>dipping</i> .....	109
<b>Figura 6.8</b> Eletroluminescência polarizada integrada a temperatura ambiente para o dispositivo ITO/OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV(LB-51)/Al a 8 V de tensão aplicada.....	110
<b>Figura 7.1</b> Dispositivo LB de OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV (ITO/ OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV/Al) encapsulado aceso com V = 8 V.....	115

## Lista de tabelas

---

**Tabela 3.I** Parâmetros obtidos através dos ajustes das componentes  $\text{Re}(Z)$  e  $\text{Im}(Z)$  apresentadas na figura 3.4 através da equação (3.10) para as amostras ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/Al, ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(3%)/Al, ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(6%)/Al e ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(8%)/Al, sendo que  $R_s$  para todas as amostras é igual a 60  $\Omega$ .....73

**Tabela 5.I** Parâmetros obtidos através dos ajustes das componentes  $\text{Re}(Z)$  e  $\text{Im}(Z)$  apresentadas na figura 4.3 através da equação (3.10) para as amostras ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB)/Al, ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB)/PS-PMMA(3%)(LB)/Al, sendo que  $R_s$  para todas as amostras é igual a 50  $\Omega$ .....96

## Lista de abreviaturas

---

AFM	Atomic Force Microscopy
DBS	sal de sódio do ácido dodecilbenzenosulfonado
EL	Eletroluminescência
ETL	electron transport layer (camada transportadora de elétrons)
FN	Fowler-Nordheim
HOMO	highest occupied molecular orbital
HTL	hole transport layer (camada transportadora de buracos)
ITO	Indium-tin oxide (óxido de estanho índio)
ITO/polímero luminescente/catodo	Dispositivo de camada simples
ITO/HTL/polímero luminescente/ETL/catodo	Dispositivo de multicamadas
LB	Langmuir-Blodgett
LBL	layer-by-layer (automontados)
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
MEH-PPV	poli(2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)- <i>p</i> -fenilenovinileno)
OC <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> -PPV	poli(2-metoxi,5-hexiloxi)- <i>p</i> -fenilenovinileno)
OC <sub>1</sub> OC <sub>18</sub> -PPV	poli(2-metoxi,5-octadeciloxi)- <i>p</i> -fenilenovinileno)
OLED	Organic light emitting diode (dispositivo eletroluminescente orgânico)
PEDOT	poli(etilenodioxio)tiofeno
PL	Fotoluminescência
PLED	Polymer light emitting diode (dispositivo eletroluminescente polimérico)
POMA	poli(o-metoxianilina)



PPV	poli( <i>p</i> -fenilenovinileno)
PS-PMMA	poliestireno e polimetacrilato de metila
PSSA	ácido poli(estireno sulfônico)
PTHT	politetrahidrotiofeno
RS	Richardson-Schottky
TR	taxa de transferência
UV-vis	Ultravioleta-visível

## Lista de símbolos

---

$A$	Área
$A_{//}$	Absorção paralela
$A_{\perp}$	Absorção perpendicular
$A^*$	Constante de Richardson-Schottky
$\alpha$	Parâmetros de distribuição de tempos de relaxação
$C_{int}$	Capacitância da interface polímero/metal
$C_p$	Capacitância do filme polimérico
$E$	Energia
$F$	Campo elétrico
$f$	Frequência
$\phi$	Barreira de energia
$I_{dir}$	Corrente no modo direto
$I_{rev}$	Corrente no modo reverso
$I$	Corrente
$J$	Densidade de Corrente
$k$	Constante de Boltzman
$l$	Espessura
$L$	Luminância
$\mu$	Mobilidade
$P_{//}$	Polarização paralela
$P_{\perp}$	Polarização perpendicular
$r$	Parâmetro de anisotropia.
$R_{int}$	Resistência da interface polímero/metal

$R_0$	Diâmetro do semicírculo (diagramas de Argand)
$R_p$	Resistência do filme polimérico
$R_s$	Resistência do ITO
$S$	Parâmetro de ordem
$\sigma$	Condutividade
$T$	Temperatura
$\tau$	Tempo de relaxação
$V$	Tensão
$V_{ac}$	Amplitude da tensão oscilante
$V_{bias}$	Tensão de polarização
$V_0$	Tensão threshold
$V_{onset}$	Tensão de acendimento
$Z'$	Impedância real
$Z''$	Impedância imaginária

## Abstract

---

Polymer electroluminescent devices are promising for a number of applications, in particular due to the possibility of obtaining large area, flexible displays. There are, however, major stumbling blocks associated with the short lifetimes and limited efficiency and brightness of light-emitting diodes (LEDs) fabricated with organic molecules in comparison with the inorganic ones. Several methods have been proposed to increase brightness and efficiency, which include the use of electron and/or hole transporting layers adjacent to the electrodes. In this thesis, we report the study of several methods to improve the efficiency of the polymer light emitting diodes (PLEDs). In this context, Langmuir-Blodgett (LB) films were used in PLEDs, as emitting and electron transport layer, due to the high degree of thickness control, low number of defects, and some degree of organization at the molecular scale. Besides, improvements in electron injection into the emissive layer using ionic polymers (ionomers) as electron-transporting layers were observed. Otherwise, the combination of POMA and ITO as transparent electrode and PPV+DBS as active layer (ITO/POMA/PPV+DBS/Al) leads to a decrease in the operating voltage compared with the conventional PLED, ITO/PPV/Al. The devices were characterized by electrical and opto-electrical measurements.

## Resumo

---

Dispositivos eletroluminescentes poliméricos apresentam alto potencial tecnológico, principalmente devido ao fato de ser possível a obtenção de dispositivos flexíveis e de grande área. Apesar disto, ainda existem alguns fatores que limitam à sua aplicação tecnológica, como por exemplo o tempo de vida e a eficiência na emissão dos dispositivos. Alguns métodos têm sido propostos para o aumento destes fatores, entre os quais estão a inserção de camadas transportadoras de elétrons e buracos. Esta tese teve como objetivo principal à busca por métodos que possibilitassem a melhora das propriedades elétricas e/ou ópticas dos dispositivos eletroluminescentes poliméricos (PLEDs). Neste contexto, filmes Langmuir-Blodgett (LB) da camada emissiva e da camada transportadora de elétrons foram aplicados nos PLEDs, devido à reprodutibilidade e ao grau de organização destes filmes, o que possibilita uma emissão polarizada. Além disso, observou-se aumento na injeção eletrônica nos dispositivos com o uso de ionômeros como camada transportadora de elétrons. Por outro lado, a combinação da POMA e ITO como eletrodo transparente no dispositivo com PPV+DBS como camada ativa (ITO/POMA/PPV+DBS/Al) mostrou a diminuição da tensão de operação quando comparado a um dispositivo convencional (ITO/PPV/Al). Os dispositivos foram caracterizados através de medidas elétricas e opto-elétricas.

# Capítulo 1

---

## 1. Introdução

Polímeros conjugados pertencem a uma classe de materiais denominados semicondutores orgânicos que a partir da década de 80 mostraram propriedades com um grande potencial para aplicação tecnológica devido, principalmente, a deslocalização dos elétrons  $\pi$  ao longo de suas cadeias. A utilização destes materiais como camada ativa, através do seu processamento na forma de filmes finos em dispositivos eletrônicos, é hoje uma realidade. Entre os dispositivos em desenvolvimento estão os dispositivos eletroluminescentes tais como diodos emissores de luz poliméricos (PLEDs), células fotovoltaicas, transistores, etc<sup>1-2-3</sup>. Esses materiais orgânicos apresentam em relação à atual tecnologia que emprega materiais inorgânicos a possibilidade de obtenção de uma grande variedade de cores no caso dos PLEDs, facilidade e versatilidade de processamento e custo de fabricação muito inferior aos dispositivos de materiais inorgânicos<sup>4-5</sup>. Por isso, esses materiais são promissores em aplicação eletrônica de filmes finos e, além disso, apresentam novos conceitos relacionados à física de semicondutores. Embora essa nova tecnologia de dispositivos poliméricos já conte com alguns produtos em escala piloto, ela tem atualmente dois grandes desafios para que sua utilização seja uma realidade: aumentar a eficiência e o tempo de vida dos dispositivos.

Uma das etapas mais importantes no estudo de propriedades ópticas e eletrônicas de polímeros conjugados está baseada na boa qualidade dos filmes finos e ultrafinos fabricados. Devido ao comprimento das cadeias poliméricas as estruturas morfológicas dos filmes são muito complexas e apresentam alto grau de desordem. Em algumas aplicações específicas, como no caso de PLEDs, a desordem estrutural dos filmes é um fator limitante para o desenvolvimento de dispositivos com melhores características eletroluminescentes.

Entretanto como já foi citado acima, muito sucesso tem sido verificado na produção de protótipos de dispositivos eletroluminescentes poliméricos. As dificuldades mais comuns de se obter filmes poliméricos de boa qualidade estão relacionadas à incorporação de defeitos estruturais e desordem. Estes fatores são, por exemplo, responsáveis pela introdução de centros supressores de luz (caminhos não radiativos). O modelo teórico<sup>6</sup> mais aceito para a geração de luz nesses sistemas considera o processo de recombinação na forma de excitons moleculares formados ao longo da cadeia polimérica e, provavelmente, estabilizados por interações intermoleculares. Entretanto, defeitos estruturais químicos e desordem morfológica influenciam diretamente a eficiência de recombinação dos portadores, isto é, aumentando ou diminuindo a emissão de luz.

Além disso, no caso dos PLEDs, quando se obtém uma orientação determinada nos filmes como por exemplo, por estiramento ou por filmes Langmuir-Blodgett, observa-se uma polarização preferencial da luz emitida, fenômeno este que acaba por conferir uma aplicação diferenciada a esses PLEDs.

As técnicas mais comuns utilizadas para a produção de filmes e dispositivos são: *casting* e *spin-coating*<sup>7</sup>, automontagem<sup>8-9</sup> e Langmuir-Blodgett<sup>10</sup>. Os filmes poliméricos produzidos por estas técnicas são morfologicamente distintos e possuem empacotamento e ordenamento molecular em graus distintos, afetando diretamente as interações intra e intermoleculares. Portanto, o estudo das técnicas de preparação de filmes é de fundamental importância quando se pretende, por exemplo, melhorar a eficiência quântica de dispositivos eletroluminescentes e estudar propriedades fundamentais nestes. A técnica de deposição por Langmuir-Blodgett de polímeros luminescentes permite a construção de filmes ordenados com controle de espessura utilizando-se pouco material, existem trabalhos na literatura com dispositivos eletroluminescentes fabricados com o poli(2-methoxi-5-(2-



etilhexiloxi)-*p*-fenilenoivinileno) (MEH-PPV) utilizando a técnica LB para deposição da camada ativa<sup>11</sup> e o uso da técnica na deposição de camadas isolantes para o aumento da eficiência dos dispositivos, sendo que estas camadas aumentam a injeção de elétrons nos dispositivos.<sup>12</sup> Outra deficiência observada nos dispositivos está relacionada na fraca injeção de elétrons pelo cátodo.

Em resumo, atualmente as pesquisas para o desenvolvimento são voltadas para o aumento da eficiência e durabilidade dos dispositivos PLEDs com a escolha de novos materiais<sup>13-14</sup>, otimização das interfaces de injeção de portadores<sup>15-16</sup>, ordenamento estrutural dos filmes<sup>17</sup>, melhoria do tempo de vida dos dispositivos evitando mecanismos de degradação<sup>18</sup>, etc.

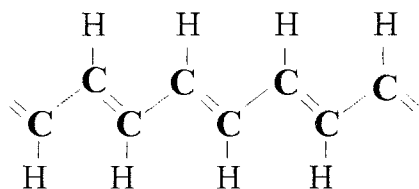
Nesta tese, procuramos dar uma contribuição à área de LEDs poliméricos tratando temas como a otimização de interfaces e ordenamento estrutural dos filmes. Estudamos uma alternativa para aumentar a quantidade de elétrons injetados pelo cátodo, já que há um desbalanço favorável à injeção de buracos pelo eletrodo vidro/ITO (óxido de estanho índio). Para isto, usamos entre o cátodo (Al) e o polímero luminescente, uma fina camada transportadora de elétrons (ionômero) e observamos um sensível aumento na corrente e na luminância dos dispositivos. Outra contribuição foi associada à polarização da luz emitida pelo polímero quando o filme foi processado pela técnica LB. Procuramos correlacionar essa anisotropia de polarização com a orientação molecular.

## 1.1 Polímeros Condutores

Os materiais orgânicos condutores são conhecidos desde a metade do século XX, porém só na década de 70 foram descobertas as propriedades de condução em polímeros conjugados. Esses polímeros condutores começaram a receber maior atenção a partir de 1977 com o trabalho de Shirakawa, Heeger e MacDiarmid mostrando ser possível aumentar a condutividade elétrica do poliacetileno de  $\sigma = 10^{-5}$  S/cm para  $\sigma = 10^2$  S/cm pela exposição deste a vapores de iodo; este processo foi chamado de dopagem<sup>19</sup>. Em 1979, abriu-se um novo campo para estudos de novos sistemas condutores poliaromáticos com o descobrimento do poli (p – fenileno), do polipirrol, do politiofeno e da polianilina.<sup>20</sup>

Polímeros condutores contêm ligações simples e duplas alternadas em sua estrutura dando origem a um sistema conjugado de bandas estendidas *quasi*-unidimensionais. De fato, a estrutura conjugada é a origem das propriedades eletrônicas interessantes em polímeros condutores. Do ponto de vista químico as ligações  $\sigma$  que conectam os átomos de carbono na cadeia polimérica são formados pelos orbitais híbridos  $sp^2$ . Além disso, cada átomo de carbono forma uma ligação  $\pi$  com o único elétron em seu orbital  $p_z$ . Os elétrons  $\pi$  preenchem o estado ocupado mais alto abaixo da energia de Fermi, enquanto que a banda  $\sigma$  permanece mais abaixo. Portanto, os elétrons  $\pi$  tornam-se importantes em relação às propriedades eletrônicas destes materiais.

O poliacetileno, por sua estrutura simples, é usualmente utilizado como um protótipo de polímero condutor e sua estrutura química na forma trans é mostrada na figura abaixo.

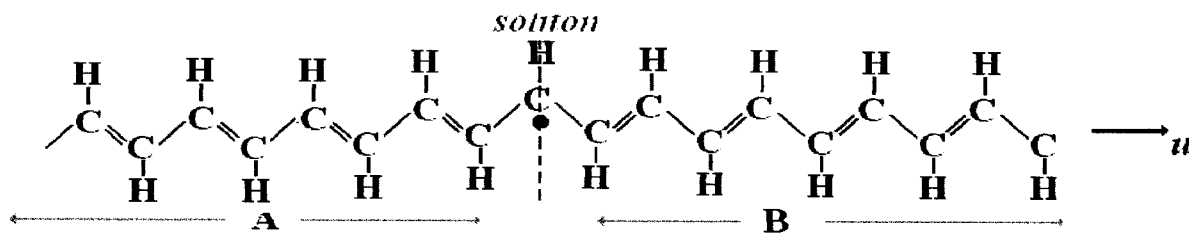


**Figura 1.1** Estrutura química do trans-poliacetileno em sua forma neutra.

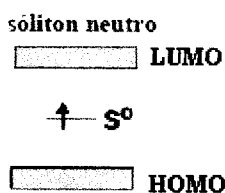
Se cada comprimento de ligação (simples e dupla) entre átomos de carbono fosse igual, o trans-poliacetileno seria um metal com a banda  $\pi$  semipreenchida. Porém, o estado fundamental tem ligações duplas menores que as ligações simples (dimerização)<sup>21</sup>, que abre um gap na superfície de Fermi, transformando o trans-poliacetileno num semicondutor<sup>22</sup>. O gap entre a HOMO ( $\pi$  - *highest occupied molecular orbital*) e a LUMO ( $\pi^*$  - *lowest unoccupied molecular orbital*) no trans-poliacetileno é cerca de 1,7 eV.

Outra característica do trans-poliacetileno é que a sua estrutura no estado fundamental pode apresentar duas seqüências de ligações simples e duplas alternadas com a mesma energia, através da introdução de defeitos estruturais na cadeia polimérica. Estes defeitos são denominados de sólitons, pela sua localização e translação sem perda de energia (figura 1.2 (A)). Sua presença está ligada à introdução de um nível energético no meio do *gap* do polímero fig.(1.2 (B)).

A)

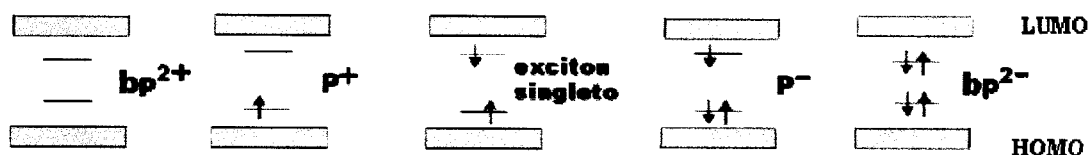


B)



**Figura 1.2** A) Estrutura química do trans-poliacetileno com defeito estrutural (sóliton) e B) nível de energia do sóliton em um estado polimérico degenerado.

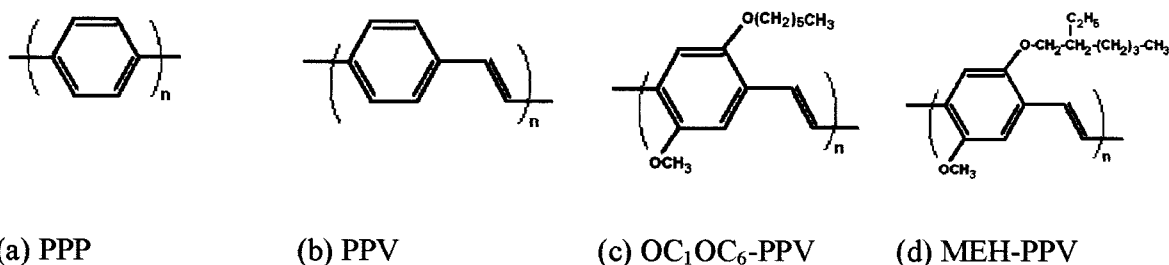
Em todos os outros polímeros conjugados, inclusive o cis-poliacetileno, as regiões separadas por um defeito estrutural possuem energias conformacionais diferentes. Para estabilizar os defeitos há a geração de um defeito semelhante, formando um par denominado defeito (antidefeito). Este par é denominado de pólaron e sua criação gera níveis energéticos no gap proibido, equidistantes do HOMO e do LUMO. Quando carregados positivamente são denominados pólarons positivos e quando carregados negativamente de pólarons negativos. Quando um pólaron positivo encontra um negativo podem se ligar formando um éxciton singleto, que ao decair emite luz, sendo estes os grandes responsáveis pelas propriedades luminescentes dos polímeros conjugados. Os níveis energéticos de estados pólarons e bipólarons podem ser vistos na fig. 1.3.



**Figura 1.3** Níveis energéticos dos pólarons, bipólarons e do éxciton singleto em um estado polimérico não degenerado.

**1.2 Polímeros luminescentes**

Uma das principais aplicações dos polímeros condutores, na atualidade, é o seu uso como elemento ativo em diodos emissores de luz poliméricos (PLEDs). Os polímeros luminescentes apresentam propriedades elétricas e mecânicas com alto potencial para aplicações em displays. A figura 1.4 apresenta a estrutura química do PPV e de alguns de seus derivados.



**Figura 1.4** Estruturas químicas de diversos polímeros usados em PLEDs.

Em 1990, ocorreu a primeira fabricação de um PLED feito com poli (p-fenilenovinileno) (PPV) no grupo do prof. R.H. Friend.<sup>23</sup> A maior parte destes polímeros tem energia do gap entre 1,5 e 3 eV, o que significa que são dispositivos emissores de luz visível. Outra vantagem destes polímeros é a baixa tensão de operação, ou seja, baixo consumo de energia<sup>24</sup>. Dispositivos de polímeros eletroluminescentes usualmente operam

com uma tensão dc em torno de 5V, com uma eficiência de 20 lm/W e um tempo de vida em torno de 10000 h com intensidade de 200 cd/m<sup>2</sup>.<sup>25</sup> Os PLEDs têm tido um grande avanço nos últimos 10 anos, podendo atualmente serem comparados em eficiência e brilho com LEDs de inorgânicos baseados em elementos dos grupos III e IV da tabela periódica<sup>26</sup>.

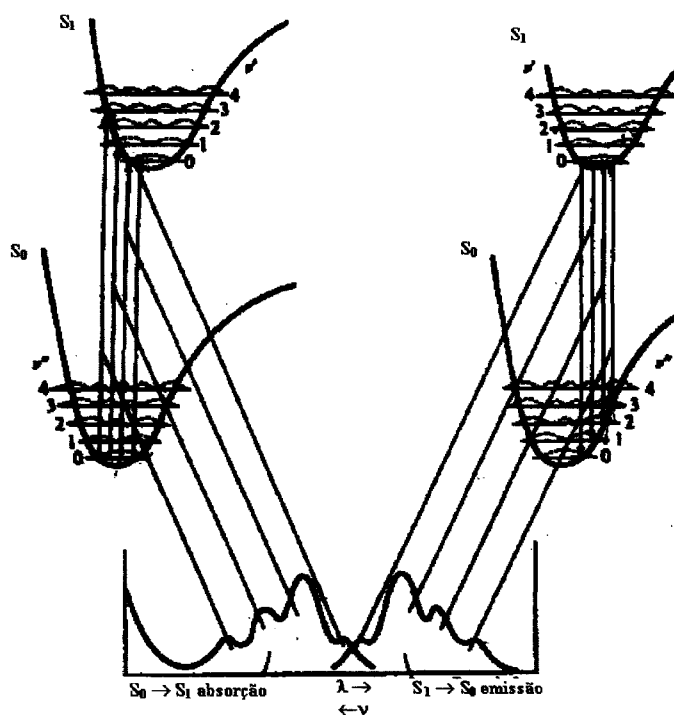
### 1.2.1 Propriedades ópticas em polímeros luminescentes

Materiais poliméricos semicondutores como o PPV são em sua maior parte compostos por uma distribuição de segmentos não conjugados e segmentos conjugados, causados por defeitos estruturais. Estes defeitos estruturais podem ser oriundos da síntese e/ou do processamento de filmes desses polímeros, resultando em estados localizados no *gap* proibido, conferindo propriedades diferenciadas. Estudos mostraram que o PPV exibe uma distribuição efetiva de segmentos conjugados ao longo de sua cadeia polimérica com graus efetivos de conjugação de no máximo 15 unidades monoméricas<sup>27</sup>. Quanto maior o grau de conjugação, melhor a condução, ou seja, menor a energia do *gap* destes polímeros.

Além disso, quando há uma transição de um elétron de um estado  $\pi$  (HOMO) para um estado  $\pi^*$  (LUMO) esta transição resulta em uma mudança na conformação molecular de equilíbrio<sup>28</sup>. Sendo assim, um modelo físico deve então incluir um acoplamento dos estados eletrônicos a um conjunto de estados vibracionais. Uma vez que isto é verdade os espectros de absorção e emissão nos semicondutores orgânicos podem ser esquematizados segundo a figura 1.5, através do diagrama de energia<sup>6</sup>. Nesta figura, as energias do estado fundamental ( $S_0$ ) e excitado ( $S_1$ ) e as energias dos modos vibracionais (estado fundamental  $S_0$ : 0,1,... e estado excitado  $S_1$ : 0,1,...) estão deslocados espacialmente devido a diferenças conformacionais. Este deslocamento define o acoplamento entre os estados eletrônicos e

vibracionais durante a transição óptica, que pode ser caracterizada pelo fator Huang-Rhys( $S$ )<sup>29</sup>.

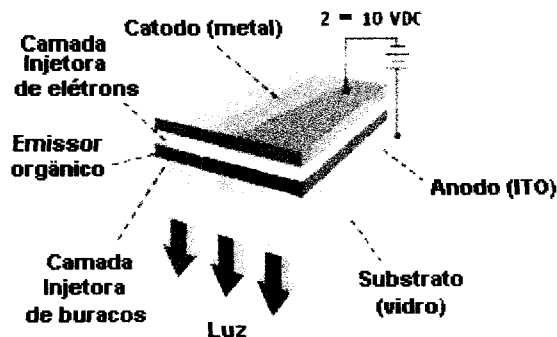
No caso em que o acoplamento elétron-fônon é nulo ( $S=0$ ) ocorrem transições somente entre os estados ( $0 \rightarrow 0$ ); esta transição é chamada de zero-fônon por estar relacionada apenas aos estados vibracionais fundamental das bandas de energia  $S_0$  e  $S_1$ . Diferentes valores de acoplamento produzem o surgimento de outros picos no espectro de emissão que são chamados de réplicas de fônon, que acontecem nas regiões mais energéticas correspondendo às transições ( $0 \rightarrow 1, 0 \rightarrow 2, \dots$ ).



**Figura 1.5** Processos de emissão e absorção entre os estados eletrônicos ( $S_0$ ) e excitado ( $S_1$ ) de uma molécula orgânica<sup>6</sup>.

### 1.2.2 Dispositivos poliméricos emissores de luz (PLEDs)

Os PLEDs se baseiam em uma estrutura muito simples, ou seja, o polímero eletroluminescente entre dois eletrodos, o que é usualmente chamado de estrutura tipo sanduíche. Além disso, podem ser inseridas camadas injetoras de buracos e de elétrons com o objetivo de aumentar a eficiência dos dispositivos. A figura 1.6 apresenta o diagrama estrutural de um dispositivo.



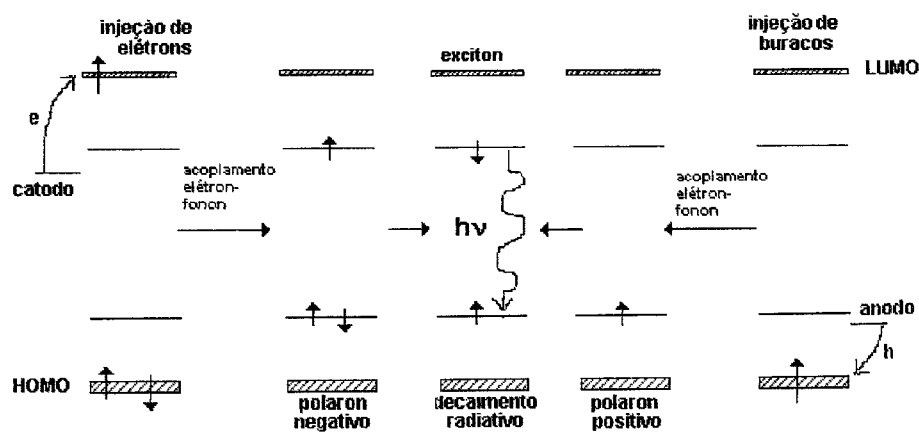
**Figura 1.6** Estrutura de um dispositivo eletroluminescente polimérico.

Um dispositivo eficiente é fabricado com eletrodos que tenham funções trabalho próximas das bandas de valência e condução do polímero. Também existe a necessidade de que um dos eletrodos seja transparente ao comprimento de onda da luz gerada pelo dispositivo. Este eletrodo pode ser obtido através de filmes finos de metais ou pelo uso do óxido de estanho e índio (ITO) que apresenta alta condutividade e transparência.

Existem vários mecanismos envolvidos até a geração de luz na eletroluminescência em PLEDs. O primeiro deles é a injeção de carga com polarização direta, a qual é obtida conectando-se positivamente o anodo (injeção de buracos) e negativamente o cátodo (injeção de elétrons). Os elétrons e buracos injetados serão relaxados para pólarons



negativos e positivos, por acoplamento elétron – rede. Estes pólarons negativos e positivos serão transportados através da cadeia polimérica e se recombinarão formando éxcitons. Quando estes decaem radiativamente a luz com comprimento de onda correspondente a energia do gap será emitida, figura 1.7. Estes éxcitons podem ser tripletos ou singletos, porém as transições radiativas, a partir de estados tripletos são proibidas. Como os tripletos têm menor energia do que os singletos não é possível que um estado tripleto decaia para um singlete e então emita um fóton. Além disso, são formados três vezes mais tripletos do que singletos, portanto a eficiência quântica de um PLED nunca será maior que 25%<sup>30</sup>.



**Figura 1.7** Esquema de energia do processo de eletroluminescência de polímeros conjugados<sup>36</sup>.

Vários estudos têm mostrado que os mecanismos de injeção em PLEDs dependem do campo aplicado obedecendo ora processos de tunelamento de Fowler-Nordheim (FN) ora os de emissão termoiônica de Richardson-Schottky (RS)<sup>31-32-33</sup>.

A expressão que fornece a corrente para o processo FN é:

$$I \propto F^2 e^{-\frac{\Delta}{F}} \quad (1.1)$$

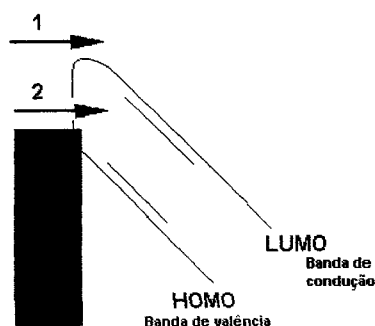
onde  $I$  é a corrente,  $F$  é o campo elétrico e  $\Delta$  é um parâmetro que depende do contato metal polímero e do tipo da barreira.

A expressão do processo RS, dependente da temperatura, é dada por:

$$I = A^* T^2 e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (1.2)$$

onde  $I$  é a corrente,  $T$  é temperatura,  $\Delta E$  a diferença entre os níveis energéticos onde está ocorrendo a injeção,  $A^*$  constante de Richardson-Schottky e  $k$  a constante de Boltzmann.

A injeção de portadores a partir dos eletrodos no polímero luminescente ocorre através de uma única barreira energética  $\phi$  originária da diferença entre a função trabalho do eletrodo e a afinidade eletrônica (potencial de ionização) dos polímeros para elétrons (buracos), fig. 1.8.<sup>34-35</sup>



**Figura 1.8** Mecanismos possíveis de injeção de portadores através da barreira entre o eletrodo e o polímero sendo 1 – emissão termoiônica e 2- tunelamento<sup>35</sup>.

No caso de tunelamento, a altura da barreira entre o LUMO e HOMO, do polímero e o nível de Fermi do metal (eletrodo) pode ser estimada usando o modelo de Fowler – Nordheim. Se assumirmos que o campo elétrico é constante através do dispositivo, a altura da barreira para o tunelamento de buracos no dispositivo pode ser obtida usando a característica  $I$  vs  $V$ , quando estes são portadores majoritários, o qual é determinada pela menor barreira para injeção de portadores<sup>36</sup>. Por exemplo, no caso de uma estrutura

ITO/PPV/Al a menor barreira está na interface ITO/PPV, portanto os portadores majoritários serão buracos. A figura 1.9 mostra um diagrama de energia para as interfaces ITO/PPV e diferentes metais. Como já foi observada<sup>37</sup> a eficiência quântica do dispositivo é determinada pela densidade de corrente do portador minoritário que no último caso são os elétrons.

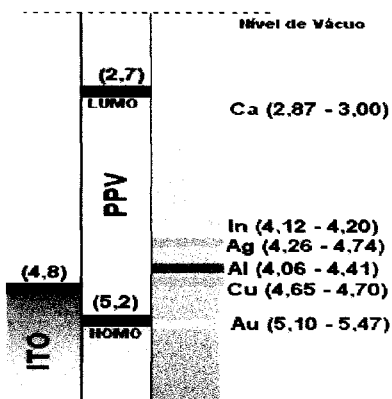


Figura 1.9 Modelo de bandas para o PPV com diferentes eletrodos.

A performance do dispositivo é, então, dependente da eficiência da injeção de elétrons do catodo no semicondutor orgânico. A baixa função trabalho dos metais como Ca e Mg faz com que estes sejam usualmente usados como cátodo com o intuito de melhorar a eficiência quântica dos dispositivos. Todavia, metais com esta característica são sempre susceptíveis a oxidação.

Em 1997, Hung et al<sup>38</sup> descobriu que a introdução de uma fina camada (< 1 nm) de LiF entre Alq<sub>3</sub> (tris-8-hidroquinolina-alumínio) e Al aumenta a eficiência dos OLEDs (diodos emissores de luz de orgânicos), o qual é atribuído ao aumento da injeção de elétrons. Desde então, outros grupos têm observado aumento na injeção de elétrons dos catodos LiF/Al e CsF (fluoreto de cézio)/Al<sup>39-40</sup>. Recentemente, materiais iônicos têm sido

aplicados como camada transportadora de elétrons em PLEDs; sendo esta uma maneira eficiente de aumentar a performance dos dispositivos eletroluminescentes o que estaria relacionado ao aumento da injeção eletrônica nestes<sup>41-42</sup>.

Por outro lado, muitos grupos têm observado que a injeção de buracos torna-se mais eficiente quando uma camada fina e transparente de alguns polímeros condutores é depositada entre o ITO e o polímero emissor de luz. Um exemplo é o poli(etilenodiox)tiófenos, ou PEDOT, um material desenvolvido pela Bayer e fornecido em solução contendo ácido poli(estireno sulfônico), ou PSSA. A camada PEDOT/PSSA depositada sobre o ITO forma um complexo de transferência de cargas estável, altamente condutor e com função trabalho igual a 5 eV, o que aumenta a injeção de buracos. Outro material muito usado como camada injetora de buracos é a polianilina na forma de sal de esmeraldina. Estudos mostraram que o anodo combinando ITO/PANI fez com que houvesse um aumento na eficiência da injeção de buracos combinando a vantagem da alta função trabalho da PANI com a baixa resistência superficial do ITO<sup>43-44</sup>. Além disso, a camada intermediária entre o ITO e o polímero luminescente evita a difusão de oxigênio do ITO para o polímero luminescente, o que lhe causa degradação devido ao fenômeno de foto-oxidação

---

<sup>1</sup> J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend. P.L. Burns & A.B.Holmes, **Nature**, 347, 539, 1990.

<sup>2</sup> C.A. Olivati, R.M. Faria, R.F. Bianchi, D.T. Balogh, R.K.Onmori, A.M. de Andrade, **Synth. Met.**, 121, 1579, 2001.

<sup>3</sup> A.J. Heeger, **Synth. Met.**, 125, 23, 2002.

- 
- <sup>4</sup> R.H. Friend, J.H. Burroughes, T. Shimoda, **Physics World**, 12, 6, 35, 1999.
- <sup>5</sup> M.T. Bernius, M. Inbasekaran, J.O'Brien, W. Wu, **Adv. Mat.**, 12, 1737, 2000.
- <sup>6</sup> N.C. Greenham, R.H. Friend, **Solid State Physics** (Academic Press Inc.) 49, 1 1995.
- <sup>7</sup> A.J. Heeger & D. Braun, **United States Patent**, Patent Number: US5.869.350, 1999.
- <sup>8</sup> M. Raposo & O.N. Oliveira Jr., **Braz. J. Phys.**, 28, 2, 1998.
- <sup>9</sup> M. Ferreira & M.F. Rubner, **Macromolecules**, 28, 7107, 1995.
- <sup>10</sup> M. Ferreira, C.J.L. Constantino, C.A. Olivati, M.L. Vega, D.T. Balogh, R. F. Aroca, R.M. Faria, O.N. Oliveira Jr., **Langmuir**, 19, 8835, 2003.
- <sup>11</sup> G.Y. Jung, C. Pearson, M. Kilitziraki, L.E. Horsburgh, A.P. Monkman, I.D. Samuel, , M.C. Petty, **J. Mater. Chem.**, 10, 163, 2000.
- <sup>12</sup> G.Y. Jung, C. Pearson, L.E. Horsburgh, I.D. Samuel, A.P. Monkman, M.C. Petty, **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 33, 1029, 2000.
- <sup>13</sup> F-Y Wu, D.S. Reddy, C-F Shu, M.S. Liu, A. K-Y Jen, **Chem. Mater.**, 15, 269, 2003.
- <sup>14</sup> P. Herguth, X. Jiang, M.S. Liu, A. K-Y Jen, **Macromolecules**, 35, 6094, 2002.
- <sup>15</sup> Choi K, Do L, Hwang D, Lee H, Zyung T, Choi GH, Chung TH, Doh YM, Hwang DH, Lee HM, Choi KH, DO LM, Zyung T, **United States Patent**, Patent Number: US6259201-B1, 2002
- <sup>16</sup> X. Gong, D. Moses, A.J. Heeger, S. Liu, K-Y Jen, **Appl. Phys. Lett.**, 83, 183, 2003
- <sup>17</sup> M. Grell & D.D.C. Bradley, **Adv. Mat.**, 11, 895, 1999.
- <sup>18</sup> M. Schaer, F. Nüesch, D. Berner, W. Leo, L. Zuppiroli, **Adv. Funct. Mater.**, 11, 116, 2001.
- <sup>19</sup> C.K. Chiang, C.R. Fincher, Jr., Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, **Phys Rev Lett**, 39, 1098, 1977.

- 
- <sup>20</sup> A.J. Heeger, et al, **J Chem Soc**; 594, 1979
- <sup>21</sup> P.E. Peierls, *Quantum Theory of solids*, Clar. Press, oxford, 1995.
- <sup>22</sup> W. P. Su, J. R. Schrieffer, A.J. Heeger, et al, **Phys. Rev. B**, 22, 2099, 1980.
- <sup>23</sup> J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns & A.B. Holmes, **Nature**, 347, 539, 1990.
- <sup>24</sup> R.H. Friend, J.H. Burroughes, T. Shimoda, **Physics World**, 12, 6, 35, 1999
- <sup>25</sup> Publication from Philips Research – “Polymer electronics”, 1998.
- <sup>26</sup> M.T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, W. Wu, **Adv. Mat.**, 12, 1737, 2000.
- <sup>27</sup> H.S. Woo, et al, **Synth Met** 59, 13 1993.
- <sup>28</sup> J. Obrzut, F.E. Karaz, **J. Chem. Phys**, 87, 2349, 1987
- <sup>29</sup> A. Marletta, *Propriedades Ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz*, Tese de doutoramento, Instituto de Física de São Carlos (USP), 2001.
- <sup>30</sup> L. Y. Hang, et al, **Polymer News**, 20, 307, 1995.
- <sup>31</sup> P.S. Davids, I.H Campbell, D.L. Smith, **J. Appl. Phys.**, 82, 6319, 1997.
- <sup>32</sup> I.D. Parker, **J. Appl. Phys.**, 75, 1656, 1994.
- <sup>33</sup> I.A. Hümmelgen, L.S. Roman, F.C. Nart, L.O. Péres, E.L.Sá, **Appl. Phys. Lett.**, 28, 3194, 1996.
- <sup>34</sup> R.N. Marks, D.D.C. Bradley, R.W. Jackson, P.L. Burn, A.B. Holmes, **Synth. Met.**, 55-57, 4128, 1993.
- <sup>35</sup> D. Braun & A.J. Heeger, **Appl. Phys. Lett.**, 58, 1982, 1991.
- <sup>36</sup> T. Zyung, H-K. Shim & I-N Kang, in **Electrical and optical polymer systems**, J.D. Gresse, Ed.; Publisher 270 Madison Avenue, New York, N.Y. 10016, 1998, Chapter 27.
- <sup>37</sup> G.G. Malliaras, J.R. Salem, P.J. Brock, J.C. Scott, **J. Appl. Phys.**, 84, 1583, 1998.

- 
- <sup>38</sup> L.S. Hung, C.W. Tang, M.G. Mason, **Appl Phys Lett**, 70, 152, 1997.
- <sup>39</sup> M. Matsumura & Y. Jinde, **Appl. Phys. Lett.**, 73(20), 2872, 1998.
- <sup>40</sup> L.S. Hung & M.G. Mason, **Appl. Phys. Lett.**, 78(23), 3732, 2001.
- <sup>41</sup> T.-W. Lee, O-Ok Park, L-M. Do, T. Zyung, T. Ahn, H-K. Shim, **J. Appl. Phys**, 90, 2128, 2001.
- <sup>42</sup> H.-M. Lee, K.-H. Choi, D.-H. Hwang, L.-M. Do, T. Zyung, J.-W. Lee, J.-K. Park, **App. Phys. Lett.** 72, 2382, 1998.
- <sup>43</sup> Y. Cao, G.M. Treacy, P. Smith, A.J. Heeger, **Appl. Phys. Lett.**, 60, 2711, 1992.
- <sup>44</sup> Y. Yang, E. Westerweele, C. Zhang, P. Smith, A.J. Heeger, **J. Appl. Phys.**, 77, 694, 1995.

## Capítulo 2

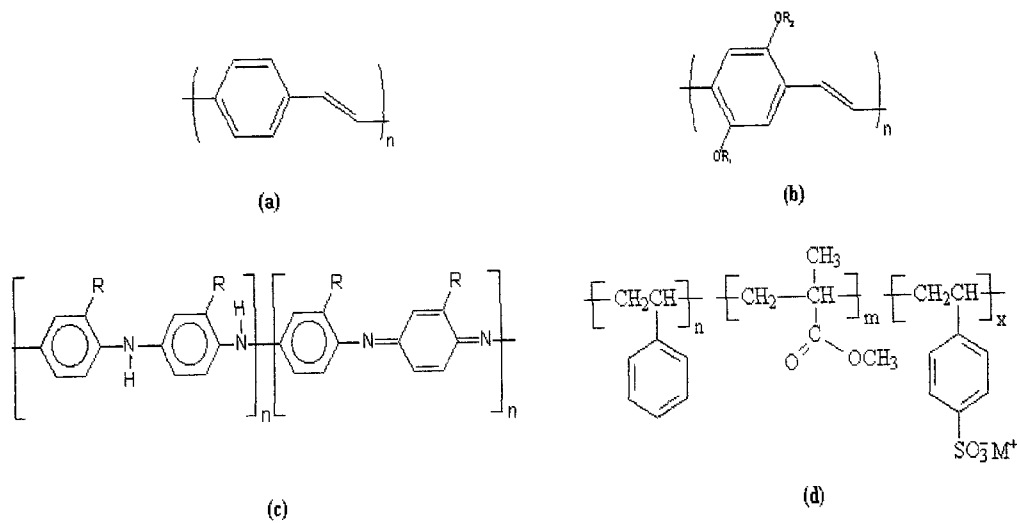


## 2.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho para a fabricação de dispositivos eletroluminescentes foram os seguintes:

- *camada ativa dos dispositivos*: o poli(*p*-fenilenovinileno) (PPV), o poli(2-metoxi,5-hexiloxi)-*p*-fenilenovinileno) ( $OC_1OC_6$ -PPV) e o poli(2-metoxi,5-octadeciloxi)-*p*-fenilenovinileno) ( $OC_1OC_{18}$ -PPV)
- *polímeros condutores com função de camadas transportadoras de buracos*: poli(*o*-metoxianilina) POMA.
- *camada transportadora de elétrons*: ionômeros de copolímeros de poliestireno e polimetacrilato de metila (PS-PMMA) com diferentes graus de sulfonação.

A figura 2.1 ilustra a estrutura química destes materiais.



**Figura 2.1** Estrutura química dos materiais utilizados na fabricação dos PLEDs: (a) PPV, (b)  $OC_1OC_6$ -PPV ( $R_1 = CH_3$  e  $R_2 = (CH_2)_5CH_3$ ) e  $OC_1OC_{18}$ -PPV ( $R_1 = CH_3$  e  $R_2 = (CH_2)_{17}CH_3$ ), (c) POMA ( $R = OCH_3$ ), (d) PS-PMMA ( $n, m = 1$ ) variando  $x$  (grau de sulfonação),  $M = Li$ .

As estruturas de PPV, figs. 2.1(a) e 2.1(b), emitem radiação amarelo-esverdeado e laranja, respectivamente.

## 2.2 Síntese química da poli(o-metoxianilina) (POMA)

Materiais como a POMA são polímeros condutores muito utilizados como camada transportadora de buracos em PLEDs devido a sua fácil obtenção e ao controle da sua condutividade com ácidos/bases de Brønsted<sup>1</sup>.

Para a síntese química da POMA foi utilizada a técnica que emprega um excesso de monômero em meio fortemente ácido em baixa temperatura, por ser de realização experimental relativamente simples. O monômero utilizado para a síntese da POMA foi a anisidina (o-metoxi-anilina). O monômero utilizado foi da marca Merck, o qual foi destilado pelo método de destilação fracionada a pressão reduzida, tendo como objetivo eliminar todas as substâncias oxidadas.

A síntese da POMA pode ser dividida em várias etapas. A primeira é chamada de polimerização, que consiste em dissolver uma certa quantidade (11,52 g neste caso) do agente oxidante (peroxidissulfato de amônio) em um determinado volume de solução aquosa de ácido clorídrico 1,0M, em um béquer, e em outro se dissolve o monômero em uma solução aquosa de HCl 1,0 M. Ambos os béqueres são resfriados a 0 °C. Em seguida os conteúdos são vagarosamente misturados e deixados sob agitação constante (por agitador magnético) durante 2 horas. Filtra-se então o conteúdo em um funil de Buchner, com papel Wathman número 4. O resultado é um pó verde escuro, característico do polímero em seu estado condutivo (sal de esmeraldina).

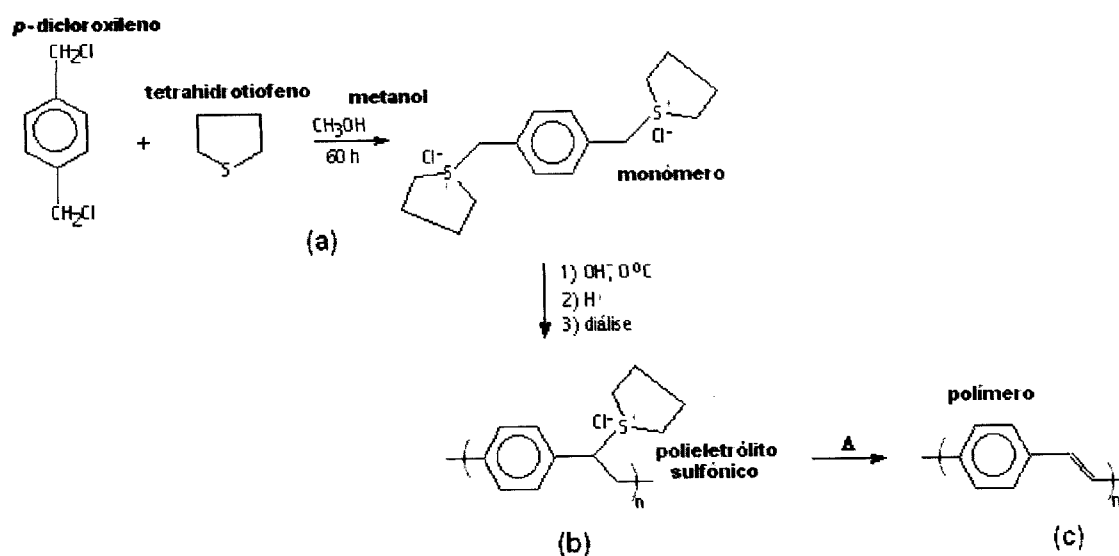
O próximo passo é a desdopagem do polímero. O pó resultante é então colocado sob agitação em uma solução de 1000 ml de NH<sub>4</sub>OH 1 M durante 16 horas e após este tempo o

valor do pH da solução estava em torno de 10. Filtra-se esta solução e lava-se com acetona até que o filtrado fique incolor e o pó azul escuro.

O último passo é o processo de secagem do polímero, onde o material é espalhado sob uma placa de Petry, sendo deixado sob vácuo por no mínimo 24 horas. A POMA obtida tinha uma massa molar em torno de  $5.3 \times 10^4$  g/mol medida pela técnica HPSEC (*high performance size exclusion chromatography*).

### 2.3 Síntese química do poli(p-fenilvinileno) (PPV)

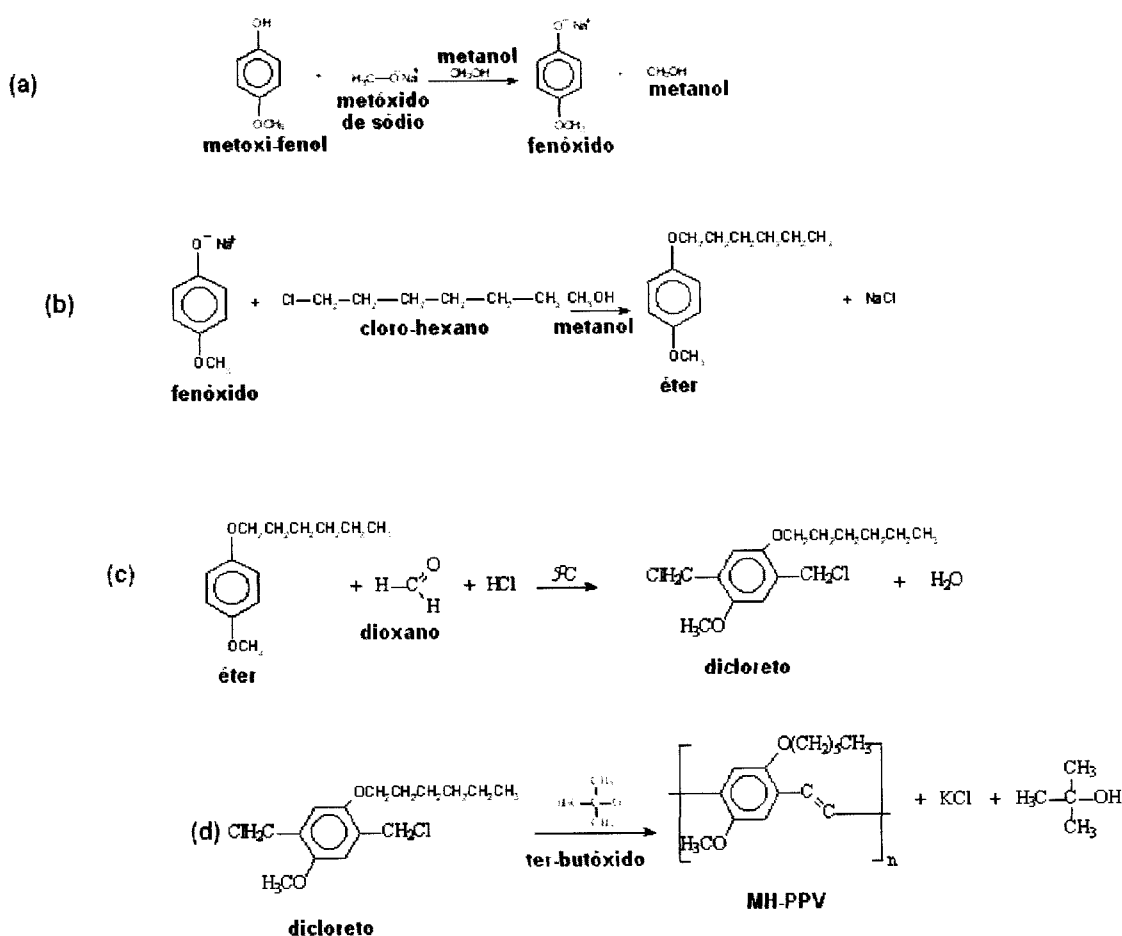
A síntese química utilizada para a obtenção do PPV pode ser dividida em três etapas: (a) preparação do monômero, (b) preparação do precursor e (c) obtenção do PPV, conforme mostra a figura 2.2. Para a preparação do monômero, foi utilizada a rota do polieletrólito sulfônico proposta por Halliday *et al*<sup>2</sup> em 1993 e, para a obtenção do precursor foi utilizada a rota de Massardier *et al*<sup>3</sup> proposta em 1994.



**Figura 2.2:** Reações químicas envolvidas na síntese do PPV. (a) obtenção do monômero, (b) obtenção do precursor e (c) obtenção do polímero.

### 2.4 Síntese química do poli(2-metoxi,5-hexiloxi)-*p*-fenilenovinileno) (OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV) e do poli(2-metoxi, 5-octadeciloxi)-*p*-fenilenovinileno) (OC<sub>1</sub>OC<sub>18</sub>-PPV)

Para a obtenção do OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV, adotou-se uma modificação da síntese química utilizada por Wudl e Srdanov, em 1993, para a preparação do MEH-PPV<sup>4</sup>. Assim, a rota de síntese pode ser dividida em quatro partes: (a) obtenção do fenóxido, (b) síntese do éter, (c) síntese do dicloreto e (d) preparação do polímero final. A figura 2.3 mostra as reações químicas envolvidas. Este polímero foi sintetizado pela primeira vez pela Dra. Débora T. Balogh. A seguir, é descrito o esquema da síntese utilizado.



**Figura 2.3:** Reações químicas envolvidas na síntese do OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV. (a) obtenção do fenóxido, (b) síntese do éter, (c) síntese do dicloreto (d) obtenção do OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV.

A síntese do OC<sub>1</sub>OC<sub>18</sub>-PPV segue a mesma rota do OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV, onde o cloro hexano apresentado na fig. 2.3 foi substituído pelo cloro-octadecano.

## 2.5 Síntese química do Poli(estireno-co-metacrilato de metila-co-p-estireno sulfonato)

Os polímeros de partida foram preparados pela copolimerização do estireno e do metacrilato de metila via radical livre. A reação de sulfonação foi efetuada utilizando-se o método de Makowski<sup>5</sup> em meio homogêneo utilizando como agente sulfonante o sulfato de acetila, obtido “*in situ*” pela reação de anidrido acético com ácido sulfúrico concentrado. A síntese dos ionômeros foi realizada pelo Dr. Antonio J.F. Carvalho. Foram sintetizados os seguintes materiais: PS-PMMA, PS-PMMA (3%), PS-PMMA (6%) e PS-PMMA(8%).

## 2.6 Técnicas para preparação de filmes finos

A seguir serão apresentados os métodos utilizados para a fabricação dos filmes finos poliméricos para o uso nos dispositivos optoeletrônicos: *casting* e *spin-coating*; automontagem (*layer-by-layer* - LBL) e Langmuir-Blodgett (LB).

### 2.6.1 *Casting* e *Spin-coating*

A técnica *casting* se baseia no espalhamento da solução sobre o substrato desejado por gotejamento com o auxílio de uma pipeta, e a conseqüente evaporação do solvente resultando em uma película (filme) uniforme.

Para a produção de filmes finos pela técnica *spin-coating* foi utilizado o equipamento *Photo-resister spinner* modelo 1-EC101DT-R485 da Headway Reasearch, com velocidade de rotação no intervalo de 200 a 9000 rpm. O procedimento parte da escolha adequada da

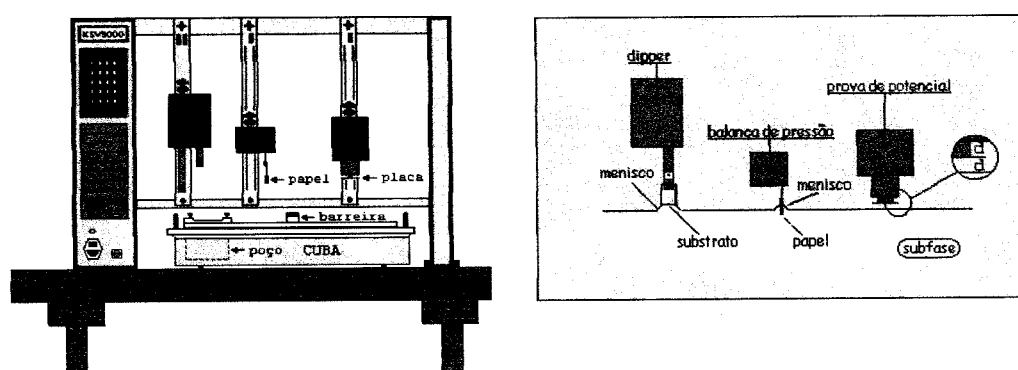
concentração polímero-solvente, da quantidade em volume da solução a ser gotejada sobre o substrato (preso ao *spinner* por sucção), da velocidade de rotação do *spinner* e do tempo de rotação. Esses parâmetros deverão ser rigorosamente testados e escolhidos para se obter um filme o mais uniforme possível.

### 2.6.2 Técnica de automontagem

A técnica de automontagem permite a nanoarquitetura de filmes finos com uma boa disponibilidade de camadas individuais, cuja deposição é independente da natureza, tamanho e topologia do substrato utilizado. Na década de 90 Decher<sup>6</sup> desenvolveu uma técnica baseada na adsorção seqüencial de polications e poliânions para a fabricação de multicamadas em substratos sólidos com espessuras típicas no intervalo de 5 a 100 Å, dependendo das condições de adsorção e massa molar dos materiais utilizados. Uma grande variedade de espécies carregadas tem sido utilizada desde então, de espécies biológicas a espécies inorgânicas<sup>7</sup>. A deposição de multicamadas a partir de recipientes contendo as soluções de polications e poliânions pode ser feita manualmente. A fabricação dos filmes automontados pode ser resumida da seguinte maneira: i) imersão do substrato na solução do polication, ii) lavagem no mesmo solvente da solução anterior, iii) secagem e deposição na solução de poliânion, iv) lavagem no mesmo solvente da solução anterior, v) secagem e repetição do processo de acordo com a espessura e arquitetura desejadas. Essa técnica não necessita de nenhum aparato especial, sendo possível a construção de filmes de materiais processados preferencialmente em água.

### 2.6.3 Técnica de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB)

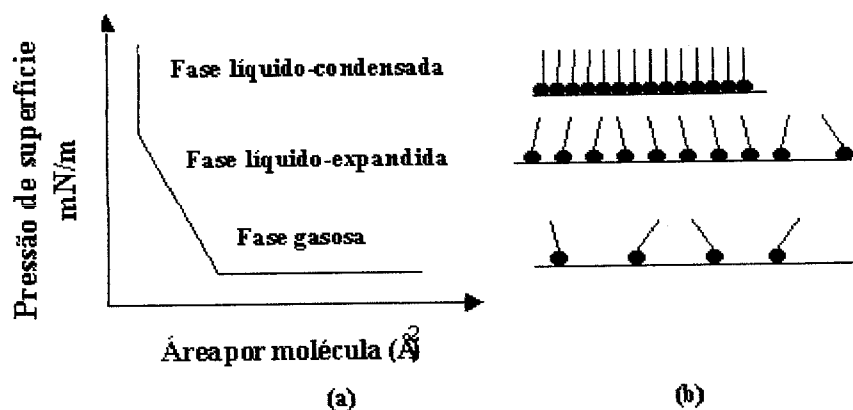
O equipamento necessário para obtenção de filmes de Langmuir e LB é denominado cuba de Langmuir (figura 2.4). Consiste de um recipiente de material inerte como Teflon, que contém um líquido (subfase, geralmente água ultra-pura), em cuja superfície são espalhadas as moléculas em estudo. Pelo movimento de barreiras móveis ocorre a compressão dos filmes. A cuba possui detectores de posição das barreiras, para determinar a área de superfície do filme, sensor para medir a pressão de superfície (diferença entre a tensão superficial da subfase pura e da subfase contendo o filme) e um sistema para deposição de filmes sobre um substrato sólido.



**Figura 2.4:** Desenho esquemático da Cuba de Langmuir.

Para a formação de um filme de Langmuir, uma pequena quantidade de material em solução diluída é espalhada sobre a superfície limpa da subfase contida na cuba. As barreiras comprimem as moléculas que estão inicialmente dispersas, ou seja, que não interagem entre si (definida como fase gasosa), passando a uma fase em que as moléculas estão mais próximas, i.e. sofrendo interações (fase líquido-expandida) e, finalmente forçadas a compor um arranjo regular, formando o filme condensado (fase condensada). Se o filme for comprimido além do ponto de máxima compactação as moléculas começam a se

agrupar desordenadamente, o que é chamado de colapso do filme. A partir do gráfico de pressão de superfície contra área molecular média (chamadas isotermas, por serem sempre determinadas à temperatura constante) pode-se obter a área de máximo ordenamento das moléculas, bem como a pressão de colapso. Um exemplo clássico é mostrado na figura 2.5(a), com a isoterma da pressão de superfície *versus* área por molécula para o ácido esteárico. A figura 2.5(b) ilustra o processo de formação de filmes para uma molécula ideal com uma extremidade hidrofílica (●) e outra hidrofóbica (|). Apesar das moléculas anfífilas serem as moléculas ideais para a utilização desta técnica, moléculas não-anfífilas, incluindo polímeros, também são bastante estudadas.



**Figura 2.5** (a) Isotherma do ácido esteárico e (b) diagramação das moléculas sobre a superfície da água.

A constituição da subfase, como diferentes pH ou forças iônicas, pode alterar o empacotamento das moléculas modificando as isotermas<sup>8</sup>. Outro fator importante é a velocidade com que as moléculas são comprimidas, já que estas necessitam de um certo tempo para se reorganizarem na superfície da água para formar o melhor empacotamento.



A estabilidade dos filmes pode ser obtida observando-se a área por molécula de um filme comprimido a uma certa pressão, geralmente na fase líquido-condensada, em função do tempo. Filmes estáveis mostram apenas pequenas variações na área ao longo do tempo. Uma vez conseguida a estabilidade, pode-se proceder à transferência do filme para um substrato sólido, gerando então o filme de Langmuir-Blodgett (LB)<sup>9</sup>. Esta transferência é feita com um imersor que desloca o substrato verticalmente, imergindo-o e retirando-o da subfase aquosa na cuba de Langmuir.

Uma deposição satisfatória dependerá de fatores como a estrutura das moléculas, pH da subfase, presença de íons na subfase, estabilidade da isoterma de Langmuir do material escolhido, velocidade de deslocamento do substrato e tipo de substrato. Para se obter um filme LB de qualidade, primeiramente o filme Langmuir deve ser estável sobre a subfase líquida. É importante que durante o processo de deposição a pressão mantenha-se constante, sendo este valor de pressão escolhido empiricamente em uma região condensada do filme.

## 2.7 Limpeza dos substratos<sup>10-11</sup>

Usou-se dois métodos de limpeza de substrato. Método 1: RCA de hidrofilição, que tem por objetivo minimizar a influência de impurezas nas interfaces substrato/polímero. Esse método consiste na imersão do substrato em solução de hidróxido de amônio concentrado ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e peróxido de hidrogênio a 30% ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) em água destilada, em volume 1:1:5, respectivamente. Em seguida, a solução com as lâminas é aquecida até uma temperatura de aproximadamente  $70^\circ\text{C}$  por um tempo de 10 minutos; este método é chamado de hidrofilição básica. Após enxágüe exaustivo das lâminas com água

ultra-pura, é feita a hidrofilição ácida que consiste em mergulhar o substrato em solução de ácido clorídrico concentrado (HCl) e peróxido de hidrogênio a 30% (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) em água destilada, em proporções de volume 1:1:6, respectivamente. A solução contendo o substrato é então aquecida até 70<sup>o</sup>C por 10 minutos. Após estas etapas é feito o processo que chamamos de secagem, o substrato é posto em acetona em ebulição e posteriormente em álcool isopropílico em ebulição e seco com gás de nitrogênio.

O outro método (Método 2) utilizado é a limpeza do substrato com solução de água régia diluída (20 H<sub>2</sub>O: 1 HCl: 1 HNO<sub>3</sub>) em ultra-som por no máximo 10 minutos, a seguir repete-se o processo de secagem descrito anteriormente.

## 2.8 Fabricação dos PLEDs

A seguir será descrito o método utilizado na preparação dos dispositivos eletroluminescente poliméricos. Estes dispositivos podem ser classificados como dispositivos de camada simples e de multicamadas, sendo que a fabricação destes segue várias etapas como descrito a seguir:

- *Dispositivo de camada simples* (ITO/polímero luminescente/catodo):

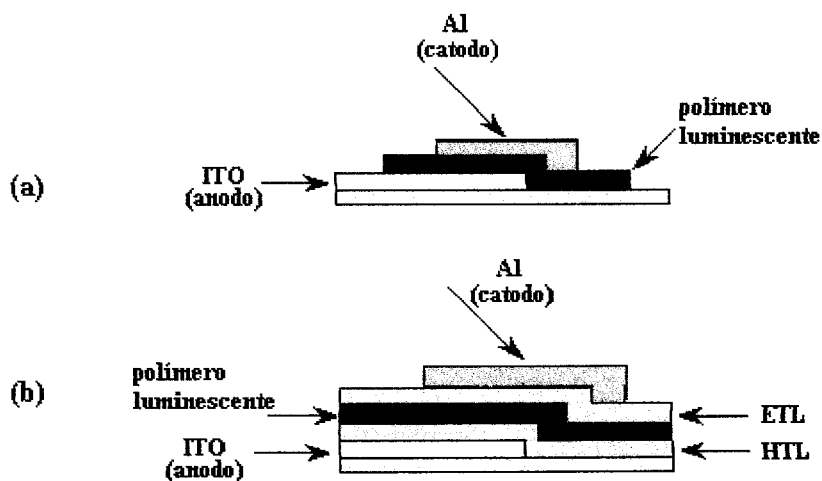
- 1: Preparação do injetor de buracos (anodo), substrato vidro/ITO;
- 2: deposição do filme polimérico luminescente;
- 3: deposição do eletrodo injetor de elétrons (catodo).

- *Dispositivo de multicamadas* (ITO/camada transportadora de buracos(hole transport layer - HTL)/polímero luminescente/camada transportadora de elétrons(electron transport layer - ETL)/catodo):

- 1: Preparação do anodo (substrato vidro/ITO);

- 2: deposição da camada transportadora de buracos sobre o anodo;
- 3: deposição do filme polimérico luminescente,
- 4: deposição da camada transportadora de elétrons sobre o polímero luminescente
- 5: deposição do cátodo por evaporação de metais.

A figura 2.6 ilustra as estruturas dos dispositivos de camada simples e de multicamadas.

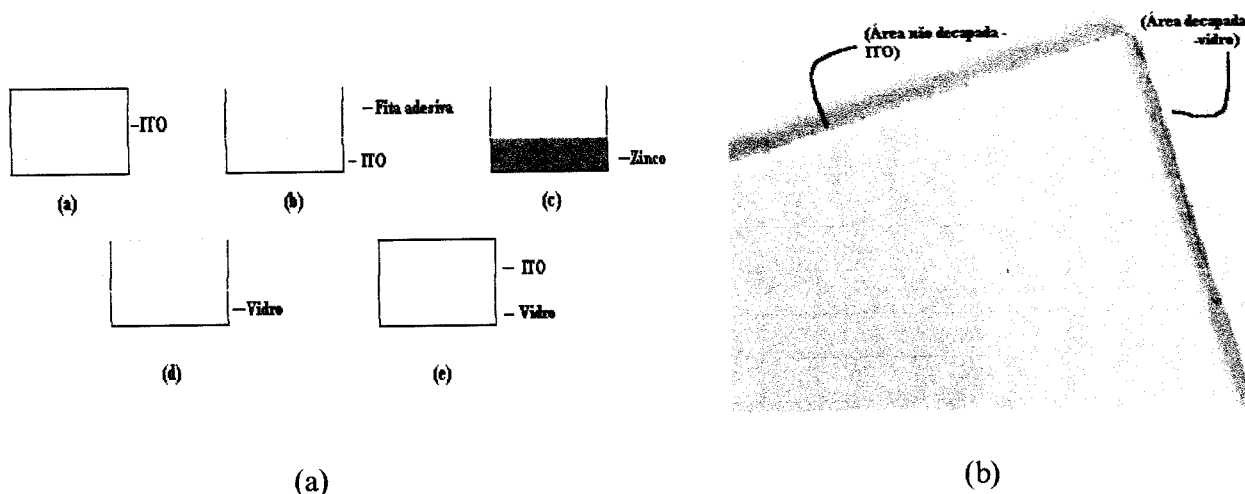


**Figura 2.6:** Esquema das estruturas dos dispositivos (a) camada simples e (b) multicamadas.

### 2.8.1 Preparação do anodo (vidro/ITO)

Com o objetivo de evitar a ocorrência de curto circuito no dispositivo durante as medidas elétricas, utilizou-se processo de decapagem do substrato vidro/ITO. Este método consiste em proteger uma certa superfície desejada do ITO com fita adesiva, sendo o restante do óxido retirado com cloreto de zinco, resultante da reação do zinco com ácido clorídrico, formando sais de estanho e índio que são solúveis em água. Esta decapagem baseia-se em primeiramente delimitar a região em que não se quer eliminar a camada de

ITO do substrato vidro/ITO com fita adesiva (fig 2.7(b)); em seguida faz-se uma suspensão de zinco em pó em água espalhando-a sobre o substrato (fig 2.7(c)). Após as lâminas estarem secas são imersas em uma solução de HCl 1 M e limpas com água destilada. Na região não protegida com fita adesiva, o ITO é eliminado (fig 2.7(d)). Após a decapagem os substratos são limpos utilizando o método 2 do item 2.7.



**Figura 2.7:** (a) Procedimento de decapagem do substrato vidro/ITO e (b) Imagem do substrato vidro/ITO decapado.

### 2.8.2 Deposição de polímeros condutores

A POMA foi utilizada como camada transportadora de buracos, como descrito acima. Os processos de fabricação dos filmes destes materiais estão descritos abaixo.

A POMA foi depositada em substratos (interdigitados e vidro/ITO) pela técnica LBL desenvolvida pela Dra. Nara Cristina de Souza. A solução de POMA foi preparada dissolvendo-se o polímero (~1,202g) em 20 mL de acetonitrila e diluindo-se esta solução com 980 mL de água ultrapura (Milli-Q). A solução foi mantida sob agitação magnética por 4 horas. A solução foi então submetida a um processo de filtração em um filtro cerâmico com porosidade de 25-50  $\mu\text{m}$ . A concentração final da solução foi de 0,6  $\text{g.L}^{-1}$ .<sup>12</sup>

Os filmes de POMA foram obtidos através da imersão do substrato pelo tempo de 1 minuto para cada camada e sendo seco com fluxo de  $N_2$ . As camadas de POMA não se alternam com um polímero aniônico como é usual nesta técnica de deposição, isto se deve a fortes interações das ligações de  $H^{13-14}$ . A espessura de cada camada ficou em torno de 6 nm<sup>15</sup>.

### 2.8.3 Deposição dos filmes poliméricos luminescentes

Os materiais utilizados como camadas ativas dos dispositivos foram o PPV e os derivados  $OC_1OC_6$ -PPV e o  $OC_1OC_{18}$ -PPV.

Os filmes de PPV e PPV+DBS foram fabricados pelas técnicas spin-coating e LBL, respectivamente.<sup>16</sup> A concentração do precursor (PTHT) do PPV foi de  $0,3 \text{ mg.mL}^{-1}$  em água. A solução do DBS foi preparada dissolvendo o sal em água ultrapura com concentração de 0,1 M e pH=5.

Para o caso do PPV+ DBS depositado por LBL o tempo de imersão dos substratos (vidro/ITO e interdigitados com POMA previamente depositada) nas soluções de PTHT e DBS foram de 30 segundos por cada camada. Os substratos contendo os filmes foram secos em fluxo de  $N_2$ , formando camadas de PTHT+DBS ( $\sim 1 \text{ nm/bicamada}$ ). O DBS é incorporado como contra-íon do grupo lateral tetraidrotiofeno. O PTHT+DBS foi convertido a  $110^\circ\text{C}$  por 30 minutos.

Além disso, o PTHT foi depositado por spin-coating em substratos vidro/ITO com  $v = 2000 \text{ rpm}$  por um tempo de 90s, a partir de soluções aquosas de concentração  $3 \text{ mg/mL}$ , seguido de conversão térmica a  $230^\circ\text{C}$  por 2 horas em vácuo.

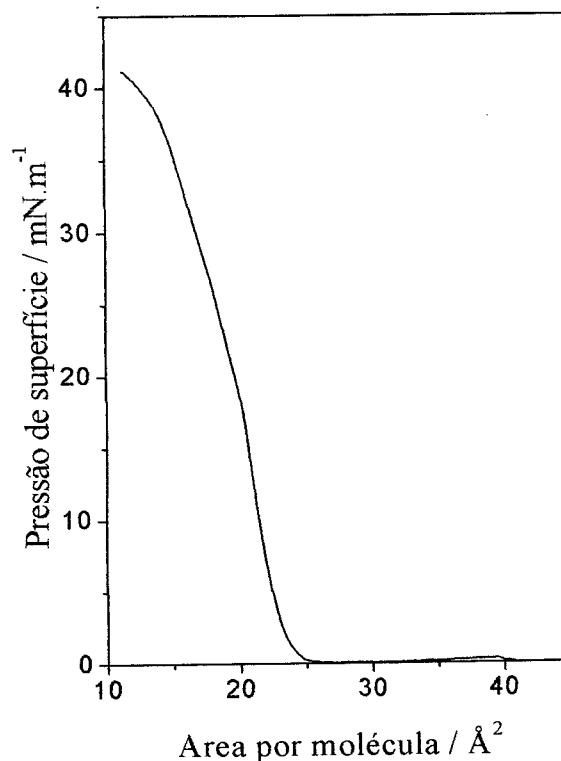
O OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV foi depositado por diferentes técnicas como *casting*, *spin-coating* e Langmuir-Blodgett (LB). O OC<sub>1</sub>OC<sub>18</sub>-PPV foi depositado apenas pela técnica de LB.

Os filmes preparados por *casting* foram fabricados a partir de soluções de 0,5 mg/ml e 1 mg/ml do OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV em clorofórmio. Os filmes foram mantidos em temperatura ambiente por aproximadamente 2 horas, e em seguida as amostras foram submetidas a tratamento térmico, o qual consiste em deixar amostra a uma temperatura de 60<sup>0</sup>C por aproximadamente 2 horas sob vácuo. Os filmes *spin-coating* foram fabricados a partir de uma solução de 8 mg/ml do OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV em clorofórmio com  $v = 2000$  rpm por 60s. Igualmente às amostras *casting* estas também foram submetidas a tratamento térmico.

### 2.8.3.1 Filmes de Langmuir-Blodgett (LB) de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV

Os filmes LB de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV foram produzidos com uma cuba KSV5000 em uma sala limpa classe 10000, pela Dra. Marystela Ferreira. As soluções foram espalhadas em uma subfase de água ultrapura obtida de um sistema Milli-Q da Millipore (resistividade 18.2 MΩcm). Os experimentos foram realizados a 22<sup>0</sup>C.

O OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV foi dissolvido em clorofórmio com concentração de 0.2 mg/ml. A compressão dos filmes de Langmuir foi realizada por movimento das barreiras com velocidade de 10 mm/minuto. A figura 2.8 mostra a isoterma de pressão versus área por molécula de uma monocamada de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV. A partir desta curva se obteve o valor de pressão no qual o filme LB de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV seria depositado (30mN/m). A pressão de colapso do filme ocorre a 40 mN/m.



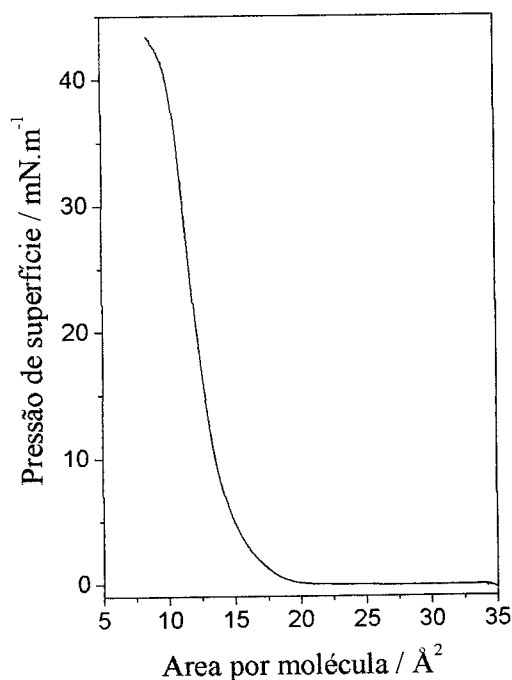
**Figura 2.8:** Isoterma de pressão de superfície para uma monocamada de  $OC_1OC_6$ -PPV.

Os filmes LB tipo Y foram então produzidos através da transferência de monocamadas para o substrato (ITO), mantendo a pressão constante a  $30\text{mN/m}$  com a velocidade do imersor a  $10\text{ mm/min}$  para a subida e  $15\text{ mm/min}$  na descida. Este valor de velocidade não convencional foi necessário para obter uma taxa de transferência (TR) para os filmes LB de 1.0 na subida e 0.9 na descida.

### 2.8.3.2 Filmes de Langmuir-Blodgett (LB) de $OC_1OC_{18}$ -PPV

O  $OC_1OC_{18}$ -PPV foi dissolvido em clorofórmio com concentração igual a  $0,1\text{ mg/mL}$ . As monocamadas do polímero luminescente foram transferidas para o substrato vidro/ITO com uma pressão de  $30\text{ mN m}^{-1}$  e velocidade de imersão de  $5\text{mm min}^{-1}$ . A compressão dos filmes de Langmuir foi realizada por movimento de uma das barreiras com

velocidade de 10 mm/minuto. A figura 2.9 mostra a isoterma de pressão versus área por molécula de uma monocamada de  $\text{OC}_1\text{OC}_{18}\text{-PPV}$ .



**Figura 2.9:** Isoterma de pressão de superfície para uma monocamada de  $\text{OC}_1\text{OC}_{18}\text{-PPV}$ .

#### 2.8.4 Fabricação da camada transportadora de elétrons

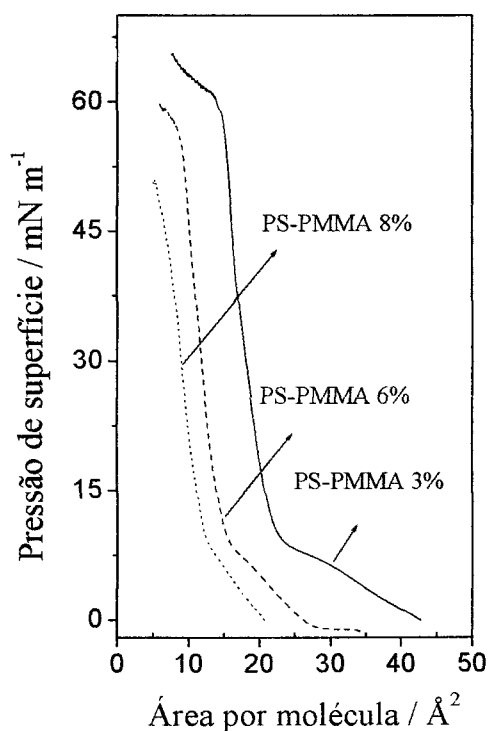
Os materiais utilizados como camadas transportadoras de elétrons foram os ionômeros (PS-PMMA) com diferentes graus de sulfonação. Os materiais foram depositados por spin-coating e por LB.

Os ionômeros PS-PMMA com diferentes graus de sulfonação foram dissolvidos em MEK (metil etil cetona) com uma concentração de 0,4 mg/ml e depositados por *spin-coating* ( $v = 2000$  rpm,  $t = 90$  s) sobre o polímero eletroluminescente.



### 2.8.4.1 Filmes Langmuir-Blodgett de ionômeros

Os ionômeros PS-PMMA com diferentes graus de sulfonação foram dissolvidos em clorofórmio com uma concentração de 0,2 mg/ml. As monocamadas de ionômero foram transferidas para o polímero luminescente previamente depositado em substrato vidro/ITO a uma pressão de  $26 \text{ mN m}^{-1}$  e velocidade de imersão  $3 \text{ mm min}^{-1}$ . A figura 2.10 mostra as isotermas de pressão versus área por molécula de uma monocamada de ionômeros 3, 6 e 8%.



**Figura 2.10:** Isoterma de pressão de superfície para uma monocamada dos ionômeros PS-PMMA(3%), PS-PMMA(6%) e PS-PMMA(8%).

### 2.8.5 Deposição do cátodo por evaporação

O metal utilizado como cátodo nos dispositivos foi o alumínio sendo este depositado por evaporação com uma pressão residual de  $10^{-6}$  Torr, com uma taxa de evaporação de 5 nm/s com espessura em torno de 90 nm.

## 2.9 Métodos experimentais

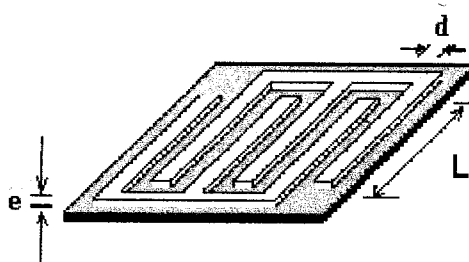
### 2.9.1 Medidas de

As características dos dispositivos do tipo diodo foram estudadas através de medidas de  $J$  vs  $V$ . O equipamento utilizado para as medidas foi uma fonte Keithley 238 (*High Voltage Source Measure Unit*). As medidas  $J$  vs.  $V$  dos dispositivos foram realizadas ao mesmo tempo tanto para averiguar a qualidade dos dispositivos fabricados, como para estudos complementares de análise dos materiais poliméricos. No caso dos diodos as curvas de retificação acompanham cada estrutura montada e cada modificação realizada.

#### 2.9.1.1 Medidas de condutividade elétrica

Medidas de condutividade em função da temperatura foram realizadas para estudar o processo de conversão térmica dos filmes de PPV e PPV+DBS. Utilizando uma estufa blindada a vácuo e ligada a um controlador de temperatura, a temperatura pôde ser variada de ambiente a 300 °C com controle da taxa de aquecimento. As medidas de condutividade em função da temperatura foram obtidas a partir de medidas da corrente elétrica em função da temperatura para uma tensão contínua aplicada.

Devido à baixa condutividade dos materiais estudados foi desenvolvido um contato elétrico do tipo interdigitado (figura 2.11) de tal modo que a corrente total seja amplificada pelo número de pares de eletrodos. Os contatos utilizados foram feitos através da evaporação de Au sobre as lâminas de vidro.



**Figura 2.11:** Contatos elétricos interdigitados utilizado para medidas de (a) condutividade com dimensões  $e=100$  nm,  $L=8$  mm,  $d=0,4$  mm e um total de 18 pares

### 2.9.2 Espectroscopia de impedância (medidas ac)

Espectroscopia de impedância tem se mostrado uma técnica poderosa para o estudo de processos de relaxação e estruturas de dispositivos tanto de materiais orgânicos quanto de inorgânicos. Em nosso caso, essa técnica permite, a partir das curvas de impedância real ( $Z'(\omega)$ ) e imaginária ( $Z''(\omega)$ ), correlacionar parâmetros físicos do dispositivo com sua estrutura. Além disso, pela análise das curvas é possível separar os efeitos de interface com os de injeção pelos eletrodos<sup>17-18</sup>. As medidas ac foram realizadas usando uma ponte de impedância SOLARTRON 1260, que permite aplicação de uma amplitude de 0 a 3V em um intervalo de frequência ( $f$ ) de 100 mHz a 2 MHz.

As medidas elétricas (dc e ac) foram realizadas sob vácuo; para isto utilizamos um dessecador com conectores BNC adaptados a sua lateral que permitem o acesso elétrico interno e externo do sistema entre a amostra e a fonte de medida. Para medidas variando a

temperatura sob vácuo utilizou-se um criostato APD o qual permite a variação da temperatura de 10K a 300K.

### 2.9.3 Medidas ópticas

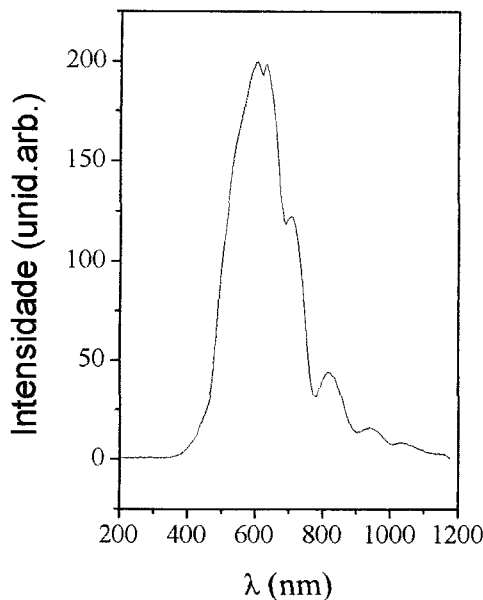
Medidas de absorção, fotoluminescência e eletroluminescência dos polímeros foram utilizadas para caracterizar os filmes poliméricos e os dispositivos.

#### 2.9.3.1 Absorção óptica (UV-vis)

Espectros de absorção óptica na região do ultravioleta-visível a temperatura ambiente foram obtidos com um espectrômetro HITACHI U-2001 em um intervalo entre 300 e 800 nm. Além disso, foram realizadas medidas de absorção (UV-vis) polarizada para o estudo da anisotropia de filmes poliméricos.

##### 2.9.3.1.1 Medidas de fotodegradação

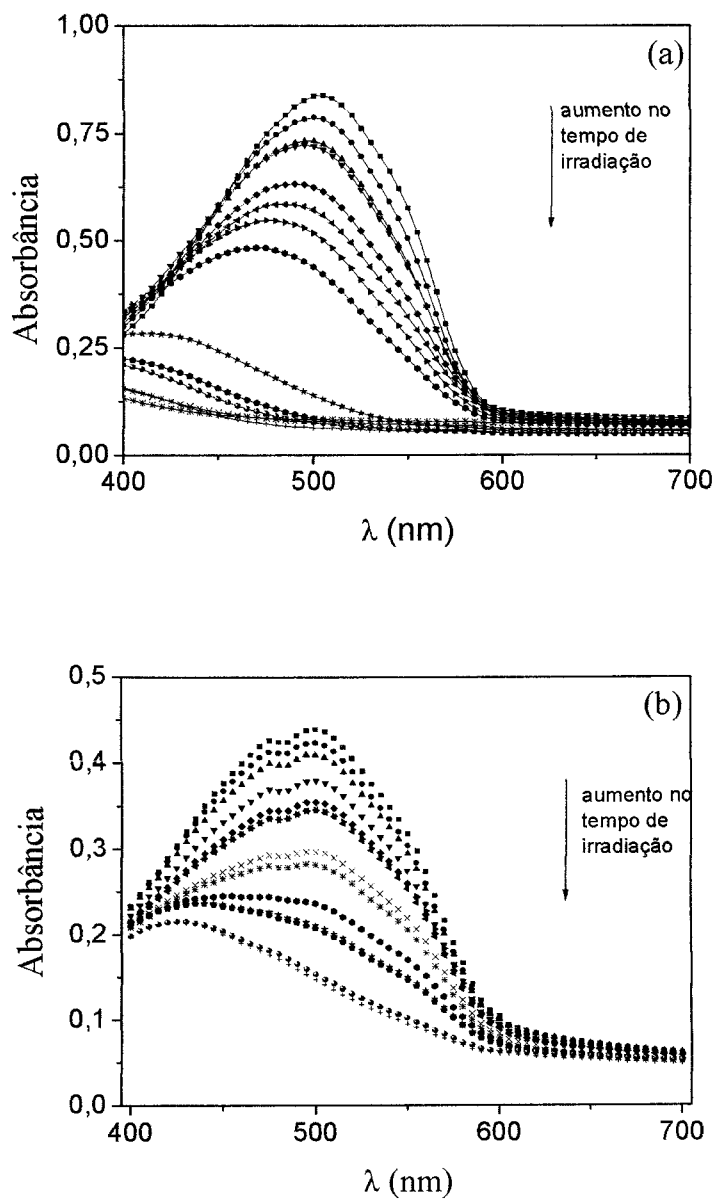
A partir de medidas de absorção UV-vis (espectrofotometro Hitachi U-2001) foram realizados estudos de fotodegradação de filmes *casting* e LB do OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV depositados sobre vidro (B270) iluminando as amostras com luz branca halógena (50W, 12 V – Osram) a uma distância fixa com potência de 17 mW/cm<sup>2</sup>. O espectro de emissão da lâmpada pode ser visto na figura 2.12.



**Figura 2.12:** Espectro de emissão da lâmpada halógena (50W, 12 V – Osram).

Efeitos de fotodegradação em polímeros luminescentes têm sido amplamente estudados nos últimos anos devido ao seu efeito na performance dos dispositivos<sup>19-20</sup>. Um dos mecanismos de degradação em dispositivos polímeros eletroluminescentes é da fotoxidação<sup>21</sup>. A fotoxidação do polímero resulta na formação de defeitos os quais eliminam centros recombinadores devido à geração de grupos carbonilas (C=O) tendo como consequência a diminuição da fotoluminescência destes materiais<sup>22</sup>. Yan et. al.<sup>23</sup> relatou que a intensidade de emissão do PPV é reduzida se experimentos de luminescência forem feitos em atmosfera de oxigênio. Isto se deve a uma diminuição da conjugação do polímero causado pela criação de grupos carbonila ao longo da cadeia principal. Estudamos o efeito de fotoxidação em filmes *casting* e filmes LB de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV. O objetivo foi estudar a fotodegradação dos filmes de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV com diferentes morfologias através de medidas de absorção óptica.

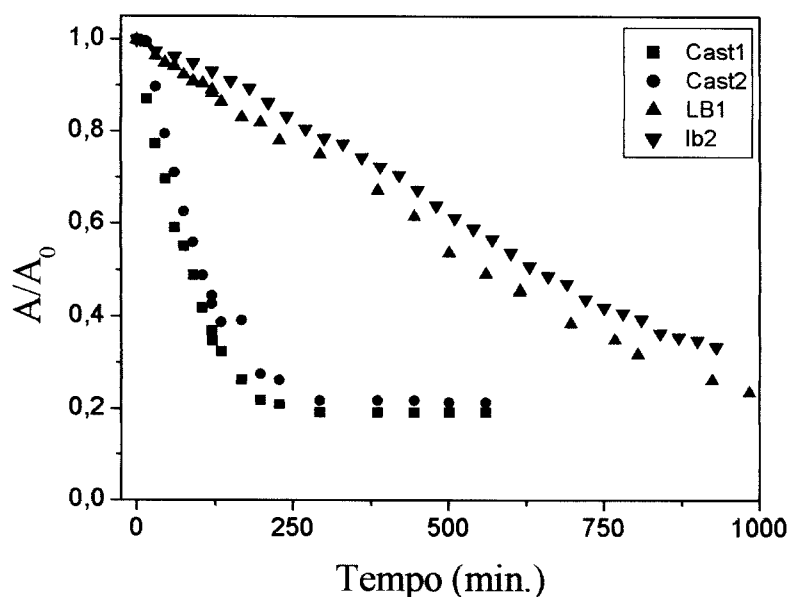
A figura 2.13 apresenta o espectro de absorção de um filme *casting* e de um filme LB de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV sob iluminação.



**Figura 2.13** Espectro de absorção UV-vis para amostras (a) *casting* e (b) LB de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV em função do tempo de irradiação.

Os efeitos de fotodegradação são evidenciados nos espectros de absorbância pela diminuição de intensidade na região da absorção de menor energia (maior tamanho de

segmentos conjugados) e pelo deslocamento espectral para o azul. Este deslocamento se deve a formação de grupos carbonila que causa a quebra da conjugação da cadeia polimérica. Trabalhos anteriores, mostraram efeitos da luz e do oxigênio na degradação do OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV, o que levou a conclusão que a degradação ocorre devido a esses dois agentes combinados. Neste estudo, verificou-se que filmes do mesmo material com diferentes morfologias têm velocidade de degradação distinta. A figura abaixo apresenta a taxa de fotodegradação normalizada em função do tempo de filmes *casting* e LB de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV.

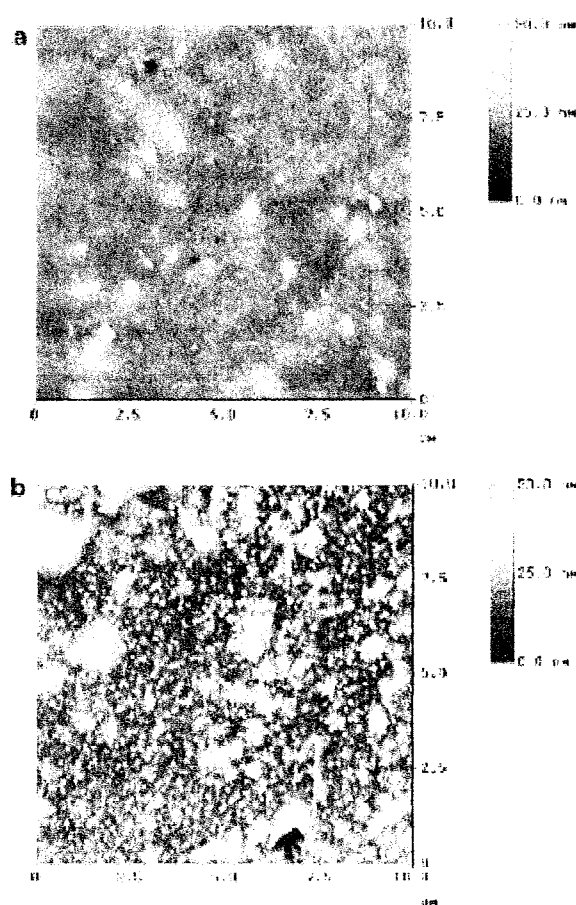


**Figura 2.14** Taxa de fotodegradação normalizada em função do tempo para amostras *casting* e LB de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV.

Pela figura 2.14 é possível observar que a taxa de degradação dos filmes *casting* em função do tempo é maior do que para filmes LB de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV, ou seja, um filme LB de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV demora três vezes mais para atingir o máximo de degradação do que um

filme *casting*. Isto, provavelmente, se deve a topografia mais densa dos filmes LB em relação aos filmes *casting*, o que pode ser visto nas imagens de AFM apresentadas na figura 2.15. A morfologia de ambos os filmes é sempre globular, porém nos filmes LB há uma maior concentração de glóbulos por área<sup>24</sup>.

A rapidez com que a fotodegradação ocorre depende da taxa de formação de grupos carbonila. Esta por sua vez depende da intensidade de radiação e da concentração de oxigênio no interior da amostra<sup>16</sup>. Portanto, a morfologia do filme LB de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV faz com que a difusão do oxigênio dentro da amostra seja mais lenta tendo como consequência uma taxa de degradação menor em relação ao filme *casting*.



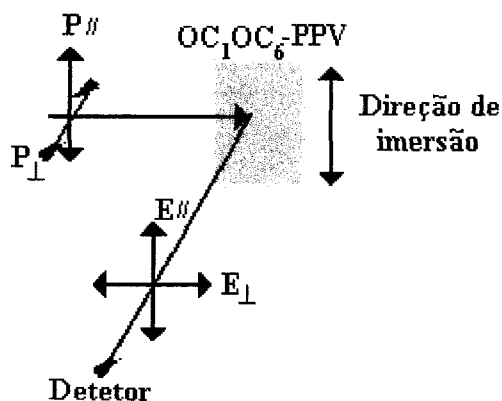
**Figura 2.15** Imagens de AFM (modo *tapping*) de filmes de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV (a) *casting* e (b) LB.



Como a degradação dos polímeros luminescentes, ou seja, a perda de eficiência da fotoluminescência pela exposição a luz e ao ar é um fator limitante para o uso destes materiais em PLEDs<sup>25-26</sup>, estes resultados indicam o alto potencial dos filmes LB na aplicação em dispositivos eletroluminescentes emissores de luz em relação aos filmes *casting*.

### 2.9.3.2 Fotoluminescência e eletroluminescência

Para as medidas de fotoluminescência (PL) utilizou-se um laser de He-Cd em 441 nm para a excitação e o sinal de PL em um intervalo de 500 nm a 800 nm foi detectado com uma fotomultiplicadora e um monocromador acoplado a um *lock-in*. Foi realizado um estudo de polarização e ordenamento molecular dos filmes LB de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV através de medidas de fotoluminescência polarizada. O arranjo experimental utilizado é mostrado na figura 2.16. As polarizações P<sub>//</sub>(E<sub>//</sub>) e P<sub>⊥</sub>(E<sub>⊥</sub>) correspondem à polarização (emissão) paralela e perpendicular da luz, respectivamente, sempre em relação à direção de imersão do substrato na cuba de Langmuir. A análise da polarização da luz emitida foi feita colocando-se um polarizador (analisador) antes do detector. Os espectros de PL polarizada foram obtidos girando a amostra sobre o eixo da luz de excitação. Por outro lado medidas de PL polarizada integrada foram feitas com um polarizador linear no intervalo de 0 a 360° e a intensidade da emissão detectada por um fotodetector.



**Figura 2.16:** Esquema da medida da dependência da PL com polarização perpendicular e paralela a direção de imersão do substrato na cuba de Langmuir.

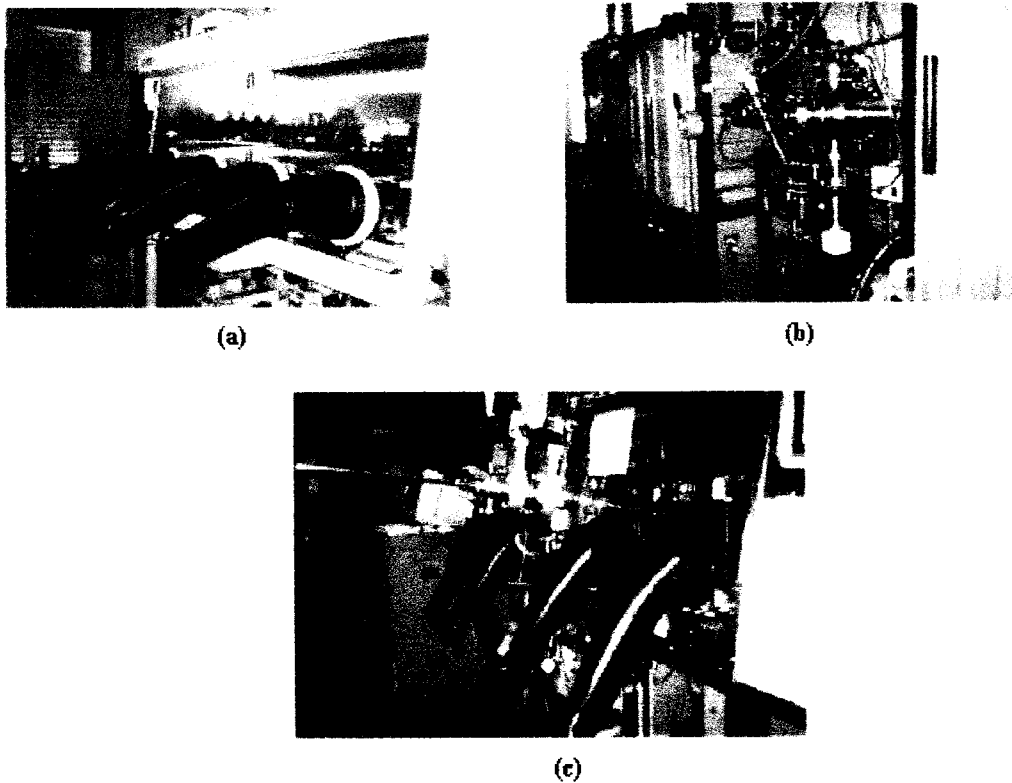
As medidas de eletroluminescência polarizada integrada dos PLEDs foram realizadas aplicando-se uma tensão  $V$  no dispositivo e a luz emitida coletada da mesma maneira descrita para as medidas de PL polarizada integrada.

## 2.10 Fabricação e caracterização de dispositivos em atmosfera inerte

Desde a descoberta dos materiais orgânicos emissores de luz de polímeros conjugados (PLEDs) e pequenas moléculas (OLEDs), um grande esforço tem sido feito para tentar entender os mecanismos físicos envolvidos e melhorar a performance destes dispositivos orgânicos. Progressos consideráveis têm sido obtidos no desenvolvimento de *displays*, aplicações de novas técnicas de preparação dos dispositivos e novos materiais permitindo o aumento da eficiência e uma variedade de cores. Apesar de alguns dispositivos terem tempo de vida a temperatura ambiente de alguns milhares de horas, o que é satisfatório para algumas aplicações tecnológicas, ainda existem fatores que contribuem para o mau funcionamento destes. Várias razões são descritas na literatura

como causa da baixa eficiência dos PLEDs, entre estas estão a foto-oxidação, a formação de *dark spots*, problemas na injeção de portadores, eficiência de recombinação, deterioração dos eletrodos, etc.<sup>27-28-29</sup> Muitos destes dispositivos deixam de funcionar com o tempo devido à oxidação e/ou à corrosão do cátodo, sendo a ação da água e do oxigênio provavelmente a principal causa destes efeitos. Na tentativa de eliminar os efeitos do oxigênio e da umidade do ar na fabricação e caracterização dos dispositivos, PLEDs foram fabricados e caracterizados em atmosfera inerte no Instituto de Tecnologia de Darmstadt, Alemanha, sob supervisão do Prof. Dr. Heinz von Seggern. As soluções dos polímeros luminescentes e ionômeros foram preparadas em uma *glove box* (Unilab MBraun) onde também foram depositados os filmes finos em substrato vidro/ITO destes materiais por *casting* e *spin-coating*, figura 2.17(a).

Em seguida os filmes eram transferidos para a evaporadora de metais (fig. 2.17 (b)), sem ocorrer contato com o ambiente, onde foram metalizados à uma pressão de  $10^{-6}$  Torr com Al. As medidas a temperatura ambiente  $J$  vs.  $V$  e  $L$  vs.  $V$  foram realizadas utilizando o equipamento HP 4155A (*Hewlett Packard parameter analyser*) em combinação com fotodiodos Siemens (BPW-34B). Para as medidas de espectroscopia de impedância utilizou-se a ponte de impedância SOLARTRON 1260. As medidas de caracterização elétrica foram realizadas em uma *glove box* (Inertec Ag), fig. 2.17 (c).



**Figura 2.17:** (a) Glove box UniLab MBraun utilizada para a confecção de filmes finos poliméricos, (b) evaporadora de metais (Balzer) e (c) Glove box Inertec Ag utilizada para a caracterização elétrica dos dispositivos.

<sup>1</sup> A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter, **Synth. Met.** 18, 285, 1987.

<sup>2</sup> D.A.Halliday, P.L.Burn, R.H. Friend, D.D.C. Bradley, A.B. Holmes, **Synth. Met.**, 55, 902, 1993.

<sup>3</sup> V. Massardier, A. Guyot, V.H. Tran, **Polymer**, 35, 1561, 1994.

<sup>4</sup> F. Wuld & G. Srdanov, **USPO** 5,189,136, 1993.

<sup>5</sup> H.S. Makowski, R.D. Lundberg, G.H. Singhal, **US Patent** 3,870,841, 1975.

<sup>6</sup> G. Decher, **Science**, 277, 1232, 1997.

<sup>7</sup> M.N.V. Ravi Kumar, **React. Funct. Polym.** 46, 1, 2000.

- 
- <sup>8</sup> A. Dhanabalan et al, **Langmuir**, 14, 3614, 1998.
- <sup>9</sup> M.C Petty,. – Langmuir-Blodgett Films – **Cambridge University Press**. 1996
- <sup>10</sup> F. Cacialli, **J Appl Phys**, 82, 9859,1998
- <sup>11</sup> K. Seki, **Adv Mater**, 11, 605, 1999
- <sup>12</sup> N.C. Souza, “Adsorção de poli(o-metoxianilina) em filmes automontados”, Tese de doutorado, Instituto de Física de São Carlos (USP), 2002.
- <sup>13</sup> R. S. Pontes, M. Raposo, C. S. Camilo, A. Dhanabalan, M. Ferreira, O. N. Oliveira Jr., **Physica Status Solid A**, 173, 41, 1999.
- <sup>14</sup> M. Raposo, R. S. Pontes, L. H. C. Mattoso, O. N. Oliveira Jr., **Macromolecules**, 30, 6095, 1997.
- <sup>15</sup> R. F. M Lobo, M.A. Pereira-da-Silva, M. Raposo, R.M. Faria, O.N. Oliveira Jr., **Nanotechnol.** 10, 389, 1999.
- <sup>16</sup> A. Marletta, “Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz”, Tese de doutorado, Instituto de Física de São Carlos (USP), 2001.
- <sup>17</sup> J.R. Macdonald, **Impedance Spectroscopy**, Wwiley, New York, 1987.
- <sup>18</sup> M. Meier, **J. Appl. Phys**, 82(4),1961, 1997.
- <sup>19</sup> B.H. Cumpston, K.F. Jensen, **Synth. Met.** 73, 195, 1995.
- <sup>20</sup> W. Holzer, A. Penzkofer, M. Pichlmaier, D.D.C. Bradley, W.J. Blau, **Chem. Phys.** 248, 273, 1999.
- <sup>21</sup> G.D. Hale, S.J. Oldenburg, J. Halas, **Appl. Phys. Lett.** 71, 1483, 1997.
- <sup>22</sup> H.Y. Low, **Thin Solid Films** 413, 160, 2002.
- <sup>23</sup> M. Yang, L. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M. Galvin, T.Miller, **Phys Rev.Lett.** 73, 744, 1994.

- 
- <sup>24</sup> M. Ferreira, C. J. L. Constantino, C. A. Olivati, M. L. Vega, D. T. Balogh, R. F. Aroca, R. M. Faria, O. N. Oliveira Jr., **Langmuir** 19, 8835, 2003.
- <sup>25</sup> J.R. Sheats, D.B. Roitman, **Synth. Met.** 95, 79, 1998.
- <sup>26</sup> M. Schaer, F. Nüesch, D. Berner, W. Leo, L. Zuppiroli, **Adv. Func. Mat** 11, 116, 2001.
- <sup>27</sup> M. Fahlman, W.R. Salaneck, **Surface Science**, 500, 904, 2001.
- <sup>28</sup> F.J.J. Janssen, L.J. van Ijzendoorn, H.F.M. Schoo, J.M. Dturm, G.G. Andersson, A.W. Denier van der Gon, H.H. Brongersma, M.J.A. de Voigt, **Synth Met**, 131, 167, 2002.
- <sup>29</sup> J.R. Sheats, D.B. Roitman, **Synth Met**, 95, 79, 1998.

## **Capítulo 3**

### 3.1 Dispositivos eletroluminescentes poliméricos com ionômeros

Como já citado, anteriormente, uma das dificuldades encontradas para a melhora de parâmetros elétricos e ópticos dos PLEDs está relacionada à injeção eletrônica pelo cátodo na camada polimérica emissora. Dentre as inúmeras tentativas realizadas a que se mostrou mais promissora foi a do uso de camadas transportadoras de elétrons de ionômeros.

Neste capítulo apresentaremos, o estudo feito nos dispositivos tipo multicamadas tendo ionômeros camada transportadora de elétrons (ETL – *electron transport layer*) entre o metal e a camada luminescente ativa. Os dispositivos foram fabricados e caracterizados em atmosfera inerte (*glove box* ( $O_2$  e  $H_2O < 1\text{ppm}$ )) no Instituto de Tecnologia de Darmstadt, Alemanha. Este capítulo será dividido em três partes: Parte A: Resultados experimentais, Parte B: Modelos teóricos e Parte C: Resultado dos ajustes teóricos.

#### PARTE A – Resultados experimentais

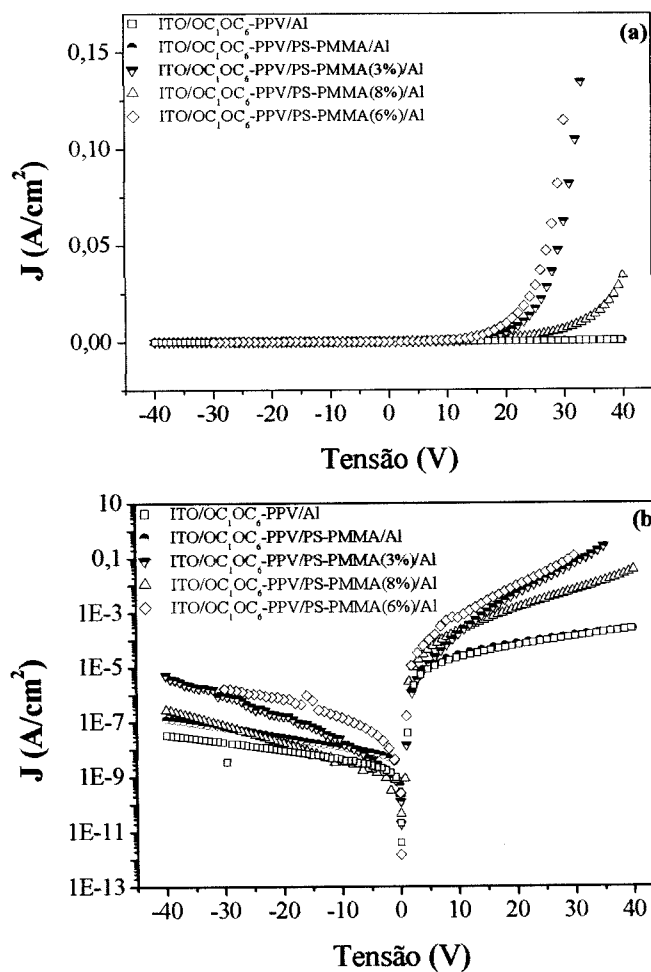
##### A.1 Medidas $J$ vs. $V$ e $L$ vs. $V$

Os dispositivos estudados que serão apresentados são: (i) ITO/ $OC_1OC_6$ -PPV/Al, (ii) ITO/ $OC_1OC_6$ -PPV/PS-PMMA/Al, (iii) ITO/ $OC_1OC_6$ -PPV/PS-PMMA(3%)/Al, (iv) ITO/ $OC_1OC_6$ -PPV/PS-PMMA(6%)/Al e (v) ITO/ $OC_1OC_6$ -PPV/PS-PMMA(8%)/Al. A deposição do polímero luminescente foi feita por *casting* com uma solução de  $OC_1OC_6$ -PPV em clorofórmio (1mg/ml) e os ionômeros PS-PMMA com diferentes graus de sulfonação foram dissolvidos em MEK (metil etil cetona) com concentração de 0,4 mg/ml e depositados por *spin-coating* sobre o polímero eletroluminescente, seguindo os procedimentos de deposição descritos no item 2.6. A camada do polímero emissor tem espessura em torno de



300 nm e a espessura dos ionômeros está em torno de 15-20 nm; a área do cátodo é de aproximadamente 0.12 cm<sup>2</sup>, depositado por evaporação sob uma pressão residual de 10<sup>-6</sup> Torr.

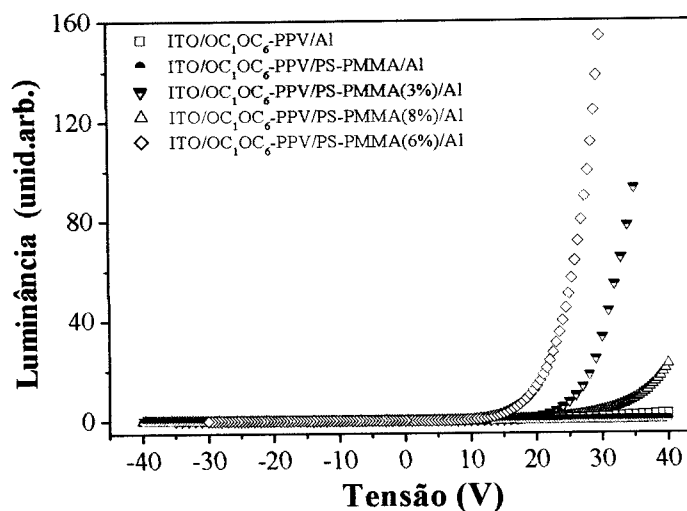
A figura 3.1 mostra as curvas J vs. V em escala linear e mono-log das amostras: ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/Al, ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA/Al, ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(3%)/Al, ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(6%)/Al e ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(8%)/Al no intervalo de tensão de -40 a 40 V. As curvas mostram um comportamento típico de diodos retificadores para estes dispositivos.



**Figura 3.1** Curvas características J vs. V dos dispositivos: (i) ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/Al, (ii) ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA/Al, (iii) ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(3%)/Al, (iv) ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(6%)/Al e (v) ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(8%)/Al em (a) escala linear e (b) escala mono-log.

Das curvas obtidas observa-se que o fator de retificação atinge até 3 ordens de grandeza. Além disso, o dispositivo que apresentou o maior valor de corrente, para um determinado valor de tensão aplicada, foi o ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(6%)/Al e o que apresentou menor valor foi o dispositivo ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/Al. Para 10 V o primeiro exibiu  $\sim 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> e o último  $\sim 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>. Pelos resultados, fica comprovado o considerável aumento de corrente (duas ordens de grandeza) nos dispositivos com camada ETL, muito provavelmente devido ao aumento da injeção eletrônica. Para dispositivos com filme de PS-PMMA (não sulfonado) não foi observada nenhuma mudança relativa à estrutura ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/Al.

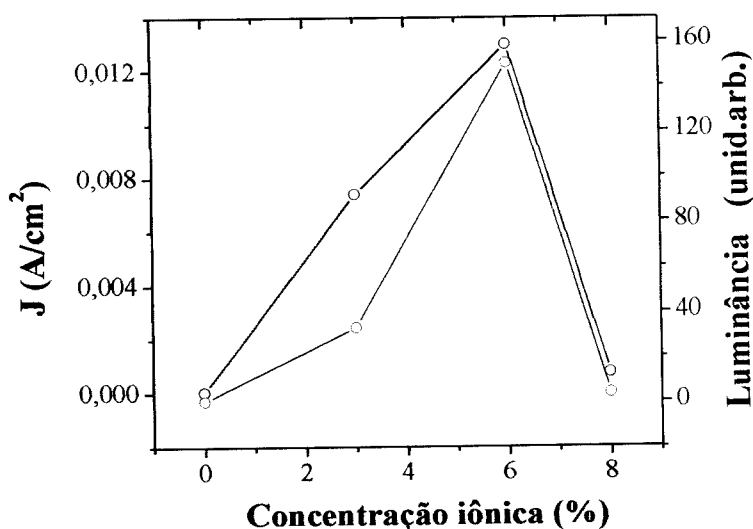
A figura 3.2 mostra as curvas de luminância (L) vs. tensão (L vs. V) para os dispositivos citados acima. Observa-se claramente que há uma correspondência direta entre as respostas em corrente e em luminância dos dispositivos.



**Figura 3.2** Curvas L vs. V dos dispositivos: (i) ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/Al, (ii) ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA/Al, (iii) ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(3%)/Al, (iv) ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(6%)/Al e (v) ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(8%)/Al.

Podemos observar que o dispositivo fabricado com o ionômero PS-PMMA (6%) apresenta valor de luminância maior quando comparado aos outros dispositivos. O dispositivo ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/Al apresenta uma luminância duas ordens de grandeza menor que o dispositivo com o ionômero PS-PMMA (6%).

Por outro lado, para valores de grau de sulfonação acima de 6% há uma diminuição na luminância, como mostrado na figura 3.3.



**Figura 3.3**  $J$  e  $L$  vs. concentração iônica a uma tensão de operação de 25 V.

Da figura 3.3 é possível, portanto, concluir que o uso dos ionômeros aumenta a intensidade de luz emitida pelos PLEDs. Desses resultados, inferimos que a presença de dipolos e sua concentração na camada transportadora de elétrons têm grande influência no aumento da injeção de elétrons nestes dispositivos. Para concentrações superiores a 6% verifica-se que a corrente e a luminância começam a diminuir.

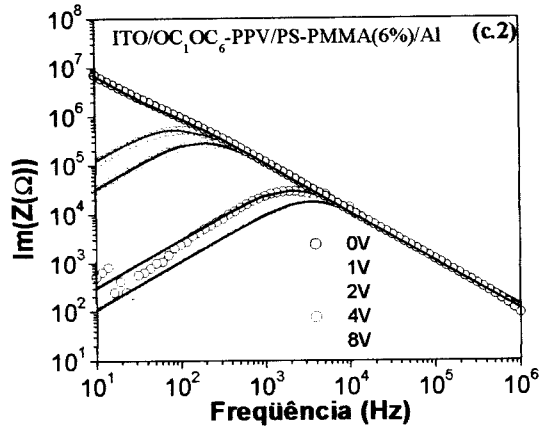
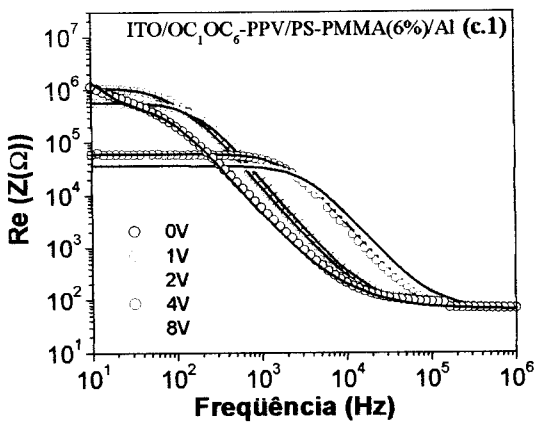
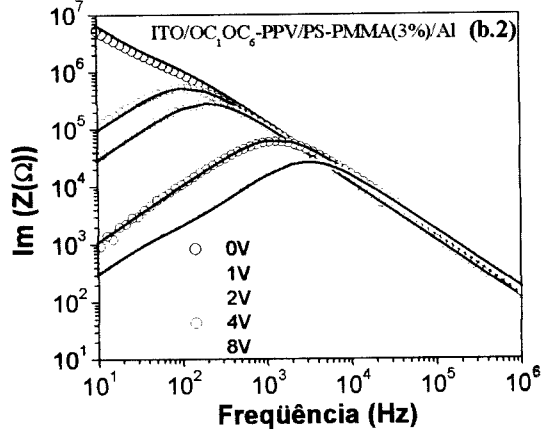
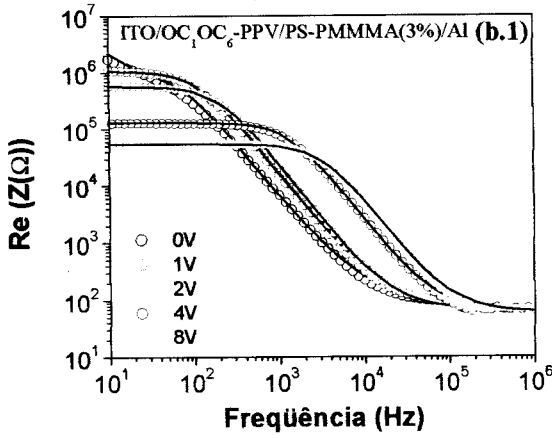
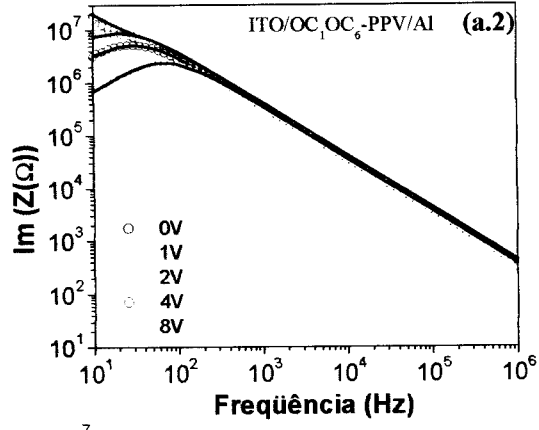
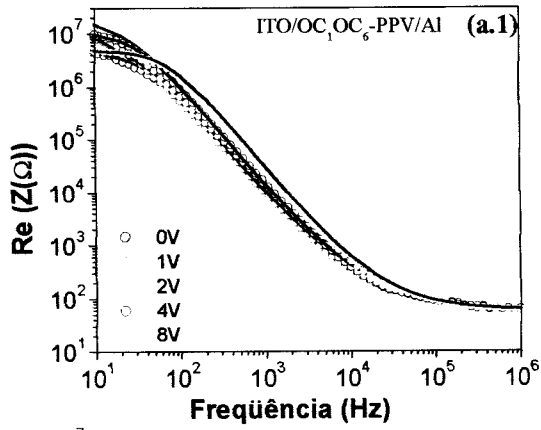
## A.2 Medidas de espectroscopia de impedância

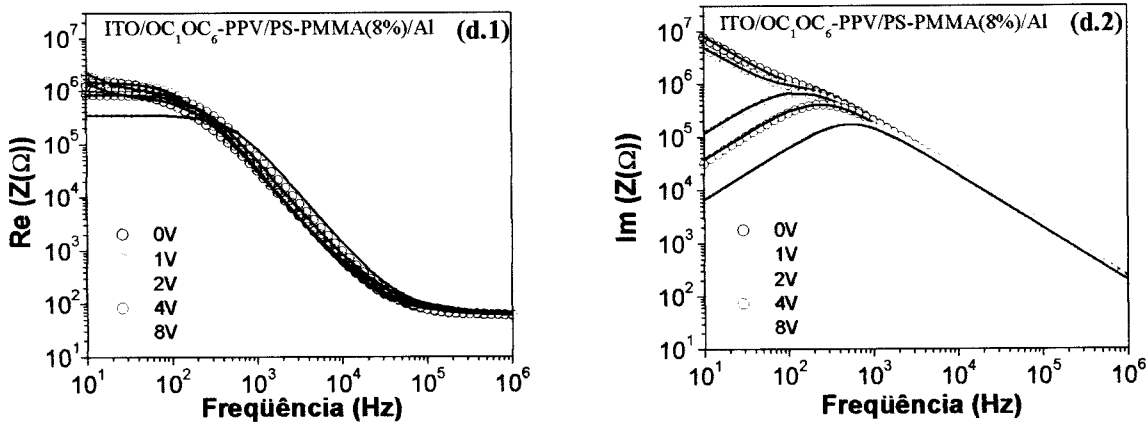
Os dispositivos caracterizados pelas medidas  $J$  vs.  $V$  e  $L$  vs.  $V$ , foram estudados mais detalhadamente pela técnica de impedanciometria. Esta técnica permite realizar uma espectroscopia elétrica que separa os efeitos de interface (injeção de portadores) dos fenômenos de transporte. As medidas foram realizadas no intervalo de 1 Hz a 1 MHz, em atmosfera inerte, e muitas delas foram obtidas quando o dispositivo estava sob tensão dc ( $V_{bias}$ ).

Neste item apresentaremos, portanto, uma série de medidas e os resultados das componentes real e imaginária da impedância complexa, modelos de circuitos equivalentes para os dispositivos e os ajustes do modelo aos resultados com a conseqüente obtenção de parâmetros elétricos.

### A.2.1 Resultados

Os resultados apresentados na figura 3.4 referem-se às medidas das componentes real e imaginária de  $Z^*$ , feitas com os dispositivos com as seguintes estruturas: (i) ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/Al (3.4a), (ii) ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(3%)/Al (3.4b), (iii) ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(6%)/Al (3.4c) e (iv) ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(8%)/Al (3.4d). Para estas medidas a amplitude  $V_{ac}$  foi de aproximadamente 100 mV e repetiu-se para diferentes valores de  $V_{bias}$ , variando-se de 0 a 8 V.





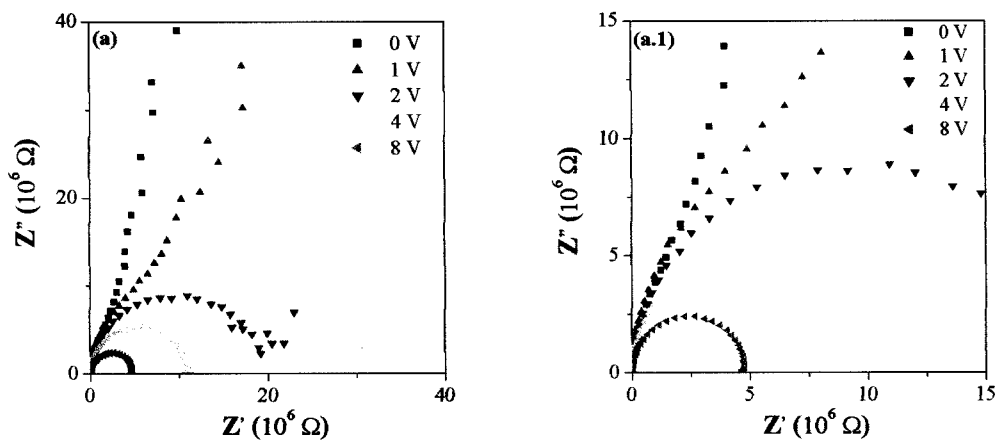
**Figura 3.4** Partes  $Re(Z)$  e  $Im(Z)$  versus frequência obtidos com as amostras (a.1 e a.2) ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/Al, (b.1 e b.2) ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(3%)/Al, (c.1 e c.2) ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(6%)/Al, e (d.1 e d.2) ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(8%)/Al, com  $V_{ac} = 100$  mV. As linhas cheias (—) mostram os ajustes dos resultados experimentais pela equação (3.10).

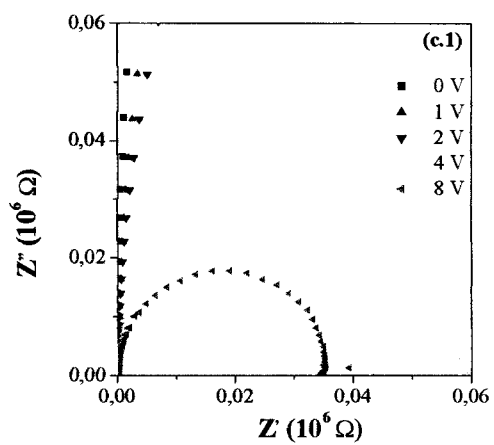
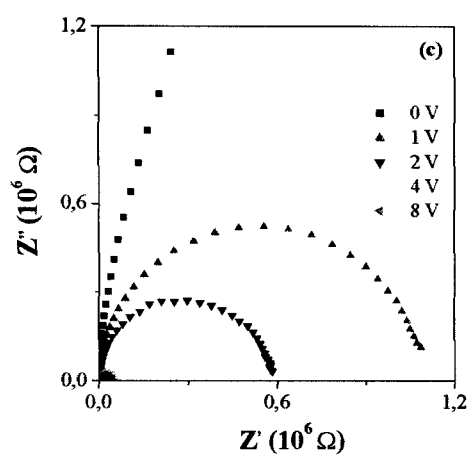
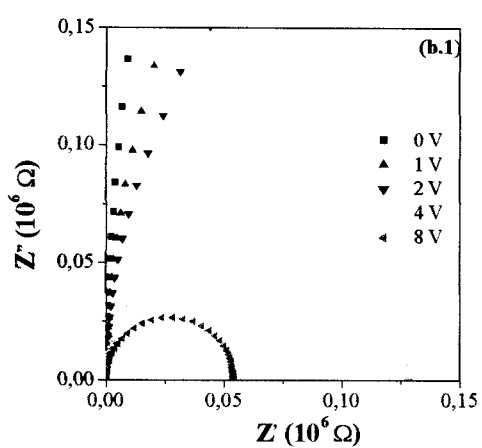
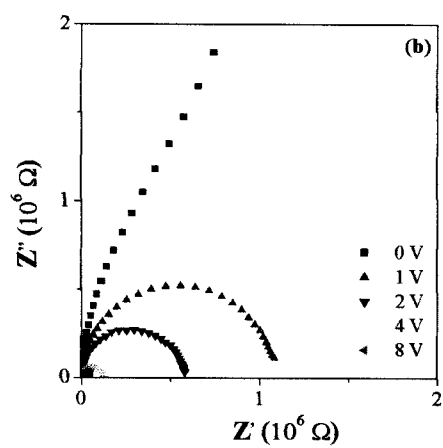
A figura 3.4 (a) mostra os resultados para o dispositivo ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/Al. Para este dispositivo, as respostas  $Z'$  e  $Z''$  pouco dependem do valor de  $V_{bias}$ . Mesmo assim, observa-se que o pico de relaxação em  $Z''$  se desloca para frequências mais altas à medida que  $V_{bias}$  aumenta atingindo 80 Hz para  $V_{bias} = 8$  V. A baixas frequências ( $< 100$  Hz) há uma variação de  $Z'$  de  $\sim 2 \times 10^7 \Omega$  (0 V) até  $\sim 4 \times 10^6 \Omega$  (8 V), denominaremos estes valores de  $Z'$  a baixas frequências de  $Z_{dc}$ . Para altas frequências ( $> 10^5$  Hz)  $Z'$  apresenta um patamar de valor próximo a  $60 \Omega$ , comum para todas as estruturas estudadas. Antecipamos aqui, que esse valor invariável é devido à impedância observada na interface entre o ITO e o polímero luminescente.

Para os dispositivos com os ionômeros PS-PMMA 3 e 6% (figs. 3.4 b e c) observa-se que  $Z'$  diminui com o aumento da tensão dc sobreposta de 0 a 8V, ou seja,  $Z'$  diminui em torno de 40 vezes (50 vezes) para o dispositivo com o ionômero PS-PMMA 3 % (6%). Além

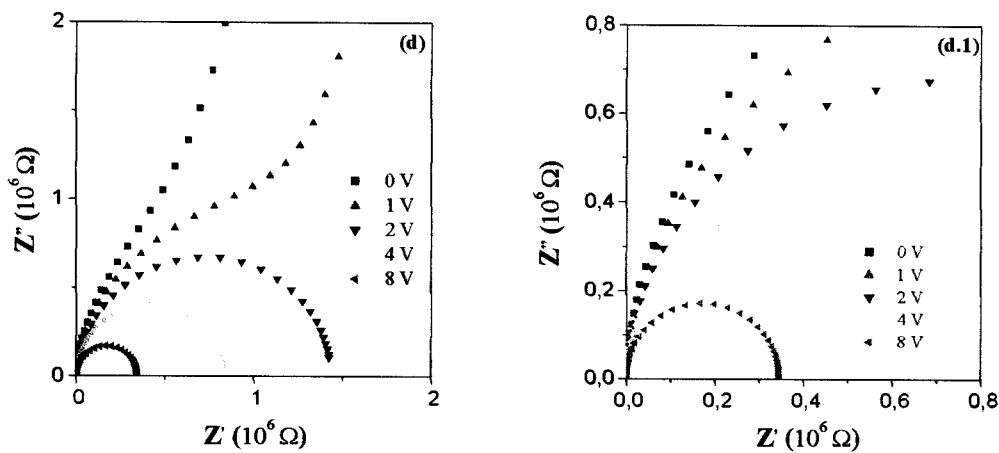
disso, verifica-se que o patamar para  $f \rightarrow 0$  se estende para mais altas frequências com o aumento da tensão dc aplicada, atingindo valores de frequências  $\sim 3 \times 10^3$  Hz ( $4 \times 10^3$  Hz) para o dispositivo ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(3%)/Al (ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(6%)/Al) para  $V_{bias} = 8$  V. Os picos de relaxação se deslocam, também, para altas frequências sendo que a 8 V atinge um valor aproximadamente igual a  $4 \times 10^3$  Hz ( $5 \times 10^3$  Hz) para o dispositivo com ionômero PS-PMMA 3% (6%). A figura 3.4 (d), para o dispositivo ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(8%)/Al, mostra que  $Z'$  a baixas frequências apresenta uma pequena variação(6 vezes) em seu valor com o aumento de  $V_{bias}$ , de 0 a 8 V. A partir desses resultados observa-se que há um comportamento semelhante entre os dispositivos ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(3%)/Al e ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(6%)/Al.

A figura 3.5 mostra diagramas de Argand ( $Z''$  vs.  $Z'$ ) obtidos através das curvas da figura 3.4.









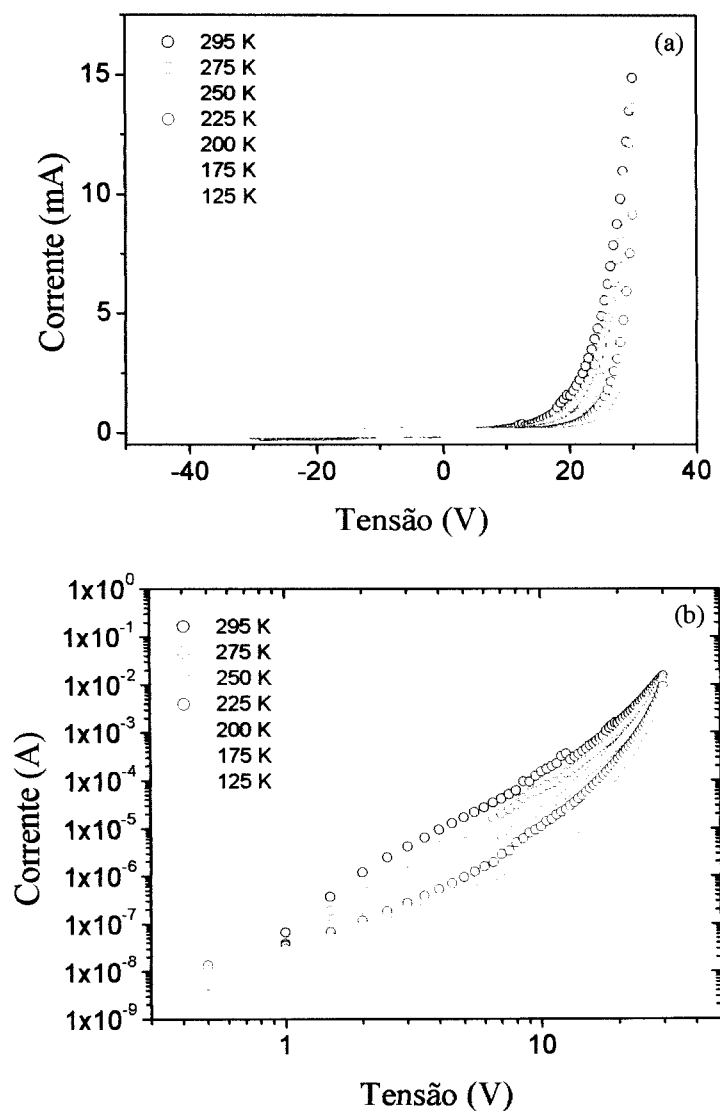
**Figura 3.5** Diagramas de Argand ( $Z''$  vs.  $Z'$ ) variando-se  $V_{\text{bias}}$  para os dispositivos (a) ITO/ $\text{OC}_1\text{OC}_6$ -PPV/Al, (b) ITO/ $\text{OC}_1\text{OC}_6$ -PPV/PS-PMMA(3%)/Al, (c) ITO/ $\text{OC}_1\text{OC}_6$ -PPV/PS-PMMA(6%)/Al e (d) ITO/ $\text{OC}_1\text{OC}_6$ -PPV/PS-PMMA(8%)/Al com  $V_{\text{ac}} = 100$  mV, sendo (a.1), (b.1), (c.1), (d.1) e (e.1) ampliações dos diagramas (a), (b), (c), (d) e (e), respectivamente

O que é possível observar a partir destes resultados é um comportamento similar entre todos os dispositivos estudados, ou seja,  $Z'$  tende a semicírculos com diâmetros menores com o aumento de  $V_{\text{bias}}$ . O diâmetro do semicírculo ( $R_0$ ) está relacionado à resistência total do dispositivo<sup>1</sup>. Para o caso do dispositivo com ionômero 6 % tem-se o menor valor de  $R_0$  a 8 V que está em torno de  $3,5 \times 10^4 \Omega$ , enquanto para o dispositivo ITO/ $\text{OC}_1\text{OC}_6$ -PPV/Al esta valor é aproximadamente  $5 \times 10^6 \Omega$  (duas ordens de grandeza maior). Isto ocorre, muito provavelmente, devido a maior injeção de portadores (elétrons) pela interface  $\text{OC}_1\text{OC}_6$ -PPV/PS-PMMA(6%)/Al em relação a  $\text{OC}_1\text{OC}_6$ -PPV/Al.

### A.3 Medidas I vs. V e de espectroscopia de impedância em função da temperatura

Para um estudo envolvendo efeito de temperatura foi utilizado um dispositivo fabricado em presença de ar. O dispositivo estudado foi o ITO/ $\text{OC}_1\text{OC}_6$ -PPV/PS-PMMA(6%)/Al devido ao fato deste ter apresentado os melhores resultados. As curvas

características I vs. V e de espectroscopia de impedância do dispositivo foram realizadas em um criostato APD como descrito no item 2.9, variando a temperatura de 125 K a 295 K. Os resultados obtidos podem ser vistos nas figuras 3.6 (a e b) em escala linear e log-log.

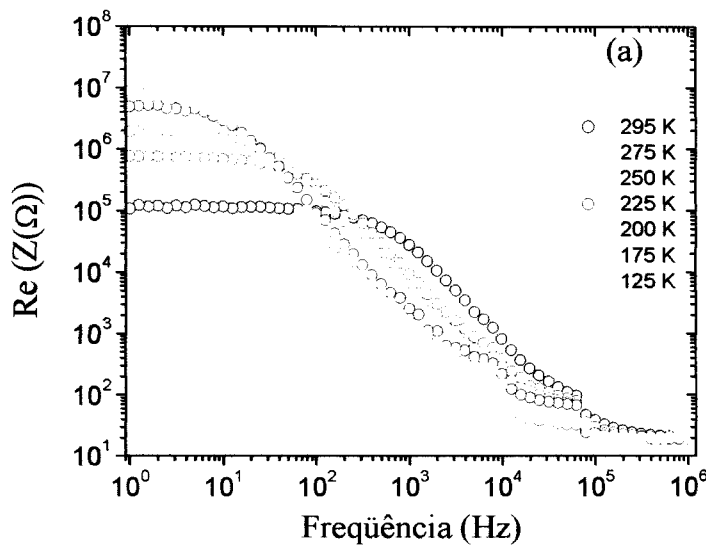


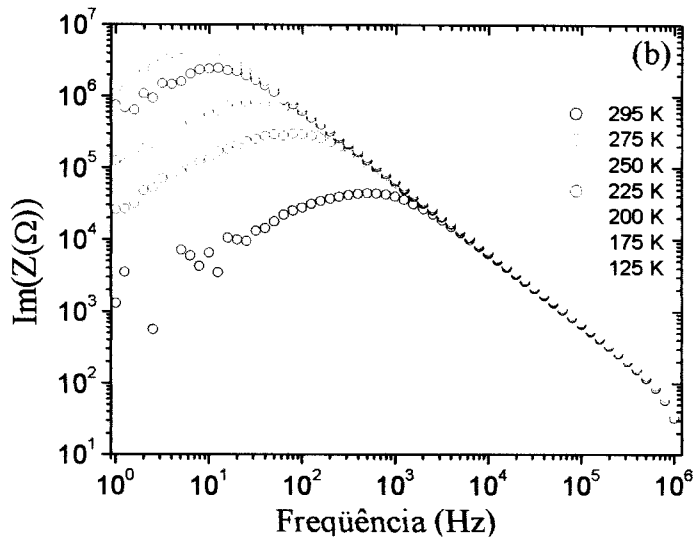
**Figura 3.6** Curva I vs. V em diferentes temperaturas do dispositivo ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(6%)/Al em (a) escala linear e (b) log-log.

É possível observar uma perfeita retificação das curvas; no modo direto o valor da tensão threshold ( $V_0$ ) aumenta à medida que a temperatura diminui, o que está de acordo com

o efeito de injeção controlada por barreira Schottky, ou seja, injeção termiônica. Por outro lado no modo reverso  $V_0$  praticamente independe da temperatura. Além disso, o fator de retificação ( $F_R$ ) dado por  $(I_{dir}/I_{rev})$ , sendo  $I_{dir}$  a corrente no modo direto e  $I_{rev}$  a corrente no modo reverso, está em torno de 200 para 295 K e de 10 para 125 K, a uma tensão de 30 V. Isto mostra a grande influência da temperatura no fator de retificação. Este comportamento evidencia que o processo de injeção predomina sobre o transporte de carga no volume neste dispositivo; o mesmo comportamento foi verificado em dispositivos ITO/MEH-PPV/Al<sup>2</sup>.

A figura 3.7 apresenta as partes real e imaginária da impedância para o dispositivo ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(6%)/Al, com  $V_{ac} = 100$  mV e  $V_{bias} = 3$  V, em diferentes temperaturas.





**Figura 3.7** Partes real e imaginária versus frequência obtidos para o dispositivo ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(6%)/Al, com  $V_{ac} = 100$  mV e  $V_{bias} = 3$  V em diferentes temperaturas.

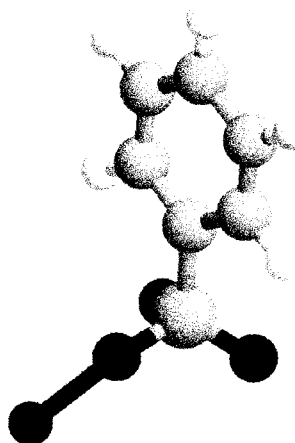
Verifica-se, através destes resultados, que para baixas frequências o valor de  $Z'$  diminui aproximadamente duas ordens de grandeza no intervalo de temperatura observado. Isto se deve provavelmente à dependência da temperatura no abaixamento da barreira Schottky na interface com o Al. Além disso, observa-se que a partir de 225 K as curvas de impedância mostram-se praticamente independentes da temperatura. É interessante destacar que a inclinação das curvas  $Z'$  e  $Z''$  na região entre baixas e altas frequências, é invariável em relação ao campo e a temperatura.

## PARTE B – Modelos teóricos

### B.1 Modelo de injeção e transporte na ETL (dc)

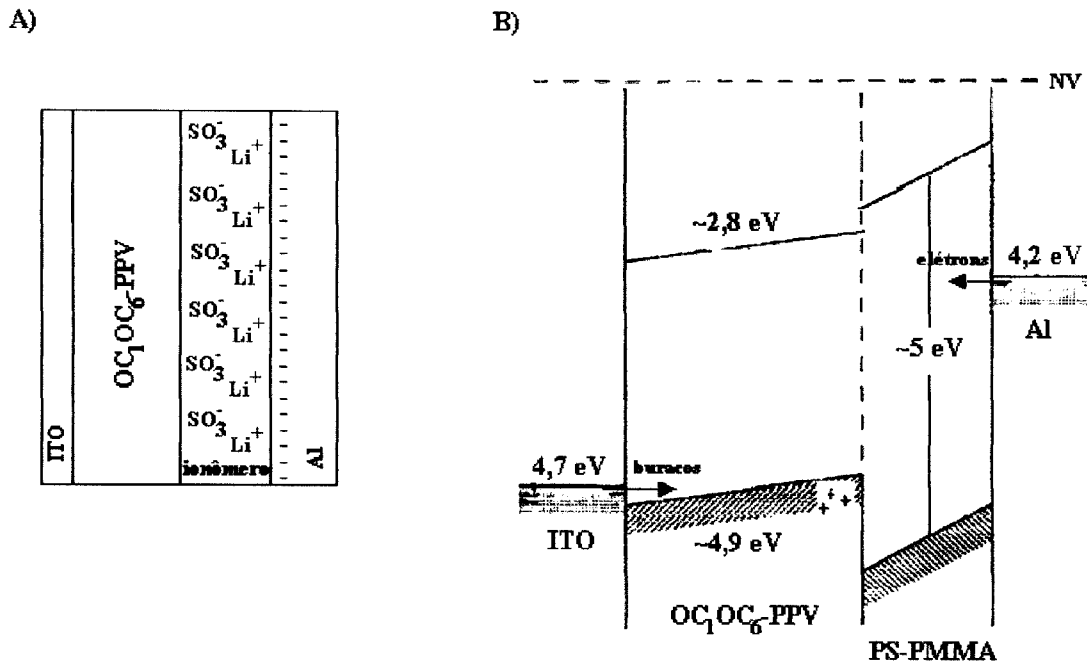
Para explicar a melhora na performance dos dispositivos com camada transportadora de elétrons, faremos uso de algumas hipóteses as quais estão descritas a seguir.

(i) O grupo polar responsável pelo dipolo nos ionômeros é o grupo benzeno sulfônico (fig. 3.8), cujo momento de dipolo na forma de sal de lítio, é  $\mu_d = 10,45 \text{ D}^*$ . Estes dipolos se alinham ao longo do campo elétrico aplicado induzindo mais elétrons no cátodo. Portanto, na interface do ionômero com o alumínio há um acúmulo de polaridade positiva ( $\text{Li}^+$ ) (fig. 3.9 (A)), o que ocasiona um efeito de chaveamento (*switching*) causado pela interação eletrostática nessa interface (ionômero/Al) aumentando a injeção de elétrons pelo eletrodo de  $\text{Al}^{3-4}$ . Após a injeção de elétrons devido a este efeito de chaveamento estes portadores são transportados para o polímero luminescente. O diagrama de bandas de energia para o dispositivo pode ser visto na figura 3.9 (B) em polarização direta.



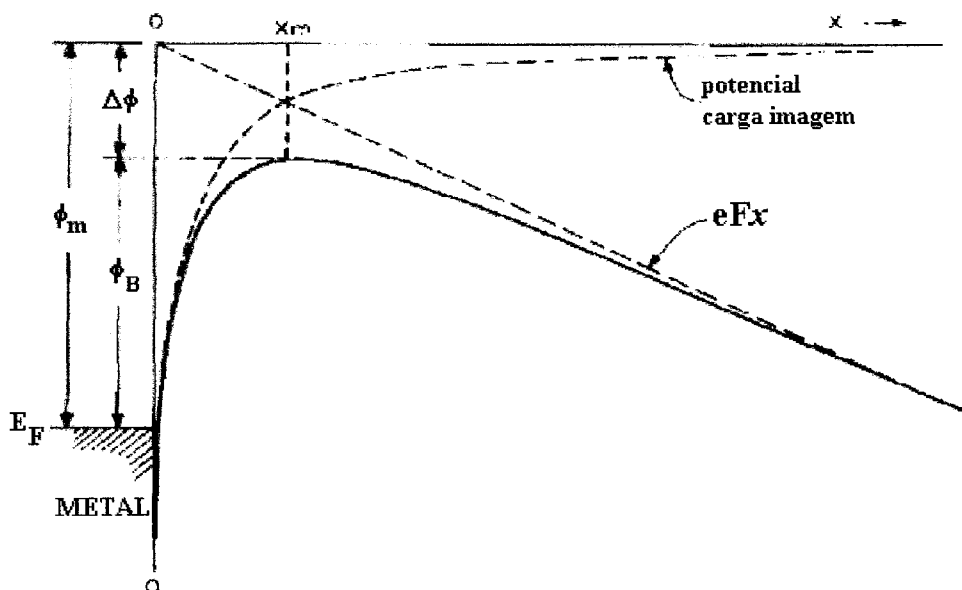
**Figura 3.8** Estrutura molecular do grupo benzeno sulfônico ( - S) (• - O) (• - Li).

\* O momento de dipolo foi estimado por meio do programa HyperChem 5.1 – Molecular Modelling System utilizando o modelo semi-empírico e algoritmo de Polak-Ribiere (Gradiente conjugado).



**Figura 3.9** (A) Ilustração do efeito de alinhamento dos dipolos e (B) diagrama de bandas em polarização direta para o dispositivo ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA/Al.

(ii) Outro fator a ser considerado é a diminuição do efeito de carga imagem nestes dispositivos devido à presença da camada transportadora de elétrons. As alturas das barreiras para injeção de portadores nos contatos são calculadas a partir da função trabalho do eletrodo e dos níveis energéticos do polímero luminescente. Além disso, a barreira para injeção de portadores é reduzida devido a um campo elétrico aplicado e ao efeito de carga imagem, figura 3.10<sup>5</sup>.



**Figura 3.10** Diagrama de banda de energia para a interface entre a superfície do metal e o vácuo. A função trabalho do metal é  $\phi_m$ . A função trabalho efetiva (ou barreira) é diminuída quando um campo elétrico externo é aplicado, a diminuição da barreira é definida pela combinação dos efeitos do campo elétrico aplicado e pelo potencial carga imagem.

Portanto a inserção de uma fina camada do ionômero entre o cátodo e o polímero luminescente, pode causar um aumento no valor de  $x_m$  (ponto de inflexão onde ocorre a superposição dos efeitos de carga imagem e campo elétrico) tendo como consequência a diminuição na barreira de injeção<sup>6-7</sup>.

(iii) Devido à mobilidade dos buracos ser maior que a mobilidade dos elétrons em polímeros luminescentes a recombinação dos portadores para a formação de éxcitons ocorre próximo ao cátodo, onde a probabilidade de um decaimento radiativo é alto devido ao metal<sup>8</sup>. Materiais com alto *gap* de energia, como por exemplo o ionômero, usados como camada injetora de elétrons entre o polímero luminescente e o eletrodo de Al também tem como função bloquear buracos na interface polímero luminescente/ionômero. Isto aumenta a probabilidade de recombinação radiativa dos éxcitons<sup>9</sup>.

(iv) Para o ajuste das curvas experimentais utilizamos o modelo de Conwell e Arkhipov<sup>10-11</sup> que consideram os seguintes mecanismos para injeção de carga em dispositivos eletroluminescentes poliméricos. O transporte de carga ocorre em estados localizados com uma distribuição gaussiana ( $g(E)$ ) de estados (DOS - *density of states*) com variância  $\sigma$ , o qual está centrado em torno de uma energia  $E$ . O evento inicial é a injeção de portadores do nível de Fermi do eletrodo, com uma energia  $\Delta$  abaixo do centro de DOS, para estados localizados a uma distância  $x_0$  da interface. Portanto, o potencial eletrostático do portador a uma distância  $x$  do eletrodo é dado pela superposição de (i) potencial carga imagem, (ii) potencial externo aplicado e (iii) um sítio de energia  $E$ ; o que é dado pela equação (3.1):

$$U(x, E) = \Delta - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon x} - eF_0x + E \quad (3.1)$$

sendo que  $F_0$  é a intensidade do campo externo,  $e$  carga elementar,  $\epsilon$  constante dielétrica do material polimérico e  $\epsilon_0$  permissividade dielétrica no vácuo.

Considerando, então,  $x_0$  como a distância a partir da interface até um determinado estado localizado no interior do polímero, a densidade de corrente de injeção no processo via *hopping* fica definida por:

$$J = ev_0 \int_0^x dx_0 \exp(-2\gamma x_0) w_{\text{esc}}(x_0) \int_{-\infty}^{\infty} dE' \text{Bol}(E') g[U_0(x_0) - E'] \quad (3.2)$$

onde  $a$  é o menor valor de  $x_0$ ,  $w_{\text{esc}}$  é a probabilidade de um portador evitar a recombinação na superfície,  $v_0$  é a frequência de escape do portador no estado localizado e  $\gamma$  é o inverso do comprimento de localização do portador. A função  $\text{Bol}(E)$  é definida por:

$$\text{Bol}(E) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \rightarrow E > 0 \\ 1 \rightarrow E < 0 \end{cases} \quad (3.3)$$



$U_0$  é descrito como energia potencial eletrostática a uma distância  $x$  do eletrodo.

$$U_0(x) = \Delta - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon x} - eF_0x \quad (3.4)$$

Para determinar  $w_{esc}$  é usada a equação unidimensional de Fokker-Planck para a densidade de portador  $p(x)$  sob ação do potencial  $U(x)$ :

$$\frac{d}{dx} \left[ -\frac{\mu(x)p(x)}{e} \frac{dU(x)}{dx} - eD \frac{dp(x)}{dx} \right] = e\delta(x - x_0) \quad (3.5)$$

onde  $\mu$  e  $D$  são, respectivamente, a mobilidade e o coeficiente de difusão do portador e  $\delta$  é a função de Dirac. A mobilidade está relacionada ao coeficiente de difusão  $D$  pela relação de Einstein:

$$\frac{\mu}{D} = \frac{e}{kT} \quad (3.6)$$

A partir de um processo de cálculos e substituições, com  $p(x=a) = 0$  como condição de contorno, nas equações acima se obtém a seguinte equação para a densidade de corrente injetada:

$$J = ev_0 \left\{ \int_a^\infty dx \exp \left[ -\frac{e}{kT} \left( F_0x + \frac{e}{16\pi\epsilon_0\epsilon x} \right) \right] \right\}^{-1} \times \\ \int_a^\infty dx_0 \exp(-2\gamma x_0) \int_a^{x_0} dx \exp \left[ -\frac{e}{kT} \left( F_0x + \frac{e}{16\pi\epsilon_0\epsilon x} \right) \right] \int_{-\infty}^\infty dE \text{Bol}(E') g[U(x_0) - E'] \quad (3.7)$$

(v) Quando há um aumento na concentração iônica dos ionômeros (além de 6%) a mobilidade dos elétrons pode ser reduzida pois os momentos de dipolo formam *agregados* (clusters)<sup>12</sup>. Estes agregados são fases ricas em pares iônicos os quais funcionarão como centros espalhadores de elétrons, portanto diminuindo a injeção de elétrons nos dispositivos. De acordo com nossos resultados a partir da concentração iônica em torno de 6% começa a haver uma diminuição de  $J$  e de  $L$ .

Antes da análise do comportamento da curva  $J$  vs.  $V$ , vamos apresentar o estudo completo das curvas de impedância,  $Z'(\omega)$  e  $Z''(\omega)$ . Essa inversão será feita porque no primeiro caso podemos realizar medidas com tensões elevadas, superiores a 10 V, e o efeito do campo elevado só aparece nestas curvas. Além disso a análise prévia de  $Z^*(\omega)$  é importante por ser mais eficaz ao identificar e separar efeitos de interface e de transporte.

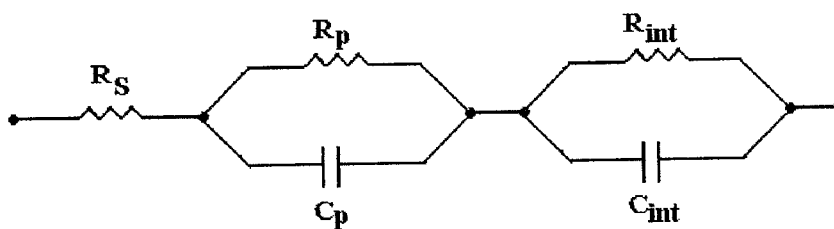
## B.2 Modelo para impedância

Espectroscopia de impedância tem se mostrado uma técnica poderosa para o estudo de processos de relaxação e estruturas de dispositivos tanto de materiais orgânicos quanto de inorgânicos<sup>13-14</sup>.

De um modo geral, para o estudo do comportamento da impedância complexa em dispositivos é útil fazer uso de modelos baseados em circuitos equivalentes<sup>15-16</sup>. Essa é uma maneira simples de descrever as características de uma estrutura contendo uma camada ativa entre dois eletrodos, fazendo uso de associações de elementos de circuito. Capacitores e resistores associados de diversas maneiras têm sido usados como sistemas equivalentes na descrição do comportamento de condução e armazenamento de cargas em materiais não condutores. Resistores são usualmente utilizados para representar a resistência de um dado material, ou a resistência da interface entre dois materiais à passagem de corrente.

Capacitores, por sua vez, são usados para representar o acúmulo de carga nas interfaces, definindo assim tempos de relaxação característicos das estruturas estudadas. Entretanto, muitos podem ser os circuitos equivalentes para representar a impedância complexa de um dado sistema. Porém, a simplicidade do circuito e a consistência dos elementos escolhidos com os processos físicos envolvidos devem ser sempre levados em consideração<sup>17</sup>.

Tendo em vista que a barreira de potencial entre o eletrodo de ITO e o polímero é muito pequena podemos, em primeira aproximação, considerar este contato como ôhmico o qual pode ser representado por uma resistência  $R_S$ . O volume do material, devido à mobilidade dos portadores e às armadilhas pode ser representada, de maneira simplificada, por um circuito RC paralelo. Por um RC paralelo pode ser também representada a interface polímero/metal, que apresenta uma barreira de potencial significativa. A representação deste circuito pode ser visto na figura 3.11.



**Figura 3.11** Associação em série e em paralelo de capacitores e resistores simulando o comportamento de um PLED.

A impedância complexa de um sistema semelhante ao representado na fig. 3.11 pode ser definida como:

$$Z^* = R_S + \frac{R_p}{1 + i\omega R_p C_p} + \frac{R_{int}}{1 + i\omega R_{int} C_{int}} \quad (3.8)$$

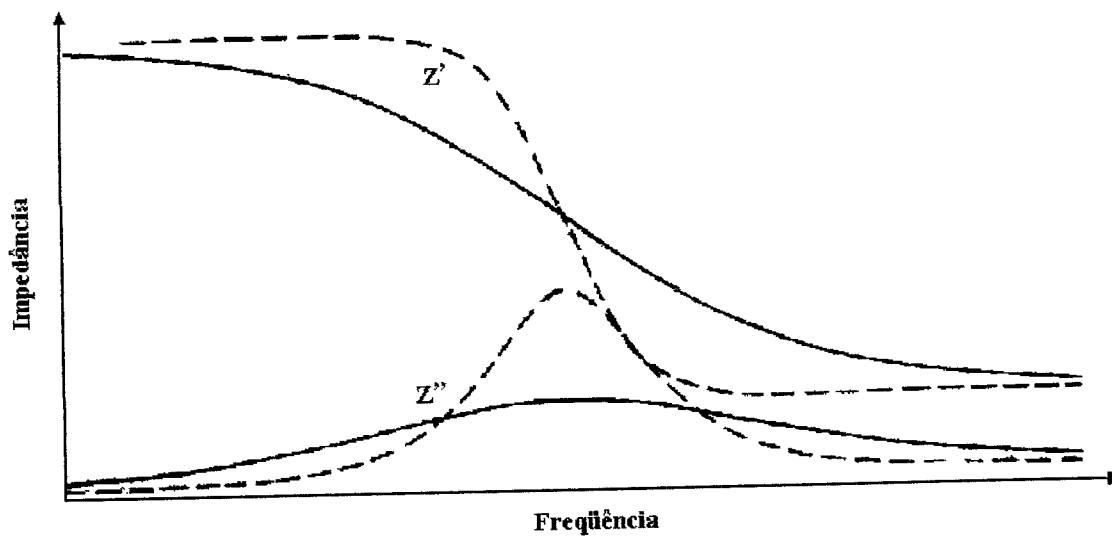
onde  $R_{int}$  e  $C_{int}$  representam a resistência e a capacitância da interface polímero/metal (barreira Schottky),  $R_p$  e  $C_p$  a resistência e a capacitância do volume do polímero,  $R_S$  a resistência do contato ôhmico da interface ITO/polímero, e  $\omega=2\pi f$ . O tempo de relaxação característico é  $\tau=RC$ , para cada um dos circuitos equivalentes, sendo assim a equação (3.8) resulta em:

$$Z^* = R_S + \frac{R_p}{1 + i\omega\tau_p} + \frac{R_{int}}{1 + i\omega\tau_{int}} \quad (3.9)$$

Este modelo, entretanto, não foi satisfatório para ajustar as curvas de impedância experimentais. isto era esperado uma vez que não é esperado um único  $\tau$  para o fenômeno de transporte no polímero e para os efeitos de interface. Este ajuste insatisfatório refletia-se, principalmente na dificuldade em se manter fixa a inclinação do decréscimo de  $Z'(\omega)$  em frequências intermediárias. Por esta razão usamos um parâmetro  $\alpha$ , que simula analiticamente uma distribuição de tempos de relaxação dielétrica em substituição ao de um único tempo de relaxação  $\tau$ . O termo de distribuição de tempos de relaxação ( $\alpha$ ) é inserido substituindo o termo  $i\omega\tau$  da equação (3.9) por um termo  $(i\omega\tau)^{1-\alpha}$ , com  $0 \leq \alpha \leq 1$ <sup>18</sup>. Esta nova equação, equação de Cole-Cole, fornece uma distribuição simétrica dos tempos de relaxação e facilita o desenvolvimento de modelos mais complexos. Sendo assim a equação (3.8) resulta em:

$$Z^* = R_S + \frac{R_p}{1 + (i\omega R_p C_p)^{1-\alpha_p}} + \frac{R_{int}}{1 + (i\omega R_{int} C_{int})^{1-\alpha_{int}}} \quad (3.10)$$

Observa-se que, quando  $\alpha = 0$  esta expressão se reduz à equação eq. (3.8). Os gráficos teóricos para a expressão de Cole-Cole tendem a serem mais largos conforme se aumenta o valor de  $\alpha$ , figura 3.12.



**Figura 3.12** Curvas de impedância real e imaginária a partir da equação de Cole-Cole para  $\alpha = 0,5$  (—) e para  $\alpha = 0$  (----).

## PARTE C – Resultados dos ajustes teóricos

### C.1 Medidas de espectroscopia de impedância

A equação 3.10 expressa o resultado de um modelo para uma estrutura eletrodo(I)/semicondutor/eletrodo(II) usando um esquema de circuitos equivalentes e parâmetros  $\alpha$ s que são parâmetros empíricos os quais substituem as distribuições de tempos de relaxação em cada componente RC do sistema. Portanto, nesse modelo, temos duas “aproximações”: A primeira que vem da simulação do circuito equivalente a um sistema real. A segunda, da introdução empírica de cada parâmetro  $\alpha$ . É bom destacar que, a teoria de circuitos equivalentes vem sendo utilizada com muito sucesso há muitas décadas<sup>18</sup>. O fato de haver numa equação seis parâmetros de ajuste é atenuado porque os resultados experimentais auxiliam na definição de seus valores. Portanto, as análises são qualitativas e semi-quantitativas. Como se observa semicírculos quase perfeitos nos diagramas de Argand (figura

3.5), o valor de  $\alpha$  deve ser muito pequeno. Para o caso de uma única relaxação, ou seja, um único valor de  $\tau$  (relaxação de Debye), o valor de  $\alpha$  é igual a zero. Além disso, o que ajustamos para cada circuito RC não são os valores de R ou de C independentemente, mas sim o valor de  $\tau$ , que é o produto de RC. No regime de altas frequências extraímos diretamente dos resultados experimentais o valor de R da interface ITO/polímero; e no regime de baixas frequências, a soma de  $R_p$  e  $R_{int}$  e do máximo da curva  $Z''(\omega)$  o valor de  $\tau$  (principalmente de  $\tau_p$ ). Todas essas relações reduzem o número total de parâmetros.

A tabela 3.I apresenta os parâmetros obtidos através dos ajustes realizados nas curvas experimentais mostradas nas figuras 3.4, estes ajustes foram realizados utilizando o modelo descrito na equação (3.10).

**Tabela 3.I** Parâmetros obtidos através dos ajustes das componentes  $Re(Z)$  e  $Im(Z)$  apresentadas na figura 3.4 através da equação (3.10) para as amostras ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/Al, ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(3%)/Al, ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(6%)/Al e ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(8%)/Al, sendo que  $R_s$  para todas as amostras é igual a 60 $\Omega$ .

<b>ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/Al</b>						
<b>V(bias)</b>	<b>R<sub>int</sub> (<math>\Omega</math>)</b>	<b>C<sub>int</sub> (F)</b>	<b><math>\alpha_{int}</math></b>	<b>R<sub>p</sub> (<math>\Omega</math>)</b>	<b>C<sub>p</sub> (F)</b>	<b><math>\alpha_p</math></b>
<b>0V</b>	3,6x10 <sup>8</sup>	5x10 <sup>-9</sup>	0,004	4x10 <sup>6</sup>	6x10 <sup>-9</sup>	0,005
<b>1V</b>	8x10 <sup>7</sup>	7x10 <sup>-9</sup>	0,004	4x10 <sup>6</sup>	6x10 <sup>-9</sup>	0,005
<b>2V</b>	1,5x10 <sup>7</sup>	6x10 <sup>-9</sup>	0,004	4x10 <sup>6</sup>	6x10 <sup>-9</sup>	0,005
<b>4V</b>	6,8x10 <sup>6</sup>	9x10 <sup>-9</sup>	0,004	4x10 <sup>6</sup>	6x10 <sup>-9</sup>	0,005
<b>8V</b>	5x10 <sup>5</sup>	2x10 <sup>-8</sup>	0,004	4x10 <sup>6</sup>	6x10 <sup>-9</sup>	0,005

<b>ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/ PS-PMMA(3%)/Al</b>						
<b>V(bias)</b>	<b>R<sub>int</sub> (Ω)</b>	<b>C<sub>int</sub> (F)</b>	<b>α<sub>int</sub></b>	<b>R<sub>p</sub> (Ω)</b>	<b>C<sub>p</sub> (F)</b>	<b>α<sub>p</sub></b>
<b>0V</b>	3,5x10 <sup>7</sup>	1,5x10 <sup>-8</sup>	0,01	9x10 <sup>5</sup>	5x10 <sup>-8</sup>	0,005
<b>1V</b>	1x10 <sup>5</sup>	9x10 <sup>-8</sup>	0,01	8x10 <sup>5</sup>	9x10 <sup>-9</sup>	0,005
<b>2V</b>	2x10 <sup>4</sup>	3x10 <sup>-7</sup>	0,01	5,5x10 <sup>5</sup>	9x10 <sup>-9</sup>	0,005
<b>4V</b>	1x10 <sup>3</sup>	6x10 <sup>-6</sup>	0,01	1,3x10 <sup>5</sup>	9x10 <sup>-9</sup>	0,005
<b>8V</b>	8x10 <sup>2</sup>	2x10 <sup>-5</sup>	0,01	5,4x10 <sup>4</sup>	5,8x10 <sup>-9</sup>	0,005

<b>ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/ PS-PMMA(6%)/Al</b>						
<b>V(bias)</b>	<b>R<sub>int</sub> (Ω)</b>	<b>C<sub>int</sub> (F)</b>	<b>α<sub>int</sub></b>	<b>R<sub>p</sub> (Ω)</b>	<b>C<sub>p</sub> (F)</b>	<b>α<sub>p</sub></b>
<b>0V</b>	3x10 <sup>7</sup>	1,5x10 <sup>-8</sup>	0,004	4,5x10 <sup>5</sup>	2,6x10 <sup>-8</sup>	0,009
<b>1V</b>	9x10 <sup>5</sup>	1,5x10 <sup>-8</sup>	0,004	2x10 <sup>5</sup>	2,6x10 <sup>-8</sup>	0,009
<b>2V</b>	5x10 <sup>5</sup>	1,5x10 <sup>-8</sup>	0,004	1x10 <sup>5</sup>	2,6x10 <sup>-8</sup>	0,009
<b>4V</b>	8x10 <sup>2</sup>	8x10 <sup>-7</sup>	0,004	6x10 <sup>4</sup>	8x10 <sup>-9</sup>	0,009
<b>8V</b>	6x10 <sup>2</sup>	2x10 <sup>-7</sup>	0,004	3,6x10 <sup>4</sup>	8x10 <sup>-9</sup>	0,009

<b>ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/ PS-PMMA(8%)/Al</b>						
<b>V(bias)</b>	<b>R<sub>int</sub> (Ω)</b>	<b>C<sub>int</sub> (F)</b>	<b>α<sub>int</sub></b>	<b>R<sub>p</sub> (Ω)</b>	<b>C<sub>p</sub> (F)</b>	<b>α<sub>p</sub></b>
<b>0V</b>	1x10 <sup>8</sup>	1,3x10 <sup>-8</sup>	0,02	8x10 <sup>5</sup>	7x10 <sup>-9</sup>	0,005
<b>1V</b>	2,5x10 <sup>7</sup>	2,5x10 <sup>-8</sup>	0,02	6x10 <sup>5</sup>	5,5x10 <sup>-9</sup>	0,005
<b>2V</b>	9x10 <sup>5</sup>	8x10 <sup>-9</sup>	0,01	5,5x10 <sup>5</sup>	9x10 <sup>-9</sup>	0,005
<b>4V</b>	7,5x10 <sup>5</sup>	6x10 <sup>-9</sup>	0,01	1x10 <sup>5</sup>	3x10 <sup>-8</sup>	0,005
<b>8V</b>	2,5x10 <sup>5</sup>	7x10 <sup>-8</sup>	0,01	1x10 <sup>5</sup>	2x10 <sup>-8</sup>	0,005

Analisando a tabela 3.I, para o dispositivo ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/Al, é possível observar que há uma pequena variação no valor de  $R_{int}$ , de 0 a 2 V. Sendo que a partir deste valor de  $V_{bias}$  (2 V),  $R_{int}$  apresenta uma diminuição de duas ordens de grandeza, enquanto o valor de  $C_{int}$  apresenta um suave aumento. Este resultado nos leva a uma conclusão muito importante: a partir de 4 V temos um aumento da injeção de portadores pelo eletrodo de Al. Por outro lado, os valores de  $R_p$  e  $C_p$  se mantêm constantes. O valor de  $R_p$ , neste caso, não varia com  $V_{bias}$  devido ao fato de que até este valor de tensão, a condutividade do material se mantêm independente do campo aplicado. O valor de  $4 \times 10^6 \Omega$  obtido para  $R_p$  está de acordo com resultados obtidos para amostras ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/Au, onde o valor para a resistência do OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV está em torno de  $1 \times 10^6 \Omega$ <sup>19</sup>. A condutividade do OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV, calculada por esse modelo, é aproximadamente  $7,5 \times 10^{-8} \text{ S/m}$ , sendo que  $l=300 \text{ nm}$ ,  $A=0,12 \text{ cm}^2$  e  $R_p=4 \times 10^6 \Omega$ .

A partir da análise dos resultados experimentais e dos parâmetros de ajustes apresentados na tabela 3.I observamos um comportamento similar entre os dispositivos ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(3%)/Al e o ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(6%)/Al, sendo que em ambos os casos há uma diminuição abrupta no valor de  $R_{int}$  a partir de 1 V. Além disso, o valor de  $R_p$  diminui com o aumento de  $V_{bias}$  e o valor de  $C_p$  mantêm-se praticamente constante sendo observada apenas uma pequena variação. Esta variação de  $R_p$  se deve, provavelmente, ao aumento do número de portadores no polímero luminescente devido à injeção pelo eletrodo de Al. A condutividade do OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV, calculada a partir dos valores de  $R_p$ , varia de  $3,7 \times 10^{-7} \text{ S/m}$  (0 V) a  $6,1 \times 10^{-6} \text{ S/m}$  (8 V) para a amostra ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(3%)/Al, e para a amostra ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(6%)/Al varia de  $7,3 \times 10^{-7} \text{ S/m}$  (0 V) a  $9,1 \times 10^{-6} \text{ S/m}$  (8 V). A diferença entre ambos os dispositivos do ponto de vista



elétrico se mostra muito sutil, conforme observado nas curvas  $J$  vs.  $V$  mostradas no item A.1.

O dispositivo ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(8%)/Al apresenta uma diminuição de  $R_{int}$  a partir de 2 V, sendo que a partir deste valor de  $V_{bias}$  ocorre uma diminuição da barreira de potencial para a injeção através do cátodo de alumínio. Da mesma forma que os outros dispositivos o valor de  $C_{int}$  apresenta uma suave variação. Além disso, o valor de  $R_p$  tem uma diminuição pequena em função de  $V_{bias}$ .

Todos os dispositivos apresentaram baixos valores de  $\alpha$ , o que representa uma estreita distribuição de tempos de relaxação. Se  $\alpha$  fosse igual a zero, teríamos somente um tempo de relaxação, porém em nosso caso não foi possível modelar as curvas de impedância com valores de  $\alpha$  iguais a zero. Apesar dos dispositivos apresentarem mais de um processo de relaxação, em amostras finas estes processos se sobrepõem<sup>16</sup>. Por essa razão, não é possível identificar os semicírculos nos diagramas de Argand.

As medidas de impedância nos dispositivos mostraram que a interface OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/Al se apresenta como a mais resistiva de todas. Além disso, a proteção da camada polimérica pela camada de ionômero contra a degradação causada pela evaporação do metal (Al) pode contribuir para a variação de  $R_p$  a  $V_{bias} = 0$  V.

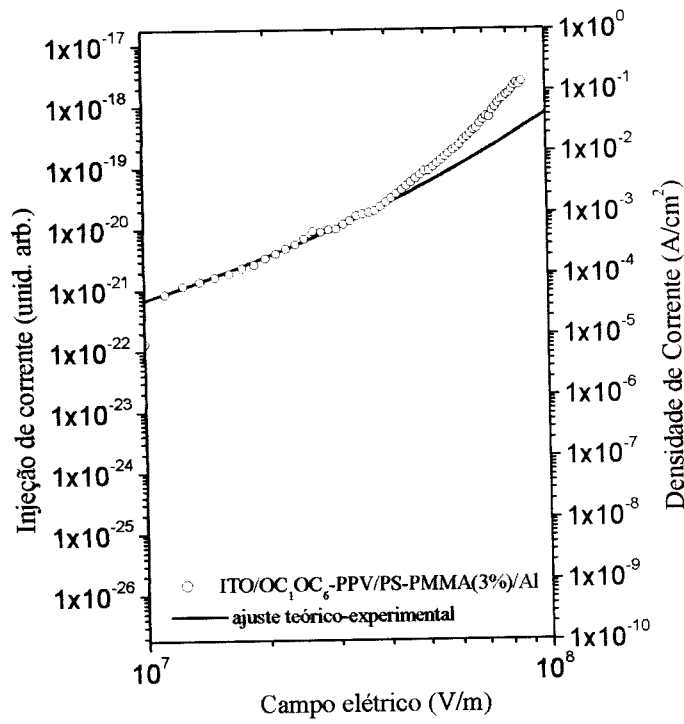
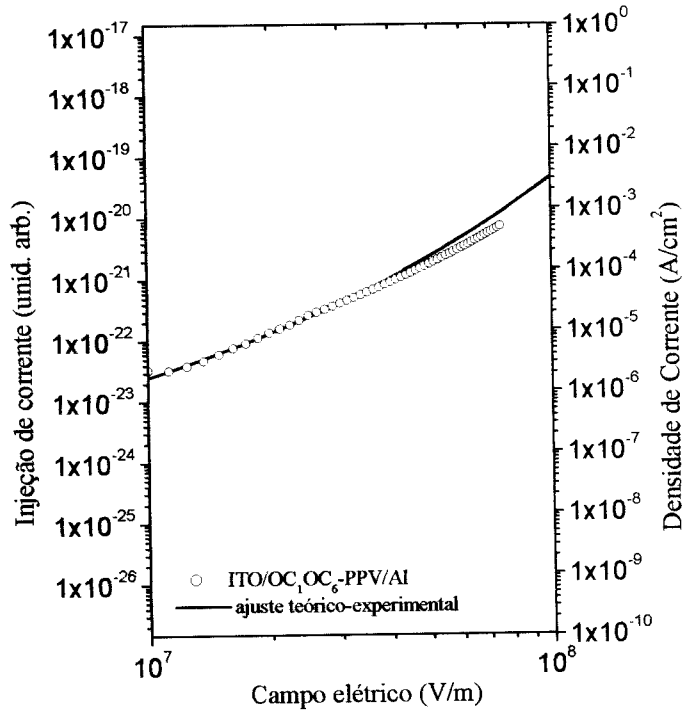
Dos resultados experimentais (figs. 3.1 e 3.4), assim como dos valores dos parâmetros de ajustes mostrados na tabela 3.I, fica claro que a camada de ionômeros inserida entre o polímero luminescente e o cátodo de Al é responsável pelo aumento de corrente no dispositivo e conseqüentemente o aumento da luminância. A inserção da camada de ionômero causa a diminuição da resistência da interface com o alumínio ( $R_{int}$ ) em aproximadamente uma ordem de grandeza quando usamos os ionômeros PS-PMMA(3%) e é ainda maior com o PS-PMMA(6%). Além disso, observamos uma diminuição no valor de  $V_{bias}$  na qual ocorre o

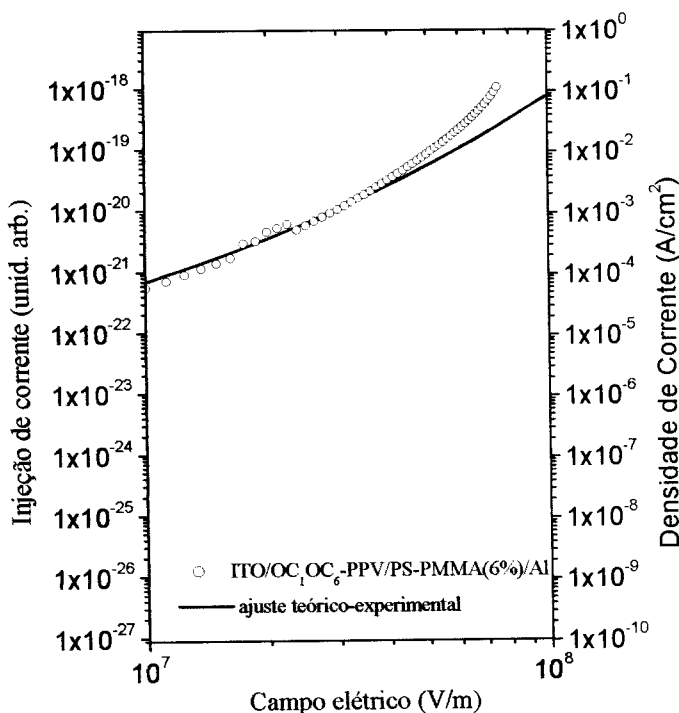
aumento da injeção de elétrons nos dispositivos ( $V_{\text{bias}} = 4 \text{ V}$  para ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/Al e  $V_{\text{bias}} = 2 \text{ V}$  para ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(3%)/Al e ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(6%)/Al). Por outro lado, é possível ver que o uso do ionômero PS-PMMA(8%) apresenta valores intermediários entre o dispositivo ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/Al e os dispositivos com os ionômeros PS-PMMA(3%) e PS-PMMA(6%), o que está de acordo com os resultados obtidos para as medidas  $J$  vs.  $V$  e  $L$  vs.  $V$ .

Como, em princípio, a condutividade do OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV deve ser a mesma em qualquer dispositivo a sua espessura não deve variar muito, muito provavelmente as diferenças nas curvas  $J$  vs.  $V$  e de impedanciometria na região de baixa frequência são oriundas do efeito de interface.

## C.2 Medidas dc

As figuras abaixo mostram os ajustes realizados nas amostras ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/Al, ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(3%)/Al e ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(6%)/Al através do modelo de Conwell e Arkhipov descrito no item B.1, utilizando a equação (3.7) tendo como parâmetros os seguintes valores:  $\sigma = 0,08 \text{ eV}$ ,  $\gamma = 10^8 \text{ cm}^{-1}$  e  $a = 0,6 \text{ mm}$ .

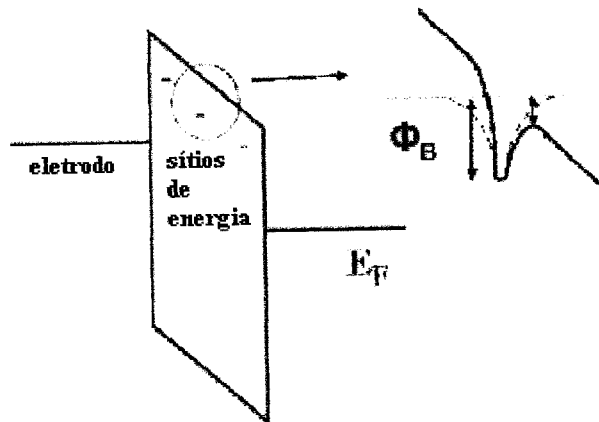




**Figura 3.13** Curva J vs. E para as amostras ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/Al ( $\Delta = 0,5$  eV), ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(3%)/Al ( $\Delta = 0,4$  eV) e ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/PS-PMMA(6%)/Al ( $\Delta = 0,4$  eV). As linhas contínuas representam os ajustes realizados através da equação (3.7).

Podemos observar que o ajuste da curva J vs. E para o dispositivo ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/Al pela equação (3.7) é muito bom tendo como parâmetro  $\Delta = 0,5$  eV. Por outro lado, as curvas para os dispositivos com ionômeros (3 e 6%) foram mais bem ajustadas com  $\Delta = 0,4$  eV. Os parâmetros obtidos são compatíveis com as propriedades do material e próximo a valores relatados na literatura<sup>10</sup>. Desses resultados podemos concluir que a hipótese de abaixamento da barreira no cátodo fica fortalecida, porém não é suficiente para explicar o aumento de até duas ordens de grandeza na corrente. A polarização interna da camada transportadora de elétrons deve contribuir em duas frentes, facilitando a injeção de elétrons pelo cátodo e fornecendo energia aos portadores (devido ao campo de polarização) para a injeção na interface ETL/polímero (ver figura 3.9B).

Porém, estas curvas apresentam um desvio do ajuste para altos campos ( $> 4 \times 10^7$  V/m), que estão relacionados com fenômenos de transporte. Este desvio pode ser explicado através do efeito de Poole-Frenkel<sup>20-21</sup>, que é a dependência exponencial da mobilidade com o campo elétrico aplicado. De acordo com a lei de Poole-Frenkel:  $\mu \equiv \mu_0 \exp\left[\sqrt{E/E_0}\right]$ , onde os parâmetros  $\mu_0$  e  $E_0$  dependem da amostra e da temperatura. A perda da linearidade pode ser atribuída ao efeito da diminuição da barreira dos sítios energéticos ( $\phi_B$ ), figura 3.14. Portanto, para as amostras contendo os ionômeros 3% e 6% a mobilidade varia a altos campos devido à diminuição energética dos sítios de energia localizados na interface, e este fato não é considerado no modelo desenvolvido por Arkhipov.



**Figura 3.14** Esquema do mecanismo de condução de Poole-Frenkel.

<sup>1</sup> K. Potje-Kamloth, **Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials** (5), Academic Press, London, 2001.

<sup>2</sup> L.F. Santos, Estudos de processo de transporte em dispositivos poliméricos emissores de luz, Tese de doutoramento, Instituto de Física de São Carlos (USP), 2003.

<sup>3</sup> R.C. Hughes, **J. Appl. Phys.**, 51, 5933, 1981.

<sup>4</sup> R.C. Hughes, **J. Non-Cryst. Solids**, 35, 1011, 1980.

- 
- <sup>5</sup> A.B. Walker, A Kambili, S.J. Martin, **J Phys.: Condens. Matter**, 14, 9825, 2002.
- <sup>6</sup> M.N. Bussac, D. Michoud, L. Zuppiroli, **Phys. Re. Lett.**, 81, 1678, 1998.
- <sup>7</sup> E. Tutis, M.N. Bussac, L. Zuppiroli, **Appl. Phys. Lett.**, 75, 3880, 1999.
- <sup>8</sup> T. Zyung , H-K. Shim & I-N Kang, in **Electrical and optical polymer systems**, J.D. Gresse, Ed.; Publisher 270 Madison Avenue, New York, N.Y. 10016,1998, Chapter 27.
- <sup>9</sup> A.R. Brown, D.D.C. Bradley, J.H. Burroughes, R.H. Friend, N.C. Greenham, P.L. Burn, A.B. Holmes, A. Kraft, **App. Phys. Lett.**, 61, 2793, 1992.
- <sup>10</sup> E.W. Conwell, M.W. Wu, **App. Phys Lett.**, 70, 1867,1997.
- <sup>11</sup> V.I. Arkhipov, E.V. Emelianova, Y. H. Tak, H.Bässler, **J. App. Phys**, 84, 848, 1998.
- <sup>12</sup> T.-W. Lee, O-Ok Park, L-M. Do, T. Zyung, T. Ahn, H-K. Shim, **J. Appl. Phys**, 90, 2128, 2001.
- <sup>13</sup> J.R. Macdonald, **Impedance Spectroscopy**, Wiley, New York, 1987.
- <sup>14</sup> M. Meier, **J. Appl. Phys**, 82, 1961,1997.
- <sup>15</sup> I.H. Campbell, D.L. Smith and J.P. Ferraris, **Appl. Pys. Lett.** 66, 3030, 1995.
- <sup>16</sup> A.J. Campbell, D.D.C. Bradley and D.G. Lidzey, **J. Appl. Phys.** 82, 6326, 1997.
- <sup>17</sup> K. Potje-Kamloth, **Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials**, 5, Academic Press, London, 2001.
- <sup>18</sup> C.J.F. Böttcher & P. Bordewijk, **Theory of electric polarization-vol II**, chapter 9, Elsevier Scient. Pub. Comp., Netherlands, 1978.
- <sup>19</sup> R:F. Bianchi, “Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos”, Tese de doutoramento, Instituto de Física de São Carlos (USP), 2002.
- <sup>20</sup> S.V. Rakhmanova, E.M. Conwell, **Synth. Met.** 116, 389, 2001.
- <sup>21</sup> G. Yepifanov, **Physical Principles of Microelectronics**, Mir Publishers, 1974.

## Capítulo 4

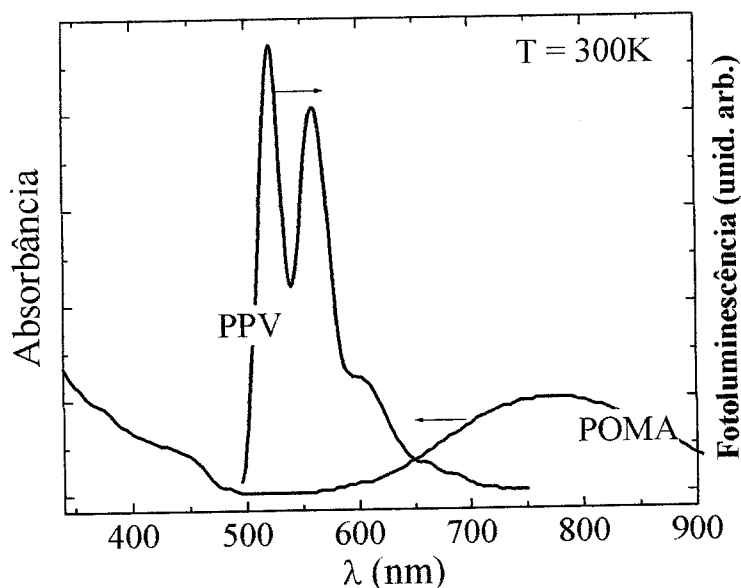
## 4 Dispositivos eletroluminescentes poliméricos LBL-PPV com camada de POMA

Usualmente o PPV é obtido a partir de conversão térmica de um polímero precursor, o poli(cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno) (PTHT). Esta conversão térmica é realizada a altas temperaturas ( $>200^{\circ}\text{C}$ ) por aproximadamente 6 horas em vácuo. Porém, esta conversão térmica produz defeitos estruturais ao longo da cadeia do PPV, especialmente defeitos termo-oxidativos.<sup>1-2</sup> Outra desvantagem da alta temperatura de conversão se deve ao fato deste processo não ser compatível com o processamento do PPV em dispositivos de multicamadas, como por exemplo causando a mudança na condutividade de materiais como a polianilina (PANI). A PANI, por exemplo, diminui drasticamente sua condutividade a temperaturas acima de  $100^{\circ}\text{C}$ .<sup>3</sup> Esta dificuldade pode ser superada utilizando o processo de conversão do PPV a menores temperaturas, no qual o contra-íon  $\text{Cl}^{-}$  do PTHT é substituído pelo íon DBS-sal de sódio do ácido dodecilbenzenosulfonado.<sup>4</sup> Neste capítulo serão apresentados os resultados do estudo das propriedades elétricas de filmes luminescentes de PPV e POMA produzidos a partir da técnica LBL em PLEDs, sendo que a POMA tem função de camada transportadora de buracos nos PLEDs fabricados.

### 4.1 Resultados

A figura 4.1 mostra a possibilidade da utilização da POMA (10 camadas) como eletrodo transparente em PLEDs com camada ativa de PPV. A camada de aproximadamente 60 nm de POMA não absorve na região entre 450 nm e 700 nm formando uma janela para a emissão do PPV.

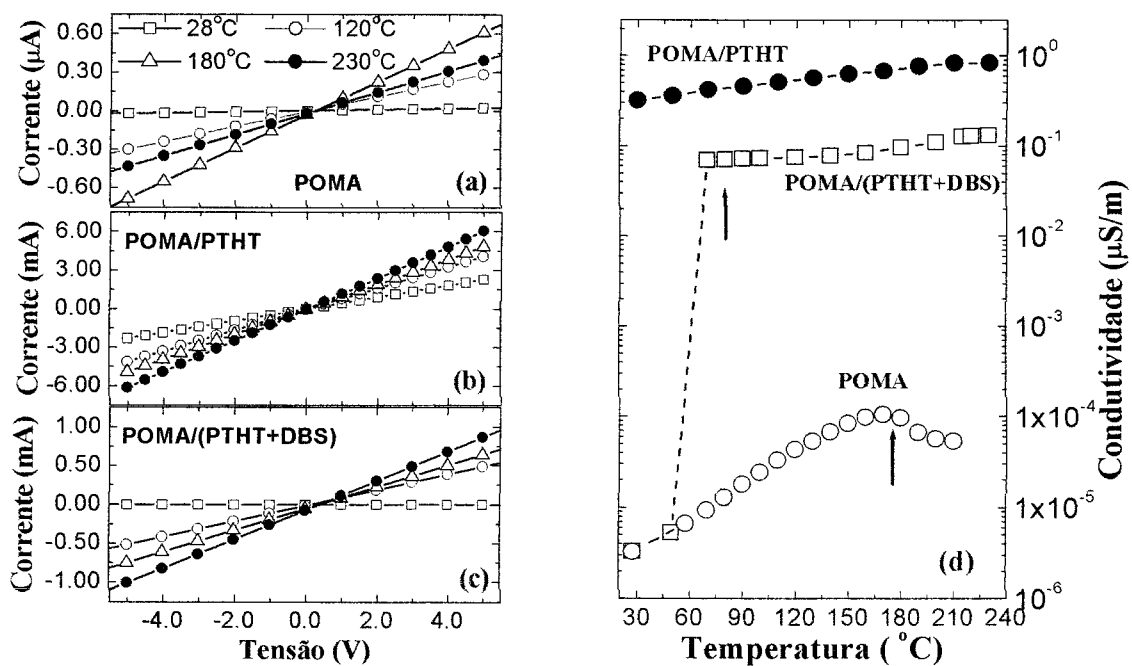




**Figura 4.1** Espectro de absorção, na região UV-vis, do filme com 10 camadas de POMA (60 nm) fabricado por LBL; e espectro de emissão de um filme spin-coating de PPV convertido a 230°C durante 2 horas sob vácuo.

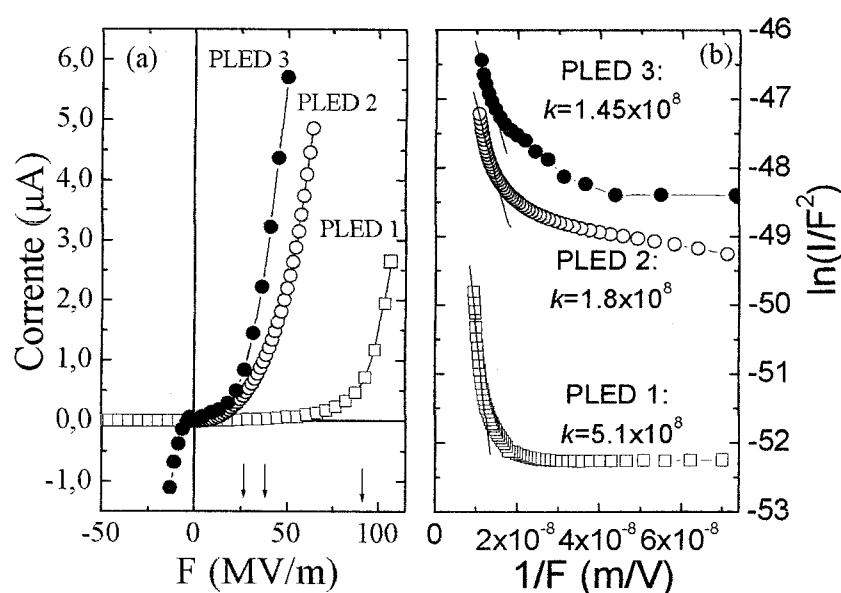
A figura 4.2 mostra curvas  $I$  vs.  $V$  a diferentes temperaturas (28, 120, 180 e 230°C) para a POMA depositada em eletrodos interdigitados de cromo-ouro. Sendo a fig. 4.2 (a) para a POMA, fig. 4.2 (b) para POMA coberta com filme spin-coating de filme de PTHT e POMA coberta com 20 bicamadas de PTHT-DBS por LBL, fig. 4.2 (c). A linearidade das curvas  $I$  vs.  $V$  indicam que a interface Au/POMA tem altura de barreira baixa para a injeção de buracos, o que é consistente com valores de 0,1 a 0,2 meV obtidos para interface Au/PANI.<sup>5</sup> Além disso, o contato na interface pode ser considerado tipo ôhmico o que nos permite estimar a condutividade da camada de POMA. A figura 4.2 (d) mostra como a condutividade ( $\sigma$ ) da POMA varia com a temperatura de 28 a 230°C (taxa de aquecimento de 1°C/min). É possível observar que a condutividade da POMA aumenta com a temperatura o que é atribuído à modificação conformacional das cadeias de POMA como sugerido para a PANI por Han *et al.*<sup>6</sup>. Acima de 160°C a condutividade da POMA cai devido à degradação térmica e desdopagem. Este comportamento é similar ao da PANI, porém com uma maior

estabilidade térmica pois a condutividade da PANI diminui a partir de 100°C. No caso da amostra POMA/PTHT(*spin-coating*) a condutividade é 5 ordens de magnitude maior que para a estrutura somente com POMA a temperatura ambiente. Esta alta condutividade está consistente com a dopagem da camada de POMA pela difusão do HCl a partir da solução do precursor do PPV durante o processo de *spin-coating*. A condutividade da amostra POMA/(PTHT+DBS) é a mesma da estrutura com a POMA a baixas temperaturas, porém ocorre um aumento em 4 ordens de grandeza devido à eliminação do DBS devido ao tratamento térmico<sup>7</sup>. Após a eliminação do DBS, a condutividade permanece constante acima de 230°C. A estabilidade da POMA a altas temperaturas mostra a possibilidade da fabricação de dispositivos multicamadas utilizando o PPV como camada ativa.



**Figura 4.2** Curva I vs. V característica das estruturas (a) POMA, (b) POMA/PTHT (*spin-coating*), (c) POMA/PTHT+DBS(LBL), para diferentes temperaturas (d) Condutividade da camada de POMA em função da temperatura (28 a 230°C).

A figura 4.3 mostra a caracterização I vs. F dos dispositivos ITO/PPV/Al (PLED1), ITO/POMA/PPV(*spin-coating*)/Al (PLED2) e ITO/POMA/PPV+DBS(LBL)/Al (PLED3), a temperatura ambiente. Em polarização direta (ITO polarizado positivamente) as curvas para os dispositivos se mostram similares. A baixos campos, a corrente aumenta com a introdução da camada de POMA, por exemplo, a 50 MV/m a corrente aumenta de 0,06  $\mu\text{A}$  (PLED1) para 2,16  $\mu\text{A}$  (PLED2). No caso do PLED3 a corrente apresenta-se ainda maior com valor em torno de 5,7  $\mu\text{A}$ .



**Figura 4.3** (a) Curvas I vs. F características e (b) gráficos Fowler-Nordheim para os dispositivos PLED1, PLED2 e PLED3 em modo direto.

A tensão de operação dos dispositivos com o uso da camada de POMA foi reduzida em  $\sim 40\%$  (PLED2) e  $\sim 30\%$  (PLED3) quando comparado com o dispositivo PLED1. Para a polarização reversa é possível observar que as curvas I vs. F apresentam diferença no formato. Por exemplo, o PLED3 apresenta uma corrente reversa a baixos campos ( $\sim -20$  MV/m) devido a íons DBS que permanecem na camada de PPV após a conversão térmica.

O aumento na corrente de injeção e a diminuição da tensão de operação se devem ao tamanho da altura da barreira entre a o ITO e a POMA. A altura da barreira pode ser estimada usando a teoria de injeção por tunelamento (Fowler-Nordheim) que é dada pela equação abaixo:

$$I \propto F^2 \exp\left(-\frac{k}{F}\right) \quad (4.1)$$

onde  $I$  é a corrente,  $F$  é o campo elétrico e  $k$  é um parâmetro que depende do contato metal polímero e do tipo da barreira. Consideraremos uma barreira triangular onde  $k$  é dado por<sup>8</sup>:

$$k = \frac{4 \times \sqrt{2m_{eff}} \phi^{3/2}}{3e\hbar} \quad (4.2)$$

onde  $\phi$  é a altura da barreira,  $m_{eff}$  é a massa efetiva dos buracos injetados na camada do polímero, e carga eletrônica, e  $\hbar = h/2\pi$ , sendo  $h$  a constante de Planck. A figura 4.3 mostra as curvas  $I$  vs.  $F$  dos PLEDs ajustadas de acordo com a equação (4.1). É observada uma dependência linear a altos campos ( $< 2 \times 10^{-8}$  m/V), como prediz a teoria. Para estimar a altura da barreira nesta região assumimos que  $F$  é constante através do dispositivo e que a massa efetiva dos portadores é aproximadamente a massa do elétron livre ( $m_{eff} = m_0$ ). Os valores obtidos foram :  $\phi_1 = 180$  meV (PLED1),  $\phi_2 = 90$  meV (PLED2) e  $\phi_3 = 75$  meV (PLED3). O baixo valor de  $\phi_2$  demonstra que a POMA é termicamente estável após a conversão a altas temperaturas (230°C) do PPV. A menor altura de barreira ( $\phi_3$ ) indica que a combinação do eletrodo ITO/POMA com o processo de co-dopagem com DBS, a baixas temperaturas de conversão, produzem menos

defeitos estruturais e reduz o processo de desdopagem da camada de POMA. Por outro lado, a camada de POMA tem a função de proteger o ITO de um ataque químico através do ácido produzido na conversão do PPV<sup>9</sup>. Os valores de  $\phi_2$  e  $\phi_3$  são similares aos obtidos por estruturas ITO/PANI/MEH-PPV/Al onde a barreira diminui de  $\sim 0,2-0,24$  eV para  $0,08-0,12$  eV devido à incorporação da camada de PANI<sup>7</sup>.

---

<sup>1</sup> B. H. Cumpston and K. F. Jensen. **TRIP** 4, 151 1996.

<sup>2</sup> W. Holzer, A. Penzkofer, M. Pichlmaier, D. D. C. Bradley, W. J. Blau., **Chem. Phys.** 248, 273 1999.

<sup>3</sup> J. Stejskal, I. Sapurina, J. Prokes and J. Zemek, **Synth. Met.** 105, 195, 1999.

<sup>4</sup> A. Marletta, D. Gonçalves, O. N. Oliveira Jr, R. M. Faria and F. E.G. Guimarães, **Adv. Mater.** 12, 69 2000.

<sup>5</sup> Y. Yang and A. J. Heeger, **Appl. Phys. Lett.** 64, 1245 1994.

<sup>6</sup> M.G. Han, Y.H. Lee, S.W. Byun, S.S. Im, **Synth. Met.** 124, 337, 2001.

<sup>7</sup> A. Marletta, D. Gonçalves, O. N. Oliveira Jr, R. M. Faria and F. E.G. Guimarães, **Adv. Mater.** 12, 69, 2000.

<sup>8</sup> S. M. Sze, **Physics of Semiconductor devices**, Wiley, New York, 1981.

<sup>9</sup> Th. Kugler, A. Anderson, Lögdlund, A. B. Holmes, X. Li and W. R. Salaneck, **Synth. Met.** 100, 163 (1999).

## Capítulo 5

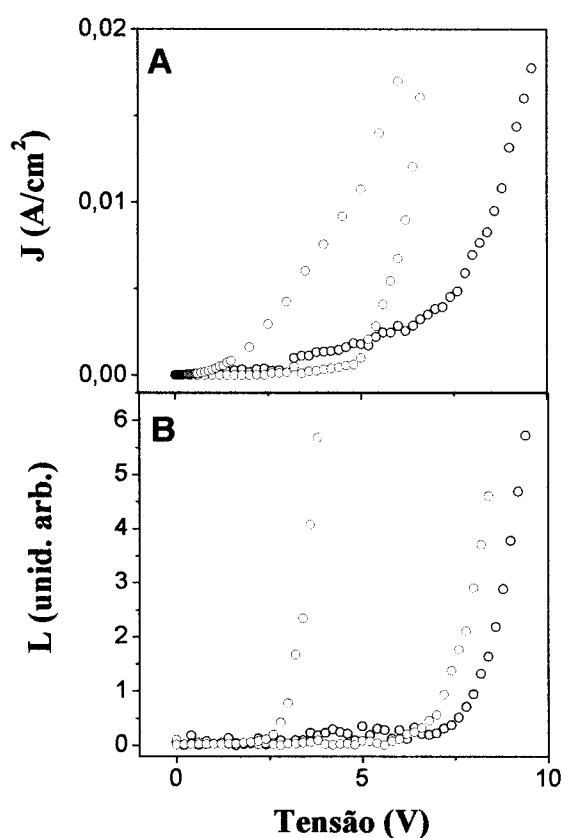
## 5 Dispositivos eletroluminescentes poliméricos fabricados pela técnica Langmuir-Blodgett (LB)

Filmes fabricados pela técnica LB têm como característica a uniformidade, possibilidade de organização das moléculas no filme, controle de espessura, havendo indicações que por esta técnica os filmes apresentam um menor índice de defeitos<sup>1</sup>. Apesar destas características há poucos trabalhos relatados na literatura sobre dispositivos eletroluminescentes fabricados a partir de filmes LB; e estes trabalhos em sua maioria utilizam o MEH-PPV como camada ativa dos dispositivos<sup>2-3-4</sup>. A motivação do estudo de LEDs de polímero usando a técnica LB em sua deposição deu-se por duas razões. A primeira, porque observamos que a reprodutibilidade dos resultados de curva J vs. V e L vs. V nessas estruturas foram muito boas, superiores aos outros dispositivos com deposição *casting*. É bom frisar que a reprodutibilidade é essencial a esses dispositivos. A segunda razão vem da exploração da orientação molecular que confere à luz emitida uma polarização preferencial que esta relacionada à essa propriedade. Este estudo está apresentado no capítulo 6<sup>5-6</sup>.

Duas classes de dispositivos foram estudadas: (i) dispositivos de camada simples com estrutura do tipo ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB)/Al e (ii) dispositivos multicamadas: ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB)/PS-PMMA(LB)/Al e ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB)/PS-PMMA(3%)(LB)/Al. O polímero OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV foi depositado pela técnica LB como descrito no item 2.8.3.2 com 51 camadas. O ionômero PS-PMMA(3%) e o copolímero PS-PMMA também foram depositados pela técnica LB conforme descrito no item 2.8.4.1. Os dispositivos foram caracterizados eletricamente através de medidas J vs. V, L vs. V e espectroscopia de impedância.

### 5.1 Medidas J vs. V e L vs. V

A figura 5.1 mostra as curvas J vs. V e L vs. V característica dos dispositivos estudados. As medidas foram realizadas em atmosfera inerte. A espessura dos filmes LB de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV de 51 camadas era em torno de 90 nm, medida por AFM (*atomic force microscopy*), sendo que a área do eletrodo de Al é de 0,2 cm<sup>2</sup>. Os filmes do copolímero (PS-PMMA) e do ionômero (PS-PMMA-3%) apresentaram espessuras em torno de 5 nm.



**Figura 5.1** Curvas características (A) J vs. V e (B) L vs. V dos dispositivos ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB-51 camadas)/Al (○), ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB-51)/PS-PMMA(LB)/Al (◻) e ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB-51)/PS-PMMA(3%)(LB)/Al (◻).

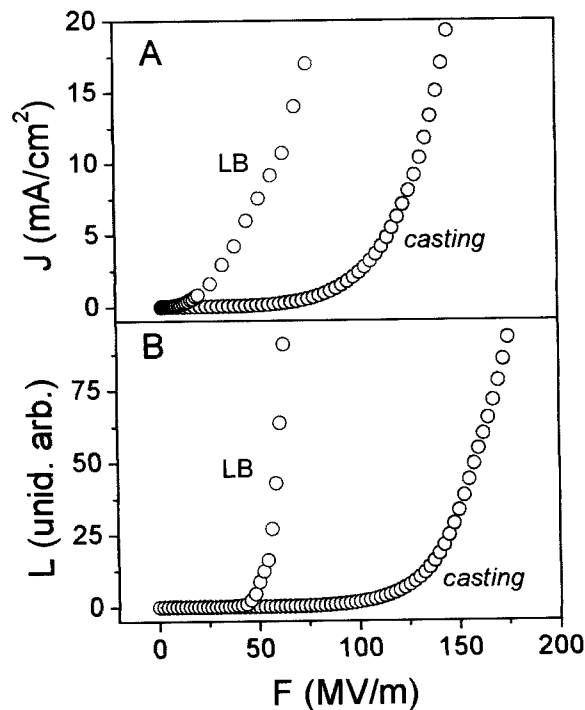


A curva  $J$  vs.  $V$  para o dispositivo ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB-51 camadas)/Al mostra um comportamento típico de PLEDs com uma tensão *threshold* ( $V_0$ ) em torno de 5 V. Além disso, vemos que a curva  $L$  vs.  $V$  acompanha a curva  $J$  vs.  $V$ , sendo que a tensão em que o dispositivo acende ( $V_{onset}$ ) está em torno de 8 V.

Para o dispositivo ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB-51)/PS-PMMA/Al a tensão *threshold* está em torno de 4 V e  $V_{onset} = 6$  V. No caso do dispositivo com o ionômero PS-PMMA (3%) como camada transportadora de elétrons temos  $V_0 = 2$  V e  $V_{onset} = 4$  V.

O aumento da performance do dispositivo LB, quando incorporamos a camada de ionômero, está claramente ilustrada nas curvas  $J$  vs.  $V$  e  $L$  vs.  $V$  da figura 5.1. A densidade de corrente do dispositivo usando o ionômero com 3% de grau de sulfonação (ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB-51)/PS-PMMA(3%)(LB)/Al) é uma ordem de grandeza maior a 5 V em relação ao dispositivo ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB-51)/Al. Além disso, a tensão em que o dispositivo acende diminuiu de 8 V para o dispositivo ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB-51)/Al para 4 V quando se usa o ionômero PS-PMMA(3%) como camada transportadora de elétrons. A explicação para o aumento da injeção de elétrons e da luminância do dispositivo contendo o ionômero é feita de maneira análoga aos dispositivos *casting* com ionômero descrita no capítulo 3, item B.1. A incorporação do copolímero PS-PMMA não apresenta aumento significativo nas propriedades dos dispositivos. Isto é observado pois no copolímero não há a presença de anions e cátions.

Além disso, os dispositivos fabricados pela técnica LB apresentam um aumento na densidade de corrente e na luminância quando comparado com dispositivos fabricados pela técnica *casting*, isto pode ser observado na figura 5.2 onde se compara o dispositivo ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB)/PS-PMMA(3%)(LB)/Al e o ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(*casting*)/PS-PMMA(3%)(*casting*)/Al.



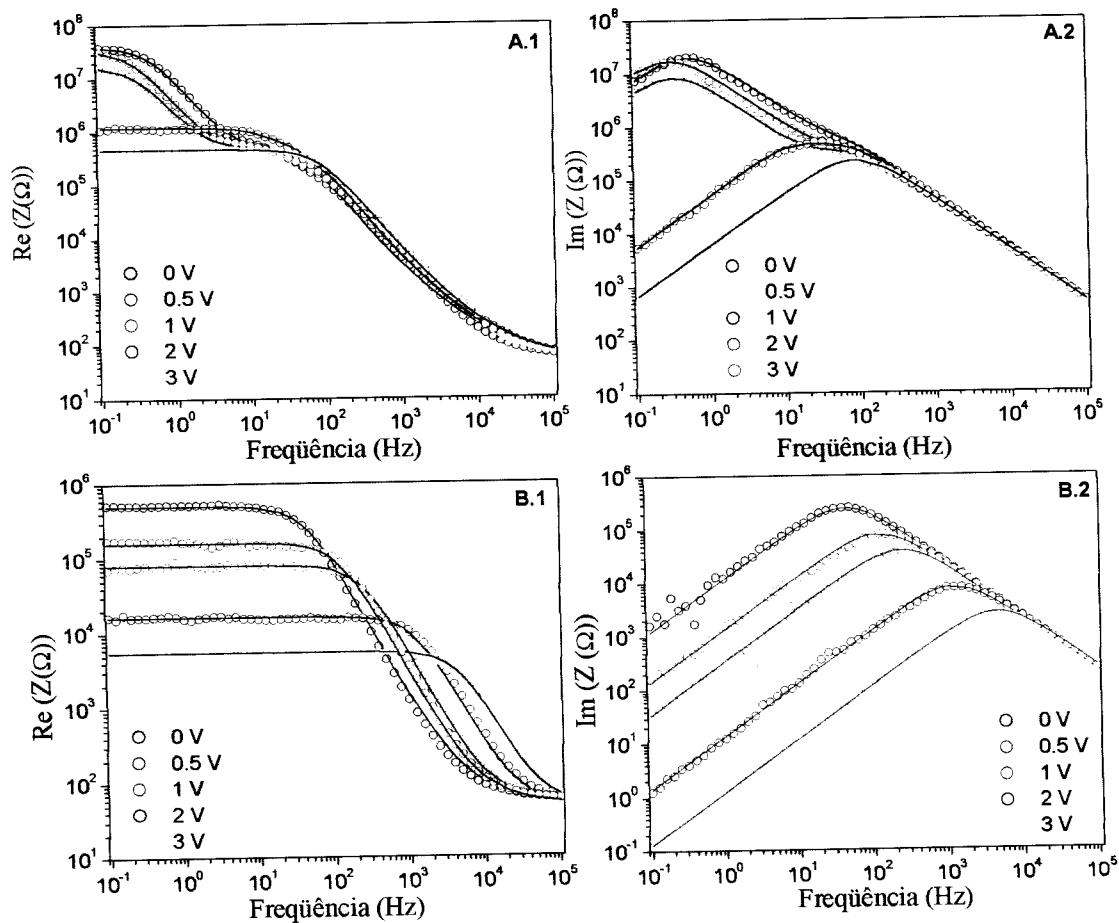
**Figura 5.2** Curvas  $J$  vs.  $F$  e  $L$  vs.  $F$  para os dispositivos ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB)/PS-PMMA(3%)(LB)/Al (○) e ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(*casting*)/PS-PMMA(3%)(*casting*)/Al (○).

A densidade de corrente é aproximadamente 60 vezes maior para o dispositivo LB a um campo aplicado de 50 MV/m e a luminância três ordens de grandeza maior. Este aumento poderia ser explicado devido ao ordenamento dos filmes LB de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV, pois regiões ordenadas apresentam maior empacotamento o que causa uma superposição maior dos orbitais moleculares, tendo como consequência com que haja uma maior mobilidade dos portadores<sup>7</sup>. Além disso, regiões mais ordenadas geralmente apresentam maiores comprimentos de conjugação<sup>8-9</sup>.

## 5.2 Resultados de espectroscopia de impedância

A hipótese do aumento da injeção de elétrons foi confirmada através de medidas de espectroscopia de impedância, a qual nos permite distinguir processos de volume dos de interface. Em altas frequências o volume do polímero domina enquanto que em

baixas frequências o que domina é a interface. A figura 5.3 mostra as partes real e imaginária da impedância para os dispositivos ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB-51)/Al (A) e ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB-51)/PS-PMMA(3%)(LB)/Al (B) para diferentes valores de tensão de polarização.



**Figura 5.3** Partes real ( $Re(Z)$ ) e imaginária ( $Im(Z)$ ) da impedância em função da frequência para diferentes valores de tensão de polarização para os dispositivos (A) ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB-51)/Al e (b) ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB-51)/PS-PMMA(3%)(LB)/Al. As linhas cheias são os ajustes teóricos a partir das equações (3.10).

Para o dispositivo ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB-51)/Al é possível observar dois patamares a baixas frequências: (i) abaixo 0,5 Hz ( $Z' \sim 2-4 \times 10^7 \Omega$ ) devido a impedância da interface OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/Al causado pela barreira de potencial, com o aumento do campo elétrico aplicado este patamar tende a desaparecer, ii) outro patamar entre 2 e 30 Hz ( $Z' \sim 5 \times 10^5 - 10^6 \Omega$ ) para tensões até 1 V. Um terceiro patamar pode ser observado a

freqüências acima de  $5 \times 10^4$  Hz. Para o dispositivo ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB-51)/PS-PMMA(3%)(LB)/Al a impedância real a baixas freqüências é aproximadamente duas ordens de magnitude menor quando comparado com o dispositivo sem a camada de ionômero e apresenta somente um patamar. Aqui não se observou a presença do patamar de baixas freqüências em  $V_{bias}$  baixo, e também uma extensão bem maior do segundo patamar, alcançando 3000 Hz para  $V_{bias} = 3$  V. Outra diferença marcante entre esses dois dispositivos está na diminuição do valor de  $Z'(\omega)$ , que para o caso do dispositivo ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB)/Al independe de  $V_{bias}$ , o que não acontece com o ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB)/PS-PMMA(3%)(LB)/Al.

Estes resultados podem ser modelados por circuitos equivalentes como descrito no cap. 3, item B.2. Para o dispositivo ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB-51)/Al foi usado dois circuitos RC em paralelo conectados em série, um representando a camada LB de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV ( $R_p C_p$ ) e o outro a interface OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/Al ( $R_{int} C_{int}$ ), além disso foi incluída uma pequena resistência em série  $R_s$  ( $\sim 50 \Omega$ ) esta provavelmente devido ao contato ôhmico na interface ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV.

A tabela 5.I apresenta os parâmetros obtidos através dos ajustes realizados nas curvas experimentais mostradas nas figuras acima, estes ajustes foram realizados utilizando o modelo descrito na equação (3.10). Com a variação da tensão de polarização ( $V_{bias}$ ) os parâmetros na equação (3.10) praticamente permanecem constantes, com exceção da interface OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/Al ( $R_{int}$  e  $C_{int}$ ). Como esperado  $R_{int}$  diminui consideravelmente com o aumento de  $V_{bias}$  devido à diminuição da barreira na interface, enquanto  $C_{int}$  aumenta. Seria esperado que a inserção de uma camada extra (ionômero) causaria efeitos adicionais de interface. Porém, analisando as figuras (B.1) e (B.2) para o dispositivo ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB-51)/PS-PMMA(3%)(LB)/Al vemos que

os efeitos de interface a baixas frequências desaparecem, isto se deve ao fato de um diminuição significativa na barreira de potencial.

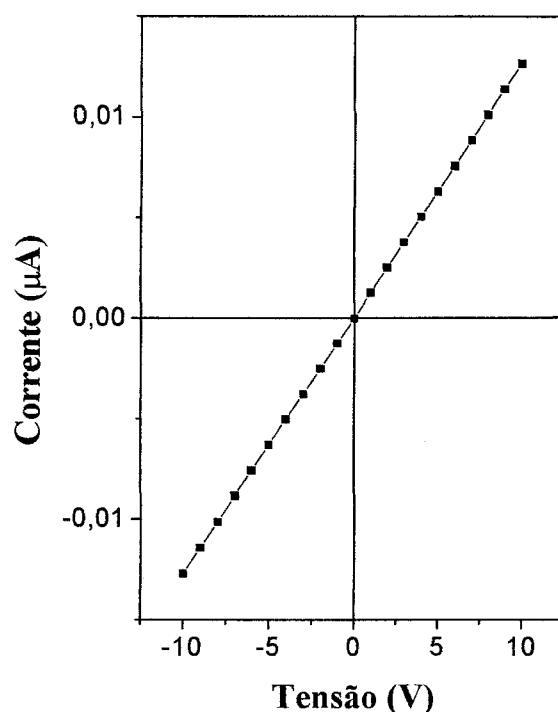
Pela tabela 5.I é possível observar que  $R_p$  diminui com a tensão de polarização ( $V_{bias}$ ). O parâmetro  $\alpha$  é muito pequeno para ambos os dispositivos indicando uma estreita distribuição de tempos de relaxação. Estes resultados indicam que a inserção da camada de ionômero afeta a interface  $OC_1OC_6$ -PPV/Al.

**Tabela 5.I** Parâmetros obtidos através dos ajustes das componentes  $Re(Z)$  e  $Im(Z)$  apresentadas na figura 5.3 através da equação (3.10) para as amostras ITO/ $OC_1OC_6$ -PPV(LB)/Al, ITO/ $OC_1OC_6$ -PPV(LB)/PS-PMMA(3%)(LB)/Al, sendo que  $R_s$  para todas as amostras é igual a  $50 \Omega$ .

<b>ITO/<math>OC_1OC_6</math>-PPV//Al</b>						
<b>V(bias)</b>	<b>R<sub>int</sub> (<math>\Omega</math>)</b>	<b>C<sub>int</sub> (F)</b>	<b><math>\alpha_{int}</math></b>	<b>R<sub>p</sub> (<math>\Omega</math>)</b>	<b>C<sub>p</sub> (F)</b>	<b><math>\alpha_p</math></b>
<b>0 V</b>	$4 \times 10^7$	$5 \times 10^{-8}$	0,01	$5 \times 10^5$	$3 \times 10^{-8}$	0,03
<b>0,5 V</b>	$3,5 \times 10^7$	$9,8 \times 10^{-8}$	0,01	$5 \times 10^5$	$3 \times 10^{-8}$	0,03
<b>1 V</b>	$1,7 \times 10^7$	$1,8 \times 10^{-7}$	0,01	$5 \times 10^5$	$3 \times 10^{-8}$	0,03
<b>2 V</b>	$6,5 \times 10^5$	$2 \times 10^{-7}$	0,01	$5 \times 10^5$	$3 \times 10^{-8}$	0,03
<b>3 V</b>	$2 \times 10^3$	$8 \times 10^{-7}$	0,01	$5 \times 10^5$	$3 \times 10^{-8}$	0,03

<b>ITO/<math>OC_1OC_6</math>-PPV/PS-PMMA(3%)/Al</b>			
<b>V(bias)</b>	<b>R<sub>p</sub> (<math>\Omega</math>)</b>	<b>C<sub>p</sub> (F)</b>	<b><math>\alpha_p</math></b>
<b>0 V</b>	$5 \times 10^5$	$4,5 \times 10^{-8}$	0,01
<b>0,5 V</b>	$1,6 \times 10^5$	$4,8 \times 10^{-8}$	0,01
<b>1 V</b>	$8 \times 10^4$	$5 \times 10^{-8}$	0,01
<b>2 V</b>	$1,6 \times 10^4$	$5,2 \times 10^{-8}$	0,01
<b>3 V</b>	$5,4 \times 10^3$	$5,5 \times 10^{-8}$	0,01

A partir dos valores de  $R_p$  podemos estimar a condutividade do material que neste caso está em torno de  $9 \times 10^{-8}$  S/m o que está de acordo com os valores obtidos através das medidas de condutividade dc, obtidas a partir de medidas I vs. V de um filme LB depositado em eletrodos interdigitados, fig. 5.5. O filme LB de 81 camadas de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV foi depositado em eletrodos interdigitados, obtendo espessura de 100 nm. Embora haja uma anisotropia na morfologia molecular, esta pouco se reflete na condutividade.



**Figura 5.4** (a) Corrente vs. Tensão para a amostra LB de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV depositada em eletrodos interdigitados.

A partir da figura 5.4 é possível estimar a condutividade ( $\sigma$ ) através do ajuste linear (lei de Ohm) destas curvas, utilizando os parâmetros  $l=100$  nm (espessura) e  $A=2$  nm<sup>2</sup> (área). A condutividade no escuro tem valor aproximadamente igual  $6,3 \times 10^{-8}$  S/m. O valor da condutividade no escuro está em torno dos valores de materiais semicondutores desdopados.<sup>10</sup>

- 
- <sup>1</sup> Z.K. Wu, et al, **Synth. Met.** 130, 35,2002.
- <sup>2</sup> G.Y. Jung, C. Pearson, M. Kilitziaki, L. E. Horsburgh, A.P. Monkman, I.D.W. Samuel, M.C.Petty, **J. Mater. Chem.**, 10, 163, 2000.
- <sup>3</sup> M.I. Sluch, C. Pearson, M.C. Petty, M. Halim, I.D.W. Samuel, **Synth Met.** 94, 285, 1998.
- <sup>4</sup> J.E. Wong, M.S. Weaver, T. Richardson, D.D.C. Bradley, DW. Bruce, **Materials Science and Engineering C**, 22, 393, 2002.
- <sup>5</sup> M. Cecchi, H.Smith, D. Braun, **Synth. Met.** 121, 1715, 2001.
- <sup>6</sup> B.J. Schwartz, **J. Phys. Chem.** 104, 237, 2000.
- <sup>7</sup> S.V. Rakhmanova, E.M. Conwell, **Synth. Met.** 116, 389, 2001.
- <sup>8</sup> J. Cornill, D. Beljonne, J.-L. Bredas, **J. Chem. Phys.**, 103, 842,1995.
- <sup>9</sup> H.A. Mizes, E.M. Conwell, **Synth. Met.** 68, 145, 1995.
- <sup>10</sup> R. H Friend, **Physics and Chemistry of Electrons and Ions in Condensed Matter**; D. Reidel Publishing Company: Dordrecht, TheNetherlands, 625, 1984.

## **Capítulo 6**

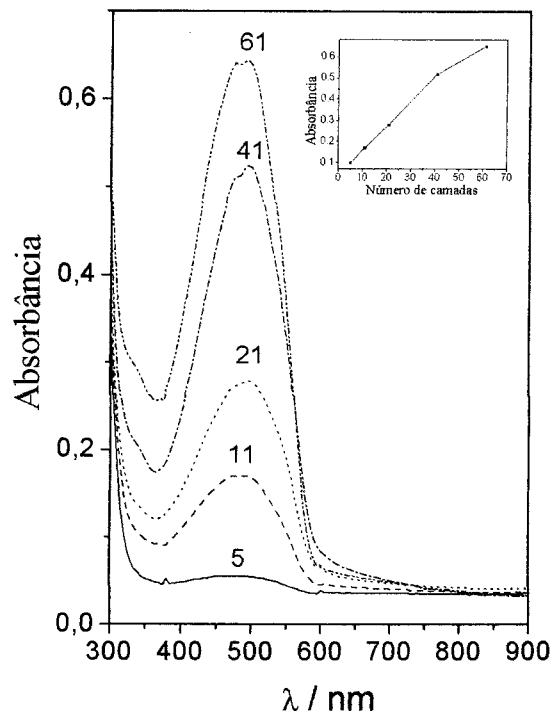


## 6 Anisotropia em filmes ordenados de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV<sup>1</sup>

A partir de medidas ópticas, absorção UV-vis e fotoluminescência, estudou-se a anisotropia em filmes poliméricos de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV preparados pela técnica Langmuir-Blodgett. Além disso, foram preparados filmes *spin-coating* e *casting* do OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV com o objetivo de estudar as características destes filmes em relação ao filme LB de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV.

### 6.1 Resultados

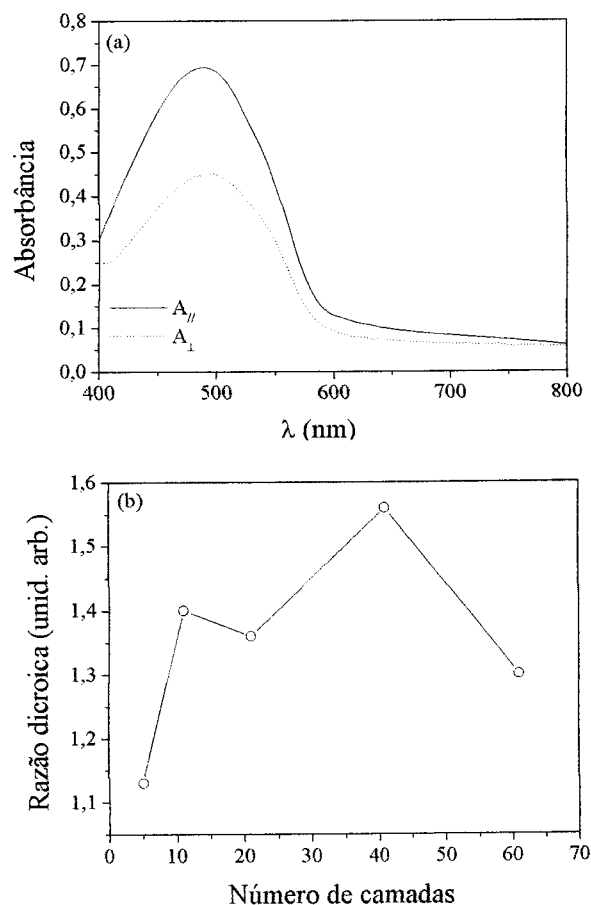
A figura 6.1 mostra o espectro UV-vis dos filmes LB em função do número de camadas depositadas. A banda de absorção é atribuída a transições deslocalizadas entre as bandas  $\pi-\pi^*$ ; observa-se um máximo do pico de absorção em 495 nm. Como mostrado nesta figura é observado um crescimento linear na absorbância com o número de camadas no espectro UV-visível confirmando a reprodutibilidade e uniformidade no processo de transferência. Este resultado indica que a deposição dos filmes de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV em nível molecular foi realizada com sucesso. A perda da linearidade ocorre para filmes LB de 61 camadas. Este fato é esperado já que a ordem dos filmes diminui com um grande número de camadas<sup>2</sup>. Nota-se que não há deslocamento para o azul em função do número de camadas. Este deslocamento pode ser explicado pela agregação do tipo H<sup>3</sup>, podendo indicar também a foto-oxidação dos grupos vinil dos derivados de PPV para grupos carbonila quando expostos a luz. A foto-oxidação causaria diminuição do grau de conjugação<sup>4</sup>.



**Figura 6.1:** Espectros de absorção de filmes LB de  $OC_1OC_6$ -PPV de 5 a 61 camadas depositadas em vidro. O número de camadas depositadas está indicado. A absorbância am 495 nm em função do número de camadas é dado no *inset*.

O espectro de absorção polarizada do filme LB de  $OC_1OC_6$ -PPV com 41 camadas está mostrado na figura 6.2 para duas polarizações da luz incidente: paralela ( $A_{//}$ ) e perpendicular ( $A_{\perp}$ ) à direção de imersão do substrato (*dipping*). A absorção UV-visível de polímeros conjugados para transições  $\pi$ - $\pi^*$  é muito sensível à direção de polarização da luz incidente, o que permite o uso de luz polarizada para verificar a anisotropia de filmes<sup>5</sup>. Os espectros de absorção, para todos os filmes LB de  $OC_1OC_6$ -PPV, mostraram maiores valores de absorção quando excitado paralelamente comparativamente aos excitados perpendicularmente. Desde que a absorção da luz é maior quando se excita a amostra paralelamente, estes resultados mostram que há uma orientação preferencial das cadeias poliméricas ao longo da direção do *dipping*. A razão dicróica, (fig 6.2 (b)) ( $A_{//}/A_{\perp}$ ), no comprimento de onda máximo da banda  $\pi$ - $\pi^*$  está em

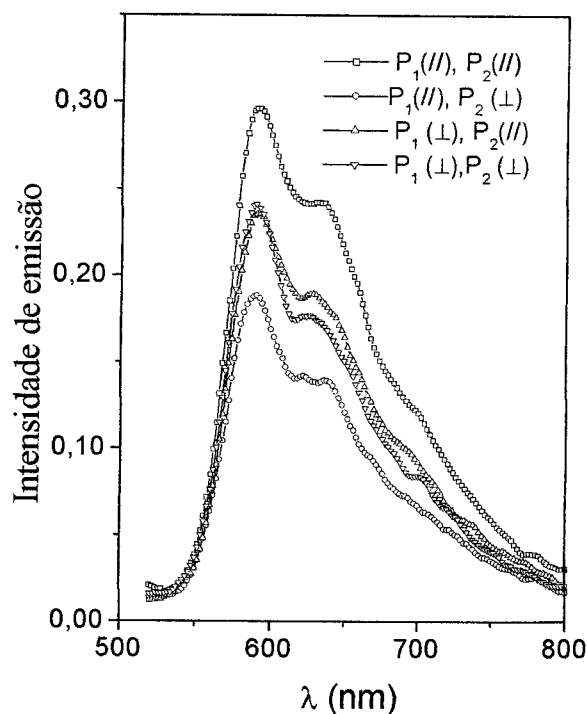
torno de 1,13 para o filme LB de 5 camadas aumentando para um máximo de 1,56 para o filme de 41 camadas. O parâmetro de ordem<sup>6</sup> calculado pela equação  $S = (A_{//} - A_{\perp}) / (A_{//} + 2A_{\perp})$  é 0,2 para o filme LB de 11 camadas, este parâmetro mostra a ordem de orientação dos filmes. V. Cimrová et al.<sup>7</sup> observaram um parâmetro S em torno de 0,6 para filmes LB de um derivado de poli(*p*-fenileno) e Wu et al.<sup>8</sup> observaram que um valor de 0,1 para filmes LB de poli(2-metoxi-5-(*n*-hexadeciloxi)-*p*-fenileno).



**Figura 6.2:** (a) Absorção polarizada medida a 25 °C para o filme de 41 camadas para duas polarizações da luz incidente: paralela ( $A_{//}$ ) e perpendicular ( $A_{\perp}$ ) a direção do *dipping* e (b) razão dicróica em função do número de camadas.

A fotoluminescência polarizada (PL –polarizada) mostrada na figura 6.3 foi realizada à temperatura ambiente, de acordo com o esquema mostrado na figura 2.16, onde as direções de polarização da luz excitada ( $P_1$ ) e emitida ( $P_2$ ) foram variadas. As medidas foram realizadas girando a amostra de  $0^{\circ}$  ( $//$ ) a  $90^{\circ}$  ( $\perp$ ). A configuração ( $P_1(//)$ ,

$P_2(//)$ ), na qual ambas as direções estão paralelas à direção do *dipping*, tem o maior valor de intensidade de PL, enquanto a  $(P_1(//), P_2(\perp))$  tem a menor intensidade de PL.

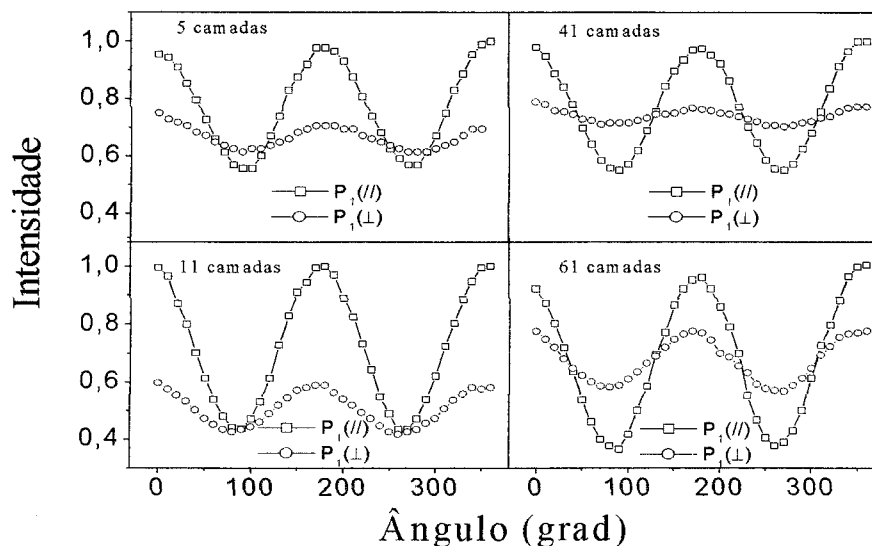


**Figura 6.3:** PL polarizada do filme LB de  $OC_1OC_6$ -PPV de 41 camadas.

Quando a excitação da luz é perpendicular,  $P_1(\perp)$ , a intensidade do espectro de PL é similar para ambas as direções da luz emitida  $(P_1(\perp), P_2(//))$  e  $(P_1(\perp), P_2(\perp))$ , porém um pouco maior para o primeiro caso, como é confirmado pela figura 6.4, que mostra a fotoluminescência integrada. A anisotropia, dada pela razão entre as emissões paralela ( $//$ ) e perpendicular ( $\perp$ ) medida na linha de zero fônnon (590 nm), está em torno de 1,65. O parâmetro de anisotropia dado por  $r = (P_{2//} - P_{2\perp}) / (P_{2//} + 2P_{2\perp})$  é igual a 0,1 para o filme de 41 camadas. Este resultado confirma que o filme está orientado na direção do *dipping* como observado no UV polarizado.

A figura 6.4 mostra a PL integrada para os filmes LB de  $OC_1OC_6$ -PPV com 5, 11, 41 e 61 camadas onde o ângulo do analisador varia para excitações paralela e

perpendicular a direção do *dipping*. Os valores de PL foram normalizados tomando como 1 para o caso  $P_1(//)$ ,  $P_2(//)$ . Consistente com os dados obtidos na figura 6.3, a luz emitida é polarizada com picos na direção paralela a direção do *dipping*. Na figura, o ângulo zero corresponde a  $P_2(//)$ , e os múltiplos de  $90^\circ$  correspondem a  $P_2(\perp)$ . Como esperado, é possível ver que a variação senoidal na PL integrada é maior para o caso paralelo  $P_1(//)$  do que para o perpendicular  $P_1(\perp)$ . Apesar de ser esperado que a modulação aumentasse com o número de camadas, os dados não mostram este comportamento. Na verdade, os resultados para a excitação paralela estão em um intervalo de variação entre 1 e  $0,5 \pm 0,1$ .



**Figura 6.4:** Fotoluminescência polarizada integrada a temperatura ambiente para filmes LB de 5, 11, 41, 61 camadas. A excitação da amostra foi feita paralelamente e perpendicularmente a direção do *dipping*.

A concordância de fase das respostas das excitações  $//$  e  $\perp$ , que é uma aparente contradição, pode ser explicada em considerando-se que nos filmes há três fenômenos competitivos: o de emissão dos segmentos longos caracterizados por um tempo para emissão  $\tau_1$ , o de emissão dos segmentos mais curtos e de energia maior<sup>9</sup>, caracterizados

por um tempo para emissão  $\tau_2$ ; e finalmente um tempo  $\tau_3$  que quantifica a taxa de transferência de energia entre esses segmentos.

Tem-se, ainda, a considerar que, no ordenamento molecular dos filmes LB os segmentos mais longos estão orientados preferencialmente na direção do *dipping* e os menores, perpendiculares ao *dipping*. Para explicar que a emissão tem máximos para o ângulo  $n\pi$  que o analisador faz com a direção do *dipping*, assumimos que  $\tau_1 < \tau_3 < \tau_2$ . Com isso, um elétron localizado num segmento longo é excitado e antes de qualquer outro mecanismo, ocorre sua relaxação e conseqüente emissão. No caso da excitação de segmentos curtos, ao ser excitado ocorre o fenômeno de transferência de energia antes da emissão; essa transferência se dá com maior probabilidade para os segmentos mais longos e esse emite. Em nosso laboratório não tivemos possibilidades de comprovar essa hipótese pois os tempos envolvidos estão na casa de picosegundos.

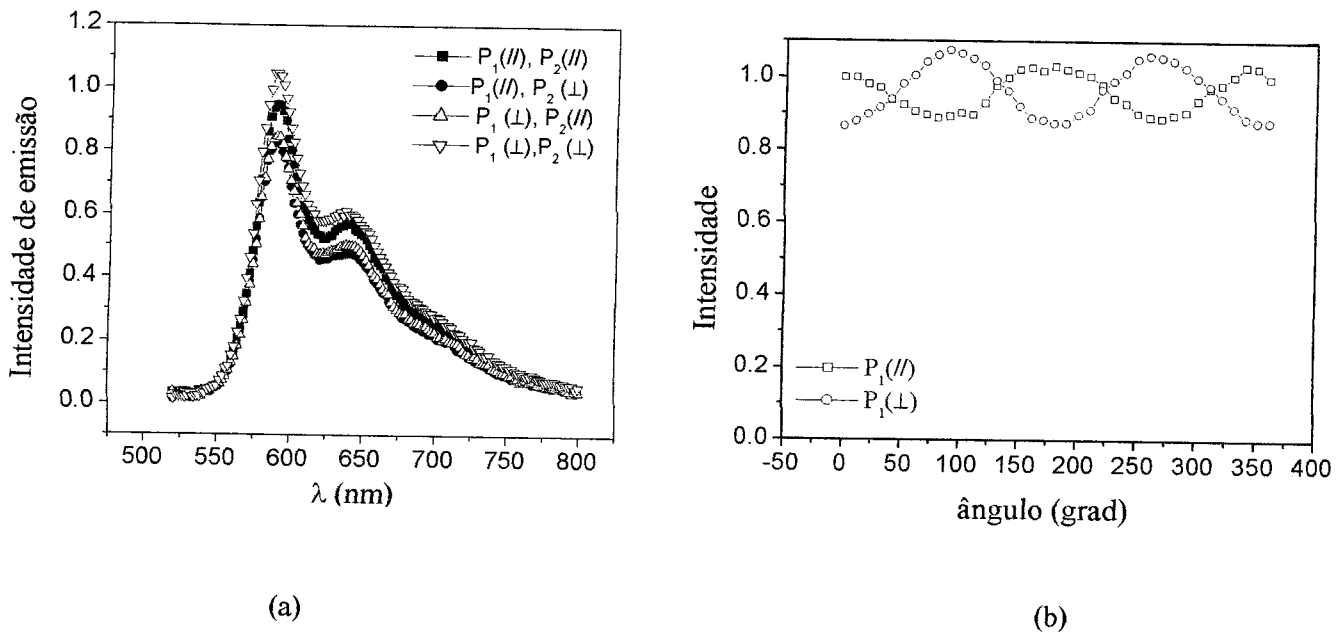
Teremos, então, as seguintes hipóteses:

- (a) Para o caso  $P_1(//)$  e  $P_2(//)$ , a luz emitida deverá ser máxima, pois os segmentos são fortemente excitados e emitidos na direção do *dipping*.
- (b) Para  $P_1(//)$  e  $P_2(\perp)$  se houvesse um alinhamento perfeito que não haveria emissão, pois os segmentos longos não transferem energia e os segmentos curtos (perpendiculares à direção do *dipping*) não são excitados para emitir luz.
- (c) Para  $P_1(\perp)$ , somente segmentos curtos são excitados e estes podem ou emitir ou transferir energia para os segmentos longos. Assumimos que estes segmentos curtos transferem melhor energia se há uma distribuição azimutal dos segmentos conjugados, a luz polarizada emitida na direção do *dipping* ( $P_1(\perp)$ ,  $P_2(//)$ ) será relativamente alta devido a emissão dos segmentos longos. A emissão na direção perpendicular será menor que esta porque

somente parte dos segmentos curtos emitirá pois estes preferem transferir energia.

Fica claro, então, entender os resultados das figuras 6.3 e 6.4. O máximo de emissão é obviamente para o caso  $P_1(//)$ ,  $P_2(//)$  como considerado no modelo idealizado. O caso  $P_1(//)$ ,  $P_1(\perp)$  terá a menor intensidade na emissão, embora neste caso seja diferente de zero, pois na prática o filme não é totalmente anisotrópico. Existem segmentos longos na direção perpendicular ao *dipping* assim como segmentos curtos na direção paralela ao *dipping*. A existência de uma distribuição azimutal de segmentos conjugados no plano do filme conta para a luminescência da direção ortogonal  $P_2(\perp)$ . Nas amostras medidas deve-se considerar ambas as orientações e comprimentos dos segmentos, pois o processo de transferência de energia está presente em materiais poliméricos<sup>10-11</sup>. Os outros dois casos são intermediários, com o caso para  $P_1(\perp)$ ,  $P_2(//)$  sendo suavemente maior devido a distribuição azimutal dos segmentos, os segmentos curtos transferirão energia para os longos.

Para termos de comparação apresentamos o mesmo estudo com filmes *casting* e *spin-coating*. Para as amostras *casting* de  $OC_1OC_6$ -PPV podemos observar que a medida de UV-vis polarizada não apresenta diferença em ambas as polarizações, ou seja, paralela e perpendicular ( $A_{//}$  e  $A_{\perp}$ ). A figura 6.5 (a) e (b) apresenta as curvas de PL polarizada e PL polarizada integrada, respectivamente.

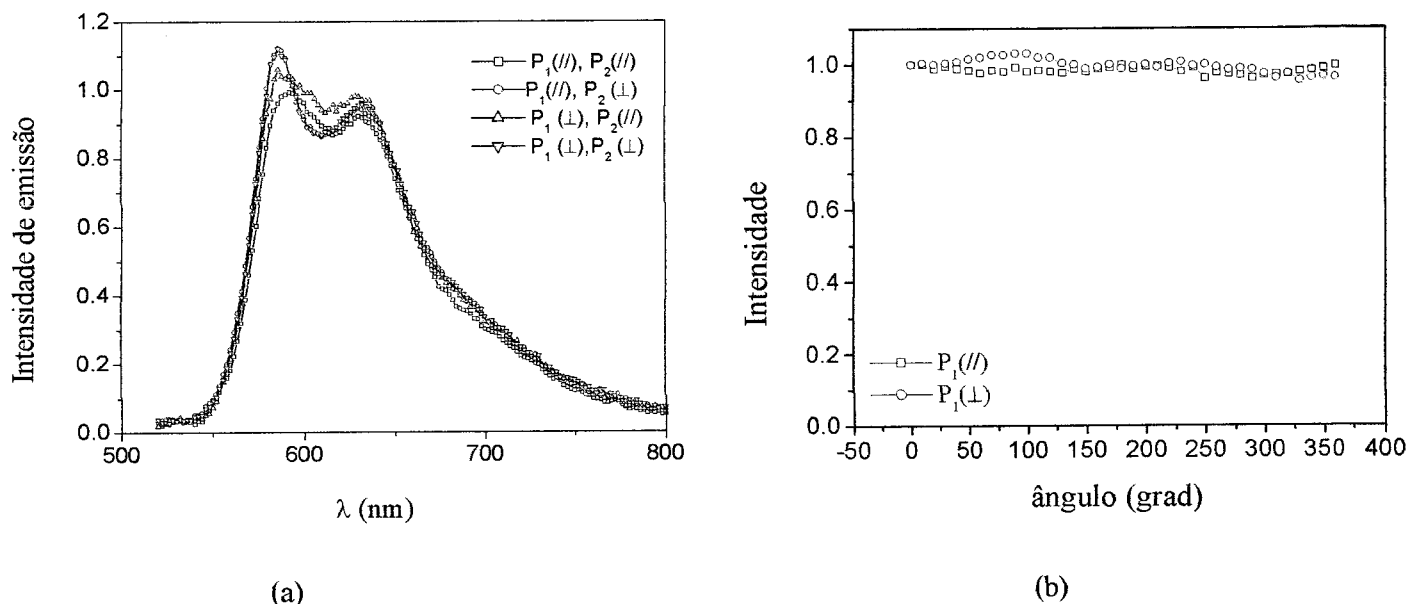


**Figura 6.5:** (a) Fotoluminescência polarizada e (b) fotoluminescência polarizada integrada para o filme *casting* de  $OC_1OC_6$ -PPV.

Pelas figuras acima é claramente observada uma pequena variação nas intensidades da fotoluminescência polarizada, sendo sempre a maior intensidade na direção da excitação da amostra. Isto nos mostra que o filme é isotrópico como era esperado.

No caso do filme *spin-coating* de  $OC_1OC_6$ -PPV como no caso do *casting* não há praticamente nenhuma variação no espectro UV-vis polarizado. A figura 6.6 mostra a fotoluminescência polarizada e fotoluminescência polarizada integrada do filme *spin-coating*. A figura 6.6 não mostra variação na intensidade dos espectros em função da polarização de excitação e de emissão.

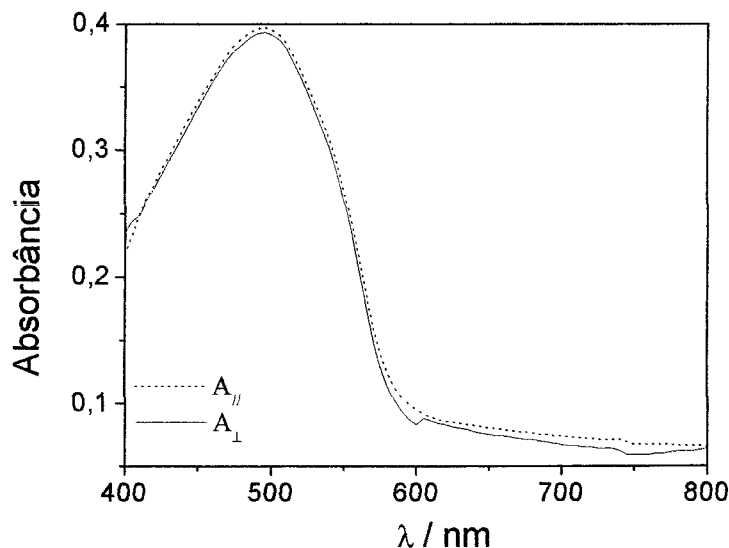




**Figura 6.6:** (a) Fotoluminescência polarizada e (b) fotoluminescência polarizada integrada para o filme *spin-coating* de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV.

É possível observar a partir destes resultados que o filme *spin-coating* de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV é isotrópico, pois a razão entre a intensidade de emissão paralela e perpendicular é igual a 1. Porém, apesar da característica isotrópica dos filmes *casting* e *spin-coating* estes são diferentes entre si, isto se deve ao caráter radial do filme *spin-coating*, fazendo que as cadeias conjugadas se espalhem homogeneamente por todo o substrato.

Além do estudo com o polímero luminescente OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV; estudou-se, também, a anisotropia em filmes poliméricos de OC<sub>1</sub>OC<sub>18</sub>-PPV preparados por LB, a partir de medidas de absorção UV-vis polarizada. A figura 6.7 mostra o espectro de absorção polarizada do filme de OC<sub>1</sub>OC<sub>18</sub>-PPV com 21 camadas para duas polarizações de luz incidente : paralela ( $A_{//}$ ) e perpendicular ( $A_{\perp}$ ) à direção de imersão do substrato (*dipping*).



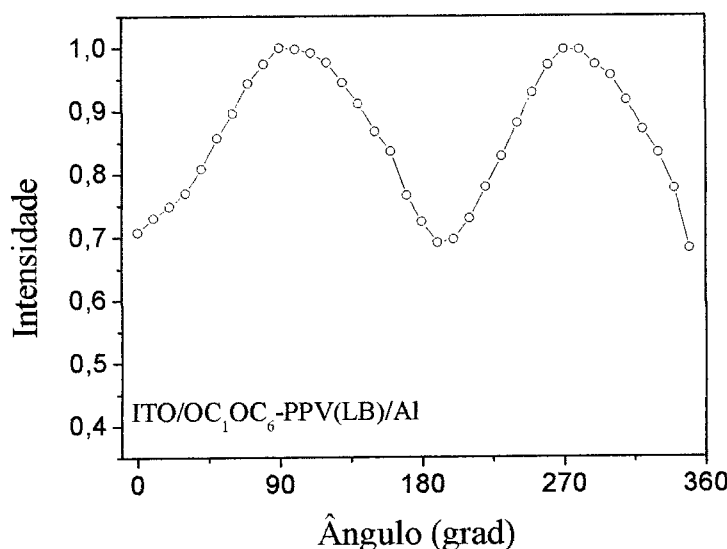
**Figura 6.7 (a)** Absorção polarizada medida a 25 °C para o filme LB de 21 camadas do OC<sub>1</sub>OC<sub>18</sub>-PPV para duas polarizações da luz incidente: paralela ( $A_{||}$ ) e perpendicular ( $A_{\perp}$ ) a direção do *dipping*.

Observa-se um máximo de absorção para o filme LB de OC<sub>1</sub>OC<sub>18</sub>-PPV em 495 nm de acordo com a fig. 6.7. O espectro de absorção não apresenta variação de intensidade quando excitado perpendicularmente ou paralelamente a direção do *dipping*. Este fato evidencia que o filme LB de OC<sub>1</sub>OC<sub>18</sub>-PPV não apresenta ordenamento das cadeias poliméricas em uma direção preferencial, ou seja, o filme é isotrópico.

## 6.2 Medidas de eletroluminescência polarizada

A figura 6.8 mostra o resultado das medidas de eletroluminescência polarizada (EL – polarizada) do dispositivo ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB-51)/Al. Esta medida foi realizada de tal forma que o ângulo do analisador varia para emissões paralela e perpendicular a direção do *dipping*. Os valores de EL foram normalizados tomando 1 para o caso paralelo ao *dipping* (90°) e o ângulo 0° corresponde ao analisador na

posição perpendicular ao *dipping*. A tensão aplicada ao dispositivo para a realização desta medida foi de 8 V.



**Figura 6.8** Eletroluminescência polarizada integrada a temperatura ambiente para o dispositivo ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB-51)/Al a 8 V de tensão aplicada.

A partir desta medida foi observada a variação da intensidade da luz emitida pelo dispositivo eletroluminescente com o ângulo do analisador, sendo que a maior intensidade ocorre quando o analisador está paralelo a direção do *dipping*. Este resultado mostra que o dispositivo emite luz polarizada, o que era esperado devido ao ordenamento das cadeias na direção do *dipping*.

<sup>1</sup> C.A. Olivati, M. Ferreira, T. Cazati, D.T. Balogh, F.E.G. Guimarães, O. N. Oliveira Jr., R.M. Faria, **Chem. Phys Lett.** 381, 404, 2003.

<sup>2</sup> C. R. Mendonça, A. Dhanabalan, D. T. Balogh, L. Misoguti, D. S. dos Santos, Jr., M. A. Pereira-da-Silva, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, O. N. Oliveira, Jr., **Macromolecules** 32, 1493, 1999.

<sup>3</sup> Z. Wu, S. Wu, Y. Liang, **Langmuir** 17, 7267, 2001.

- 
- <sup>4</sup> F.M Marconi, R.F Bianchi, R.M Faria, D.T Balogh, **Mol. Cryst. Liq. Cryst.** 374, 475, 2002.
- <sup>5</sup> M. Rikukawat, M. F. Rubner, **Langmuir** 10, 519, 1994.
- <sup>6</sup> G.Lüssen, R. Festag, a. Greiner, C. Schmidt, C. Unterlechner, W. Heitz, J. H. Wendorff, M. Hopmeier, J. Feldmann, **Adv. Mat.** 7, 923, 1995.
- <sup>7</sup> V. Cimrová, M. Remmers, D. neher, G. Wegner, **Adv Mat.** 8, 146, 1996.
- <sup>8</sup> Z. Wu, S. Wu, Y. Liang, **Langmuir** 17, 7267, 2001.
- <sup>9</sup> A. Marletta, D. Gonçalves, O. N. Oliveira, Jr., R.M. Faria, F.E.G. Guimarães, **Macromolecules**, 33, 5886, 2000.
- <sup>10</sup> C. Bacchiocchi, C. Zanoni, **Phys. Rev. E** 58, 3237, 1998.
- <sup>11</sup> C. Bacchiocchi, M. Brunelli, C. Zanoni, **Chem. Phys. Lett.** 336, 253, 2001.

## **Capítulo 7**

## 7. Conclusão

A área de dispositivos eletroluminescentes poliméricos vem sendo explorada desde o início da década passada, mas só recentemente eles adquiriram crédito suficiente para aplicações em produtos comerciais. Com isso, o interesse nesses sistemas aumentou consideravelmente nos últimos anos. Para o sucesso de suas aplicações há que se resolver dois problemas cruciais: o primeiro relativo ao desbalanço nas injeções de buracos, pelo anodo e de elétrons pelo cátodo. Esse problema impede a otimização da eficiência do dispositivo. O segundo problema está relacionado à degradação da estrutura molecular do polímero conjugado, devido ao fenômeno de foto-oxidação. Nesse caso, apesar do ITO ser um excelente material para se usar como anodo, devido a sua boa condutividade e transparência e, principalmente, por ser um excelente injetor de buracos em polímeros como o PPV e seus derivados, tem a desvantagem de ser uma fonte de oxigênio. Outra fonte de oxigênio, que deve ser evitada, é a da atmosfera ambiente ( $O_2$  e vapor d'água).

Nesse contexto, esse trabalho apresenta estudos relacionados a camadas transportadoras de portadores (elétrons e buracos) nos PLEDs. Primeiramente, como dito acima, o ITO é um bom injetor de buracos, mas para evitar a contaminação de  $O_2$  no PPV, usamos uma camada intermediária de POMA, que tem uma janela em sua absorção óptica exatamente no intervalo do comprimento de onda onde ocorre a emissão do PPV. Além disso, a camada de POMA faz com que haja uma redução da tensão threshold dos dispositivos estudados, sendo que o dispositivo que apresentou melhores resultados foi o ITO/POMA/PPV+DBS/Al, como mostrado no capítulo 4.

Por outro lado, na interface polímero luminescente/cátodo, o material mais indicado ao processo de injeção eletrônica seria o cálcio, devido a sua baixa função trabalho ( $\sim 2,4$  eV) que coincide com a energia do nível LUMO do polímero

luminescente. Entretanto, este é um material de processamento muito complexo, e de elevada reatividade, sendo que até o momento não há resultados animadores para o seu uso em PLEDs. Em nosso trabalho obtivemos excelentes resultados com a introdução de uma fina camada de ionômero entre o metal do cátodo (Al) e o OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV, tendo como objetivo o aumento na injeção de elétrons. O estudo elétrico e optoeétrico dessa estrutura estão apresentados no capítulo 3, mostrando um aumento na corrente de até duas ordens de grandeza em relação ao dispositivo sem o ionômero, o que foi acompanhado pela luminância. Combinando as técnicas de medidas *J vs. V* e de impedanciometria, elaboramos um modelo que nos permite um melhor entendimento dos processos que auxiliam no aumento da injeção de elétrons nestes dispositivos, o que possibilitou a obtenção de alguns parâmetros importantes destes PLEDs.

Exploramos, também, a influência da orientação molecular dos filmes luminescentes de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV nos dispositivos (capítulo 5) e nos processos de emissão de luz (capítulo 6). Filmes fabricados pela técnica LB conferiram aos dispositivos uma melhor confiabilidade devido à excelente reprodutibilidade observada nas medidas ópticas e elétricas e proporcionaram a fabricação de dispositivos com emissão de luz polarizada. Além disso, observou-se o aumento da performance optoeétrica dos PLEDs fabricados por LB em relação aos fabricados por *casting*, isto estando relacionado à uniformidade e ao ordenamento do filme de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV. A menor taxa de fotodegradação dos filmes LB de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV em relação aos filmes *casting* (item 2.9.3.1.1) torna ainda maior a sua aplicabilidade em dispositivos. O estudo da fotoluminescência em filmes LB de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV mostrou que a emissão de luz se dá preferencialmente pelos segmentos conjugados mais longos (menor energia), e que ocorre transferência de energia dos segmentos mais curtos para os mais longos, antes que o mecanismo de emissão nesses, seja ativado. Esses resultados são muito

significativos pois além abrir uma área de exploração dos processos na escala de picosegundos, amplia o leque de aplicações desses polímeros. A figura 7.1 mostra a foto de um dispositivo eletroluminescente fabricado pela técnica LB aceso, este dispositivo tem a estrutura ITO/OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV(LB)/Al e está aceso a uma tensão de 8 V.



**Figura 7.1** Dispositivo LB de OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV (ITO/ OC<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-PPV/Al) encapsulado aceso com V = 8 V.

Essa tese contribui no sentido de estudar processos que otimizam os dispositivos eletroluminescentes e o estudo de suas características para a ampliação de suas aplicações tecnológicas, obtendo resultados promissores, sendo que estes estudos resultaram em quatro artigos publicados em revistas indexadas, sendo que outros quatro estão em fase final de preparação. Além disso, uma patente está sendo requerida.

Como proposições de trabalhos futuros estão estudos envolvendo outras técnicas experimentais e exploração mais aprofundada dos modelos aqui apresentados. Por exemplo, a combinação dos resultados J vs. V e impedanciometria, aqui apresentados, com medidas de tempo de voo, de EDMR, de fotocondutividade e de medidas de espectroscopia ultra-rápida resolvidas no tempo, enriquecerão enormemente o estudo de fenômenos complexos envolvidos nos mecanismos de injeção, de transporte e de recombinação nessas estruturas. Com isso, modelos microscopicamente mais detalhados



serão possíveis de serem elaborados e parâmetros essenciais relacionados a esses mecanismos poderão ser obtidos com melhor grau de resolução.

Finalmente, vale destacar que equipamentos mais adequados para a preparação de materiais e construção dos dispositivos envolvendo atmosfera inerte, deverão melhorar ainda mais as características dos dispositivos.