



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

NEUSMAR JUNIOR ARTICO CORDEIRO

**CONFEÇÃO DE DISPOSITIVOS HÍBRIDOS EMISSORES
DE LUZ COM CAMADA ATIVA DE PONTOS QUÂNTICOS**

Londrina
2017

NEUSMAR JUNIOR ARTICO CORDEIRO

**CONFECÇÃO DE DISPOSITIVOS HÍBRIDOS EMISSORES
DE LUZ COM CAMADA ATIVA DE PONTOS QUÂNTICOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao curso de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Londrina
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Cordeiro, Neusmar Junior Artico.

Confecção de Dispositivos Híbridos Emissores de Luz com Camada Ativa de Pontos Quânticos / Neusmar Junior Artico Cordeiro. - Londrina, 2017.
110 f. : il.

Orientador: José Leonil Duarte.

Coorientador: Sidney Alves Lourenço.

Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2017.

Inclui bibliografia.

1. QD-OLEDs - Tese. 2. Dispositivos híbridos - Tese. 3. Pontos quânticos - Tese. 4. Camadas Transportadoras de Portadores de Carga - Tese. I. Duarte, José Leonil. II. Lourenço, Sidney Alves. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

NEUSMAR JUNIOR ARTICO CORDEIRO

**CONFECÇÃO DE DISPOSITIVOS HÍBRIDOS EMISSORES DE LUZ
COM CAMADA ATIVA DE PONTOS QUÂNTICOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao curso de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. José Leonil Duarte
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Edson Laureto
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR

Londrina, 20 de fevereiro de 2017

AGRADECIMENTOS

À minha família, que sempre esteve pronta a fazer sacrifícios para o meu bem, me mostrando o caminho a ser seguido e estando ao meu lado, me dando forças para concluir cada desafio.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Leonil Duarte, pela paciência, amizade, dedicação e, principalmente, por todas as conversas repletas de conhecimento e incentivo ao longo desses quatro anos.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço, que sempre esteve presente nestes dois anos, disposto à conversas e discussões que se mostram essenciais para o desenvolvimento meu e do meu trabalho.

Aos Profs. Dr. Edson Laureto e Dr. Carlos Eduardo Cava, que aceitaram participar da banca examinadora, e que em todos os momentos se mostraram bons amigos e prestativos.

Aos colegas de curso, que sempre foram um alívio para os dias corridos, principalmente à Aline Renata Novais Rodrigues, ao Guilherme Augusto Lisboa Nogueira e ao Renan Alves de Oliveira, os quais espero levar para sempre como amigos.

Aos Profs. Dr. Alexandre Urbano e Dr. Paulo Rogério Catarini da Silva, e ao meu colega Heitor Casaçola Cinel, por sempre colaborarem com a evaporação dos contatos metálicos quando necessário.

Aos colegas do Laboratório de Óptica e Optoeletrônica, em especial aos meus amigos Me. Wesley Renzi e Felipe Barbosa Soares, que sempre estiveram prontos a me ajudar e ensinar.

Ao meu colega Gabriel Dornela Alves da Rocha, que além de sintetizar os pontos quânticos utilizados neste trabalho, se mostrou um grande amigo.

À Nathália Tavares Bellato Spagiari, pela paciência, companheirismo e, principalmente, por nunca desistir de mim em momentos complicados.

Aos Laboratórios ESPEC e LARX, da Universidade Estadual de Londrina.

À CAPES, ao CNPq, à Fundação Araucária e ao INEO (Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica, pelo suporte financeiro e apoio técnico concedido.

“Nós poderíamos ser muito melhores se não quiséssemos ser tão bons”

Sigmund Freud

CORDEIRO, Neusmar Junior Artico. **Confecção de Dispositivos Híbridos Emissores de Luz com Camada Ativa de Pontos Quânticos**. 2016. 100f. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Física) – Universidade Estadual de Londrina.

RESUMO

Neste trabalho foram produzidos conjuntos de diodos orgânicos emissores de luz com pontos quânticos utilizando pontos quânticos de Seleneto de Cádmio com casca de Sulfeto de Zinco (CdSe(ZnS)) comerciais e de Seleneto de Cádmio (CdSe) sintetizados na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como camadas ativas dos dispositivos. A partir do dispositivo base, com camada ativa dos nanocristais comerciais, foram realizados estudos sobre a introdução de camadas transportadoras e bloqueadoras de portadores de carga, usando polímeros conjugados. As melhorias nos dispositivos foram determinadas a partir de medidas de eletroluminescência e cálculo das coordenadas CIE. Foi também realizado um estudo sobre a influência de uma fina camada de Fluoreto de Lítio, depositada antes da evaporação dos contatos metálicos, utilizada na injeção de elétrons no dispositivo. A arquitetura que apresentou os melhores resultados de funcionamento, ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al, foi utilizada para confecção de dispositivos, agora com camada ativa de pontos quânticos sintetizados. Os dispositivos funcionaram, com baixa intensidade de sinal decorrente da baixa concentração e superfície não passivada destes nanocristais, mostrando o potencial da arquitetura utilizada e da estrutura do Laboratório de Óptica e Optoeletrônica da Universidade Estadual de Londrina para confecção de dispositivos.

Palavras-chave: QD-OLEDs. Dispositivos híbridos. Pontos quânticos. Camadas transportadoras. Camadas bloqueadoras.

CORDEIRO, Neusmar Junior Artico. **Confection of Hybrid Light Emitting Devices with Quantum Dots Active Layer**. 2016. 100 f. Master Thesis (Physics Postgraduate Programme) – Universidade Estadual de Londrina.

ABSTRACT

In this study were produced sets of quantum dots-organic light-emitting diodes using comercial Cadmium Selenide with Zin Sulphate shell (CdSe(ZnS)) and synthesized, at the Federal Technological University of Paraná, Cadmium Selenide (CdSe) quantum dots as active layer. From that base device, with comercial quantum dots as active layer, studies were performed about the introduction of charge carriers transporting and charge carriers blocking layers, using conjugated polymers. The improvements in the devices are accessed using electroluminescence measurements and calculation of CIE coordinates. It was also conducted a study about the influence of a Lithium Fluoride thin layer, deposited before the evaporation of the metal contacts, employed in the injecting electrons into the device. The architecture that presented the best operating results, ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al, was used to confection devices with synthesized quantum dots as active layer. The devices worked, with low signal intensity due to the low concentration and non-passivated surface of the nanocrystals, showing the potential of applied architecture and the structure of Optical and Optoelectronics Laboratory of the State University of Londrina to making devices.

Keywords: QD-OLEDs. Hybrid devices. Quantum dots. Transport layers. Blocking layers.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Representação da configuração de bandas para um isolante, um semiconductor e um metal.....	21
Figura 2 –	Estruturas quânticas, valores acessíveis de \mathbf{k} e gráficos de densidade de estados para estruturas a) <i>bulk</i> , b) poços quânticos, c) fios quânticos e d) pontos quânticos.....	24
Figura 3 –	Representação dos diagramas de níveis para diferentes regimes de confinamento. Sendo E_{gi} a energia de <i>gap</i> para cada caso de confinamento, e R_i o raio de cada estrutura representada.	27
Figura 4 –	Valores da energia de <i>gap</i> de vários materiais semicondutores em função do tamanho do ponto quântico, onde: \circ é o <i>gap</i> do material bulk, ∇ é o <i>gap</i> dos pontos quânticos com raio de 10 nm e \square é o <i>gap</i> de pontos quânticos com o raio de 3 nm. As linhas tracejadas delimitam a região de comunicação óptica.....	29
Figura 5 –	Abaixo, cores da emissão de pontos quânticos de CdSe com tamanhos de 13,5 nm, 14,5 nm, 17,5 nm, 19,0 nm, 21,5 nm e 24,0 nm, respectivamente da esquerda para direita. Acima, espectros de emissão de fluorescência dos pontos quânticos mostrados abaixo	30
Figura 6 –	Representação dos tipos de alinhamento dos níveis de energia dos materiais em nanocristais do tipo núcleo(casca).....	32
Figura 7 –	Representação dos pontos quânticos e suas estruturas no diagrama de níveis, onde tem-se: a) CdSe(ZnS) estrutura tipo I, b) CdSe(ZnSe) estrutura tipo I inverso, c) CdTe(CdSe) estrutura tipo II e d) CdSe(ZnTe) estrutura tipo II inverso	33
Figura 8 –	Representação esquemática da estrutura, à esquerda, e do diagrama de níveis de energia, à direita, de um OLED com estrutura monocamada, utilizando um vidro revestido com ITO como ânodo.	36
Figura 9 –	Diagrama de níveis de um dispositivo multicamadas, contendo camadas transportadoras de portadores, e utilizando um vidro revestido com ITO como ânodo.....	37
Figura 10 –	Diagrama de níveis de um dispositivo multicamadas, com arquitetura ITO/PPV/Al.....	38

Figura 11 –	Diagrama de níveis de um dispositivo multicamadas, com arquitetura ITO/PPV/Al, com a inclinação dos níveis de energia após a aplicação do campo elétrico.	39
Figura 12 –	Representação no diagrama de níveis dos processos de injeção de carga por: a) tunelamento FowlerNordheim e b) injeção térmica.....	40
Figura 13 –	Representação estrutural dos pontos quânticos de CdSe(ZnS) núcleo(casca).....	46
Figura 14 –	Espectros de absorção e fotoluminescência dos pontos quânticos de CdSe(ZnS).....	47
Figura 15 –	Representação estrutural dos pontos quânticos de CdSe núcleo.....	47
Figura 16 –	Estruturas dos polímeros PSS (superior) e PEDOT (inferior).As linhas pontilhadas representam a interação que resulta no material PEDOT:PSS.....	48
Figura 17 –	Estrutura do polímero TFB.....	49
Figura 18 –	Estrutura do polímero PFN-DOF.....	50
Figura 19 –	Estrutura do polímero BCP.....	50
Figura 20 –	Representação das etapas de deposição de filmes fino pela técnica de spin coating.....	53
Figura 21 –	Representação da estrutura da câmara de vácuo utilizada na técnica de deposição por evaporação térmica.....	53
Figura 22 –	Desenho com as medidas do porta amostras utilizado na deposição pela técnica de evaporação térmica.....	54
Figura 23 –	Representação do processo de corrosão do ITO.....	55
Figura 24 –	Representação dos procedimentos para o corte dos substratos.....	56
Figura 25 –	Representação dos procedimentos de deposição das camadas pertencentes a estrutura do dispositivo.....	57
Figura 26 –	Representação simplificada da estrutura do dispositivo.....	58
Figura 27 –	Molde do porta amostras utilizado na evaporadora.....	58
Figura 28 –	Espectrofotômetro PerkinElmer UV/Vis Spectrometer Lambda 25.....	59
Figura 29 –	Montagem experimental das medidas de fotoluminescência.....	60
Figura 30 –	Diagrama experimental do espectrômetro com resolução temporal.....	61
Figura 31 –	Montagem experimental das medidas de eletroluminescência.....	62
Figura 32 –	Diagrama de cromaticidade CIE 1931.....	63

Figura 33 –	Espectro de absorção dos pontos quânticos de CdSe(ZnS) núcleo(casca) em solução.	65
Figura 34 –	Espectro de absorção dos pontos quânticos de CdSe(ZnS) núcleo(casca) em filme	66
Figura 35 –	Espectros de fotoluminescência dos pontos quânticos de CdSe(ZnS) núcleo(casca) em solução, com excitação feita em 488 nm e 514 nm.....	68
Figura 36 –	Valor da largura à meia altura dos espectros de fotoluminescência dos pontos quânticos de CdSe(ZnS) núcleo(casca) em solução, com excitação feita em 488 nm e 514 nm	69
Figura 37 –	Espectro de fotoluminescência dos pontos quânticos de CdSe(ZnS) núcleo(casca) em filme, com excitação feita em 488 nm.....	70
Figura 38 –	Valor da largura à meia altura do espectro de fotoluminescência dos pontos quânticos de CdSe(ZnS) núcleo(casca) em filme, com excitação feita em 488 nm	70
Figura 39 –	Medida de decaimento da amostra de pontos quânticos de CdSe(ZnS) núcleo(casca) em filme, com excitação em 510 nm e detecção em 555 nm	71
Figura 40 –	Diagrama de níveis do dispositivo bicamada ITO/PEDOT:PSS/CdSe(ZnS)/Al	73
Figura 41 –	Diagramas de níveis dos dispositivos QD-OLEDs multicamadas com estruturas: a) ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al, b) ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/PFN-DOF/Al e c) ITO/PEDOT:PSS/CdSe(ZnS)/PFN-DOF/Al.....	74
Figura 42 –	Espectro de eletroluminescência do QD-OLED com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al com tensão aplicada de 5,2 V e corrente de 21 mA.....	74
Figura 43 –	Espectro de fotoluminescência do QD-OLED com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al, excitação feita em 375 nm	75
Figura 44 –	Espectro de fotoluminescência do QD-OLED com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al, excitação feita em 375 nm, com ajuste gaussiano.	76

Figura 45 –	Espectro de eletroluminescência do QD-OLED com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/PFN-DOF/Al com tensão aplicada de 9,5 V e corrente de 27 mA.....	76
Figura 46 –	Espectro de fotoluminescência do QD-OLED com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/PFN-DOF/Al, excitação feita em 375 nm	77
Figura 47 –	Espectro de fotoluminescência do QD-OLED com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/PFN-DOF/Al, excitação feita em 375 nm, com ajuste gaussiano	78
Figura 48 –	Diagramas de níveis dos dispositivos QD-OLEDs multicamadas com estruturas: a) ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al, b) ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/Al e c) ITO/PEDOT:PSS/CdSe(ZnS)/BCP/Al.....	79
Figura 49 –	Espectro de eletroluminescência do QD-OLED com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al com tensão aplicada de 5,5 V e corrente de 2,35 mA, com TFB dissolvido em xileno	80
Figura 50 –	Espectro de eletroluminescência do QD-OLED com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/Al com tensão aplicada de 6,5 V e corrente de 5,4 mA, com TFB dissolvido em xileno	81
Figura 51 –	Espectro de fotoluminescência do QD-OLED com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/Al, excitação feita em 375 nm.....	82
Figura 52 –	Espectro de fotoluminescência do QD-OLED com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/Al, excitação feita em 375 nm, com ajuste gaussiano	82
Figura 53 –	Diagramas de níveis dos dispositivos QD-OLEDs multicamadas com estruturas: a) ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/PFN-DOF/LiF/Al e b) ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/LiF/Al	84
Figura 54 –	Espectros de eletroluminescência dos QD-OLEDs com estruturas a) ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/PFN-DOF/LiF/Al com tensão aplicada de 8,5 V e corrente de 5,3 mA e b) ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/LiF/Al com tensão aplicada de 7,0 V e corrente de 7,0 mA.....	85

Figura 55 –	Diagrama de cromaticidade com as coordenadas CIE da: (1) PL do CdSe(ZnS), e EL dos dispositivos (2) ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al, (3) ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/PFN-DOF/Al, (4) ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/Al, (5) ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/PFN-DOF/LiF/Al e (6) ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/LiF/Al.87	87
Figura 56 –	Espectros de absorção dos pontos quânticos de CdSe em solução, onde a) e b) são referentes à soluções com diferentes tamanhos de nanocristais89	89
Figura 57 –	Espectros de fotoluminescência de pontos quânticos de CdSe, em solução, com: a) R = 2,37 nm e b) R = 2,78 nm91	91
Figura 58 –	Valor da largura à meia altura dos espectros de fotoluminescência de pontos quânticos de CdSe, em solução, com: a) R = 2,37 nm e b) R = 2,78 nm.....91	91
Figura 59 –	Diagrama de níveis dos dispositivos QD-OLEDs com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe/Al.....92	92
Figura 60 –	Espectro de eletroluminescência dos QD-OLEDs com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe/Al, com camadas ativas de nanocristais com raio médio de: a) 2,37 nm e b) 2,78 nm.....93	93
Figura 61 –	Espectros de eletroluminescência dos QD-OLEDs, com variação da tensão aplicada, com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe/Al, com camadas ativas de nanocristais com raio médio de: a) 2,37 nm e b) 2,78 nm94	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Condutividade de materiais condutores, semicondutores e isolantes.....	19
Tabela 2 -	Valores do raio de Bohr de materiais utilizados em nanoestruturas.....	27
Tabela 3 -	Tabela com parâmetros utilizados no cálculo do tamanho médio dos pontos quânticos de CdSe(ZnS).....	67
Tabela 4 -	Tabela com parâmetros utilizados no cálculo da dispersão do tamanho dos pontos quânticos de CdSe(ZnS) para solução e filme.....	68
Tabela 5 -	Parâmetros obtidos no ajuste do decaimento de pontos quânticos de CdSe(ZnS) núcleo(casca) em solução, ajustado com duas exponenciais.....	72
Tabela 6 -	Coordenadas CIE para a fotoluminescência do CdSe(ZnS), em filme, e para as eletroluminescência dos dispositivos confeccionados.....	87
Tabela 7 -	Tabela com parâmetros utilizados no cálculo do tamanho médio dos pontos quânticos de CdSe.....	90
Tabela 4 -	Tabela com parâmetros utilizados no cálculo da dispersão do tamanho dos pontos quânticos de CdSe.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BCP	<i>2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline</i> , ou <i>bathocuproine</i>
CA	Camada Ativa
CdSe	<i>Cadmium Selenide</i> (Seleneto de Cádmiio)
CdSe(ZnS)	<i>Cadmium Selenide(Zinc Sulfide)</i> (Seleneto de Cádmiio(Sulfeto de Zinco))
CIE	<i>Comission Internationale de l'Éclairage</i> (Comissão Internacional de Iluminação)
eV	ElétronVolt
HLEDs	<i>Hybrid Light Emitting Diodes</i> (Diodos Híbridos Emissores de Luz)
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular Mais Alto Ocupado)
nm	<i>Nanômetros</i>
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> (Óxido de Estanho Dopado com Índio)
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular Mais Baixo Desocupado)
OLEDs	<i>Organic Light Emitting Diodes</i> (Diodos Orgânicos Emissores de Luz)
OPVs	<i>Organic Photovoltaics</i> (Fotovoltaicos Orgânicos)
PEDOT:PSS	<i>poly(3,4-ethylenedioxythiophene)poly(styrenesulfonate)</i>
PFN-DOF	<i>Poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)]</i>
QD-OLEDs	<i>Quantum Dots Organic Light Emitting Diodes</i> (Diodos Orgânicos Emissores de Luz com Pontos Quânticos)
TB	Transportador de Buracos
TE	Transportador de Elétrons
TFB	<i>Poly[(9,9-dioctylfluoreny-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(4-sec-butylphenyl)diphenylamine)]</i>
unid. arb.	Unidade Arbitrária

SUMÁRIO

1 -	INTRODUÇÃO	16
2 -	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1 -	TEORIA DOS SEMICONDUTORES	19
2.2 -	FÍSICA DOS NANOCRISTAIS	21
2.2.1 -	Confinamento Quântico	22
2.2.2 -	Regimes de Confinamento Quântico em Nanocristais	25
2.3 -	Pontos Quânticos	28
2.3.1 -	Efeito de Tratamento da Superfície em Pontos Quânticos	31
2.4 -	DISPOSITIVOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ - OLEDs.....	34
2.4.1 -	Configuração e Funcionamento.....	34
2.4.1.1 -	Confecção e Arquitetura dos Dispositivos	35
2.4.1.2 -	Funcionamento	37
2.4.2 -	Materiais	41
2.4.2.1 -	Materiais Injetores de Portadores de Carga.....	41
2.4.2.2 -	Materiais Transportadores de Portadores Carga.....	43
2.5 -	DISPOSITIVOS ORGÂNICOS/INORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ – HLEDs	44
2.5.1 -	Dispositivos Emissores de Luz com Pontos Quânticos – QD-OLEDs	44
3 -	MATERIAIS UTILIZADOS	46
3.1 -	MATERIAIS INORGÂNICOS.....	46
3.1.1 -	Pontos Quânticos	46
3.1.2 -	LiF	48
3.2 -	MATERIAIS ORGÂNICOS.....	48
3.2.1 -	PEDOT:PSS	48
3.2.2 -	TFB.....	49
3.2.3 -	PFN-DOF	49
3.2.4 -	BCP	50
4 -	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	51
4.1 -	PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES E TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO	51
4.1.1 -	Preparação das Soluções	51

4.1.2 -	Técnicas de Deposição	52
4.1.2.1 -	Técnica de <i>Spin Coating</i>	52
4.1.2.2 -	Técnica de Evaporação Térmica	53
4.2 -	Confecção dos Dispositivos	54
4.2.1 -	Preparação dos Substratos de Vidro/ITO	54
4.2.2 -	Deposição das Camadas Transportadoras e Camada Ativa.....	56
4.2.3 -	Evaporação do LiF e dos Contatos Metálicos	58
4.3 -	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	59
4.3.1 -	Absorção UV-Vis	59
4.3.2 -	Fotoluminescência.....	60
4.3.3 -	Medidas de Tempo de Decaimento de Fotoluminescência	61
4.3.4 -	Eletroluminescência	62
4.3.5 -	<i>Commission Internationale de L'Éclairage (CIE)</i>	62
5 -	RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
5.1 -	PONTOS QUÂNTICOS DE CdSe(ZnS).....	64
5.1.1 -	Caracterização Óptica.....	64
5.1.1.1 -	Medidas de absorção óptica.....	65
5.1.1.2 -	Medidas de fotoluminescência	68
5.1.1.3 -	Medidas de tempo de decaimento de fotoluminescência	71
5.1.2 -	Fabricação e Caracterização dos Dispositivos QD-OLEDs	72
5.1.2.1 -	Dispositivos com estrutura ITO/PEDOT:PSS/CdSe(ZnS)/Al.....	72
5.1.2.2 -	Dispositivos com camadas transportadoras de portadores de carga.....	73
5.1.2.3 -	Dispositivos com LiF	84
5.1.2.4 -	Análise das coordenadas CIE dos dispositivos	86
5.2 -	PONTOS QUÂNTICOS DE CdSe	88
5.2.1 -	Caracterização Óptica.....	88
5.2.1.1 -	Medidas de absorção óptica.....	89
5.2.1.2 -	Medidas de fotoluminescência	91
5.2.2 -	Fabricação e Caracterização dos Dispositivos QD-OLEDs	92
6 -	CONCLUSÕES	95
7 -	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

1 – INTRODUÇÃO

Durante os últimos anos, grandes avanços foram obtidos em pesquisas e desenvolvimento de dispositivos baseados em materiais orgânicos, fazendo desta tecnologia seja a principal concorrente dos dispositivos inorgânicos convencionais.

Estes materiais orgânicos possuem um vasto potencial de aplicação, podendo ser utilizados em diodos emissores de luz, células fotovoltaicas, transistores de filmes finos, etc. O interesse das comunidades científica e industrial na utilização destes materiais é justificada por características como: fácil processabilidade, utilização de técnicas de deposição de baixo custo, possibilidade recobrimento de grandes áreas, deposição sobre uma grande variedade de substratos (incluindo substratos flexíveis), dentre outras que os diferem dos materiais inorgânicos.

Dentre estes dispositivos orgânicos, o diodo orgânico emissor de luz (OLED, do inglês *Organic Light Emitting Diode*) é um dos que apresentam maiores avanços recentes, aproximando-se cada vez mais da tecnologia de diodos inorgânicos, graças à síntese de novos materiais e à utilização de novas estruturas, que resultam em dispositivos mais eficientes e com melhores condições de funcionamento, possibilitando a aplicação tanto na iluminação quanto na produção de displays.

Juntamente com a evolução dos dispositivos orgânicos nestes últimos anos, a ciência dos nanomateriais apresenta avanços rápidos, onde a utilização de pontos quânticos coloidais, nanocristais zero-dimensionais, em dispositivos eletro-ópticos ganha cada vez mais popularidade. Pontos quânticos são partículas inorgânicas, com dimensões em escala nanométrica, que apresentam efeitos de confinamento, gerando a formação de níveis de energia discretos. Esta condição faz com que suas emissões sejam bem definidas, com forte dependência com o tamanho destes nanocristais.

O controle das características opto-eletrônicas por meio de mudanças estruturais (como seu tamanho) e a alta eficiência dos pontos quânticos, fazem com que estes nanocristais sejam materiais de interesse na construção de dispositivos emissores de luz, conhecidos como diodos emissores de luz com pontos quânticos (QD-LEDs, do inglês *Quantum Dots Light Emitting Diodes*), que, assim como os OLEDs, podem ser aplicados tanto na iluminação quanto na criação de displays regulares e flexíveis. Um exemplo de aplicação destas estruturas, que já é realidade, é o televisor com displays de pontos quânticos (© SUHD Samsung), no qual a empresa afirma que esta tecnologia é capaz de expressar 1

bilhão de tons de cores, uma variação até 64 vezes maior de cores que os televisores convencionais.

Mesmo com este display comercial, estes dispositivos eletroluminescentes à base de pontos quânticos são amplamente estudados na tentativa de produção de dispositivos ainda mais eficientes, através de mudanças estruturais nos nanocristais, como nos processos de funcionalização com moléculas orgânicas ou recobrimento com semicondutores (estrutura núcleo(casca)) para resolver os problemas de efeitos de superfície, além da utilização de novas estruturas, como a confecção de dispositivos híbridos orgânico/inorgânico.

Estes dispositivos híbridos, conhecidos como diodos híbridos emissores de luz (HLEDs, do inglês *Hybrid Light Emitting Diodes*) ou ainda diodos orgânicos emissores de luz com pontos quânticos (QD-OLEDs, do inglês *Quantum Dots Light Emitting Diodes*), são a combinação dos materiais orgânicos e pontos quânticos, e suas tecnologias (OLEDs e QD-OLEDs), na confecção de dispositivos emissores de luz. A emissão definida e ajustável dos pontos quânticos, juntamente com a versatilidade e características de transporte, bloqueio e injeção de portadores de carga dos materiais orgânicos, possibilita a confecção de dispositivos com altas eficiências, controle de formação do éxciton e pureza de cor de emissão.

Vários trabalhos são dedicados ao estudo destas estruturas híbridas, buscando arquiteturas com pontos quânticos de diferentes materiais e estruturas, além de misturas envolvendo estas estruturas e materiais orgânicos, com diferentes propriedades, resultando em dispositivos cada vez mais eficientes e duráveis.

Neste trabalho utilizou-se a estrutura (equipamentos e métodos) de confecção de OLEDs do Laboratório de Óptica e Optoeletrônica (LOO) da Universidade Estadual de Londrina para produção de um dispositivo híbrido orgânico/inorgânico emissor de luz, onde foram utilizados pontos quânticos como camada ativa do dispositivo, materiais orgânicos como camadas transportadoras e bloqueadoras de portadores de carga. Para o desenvolvimento do trabalho, foram utilizados pontos quânticos de CdSe(ZnS), comerciais, e CdSe, sintetizados na Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Foram selecionados, levando em conta seus níveis de energia e características de bloqueio e transporte de portadores, os materiais orgânicos TFB, PFN-DOF e BCP, dentre os disponíveis no laboratório, para utilização na estrutura do dispositivo.

No capítulo 2 é apresentada a fundamentação teórica dos pontos mais importantes para o desenvolvimento do trabalho, como: física dos nanocristais, pontos quânticos, dispositivos orgânicos emissores de luz, materiais injetores e transportadores de portadores de carga, dispositivos híbridos, dentre outros.

No capítulo 3 é realizado um breve levantamento bibliográfico sobre os materiais utilizados, discutindo e referenciando suas aplicações na estrutura dos dispositivos.

No capítulo 4 são descritas as técnicas utilizadas para caracterização dos materiais utilizados e confecção dos dispositivos, que vão desde a preparação dos substratos até a deposição das camadas utilizadas em cada estrutura estudada.

No capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos na caracterização dos pontos quânticos utilizados e dos dispositivos confeccionados, com diferentes estruturas, onde são discutidos os resultados, apontando a melhor estrutura dentre as confeccionadas. Neste capítulo também é realizada uma discussão geral, oferecendo um resumo dos resultados.

No capítulo 6 é realizado uma recapitulação dos principais resultados e apresentadas as conclusões obtidas neste trabalho.

No capítulo 7 são apresentadas as referências utilizadas para a escrita e elaboração do trabalho.

2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo será apresentada a fundamentação teórica utilizada para produção desta dissertação, onde busca-se discutir as principais características do material utilizado para o desenvolvimento do trabalho e dos dispositivos confeccionados utilizando o mesmo. Para isso, será realizada, primeiramente, uma breve discussão sobre pontos quânticos coloidais, onde serão expostas suas principais características, seguido de uma abordagem sobre dispositivos orgânicos emissores de luz, sendo discutido suas configurações, funcionamento e materiais envolvidos em sua confecção.

2.1 – TEORIA DOS SEMICONDUTORES

Pode-se dividir os materiais, de maneira geral, de acordo com suas propriedades elétricas, em três classes distintas: condutores, semicondutores e isolantes. Para o caso de condutores e semicondutores, a corrente é transportada através do material, sendo que, na maioria dos casos, a condutividade elétrica dos condutores é muito maior que a dos materiais semicondutores. Uma distinção importante entre estas duas classes de materiais ocorre por meio da dependência da condutividade com a temperatura, onde, para materiais condutores, tem-se a diminuição da condutividade elétrica com o aumento da temperatura, e para os materiais semicondutores têm-se o aumento da condutividade com o aumento da temperatura. A última classe, dos isolantes, abrange materiais que não conduzem eletricidade, apresentando valores baixos de condutividade. Na Tab. 1 são apresentados os intervalos de valores, aproximados, utilizados para caracterizar os materiais quanto às suas propriedades elétricas.

Tabela 1 – Condutividade de materiais condutores, semicondutores e isolantes (KITTEL, 1986).

Material	Condutividade (S/m)	Dependência da Condutividade com a Temperatura
Condutor	$10^6 - 10^8$	Diminui
Semicondutor	$10^{-7} - 10^5$	Aumenta
Isolante	$10^{-16} - 10^{-8}$	Aumenta

Para o desenvolvimento deste trabalho, uma maior ênfase será dada à classe de materiais semicondutores. As primeiras observações desta classe de materiais foram feitas

pelo físico alemão Karl Ferdinand Braun em 1874, com estudos sobre a propriedade de condução polarizada de corrente em alguns sulfetos metálicos, como sulfeto de chumbo e sulfeto de ferro (BRAUN, 1874). Atualmente, os materiais semicondutores são de grande interesse de pesquisadores devido às suas propriedades mecânicas, elétricas e ópticas, sendo de grande importância tecnológica, aplicados na produção de dispositivos eletrônicos, como transistores, células fotovoltaicas, sensores, etc.

Um átomo isolado, que possui um elétron único, tem seus níveis de energia discretos e quantizados. Considerando um sistema de dois átomos, cada um possuindo apenas um elétron, dispostos de forma que a separação entre eles é muito maior que o raio de cada um, pode-se afirmar que não há interação entre estes átomos, e então, os níveis de energia serão duplamente degenerados, havendo dois elétrons, ou ainda duas funções de onda distintas, com níveis de energia idênticos. Ao aproximar estes átomos, neste mesmo sistema, haverá um ponto onde, a partir dele, a interação entre os átomos não será desprezível, e as funções de onda que ocupam os níveis de energia irão se sobrepor. O modelo proposto por Feynmann (FEYNMAN, 1964) descreve o acoplamento das funções de onda dos elétrons de cada átomo, originando dois estados diferentes, para cada nível de energia antes duplamente degenerado, correspondentes às funções de onda simétrica (nível menos energético) e antissimétrica (nível mais energético).

Pode-se estender o raciocínio para um sistema de n átomos que interagem entre si, onde surgirão n níveis de energia diferentes para cada nível discreto dos n átomos do sistema.

Para um material semicondutor, um cristal com uma grande quantidade de átomos (da ordem de 10^{22} átomos), os vários níveis de energia que surgirão, provenientes da interação do grande número de átomos do cristal, resultarão em faixas, ou bandas, contínuas de energia de estados possíveis.

Utiliza-se então o modelo de bandas de energia para descrição de materiais cristalinos, através da definição da banda de valência e da banda de condução, separadas por uma região de energia “proibida” (*band gap*). Para promover um elétron da banda de condução para banda de valência, é necessária uma quantidade mínima de energia, denominada *gap* de energia. Pode-se também utilizar o tamanho do *gap* de energia, juntamente com o preenchimento das bandas de condução e valência, para classificar os materiais sólidos, de acordo com suas propriedades elétricas, em condutor, semicondutor e isolante, como mostrado na Fig.1.

Os condutores possuem uma sobreposição das bandas de valência e condução, fazendo com que sempre hajam estados disponíveis para condução. Os materiais pertencentes à classe

dos isolantes apresentam uma banda de valência cheia e uma banda de condução vazia, separadas por um alto *gap* de energia, e, dessa forma, os materiais semicondutores são considerados “isolantes” na temperatura de zero absoluto (zero *Kelvin*). A diferença entre materiais semicondutores e materiais isolantes é o valor do *gap* de energia que separa as bandas de valência em condução, sendo o *gap* dos semicondutores bem menor que os valores apresentados pelos materiais isolantes.

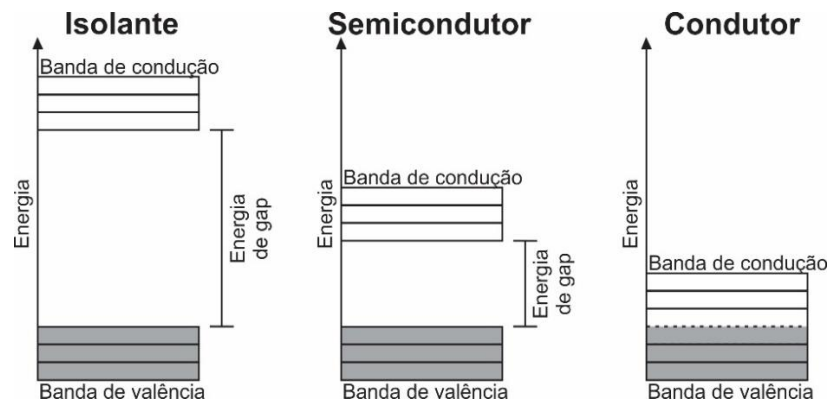


Figura 1 – Representação da configuração de bandas para um isolante, um semicondutor e um metal.

Quando há a promoção de um elétron da banda de valência para banda de condução, o portador de carga negativa deixa uma vacância na banda de valência, denominada buraco, que pode deslocar-se pelo material, pois essas vacâncias podem ser ocupadas por outros elétrons da banda de valência, surgindo então novos buracos. Sabe-se que a condutividade de um material é influenciada pelo número de portadores livres existentes, e, dessa forma, tanto a presença de elétrons na banda de condução, quanto a de buracos na banda de valência, irão influenciar na condução elétrica do material.

2.2 – FÍSICA DOS NANOCRISTAIS

Materiais que possuem dimensões da ordem do comprimento de onda de “*de Broglie*” sofrem confinamento de seus portadores de carga (elétrons e/ou buracos), apresentando propriedades físicas e químicas diferentes de seu estado sólido estendido (material *bulk*). A dimensão dos sistemas se refere aos graus de liberdade espaciais dos portadores no material. Em um material *bulk*, por exemplo, os portadores de carga podem se movimentar livremente nas três direções, portanto, trata-se de um material 3D. Para o caso de materiais 2D (portadores confinados em uma direção espacial) e 1D (portadores confinados em duas direções espaciais), temos, respectivamente, os chamados poços quânticos e fios quânticos.

O caso mais interessante ocorre com os nanocristais, onde há o confinamento dos portadores de carga nas três direções espaciais, restringindo o grau de liberdade para zero, sendo, então, este um material 0D, denominado ponto quântico.

O confinamento dos portadores é realizado por meio da criação de uma barreira de potencial no material, utilizando, por exemplo, uma heteroestrutura (SAMUELSON, 2003). A restrição dos graus de liberdade dos portadores é responsável pelas alterações nas características químicas e físicas destes materiais, e seu efeito nos níveis de energia serão discutidos na próxima seção.

2.2.1 – Confinamento Quântico

Sabe-se que em materiais compostos por um grande número de átomos, os níveis de energia são expressos como um contínuo de energia, conhecidos como bandas de energia, que surgem devido à interação entre os vários átomos do material, como visto na seção 2.1. Quando uma estrutura cristalina tem seu tamanho reduzido para escalas nanométricas, o movimento dos portadores se torna restrito, na direção de confinamento. O confinamento, gerado por esta restrição espacial, causa um ganho de energia do portador confinado, na direção do confinamento, fazendo com que os estados permitidos deste portador sofram pequenos deslocamentos entre si (discretização dos níveis de energia), aumentando a energia de *gap* (*blue-shift*). Quanto menor o tamanho do material (maior confinamento dos portadores), maior será o deslocamento entre os níveis de energia, ocasionado uma maior discretização dos níveis de energia.

A principal propriedade que deve ser estudada, quando se trata do confinamento quântico, é o número de estados disponíveis para o preenchimento de elétrons, tanto na banda de condução quanto na banda de valência, por unidade de energia e volume. Esta propriedade é chamada de densidade de estados.

Antes de calcular a densidade de estados, é importante conhecer o número de estados disponíveis, que pode ser calculado em função do vetor de onda $N(k)$, considerando o cristal no espaço recíproco como uma esfera de raio k . Dessa maneira, número de estados disponíveis é escrito, como mostra a Eq. (1).

$$N(k) = 2 * \frac{1}{8} * \frac{(4\pi k^3/3)}{(\pi/L)^3}. \quad (1)$$

Na Eq. 1 tem-se o volume total da esfera dividido pelo volume unitário $(\pi/L)^3$, dado pela solução da equação de Schroedinger, sendo L o comprimento da aresta da célula unitária e \mathbf{k} o vetor de onda, dado por $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ (ASHCROFT e MERMIN, 1976). Os fatores multiplicativos 2 e 1/8 surgem devido, respectivamente, ao princípio da exclusão de Pauli, que diz que cada estado pode ser ocupado por duas partículas fermiônicas, e ao primeiro octeto da esfera no espaço recíproco, equivalente aos valores positivos de \mathbf{k} .

Utilizando $k = \sqrt{2m^*E}/\hbar$ obtido através da relação de dispersão (ASHCROFT e MERMIN, 1976), onde m^* é a massa efetiva dos portadores no cristal, E é a energia do sistema e \hbar é a constante de Plank dividida por 2π , reescreve-se a Eq. (1) como:

$$N(k) = \frac{L^3}{3\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (2)$$

derivando a Eq. (2) em relação a energia E , obtém-se:

$$\frac{dN(k)}{dE} = \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}. \quad (3)$$

Para a obtenção da densidade de estados, basta apenas dividir a Eq. (3) pelo volume total do cristal ($V = L^3$), de forma que se obtém:

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}. \quad (4)$$

O cálculo foi realizado sem levar em conta qualquer tipo de confinamento, portanto, a Eq. (4) descreve a densidade de estados de um material 3D, ou *bulk*. Para o cálculo de sistemas confinados, segue-se os mesmos passos realizados no cálculo da densidade de energia para o material bulk, alterando apenas o volume unitário e o volume do cristal.

Para o caso de confinamento em uma direção, ou seja, um material 2D (poço quântico), o número de estados disponíveis será a área total πk^2 dividida pela área unitária $(\pi/L)^2$. Para um sistema com confinamento em duas direções espaciais, assim, um material 1D (fio quântico), o número de estados é calculado pelo comprimento do fio dividido pelo

comprimento unitário. Utilizando o mesmo raciocínio realizado para o caso do material *bulk*, obtém-se a densidade de estados para poços quânticos e fios quânticos, dadas, respectivamente, pelas Eq. (5) e Eq. (6) (ASHCROFT e MERMIN, 1976), onde, para o caso do material 2D, a densidade de energia depende da função $u(E_n - E_0)$, conhecida como função do tipo degrau.

$$D_{2D}(E) = \frac{m}{\pi \hbar^2} \sum_n u(E_n - E_0) \quad (5)$$

$$D_{1D}(E) = \frac{1}{2\pi \hbar^2} \sum_n \left(\frac{2m}{E_n - E_0} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

Em um cristal zero dimensional, tem-se que o confinamento ocorre nas três direções espaciais, fazendo com que o portador, teoricamente, não tenha movimento algum. Para este caso, a estrutura resultante é considerada como um estado quântico, sendo ocupada por dois elétrons. Para descrição da densidade de estados deste sistema, apresentada na Eq. (7), usa-se uma somatória de funções do tipo delta de Dirac, sendo cada termo da somatória referente à uma energia.

$$D_{0D}(E) = 2 \sum_n \delta(E_n - E_0). \quad (4)$$

Para o caso real da descrição destes materiais zero dimensionais, conhecidos como pontos quânticos, substitui-se a função delta por uma função tipo gaussiana, indicando uma distribuição (dispersão) de tamanhos de nanocristais, o que influencia diretamente em seus níveis de energia, como será discutido em uma próxima seção.

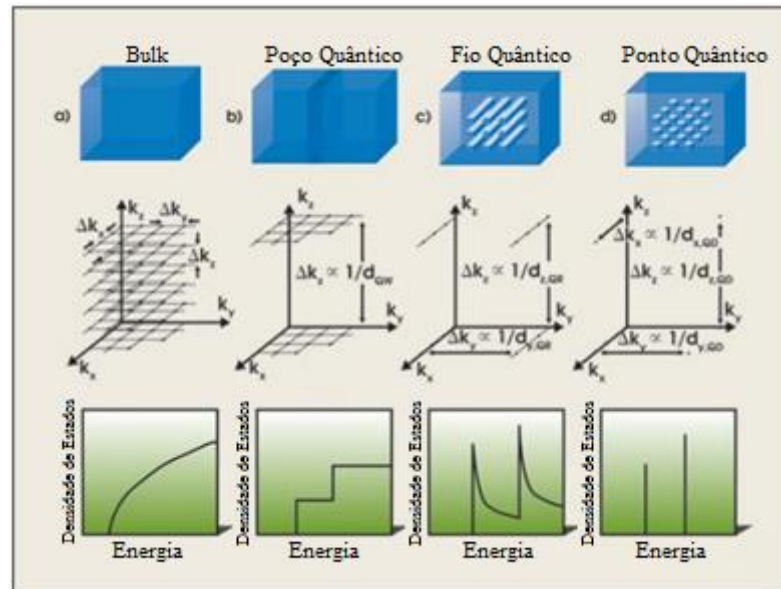


Figura 2 – Estruturas quânticas, valores acessíveis de \mathbf{k} e gráficos de densidade de estados para estruturas a) *bulk*, b) poços quânticos, c) fios quânticos e d) pontos quânticos, adaptado de (HOOGLAND, 2008).

Na Fig. 2 são apresentados os gráficos de densidade de estado, os estados acessíveis no espaço recíproco e as estruturas quânticas correspondentes a cada densidade de estado para o caso de materiais *bulk*, poços quânticos, fios quânticos e pontos quânticos.

Os efeitos obtidos a partir dos processos de confinamento quânticos são os responsáveis por tornar estas estruturas resultantes interessantes, tanto para pesquisa básica quanto para aplicações em dispositivos.

Para o desenvolvimento deste trabalho será dada uma maior atenção aos materiais zero-dimensionais, os pontos quânticos. Nestes nanocristais, uma das características mais interessantes é a possibilidade de ajuste dos níveis de energia, a partir dos processos de confinamento, através da variação do tamanho (raio) da nanoestrutura.

2.2.2 – Regimes de Confinamento Quântico em Nanocristais

O primeiro modelo de confinamento quântico tridimensional surgiu em 1982 (EFROS e EFROS, 1982), e foi realizado considerando um sistema de bandas parabólicas com massas efetivas para seus portadores (elétrons (e) e buracos (h)), seguindo uma simetria esférica para um ponto quântico de raio R , a partir da aproximação de função envelope, descrita pelo Hamiltoniano:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 + V(\vec{r}_e) + V(\vec{r}_h) - \frac{e^2}{\varepsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_h|}, \quad (5)$$

sendo os dois primeiros termos referentes à energia cinética do elétron e do buraco, onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , m_e^* e m_h^* são, respectivamente, as massas do elétron e do buraco, ∇_e^2 e ∇_h^2 são os Laplacianos das coordenadas espaciais do elétron e buraco, respectivamente. O terceiro e quarto termos da Eq. 5 descrevem o potencial agindo sobre o elétron e o buraco, respectivamente, e o último termo representa a interação coulombiana entre o elétron e o buraco, onde e é a carga do elétrons, ε é a constante dielétrica característica do material e \vec{r}_e e \vec{r}_h são as coordenadas espaciais do elétron e buraco, respectivamente.

Alguns anos depois (BRUS, 1984), foi publicado um trabalho que relacionava, de forma aproximada, o tamanho do ponto quântico com sua energia de *gap*, utilizando algumas informações estruturais do próprio material, como as massas do elétron e do buraco e sua energia de *gap* no estado *bulk*. Esta relação utiliza propriedades do material no estado *bulk*, efeitos de confinamento em pontos quânticos e a atração coulombiana entre o par elétron-buraco, para mostrar que pequenas mudanças no tamanho dos pontos quânticos acarretam em mudanças significativas nos comprimentos de onda absorvidos/emitted. O estudo foi feito levando em consideração a dependência dos efeitos de confinamento quântico ($\propto 1/R^2$) e da interação de Coulomb entre o elétron e o buraco ($\propto 1/R$) com o tamanho (raio R) do nanocristal.

Utilizando estes dois importantes trabalhos, pode-se listar três casos de confinamento quântico, através da comparação do raio de Bohr do éxciton (a_{Bexc}) no material *bulk* com o raio do nanocristal:

- 1 **Confinamento forte:** quando $R \ll a_{Bexc}$, ocorre o confinamento de elétrons e buracos;
- 2 **Confinamento intermediário:** quando $R \approx a_{Bexc}$, ocorre o confinamento apenas dos elétrons;
- 3 **Confinamento fraco:** quando $R \gg a_{Bexc}$, ocorre o confinamento do éxciton;

Para o caso do confinamento forte, os efeitos de confinamento de portadores são predominantes aos efeitos da interação de Coulomb, portanto, o termo com dependência $1/R$ na Eq. (5) pode ser desprezado. Para este caso de confinamento praticamente não há a formação de éxcitons, e as bandas de condução e valência são escritas como um conjunto de níveis de energia discretos.

Para o caso de confinamento intermediário a interação entre o elétron e o buraco já não pode ser desprezada. O confinamento eletrônico ocorre da mesma forma que no caso do confinamento forte, porém, para o caso intermediário, o buraco não sofrerá confinamento. Trabalhos publicados na década de 90 (EFROS e EFROS, 1982; BRUS, 1984) tratam deste caso supondo que a massa do buraco é mais pesada que a massa do elétron, sendo a energia cinética do portador de carga positiva menor. Em seu trabalho publicado em 1984, Brus calculou a energia da primeira transição em pontos quânticos, em regime de confinamento intermediário, dada pela Eq. (6).

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - 1,8 \frac{e^2}{\epsilon R}, \quad (6)$$

onde E_g é a energia do gap do material *bulk*, E_{conf} é a energia do estado menos energético, m_e^* e m_h^* são, respectivamente, as massas efetivas do elétron e do buraco, dadas em unidades da massa de repouso do elétron m_0 , e é a carga elementar do elétron, ϵ é a constante dielétrica característica do material e R é o raio do nanocrystal. A energia do estado menos energético é obtida pelo ajuste do espectro de absorção do material, referente ao pico de absorção localizado em maior comprimento de onda, e as outras variáveis são características do material de interesse.

No regime de confinamento fraco, os efeitos da interação coulombiana predominam frente aos efeitos de confinamento dos portadores, sendo o movimento dos portadores dominados pela interação de Coulomb, e, portanto, os níveis dos portadores são os mesmo do material *bulk*. Com o confinamento do éxciton, para este caso de confinamento fraco, surgem níveis discretos de energia abaixo da banda de condução, inexistentes nos outros regimes de confinamento devido à alta energia cinética dos portadores, que impedem a formação de um estado ligado entre elétron e buraco.

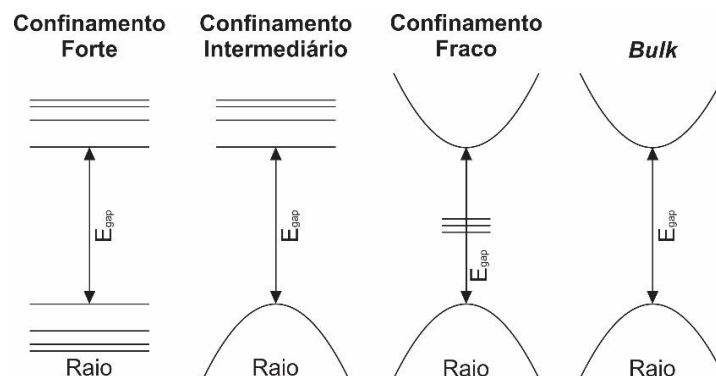


Figura 3 – Representação dos diagramas de níveis para diferentes regimes de confinamento. Sendo E_{gap} a energia de *gap* para cada caso de confinamento. Modificada de (NETO, 1992).

É apresentado na Fig. 3 uma representação dos diagramas de níveis para os três regimes de confinamento apresentados nesta seção. Nota-se que a diminuição do tamanho do material (confinamento), acompanhado pela discretização dos níveis de energia, leva a um aumento da energia de *gap* (*blue shift*). Dessa forma, materiais que possuem confinamento nas três direções espaciais, os pontos quânticos, apresentam espectros de energia com alta dependência com o tamanho destes nanocristais.

Na Tab. 2, são apresentados os valores do raio de Bohr de alguns materiais, utilizados na confecção de nanoestruturas.

Tabela 2 – Valores do raio de Bohr de materiais utilizados em nanoestruturas (GRAHN, 1999).

Materiais	Raio de Bohr (nm)
CdSe	6,1
CdS	3,1
ZnS	1,7

2.3 – PONTOS QUÂNTICOS

A história destes materiais semicondutores zero-dimensionais tem seu início no período greco-romano, na utilização de materiais naturais, como PbO, Ca(OH)₂ e água, para produção de cosméticos para tingimento de cabelos, que resultava na formação de nanocristais de PbS nos fios de cabelo durante a pigmentação (WALTER et al., 2006). Já na década de 30, foi feita a primeira publicação de um trabalho envolvendo pontos quânticos, onde foi realizada a mudança de cor em vidros com a inserção de semicondutores de seleneto de cádmio (CdSe) e sulfeto de cádmio (CdS) (ROOKSBY, 1932). Porém, apenas no início da década de 80, um trabalho demonstrava, através de um modelo teórico e resultados experimentais, que as mudanças de cor nos vidros eram causadas por efeitos de confinamento nos nanocristais semicondutores (EKIMOV e ONUSHCHENKO, 1981). Um grande avanço foi feito, durante a década de 80, para compreensão destes materiais, após as publicações dos trabalhos de Brus (BRUS, 1984, 1986), contribuindo para o desenvolvimento de pesquisas e aplicações de pontos quânticos semicondutores. Quase uma década após as publicações de Brus, um grande salto foi realizado na área da nanotecnologia com a síntese de pontos quânticos coloidais (MURRAY et al., 1993), apresentando melhorias nas propriedades ópticas

e elétricas destes materiais, além de fácil escolha de tamanho dos nanocristais sintetizados, implicando na seleção das regiões de absorção e emissão destes materiais.

Nos últimos anos, diferentes métodos de produção e inúmeras aplicações para pontos quânticos têm surgido na comunidade científica. Estes materiais, compostos por algumas centenas a algumas centenas de milhares de átomos (KLIMOV, 2003), têm chamado atenção de pesquisadores devido à suas características ópticas, resultantes do confinamento tridimensional de seus portadores.

Pontos quânticos são, em sua maioria, nanocristais inorgânicos com tamanho menor, ou igual, ao raio de Bohr do semicondutor *bulk*. São compostos por íons dos átomos de diferentes grupos da tabela periódica, sendo os mais comuns: III-V (GaAs), I-VII (CuCl, CuBr) e II-VI (CdSe, CdS).

Diferentes métodos de confecção de pontos quânticos foram desenvolvidos desde a descoberta destes materiais, como produção de filmes finos (PACIFICI et al., 2007), implantação iônica com tratamento térmico em matrizes transparentes (ISHIZUMI et al., 2005), crescimento em sistema vítreo (NETO, 2013), soluções coloidais (GUYOT-SIONNEST, 2008), dentre outros. Estes procedimentos estão sempre em processo de modificação e aperfeiçoamento, com o objetivo de se alcançar técnicas cada vez mais simples e que resultem num maior controle das propriedades de interesse dos pontos quânticos.

Pontos quânticos, também conhecidos como “átomos artificiais” devido a seus níveis discretos de energia, podem ser aplicados de várias formas, em diferentes áreas, como em biologia/biotecnologia, como marcadores biológicos (LI et al., 2016) e em diagnósticos por imageamento (BERA et al., 2016), na produção de dispositivos, como na confecção de células solares (HA, 2016; WANG et al., 2016) e diodos emissores de luz (MASHFORD et al., 2013; LIN et al., 2016), e até na confecção de lasers (GUYOT-SIONNEST, 2008).

Todas estas aplicações são possíveis graças às suas propriedades ópticas, como larga banda de absorção, ou espectro definido de emissão. Porém, a característica que mais chama atenção em pontos quânticos, é o controle destas propriedades ópticas a partir do controle do tamanho do nanocristal.

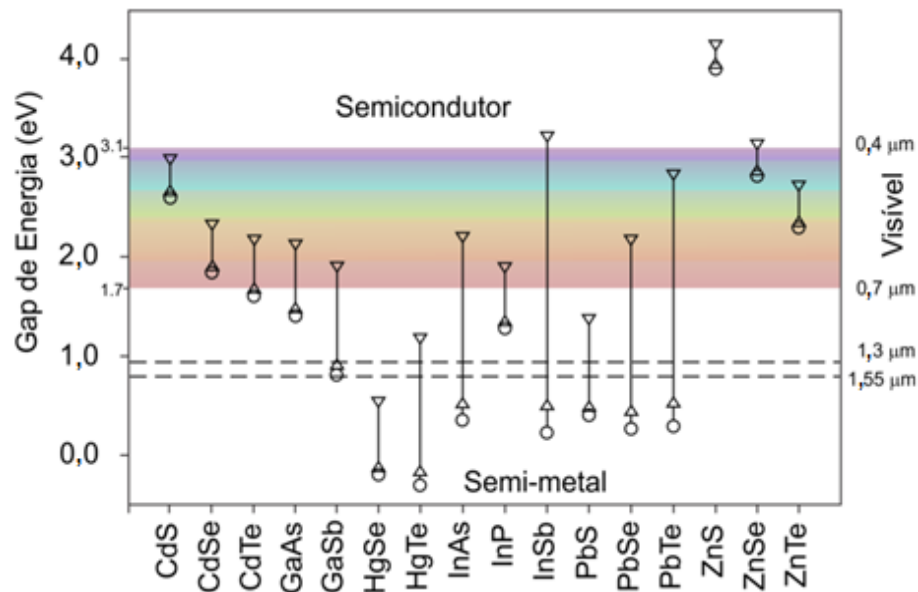


Figura 4 – Valores da energia de *gap* de vários materiais semicondutores em função do tamanho do ponto quântico, onde: \circ é o *gap* do material bulk, Δ é o *gap* dos pontos quânticos com raio de 10 nm e ∇ é o *gap* de pontos quânticos com o raio de 3 nm. As linhas tracejadas delimitam a região de comunicação óptica (NETO, 2013).

Na Fig. 4 é mostrada a variação da energia de *gap* com a mudança do tamanho de pontos quânticos, de 3 a 10 nm, de alguns materiais semicondutores, e comparado com a energia de *gap* do respectivo material *bulk*. É possível observar a disponibilidade de nanocristais com emissões desde o infravermelho até a região do visível, além de trabalhos publicados recentemente sobre pontos quânticos com emissões na região do ultravioleta (YANG et al., 2001; TANG et al., 2012).

O confinamento dos portadores em materiais nanocristalinos tornam as características físicas (ópticas e eletrônicas) muito dependentes de propriedades estruturais destes materiais, como tamanho, forma, composição, defeitos, impurezas e cristalinidade da partícula (MURRAY et al., 1993; BURDA et al., 2005). Dessa forma, as energias relativas aos processos de absorção e emissão tornam-se controláveis através da escolha dos parâmetros utilizados na síntese dos nanocristais, podendo ser escolhidas conforme as aplicações almeçadas.

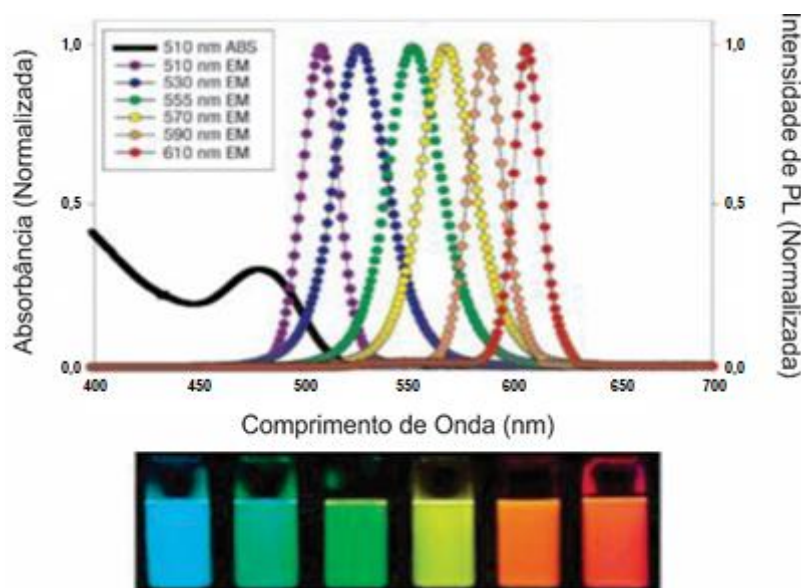


Figura 5 – Abaixo, cores da emissão de pontos quânticos de CdSe com variação do tamanho, sucessivamente maiores da esquerda para direita (13,5 nm à 24,0 nm). Acima, espectros de emissão de fluorescência dos pontos quânticos mostrados abaixo (YONG et al., 2012).

A Fig. 5 mostra a relação entre o aumento do diâmetro do nanocristal e o comprimento de onda de sua emissão, sendo que a diminuição do tamanho da partícula leva à uma emissão mais energética (menores comprimentos de onda).

Outra característica interessante destes materiais é a elevada eficiência quântica de fluorescência, causado pela modificação das densidades de estados eletrônicos, proveniente dos processos de confinamento dos portadores (BURDA et al., 2005).

Pode-se utilizar o modelo da “partícula na caixa” para compreensão da elevada eficiência quântica apresentada por estes nanocristais. Para um ponto quântico, tem-se o par elétron-buraco altamente localizado, devido ao confinamento quântico, fazendo com que o momento dos portadores não seja bem definido, apesar da energia a ser. Dessa forma, pode-se descrever os estados de energia de um ponto quântico como a sobreposição dos estados do momento do material *bulk* (MURRAY et al., 1993), fazendo com que transições, que antes ocorriam em energias levemente diferentes, sejam concentradas numa transição mais intensa.

A escala nanométrica destes materiais faz com que grande parte dos átomos que o compõe se encontrem na superfície, influenciando propriedades ópticas e elétricas destes nanocristais (MURRAY et al., 1993; KUCUR, et al., 2005). Essa elevada taxa da razão superfície/volume, acentua implicações causadas por defeitos de superfície, levando ao surgimento de níveis de energia na energia de *gap* do material. Estes defeitos podem aprisionar portadores de carga e éxcitons, fazendo com que as propriedades ópticas e elétricas

dos nanocristais sejam alteradas. Para o controle e/ou extinção destes defeitos de superfície, existem métodos de passivação da superfície, que serão discutidos na próxima seção.

2.3.1 – Efeito de Tratamento da Superfície em Pontos Quânticos

Os defeitos de superfície presentes em pontos quânticos, existentes devido às ligações pendentes nos átomos que compõem a superfície do material, podem funcionar como armadilhas, aprisionando portadores de carga, diminuindo a recombinação radiativa e, conseqüentemente, reduzindo o rendimento quânticos destes materiais. Uma forma de se manter as características ópticas e eletrônicas destes materiais é por meio da passivação da superfície, onde, através de uma superfície passivada, todas as ligações estarão saturadas, e os estados próximos às bordas do material se mantêm confinados.

A passivação da superfície pode ser realizada através da utilização de moléculas orgânicas, que são adsorvidas pela superfície do material, funcionando como recobrimento de ligantes orgânicos (DABBOUSI et al., 1994; WANG et al., 2006).

A escolha da molécula orgânica utilizada pode conceder propriedades específicas para os nanocristais passivados, alterando a química na superfície destes materiais e fornecendo melhorias de suas propriedades físico-químicas, de acordo com a natureza do ligante. Um exemplo desta mudança é a utilização do óxido de *tri-n-octylphosphine* (TOPO) e *trioctylphosphine* (TOP) como agentes de estabilização na síntese de pontos quânticos coloidais, fazendo com que os nanocristais sintetizados sejam solúveis em solventes apolares. Outro exemplo é em aplicações biológicas, onde passivações com DNA (KORTAN et al., 1990) são utilizadas, gerando sistemas não-tóxicos e estáveis. Há ainda funcionalizações com moléculas conhecidas como di-funcionais, como as do grupo tiol, que tem como propósito mudar a solubilidade dos nanocristais funcionalizados (GERION et al., 2001) e melhorar o transporte de cargas em dispositivos confeccionados com estes materiais (HINES e KAMAT, 2013; SHEN et al., 2015).

Porém, a utilização de moléculas orgânicas para passivação da superfície destes nanocristais não oferecem completo isolamento dos defeitos presentes na superfície, ou então proteção suficiente do ambiente que os circunda. Um método mais eficiente de proteção de pontos quânticos é o recobrimento destas nanoestruturas com um material semiconductor inorgânico secundário, crescido epitaxialmente em torno do núcleo do nanocristal, dando origem a uma estrutura conhecida como núcleo(casca).

Pontos quânticos com estrutura do tipo núcleo(casca) (do inglês *core-shell*) são formados por uma estrutura de dois materiais semicondutores inorgânicos distintos, sendo que um deles constitui o núcleo, recoberto por uma camada do segundo material, que forma a casca. A utilização de semicondutores inorgânicos para passivação da superfície leva ao aumento, de até dez vezes, do rendimento quântico do nanocristal, além de garantir uma maior estabilidade, contra foto-oxidação e ações do meio (GRABOLLE et al., 2008).

Para este tipo de passivação, pode-se utilizar mais de dois semicondutores diferentes, formando uma estrutura com núcleo e uma ou mais cascas (MIYAUCHI et al., 2002). No crescimento epitaxial destes materiais, os parâmetros de rede do núcleo e da casca, ou das cascas para estruturas de mais de duas camadas, devem ter até 12% de diferença para uma melhor passivação, minimizando o surgimento de defeitos de superfície e tensões (CHEN et al., 2003; MICHALET et al., 2005).

Além do parâmetro de rede, outras características que devem ser levadas em conta na escolha dos materiais para produção da estrutura núcleo(casca) são a energia de *gap* e a posição relativa dos níveis eletrônicos dos materiais. Os diferentes arranjos possíveis, com a mudança destes dois parâmetros, resultará em diferentes funções para a casca utilizada.

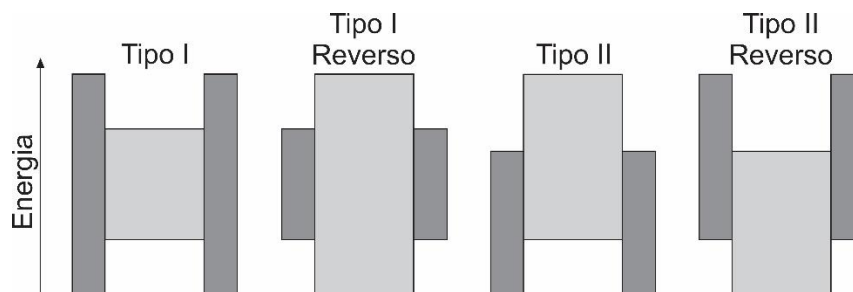


Figura 6 – Representação dos tipos de alinhamento dos níveis de energia dos materiais em nanocristais do tipo núcleo(casca) (REISS et al., 2009).

Classifica-se as estruturas núcleo(casca), quanto ao alinhamento dos níveis e à diferença das energias de *gap*, em quatro tipos. O tipo I é caracterizado como estruturas onde a energia de *gap* do material que compõe a casca é maior que a energia de *gap* do material componente do núcleo, e os níveis de energia do núcleo se encontram na região da energia de *gap* da casca. Neste tipo, os portadores estão “presos” nos níveis do núcleo, devido à “blindagem” realizada pelos níveis de energia da casca. Encontra-se ainda um subtipo conhecido como tipo I reverso, onde, como o nome indica, temos uma estrutura reversa, sendo a energia de *gap* do núcleo maior que a energia de *gap* da casca.

Os tipos II e II reverso são caracterizados como estruturas onde os níveis de energia do núcleo não se encontram totalmente na região de energia de *gap* da casca, onde os níveis de energia da casca podem estar “deslocados” para maiores (tipo II) ou menores (tipo II reverso) energias, como visto na Fig. 6.

Na Fig. 7 são ilustrados quatro exemplos de nanocristais do tipo core-shell, cada um com uma das estruturas discutidas anteriormente.

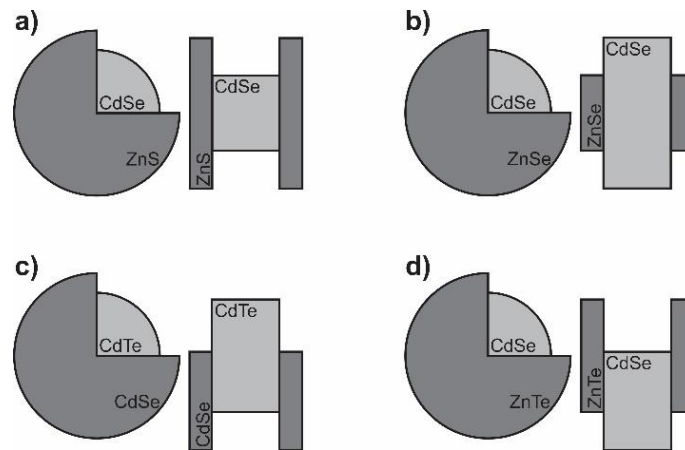


Figura 7 – Representação dos pontos quânticos e suas estruturas no diagrama de níveis, onde tem-se: a) CdSe(ZnS) estrutura tipo I, b) CdSe(ZnSe) estrutura tipo I inverso, c) CdTe(CdSe) estrutura tipo II e d) CdSe(ZnTe) estrutura tipo II inverso (VASUDEVAN et al., 2015).

Para este trabalho, a estrutura que se mostra mais favorável na aplicação proposta é o tipo I, onde a casca é utilizada para melhorar as propriedades ópticas do nanocristal, aumentando sua eficiência e estabilidade (REISS et al., 2009).

Apesar da passivação com semicondutores inorgânicos apresentar melhorias significativas, trabalhos mostram que passivações incompletas são casos frequentes, resultando em nanocristais com características não desejadas, como baixo rendimento quântico (NAZZAL et al., 2004), pontos quânticos não fluorescentes (NAZZAL et al., 2004), foto-oxidação das camadas (NIRMAL et al., 1996) e flutuação da intensidade devido à efeitos de superfície (NOZIK et al., 2010), efeito similar ao caso de nanocristais não-passivados.

2.4 – DISPOSITIVOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ – OLEDs

O interesse por materiais orgânicos eletroluminescentes teve início na década de 60, após o primeiro trabalho publicado sobre o fenômeno em cristais de antraceno (POPE et al., 1963). Na década seguinte, tentou-se estudar a eletroluminescência em filmes finos de

materiais orgânicos, inicialmente produzidos por deposição à vapor. Porém, não obtiveram sucesso, devido à dificuldade de injeção de portadores nestes materiais orgânicos.

Apenas em 1983, uma publicação demonstrou o fenômeno de eletroluminescência em um filme fino de material orgânico (PARTRIDGE, 1983), utilizando um cátodo de alta função trabalho, cuja estrutura foi patenteada oito anos antes. A partir desta publicação, a estrutura dos OLEDs já estava próxima daquela dos dispositivos modernos, onde os maiores avanços na área foram relacionados aos materiais aplicados e técnicas utilizadas para confecção destes diodos.

Apesar da produção de OLEDs modernos, com valores de eficiência quântica externa superiores a 30% (REINEKE et al., 2009; LIN et al., 2016), estes dispositivos orgânicos ainda não se equiparam aos eficientes diodos inorgânicos. Ainda assim, oferecem grandes vantagens frente aos dispositivos inorgânicos, como confecção de dispositivos mais leves e finos, com cores mais definidas, contraste superior, com possibilidade de deposições em substratos flexíveis, além da facilidade do controle de características ópticas e eletrônicas, através de mudanças estruturais nos materiais orgânicos utilizados, e baixo custo de produção. Estas vantagens ofertadas fizeram com que a tecnologia OLED fosse cada vez mais explorada, como meio de substituição dos dispositivos inorgânicos convencionais.

Neste capítulo será realizada uma breve introdução sobre diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs, do inglês *Organic Light Emitting Diodes*), onde serão discutidos sua estrutura, seu funcionamento e os materiais componentes destes dispositivos.

2.4.1 – Configuração e Funcionamento

Os OLEDs, com funcionamento parecido com o dos diodos emissores de luz compostos por materiais inorgânicos (LEDs, do inglês *Light Emitting Diodes*), podem apresentar diferentes configurações, ou arquiteturas, que irão influenciar em suas características ópticas e elétricas. Os processos de fabricação, as possíveis arquiteturas e o funcionamento destes dispositivos serão discutidos nessa seção.

2.4.1.1 – Confecção e Arquitetura dos Dispositivos

A confecção dos OLEDs é realizada através da deposição sequencial de camadas de filmes finos. A deposição destes filmes pode ser feita através de diferentes técnicas, como

evaporação térmica, *spin-coating*, Langmuir-Blodgett, etc, escolhendo-se aquela mais indicada para o material que será depositado.

As camadas depositadas devem ser dispostas entre dois eletrodos de injeção (cátodo e ânodo), para que seja aplicada a diferença de potencial, essencial para o funcionamento do dispositivo. É importante que ao menos um desses eletrodos seja semitransparente, para que a luz, proveniente do funcionamento do OLED, possa sair da estrutura do dispositivo sem interferência.

Na arquitetura do dispositivo pode-se variar o número de camadas, a espessura de cada camada e os materiais utilizados, onde cada parâmetro variado levará a mudanças nas características ópticas e elétricas do material.

Quanto ao número de camadas, leva-se em conta o número de filmes finos de materiais orgânicos depositados entre os eletrodos, onde o cátodo e o ânodo não são considerados como camadas. Dessa forma, a estrutura mais básica que pode ser confeccionada é uma arquitetura monocamada, composta apenas pelo material eletroluminescente, ou camada ativa, e os eletrodos de injeção, cuja arquitetura pode ser representada como ânodo/camada ativa/cátodo. Os dispositivos que possuem esta arquitetura apresentam, geralmente, baixa eficiência quântica de emissão, devido às características do próprio material, como disparidade entre a mobilidade de transporte de portadores (elétrons e buracos), presente na maioria dos materiais orgânicos, ou devido à estrutura escolhida (monocamada), como a grande diferença de energia entre as bandas dos eletrodos de injeção e a camada ativa.

O material eletroluminescente, componente da camada ativa, deve ser um material orgânico, podendo ser um polímero semiconductor, classificando o dispositivo como um PLED (*Polymer LEDs*), ou ainda uma molécula de baixo peso molecular, sendo o dispositivo classificado como um SMOLED (*Small Molecule Organic LED*). Ainda há a possibilidade do uso de blendas poliméricas e copolímeros como camada ativa, na tentativa de produzir dispositivos mais eficientes.

A diferença de mobilidade do transporte de portadores no material componente da camada ativa faz com que elétrons e buracos percorram o material com velocidades diferentes, onde um dos portadores se aproximará mais do eletrodo oposto, gerando a dissociação do éxciton sem emissão radiativa.

Em arquiteturas monocamadas é comum o “descasamento” entre as bandas de energia do material eletroluminescente e os eletrodos de injeção, onde a distância entre estes níveis estará relacionada com quão difícil será a transferência de portadores de um material para

outro. De forma geral, quanto maior a diferença de energia entre os níveis dos eletrodos e do material (função trabalho e LUMO, para o cátodo, e função trabalho e HOMO, para o ânodo), maior será a barreira de potencial que o portador deverá vencer, e então, menor a probabilidade da transferência.

Para uma melhor visualização das diferenças dos níveis de energia dos materiais presentes na arquitetura do dispositivo, usa-se o diagrama de níveis, que apresenta os valores das funções trabalho dos eletrodos e do HOMO e LUMO dos demais materiais orgânicos. Além disso, o diagrama de níveis ainda pode fornecer os valores da afinidade eletrônica (EA, do inglês *Electronic Affinity*), dada como a diferença entre o LUMO e o nível do vácuo (0 eV) e que descreve a tendência do material em aceitar elétrons, e do potencial de ionização (IP, do inglês *Ionization Potencial*), diferença entre o HOMO e o nível do vácuo que representa a energia necessária para remoção de um elétron do material. A representação da estrutura, e o diagrama de níveis, de um dispositivo monocamada, utilizando um substrato de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com índio (ITO) como ânodo, são apresentadas na Fig. 8.

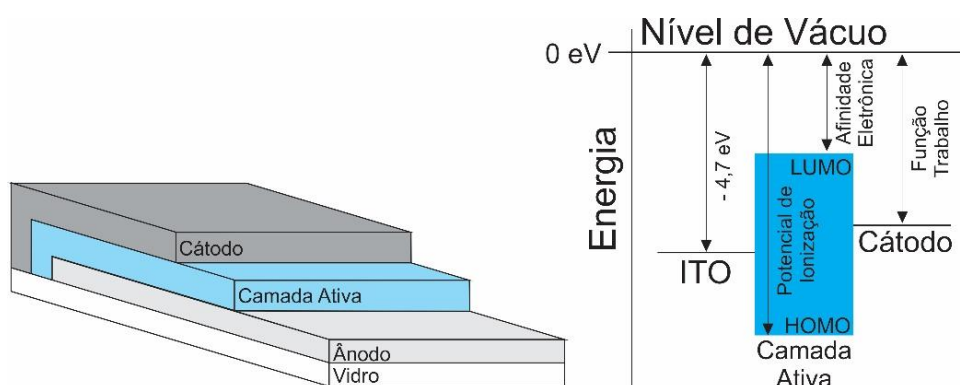


Figura 8 – Representação esquemática da estrutura, à esquerda, e do diagrama de níveis de energia, à direita, de um OLED com estrutura monocamada, utilizando um vidro revestido com ITO como ânodo.

As características, do material e da arquitetura, que levam à baixas eficiências em dispositivos monocamadas podem ser superadas com a confecção de dispositivos multicamadas (duas, três ou mais), conceito introduzido na década de 80 (HAYASHI et al., 1986; TANG et al., 1987) na tentativa de melhoria do funcionamento dos OLEDs confeccionados na época.

Em dispositivos multicamadas são utilizados materiais orgânicos com propriedades de injeção, transporte e bloqueio de portadores, equilibrando a disparidade da mobilidade de elétrons e buracos e aumentando as chances de recombinação destes portadores na camada

ativa (longe dos eletrodos). A escolha destas camadas “extras” é feita levando em conta, além das características de injeção, transporte e/ou bloqueio, o valor de seus níveis de energia, HOMO e LUMO, para que funcionem como degraus intermediários entre os eletrodos e a camada ativa, diminuindo a barreira de potencial que deve ser ultrapassada pelos portadores, aumentando então a probabilidade de transferência. Um diagrama de níveis é mostrado na Fig. 9 para ilustrar inserção de camadas “extras” no dispositivo, onde, neste exemplo, são adicionadas duas camadas transportadoras de portadores, e a arquitetura é escrita como ITO/TB/CA/TE/cátodo, sendo TB e TE as camadas transportadoras de buracos e elétrons, respectivamente.

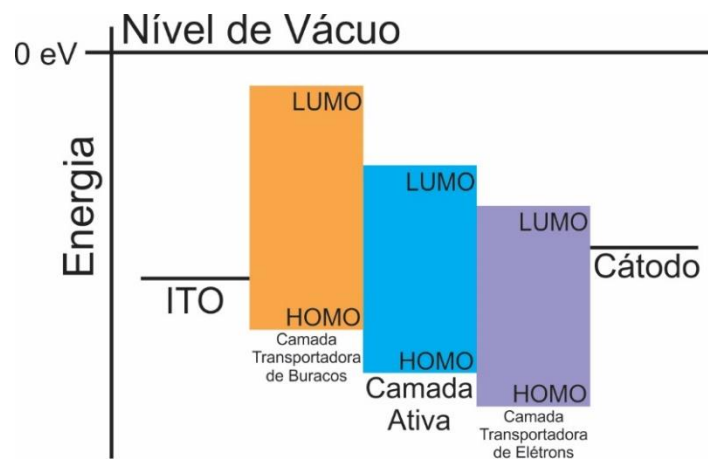


Figura 9 – Diagrama de níveis de um dispositivo multicamadas, contendo camadas transportadoras de portadores, e utilizando um vidro revestido com ITO como ânodo.

Uma discussão mais detalhada sobre a classificação dos materiais adicionados, como materiais injetores, transportadores ou bloqueadores de portadores, será feita nas seções seguintes.

2.4.1.2 – Funcionamento

O funcionamento do OLED, ou seja, a emissão de luz em um OLED, ocorre através da excitação elétrica do dispositivo, ou mais especificamente, da camada ativa (material eletroluminescente). A excitação elétrica é realizada através da injeção de portadores, elétrons e buracos, feita pelos eletrodos, cátodo e ânodo, respectivamente, por meio de uma diferença de potencial (tensão de polarização) aplicada.

Para um melhor entendimento do funcionamento destes dispositivos, considera-se um dispositivo com a estrutura monocamada, de arquitetura ITO/PPV/Al, onde, tem-se o ITO

como ânodo, o polímero eletroluminescente *Poly(p-phenylene vinylene)* (PPV) como camada ativa e o alumínio como cátodo. O diagrama de níveis desta arquitetura é mostrado na Fig. 10.

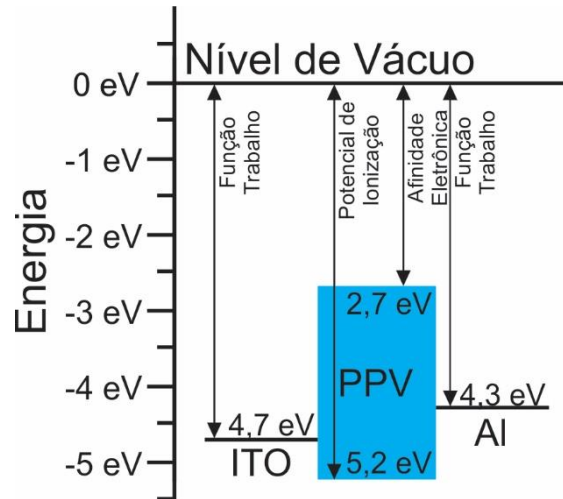


Figura 10 – Diagrama de níveis de um dispositivo multicamadas, com arquitetura ITO/PPV/Al.

Para o exemplo utilizado, apresentado na Fig. 10, observa-se que para a injeção de buracos, feita pelo ITO (ânodo), e de elétrons, feita pelo alumínio (cátodo), há degraus de injeção, ou seja, potenciais de energia que vão contra ao movimento natural dos portadores, de 0,4 eV e 1,6 eV, respectivamente. Para que os portadores sejam injetados na camada ativa, é necessária a aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos, suficiente para que os degraus de injeção sejam ultrapassados.

Com a aplicação da diferença de potencial, através dos eletrodos injetores, ocorre uma inclinação dos níveis de energia dos materiais componentes do dispositivo, segundo a relação:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{e} \frac{dU}{dx}, \quad (7)$$

onde \mathbf{E} é o campo elétrico aplicado (induzido pela diferença de potencial), e é a carga elétrica do elétron e $\frac{dU}{dx}$ é a variação espacial da energia potencial, para o caso unidimensional. Através da Eq. 7, percebe-se que a variação (inclinação) dos níveis de energia será proporcional ao aumento do campo elétrico aplicado, onde, pela relação diretamente proporcional, haverá o aumento do nível de energia no sentido do campo elétrico. Na Fig. 11 é representado no diagrama de níveis, para o dispositivo com estrutura ITO/PPV/Al utilizado como exemplo anteriormente, a inclinação gerada pela aplicação da diferença de potencial.

É interessante notar, observando o exemplo apresentado na Fig. 11, que os valores da função trabalho dos eletrodos (Φ), os valores de afinidade eletrônica (EA) e potencial de ionização (IP), além dos degraus de energia entre os materiais (ΔE), não se alteram com a inclinação dos níveis. Para que isso ocorra, há a inclinação do nível do vácuo, também proporcional ao campo elétrico aplicado.

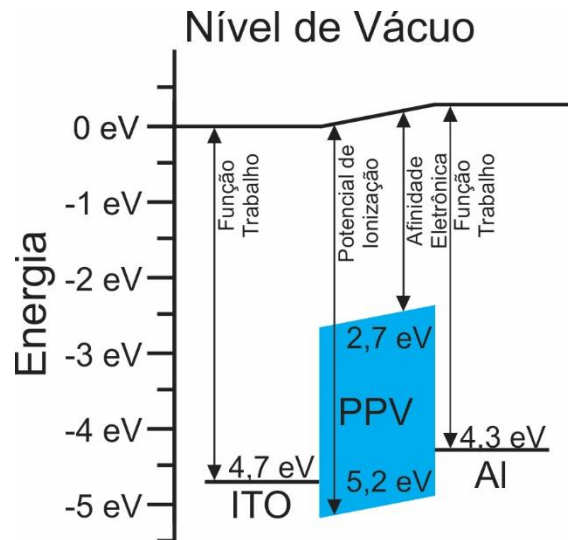


Figura 11 – Diagrama de níveis de um dispositivo multicamadas, com arquitetura ITO/PPV/Al, com a inclinação dos níveis de energia após a aplicação do campo elétrico.

Esta inclinação será responsável pela definição da direção de movimento dos portadores, sendo conhecida como tensão de polarização. Apesar de serem escolhidos ânodo e cátodo específicos, a injeção de portadores pode ser feita de forma reversa, usando o ITO como cátodo e o alumínio como ânodo. As barreiras de injeção serão muito mais altas do que no caso convencional, levando a tensões de funcionamento mais altas, baixa eficiência e até ao não funcionamento do dispositivo.

Com o campo elétrico aplicado, e a inclinação dos níveis de energia, os portadores são injetados através dos eletrodos (buracos pelo ânodo, elétrons pelo cátodo) para dentro da estrutura do dispositivo. A injeção pode ocorrer através de dois processos: o primeiro, onde o portador tunela a barreira de injeção, atravessando o nível de energia, inclinado devido à aplicação do campo elétrico, até a região onde a energia do nível é igual ou menor que a do eletrodo de origem. Este processo é conhecido como tunelamento Fowler-Nordheim (HEEGER et al., 1994; SCOTT, 2003).

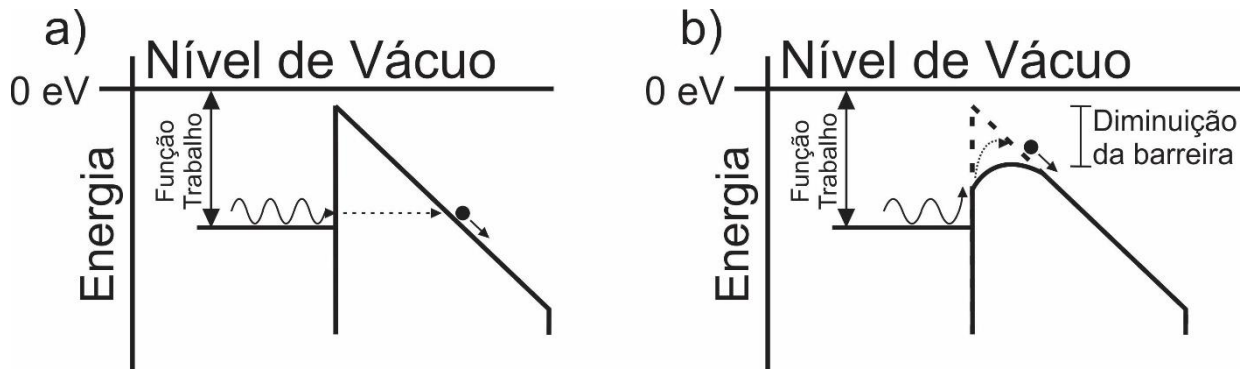


Figura 12 – Representação no diagrama de níveis dos processos de injeção de carga por: a) tunelamento Fowler-Nordheim e b) injeção térmica.

No segundo processo possível, conhecido como injeção termiônica, a altura da barreira de injeção sofre uma diminuição, devido à força Coulombiana da carga imagem gerada próxima da superfície metálica, e os portadores possuem energia térmica suficiente para saltar através da barreira (SCOTT, 2003). Representações dos processos de injeção são apresentados na Fig. 12.a e Fig. 12.b, para os processos de tunelamento Fowler-Nordheim e injeção termiônica, respectivamente.

Após a injeção dos portadores, realizada pelos eletrodos de injeção, elétrons e buracos são transportados através do dispositivo até se encontrarem na mesma região (zona de recombinação), localizada, em dispositivos ideais, na camada emissora, onde irão dar origem ao éxciton (estado ligado) e então se recombinarão.

Para dispositivos monocamadas, como o utilizado para o exemplo nas Fig. 10 e Fig. 11, portadores são injetados diretamente na camada de material eletroluminescente, ou camada ativa, onde deverão se recombinar. Como discutido anteriormente, dispositivos monocamadas geralmente apresentam baixa eficiência, devido à problemas do material e/ou da estrutura, que podem ser resolvidos com a adição de outras camadas, com propriedades específicas de injeção, transporte e/ou bloqueio de portadores.

Para o caso de dispositivos multicamadas, os portadores podem não ser injetados diretamente na camada ativa, e sim nas camadas adicionais citadas, sendo então necessário que elétrons e buracos sejam transportados até a camada eletroluminescente, onde deverão se recombinar. Este transporte acontece através de uma série de saltos dos portadores entre as moléculas pertencentes aos materiais que compõem estas camadas, cujo processo é conhecido como *hopping* (SCOTT, 2003).

Os elétrons serão transportados através dos orbitais desocupados de mais baixa energia (LUMO), enquanto o transporte dos buracos será realizado através dos orbitais ocupados de maior energia (HOMO). A eficiência deste transporte dependerá dos materiais escolhidos para

estrutura do dispositivo, onde esta escolha também afetará a eficiência de emissão, a tensão de funcionamento e demais características importantes do OLED. Na próxima seção será discutida a classificação geral dos materiais adicionais, explicando o papel que cada um desempenha na estrutura do dispositivo, conforme suas propriedades específicas.

2.4.2 – Materiais

Como citado na seção anterior, a eficiência de OLEDs com estrutura monocamada é, na maior parte das vezes, baixa, devido à problemas no material eletroluminescente e/ou na própria arquitetura do dispositivo. Usa-se materiais adicionais, com propriedades específicas, na tentativa de diminuir/acabar com o problema da baixa eficiência.

Estes materiais possuem finalidade de injeção, transporte e/ou bloqueio de portadores de carga, sendo escolhidos pela função de interesse e levando em conta a posição de seus níveis de energia, de forma a diminuir os degraus de injeção de portadores na estrutura do dispositivo.

Nesta seção serão discutidas, brevemente, as funcionalidades destes materiais adicionais, focando nos materiais utilizados no decorrer deste trabalho.

2.4.2.1 – Materiais Injetores de Portadores Carga

Injeções eficientes de portadores estão relacionadas às melhorias na eficiência dos dispositivos, bem como à menores valores da tensão de funcionamento dos OLEDs. É importante também que ambos portadores, elétrons e buracos, sejam injetados de forma equilibrada. Caso contrário, se houver uma injeção desequilibrada de um dos portadores, haverá o excesso da corrente do portador com maior fluxo de injeção, aumentando a chance de processos não radiativos, devido à interação dos éxcitons com os portadores em excesso, consequentemente diminuindo a eficiência do dispositivo.

Para uma injeção mais eficiente de portadores é importante que haja um contato ôhmico (barreira de injeção “inexistente”) entre a camada injetora, seja o eletrodo ou o eletrodo/material injetor, e a camada orgânica. Na maioria dos casos, os eletrodos utilizados nas arquiteturas dos dispositivos possuem valores de função trabalho que levam à altas barreiras de injeção, indo na direção contrária do contato ôhmico. Para minimizar esta barreira, na tentativa de maximizar a injeção de ambos portadores, usa-se camadas injetoras de elétrons e buracos.

As camadas injetoras têm como principal função facilitar a injeção de portadores de carga, além de estabilizarem o fluxo de portadores através da estrutura dos dispositivos. Elas são depositadas próximas aos eletrodos, e a injeção dos portadores é feita para camadas transportadoras ou diretamente para camada ativa, dependendo da estrutura escolhida para o dispositivo.

Para injeção de elétrons, são utilizados no papel de cátodo metais com baixas funções trabalho, como por exemplo: Ca, Ba, Li, Mg, etc, ou então, devido à alta reatividade destes metais, ligas metálicas, como: Mg:Ag e LiF:Al (TANG e VANSLYKE, 1987). Porém, pode-se utilizar camadas injetoras de elétrons juntamente com estes cátodos, formando cátodos bicamada como Ca/Al ou LiF/Al, sendo este último o mais utilizado devido sua melhor estabilidade frente aos outros injetores de elétrons (HUNG et al., 1997; JABBOUR et al., 1997).

O cátodo bicamada LiF/Al é representando no diagrama de níveis com apenas um nível de energia, com função trabalho menor que o cátodo simples de Al. A causa deste efeito ainda não é um consenso na comunidade científica, existindo alguns mecanismos propostos para explicá-lo, como dipolos interfaciais (MORI et al., 1998), redução da função trabalho do Al na presença de moléculas de água (SCHLAF et al., 1998), dissociação de LiF na coexistência de LiF e Al (HUNG et al., 2002), entre outros.

Para o ânodo, escolhe-se um material com alta função trabalho, para que o alinhamento com o HOMO do material orgânico, componente da estrutura do dispositivo, não leve a um alto degrau de injeção. Como um dos eletrodos deve ser transparente, para que a eletroluminescência do dispositivo possa sair da estrutura do mesmo, usa-se geralmente um óxido condutor transparente como ânodo, sendo o ITO, um semiconductor do tipo-n de baixa resistividade, o mais comum em dispositivos, possuindo condutividade, transparência e alta função trabalho (KIM et al., 1999). Novamente, pode-se utilizar uma outra camada, injetora de buracos, para que o processo de injeção seja facilitado, onde é comum o uso de complexos metálicos ou materiais orgânicos, como o PEDOT:PSS, material bastante presente nas estruturas de dispositivos.

A deposição de filmes finos de ITO tende a formar superfícies rugosas, atrapalhando a aderência das camadas adjacentes a ele e diminuindo consideravelmente a condutividade do material (TIMOSHEVSKII et al., 2008). Portanto, o material injetor de buracos utilizado, deve também compensar a rugosidade da superfície do ânodo, para evitar a redução da condutividade causada por irregularidades do ânodo.

2.4.2.2 – Materiais Transportadores de Portadores de Carga

Uma injeção eficiente e balanceada de elétrons e buracos ainda não garante dispositivos eficientes, com baixas tensões de funcionamento. É necessário que a zona de recombinação dos portadores seja no interior da camada ativa, evitando a dissociação de éxcitons que ocorre próximos aos eletrodos injetores.

Além de uma injeção eficiente de portadores, é necessário que o transporte, de elétrons e buracos, seja realizado de forma a compensar a desigualdade de mobilidade destes portadores na camada ativa, onde, em grande parte dos materiais orgânicos, a mobilidade de buracos é uma ou duas ordens de grandeza maior que a mobilidade de elétrons. Este balanceamento no transporte de portadores é feito com a utilização de camadas transportadoras de elétrons e camadas transportadoras de buracos.

Estas camadas transportadoras são compostas por materiais que apresentam boa condutividade elétrica e, conseqüentemente, boa mobilidade para o portador correspondente (SHINAR, 2004). São compostas por materiais orgânicos, depositados adjacentes à camada ativa.

A escolha do material utilizado como transportador de elétrons ou buracos deve ser feita, além de levar em conta a mobilidade do portador no material, atentando aos seus níveis de energia, HOMO e LUMO. A inserção dessas camadas na estrutura do dispositivo, deve ser feita de modo a diminuir os degraus de injeção dos portadores, e para isso, deve-se utilizar materiais com níveis de energia intermediários, entre a função trabalho dos eletrodos injetores e o HOMO e LUMO da camada ativa.

Em estruturas com diferenças altas no transporte de elétrons e buracos, a recombinação dos portadores acontecerá na camada transportadora de elétrons, devido à alta mobilidade de buracos em materiais orgânicos, diminuindo a eficiência do dispositivo (SHINAR, 2004).

Em estruturas onde a camada transportadora de buracos possui um LUMO muito alto, e a camada transportadora de elétrons possui um HOMO muito baixo, ambos em relação a camada ativa, estas camadas transportadoras também funcionam como bloqueadoras de portadores, bloqueador de elétrons para o caso do transportador de buracos, e bloqueador de buracos para o caso do material transportador de elétrons. Isso acontece devido aos níveis de energia funcionarem como barreiras de potencial para o portador, pois, quanto mais alta a

barreira, menor a probabilidade de o portador atravessá-la, fazendo com que elétrons e buracos sejam “presos” na camada ativa do dispositivo. Isso contribui para a eficiência do OLED, uma vez que portadores “presos” terão uma maior chance de se recombinarem na camada ativa.

É importante notar que o uso de uma camada transportadora de elétrons não gera a necessidade da inserção de uma camada transportadora de buracos, válido também para o caso contrário, e o mesmo para o caso das camadas injetoras. A necessidade de cada camada deve ser estudada individualmente, sempre levando em conta a melhoria do dispositivo, através de parâmetros experimentais, como sua eficiência e tensão de funcionamento.

2.5 – DISPOSITIVOS ORGÂNICOS/INORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ – HLEDs

Mesmo com todo o investimento, e avanços alcançados, em tecnologias OLEDs, estes dispositivos orgânicos ainda não conseguem obter valores de eficiência tão altos quanto os produzidos com materiais inorgânicos. Ainda assim, cada vez mais esta tecnologia de dispositivos orgânicos vem substituindo sua antecessora, baseada em materiais inorgânicos, tanto no mercado de iluminação, quanto na aplicação de displays.

Atualmente, pesquisas estão focadas em utilizar as vantagens dos OLEDs, como baixo custo de confecção, possibilidade de deposição em substratos flexíveis, recobrimento de grandes áreas, dentro outras, juntamente com as altas eficiência e estabilidade dos materiais inorgânicos. Isso é possível através da confecção de dispositivos orgânicos/inorgânicos emissores de luz, ou então HLEDs (*Hybrid LEDs*), onde utiliza-se uma camada ativa de material inorgânico, que possui alta eficiência, em uma estrutura composta por materiais orgânicos, adicionando ao dispositivo camadas de transporte e injeção de portadores.

Estes HLEDs ainda apresentam valores de eficiência menores que os dispositivos orgânicos, com valores de eficiência quântica externa próximos de 20% para os dispositivos mais eficientes (DAI et al., 2014; MANDERS et al., 2016), porém as pesquisas focadas nestas estruturas híbridas apresentam avanços rápidos, já a classificando como uma nova alternativa na aplicação em iluminação e displays.

2.5.1 – Dispositivos Emissores de Luz com Pontos Quânticos – QD-OLEDs

Uma das estruturas possíveis, e mais utilizadas, na confecção de HLEDs é a utilização de pontos quânticos como camada ativa dos dispositivos. Neste caso, a estrutura final é conhecida como QD-OLEDs (*Quantum Dots OLEDs*).

As características de altas eficiências de emissão, boa estabilidade, emissões definidas, controle da emissão pelos tamanhos dos nanocristais e possibilidade do processamento em solução, fazem dos pontos quânticos uma ótima adição à estrutura dos dispositivos orgânicos.

Com o avanço na síntese de pontos quânticos coloidais, o controle de seu tamanho possibilita, conseqüentemente, o controle da região espectral de emissão destes nanocristais. Juntamente com a emissão bem definida, característica de pontos quânticos, os QD-OLEDs podem ser produzidos de acordo com a região espectral de eletroluminescência desejada, permitindo ainda a combinação de pontos quânticos de diferentes tamanhos, na tentativa de obtenção de QD-OLED de emissão branca (ANIKEEVA et al., 2007; STOUWDAM e JANSSEN, 2008).

Utiliza-se ainda métodos de funcionalização com moléculas bifuncionais (e.g. agrupamento tiol ou amina) e recobrimento com semicondutores inorgânicos, para confecção de pontos quânticos funcionalizados e estruturas núcleo(casca), respectivamente, para aplicação em dispositivos QD-OLEDs. Estes dispositivos com pontos quânticos “melhorados” mantêm as características usuais de sua camada ativa de nanocristais, porém, apresentam melhorias em seu funcionamento (HINES e KAMAT, 2013; SHEN et al., 2015).

Estes dispositivos híbridos com pontos quânticos apresentam vantagens, como baixa tensão de funcionamento, flexibilidade (substrato flexível), altas eficiências e fácil fabricação (1-8).

Já há a utilização de QD-OLEDs para displays comerciais, porém, ainda em menor escala que a tecnologia OLED. Isso ocorre devido à eficiência de dispositivos híbridos ainda não ser tão superior à dos similares orgânicos; porém, esforços vêm sendo feitos por pesquisadores para mudar esta realidade, visando as possíveis melhorias que ainda podem ser realizadas nestes dispositivos com pontos quânticos.

A alta eficiência de emissão destes materiais é melhor explorada em dispositivos com arquitetura multicamada, onde serão utilizados materiais orgânicos para injeção e transporte de portadores, de forma a criar um fluxo estável e balanceado de elétrons e buracos na camada ativa, maximizando os processos de recombinação. Estes materiais orgânicos utilizados nas estruturas dos QD-OLEDs são os mesmos aplicados nas estruturas convencionais de OLEDs, e, portanto, suas características, funções e efeitos são os mesmos previamente discutidos na seção 2.4.2.

A mudança da estrutura de QD-OLEDs, através das camadas de injeção e transporte de portadores, para o aumento da eficiência, é um dos focos de trabalhos atuais nesta área, e progressos vêm sendo feitos, tornando estes dispositivos grandes candidatos à substituição e/ou competição da tecnologia OLED.

3 – MATERIAIS UTILIZADOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados na elaboração deste trabalho, sendo separados em materiais inorgânicos e materiais orgânicos.

3.1 – MATERIAIS INORGÂNICOS

3.1.1 – Pontos Quânticos

Foram utilizados pontos quânticos de Seleneto de Cádmio (Sulfeto de Zinco) (CdSe(ZnS)) com estrutura núcleo(casca) do tipo I, adquiridos da empresa Sigma Aldrich e produzidos pela empresa Ocean Nanotech. A empresa responsável pela distribuição apresenta o mesmo, como especificamente produzido para exercer o papel de material emissor em aplicações optoeletrônicas, apresentado baixos níveis de materiais orgânicos e/ou impurezas. O produto foi adquirido no estado sólido (pó), podendo, segundo a empresa distribuidora, ser dispersado na maioria dos solventes orgânicos apolares.

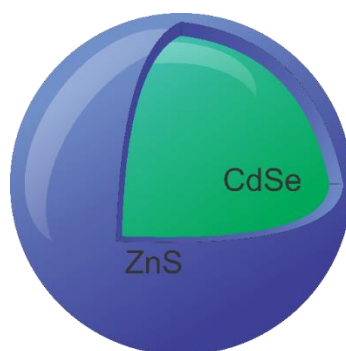


Figura 13 – Representação estrutural dos pontos quânticos de CdSe(ZnS) núcleo(casca).

No site da empresa responsável pela produção dos nanocristais, tem-se o acesso a uma prévia dos espectros de absorção e emissão do material, apresentados na Fig. 14. Em contato com o suporte de especificação de produtos da empresa Ocean Nanotech, foi informado que o raio médio nominal dos pontos quânticos é de 2,5 nm.

Pelos espectros disponibilizados pela empresa, observa-se que o conjunto de pontos quânticos tem máxima luminescência na região do espectro visível, em aproximadamente 540 nm, enquanto o espectro de absorção apresenta um pico também na região do visível, aproximadamente em 530 nm, e uma banda larga de absorção na região do UV. Não há informações sobre em quais condições foram realizadas as medidas em questão.

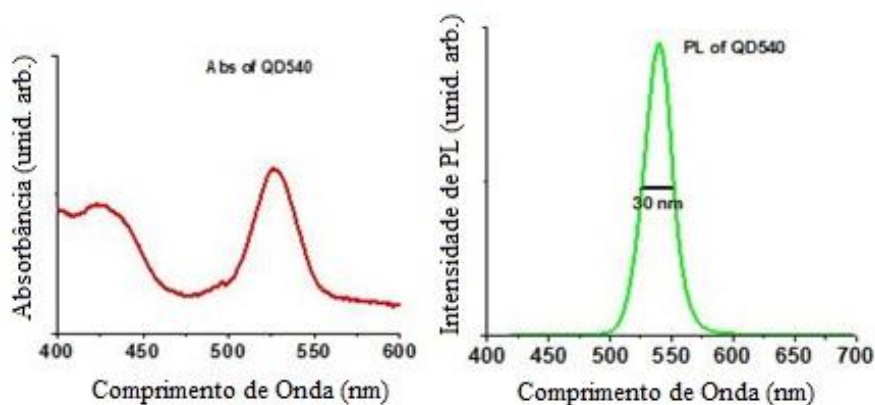


Figura 14 – Espectros de absorção e fotoluminescência dos pontos quânticos de CdSe(ZnS) (Fonte: Ocean Nanotech. LLC).

Na segunda parte do trabalho, foram utilizados pontos quânticos de Seleneto de Cádmio (CdSe), apenas o núcleo, sintetizados na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina. Maiores os detalhes sobre a rota de síntese podem ser obtidos em (ROCHA, 2016).

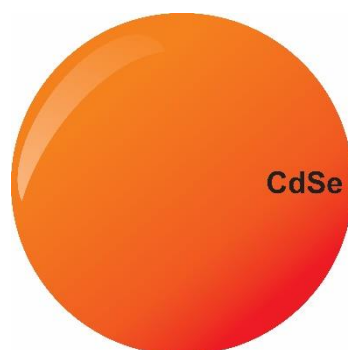


Figura 15 – Representação estrutural dos pontos quânticos de CdSe núcleo.

Estes pontos quânticos não foram submetidos à tratamentos de superfície (processos de passivação) durante ou após o processo de síntese. Portanto, espera-se a ocorrência de fenômenos ligados aos defeitos de superfície presentes.

Para este trabalho, foram escolhidos nanocristais com dois diferentes tempos de crescimentos durante a síntese, ou seja, pontos quânticos de dois tamanhos distintos. A escolha dos tamanhos foi feita de forma que os níveis de energia dos nanocristais de CdSe, que possuem dependência com o raio destes pontos quânticos, não fossem muito diferentes dos níveis de energia do núcleo dos pontos quânticos de CdSe(ZnS) comerciais utilizados neste trabalho.

Após a síntese, os nanocristais de CdSe foram mantidos em solução, dispersos em tolueno.

3.1.2 – LiF

O fluoreto de lítio (fórmula química LiF) é um sal inorgânico iônico, conhecido por sua eficiente transmissão de radiação ultravioleta e pelas aplicações em dosimetria de materiais termoluminescentes (MOSCOVITCH e HOROWITZ, 2007; LIN et al., 2008). Trabalhos relacionados à confecção de dispositivos, mostram que a deposição de uma camada do material, que possui função trabalho Φ próxima à 2,9 eV (HUNG et al., 1997), antes da deposição dos contatos do dispositivo, apresentam melhorias quando comparados aos dispositivos sem LiF (JABBOUR, et al., 1997; HUNG et al., 2001; LIN et al., 2008). Ainda não existe um consenso, nos trabalhos científicos que tratam o assunto, sobre o motivo desta melhoria, e possíveis causas são citadas no capítulo 2.4.2.1, onde tratamos sobre materiais injetores de cargas.

Para a aplicação neste trabalho, o material foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich, e sua deposição foi realizada pela técnica de evaporação térmica.

3.2 – MATERIAIS ORGÂNICOS

3.2.1 – PEDOT:PSS

O PEDOT:PSS é o material resultante da interação dos polímeros PEDOT e PSS, estruturas apresentadas na Fig. 16. O material possui, como características mais exploradas em suas aplicações, alta viscosidade, boa condutividade, solubilidade em água, transparência (em deposições de camadas finas) e alta estabilidade em atmosfera não controlada (SAINT-AUBIN, 2014).

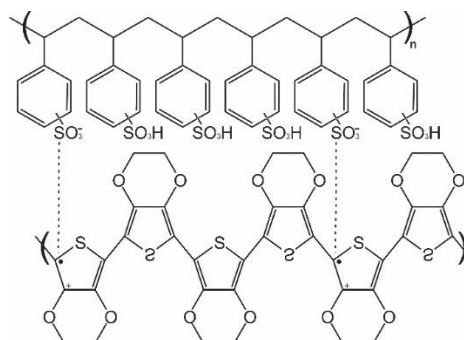


Figura 16 – Estruturas dos polímeros PSS (superior) e PEDOT (inferior). As linhas pontilhadas representam a interação que resulta no material PEDOT:PSS.

Material comumente utilizado na estrutura de dispositivos OLEDs, OPVs e OFETs (RIPPA et al., 2015; ROTH et al., 2015; SANYOTO et al., 2016) como transportador de buracos. O PEDOT:PSS é comumente tratado como metal sintético (XU et al., 2009; COOK et al., 2014) com função trabalho Φ variando entre 5,0 e 5,2 (XU et al., 2009; YANG et al., 2013)

O PEDOT:PSS utilizado neste trabalho foi adquirido já em solução aquosa, da empresa Sigma-Aldrich.

3.2.2 – TFB

Material pertencente à família de fluorenos, o *Poly[(9,9-dioctylfluoreny-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(4-sec-butylphenyl)diphenylamine)]* (TFB), cuja estrutura é apresentada na Fig. 17, é um copolímero composto de *Poly(9,9-dioctylfluoreny-2,7-diyl)* (PFO) e *diphenylamine*.

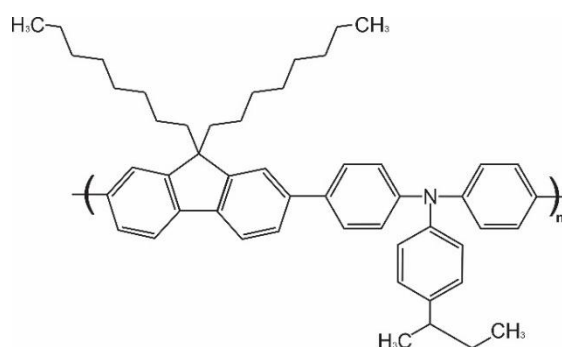


Figura 17 – Estrutura do polímero TFB.

O polímero TFB, que apresenta valores de HOMO próximos à 5,3 eV e LUMO entre 1,9 e 2,3 eV (CHOULIS et al., 2005, 2006; CHAO et al., 2011), pode ser utilizado como camada transportadora de buracos, além de, devido ao seu alto LUMO, funcionar como bloqueador de elétrons nas estruturas dos dispositivos (WANG, et al., 2015; PAN et al., 2016a, 2016b). O material utilizado neste trabalho foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich.

3.2.3 – PFN-DOF

O material *Poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)]* é mais um polímero pertencente à família dos fluorenos, sendo também um

copolímero que apresenta em sua estrutura, mostrada na Fig. 18, o *Poly(9,9-dioctylfluoreny-2,7-diyl)* (PFO).

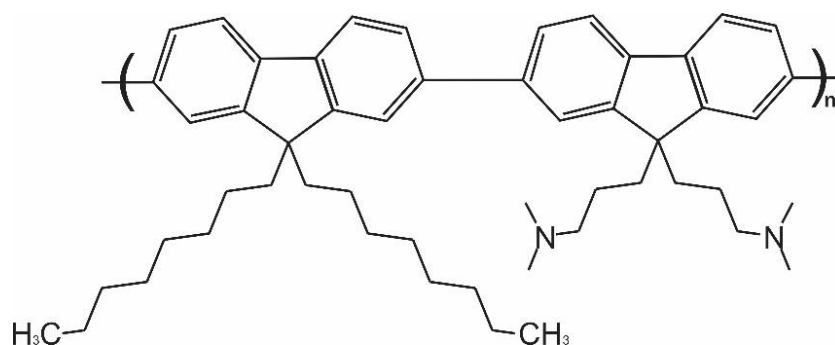


Figura 18 – Estrutura do polímero PFN-DOF.

Utilizado em estruturas de dispositivos como camada transportadora/injetora de elétrons, o PFN-DOF apresenta, aproximadamente, níveis de HOMO e LUMO com energias 5,6 e 2,1 eV (HUANG et al., 2004; WANG et al., 2014), respectivamente. Para este trabalho, o material foi adquirido da empresa Lumtec.

3.2.4 – BCP

O *2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline*, ou *bathocuproine* (BCP), é uma molécula de baixo peso, possuindo em sua estrutura, apresentada na Fig. 19, o composto aromático *Phenanthroline* (phen), localizado no centro da molécula, além de dois anéis benzeno, nas posições quatro e sete.

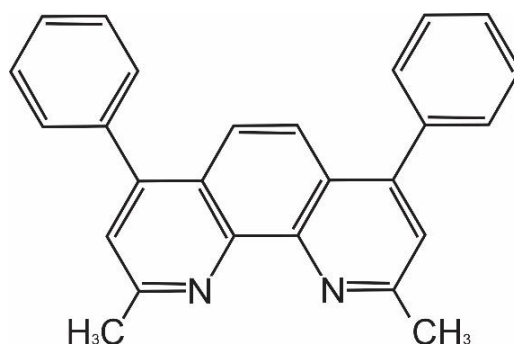


Figura 19 – Estrutura do polímero BCP.

O BCP possui alto valor de *gap*, apresentando níveis de HOMO e LUMO de 6,1-6,5 e 2,4-3,0 eV (MATSUO et al., 2014), respectivamente, o que auxilia na escolha do material como camada transportadora de elétrons e bloqueadora de buracos em estruturas de

dispositivos (BALDO e O'BRIEN, 1999; USLUER et al., 2014). O BCP utilizado neste trabalho também foi adquirido da empresa Lumtec.

4 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho, para preparação das soluções e deposição dos filmes (seção 4.1), os processos seguidos para confecção dos dispositivos (seção 4.2), e as técnicas experimentais de caracterização óptica (seção 4.3) e elétrica (seção 4.4) utilizadas neste trabalho.

4.1 – PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES E TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO

Nesta seção serão descritas as preparações das soluções e os procedimentos utilizados para a deposição de filmes finos dos materiais utilizados neste trabalho.

4.1.1 – Preparação das Soluções

A solução de pontos quânticos de CdSe(ZnS) foi feita através da dispersão dos nanocristais em tolueno, com concentração de 4,0 mg/mL, e submetida ao banho com ultrassom, durante dez minutos. Após isso, a solução foi mantida na geladeira, sob refrigeração e protegida da luminosidade.

Os pontos quânticos de CdSe, sintetizados na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, já se encontravam dispersos em tolueno após sua última etapa de síntese. Porém, devido à síntese destes materiais ainda estar em fase inicial de estudos, não foi possível obter certeza sobre a concentração dos nanocristais em solução.

Foram preparadas duas soluções de TFB com dois diferentes solventes (tolueno e xileno), ambos com concentração de 4,0 mg/mL. Após pesado, o material foi colocado em um flaconete, com a quantidade de solvente necessária para a concentração escolhida, e posto em um agitador magnético, protegido da luminosidade.

Os materiais PFN-DOF e BCP foram dissolvidos em tolueno, com concentração de 4,0 mg/mL. Assim como os processos seguidos para o TFB, os materiais PFN-DOF e BCP foram pesados e colocados em flaconetes com tolueno, com a quantidade necessária para alcançarem a concentração escolhida. Os flaconetes também foram postos no agitador magnético, protegidos da luminosidade.

4.1.2 – Técnicas de Deposição

Os procedimentos de deposição de filmes finos, que não envolvem reações entre substrato-meio, podem ser divididos em três grupos principais: i) *sputtering* e deposição iônica assistida; ii) deposição de vapor químico e físico; iii) crescimento de filmes em fase líquida, onde cada grupo é aplicável para materiais de diferentes fases e influenciam nas propriedades dos filmes resultantes de diferentes formas. Mais detalhes sobre os grupos citados, as técnicas pertencentes a cada grupo e as maneiras que cada uma influencia nos filmes finos depositados podem ser encontrados no trabalho (MINASSIAN et al., 1994) sobre o assunto.

Nesta seção, serão discutidas as técnicas de deposição por *spin coating* e por evaporação térmica, pertencentes, respectivamente, aos grupos dois e três citados anteriormente, utilizadas na confecção das amostras e dispositivos estudados neste trabalho.

4.1.2.1 – Técnica de *Spin Coating*

Pertencente ao grupo de deposições de filmes em fase líquida, a técnica de *spin coating* consiste em aplicar a solução do material, com o qual se deseja confeccionar o filme fino, em cima do substrato preso em uma base rotatória, com um sistema que permite o controle da velocidade de rotação aplicada ao substrato. O movimento de rotação resulta na aplicação de uma aceleração centrípeta no líquido depositado, devido ao efeito da inércia no material, de forma que este se espalhe, uniformemente, sobre o substrato, e que o excesso seja ejetado. Com o fim da rotação, após o tempo escolhido, o substrato deve ser levado para uma etapa de “descanso”, para que o solvente restante evapore, e sobre apenas o filme fino depositado. Este processo de evaporação do solvente por ser acelerado através de *annealing*, ou tratamento térmico, onde o substrato é levado para aquecimento. Porém, a escolha da aplicação de um tratamento térmico depende do material depositado, uma vez que alguns materiais podem ter suas estruturas danificadas com a aplicação de altas temperaturas.

Uma representação das etapas de deposição do filme fino por *spin-coating* é mostrada na Fig. 20.

A escolha dos parâmetros envolvidos no processo, tais como velocidade e tempo de rotação, influenciam nas características do filme resultante, como a espessura, morfologia e uniformidade (KREBS, 2009).

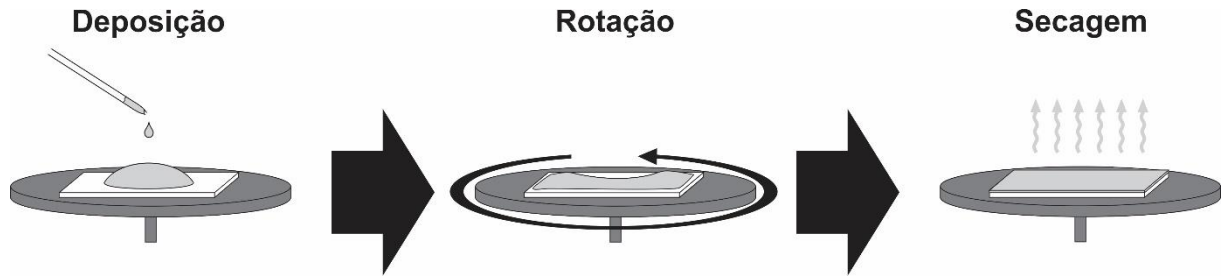


Figura 20 – Representação das etapas de deposição de filmes fino pela técnica de *spin coating*.

A técnica de *spin coating* foi utilizada para deposição de filmes finos de todos os materiais em solução utilizados neste trabalho (CdSe(ZnS), CdSe, PEDOT-PSS, TFB, PFN-DOF e BCP).

Para caracterização óptica do CdSe(ZnS), foi depositado, em atmosfera ambiente, 40 μL da solução em substrato de vidro, com velocidade de rotação do *spinner* de 800 rpm durante 60 segundos. A evaporação do solvente foi feita em temperatura ambiente, dentro da capela com exaustão.

4.1.2.2 – Técnica de Evaporação Térmica

Na técnica de evaporação térmica, pertencente ao grupo de deposições de vapor físico, o material fonte, posto em um cadinho, é aquecido por uma fonte de energia (filamento) dentro de uma câmara de alto-vácuo. A temperatura do filamento é elevada para valores próximos à temperatura de fusão do material (o alto vácuo causa uma pequena diminuição na temperatura de fusão do material), fazendo com que o material fonte evapore, e seu vapor seja difundido e condensado no alvo/substrato, formando uma pequena camada de filme. Uma representação da estrutura da câmara de vácuo utilizada é mostrada na Fig. 21

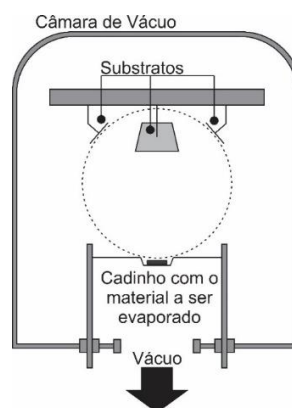


Figura 21 – Representação da estrutura da câmara de vácuo utilizada na técnica de deposição por evaporação térmica.

Os parâmetros a serem escolhidos neste processo de deposição são a temperatura do filamento (escolhida como próxima à temperatura de ebulição do material, como citado) e a quantidade de material que será evaporado, o que influenciará na espessura do filme depositado.

Neste trabalho, a técnica de evaporação térmica foi utilizada para deposição de filmes de LiF e dos contatos metálicos (Al) dos dispositivos confeccionados. Para um melhor aproveitamento dos substratos utilizados na confecção dos dispositivos, foi utilizada uma máscara como porta amostras para evaporação das camadas de LiF e dos contatos metálicos, que delimita as áreas de deposição dos filmes evaporados. Um desenho, juntamente com as medidas, do porta amostras utilizado é apresentado na Fig. 22.

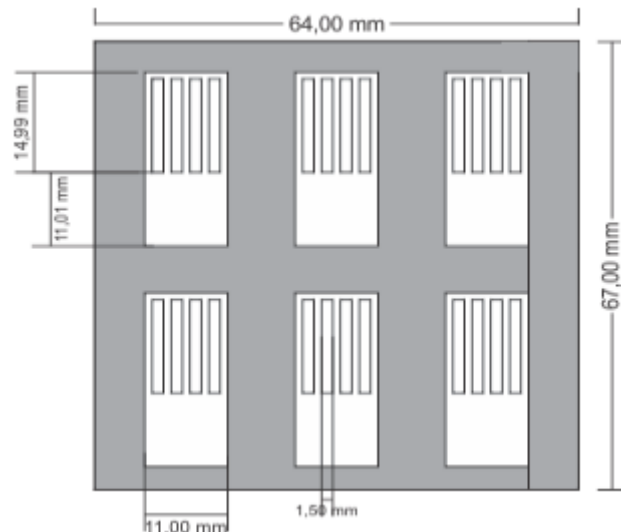


Figura 22 – Desenho com as medidas do porta amostras utilizado na deposição pela técnica de evaporação térmica (RENZI, 2015).

4.2 – CONFECÇÃO DOS DISPOSITIVOS

Nesta seção serão descritos os processos de confecção dos dispositivos, tais como os procedimentos necessários para a preparação dos substratos, a deposição dos materiais que farão parte da estrutura do dispositivo e a evaporação dos contatos metálicos.

4.2.1 – Preparação dos Substratos de Vidro/ITO

Para confecção dos dispositivos QD-OLEDs, foram utilizados substratos de vidro/ITO (20Ω), adquiridos da empresa Hudson Surface Technology no formato de lâminas, com

dimensões 76 x 26 x 1,1 mm (largura x altura x espessura). A lâmina de vidro/ITO comercial deve passar por procedimentos de corrosão, corte e limpeza antes de serem depositados os materiais que farão parte da estrutura do dispositivo.

O primeiro processo realizado é a corrosão das lâminas de vidro/ITO, onde realiza-se a remoção de uma faixa do ITO, para que seja possível a evaporação dos contatos metálicos (cátodos) do dispositivo, processo que não deve ser feito sobre o ITO, para evitar curtos circuitos. A corrosão é realizada através de uma reação química entre pó de zinco e ácido clorídrico (HCl).

Primeiramente, cobre-se, com fita de acetato de celulose, a região de ITO que não será corroída (aproximadamente 13 mm). Em seguida, esparrama-se uma solução pastosa de pó de zinco e água deionizada na faixa de ITO que sofrerá o ataque químico, e espera-se, aproximadamente, 7 minutos para a secagem da pasta. Após a secagem, os substratos são mergulhados em um béquer com HCl, que reage com a camada de pasta de zinco formando cloreto de zinco, que, por sua vez, reage com o ITO, formando sais de índio e estanho solúveis em água. Com o final do processo, as lâminas são mergulhadas em água deionizada, para encerrar qualquer tipo de reação que ainda esteja ocorrendo, e as fitas são retiradas. Uma representação do processo é apresentada na Fig. 23, e mais detalhes dos passos seguidos podem ser encontrados em (RENZI, 2014).

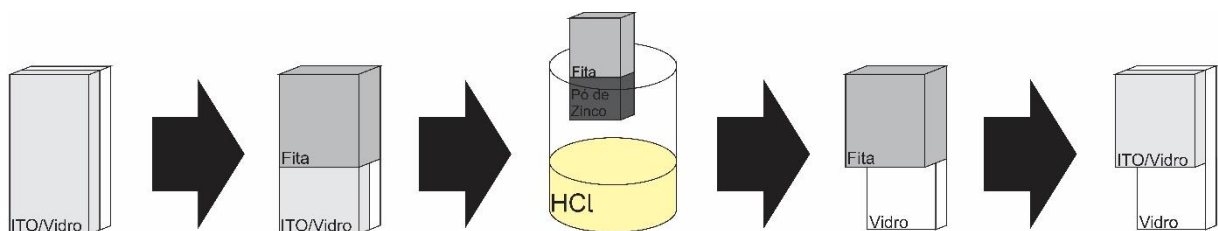


Figura 23 – Representação do processo de corrosão do ITO.

Com as lâminas de vidro/ITO já corroídas, deve-se fazer a escolha do tamanho dos dispositivos para o processo de corte dos substratos. Neste trabalho, a escolha foi feita levando em conta o tamanho do porta amostras utilizado na evaporadora, mostrado na Fig. 22, e, portanto, foram utilizados substratos com dimensões 11 x 26 x 1,1 mm (largura x altura x espessura). Para o corte das lâminas de vidro/ITO é utilizado um cortador de vidro com ponta diamantada para criar uma ranhura na superfície do vidro, tornando possível a quebra do substrato, no tamanho desejado, através de pressão mecânica. Uma representação do processo

é mostrada na Fig. 24, e maiores detalhes do procedimento podem ser encontrados em (RENZI, 2014).

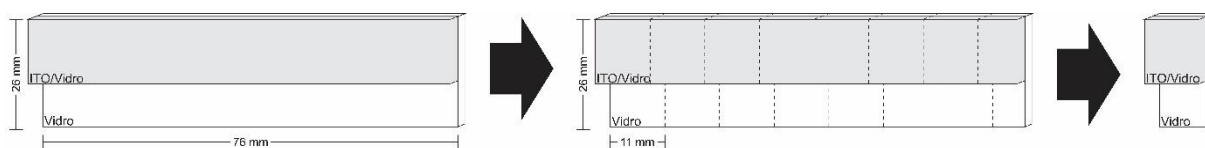


Figura 24 – Representação dos procedimentos para o corte dos substratos.

O último procedimento necessário para preparação do substrato é a limpeza, que consiste em duas etapas de lavagem. Primeiramente, os substratos são colocados em um béquer com acetona, e postos em ultrassom por 15 minutos. Na segunda lavagem, os substratos são colocados em um béquer com álcool isopropílico, e novamente lavados em ultrassom, por mais 15 minutos. Ao final dos processos de lavagem, os substratos são colocados em um béquer com álcool metílico, onde ficam submersos, sujeitos a um processo de hidrofilição, até o momento de serem utilizados.

4.2.2 – Deposição das Camadas Transportadoras e Camada Ativa

Após a preparação dos substratos, deve-se fazer a deposição das camadas transportadoras de buracos e elétrons e da camada ativa. As deposições são realizadas pela técnica de *spin coating*, discutida na seção 4.1.2.1, onde a quantidade de solução, a velocidade de rotação e tempo de duração de cada deposição varia de acordo com a camada a ser preparada. Após cada deposição, é necessário fazer a limpeza da borda do substrato que não foi corroída, para que o contato de ITO (ânodo) fique exposto, permitindo a montagem do sistema de fornecimento de tensão. A limpeza é realizada utilizando hastes flexíveis com algodão nas pontas, umedecidos com o solvente do material que deve ser limpo. Uma representação geral dos procedimentos de deposição é mostrada na Fig. 25.

A primeira camada depositada em todas as estruturas confeccionadas neste trabalho é do material transportador de buraco PEDOT:PSS. Para este material, adota-se um sistema de deposição de duas etapas, onde, primeiramente, são depositados 100 μL de PEDOT:PSS no substrato, devidamente colocado no *spinner*, que é sujeito à uma rotação de 500 rpm durante 15 segundos, e em seguida, como segundo passo, a rotação é aumentada para 5000 rpm, durante 60 segundos. Logo após a deposição, é realizada a limpeza mecânica da borda do substrato que contém ITO, utilizando hastes flexíveis com pontas de algodão umedecidas com

água. Com o material depositado, e a limpeza do contato realizada, o *annealing* da camada de PEDOT:PSS é feito em 120°C durante 20 minutos.

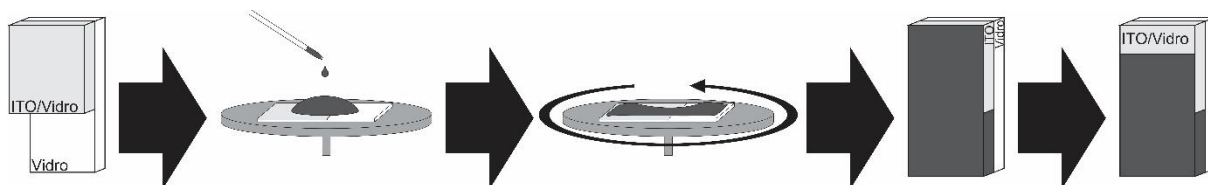


Figura 25 – Representação dos procedimentos de deposição das camadas pertencentes a estrutura do dispositivo.

Para as próximas camadas depositadas, de materiais transportadores de buraco (TFB) e de elétrons (PFN-DOF e BCP) e da camada ativa (CdSe(ZnS) e CdSe), encontra-se o problema de não serem utilizados solventes ortogonais, uma vez que os materiais utilizados possuem, em sua grande maioria, solventes em comum. Dessa forma, há chances de a camada depositada acabar “agredindo” a camada de baixo, pelo solvente em comum. Como solução para este possível problema, propôs-se um procedimento semelhante à um dos processos utilizados na técnica de deposição *Doctor Blade*, onde as deposições das camadas seriam realizadas com o substrato levemente aquecido, diminuindo o tempo de secagem do solvente e, conseqüentemente, diminuindo a “agressão” causada pelo solvente ao material previamente depositado. Portanto, as deposições são sucedidas por *annealing* em 70°C durante 10 minutos, e logo após o tratamento térmico, com o substrato ainda quente, as amostras são levadas de volta ao *spinner* para a deposição da próxima camada.

Para a deposição da camada de TFB, material transportador de buracos presente em quase todas as estruturas de dispositivos presentes neste trabalho, foram utilizados 30 μL da solução do material, e a deposição foi feita à 800 rpm, durante 60 segundos, no substrato previamente aquecido, como descrito anteriormente. Após a deposição, é novamente realizado o processo de limpeza da borda do substrato que não foi corroída, utilizando hastes flexíveis com pontas de algodão umedecidas no solvente do material depositado (tolueno e xileno para o TFB), e o substrato é mais uma vez sujeito ao processo de *annealing*.

A camada ativa de pontos quânticos (CdSe(ZnS) ou CdSe) foi depositada utilizando 50 μL da solução, com a deposição realizada à 800 rpm durante 60 segundos, igualmente à camada de TFB, com o substrato previamente aquecido. O procedimento de limpeza da borda não corroída do substrato foi feito utilizando hastes flexíveis com algodão nas pontas umedecido com tolueno, e, após a limpeza, foi repetido o processo de *annealing*.

Para a deposição da camada transportadora de elétrons (PFN-DOF ou BCP), foram seguidos os mesmos passos já descritos na deposição da camada de TFB. Após a última

camada depositada, cuja estrutura é representada, de forma geral e simplificada, na Fig. 26, o último passo necessário é a evaporação dos contatos metálicos.

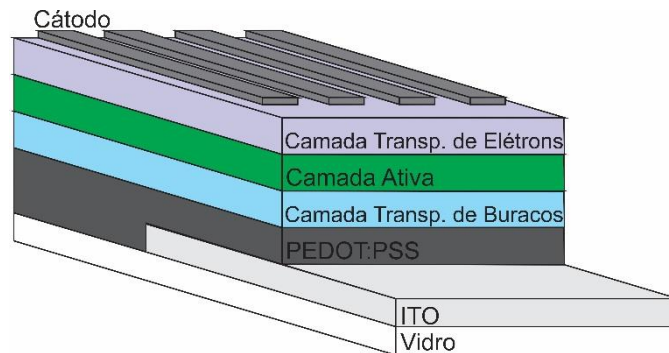


Figura 26 – Representação simplificada da estrutura do dispositivo.

4.2.3 – Evaporação do LiF e dos Contatos Metálicos

A última etapa na confecção do dispositivo é a evaporação da camada de LiF e dos contatos metálicos (cátodo). Para este trabalho, as evaporações são realizadas no Laboratório Multiusuários de Análises por Técnicas de Raios-X (LARX) da Universidade Estadual de Londrina, pelo processo de evaporação térmica, descrito na seção 4.1.2.2.

Para o material utilizado como contato metálico, foi escolhido o alumínio (Al), onde foram evaporados, aproximadamente, 300 mg do material. Para os dispositivos confeccionados com uma camada de LiF, foram evaporados 5 mg do material, antes da camada de alumínio. Nestes casos, as evaporações acontecem sem a quebra de vácuo da câmara, pela alta instabilidade do LiF.

Os substratos com as camadas transportadoras e camada ativa já depositados são postos no porta amostras, e após o processo de evaporação, a estrutura física do dispositivo deve ser semelhante à representação mostrada na Fig. 27.

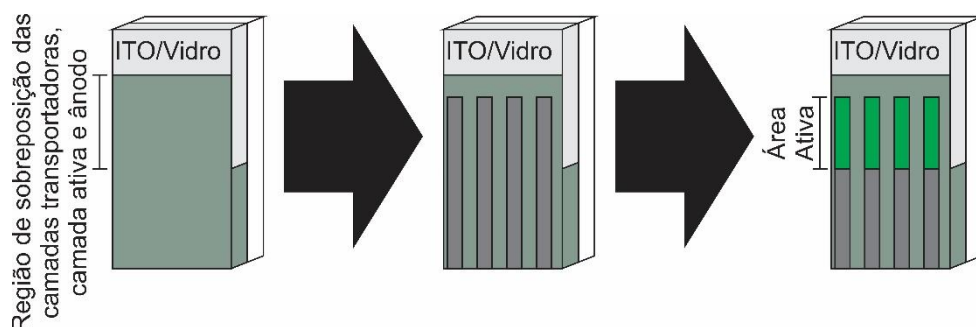


Figura 27 – Molde do porta amostras utilizado na evaporadora.

O dispositivo final possui área ativa (sobreposição de todas as camadas do dispositivo) de, aproximadamente, 9 mm², sendo o valor padrão para todos os dispositivos confeccionados.

4.3 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nas seções seguintes serão apresentados os equipamentos e as técnicas experimentais utilizadas para caracterização óptica e eletro-óptica dos materiais e dispositivos estudados neste trabalho.

4.3.1 – Absorção UV-Vis

As medidas de absorção foram realizadas no Laboratório de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná utilizando o espectrofotômetro PerkinElmer UV/Vis Spectrometer Lambda 25. O equipamento (à esquerda) e o seu esquema óptico (à direita) são mostrados na Fig. 28, a seguir.



Figura 28 – Espectrofotômetro PerkinElmer UV/Vis Spectrometer Lambda 25 (RENZI, 2015).

O equipamento utilizado possui duas lâmpadas (deutério e halogênio) que cobrem toda a região do espectro trabalhado (190 – 1100 nm). É possível a utilização do sistema de feixe duplo nas medidas realizadas, que permite a detecção do espectro “claro” simultaneamente à detecção da absorção do material, onde a divisão é feita pelo *software* do equipamento. Mais informações técnicas do equipamento podem ser encontradas em (ARTISAN SCIENTIFIC, 2016).

Com o equipamento citado, é experimentalmente realizada uma medida de transmitância (T), ou transmissão, da amostra, definida como a razão entre a intensidade que chega ao detector (I) e a intensidade incidente (I_0), para cada ponto do intervalo de

comprimento de onda escolhido. A absorção (A) da amostra é obtida através do ajuste feito pela relação resultante da lei de Beer-Lambert (SWINEHART, 1962):

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right). \quad (8)$$

O cálculo necessário para obtenção da absorção é realizado automaticamente pelo *software* do equipamento.

4.3.2 – Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência foram realizadas no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica da Universidade Estadual de Londrina. Uma representação da montagem experimental é mostrada na Fig. 29.

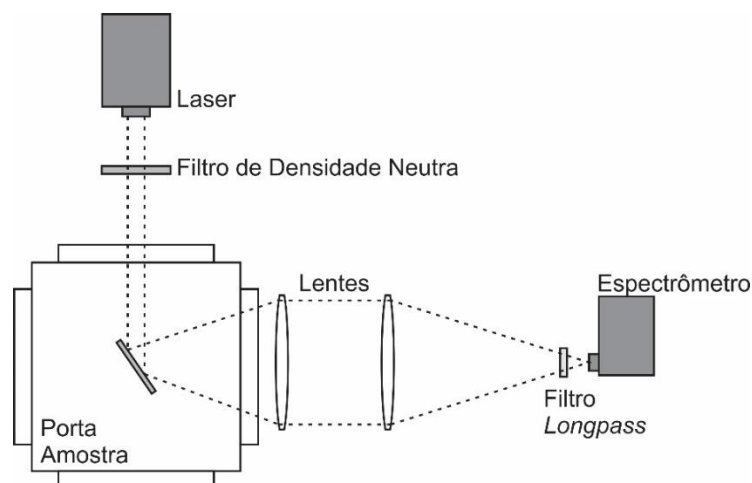


Figura 29 – Montagem experimental das medidas de Fotoluminescência.

Na técnica de fotoluminescência, usa-se uma fonte de comprimento de onda fixo (lâmpada com monocromador ou laser) para excitar o material, onde a emissão, proveniente dos processos de relaxação do material estudado, é detectada (usualmente por um espectrofotômetro ou monocromador) em função do comprimento de onda.

Para as medidas de fotoluminescência apresentadas neste trabalho foram utilizados um laser de diodo em 375 nm e duas linhas de emissão do laser de argônio (Ar^+): 488 nm e 514 nm. Para cada laser/linha de emissão foi utilizado um filtro *edge*, respectivamente, em 405 nm, em 488 nm e 514,5 nm, antes do detector, para “barrar” a luz do laser e garantir que a detecção obtida seja devida somente à emissão da amostra. Foi utilizado também um filtro de

densidade neutra variável para atenuar a intensidade do laser. As medidas foram realizadas com as amostras mantidas em vácuo dentro de um criostato. O espectrômetro utilizado para detecção foi um *Ocean Optics* USB4000.

4.3.3 – Medidas de Tempo de Decaimento de Fotoluminescência

As medidas de tempo de decaimento de fotoluminescência foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia (LABESPEC) da Universidade Estadual de Londrina, com a utilização do equipamento FluoTime 200, adquirido da empresa PicoQuant, que se baseia na técnica de *Time-Correlated Single-Photon Counting* (TCSPC). Um diagrama da montagem experimental é mostrado na Fig. 30.

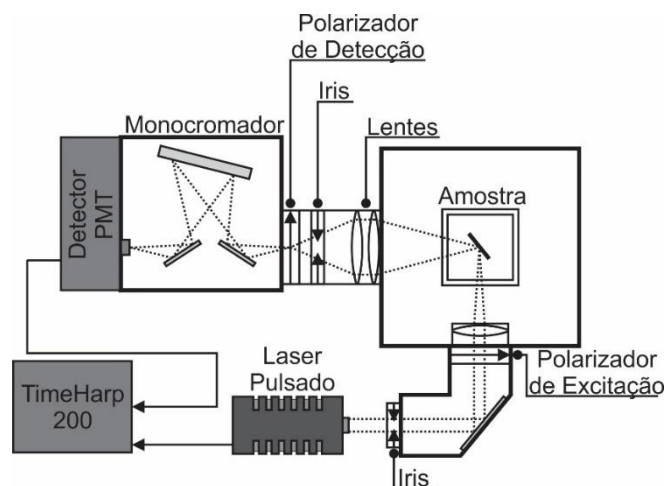


Figura 30 – Diagrama experimental do espectrômetro com resolução temporal.

As medidas de tempo de tempo de decaimento de fotoluminescência, utilizando a técnica de TCSPC, são realizadas com um laser com pulsos de curta duração (~ 100 ps), com uma taxa de repetição de até 80 MHz, para excitação da amostra. O sinal de emissão da amostra é detectado por um *Microchannel Plate Photomultiplier Tube* (MCP-PMT) da Hamamatsu, modelo R3809U-5X, com resolução temporal < 50 ps, permitindo a detecção em qualquer faixa espectral entre 300 e 850 nm.

Com as medidas de tempo de decaimento de fotoluminescência, é possível, através de ajustes multiexponenciais com reconvoluções, obter informações importantes sobre a dinâmica do material, como o tempo de vida e a intensidade fracionária de cada componente de decaimento. Uma discussão mais completa sobre o método TCSPC, assim como mais

detalhes sobre os equipamentos e técnicas utilizados podem ser encontrados em (CORDEIRO, 2014; PicoQuant, 2016).

4.3.4 – Eletroluminescência

As medidas de eletroluminescência foram realizadas no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica da Universidade Estadual de Londrina. Uma representação da montagem experimental utilizada é mostrada na Fig. 31.

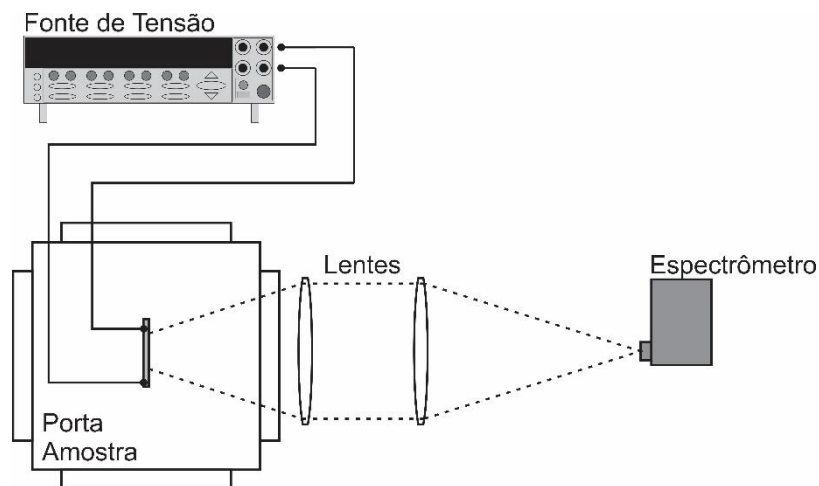


Figura 31 – Montagem experimental das medidas de Eletroluminescência.

A técnica de eletroluminescência possui o mesmo princípio da técnica de fotoluminescência, apresentada na seção 4.2.3, apresentando diferença apenas na fonte de excitação utilizada. Para medidas de eletroluminescência, utiliza-se uma fonte de tensão para a injeção de portadores de carga nos terminais dos dispositivos estudados. A emissão do dispositivo, de forma semelhante à técnica de fotoluminescência, é detectada, em função do comprimento de onda, com a utilização de um espectrofotômetro ou de um monocromador.

Neste trabalho, as medidas de eletroluminescência foram realizadas com a utilização da fonte de tensão e corrente Keithley 2400, que permite tanto o fornecimento controlado quanto à leitura de tensão e corrente. As medidas foram realizadas com as amostras mantidas em vácuo, dentro de um criostato adaptado com conectores para os terminais dos dispositivos. Para a detecção, foi utilizado um espectrômetro *Ocean Optics* USB2000+.

4.3.5 – *Commission Internationale de L'Éclairage* (CIE)

Os espectros obtidos nas medidas de fotoluminescência e eletroluminescência são expressos, e analisados, de acordo com sua distribuição espectral de energia/comprimento de onda. Outra análise interessante que pode ser realizada leva em conta a cor de emissão da amostra estudada, que pode ser feita utilizando a reprodução tri-estímulo, onde qualquer cor pode ser descrita por três componentes específicas.

Para esta análise, a CIE padronizou uma classificação de cor, em 1931, com base no sistema de cor RGB (vermelho verde azul, do inglês *red green blue*) e coordenadas XYZ. As coordenadas obtidas para cada cor representam as quantidades necessárias das três cores primárias – vermelho, verde e azul – para obtenção dessa cor.

Neste trabalho, utiliza-se o diagrama de cromaticidade xy, mostrado na Fig. 32, onde o par de coordenadas (x, y) representa a cor de emissão da amostra analisada através da posição descrita no diagrama CIE.

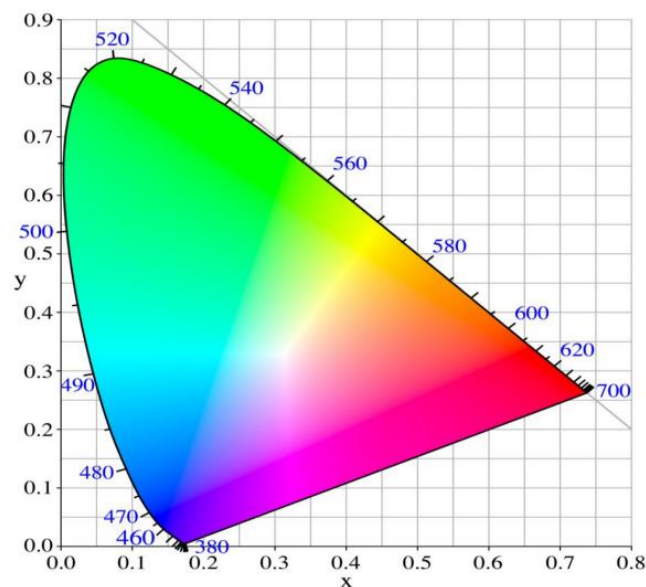


Figura 32 – Diagrama de cromaticidade CIE 1931 (RENZI, 2015).

A construção do diagrama de cromaticidade é realizada levando em conta curvas de distribuição espectral para as cores do padrão RGB, levando em conta um observador padrão. Maiores detalhes sobre a construção do diagrama, o cálculo das coordenadas e as funções utilizadas no padrão CIE podem ser obtidos em (SHAW, 1997; NASSAU, 2001; BRETEAU, 2015).

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os trabalhos desenvolvidos pelo Grupo de Óptica e Optoeletrônica (GOO) da UEL abrangem a confecção e caracterização, óptica e elétrica, de novos materiais e dispositivos orgânicos, como OLEDs e OPVs, através da utilização de montagens experimentais e equipamentos pertencentes ao Laboratório de Óptica e Optoeletrônica (LOO) e aos laboratórios multiusuários da UEL. O objetivo deste trabalho de mestrado é utilizar a estrutura de confecção de dispositivos orgânicos, já existente no laboratório, para confecção de dispositivos híbridos orgânico-inorgânico. Para isto, o foco do trabalho será a utilização de pontos quânticos para produção de dispositivos QD-OLEDs.

Os dispositivos confeccionados na primeira parte deste trabalho possuem o mesmo material como camada ativa (pontos quânticos de CdSe(ZnS)), porém diferindo em suas arquiteturas, através da inserção de camadas transportadoras de portadores de carga ou do acréscimo da camada de LiF.

A arquitetura que apresentar as melhores condições de funcionamento será utilizada, na segunda parte deste trabalho, para confecção de dispositivos com camada ativa de pontos quânticos de CdSe sintetizados na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina.

5.1 – PONTOS QUÂNTICOS DE CdSe(ZnS)

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização óptica de nanopartículas de CdSe(ZnS), além da confecção e caracterização dos QD-OLEDs, com camada ativa destes nanocristais.

5.1.1 – Caracterização Óptica

A caracterização óptica dos pontos quânticos de CdSe(ZnS) será realizada com o uso das técnicas de absorção óptica, fotoluminescência e medidas de tempo de decaimento de fotoluminescência.

5.1.1.1 – Medidas de absorção óptica

Primeiramente foi realizada uma medida de absorção óptica da solução de pontos quânticos de CdSe(ZnS), dispersos em tolueno, com a utilização do equipamento descrito na seção 4.3.1. Para a realização da medida, aproximadamente 1 mL da solução foi colocado em uma cubeta de quartzo.

No espectro de absorção da solução, mostrado na Fig. 33, observa-se um pico de absorção em 533 nm, além de uma banda larga de absorção para maiores energias.

Para a medida de absorção do filme, foi realizada uma deposição da solução, em substrato de vidro, com a utilização da técnica e dos parâmetros descritos na seção 4.1.2.1.

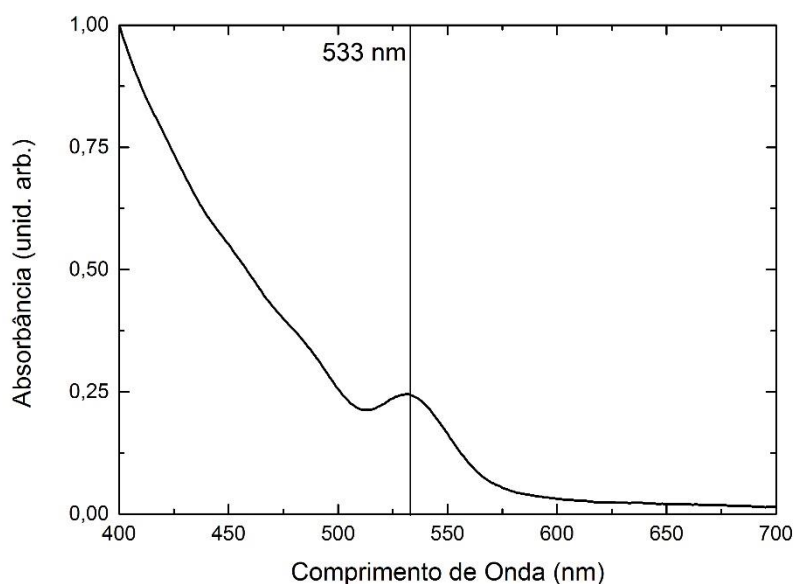


Figura 33 – Espectro de absorção dos pontos quânticos de CdSe(ZnS) núcleo(casca) em solução.

No espectro de absorção do filme, apresentado na Fig. 34, é possível observar que a posição do pico de absorção da amostra em filme coincide com a absorção da solução, em 533 nm, de acordo com o que era esperado, visto que a absorção dos nanocristais está essencialmente ligada ao seu tamanho e, assim, devemos obter espectros de absorção semelhantes para casos onde são usados nanocristais de mesmo tamanho.

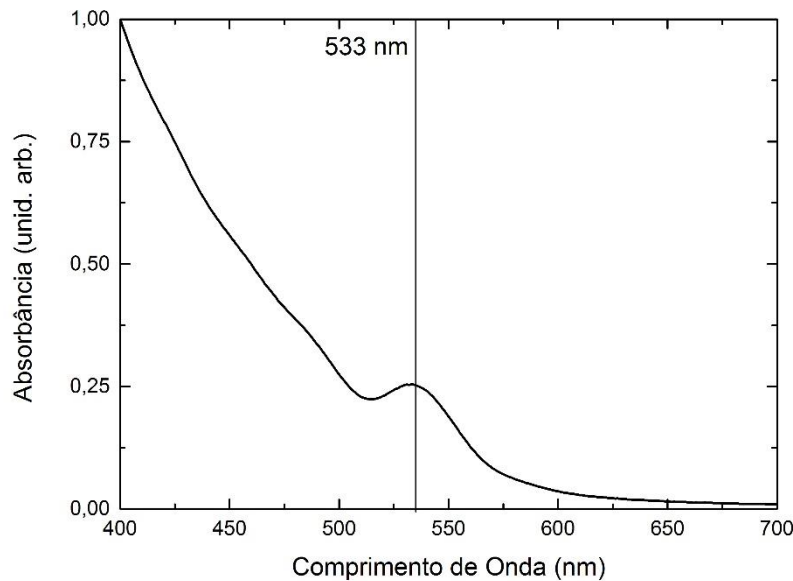


Figura 34 – Espectro de absorção dos pontos quânticos de CdSe(ZnS) núcleo(casca) em filme.

Para fazer uma estimativa do raio médio dos pontos quânticos utilizados, pode-se utilizar o método de Brus (BRUS, 1984), que consiste no cálculo aproximado do raio médio dos pontos quânticos, em regime de confinamento intermediário, com estrutura *core*, a partir do valor de energia da primeira transição obtido no espectro de absorção, para o caso de confinamento intermediário em nanocristais. Neste trabalho, utiliza-se pontos quânticos com estrutura núcleo(casca), portanto, o cálculo efetuado utilizando o método de Brus a partir dos dados obtidos para as amostras de CdSe(ZnS), será apenas para que se tenha o valor médio aproximado do raio do núcleo dos nanocristais de interesse, pois, apesar deste método ser aplicável para nanocristais com diferentes estruturas, trabalhos mostram que a adição de uma camada passivadora (casca) não resultam em grandes desvios do espectro de absorção em nanocristais (HINES e GUYOT-SIONNEST, 1996). A equação para o método de Brus, previamente apresentada na seção 2.2.2, dada por:

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - 1,8 \frac{e^2}{\epsilon R}, \quad (8)$$

onde E_g é a energia do gap do material *bulk*, E_{conf} é a energia do estado menos energético, μ é a massa reduzida do elétron e do buraco dadas em unidades da massa de repouso do elétron m_0 , e é a carga elementar do elétron, ϵ é a constante dielétrica característica do material e R é o raio do nanocristal. A energia do estado de menor energia é obtida pelo ajuste do espectro

de absorção do material, sendo esta energia referente ao pico de absorção menos energético, e as outras variáveis são características do material de interesse. Para o caso do nanocristal de CdSe, utiliza-se os picos de absorção, dos espectros apresentados nas Fig. 33 e Fig. 34, e temos os seguintes valores para os parâmetros descritos, obtidos em (MAHMOUD et al., 2012; NETO, 2013):

Tabela 3 – Tabela com parâmetros utilizados no cálculo do tamanho médio dos pontos quânticos de CdSe(ZnS).

Parâmetro	Valor
Gap do material <i>bulk</i> (CdSe)	1,74 eV
Pico da absorção	533 nm
Massa do elétron	0,11 m_0
Massa do próton	0,45 m_0
Constante dielétrica	10,2

Usando o valor do pico de absorção obtido tanto para os casos em solução quanto em filme (533 nm), encontra-se o valor de raio médio $R = 2,66$ nm.

Utilizando o valor obtido para o raio médio dos pontos quânticos em solução e filme, pode-se calcular a dispersão de tamanhos em cada caso, utilizando a Eq. (10), onde ξ é a porcentagem de dispersão de tamanhos, FWHM é a largura à meia altura do ajuste gaussiano da banda de absorção óptica, $\hbar\omega$ é a energia correspondente ao pico de absorção óptica e E_g é a energia do gap do material *bulk* (PAULA, 2006).

$$\xi = \frac{FWHM}{4(\hbar\omega - E_g)} \quad (10)$$

Após a realização do ajuste gaussiano nos espectros de absorção dos pontos quânticos de CdSe(ZnS) em solução e em filme, os valores obtidos para largura à meia altura, além dos demais valores necessários para o cálculo da dispersão de tamanhos dos nanocristais, são apresentados na Tab. 4.

Utilizando os dados obtidos, calcula-se uma dispersão de tamanhos de 1,78 % e 1,87% para os nanocristais em solução e filme, respectivamente. São valores baixos de dispersão, indicando bom controle na síntese das nanoestruturas.

Tabela 4 – Tabela com parâmetros utilizados no cálculo da dispersão do tamanho dos pontos quânticos de CdSe(ZnS) para solução e filme.

Parâmetro	Valores	
	Solução	Filme
Gap do material <i>bulk</i> (CdSe)	1,74 eV	1,74 eV
Energia referente ao pico da absorção	2,33 eV	2,33 eV
Largura à meia altura da banda de absorção óptica	42,13 meV	44,23 meV

5.1.1.2 – Medidas de fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência foram realizadas utilizando os métodos, equipamentos e parâmetros discutidos na seção 4.3.2.

Os espectros de emissão para a amostra em solução são apresentados na Fig. 35. Para os pontos quânticos em solução, foi observado um único pico de emissão em 558 nm para os lasers em 488 nm e 514 nm. Para o laser 514 nm observa-se, além do pico mais intenso, um ombro de baixa intensidade, que é resultado do filtro edge em 514,5 nm cortando o laser nesse comprimento de onda, porém, deixando passar uma baixa intensidade em menores energias. Para as medidas de fotoluminescência foram utilizados valores para a intensidade do laser igual à 0,103 mW/mm² para o laser 488 nm e 0,055 mW/mm² para o laser 514 nm.

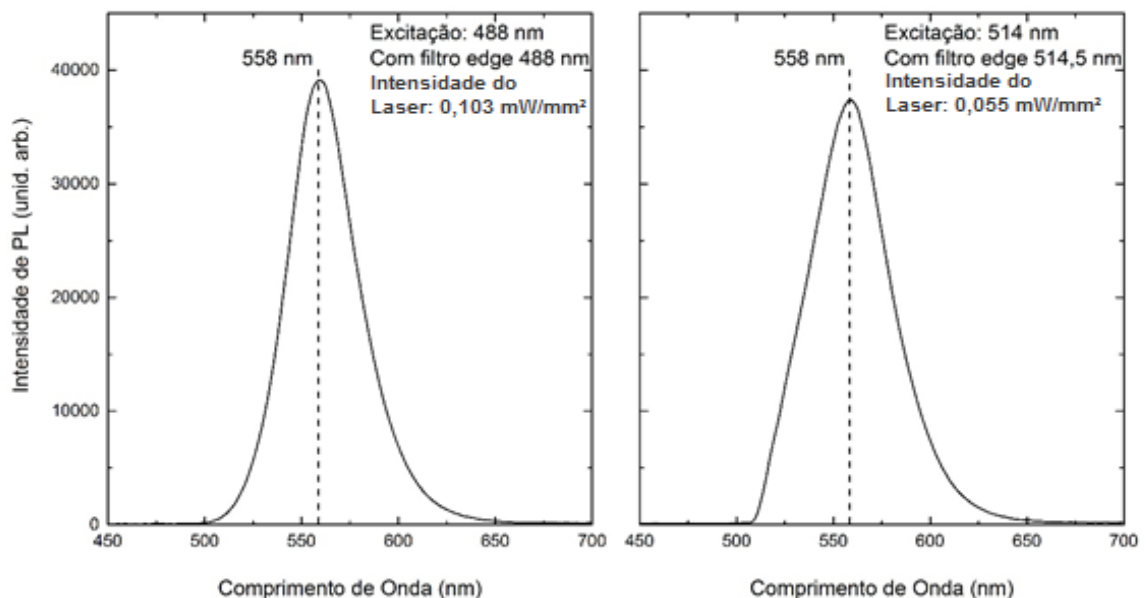


Figura 35 – Espectros de fotoluminescência dos pontos quânticos de CdSe(ZnS) núcleo(casca) em solução, com excitação feita em 488 nm e 514 nm.

Foi feita também uma análise da largura à meia altura (FWHM) para os espectros de fotoluminescência da amostra em solução, apresentados na Fig. 36, onde observa-se que a largura à meia altura (FWHM) para a medida com o laser 488 nm (~ 42 nm) é quase 20 % menor que a obtida para a medida com o laser 515nm (~ 49 nm).

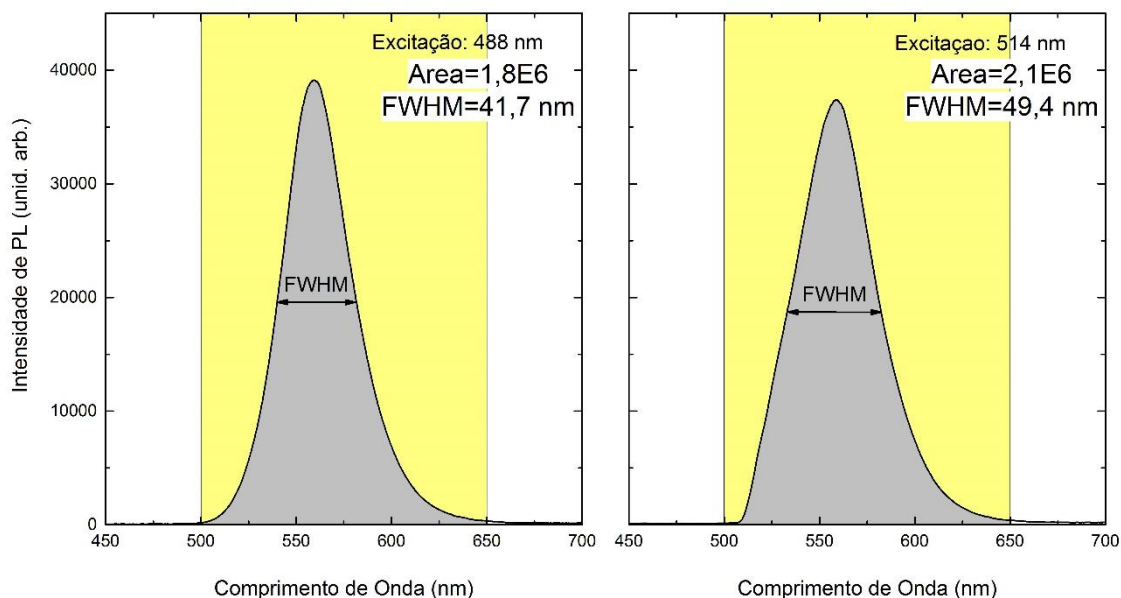


Figura 36 – Valor da largura à meia altura dos espectros de fotoluminescência dos pontos quânticos de CdSe(ZnS) núcleo(casca) em solução, com excitação feita em 488 nm e 514 nm.

Assim, vê-se que o pico de emissão dos espectros obtidos utilizando as duas linhas do laser é o mesmo, mas a posição da linha 514 nm e do filtro usado para cortá-la (filtro *edge* 514,5 nm) distorcem a forma de linha. Dessa maneira, utilizaremos apenas os espectros de emissão obtidos com a linha em 488 nm.

O espectro de emissão para a amostra em filme com excitação em 488 nm é apresentado na Fig. 37, onde observa-se um pico de emissão em 558 nm, coincidindo com a emissão da amostra em solução. Para a medida de fotoluminescência a intensidade do laser utilizada foi igual à 0,066 mW/mm².

Também para a amostra em filme, foi realizada uma análise da largura à meia altura (FWHM) do espectro de fotoluminescência, apresentado na Fig. 38, onde observa-se que a largura à meia altura (FWHM) da fotoluminescência mostrou-se consideravelmente maior (~ 25%) quando comparada com a obtida para a amostra em solução usando o laser 488 nm.

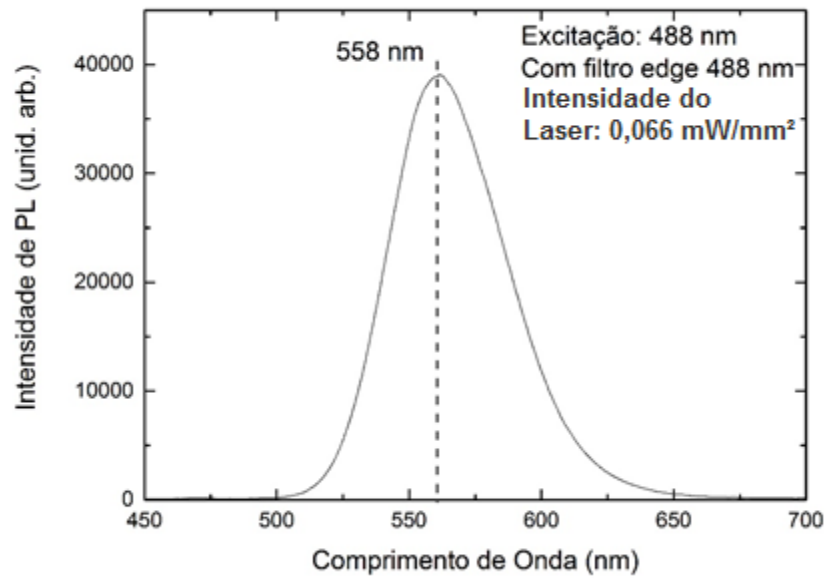


Figura 37 – Espectro de fotoluminescência dos pontos quânticos de CdSe(ZnS) núcleo(casca) em filme, com excitação feita em 488 nm.

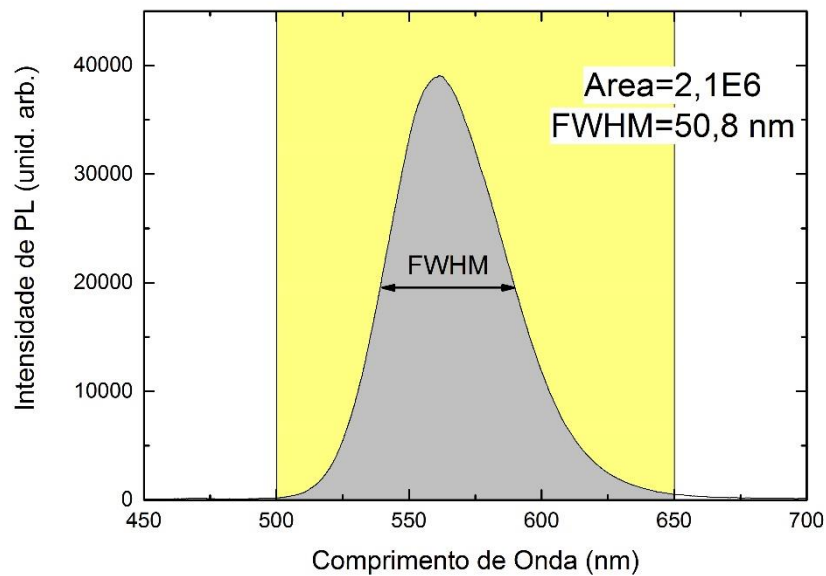


Figura 38 – Valor da largura à meia altura do espectro de fotoluminescência dos pontos quânticos de CdSe(ZnS) núcleo(casca) em filme, com excitação feita em 488 nm.

5.1.1.3 – Medidas de tempo de decaimento de fotoluminescência

As medidas de tempo de decaimento de fotoluminescência foram realizadas conforme os parâmetros descritos na seção 4.3.3, e para realização foi utilizada a amostra de pontos quânticos de CdSe(ZnS) em filme.

O modelo com quatro exponenciais de decaimento apresentou um melhor ajuste à curva de decaimento do material, apresentando um melhor valor de desvio ($\chi^2=1,052$) e componentes com frações consideráveis de contribuição.

O gráfico com a curva de decaimento, a curva de ajuste e a função de resposta do equipamento (IRF) são apresentados na Fig. 39. Os dados obtidos através do ajuste são mostrados na Tab. 5.

A discussão sobre os processos que levam aos diferentes tempos de decaimento obtidos deve ser feita com cuidado, levando em conta a física dos nanocristais, previamente discutida nas sessões anteriores. Segundo nossas pesquisas bibliográficas, não há um consenso, ou um trabalho completo, na literatura que aborde este tema de forma clara, havendo autores que admitem que a natureza destes eventos é complexa, e requerem maiores investigações (HINES e GUYOT-SIONNEST, 1996).

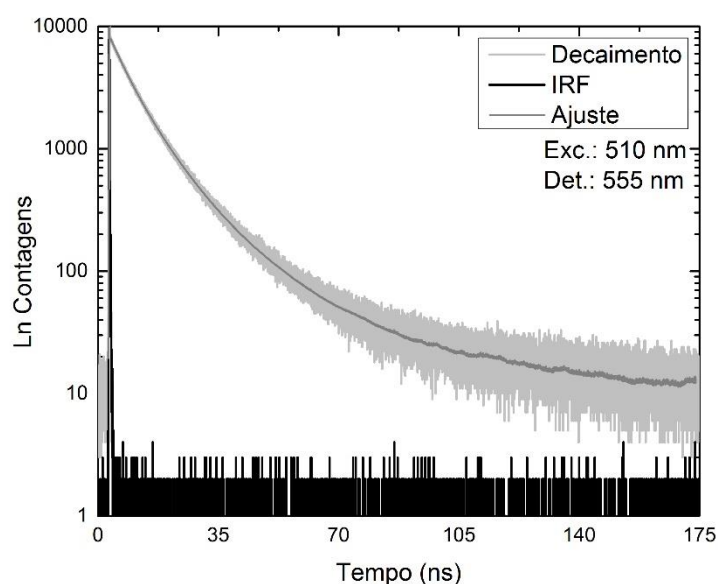


Figura 39 – Medida de decaimento da amostra de pontos quânticos de CdSe(ZnS) núcleo(casca) em filme, com excitação em 510 nm e detecção em 555 nm.

Tabela 5 – Parâmetros obtidos no ajuste do decaimento de pontos quânticos de CdSe(ZnS) núcleo(casca) em solução, ajustado com duas exponenciais.

	τ_i (ns)	$\Delta\tau_i$ (ns)	f_i (%)	Δf_i (%)
Componente 1	4,3	0,2	16,1	0,1
Componente 2	7,7	0,1	42,9	0,1
Componente 3	13,2	0,2	30,1	0,1
Componente 4	31,2	1,0	10,9	0,2

Não foram encontradas, na literatura, componentes de decaimento com tempos iguais, ou próximos, aos obtidos através do ajuste realizado. Isto é devido ao número de fatores que influenciam na medida das propriedades ópticas dos nanocristais, como efeitos da passivação/recobrimento, oxidação das nanoestruturas, efeito do tamanho, entre outros (HINES e GUYOT-SIONNEST, 1996; CROOKER et al., 2002; HU e WU, 2016).

5.1.2 – Fabricação e Caracterização dos Dispositivos QD-OLEDs

Nesta seção, serão apresentadas as estruturas dos dispositivos QD-OLEDs confeccionados e os resultados das caracterizações ópticas e elétricas realizadas. Os procedimentos seguidos na confecção dos dispositivos são descritos na seção 4.2 deste trabalho, que especifica a quantidade de material e a escolha dos parâmetros de deposição de cada camada presente nas arquiteturas dos dispositivos produzidos.

5.1.2.1 – Dispositivos com estrutura ITO/PEDOT:PSS/CdSe(ZnS)/Al

O primeiro conjunto de dispositivos confeccionados possuíam a arquitetura bicamada ITO/PEDOT:PSS/CdSe(ZnS)/Al, com o diagrama de níveis mostrado na Fig. 40 (KIM et al., 2012; KSHIRSAGAR, 2012).

O dispositivo bicamada foi levado para caracterização eletro-óptica através da técnica de eletroluminescência, descrita na seção 4.3.4. Com a aplicação de, aproximadamente, 15 V, o dispositivo acendeu com baixa intensidade, permanecendo aceso por pouco mais de 30 segundos. Durante o tempo que se manteve aceso, a intensidade do sinal foi diminuindo e o contato de alumínio foi apresentando sinais de degradação, devida à alta tensão necessária, não sendo possível a medida do espectro de eletroluminescência.

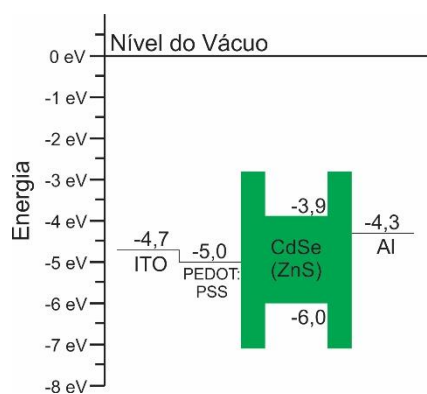


Figura 40 – Diagrama de níveis do dispositivo bicamada ITO/PEDOT:PSS/CdSe(ZnS)/Al.

Para tentar resolver os problemas encontrados no primeiro conjunto de QD-OLEDs confeccionados, como a alta voltagem necessária para o funcionamento e a rápida queima do mesmo, foram utilizados materiais transportadores de portadores de carga, com o objetivo de diminuir a energia necessária para injeção de cargas e otimizar o transporte de portadores, para obtenção de dispositivos multicamadas mais estáveis.

5.1.2.2 – Dispositivos com camadas transportadoras de portadores de carga

Para o segundo conjunto de QD-OLEDs confeccionados, foi utilizada a arquitetura multicamada, descrita por ITO/PEDOT:PSS/TB/CdSe(ZnS)/TE/Al, sendo TB e TE materiais transportadores de buracos e de elétrons, respectivamente. Para inserção de camadas transportadoras de portadores de carga, foram escolhidos primeiramente os polímeros TFB, como transportador de buracos e bloqueador de elétrons, e o PFN-DOF, como transportador de elétron, ambos dissolvidos no mesmo solvente utilizado na dispersão dos nanocristais, tolueno. A escolha destes materiais foi realizada levando em conta seus níveis de energia e suas características como transportadores de portadores. Neste segundo conjunto, foram confeccionados dispositivos com três diferentes arquiteturas, mostradas nos diagramas de níveis da Fig. 41.

Como apresentado na Fig. 41.a, tem-se a estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al, onde temos a inserção da camada transportadora de buracos (TFB). Na estrutura mostrada na Fig. 41.b, ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/PFN-DOF/Al, há camadas transportadora de buracos (TFB) e de elétron (PFN-DOF) “sanduichando” a camada ativa de pontos quânticos. A última estrutura ITO/PEDOT:PSS/CdSe(ZnS)/PFN-DOF/Al, apresentada na Fig. 41.c, possui apenas a inserção da camada transportadora de elétrons (PFN-DOF).

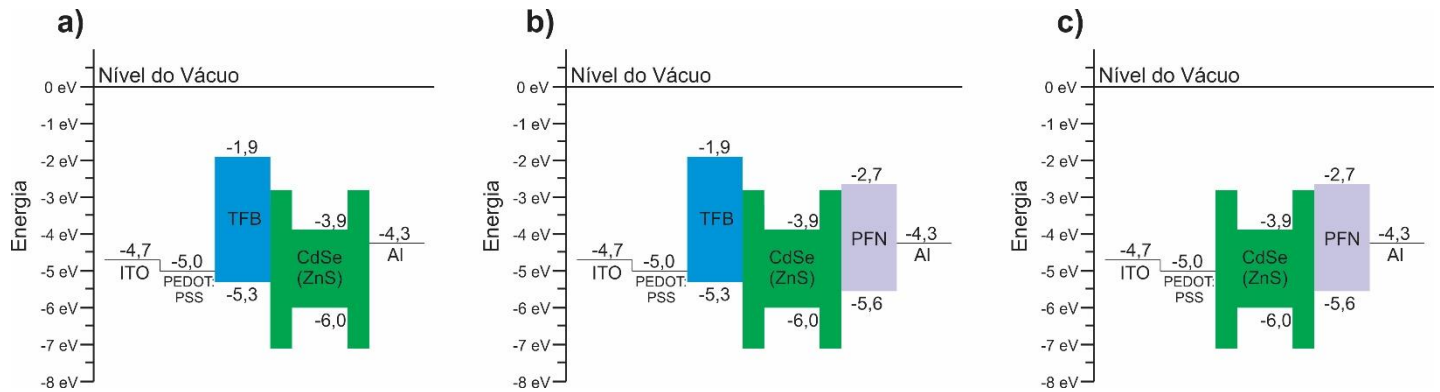


Figura 41 – Diagramas de níveis dos dispositivos QD-OLEDs multicamadas com estruturas: a) ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al, b) ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/PFN-DOF/Al e c) ITO/PEDOT:PSS/CdSe(ZnS)/PFN-DOF/Al.

A caracterização eletro-óptica foi realizada, através da técnica de eletroluminescência descrita na seção 4.3.4, para cada um dos dispositivos.

A estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al, apresentada na Fig. 41.a, foi a que apresentou os melhores resultados. Este dispositivo funcionou em uma tensão próxima à 5 V, permanecendo aceso por quase dois minutos, com uma intensidade suficientemente alta, possibilitando a detecção da eletroluminescência, que é apresentada na Fig. 42.

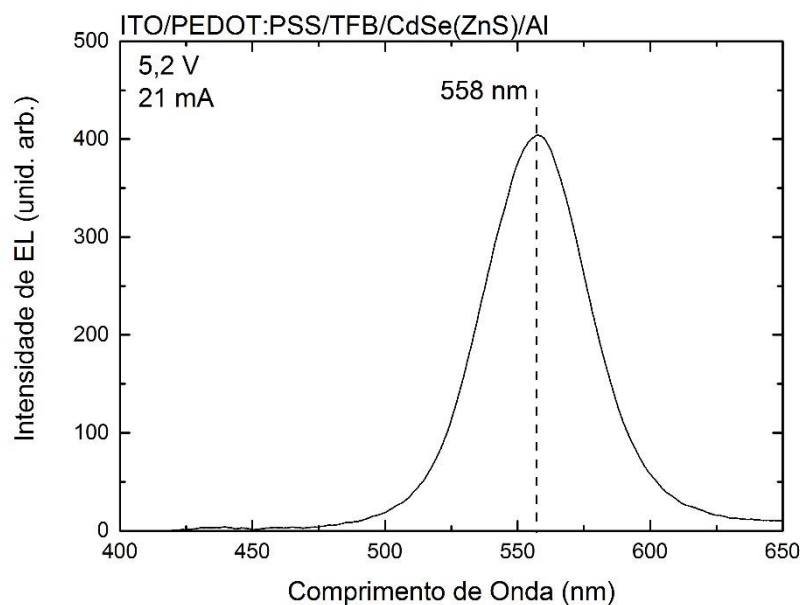


Figura 42 – Espectro de eletroluminescência do QD-OLED com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al com tensão aplicada de 5,2 V e corrente de 21 mA.

No espectro de eletroluminescência apresentado na Fig. 42, pode-se observar a existência de apenas um pico de emissão, em 558 nm, localizado no mesmo local da

fotoluminescência dos pontos quânticos de CdSe(ZnS), apresentada na Fig. 37. Para que seja possível a confirmação de que o pico de emissão existente no espectro de eletroluminescência é proveniente dos pontos quânticos de CdSe(ZnS), foi realizada uma medida de fotoluminescência do dispositivo, utilizando a montagem descrita na seção 4.3.2, com a excitação realizada por um laser de 375 nm, e um filtro *edge* de 405 nm. O espectro de fotoluminescência do dispositivo é mostrado na Fig. 43, e o ajuste gaussiano dos picos de emissão do espectro é apresentado na Fig. 44.

Na Fig. 44, pode-se observar quatro gaussianas, obtidas através do ajuste realizado no espectro de fotoluminescência do dispositivo com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al, centradas nas energias 2,22 eV (558 nm), 2,50 eV (494 nm), 2,69 eV (460 nm) e 2,87 eV (432 nm). Comparando com a literatura, tem-se que as três gaussianas mais energéticas são referentes à emissão do TFB (HOU et al., 2003; BROVELLI et al., 2012) e, portanto, a gaussiana menos energética é atribuída à emissão da camada de pontos quânticos de CdSe(ZnS).

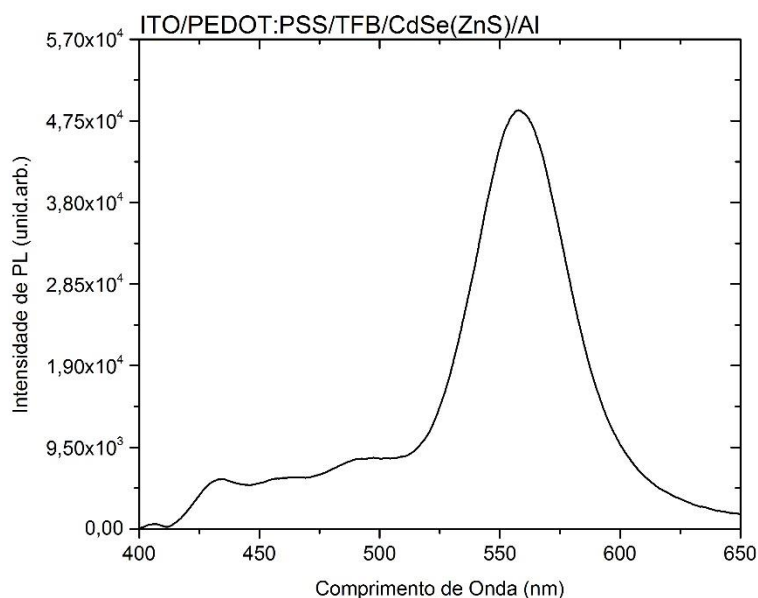


Figura 43 – Espectro de fotoluminescência do QD-OLED com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al, excitação feita em 375 nm.

A partir deste resultado, pode-se afirmar que o espectro de eletroluminescência apresentado na Fig. 42, é devido apenas à emissão da camada ativa de pontos quânticos de CdSe(ZnS) do dispositivo com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al, e, assim, não há a recombinação de portadores de carga na camada transportadora de buracos (TFB).

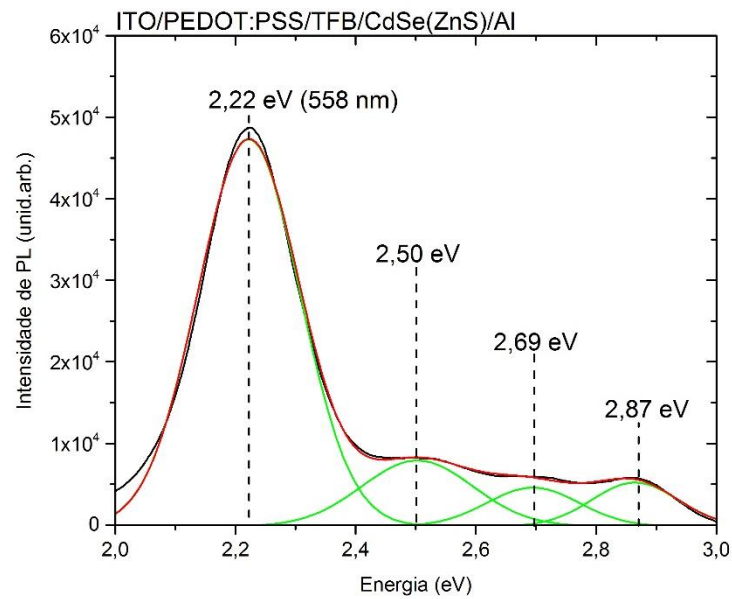


Figura 44 – Espectro de fotoluminescência do QD-OLED com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al, excitação feita em 375 nm, com ajuste gaussiano.

O dispositivo confeccionado com a estrutura representada na Fig. 41.b, ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/PFN-DOF/Al, funcionou com uma tensão próxima à 8 V, também apresentando intensidade de sinal e tempo de funcionamento suficientes para detecção da eletroluminescência, cujo espectro é apresentado na Fig. 45.

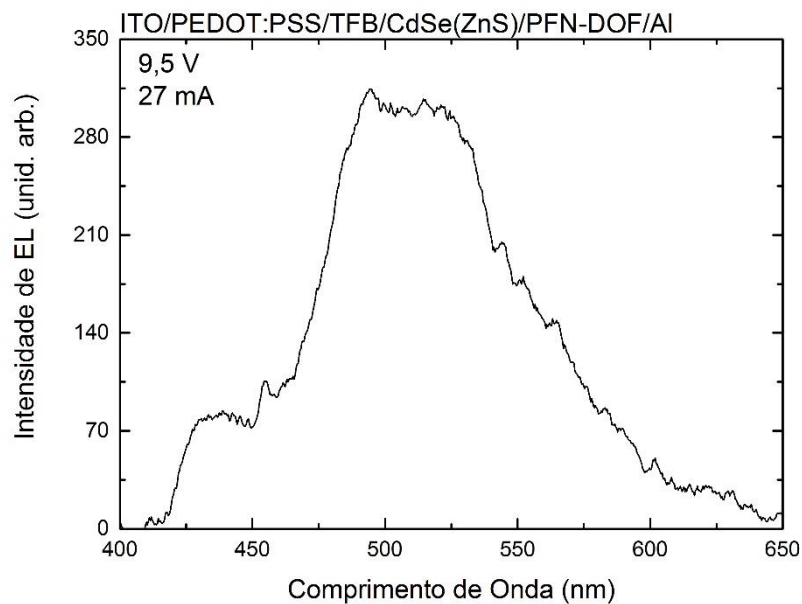


Figura 45 – Espectro de eletroluminescência do QD-OLED com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/PFN-DOF/Al com tensão aplicada de 9,5 V e corrente de 27 mA.

É possível observar na Fig. 45 que o espectro de eletroluminescência do dispositivo com arquitetura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/PFN-DOF/Al apresenta uma larga banda de emissão.

Para uma melhor análise desta emissão larga, foi realizada uma medida de fotoluminescência do dispositivo, como no caso anterior, acompanhada por um ajuste gaussiano do sinal obtido. Para esta medida, foi novamente utilizado o laser em 375 nm, juntamente do filtro *edge* 405 nm, cuja montagem é apresentada na seção 4.3.2. A medida é apresentada na Fig. 46, e o ajuste gaussiano realizado no espectro é mostrado na Fig. 47.

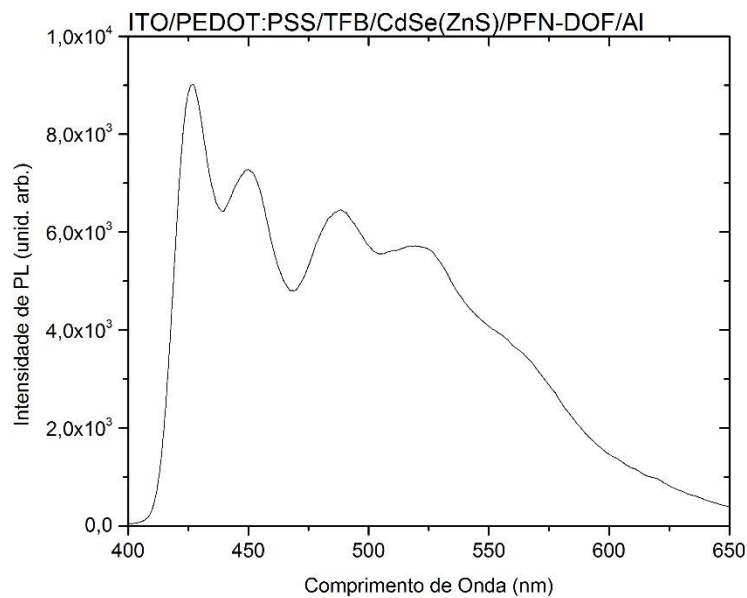


Figura 46 – Espectro de fotoluminescência do QD-OLED com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/PFN-DOF/Al, excitação feita em 375 nm.

A partir do ajuste gaussiano, apresentado na Fig. 47, observa-se cinco gaussianas, centradas em 2,21 eV (561 nm), 2,22 eV (558 nm), 2,38 eV (521 nm), 2,56 eV (485 nm), 2,76 eV (450 nm) e 2,91 eV (426 nm). As quatro gaussianas mais energéticas, 2,38 eV, 2,56 eV, 2,76 eV e 2,91 eV, podem ser atribuídas às emissões, puramente eletrônicas e vibracionais, das camadas transportadoras de buracos e elétrons, compostas, respectivamente, pelos polímeros TFB e PFN-DOF (HUANG et al., 2004; BROVELLI et al., 2012). Portanto, o sinal de eletroluminescência, apresentada na Fig. 45, do dispositivo com arquitetura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/PFN-DOF/Al, que não apresenta a emissão característica da camada ativa de pontos quânticos (558 nm), deverá ser atribuído aos materiais que compõem as camadas transportadoras de portadores de carga.

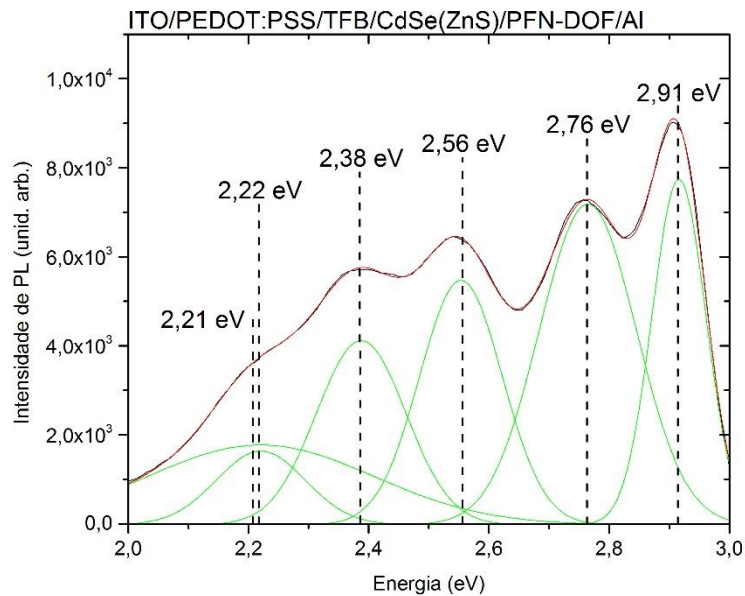


Figura 47 – Espectro de fotoluminescência do QD-OLED com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/PFN-DOF/Al, excitação feita em 375 nm, com ajuste gaussiano.

Segundo consulta na literatura, a larga banda de emissão, na região 400-600 nm, é atribuída ao sinal de eletroluminescência da camada transportadora de elétrons, o PFN-DOF (HUANG et al., 2004). Esta recombinação dos portadores na camada transportadora de elétrons pode indicar o desbalanceamento da injeção, e transporte, de portadores de carga no dispositivo (SHINAR, 2004).

Já o dispositivo com arquitetura ITO/PEDOT:PSS/CdSe(ZnS)/PFN-DOF/Al, representado na Fig. 41.c, não funcionou. Este resultado demonstra a importância da inserção de uma camada transportadora de buracos e bloqueadora de elétrons na arquitetura do dispositivo.

Através dos resultados obtidos para este conjunto de dispositivos, percebe-se que a inserção da camada transportadora de buracos (o polímero TFB) levou à uma melhoria na estabilidade dos QD-OLEDs, fazendo-os funcionar por um tempo maior, com maior intensidade de sinal e com um menor valor de voltagem necessário para o funcionamento. Para o dispositivo com camadas transportadoras de buraco e elétrons, houve uma melhora em relação ao funcionamento do dispositivo (tensão e tempo de funcionamento) em relação a primeira estrutura confeccionada, porém, a estrutura apresenta um desbalanceamento na injeção e transporte de portadores, fazendo com que elétrons e buracos se recombinem na camada transportadora de elétrons, diminuindo a eficiência do dispositivo.

Após os resultados obtidos para os dispositivos do segundo conjunto, foram procuradas maneiras de sanar os problemas encontrados de assimetria de injeção e transporte de portadores. Para isso, foi escolhido um novo material transportador de elétrons, o polímero BCP, que, devido ao seu nível de energia HOMO, também funciona como bloqueador de buracos, barrando a injeção destes portadores na camada do material.

Para camada transportadora de buracos, deu-se continuidade ao uso do polímero TFB, devido aos resultados positivos obtidos nos dispositivos que continham o material, porém alterando o solvente utilizado para o xileno, após serem feitas pesquisas na literatura sobre a solução deste material para aplicações em dispositivos (HOYE et al., 2015; WANG et al., 2015).

Desta forma, foram confeccionados um terceiro grupo de dispositivos, com estruturas ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al, ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/Al e ITO/PEDOT:PSS/CdSe(ZnS)/BCP/Al, apresentadas, respectivamente, em Fig. 48.a, Fig. 48.b e Fig. 48.c.

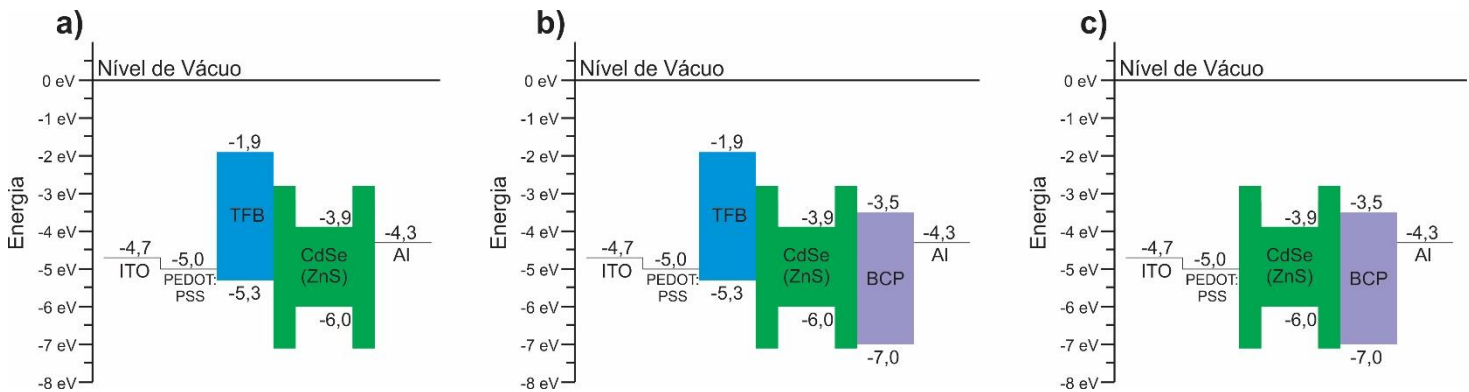


Figura 48 – Diagramas de níveis dos dispositivos QD-OLEDs multicamadas com estruturas: a) ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al, b) ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/Al e c) ITO/PEDOT:PSS/CdSe(ZnS)/BCP/Al.

Cada dispositivo deste grupo foi caracterizado pela técnica de eletroluminescência, descrita na seção 4.3.4.

O dispositivo representado na Fig. 48.a, com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al, (agora com TFB em xileno) novamente funcionou. A tensão de funcionamento foi próxima de 3,5 V, e o dispositivo ficou ligado, e estável, tempo suficiente para montagem, alinhamento e detecção do sinal de eletroluminescência (aproximadamente quinze minutos). O espectro de eletroluminescência do material é apresentado na Fig. 49.

O sinal de eletroluminescência do dispositivo com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al, apresentado na Fig. 49, apresenta apenas um pico de emissão, em 588 nm, que pode ser atribuído, utilizando a análise realizada para o dispositivo do grupo anterior de mesma estrutura, porém com o TFB diluído em tolueno, à camada de pontos quânticos de CdSe(ZnS).

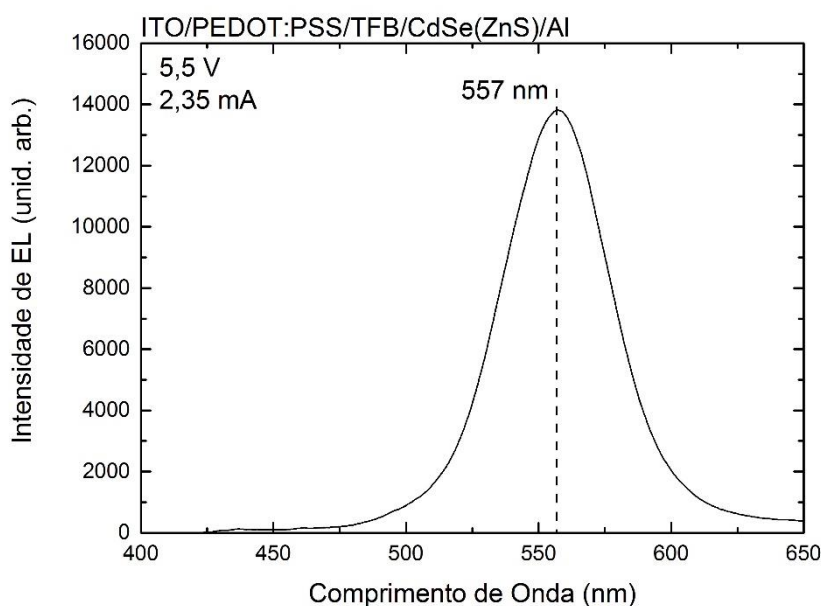


Figura 49 – Espectro de eletroluminescência do QD-OLED com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al com tensão aplicada de 5,5 V e corrente de 2,35 mA, com TFB dissolvido em xileno.

Analisando o espectro de eletroluminescência apresentado na Fig. 49, percebe-se um aumento da intensidade do sinal (aproximadamente 35 vezes), quando comparado ao sinal de eletroluminescência do dispositivo de estrutura semelhante, porém com TFB diluído em tolueno, mostrado na Fig. 42. Também é possível observar uma diminuição significativa da corrente do dispositivo com TFB em xileno (2,35 mA), quando comparada com o dispositivo com o material transportador de buracos em tolueno (21 mA), para valores iguais de tensão. Com estes resultados, fica claro que a mudança do solvente do material transportador de buracos (TFB) fez com que o dispositivo apresentasse melhorias quando comparado à mesma estrutura do conjunto anterior.

O dispositivo com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/Al, representado na Fig. 48.b, também funcionou, com tensão próxima à 4 V, mantendo um baixo sinal, porém suficiente para detecção, de eletroluminescência, sendo que o dispositivo se manteve ligado

por pouco menos de cinco minutos. O espectro de eletroluminescência do dispositivo é mostrado na Fig. 50.

Observa-se que o espectro de eletroluminescência, apresentado na Fig. 50, do dispositivo com camadas transportadoras de buracos e elétrons, respectivamente os polímeros TFB e BCP, também apresenta um único pico de emissão, localizado em 558 nm.

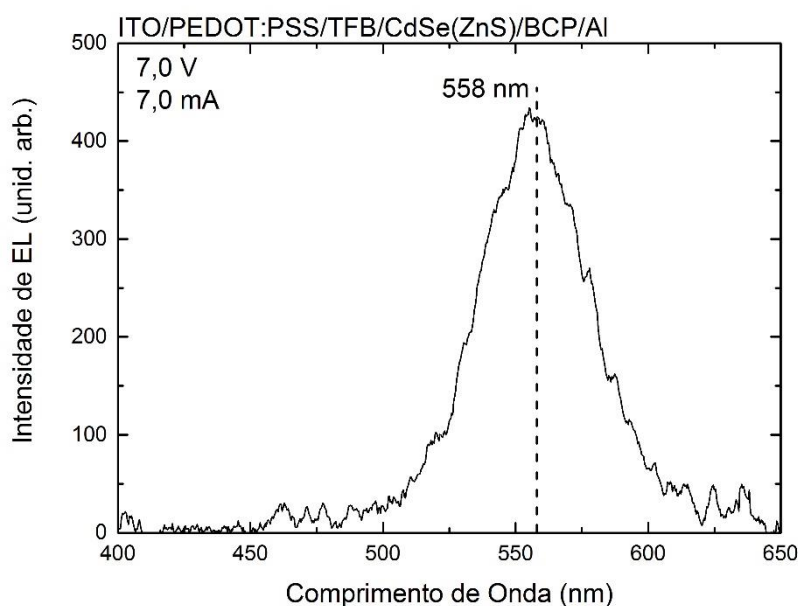


Figura 50 – Espectro de eletroluminescência do QD-OLED com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/Al com tensão aplicada de 7,0 V e corrente de 7,0 mA, com TFB dissolvido em xileno.

Para ter certeza que o sinal de eletroluminescência do dispositivo é devido apenas à emissão da camada ativa de nanocristais, realiza-se uma medida de fotoluminescência do dispositivo, novamente utilizando o laser em 375 nm para excitação juntamente com o filtro *edge* 405 nm, onde o espectro é apresentado da Fig. 51. Após a medida, foi realizado um ajuste gaussiano do espectro, apresentado na Fig. 52.

O ajuste gaussiano realizado na fotoluminescência do dispositivo com arquitetura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/Al, apresentado na Fig. 52, é composto por quatro gaussianas, em 2,22 eV (558 nm), 2,50 eV (496 nm), 2,70 eV (459 nm) e 2,90 eV (428 nm). Como nos dispositivos anteriores, as três gaussianas mais energéticas podem ser relacionadas com a emissão da camada de TFB (HOU et al., 2003; BROVELLI et al., 2012), com uma possível contribuição da emissão da camada transportadora de elétrons, o BCP, que possui um emissão larga que vai desde o azul até a região do vermelho (ZHANG et al., 2011; MISNIK et al., 2013), com o máximo de emissão próximo à 450 nm.

Dessa forma, podemos atribuir, novamente, a gaussiana menos energética (2,22 eV) à emissão dos pontos quânticos de CdSe(ZnS). Sendo assim, o sinal de eletroluminescência do dispositivo, apresentado na Fig. 50, é devido somente à emissão da camada ativa de nanocristais, como desejado.

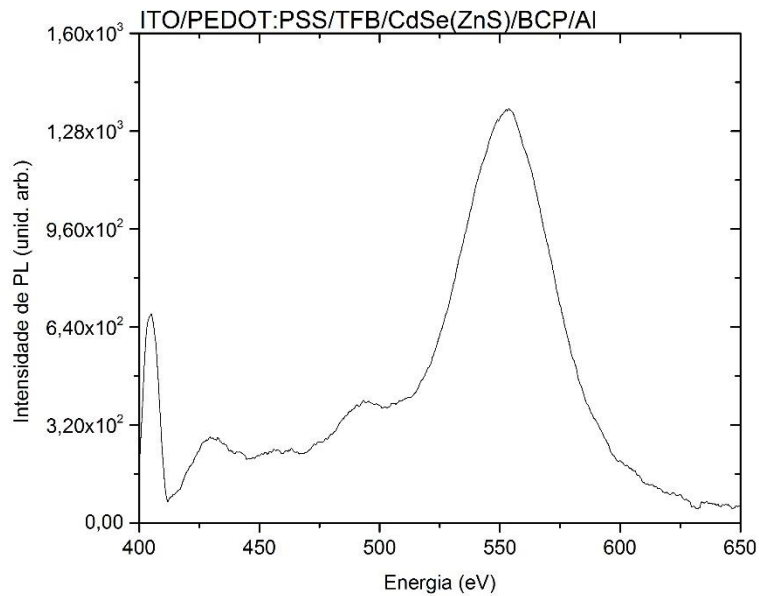


Figura 51 – Espectro de fotoluminescência do QD-OLED com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/Al, excitação feita em 375 nm.

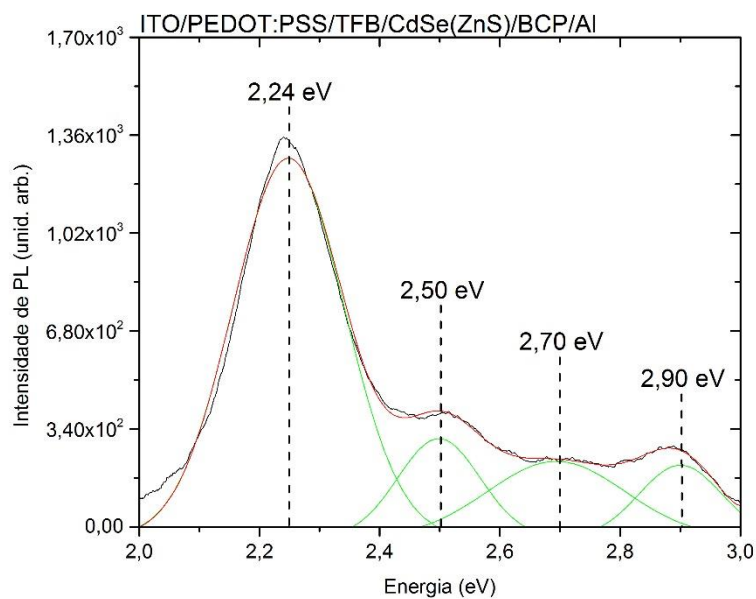


Figura 52 – Espectro de fotoluminescência do QD-OLED com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/Al, excitação feita em 375 nm, com ajuste gaussiano.

Como no conjunto anterior, o dispositivo com arquitetura ITO/PEDOT:PSS/CdSe(ZnS)/BCP/Al, representado na Fig. 48.c, onde houve apenas a inserção do material transportador de elétrons, não funcionou. Mais uma vez, o uso da camada transportadora de buracos mostra-se necessário para o funcionamento do dispositivo.

Neste terceiro conjunto de dispositivos, houve uma melhora significativa do dispositivo com a inserção da camada orgânica de TFB, dissolvido agora em xileno, atuando como transportador de buracos no dispositivo. Enquanto o dispositivo que teve a inserção apenas da camada transportadora de elétrons não funcionou, como ocorrido conjunto anterior, a arquitetura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/Al apresentou também melhorias em seu funcionamento, onde, apesar da baixa intensidade de sinal de eletroluminescência, houveram recombinações de portadores apenas na camada ativa do material, o que não ocorreu no dispositivo com PFN-DOF como transportador de elétrons (Fig. 45), mostrando que o material BCP equilibrou a injeção e transporte de portadores no dispositivo, atuando como bloqueador de buracos.

Este avanço obtido no funcionamento dos QD-OLEDs pode ser explicado a partir dos níveis de energia dos materiais que compõem os dispositivos. No dispositivo bicamada com estrutura ITO/PEDOT:PSS/CdSe(ZnS)/Al, a injeção de buracos na camada ativa é feita pela camada de PEDOT:PSS, onde o degrau de energia para a injeção é de 1,0 eV, enquanto a injeção de elétrons na camada ativa, feita pela camada de alumínio, possui um degrau de energia de 0,4 eV (considerando que os níveis da camada de pontos quânticos de CdSe(ZnS) são representados pelos níveis do material que compõe o núcleo dos nanocristais). Com a inserção da camada transportadora de buracos (TFB) na arquitetura do dispositivo, a injeção dos buracos na camada ativa agora é feita pela camada de TFB, sendo o novo degrau de injeção de 0,7 eV, ou seja, a energia necessária para a injeção de buracos no dispositivo com TFB será 30% menor do que a energia necessária no dispositivo bicamada, além do funcionamento do material orgânico introduzido como bloqueador de elétrons, devido ao seu alto nível de LUMO, criando um potencial capaz de confinar os elétrons na camada emissora. Portanto, observa-se que a inserção da camada transportadora de buracos auxiliará no funcionamento do dispositivo.

Ao introduzir a camada transportadora de elétrons (PFN-DOF ou BCP) na arquitetura do dispositivo, tem-se que injeção de elétrons na camada ativa será realizada através desta nova camada, seja PFN-DOF ou BCP, o que facilitaria o funcionamento do dispositivo, já que os níveis de energia dos materiais escolhidos como camada transportadora de elétrons favorecem a injeção de elétrons na camada ativa, pois os valores de LUMO destes materiais

são maiores que o valor da banda de condução dos pontos quânticos de CdSe(ZnS). Porém, para ocorrer a injeção de elétrons na camada ativa, é necessário que estes portadores de carga sejam injetados a partir do cátodo para as camadas transportadoras de elétrons, onde a energia exigida para injeção será de 1,6 eV para PFN-DOF/Al e 0,8 eV para BCP/Al. Isto é, será necessária mais energia para a injeção de elétrons nos dispositivos com camadas transportadoras de elétrons do que no dispositivo bicamada. Dessa forma, observa-se que a inserção da camada transportadora de elétrons não se mostra necessária, devido a boa adequação dos níveis dos materiais utilizados como camada ativa e cátodo.

Para que fosse possível observar o funcionamento de dispositivos com a inserção da camada transportadora de elétrons em sua arquitetura, foi depositada uma camada fina de LiF no contato de alumínio, com o propósito de diminuir sua função trabalho, e consequentemente, a energia necessária para injeção de elétrons na camada transportadora de elétrons.

5.1.2.3 – Dispositivos com LiF

Para o quarto grupo de dispositivos, foi introduzida uma fina camada de LiF, evaporada antes da evaporação dos contatos de alumínio. As estruturas dos dispositivos confeccionados são apresentadas na Fig. 53.

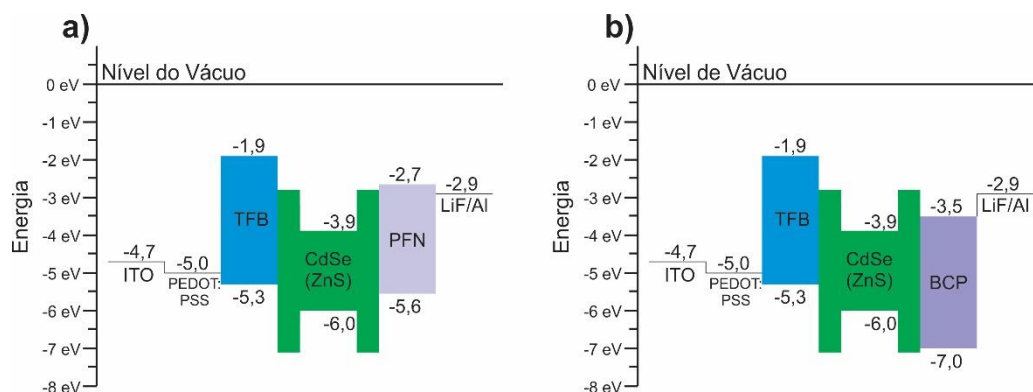


Figura 53 – Diagramas de níveis dos dispositivos QD-OLEDs multicamadas com estruturas: a) ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/PFN-DOF/LiF/Al e b) ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/LiF/Al.

Para este grupo de dispositivos, foram escolhidos os dispositivos com as camadas transportadoras de elétrons utilizadas nos grupos dois e três, respectivamente o PFN-DOF e o BCP, onde temos as estruturas: ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/PFN/LiF/Al, mostrada na Fig. 53.a, e ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/LiF/Al, apresentada na Fig. 53.b.

Os dispositivos confeccionados foram levados para caracterização eletro-óptica, através da técnica de eletroluminescência, descrita na seção 4.3.4, e os espectros obtidos são mostrados na Fig. 54.

Os dispositivos, com ambas estruturas, funcionaram com uma tensão próxima à 6 V, e com intensidade de sinal maior, quando comparados aos dispositivos dos grupos anteriores, com estruturas semelhantes.

Observando o espectro de eletroluminescência para os dispositivo com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/PFN-DOF/Al/LiF, apresentado na Fig. 54.a, nota-se que ainda há emissão da camada transportadora de elétrons, o PFN-DOF, novamente indicando o desequilíbrio na injeção e transporte de portadores no dispositivo. Com a inserção da camada LiF, houve um aumento na intensidade de eletroluminescência (aproximadamente 20 vezes), aumentando a contribuição da eletroluminescência da camada ativa de nanocristais (558 nm), praticamente imperceptível no dispositivo do segundo conjunto com estrutura semelhante (Fig. 45). Para este dispositivo, houve ainda melhoras na tensão e corrente de funcionamento, devido à diminuição da função trabalho do cátodo, facilitando a injeção de elétrons na estrutura.

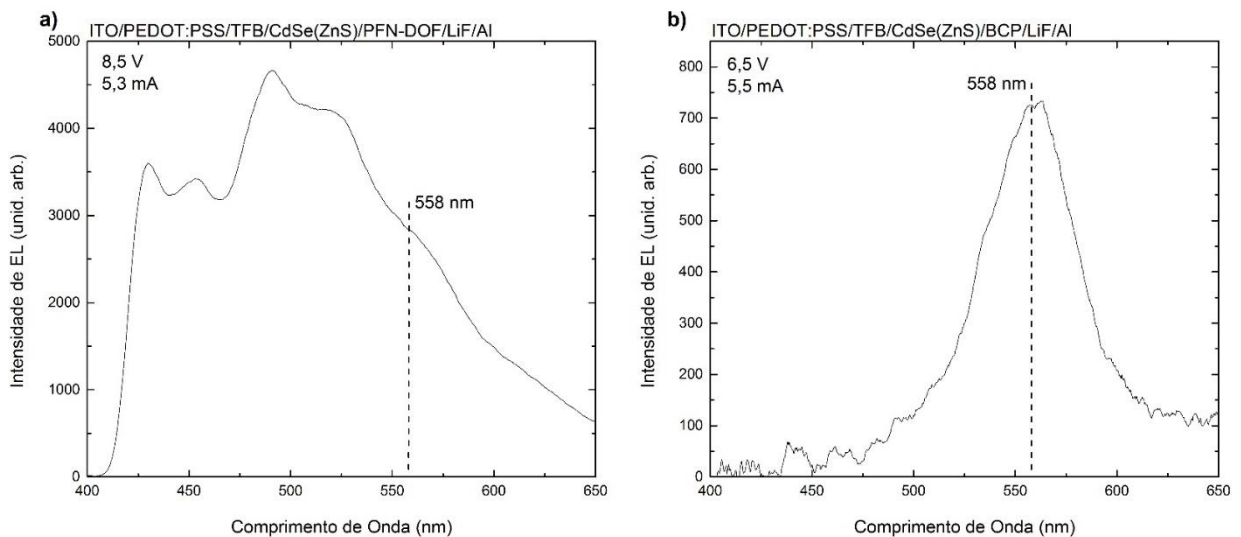


Figura 54 – Espectros de eletroluminescência dos QD-OLEDs com estruturas a) ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/PFN-DOF/LiF/Al com tensão aplicada de 8,5 V e corrente de 5,3 mA e b) ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/LiF/Al com tensão aplicada de 6,5 V e corrente de 5,5 mA.

O dispositivo com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/LiF/Al, com eletroluminescência apresentada na Fig. 54.b, também demonstrou melhoras na tensão e corrente de funcionamento, em relação ao dispositivo do terceiro conjunto com estrutura

semelhante (Fig. 50), porém com um aumento não tão expressivo na intensidade de eletroluminescência (aproximadamente 50%), mantendo um sinal com baixas contagens. Novamente o material utilizado como transportador de elétrons, o BCP, funcionou também como bloqueador de buracos, resultando em um maior equilíbrio na injeção de portadores, levando à emissão de eletroluminescência apenas da camada ativa.

A inserção da camada de LiF na arquitetura dos dispositivos deste grupo resultou na diminuição da tensão e corrente de funcionamento dos QD-OLEDs, resultado esperado devido à diminuição da função trabalho do cátodo, facilitando a injeção de elétrons. Porém, os problemas encontrados nos dispositivos com estruturas semelhantes, dos conjuntos anteriores, como a emissão da camada transportadora de elétrons (para o dispositivo com PFN-DOF) e a baixa intensidade de sinal (para o dispositivo com BCP), se mantiveram para as amostras deste grupo. Sendo assim, a utilização da camada de LiF mostra-se não tão vantajosa para a arquitetura dos dispositivos propostos neste trabalho.

5.1.2.4 – Análise das coordenadas CIE dos dispositivos

A partir dos resultados obtidos, verificou-se que a estrutura que apresenta melhores condições de funcionamento é aquela apresentada na Fig. 48.a, ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al. A inserção apenas da camada transportadora de buracos (TFB em xileno) levou à melhorias na tensão e corrente de funcionamento, além de um aumento significativo na intensidade de eletroluminescência do dispositivo. Um dos motivos que levaram à estas melhorias são os níveis de energia dos materiais utilizados na estrutura do dispositivo, discutido anteriormente na seção 5.2.2, onde também é apontado o motivo pelo qual os dispositivos com camadas transportadoras de elétrons em sua estrutura não apresentaram resultados tão satisfatórios.

Outra análise interessante, e possível de ser feita, é quanto ao par de coordenadas (x,y) do diagrama de cromaticidade adotado pela CIE (*Commission Internationale de L'Éclairage*), em 1931, que representa a cor de emissão de uma fonte luminosa. Maiores detalhes sobre este sistema de coordenadas e funções utilizadas na construção no diagrama são encontradas em (SHAW, 1997; NASSAU, 2001; BRETEAU, 2015)

Uma das principais características de pontos quânticos é o espectro de emissão definido (espectro gaussiano), resultado de efeitos de confinamento quântico no material. Neste trabalho, buscou-se essa emissão definida no espectro de eletroluminescência dos dispositivos apresentados, com camada ativa composta por nanocristais de CdSe(ZnS).

Para uma melhor análise deste controle da emissão, calculou-se as coordenadas CIE da fotoluminescência dos nanocristais de CdSe(ZnS), em filme, e das eletroluminescências dos dispositivos estudados. O diagrama de cromaticidade com as marcações das coordenadas CIE calculadas é apresentado na Fig. 55, além de uma tabela com os valores das coordenadas CIE calculadas ser exibida na Tab. 6.

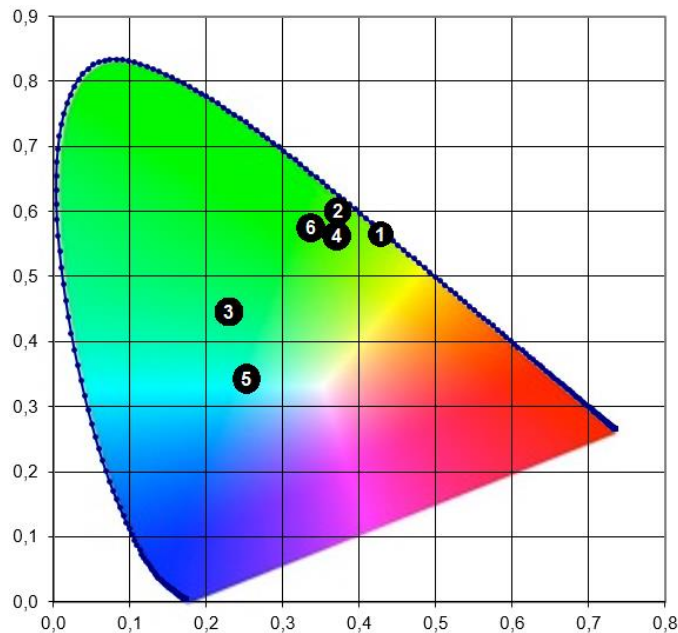


Figura 55 – Diagrama de cromaticidade com as coordenadas CIE da: (1) PL do CdSe(ZnS), e EL dos dispositivos (2) ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al, (3) ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/PFN-DOF/Al, (4) ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/Al, (5) ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/PFN-DOF/LiF/Al e (6) ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/LiF/Al.

Tabela 6 – Coordenadas CIE para a fotoluminescência do CdSe(ZnS), em filme, e para as eletroluminescência dos dispositivos confeccionados.

Medida	Amostra	Coordenadas (x; y)
PL	CdSe(ZnS)	(0,43; 0,56)
EL	ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al	(0,37; 0,60)
EL	ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/PFN-DOF/Al	(0,22; 0,44)
EL	ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/Al	(0,38; 0,58)
EL	ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/PFN-DOF/LiF/Al	(0,25; 0,34)
EL	ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/LiF/Al	(0,34; 0,59)

Observando a Fig. 55 percebe-se que os dispositivos que possuem PFN-DOF, como transportador de elétrons em sua estrutura, apresentaram coordenadas distantes, (0,22; 0,44)

para estrutura sem LiF e (0,25; 0,34) para estrutura com LiF, das calculadas para a fotoluminescência do nanocristal de CdSe(ZnS), (0,43; 0,56). Este resultado já era esperado, visto que houve recombinação de portadores na camada de PFN-DOF, justificando o desvio das coordenadas para a região azul do diagrama.

As três outras estruturas de dispositivos confeccionadas, ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al, ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/Al e ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/LiFAI, apresentaram coordenadas CIE próximas, respectivamente (0,37; 0,60), (0,38; 0,58) e (0,34; 0,59), àquela obtida para a fotoluminescência do filme de nanocristal. Este resultado mostra que a maior parte dos fótons emitidos por estes dispositivos são referentes à recombinação de portadores na camada ativa de pontos quânticos, mantendo a emissão definida dos nanocristais. O pequeno desvio presente na coordenada destes dispositivos, pode ser devido à recombinação de alguns portadores que ocorre fora da camada ativa, ou ainda à baixa intensidade de sinal, principalmente nos dispositivos com BCP em sua estrutura, fazendo com que o ruído tenha grandes contribuições no cálculo das coordenadas CIE.

5.2 – PONTOS QUÂNTICOS DE CdSe

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização óptica de nanopartículas de CdSe, sintetizadas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina, além da confecção e caracterização dos QD-OLEDs, com camada ativa destes nanocristais, utilizando a estrutura que apresentou melhores resultados de funcionamento nas seções anteriores.

5.2.1 – Caracterização Óptica

A caracterização óptica dos pontos quânticos de CdSe será realizada com o uso das técnicas de absorção óptica e fotoluminescência. Devido à pequena, e limitada, quantidade de material, as medidas de caracterização óptica foram realizadas apenas com o nanocristal disperso em tolueno.

5.2.1.1 – Medidas de absorção óptica

Para as medidas de absorção óptica dos pontos quânticos de CdSe, aproximadamente 1 mL da solução foi colocada em uma cubeta de quartzo, processo que foi repetido para cada uma das alíquotas de nanocristais utilizadas neste trabalho. Os espectros de absorção são mostrados na Fig. 56.

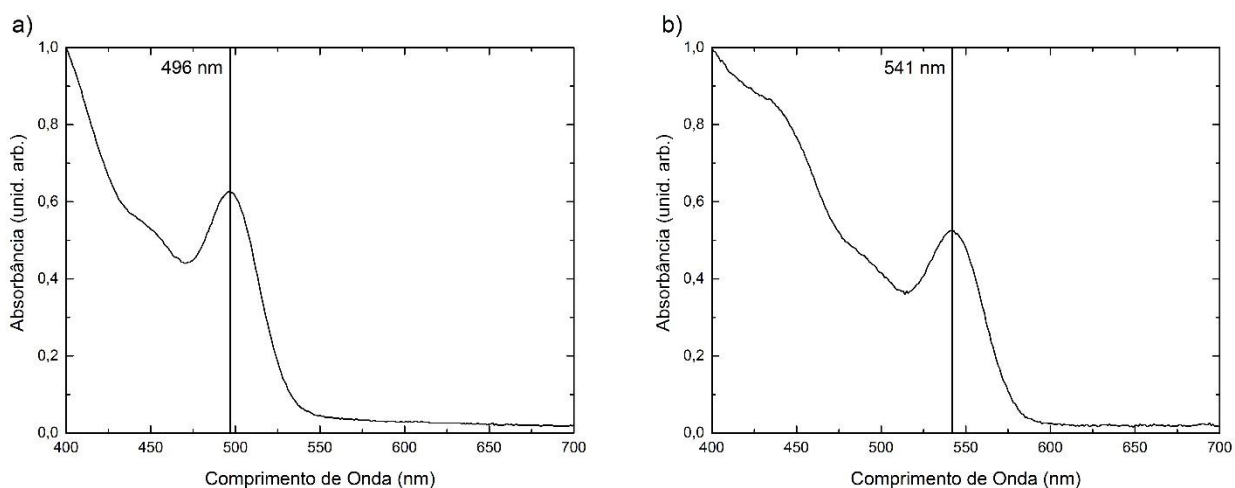


Figura 56 – Espectros de absorção de pontos quânticos de CdSe em solução, onde a) e b) são referentes à soluções com diferentes tamanhos de nanocristais.

No espectro de absorção da Fig. 56.a, é possível observar um pico em 496 nm, enquanto no espectro apresentado na Fig. 56.b observa-se um pico de absorção em 541 nm. Os diferentes valores de pico de absorção observados indicam soluções com tamanhos distintos de nanocristais.

Para estimar o raio médio dos pontos quânticos de CdSe, pode-se utilizar novamente o método de Brus (BRUS, 1984), como feito na seção 5.1.1. Porém espera-se, neste caso, uma maior precisão deste método em relação à sua aplicação realizada na seção 5.1.1, levando em conta que os nanocristais de CdSe possuem estrutura núcleo, a mesma utilizada para formulação do método de Brus, enquanto os nanocristais analisados na seção 5.1.1 possuíam estrutura núcleo(casca).

Para o cálculo do raio médio destes nanocristais, utiliza-se os picos de absorção dos espectros apresentados na Fig. 56, além de parâmetros referentes ao material CdSe, obtidos em (MAHMOUD et al., 2012; NETO, 2013), todos apresentados na Tab. 7. Maiores detalhes

referentes ao método de Brus e ao cálculo realizado podem ser encontrados nas seções 2.2.2 e 5.1.1.

Tabela 7 – Tabela com parâmetros utilizados no cálculo do tamanho médio dos pontos quânticos de CdSe.

Parâmetro	Valor	
	<i>Gap</i> do material <i>bulk</i> (CdSe)	1,74 eV
Pico da absorção	496 nm	541 nm
Massa do elétron	0,11 m_0	0,11 m_0
Massa do próton	0,45 m_0	0,45 m_0
Constante dielétrica	10,2	10,2

Utilizando os picos de absorção observados nos espectros apresentados nas Fig. 56.a (496 nm) e Fig. 56.b (541 nm), calcula-se, respectivamente, os valores de raio médio $R = 2,37$ nm e $R = 2,78$ nm.

A partir dos valores de raio médio obtidos, é possível realizar o cálculo da dispersão de tamanhos dos nanocristais. Maiores detalhes sobre a equação utilizada para este cálculo podem ser encontrados na seção 5.1.1.

Para a realização do cálculo da dispersão de tamanhos, é necessário o ajuste gaussiano dos espectros de absorção apresentados na Fig. 56, para obtenção dos valores de largura à meia altura do pico de absorção óptica. Os valores dos parâmetros utilizados para este cálculo são apresentados na Tab. 8.

Tabela 8 – Tabela com parâmetros utilizados no cálculo da dispersão de tamanho dos pontos quânticos de CdSe.

Parâmetro	Valores	
	CdSe _{R=2,37}	CdSe _{R=2,78}
<i>Gap</i> do material <i>bulk</i> (CdSe)	1,74 eV	1,74 eV
Energia referente ao pico da absorção	2,50 eV	2,29 eV
Largura à meia altura da banda de absorção óptica	43,82 meV	42,77 meV

Utilizando os dados apresentados na Tab. 7, calcula-se uma dispersão de tamanhos de 1,44 % para os nanocristais de CdSe com $R = 2,37$ nm, e uma dispersão de 1,94 % para os pontos quânticos de CdSe com $R = 2,78$ nm.

Este cálculo mostra que o controle de tamanho durante a síntese foi bem realizado, resultando em uma baixa dispersão de tamanhos de nanocristais.

5.2.1.2 – Medidas de fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência foram realizadas utilizando os métodos, equipamentos e parâmetros discutidos na seção 4.3.2. Para as medidas de fotoluminescência a intensidade do laser utilizada foi igual à $0,190 \text{ mW/mm}^2$. Os espectros de fotoluminescência dos nanocristais em solução, com excitação em 488 nm , são apresentados na Fig. 57.

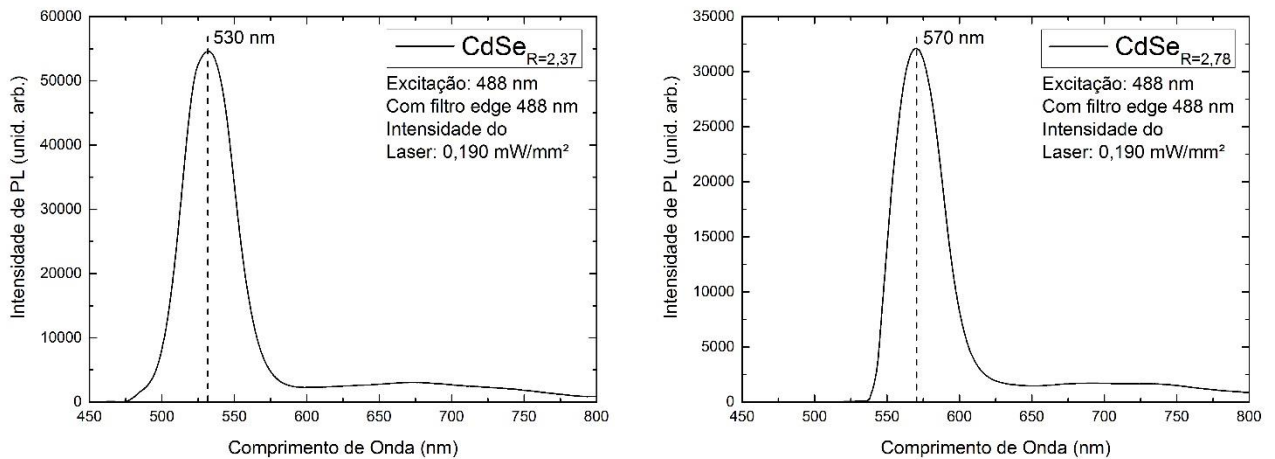


Figura 57 – Espectros de fotoluminescência de pontos quânticos de CdSe, em solução, com: a) $R = 2,37 \text{ nm}$ e b) $R = 2,78 \text{ nm}$.

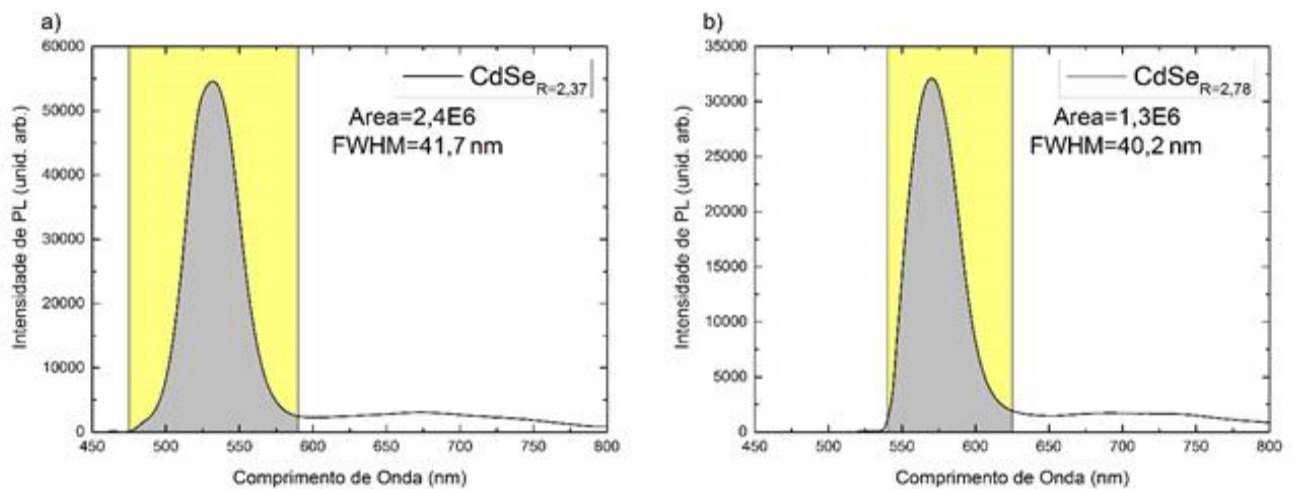


Figura 58 – Valor da largura à meia altura dos espectros de fotoluminescência dos pontos quânticos de CdSe, com: a) $R = 2,37 \text{ nm}$ e b) $R = 2,78 \text{ nm}$.

Os espectros de fotoluminescência apresentados na Fig. 57 possuem um pico de emissão, em 530 nm e 570 nm para os nanocristais de CdSe com, respectivamente, $R = 2,37$

nm e $R = 2,78$ nm, além de uma larga banda, de baixa intensidade, em maiores comprimentos de onda. Essas largas bandas de emissão estão relacionadas com a superfície não passivada destes nanocristais, que dão origem à níveis de energia no *gap* do material, referentes à armadilhas e moléculas que acabam se ligando a esta superfície não passivada.

Na Fig. 58 são apresentados os valores de largura à meia altura para os espectros de fotoluminescência apresentados na Fig. 56. É possível observar valores pequenos de largura à meia altura na fotoluminescência dos nanocristais de CdSe com diferentes tamanhos, corroborando, juntamente com o cálculo de dispersão dos tamanhos, para a afirmação do bom controle de crescimento dos nanocristais na síntese dos mesmos.

5.2.2 – Fabricação e Caracterização dos Dispositivos QD-OLEDs

Os procedimentos seguidos para confecção dos dispositivos analisados nesta seção são descritos na seção 4.2 deste trabalho, onde são encontradas as quantidades de cada material utilizado, bem como a escolha dos parâmetros de deposição das camadas presentes na arquitetura utilizada.

Para a confecção dos dispositivos QD-OLEDs com camada ativa de pontos quânticos de CdSe, foi utilizada a estrutura dos dispositivos que apresentou as melhores condições de funcionamento na seção 5.1.2, ou seja, a estrutura com camada transportadora de buracos, e bloqueadora de elétrons, de TFB. A arquitetura dos dispositivos analisados nesta seção é mostrada na Fig. 59.

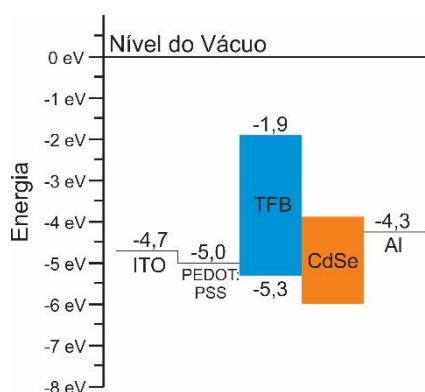


Figura 59 – Diagrama de níveis dos dispositivos QD-OLEDs com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe/Al.

Como apresentado na Fig. 59, tem-se a estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe/Al, onde o material TFB faz o papel de camada transportadora de buracos e bloqueadora de elétrons. Foram construídos dois conjuntos de dispositivos com esta estrutura, diferindo no

tamanho dos nanocristais de CdSe componentes da camada ativa, sendo um conjunto com pontos quânticos com raios médios de 2,37 nm e o segundo conjunto com nanocristais com raio médio de 2,78 nm.

A caracterização dos dispositivos foi realizada através da técnica de eletroluminescência, descrita na seção 4.3.4. Os espectros de eletroluminescência para os dispositivos, com camada ativa de nanocristais de CdSe com diferentes tamanhos, são apresentados na Fig. 60.

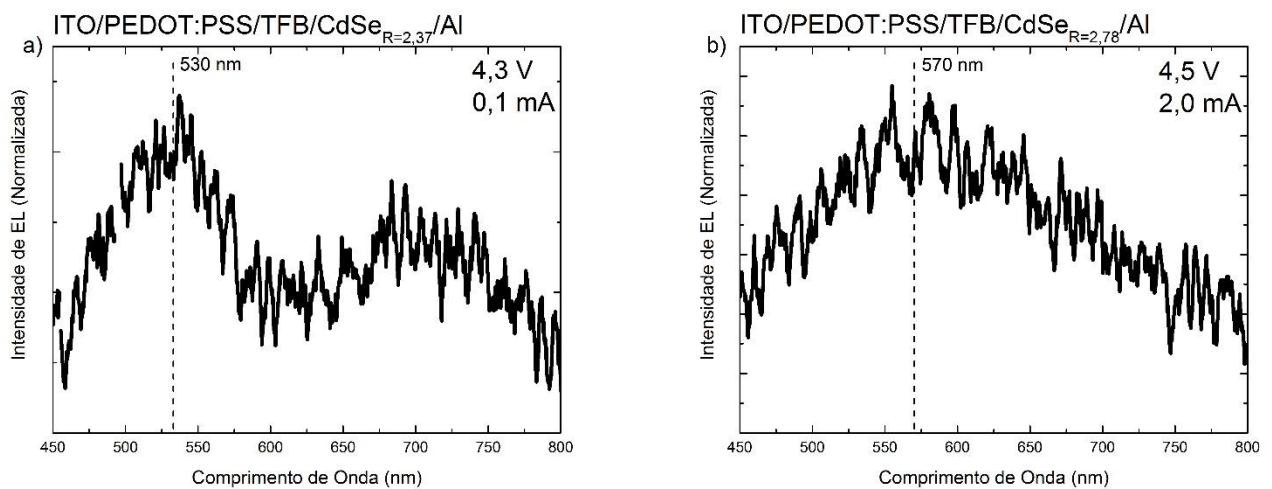


Figura 60 – Espectros de eletroluminescência dos QD-OLEDs com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe/Al, com camadas ativas de nanocristais com raio médio de: a) 2,37 nm e b) 2,78 nm.

O espectro de eletroluminescência apresentado na Fig. 60.a, do dispositivo com camada ativa de nanocristais de CdSe com raio médio de 2,37 nm, apresenta um pico de emissão em 530 nm, assim como a fotoluminescência dos pontos quântico apresentada no Fig. 57.a, além da larga banda de emissão atribuída aos defeitos de superfície. Este dispositivo funcionou com tensão próxima à 4 V, apresenta baixa corrente e alta instabilidade, permanecendo ligado por aproximadamente três minutos.

A eletroluminescência do dispositivo com camada ativa de pontos quânticos de CdSe com raio médio de 2,78 nm, apresentada na Fig. 60.b, apresenta uma larga banda de emissão, que vai de 450 nm à 800 nm, com um máximo de intensidade próximo à 570 nm. A fotoluminescência dos nanocristais de CdSe com raio médio de 2,78 nm, apresentado na Fig. 57.b, apresenta um pico de emissão em 570 nm e uma larga banda de emissão, atribuída aos defeitos de superfície do material. A emissão dos defeitos de superfície não aparece explicitamente no espectro de eletroluminescência deste dispositivo, devida à baixa

intensidade de sinal, porém, através do prolongamento do pico de emissão, fica claro que o sinal é a soma do pico principal (570 nm) com a emissão destes defeitos. Este dispositivo também funcionou com tensão próxima à 4 V, mantendo-se ligado por aproximadamente cinco minutos, apresentando alta instabilidade.

Nos espectros de eletroluminescência apresentados na Fig. 60, pode-se observar, através dos sinais ruidosos, que as eletroluminescências de ambos dispositivos apresentaram baixa intensidade. Isso pode ser atribuído à baixa concentração de nanocristais na camada ativa, já que não foi possível mensurar a concentração em que a dispersão de pontos quânticos estava, ou então à não funcionalização da superfície destes nanocristais, permitindo o surgimento de armadilhas e/ou defeitos que contribuem para diminuição do rendimento do material.

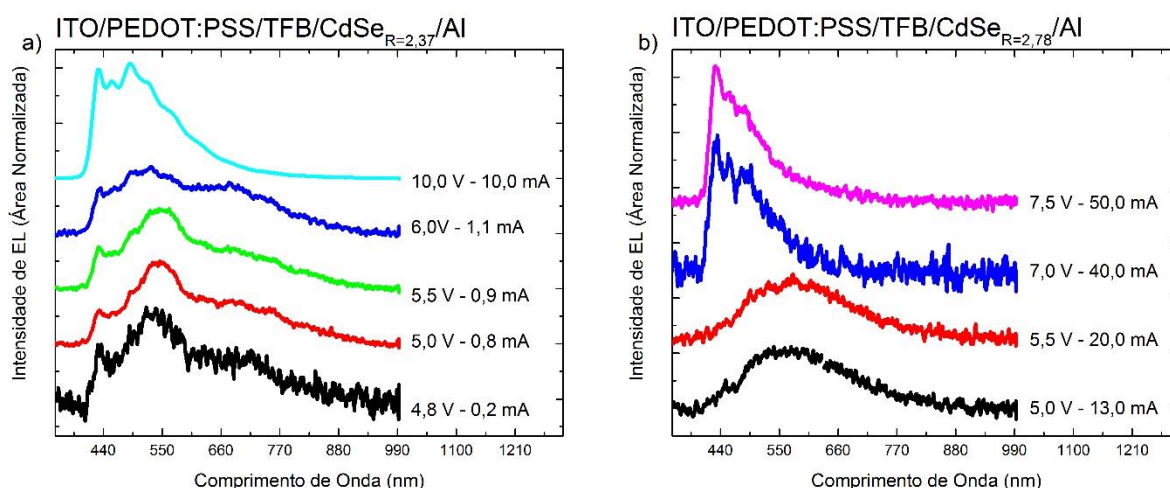


Figura 61 – Espectros de eletroluminescência dos QD-OLEDs, com variação da tensão aplicada, com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe/Al, com camadas ativas de nanocristais com raio médio de: a) 2,37 nm e b) 2,78 nm.

Na Fig. 61 são apresentados os espectros de eletroluminescência dos dispositivos com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe/Al, com camadas ativas de pontos quânticos com raio médio de 2,37 nm (Fig. 61.a) e 2,78 nm (Fig. 61.b), com diferentes tensões aplicadas. Nota-se uma alteração do espectro de eletroluminescência com o aumento da tensão, em ambos os dispositivos, com a diminuição da emissão características dos nanocristais e o surgimento de uma emissão mais energética, atribuída ao material TFB (HOU et al., 2003; BROVELLI et al., 2012), componente da camada transportadora de buracos.

A emissão da camada transportadora de buracos pode ser relacionada tanto à uma camada ativa muito fina (baixa concentração de nanocristais), facilitando a transferência de

portadores da camada ativa para o TFB, como à uma transferência de portadores desbalanceada, devido à defeitos de superfície presentes nos pontos quânticos não passivados.

6 – CONCLUSÕES

Neste trabalho foi proposto a utilização da estrutura e metodologia de confecção de OLEDs, já existente no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica da Universidade Estadual de Londrina, para produção de dispositivos híbridos orgânico-inorgânico. Este objetivo não só foi alcançado, como foi possível aperfeiçoar a metodologia, através da identificação/correção de erros existentes nas etapas de confecção, e implementação de passos que levaram a melhorias importantes na estrutura e funcionamento dos dispositivos. Em relação a estrutura, a mesma foi complementada, contando agora com instalações da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, que disponibilizaram materiais e equipamentos importantes para o desenvolvimento dos dispositivos.

Com a estrutura disponível, foi possível a realização da caracterização dos nanocristais de CdSe(ZnS), utilizados como camada ativa nos dispositivos estudados, através de técnicas de absorção óptica, fotoluminescência e medidas de tempo de decaimento. Os dispositivos confeccionados puderam ser caracterizados pelas técnicas de fotoluminescência e eletroluminescência, e a comparação dos espectros, e a utilização dos mesmo para o cálculo das coordenadas CIE, foram utilizados para a análise deste trabalho.

A utilização da camada transportadora de buracos no dispositivo mostrou-se essencial para o melhor funcionamento do mesmo, sendo que dispositivos confeccionados sem esta camada, apenas com a camada transportadora de elétrons, não funcionaram. O material utilizado como camada transportadora de buracos e bloqueador de elétrons, o polímero TFB, apresentou-se como uma ótima escolha, e a troca do solvente utilizado, de tolueno para xileno, levou a resultados ainda melhores.

Os resultados obtidos com a inserção da camada transportadora de elétrons, não foram positivos. Foram confeccionados dispositivos com dois diferentes materiais como transportadores de elétrons, o PFN-DOF e o BCP. Nos dispositivos com PFN-DOF, houveram recombinações na camada transportadora de elétrons, indicando o desbalanço da injeção e transporte de cargas na estrutura do QD-OLED. Como tentativa de balancear a injeção e transporte de portadores no dispositivo, foi utilizado o BCP, que além de transportador de elétrons, é também um material bloqueador de buracos. O dispositivo confeccionado com o material apresentou melhorias, como maior estabilidade e recombinação de portadores, em sua maioria, na camada ativa. Porém, o dispositivo com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/Al ainda apresentava baixa intensidade de eletroluminescência.

Portanto, é possível observar que a inserção de uma camada transportadora de elétrons na estrutura de nosso QD-OLED não apresenta melhorias no funcionamento do dispositivo.

O dispositivo com as melhores condições de funcionamento foi aquele com a inserção apenas da camada transportadora de buracos e bloqueadora de elétrons, com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al, apresentando longo tempo de funcionamento, maior estabilidade, menor tensão e corrente de funcionamento e alta intensidade de eletroluminescência. Isto é devido ao casamento dos níveis de energia dos materiais presentes na estrutura do dispositivo.

A função trabalho do cátodo (alumínio) tem valor próximo ao da banda de condução da camada ativa de pontos quânticos de CdSe(ZnS), 4,3 eV e 3,9 eV, respectivamente (supondo o nível de energia do material componente do núcleo do nanocristal). Dessa forma, o valor do degrau de energia de injeção de elétrons é baixo, 0,4 eV. A inserção de materiais transportadores de elétrons, como o PFN-DOF e o BCP, irá aumentar o nível de energia para onde o elétron será injetado, agora correspondente ao LUMO do material inserido, surgindo, portanto, um maior degrau de injeção que deverá ser vencido, 1,6 eV para PFN-DOF/Al e 0,8 eV para BCP/Al.

Os dispositivos confeccionados com uma fina camada de LiF, na tentativa de resolver o problema da barreira de injeção do cátodo para os materiais transportadores de elétrons, apresentaram menores tensões e correntes de funcionamento, mostrando melhorias na injeção de portadores no dispositivo. Porém, os problemas encontrados nos dispositivos, como a recombinação de portadores na camada de PFN-DOF e a baixa intensidade de eletroluminescência no dispositivo com BCP, não foram resolvidos, resultando em estruturas pouco eficientes.

Foi também observado, a partir da análise das coordenadas CIE, que os dispositivos com estrutura ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/Al, ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/Al e ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe(ZnS)/BCP/LiF/Al, mantiveram coordenadas CIE da eletroluminescência próximas às coordenadas da fotoluminescência do ponto quântico de CdSe(ZnS), mantendo assim a cor de emissão do nanocristal. Este resultado do controle da cor de emissão do dispositivo é promissor, mostrando que, em trabalhos futuros, é possível a confecção de diodos híbridos emissores de luz branca (HWLEDs, do inglês *Hybrid White Light Emitting Diodes*) a partir da mistura de materiais com diferentes emissões, trabalhando com proporções certas para obtenção de uma emissão branca.

Utilizando a estrutura do dispositivo que apresentou os melhores resultados de funcionamento – aquela com inserção do TFB como camada transportadora de buracos e bloqueadora de elétrons – foram construídos dois conjuntos de dispositivos com camada ativa de pontos quânticos de CdSe, cada um com nanocristais de diferentes tamanhos (raio médio de 2,37 e 2,78 nm).

Os dois conjuntos de dispositivos funcionaram, com tensão de funcionamento próxima à 4 V, porém apresentando alta instabilidade e baixa intensidade de eletroluminescência. Com o aumento da tensão aplicada, ocorre a emissão da camada transportadora de buracos, o material TFB, diminuindo, e quase aniquilando, a contribuição da eletroluminescência da camada ativa de nanocristais. Estas características podem ser relacionadas com a incerteza da concentração dos pontos quânticos durante, e após, a síntese dos mesmos, bem como com a não passivação destes nanocristais.

A concentração e a passivação de superfície de nanocristais são parâmetros/processos que podem ser controlados durante a síntese. Com o aprimoramento da síntese utilizada, poderá ser realizado um maior controle da concentração dos pontos quânticos, diminuindo as incertezas deste parâmetro.

Trabalhos, presentes na literatura, com processos de passivação de superfície de nanocristais com moléculas do grupo tiol, constataram um aumento na eficiência do transporte de carga em dispositivos com estes materiais. Este tipo de passivação, realizada através de técnicas simples, pode ser eficaz no processo de balanceamento do transporte de cargas nos dispositivos, e deverá ser aplicada em trabalhos futuros desenvolvidos no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica da Universidade Estadual de Londrina, juntamente com a Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Os processos de síntese utilizados para confecção dos pontos quânticos utilizados neste trabalho estão em evolução, sendo possível, em um futuro próximo, a produção de dispositivos eficientes com nanocristais sintetizados de forma controlada, e com parâmetros escolhidos.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANIKEEVA, P. O.; et al. *Electroluminescence from a mixed red-green-blue colloidal quantum dot monolayer*. **Nano Letters**, v. 7, n. 8, p. 2196-2200, (2007).

ARTISAN SCIENTIFIC. Lambda 25, 35, 45 User's Guide. Disponível em <http://people.bath.ac.uk/gp304/uv/PerkinElmer_Lambda35_manual_EN.pdf>. Acesso em 02 de Fevereiro de 2016.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. Fort Worth: Saunders, 1976.

BALDO, M. A.; O'BRIEN, D. F. *Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film*. **Physical Review B**, v. 60, n. 20, p. 14422-14428, (1999).

BASHAR, S. **Study of indium tin oxide (ITO) for novel optoelectronic devices**. 1998. 279 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Londres, Londres. (1998).

BERA, D.; et al. *19 Semiconducting quantum dots for bioimaging*. **Drug Delivery Nanoparticles Formulation and Characterization**, v. 191, p. 349, (2016).

BRAUN, K. F. *On the electrical conductivity of sulphides*. **Poggendorff's Annalen**, v. 153, p. 556-563, (1874).

BRETEAU, J-M. Color systems RGB and CIE XYZ. Disponível em: <http://www.optique-ingenieur.org/en/courses/OPI_ang_M07_C02/co/Contenu_07.html>. Acesso em 14 de Setembro de 2016.

BROVELLI, S.; et al. *Emission color trajectory and white electroluminescence through supramolecular control of energy transfer and exciplex formation in binary blends of conjugated polyrotaxanes*. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 20, p. 4284-4291, (2012).

BRUS, L. E. *Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state.* **Journal of Chemical Physics**, v. 80, n. 9, p. 4403-4409, (1984).

BRUS, L. E. *Electron wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory.* **Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 12, p. 2555-2560, (1986).

BURDA, C.; et al. *Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes.* **Chemical Reviews**, v.105, n. 4, p. 1025-1102, (2005).

CHAO, Y; et al. *Highly eficiente solution-processed red organic light-emitting diodes with long-side-chained triplet emitter.* **Synthetic Metals**, v. 161, n. 1-2, p. 148-152, (2011).

CHEN, X.; et al. *Coherency strain effects on the optical response of core/shell heteronanostructures.* **Nano Letters**, v. 3, n. 6, p. 799-803, (2003).

CHOULIS, S. A.;et al. *The effect of interfacial layer on the performance of organic light-emitting diodes.* **Applied Physics Letters**, v. 87, n.11, p. 113503, (2005).

CHOULIS, S. A.; et al. *Interface modification to improve hole-injection properties in organic electronic devices.* **Advanced Functional Materials**, v. 16, n. 8, p. 1075 – 1080, (2006).

COOK, J. H.; et al. *Effect of PEDOT-PSS resistivity and work function on PLED performance.* **Organic Electronics**, v. 15, n. 1, p. 242-250, (2014).

CORDEIRO, N. J. A. **Estudo da transferência de energia em blendas poliméricas de PFO:P3HT utilizando a técnica de elipsometria de emissão e medidas de tempo de decaimento de fotoluminescência.** 2014. 76 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina. (2014).

CROOKER, S. A.; et al. *Spectrally resolved dynamics of energy transfer in quantum-dot assemblies: towards engineered energy flows in artificial materials.* **Physical Review Letters**, v. 89, n. 18, p. 186802, (2002).

DABBOUSI, B.; et al. *Langmuir-Blodgett manipulation of size-selected CdSe nanocrystallites*. **Chemistry of Materials**, v. 6, n. 2, p. 216-219, (1994).

DAI, X.; et al. *Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots*. **Nature**, v. 515, n. 7525, p. 96-99, (2014).

EFROS, A. L.; EFROS, A. L. *Interband absorption of light in a semiconductor sphere*. **Soviet Physics Semiconductors-Ussr**, v. 16, n. 7, p. 772-775, (1982).

EKIMOV, A. I.; OMUSHCHENKO, A. A. *Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals*. **Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters**, v. 34, n. 6, p. 345–349, (1981).

FEYMAN, R. P.; et al. **The Feynman Lectures on Physics: Vol. II**. Addison-Wesley, 1963.

GERION, D.; et al. *Synthesis and properties of biocompatible water-soluble silica-coated CdSe/ZnS semiconductor quantum dots*. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 37, p.8861-8871, (2001).

GRABOLLE, M.; et al. *Stability and fluorescence quantum yield of CdSe-ZnS quantum dots-influence of the thickness of the ZnS shell*. **Annals of the New York Academy of Sciences**, n. 1130, p. 235-241, (2008).

GRAHN, H. T. **Introduction to Semiconductor Physics**. 1^aed. Nova Iorque: World Scientific Publishing, 1999.

GUYOT-SIONNEST, P. *Colloidal quantum dots*. **Comptes Rendus Physique**, v. 9, n. 8, p. 777-787, (2008).

HA, T. T. *The effect of CdS quantum dots thickness on the efficiency of the quantum dots solar cells*. **International Journal of Scientific Research in Science & Technology**, v. 2, n. 3, p. 155-158, (2016).

HEEGER, A.; et al. *Carrier injection into semiconducting polymers: Fowler-Nordheim field-emission tunneling*. **Synthetic Metals**, v. 67, n. 1, p. 23-29, (1994).

HINES, D. A.; KAMAT, P. V. *Quantum dot surface chemistry: Ligand effects and electron transfer reactions*. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 27, p. 14418-14426, (2013).

HINES, M. A.; GUYOT-SIONNEST, P. *Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-Capped CdSe nanocrystals*. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 2, p. 468-471, (1996).

HOOGLAND, S. *The Fuss About Quantum Dots*. *Photonics Spectra*. Volume 45. Pittsfield, MA: Laurin Publishing Company, Inc., 2008, março de 2016. Disponível na Internet: <<http://www.photonics.com/Article.aspx?AID=31908>>

HOU, Y.; et al. *Electric field-induced quenching of photoluminescence in a blend of electron and hole transporting polyfluorene*. **Synthetic Metals**, v. 139, n. 3, p. 859-862, (2003).

HOYE, R. L. Z.; et al. *Enhanced performance in fluorene-free organometal halide perovskite light-emitting diodes using tunable, low electron affinity oxide electron injectors*. **Advanced Materials**, v. 27, n. 8, p.1414-1419, (2015).

HU, L.; WU, H. *Influence of size and surface state emission on photoluminescence of CdSe quantum dots under UV irradiation*. **Journal of Luminescence**, v. 117, p. 306-313, (2016).

HUANG, F.; et al. *Novel electroluminescent conjugated polyelectrolytes based on polyfluorene*. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 4, p. 708-716, (2004).

HUNG, L. S.; et al. *Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using na Al/LiF electrode*. **Applied Physics Letters**, v. 70, n. 2, p. 152-154, (1997).

HUNG, L. S.; et al. *Application of na ultrathin LiF/Al bilayer in organic surface-emitting diodes*. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 4, p. 544-546, (2001).

HUNG, L. S.; et al. *Contact formation of LiF/Al cathodes in Alq-based organic light-emitting diodes*. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 35, n. 2, p. 103-107, (2002).

ISHIZUMI, A.; et al. *Photoluminescence properties of single Mn-doped CdS nanocrystals studied by scanning near-field optical microscopy*. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 13, p. 133104, (2005).

JABBOUR, G. E.; et al. *Highly eficiente and bright organic electroluminescent devices with na aluminum cathode*. **Applied Physics Letters**, v. 71, n. 13, p. 1762-1764, (1997).

KIM, H.; et al. *Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices*. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 11, p. 6451-6461, (1999).

KIM, Y.; et al. *The effect of orthogonal solvente of colloidal quantum dots on QD-LED device*. **Blackwell Publishing Ltd**, v. 43, n. 1, (2012),

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. Brisbane: John Wiley & Sons, 1986.

KLIMOV, V. I. *Nanocrystal quantum dots: from fundamental photophysics to multicolor lasing*. **Los Alamos Science**, v. 28, n. 28, p. 214-220, (2003).

KORTAN, A. R.; et al. *Nucleation and Growth of CdSe on ZnS Quantum Crystallite Seeds, and Vice Versa, in Inverse Micelle Media*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, n. 4, p. 1327-1332, (1990).

KREBS, F. C. *Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques*. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 93, n. 4, p. 394-412, (2009).

KSHIRSAGAR, A. **Investigations into the formation of nanocrystalline quantum dot thin films by mist deposition process**. 2012. Tese de doutorado. The Pennsylvania State University, (2012).

KUCUR, E.; et al. *Determination of defect states in semiconductor nanocrystals by cyclic voltammetry*. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 43, p. 20355-20360, (2005).

LI, S.; et al. *Peptide-conjugated quantum dots act as the target marker for human pancreatic carcinoma cells*. **Cellular Physiology and Biochemistry**, v. 38, n. 3, p. 1121-1128, (2016).

LIN, Q.; et al. *High-efficiency deep-red quantum-dot light-emitting diodes with type-II CdSe/CdTe core/shell quantum dots as emissive layers*. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 30, p. 7223-7229, (2016).

LIN, T. A.; et al. *Sky-blue organic light emitting diode with 37% external quantum efficiency using thermally activated delayed fluorescence from spiroacridine-triazine hybrid*. **Advanced Materials**, v. 28, n. 2, p. 6976-6983, (2016).

LIN, Y.; et al. *Improvement of transparent organic thin film transistor performance by inserting a lithium fluoride buffer layer*. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 4, p. 043305, (2008).

MAHMOUD, W. E. et al. *Low temperature synthesis of CdSe capped 2-mercaptoethanol quantum dots*. **Optical Materials**, v. 34, p. 1082-1086, (2012).

MANDERS, J. R.; et al. *High efficiency and ultra-wide color gamut quantum dot LEDs for next generation displays*. **Journal of the Society for Information Display**, v. 23, n. 11, p.523-528, (2015).

MASHFORD, B. S.; et al. *High-efficiency quantum-dot light-emitting devices with enhanced charge injection*. **Nature Photonics**, v. 7, n. 5, p. 407-412, (2013).

MATSUO, Y.; et al. *Direct observation of spins at buthocuproine (BCP) interfaces: Na electron spin resonance study on BCP/metal (Al ou Au) thin films*. **Chemical Physics Letters**, v. 607, p. 29-33, (2014).

MICHALET, X.; et al. *Quantum Dots for Live Cells, in Vivo imaging, and Diagnostics*. **Science**, v. 307, n. 5709, p. 538-544, (2005).

MINASSIAN, L. T.; et al. *Thin films including layers: terminology in relation to their preparation and characterization*. **Pure & Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1667-1738, (1994).

MISNIK, M.; et al. *Electromodulation of photoluminescence in vacuum-evaporated films of bathocuproine*. **Chemical Physics**, v. 410, p. 45-54, (2013).

MIYAUCHI, M.; et al. *Photoinduced hydrophilic conversion of TiO₂/WO₃ layered thin films*. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 11, p. 4714-4720, (2002).

MORI, T.; et al. *Electronic structure of 8-hydroxyquinoline aluminum/LiF/Al interface for organic electroluminescent device studied by ultraviolet photoelectron spectroscopy*. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 19, p. 2763-2765, (1998).

MOSCOVITCH, M.; HOROWITZ, Y. S.; *Thermoluminescent materials for medical applications*. **Radiation Measurements**, v. 41, n. 1, p. S71-S77, (2007).

MURRAY, C. B. et al. *Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 19, p. 8407-8715, (1993).

NASSAU, K. **The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color**. 2^a ed. New Jersey: Hardcover, (2001).

NAZZAL, A.; et al. *Environmental effects on photoluminescence of highly luminescent CdSe and CdSe/ZnS core/shell nanocrystals in polymer thin films*. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 18, p. 5507-5515, (2004).

NETO, E. S. F. **Estudo de pontos quânticos semicondutores e semimagnéticos**. 2013. 200 f. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. (2013).

NETO, J. A. M. **Desenvolvimento e caracterização de nanoestruturas do tipo CdTe_xS_{1-x} em vidros borosilicatos**. 1992. 106 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. (1992).

NIRMAL, M.; et al. *Fluorescence intermittency in single cádmium selenide nanocrystals*. **Nature (Londres)**, v. 383, p. 802-804, (1996).

NOZIK, A. J.; et al. *Semiconductor quantum dots and quantum dots arrays and applications of multiple exciton generation to third-generation photovoltaic cells*. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 11, p. 6873-6890, (2010).

PACIFICI, D.; et al. *All-optical modulation by plasmonic excitation of CdSe quantum dots*. **Nature Photonics**, v. 1, p. 402-406, (2007).

PAN, J.; et al. *Size tunable ZnO nanoparticles to enhance electron injection in solution processed QLEDs*. **ACS Photonics**, v. 3, n. 2, p. 215-222, (2016).

PAN, J.; et al. *Surface plasmon-enhanced quantum dot light-emitting diodes by incorporating gold nanoparticles*. **Optics Express**, v. 24, n. 2, p. A33-A43, (2016).

PARTRIDGE, R. H.; et al. *Electroluminescence from polyvinylcarbazole films: 4. electroluminescence using higher work function cathodes*. **Polymer**, v. 24, n. 6, p. 755-762, (1983).

PAULA, P. M. N. **Análises das propriedades ópticas, morfológicas e estruturais de pontos quânticos de PbS sintetizados a partir de diferentes concentrações de dopantes**. 2006. 153 f. Tese (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. (2006).

PICOQUANT. Time Correlated Single Photon Counting. Disponível em: <http://www.picoquant.com/?ACT=35&fid=125&d=7253&f=technote_tcspc.pdf>. Acesso em 02 de Fevereiro de 2016.

POPE, M.; et al. *Electroluminescence in organic crystals*. **The Journal of Chemical Physics**, v. 38, n. 8, p 2042-2043, (1963).

REINEKE, S.; et al. *White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency*. **Nature**, v. 459, n. 7244, p. 234-238, (2009).

REISS, P.; et al. *Core/Shell semiconductor nanocrystals*. **Small**, v. 5, n. 2, p. 154-168, (2009).

RENZI, W. **Confecção de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e estudo de suas propriedades ópticas e eletrônicas**. 2015. 129 f. Tese (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina. (2015).

RIPPA, M.; et al. *Nanostructured PEDOT:PSS film with two-dimensional photonic quasi crystals for efficient white OLED devices*. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 1, p. 147-152, (2015).

ROCHA, G. D. A. **Síntese e caracterização de pontos quânticos coloidais de seleneto de cádmio e sua modificação superficial para aplicações em dispositivos fotovoltaicos**. 2016. 23 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina. (2016).

ROOKSBY, H. P. *Color of selenium ruby glasses*. **Journal of the Society of Glass Technology**, v. 16, p. 171-179, (1932).

ROTH, B.; et al. *The critical choice of PEDOT:PSS additives for long term stability of roll-to-roll processed OPVs*. **Advanced Energy Materials**, v. 5, n. 9, (2015).

SAMUELSON, L. *Self-forming nanoscale devices*. **Materials Today**, v. 6, n.10, p. 22-31, (2003).

SANYOTO, B.; et al. *Solution processable PEDOT:PSS based hybrid electrodes for organic field effect transistors*. **Organic Electronics**, v. 37, p. 352-357, (2016).

SCHLAF, R.; et al. *Photoemission spectroscopy of LiF coated Al and Pt electrodes*. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 12, p. 6729-6736, (1998).

SCHUMANN, S.; et al. *Non-aqueous PEDOT:PSS dispersion for improved inverted organic solar cells*. **MRS Proceedings. Cambridge University Press**, 2015.

SCOTT, J. C. *Metal-organic interface and charge injection in organic electronic devices*. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 21, n. 3, p. 521-531, (2003).

SHAW, M. Q. **Evaluating the 1931 CIE Color Matching Functions**. B. Sc. Graphic Media Studies, University of Hertfordshire, England, v. Thesis, June (1997).

SHEN, H.; et al. *High-efficiency, low turn-on voltage blue-violet quantum-dot-based light-emitting diodes*. **Nano Letters**, v. 15, n. 2, p. 1211-1216, (2015).

SHINAR, J. **Organic light-emitting devices: a survey**, Nova Iorque: Springer, 2004.

STOUWDAM, J. W.; JANSSEN, R. A. *Red, green and blue quantum dot LEDs with solution processable ZnO nanocrystal electron injection layers*. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 16, p. 1889-1894, (2008).

SWINEHART, D. F. *The Beer-Lambert law*. **Journal of Chemical Education**. v. 39, n. 7, p. 333-335, (1962)

TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. *Organic electroluminescent diodes*. **Applied Physics Letters**, v. 51, n. 12, p. 913-915, (1987).

TANG, L.; et al. *Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots*. **ACS Nano**, v. 6, n. 6, p. 5102-5110, (2012).

TIMOSHEVSKII, V.; et al. *The influence of surface roughness on electrical conductance of thin Cu films: An ab initio study*. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 11, p. 113705, (2008).

USLUER, O.; et al. *White organic light emitting diodes based on fluorene-carbazole dendrimers*. **Journal of Luminescence**, v. 146, p. 6-10, (2014).

VASUDEVAN, D; et al. *Core-Shell quantum dots: properties and applications*. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 636, p. 395-404, (2015).

WALTER, P.; et al. *Early use of PbS nanotechnology for an ancient hair dyeing formula*. **Nano Letters**, v. 6, n. 10, p. 2215-2219, (2006).

WANG, J.; et al. *Interfacial control toward efficient and low-voltage perovskite light-emitting diodes*. **Advanced Materials**, v. 27, n. 14, p. 2311-2316, (2015).

WANG, Q.; et al. *Luminescent properties of water-soluble denatured bovine sérum albumin-coated CdTe quantum dots*. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 34, p. 16860-16866, (2006).

WANG, R.; et al. *Colloidal quantum dot ligand engineering for high performance solar cells*. **Energy & Environmental Science**, v. 9, n. 4, p. 1130-1143, (2016).

WANG, Y.; et al. *Enhancing the performance of organic-inorganic hybrid light-emitting diodes by inserting a conjugated polyelectrolyte interlayer*. **International Journal Nanomanufacturing**, v. 10, n. 1-2, p. 56-63, (2014).

XU, Z.; et al. *Energy level alignment of poly(3-hexylthiophene): [6,6]-phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester bulk heterojunction*. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 1, p. 013301, (2009).

YANG, C. L.; et al. *Enhanced ultraviolet emission and optical properties in polyvinyl pyrrolidone surface modified ZnO quantum dots*. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 9, p. 4489-4493, (2001).

YANG, Y.; et al. *Spectral-resolving capable and integratable multilayered conductive films via an inkjet method*. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 9, p. 1739-1744, (2013).

YONG, K. T.; et al. *Preparation of quantum dot/drug nanoparticle formulations for traceable targeted delivery and therapy*. **Theranostics**, v. 2, n. 7, p. 681-694, (2012).

ZHANG, M.; et al. *High-color-quality white top-emitting organic electroluminescent devices based on both exciton and electroplex emission*. **Applied Physics Express**, v. 4, n. 8, p. 082105, (2011).