



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

WESLEY RENZI

**CONFECÇÃO DE DIODOS ORGÂNICOS EMISSORES DE  
LUZ (OLEDs) E ESTUDO DE SUAS PROPRIEDADES  
ÓPTICAS E ELETRÔNICAS**

---

Londrina  
2015

WESLEY RENZI

**CONFECÇÃO DE DIODOS ORGÂNICOS EMISSORES DE  
LUZ (OLEDs) E ESTUDO DE SUAS PROPRIEDADES  
ÓPTICAS E ELETRÔNICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós -  
Graduação em Física do Departamento de Física da  
Universidade Estadual de Londrina, como requisito  
parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Jose Leonil Duarte

Co-Orientador: Prof. Dr. Marco A. T. da Silva

Londrina  
2015

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da  
Universidade Estadual de Londrina**

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

R424c Renzi, Wesley.  
Confecção de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e estudo de suas propriedades ópticas e eletrônicas / Wesley Renzi. – Londrina, 2015.  
129 f. : il.

Orientador: José Leonil Duarte.  
Coorientador: Marco Aurélio Toledo da Silva.  
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2015.  
Inclui bibliografia.

1. Semicondutores – Propriedades ópticas – Teses. 2. Diodos emissores de luz – Teses. 3. Soluções poliméricas – Teses. 4. Ótica – Teses. I. Duarte, José Leonil. II. Silva, Marco Aurélio Toledo da. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDU 539.2

WESLEY RENZI

**CONFECÇÃO DE DIODOS ORGÂNICOS EMISSORES DE  
LUZ (OLEDs) E ESTUDO DE SUAS PROPRIEDADES  
ÓPTICAS E ELETRÔNICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós -  
Graduação em Física do Departamento de Física  
da Universidade Estadual de Londrina, como  
requisito parcial à obtenção do título de Mestre  
em Física.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Jose Leonil Duarte  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
UTFPR - Campus Londrina

---

Profª. Dra. Lucimara Stolz Roman  
Universidade Federal do Paraná - UFPR

Londrina, 24 de Fevereiro de 2015.

Aos meus familiares e amigos que sempre se mantiveram por perto e acreditaram no desenvolvimento deste trabalho e de todas as outras pesquisas. A minha companheira e melhor amiga, Maysa F. M. F..

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer imensamente ao meu orientador prof. Dr. José Leonil por toda a confiança, e pelas oportunidades que me foram dadas desde minha graduação, até hoje, permitindo que pudesse chegar até aqui. Além é claro de agradecer por toda a amizade em todos os momentos.

Da mesma forma, por toda a amizade e por todo o suporte que me foi dado, agradeço ao meu co-orientador prof. Dr. Marco Aurélio.

Um agradecimento especial para meus pais que sempre confiaram e apoiaram minha jornada desde o primeiro momento, estando sempre por perto de alguma forma.

Aos grandes e inesquecíveis velhos amigos e amigas que mesmo longe, sempre estiveram presentes de alguma maneira em todas as lutas. Izabella, Tamiris, Tarcísio, Dayane, Diego.

E claro, aos principais amigos e amigas de Londrina, que sempre tornaram todos os momentos mais agradáveis e divertidos. Stephany, Diego, Maysa, Eduardo, Hadassa e Luana.

Não esquecendo também de um grande professor e amigo que tive a oportunidade de conhecer e aproveitar toda sua companhia e amizade, prof. Sérgio Carias.

Agradeço também a todo o pessoal do Laboratório de Óptica e Optoeletrônica da UEL. Ao pessoal do Laboratório de Filmes Finos da UEL. Aos Laboratórios de Espectroscopia (ESPEC) e Análise por Raios-X (LARX) da Central de Multiusuários da PROPPG que deram todo o apoio necessário em parte do desenvolvimento dos dispositivos deste trabalho. Em especial, ao Flavio Franchello, Luana C. Wouk.

Agradeço ainda ao Dr. Paulo Rogério C. da Silva e ao prof. Dr. Alexandre Urbano pela deposição das camadas de alumínio dos dispositivos confeccionados neste trabalho.

Gostaria de agradecer à prof. Lucimara S. Roman e a Luana C. Wouk pela colaboração e realização de algumas medidas para determinar a espessura dos filmes de polímero utilizados na confecção de alguns dos dispositivos deste trabalho.

A CAPES, CNPq, Fundação Araucária e a UEL pelo apoio financeiro que recebi, e pela estrutura de trabalho fornecida durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

***“Todos são gênios. Mas se você julgar um peixe pela sua habilidade de subir em árvores, ele viverá sua vida inteira acreditando que é um estúpido”.***

**Albert Einstein**

RENZI, Wesley. **Confecção de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e estudo de suas propriedades ópticas e eletrônicas**. 2015. Dissertação de Mestrado (Pós - Graduação em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

## RESUMO

Os dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs) tem atraído grande atenção tanto da comunidade científica quanto da indústria na última década. A proposta de se criar um dispositivo flexível, de alta eficiência, e com baixo custo de produção provocou um grande aumento nas pesquisas de novos materiais e blendas poliméricas para OLEDs e, em particular, aquelas que possam apresentar emissão branca. Neste trabalho foram realizados todos os processos para a confecção de OLEDs, indo desde a limpeza dos substratos, até a deposição de todas as camadas, e a caracterização das propriedades ópticas e eletrônicas destes dispositivos. Neste trabalho foram criados três dispositivos, sendo o primeiro e mais simples deles o que utiliza somente o polímero MDMO-PPV, e dois outros dispositivos confeccionados a partir das blendas de PFO:P3HT e LaPPS 10:LaPPS 16:MDMO-PPV. O dispositivo de MDMO-PPV serviu como base para o desenvolvimento de toda a técnica de confecção e caracterização, sendo seus resultados comparados ao que já existe publicado na literatura. Após o aprimoramento da técnica básica foram então confeccionados os dispositivos das duas blendas citadas com o intuito de conseguir a partir destes uma emissão próxima ao branco, caracterizado no diagrama CIE pelas coordenadas (0,33;0,33). Os dispositivos de LaPPS10:LaPPS16:MDMO-PPV, apesar de apresentarem fotoluminescência esbranquiçada, têm em sua eletroluminescência uma emissão mais voltada para o amarelo, visto que este processo privilegia a emissão das estruturas com menor energia. Para a blenda de PFO:P3HT foram obtidos resultados muito próximos para foto e eletroluminescência. Também com uma fotoluminescência esbranquiçada, esta blenda apresentou a possibilidade de *tunning* da emissão, a partir da tensão aplicada sobre o dispositivo, indo do azul, a 14 V, para o quase branco, a 20 V. Os resultados obtidos para as duas blendas demonstram que ambas podem chegar a emitir luz branca, sendo necessário pequenos ajustes referentes à concentração relativa dos polímeros no caso da blenda de LaPPS 10:LaPPS 16:MDMO-PPV, e ajustes na tensão aplicada sobre o dispositivo de PFO:P3HT.

**Palavras - chave:** Polímeros semicondutores. Caracterização eletro-óptica. Dispositivos eletroluminescentes. OLED.

RENZI, Wesley. **Confection of organic light emitting diodes (OLEDs) and study of it's optic and electronic properties.** 2015. Dissertação de Mestrado (Pós - Graduação em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

### ABSTRACT

Organic light emitting devices (OLEDs) have attracted great attention from both the scientific community and industry in the last decade. The possibility of creating a flexible device with high efficiency and low cost of production caused a drastic increase in researches of new materials and blends for OLEDs and, in particular, those that may present white emission. In this work, all the processes for OLEDs were carried out, ranging from cleaning the substrates until the deposition of all layers and the characterization of the optic and electronic properties of these devices. Three devices were created, with the first and simplest of them using only MDMO-PPV as active layer, and the two other devices made from blends of PFO:P3HT and LaPPS 10: LaPPS16: MDMO-PPV. The MDMO-PPV device was the basis for the development of the entire technical preparation and characterization, being its results compared to those of articles published in literature. With the improvement of the basic technique, devices were made using the two cited blends, aiming to achieve with these devices white emission, which is characterized by the coordinates in the CIE diagram (0.33: 0.33). The LaPPS 10: LaPPS16: MDMO-PPV devices, despite having whitish photoluminescence, has in its electroluminescence a yellowish emission, as this process privileges the emission of lower energy structures. For the PFO:P3HT blend, very similar results for photo and electroluminescence were obtained. Also with a whitish photoluminescence, this blend showed the possibility of tuning the emission from the applied voltage over the device, ranging from blue, at 14 V to off-white, at 20 V. The results obtained for the two blends show that both can emit white light, requiring small adjustments into the relative concentration of the polymers in the LaPPS 10: LaPPS16: MDMO-PPV blend, and adjustments into the applied voltage for the PFO:P3HT device.

**Keywords:** Conjugatedpolymer. Electro-opticcharacterization. Electroluminescentdevices. OLED.

## LISTA DE FIGURAS

### SEÇÃO 2

Figura 2.1:	Distribuição dos elétrons em um átomo de carbono.....	23
Figura 2.2:	Distribuição dos elétrons em um átomo de carbono no estado de promoção/excitação. ....	23
Figura 2.3:	Distribuição dos elétrons em um átomo de carbono em seu estado natural, promovido, e com hibridização $sp^3$ . ....	24
Figura 2.4:	Exemplo de ligação do carbono hibridizado na configuração $sp^3$ , no caso do metano. ....	24
Figura 2.5:	Distribuição dos elétrons em um átomo de carbono em seu estado natural, promovido, e com hibridização $sp^2$ . ....	25
Figura 2.6:	Exemplo de ligação do carbono hibridizado na configuração $sp^2$ , no caso do etano.....	25
Figura 2.7:	Representações das ligações $\sigma$ e $\pi$ , ligantes ( <i>bonding</i> ) e antiligantes ( <i>anti-bonding</i> ). Em preto são representadas regiões com elétrons, e em branco, sem. Adaptada de (NEPTEL). ....	26
Figura 2.8:	Distribuição eletrônica dos orbitais em uma ligação entre dois átomos de C. Os estados $1s$ e $2s$ por estarem mais fortemente ligados ao núcleo não são apresentados. Os estados $\sigma^*$ e $\pi^*$ do orbital $2p$ aparecem desocupados. Adaptada de (DIAGRAM of AKITA) e (ATKINS, 2006). ....	27
Figura 2.9:	Representação das ligações do benzeno e distribuição dos elétrons em seus orbitais. Retirada de (FRANCHELLO, 2014). ....	28
Figura 2.10:	Exemplos de moléculas e polímeros semicondutores. Adaptação de <a href="http://chembridge2013.blogspot.com.br/">http://chembridge2013.blogspot.com.br/</a> .....	29
Figura 2.11:	As ligações (a) e as transições eletrônicas (b) para o formaldeído. Fig. obtida de (VALEUR, 2001). ....	31
Figura 2.12:	Distinção dos estados singlete e tripleto. Adaptada de (VALEUR, 2001). ....	32
Figura 2.13:	Exemplos de transição eletrônica, princípio de Franck-Condon, para duas diferentes configurações entre estados fundamental e excitado. Traduzida de (VALEUR, 2001). ....	33

Figura 2.14:	Diagrama de Jablonski e tempos de transição e emissão. Adaptada de (VALEUR, 2001).....	35
Figura 2.15:	Esquema representativo da recombinação dos portadores em um OLED. Retirada de (WOUK, 2014). .....	39
Figura 2.16:	Esquema representativo da estrutura, à esquerda, e do diagrama de níveis de energia, à direita, de um OLED monocamada, onde utiliza-se vidro revestido com ITO como ânodo. ....	40
Figura 2.17:	Estrutura das camadas de um OLED tricamada. ....	42
Figura 2.18:	Diagrama de cromaticidade CIE 1931. Destaque para a coordenada (0,33:0,33) que representa a cor branca. ....	44

### SEÇÃO 3

Figura 3. 1:	Representação das estruturas químicas dos polímeros PPV, à esquerda, e MDMO-PPV, à direita.....	46
Figura 3. 2:	Representação das posições dos carbonos no fluoreno. ....	47
Figura 3. 3:	Representação da estrutura de um polifluoreno.....	47
Figura 3. 4:	Representação da estrutura do (Poly(9,9' dioctylfluorene)), PFO. ....	48
Figura 3. 5:	Representação da estrutura do (Poly (9,9' dihexylfluorene)), PDHF.....	48
Figura 3. 6:	Representação da estrutura do LaPPS 10. ....	49
Figura 3. 7:	Representação da estrutura do LaPPS 16 (PDHFPPV). ....	49
Figura 3. 8:	Representação das estruturas químicas dos polímeros PT, à esquerda, P3AT, ao centro, e P3HT, à direita.....	50
Figura 3. 9:	Estrutura dos polímeros: PSS, na parte superior, e PEDOT, na parte inferior. A interação entre estes dois polímeros (linhas pontilhadas) dá origem ao PEDOT:PSS.....	52
Figura 3. 10:	Esquema das estruturas HOMO e LUMO de um dispositivo bicamada utilizando o MDMO-PPV. ....	54
Figura 3. 11:	Esquema das estruturas HOMO e LUMO de um dispositivo bicamada utilizando o PFO:P3HT.....	55
Figura 3. 12:	Esquema das estruturas HOMO e LUMO de um dispositivo bicamada utilizando o LaPPS10: LaPPS 16: MDMO-PPV. ....	55
Figura 3. 13:	Desenho com as medidas do porta amostras utilizado na evaporadora.....	57
Figura 3. 14:	Esquema representativo do corte do substrato de Vidro:ITO.....	57

Figura 3. 15: Procedimento para corrosão dos substratos de Vidro:ITO.....	59
Figura 3. 16: Deposição da camada transportadora de elétron/buraco e limpeza das bordas do substrato. ....	60
Figura 3. 17: Representação dos degraus no dispositivo. ....	61
Figura 3. 18: Utilizando o porta amostras mostrado anteriormente na Fig. 3.13 como molde para a evaporação, espera-se que o resultado final seja um dispositivo parecido com o que é apresentado na Fig. 3. 18. ....	61
Figura 3. 19: Esquema representativo de um dispositivo após a evaporação do cátodo.....	61
Figura 3. 20: Esquema representativo da montagem óptica para realização das medidas de Absorção Óptica. 1) Fonte luminosa, 2) Porta Amostras, 3) Amostra, 4) Espectrofotômetro, 5) Computador para aquisição de dados. ....	62
Figura 3. 21: Em a) Fotografia do espectrômetro UV - 2600 Shimadzu, e em b) representação do caminho óptico do feixe de radiação. ....	63
Figura 3. 22: Esquema da montagem experimental para realizar a excitação através da lâmpada de Xenônio. 1) Lâmpada de Xenônio, 2) Monocromador Newport, 3) Lentes de coleta, 4) Espelho, 5) Porta Amostras, 6) Criostato, 7) Computador com sistema de controle para o monocromador. ....	64
Figura 3. 23: Esquema do sistema experimental de fotoluminescência, onde tem-se os seguintes componentes: 1) Fonte de excitação descrita na Fig. 3.21, 2) Espectrômetro OCEAN Optics, 3) Computador para aquisição de dados. ....	65
Figura 3. 24: Esquema da montagem da técnica de fotoluminescência, utilizando espectrômetro Jarrel-Ash e fotomultiplicadora: 1) <i>Laser</i> , 2) Filtro neutro, 3) <i>Chopper</i> , 4) Lente convergente, 5) Espelho, 6) Amostra, 7) Criostato, 8) Sistema de vácuo, 9) Sistema de ciclo fechado de hélio, 10) Sistema de controle de temperatura, 11) Espectrômetro, 12) Fotomultiplicadora, 13) Sistema de controle da fotomultiplicadora, 14) <i>Lock-In</i> , 15) Sistema de aquisição de dados.....	65

Figura 3. 25:	Esquema do sistema experimental de fotoluminescência de excitação, onde tem-se os seguintes componentes: 1) Fonte luminosa (lâmpada de alta potência), 2) Monocromador de excitação, 3) <i>Chopper</i> , 4) Prisma, 5) Lente de focalização, 6) Espelho, 7) Amostra, 8) Criostato, 9) Sistema de vácuo, 10) Sistema de ciclo fechado de Hélio, 11) Sistema de controle de temperatura, 12) Monocromador de detecção, 13) Fotodetector (ou Fotomultiplicadora), 14) <i>Lock-In</i> , 15) Sistema de aquisição de dados.....	66
Figura 3. 26:	Esquema da montagem experimental para a realização das medidas de eletroluminescência. 1) Keithley 2400, 2) Amostra, 3) Lente de coleta da emissão, 4) Espectrômetro, 5) Computador de aquisição de dados. ....	67
Figura 3. 27:	Esquema representativo da montagem experimental para realização de medidas elétricas. 1) Keithley 2400, 2) Amostra, 3) Computador de aquisição de dados. ....	68
Figura 3. 28:	Diagrama experimental do espectrofluorímetro com resolução temporal Fluotime 200.....	69
Figura 3. 29:	Curvas de correção para os espectrômetros USB2000+ e USB4000.....	70

#### SEÇÃO 4

Figura 4. 1:	Curva de caracterização IxV do dispositivo criado a partir do polímero MDMO-PPV, depositado por centrifugação de solução a 3000 rpm, concentração de 15 mg/mL. Cátodo de Al. Dispositivos com 9 mm <sup>2</sup> de área de emissão.....	74
Figura 4. 2:	Espectros de eletroluminescência do dispositivo criado a partir do polímero MDMO-PPV, depositado por centrifugação de solução a 3000 rpm, e concentração de 15 mg/mL. ....	75
Figura 4. 3:	Variação da intensidade de eletroluminescência em função da tensão aplicada sobre o dispositivo de MDMO-PPV. ....	76
Figura 4. 4:	Intensidade integrada das curvas de eletroluminescência do MDMO-PPV em função da tensão aplicada sobre o dispositivo.....	77

Figura 4. 5:	Espectros de Eletroluminescência para tensões de 18 e 30 V normalizados. Dispositivos de MDMO-PPV. ....	78
Figura 4. 6:	Espectros de Eletroluminescência do MDMO-PPV ajustados por três gaussianas para tensões de a) 18 V, e b) 30 V.....	80
Figura 4. 7:	Espectro de Absorção Óptica para o MDMO-PPV depositado sobre vidro.....	81
Figura 4. 8:	Espectros de Fotoluminescência para o MDMO-PPV depositado em vidro a 3000 rpm. Figuras a) e b) são PL obtidas utilizando laser para excitação em 405 e 488 nm, respectivamente. Nas Fig. c) e d) são apresentados os ajustes com três gaussianas para os espectros de PL com excitação em 405 nm e 488 nm, respectivamente.....	82
Figura 4. 9:	Espectros de Fotoluminescência de Excitação das amostras de MDMO-PPV. Ambos os espectros apresentam excitação variando entre 380 e 540 nm. No espectro da esquerda, detecção fixa em 590 nm, e no da direita, detecção fixa em 620 nm. ....	83
Figura 4. 10:	Comparativo dos espectros normalizados de PL (exc. 405 e 488 nm) e EL (18 e 30 V) para o MDMO-PPV.....	84
Figura 4. 11:	Curva de caracterização IxV do dispositivo criado a partir da blenda de PFO:P3HT(5%), depositado por centrifugação a 800 rpm, concentração de 10 mg/mL. Cátodo de Al. Área ativa de 9 mm <sup>2</sup> .....	87
Figura 4. 12:	Foto de um dispositivo cujas camadas ativas dos três contatos da direita foram queimadas devido à alta densidade de corrente. A) Na esquerda, foto normal, B) Na direita, zoom de 50x na interface entre Al e vidro (parte superior), e camada ativa queimada envolta pela região contendo ITO/PEDOT:PSS/PFO:P3HT(5%) (parte inferior). ....	88
Figura 4. 13:	Espectros de fotoluminescência e absorção dos polímeros PFO e P3HT, separadamente. ....	89
Figura 4. 14:	Eletroluminescência do dispositivo confeccionado a partir da blenda PFO:P3HT(5%), depositado por centrifugação a 800 rpm, concentração de 10 mg/mL.....	90
Figura 4. 15:	Intensidade relativa do aumento dos picos de EL obtidos para a blenda de PFO:P3HT(5%) em diferentes tensões. Tomando como base de comparação a intensidade de emissão à 11V.....	91

Figura 4. 16: Fotos dos OLEDs de PFO:P3HT(5%) acesos com tensões de 14 V, à esquerda, e 20 V, a direita. ....	92
Figura 4. 17: Espectros de eletroluminescência da blenda de PFO:P3HT(5%) ajustado por 6 gaussianas, para 14 e 20V, respectivamente. ....	94
Figura 4. 18: Emissão da blenda PFO-DMP:P3HT(5%) em filme, depositado por centrifugação a 3000 rpm, concentração de 10 mg/mL. a) espectro de PL em função do comprimento de onda. b) espectro de PL em função da energia, com ajuste por gaussianas (FRANCHELLO, 2014). ....	96
Figura 4. 19: Espectro das emissões normalizadas (para o pico em 438 nm) de PL (excitação em 405 nm) e EL (14 e 20 V) para a blenda de PFO:P3HT (5%). ....	98
Figura 4. 20: Medidas de espectroscopia de emissão resolvida no tempo (TRES) para blenda de PFO:P3HT(5%). Excitação em 375 nm, passo de detecção 5 nm. ....	101
Figura 4. 21: Espectros de emissão da blenda de PFO:P3HT(5%) em função do comprimento de onda, para diferentes tempos de emissão. Excitação em 375 nm, passo de detecção 5 nm. ....	103
Figura 4. 22: Espectros e seus respectivos fatores multiplicativos da emissão da blenda de PFO:P3HT(5%) em função do comprimento de onda, para diferentes tempos de emissão. ....	105
Figura 4. 23: Espectros de emissão de fotoluminescência das quatro diferentes blendas de LaPPS 10: LaPPs 16: MDMO-PPV. (WOUK, 2014). ....	107
Figura 4. 24: Curva de caracterização IxV do dispositivo criado a partir da blenda LaPPS 10: LaPPS 16: MDMO-PPV (97,51: 0,49: 2,0), depositado por centrifugação a 3000 rpm, concentração de 8 mg/mL. ....	109
Figura 4. 25: Curva de eletroluminescência do dispositivo criado a partir da blenda LaPPS 10: LaPPS 16: MDMO-PPV (97,51: 0,49: 2,0), depositado por centrifugação a 3000 rpm, concentração de 8 mg/mL. ....	110
Figura 4. 26: Curvas normalizadas de eletro e fotoluminescência da blenda LaPPS 10: LaPPS 16: MDMO-PPV (97,51: 0,49: 2,0). Retirada de (WOUK, 2014). ....	111
Figura 4. 27: Espectros normalizados das blendas de LaPPS 10:LaPPS 16: MDMO-PPV a duas diferentes concentrações de MDMO-PPV (2 e 0,5%). ....	113

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4. 1:	Coordenadas CIE para as diferentes tensões aplicadas sobre o dispositivo de MDMO-PPV.....	79
Tabela 4. 2:	Coordenadas CIE para a emissão do MDMO-PPV.....	84
Tabela 4. 3:	Espessura dos filmes de PFO:P3HT depositados sobre substratos de Vidro:ITO para diferentes rotações.....	88
Tabela 4. 4:	Coordenadas CIE para as diferentes tensões aplicadas sobre o dispositivo de PFO:P3HT(5%).....	91
Tabela 4. 5:	Associação das emissões de eletroluminescência dos materiais PFO e P3HT puros, em função da energia e do comprimento de onda.....	93
Tabela 4. 6:	Posição das gaussianas, em função da energia e do comprimento de onda, obtidas nos ajustes das EL a 14 e 20 V.....	95
Tabela 4. 7:	Associação das emissões de fotoluminescência dos materiais PFO e P3HT puros, em função da energia e do comprimento de onda.....	97
Tabela 4. 8:	Parâmetros de ajuste para o decaimento de emissão do PFO puro. Excitação em 375 nm e detecção em 440 nm. Retirado de (CORDEIRO, 2014).....	100
Tabela 4. 9:	Parâmetros de ajuste para o decaimento de emissão do P3HT puro. Excitação em 375 nm e detecção em 440 nm. Retirado de (CORDEIRO, 2014).....	100
Tabela 4. 10:	Parâmetros de ajuste para o decaimento de emissão da blenda de PFO:P3HT (5%), com excitação em 375 nm e detecção nas emissões do PFO (437 nm), exciplex (580 nm) e P3HT (640 nm). Retirado de (CORDEIRO, 2014).....	100
Tabela 4. 11:	Amostras confeccionadas a partir de diferentes concentrações relativas entre LaPPS 10, LaPPS 16 e MDMO-PPV, e suas coordenadas no sistema CIE. (WOUK, 2014).....	107
Tabela 4. 12:	Associação das emissões de eletroluminescência dos materiais LaPPS 10, LaPPS16 e MDMO-PPV puros, em função da energia e do comprimento de onda.....	112
Tabela 4. 13:	Coordenadas CIE para as diferentes tensões aplicadas sobre os dispositivos de LaPPS 10:LaPPS 16: MDMO-PPV às concentrações de 0,5 e 2% de MDMO-PPV.....	114

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\Delta E$	Variação de Energia
$\pi, \sigma$	Orbital molecular ligante
$\pi^*, \sigma^*$	Orbital molecular antiligante
$\lambda$	Comprimento de onda
$\nu$	Frequência
A	Aceitador no estado fundamental
A*	Aceitador no estado excitado
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
C	Carbono
CI	Conversão interna
CIE	<i>Commission Internationale de l'Éclairage</i> (Comissão Internacional de Iluminação)
CIS	Cruzamento inter sistema
D	Doador no estado fundamental
D*	Doador no estado excitado
E	Energia
EL	<i>Electroluminescence</i> (eletroluminescência)
eV	ElétronVolt
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (orbital molecular mais alto ocupado)
HTL	<i>Hole transport layer</i> (camada transportadora de buraco)
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> (óxido de estanho dopado com índio).
LaPPS	Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa
lm	Lúmens
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (orbital molecular mais baixo desocupado)
M	Multiplicidade de <i>spin</i>
MDMO - PPV	Poli((2 - methoxy - 5 - (3',7', - dimetiloctiloxi)) - 1,4 - phenilenovinileno)
nm	Nanômetro
n	Orbital não - ligante
OLEDs	<i>Organic Light Emitting Diodes</i>

OPV	<i>Organic Photovoltaic</i>
PDHF	Poli (2,7 - 9,9' - dihexilfluorenodil))
PDHFPPV	Poli (9,9 - di - hexilfluorenodilvinileno - alt - 1,4 - fenilenevinileno)
PEDOT:PSS	poly(3,4 - ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)
PF	Polifluoreno
PL	<i>Photoluminescence</i> (fotoluminescência)
PPV	Polifenilenvinileno
PT	Politiofeno
ps	Picosegundos
RGB	<i>Red Green Blue</i> (Vermelho Verde Azul)
s	<i>Spin</i>
s, p	Orbitais atômicos
sp	Orbital hibridizado
S	<i>Spin</i> total
S <sub>0</sub>	Estado eletrônico singleto fundamental
S <sub>1</sub>	primeiro estado eletrônico singleto excitado
S <sub>2</sub>	segundo estado eletrônico singleto excitado
T <sub>1</sub>	primeiro estado eletrônico tripleto excitado
T <sub>2</sub>	segundo estado eletrônico tripleto excitado
V	Volts
W	Watt
WOLED	<i>White Organic Light Emitting Diode</i>

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	19
<b>2</b>	<b>REVISÃO TEÓRICA</b> .....	22
2.1	Química do Carbono.....	22
2.2	Formação de Bandas em Sistemas Orgânicos Conjugados .....	26
2.2.1	<i>HOMO e LUMO</i> .....	27
2.3	Moléculas e Polímeros Conjugados .....	29
2.4	Interação da Luz com Sistemas Orgânicos.....	30
2.4.1	<i>Absorção e Emissão</i> .....	30
2.5	Transferência de Energia .....	36
2.6	Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs) .....	38
2.6.1	<i>Eletroluminescência</i> .....	39
2.6.2	<i>As Possíveis Arquiteturas dos OLEDs e o Diagrama de Níveis de Energia no Dispositivo</i> .....	40
2.7	Classificação da Luz Emitida .....	43
2.7.1	<i>Commission Internationale de L'Éclairage (CIE)</i> .....	43
<b>3</b>	<b>AMOSTRAS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b> .....	45
3.1	Materiais Utilizados.....	45
3.1.1	<i>MDMO-PPV</i> .....	45
3.1.2	<i>Polifluorenos: PFO, PDHF (LaPPS 10), PDHFPPV (LaPPS 16)</i> .....	46
3.1.2.1	<i>Polifluorenos em geral</i> .....	46
3.1.2.2	<i>PFO</i> .....	48
3.1.2.3	<i>PDHF e LaPPS 10</i> .....	48
3.1.2.4	<i>PDHFPPV (LaPPS 16)</i> .....	49
3.1.3	<i>P3HT</i> .....	50

3.1.4	<i>PEDOT:PSS</i> .....	51
3.2	Preparação das Blendas e Soluções .....	52
3.3	Processo de Confeção dos Dispositivos.....	53
3.3.1	<i>Estrutura dos OLEDs</i> .....	53
3.3.2	<i>Substratos de Vidro:ITO – Situação Geral</i> .....	55
3.3.3	<i>Corte e Limpeza dos Substratos de Vidro:ITO</i> .....	56
3.3.4	<i>Deposição das Camadas Transportadoras de Elétrons/Buracos e Camada Ativa. Tratamento térmico dos filmes</i> .....	59
3.3.5	<i>Evaporação do Segundo Contato Metálico do Dispositivo</i> .....	61
3.4	Técnicas Experimentais .....	62
3.4.1	<i>Absorção Óptica</i> .....	62
3.4.2	<i>Fotoluminescência (PL)</i> .....	63
3.4.3	<i>Fotoluminescência de Excitação (PLE)</i> .....	66
3.4.4	<i>Eletroluminescência (EL)</i> .....	67
3.4.5	<i>Caracterização Elétrica (Curva IxV)</i> .....	67
3.4.6	<i>Espectroscopia de Emissão Resolvida no Tempo (Time Resolved Emission Spectroscopy - TRES)</i> .....	68
3.5	Correções dos Equipamentos Ocean USB2000+ e Ocean USB4000.....	70
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>72</b>
4.1	Fabricação e Caracterização dos Dispositivos OLEDs .....	72
4.1.1	<i>MDMO-PPV</i> .....	72
4.1.1.1	<i>Resumo sobre o MDMO-PPV</i> .....	72
4.1.1.2	<i>Resumo do dispositivo de MDMO-PPV</i> .....	73
4.1.1.3	<i>Caracterização elétrica</i> .....	73
4.1.1.4	<i>Caracterização óptica</i> .....	80
4.1.2	<i>PFO:P3HT</i> .....	85
4.1.2.1	<i>Resumo da blenda de PFO:P3HT</i> .....	85

## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais orgânicos em geral sempre estiveram presentes na confecção de dispositivos elétricos. Conhecidos por sua grande flexibilidade, resistência elétrica e facilidade de processamento (HÜMMELGEN et al., 1998), estes materiais eram amplamente utilizados como isolantes, antes da década de 70.

Durante a década de 70, com a acidental descoberta da possibilidade de dopagem de algumas estruturas poliméricas, a utilização de materiais orgânicos começou a tomar outros rumos, desencadeando assim uma intensa pesquisa em uma nova classe de materiais conhecida por polímeros semicondutores.

Desde a antiguidade, o homem busca fontes de luz que sejam cada vez mais eficientes, práticas e econômicas para seu dia a dia. Primeiramente, vieram as fontes luminosas a base de combustível e gases. Em seguida, surgiram as velas, mais práticas econômicas e simples, porém com uma eficiência de 0,3 lm/W. Por fim, com o advento da eletricidade, criou-se a lâmpada incandescente, que superava em dezenas de vezes as velas, chegando a 15 lm/W, mas que ainda apresentava muitas perdas em relação a sua emissão, visto que a maior parte da energia gasta serve para produzir calor, e não luz visível.

Seguindo então o aperfeiçoamento da ideia evolutiva, surgem as lâmpadas fluorescentes, chegando a seus 60 lm/W, revolucionando assim o conceito de iluminação. De modo a superar esse marco, surgiram então os LEDs, cuja eficiência, custo e tamanho reduzidos, despertaram os olhares da nova tecnologia ascendente. No entanto, em 1980, com as primeiras descobertas sobre a capacidade de se confeccionar estruturas orgânicas semicondutoras, os OLEDs começam a ganhar espaço, prometendo uma grande contribuição tanto científica como industrial, devido às promissoras aplicações desses dispositivos, proporcionadas por sua maleabilidade e a facilidade de manipulação de suas propriedades físicas e químicas. Atualmente, tanto os LEDs quanto os OLEDs comerciais já apresentam eficiências superiores a 100 lm/W (© Koninklijke PHILIPS).

Com o crescente avanço das pesquisas para a criação de novos materiais (KIMYONOK et al., 2014)(LIMA et al., 2014)(DUMUR et al., 2014) é possível fabricar dispositivos (OLEDs) que emitam luz em qualquer região visível do espectro eletromagnético. No entanto, recebem um grande destaque as estruturas de camadas de materiais e as blendas

que possuem emissão branca (WOLEDs), devido ao fato de serem possíveis substitutos para as lâmpadas fluorescentes.

Ao compararmos os WOLEDs com as lâmpadas fluorescentes e os LEDs, é possível atribuir algumas vantagens para a utilização dos WOLEDs. Estes se destacam pelo seu reduzido custo e facilidade de produção, além do baixo impacto ambiental, pois tratam-se de materiais orgânicos. Além disso, estes dispositivos podem ser confeccionados nos mais diversos tipos de superfícies, sejam estas: plásticos, tecidos, paredes, vidros, etc., o que leva a uma infinidade de aplicações relacionadas ao *design* (da SILVA, 2009) (PURANDARE et al., 2014) (YANG et al., 2014).

Uma das possíveis maneiras de se obter a luz branca é através da emissão simultânea das cores primárias vermelho, verde e azul em LEDs separados. Outra maneira, que aparece com grande destaque nos trabalhos atuais é através de blendas poliméricas, as quais utilizam-se da combinação de alguns polímeros onde é possível explorar o fenômeno de transferência de energia. Assim, faz-se necessário utilizar polímeros doadores (*hosts*) que apresentam emissões em altas energias (azul/ violeta), dos quais os mais conhecidos e utilizados atualmente são aqueles que possuem em sua composição unidades de fluoreno (HUANG et al., 2014) (MONDAL et al., 2014). Associados a estes polímeros são colocados os materiais aceitadores, conhecidos por apresentarem emissão menos energéticas (amarelo/ laranja/ vermelho).

O propósito deste trabalho foi inicialmente desenvolver no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica (LOO) da UEL uma estrutura envolvendo algumas técnicas para confeccionar dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs), e poder então a partir destes dispositivos confeccionados, obter sua emissão por estimulação elétrica (EL). Para tal foi utilizado primeiramente um polímero já bem conhecido na literatura, o MDMO-PPV. Em seguida, após o aprimoramento das técnicas de confecção e caracterização elétrica, foram então desenvolvidos outros dispositivos utilizando duas outras blendas que já estavam sendo estudadas no LOO. A blanda de PFO:P3HT, e a blanda de LaPPS 10:LaPPS 16:MDMO-PPV.

No capítulo 2 é feita uma breve revisão bibliográfica dos tópicos mais importantes necessários para a compreensão das propriedades ópticas e eletrônicas dos materiais e dos mecanismos de funcionamento dos dispositivos, tais como: formação do HOMO e LUMO, absorção e emissão em polímeros, transferência de energia, funcionamento dos OLEDs e diagrama de cromaticidade.

No capítulo 3 são descritas as técnicas experimentais que foram empregadas no decorrer deste trabalho, bem como um breve resumo e levantamento bibliográfico acerca dos polímeros utilizados. Ainda nesse capítulo são descritos minuciosamente os passos para a confecção de um dispositivo eletroluminescente, indo desde a preparação do substrato até a evaporação dos contatos metálicos do cátodo.

No capítulo 4 é feita a apresentação e discussão de todos os resultados obtidos no decorrer deste trabalho, abrangendo medidas ópticas e elétricas. Por fim, nos capítulos subsequentes são apresentadas as conclusões mais importantes, assim como os trabalhos publicados e as projeções futuras que darão continuidade não só a este, como também a novos trabalhos.

## 2 REVISÃO TEÓRICA

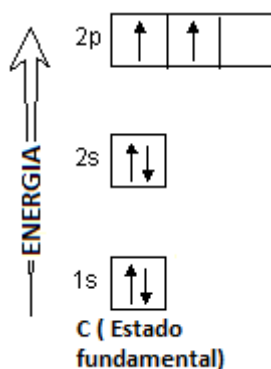
O objetivo deste capítulo é fornecer subsídios teóricos, através de um breve levantamento bibliográfico, para o entendimento dos tópicos mais importantes utilizados na apresentação e discussão dos resultados deste trabalho.

### 2.1 QUÍMICA DO CARBONO

Quando se trata de ligações químicas, é esperado que os elementos se comportem de uma maneira bem previsível, usualmente seguindo a regra do octeto para determinar as ligações que ocorrerão entre um conjunto de elementos. No entanto a regra do octeto se aplica somente ao número de ligações que cada átomo deve realizar, e nada diz a respeito da forma como estas acontecerão. Para entender melhor sobre como se dão as ligações entre os átomos faz-se necessário entender o processo de hibridização dos orbitais atômicos, que explica tanto a forma como os átomos se ligam, como também a mudança no número de ligações realizadas pelos átomos, assim como ocorre com o carbono.

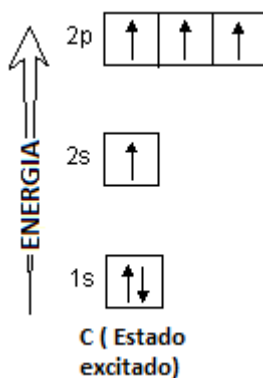
Este processo de hibridização dos orbitais ocorre em uma vasta gama de elementos químicos, porém recebe maior destaque nos casos do nitrogênio (N), oxigênio (O), e principalmente nos elementos da coluna 14 (IV, na antiga nomenclatura) da tabela periódica (C, Si, Ge, ...). A seguir serão explicados o processo e as principais hibridizações para o átomo de carbono C, elemento chave dos compostos orgânicos.

O átomo de carbono possui seis elétrons, distribuídos segundo a ordem energética,  $1s^2$ ,  $2s^2$ ,  $2p^2$ . Desta distribuição tem-se então que a camada mais interna,  $1s^2$  já está totalmente preenchida com seus dois possíveis elétrons, e, devido a sua grande energia de ligação, esta pode ser desconsiderada neste processo. Assim, sobram quatro elétrons distribuídos nas camadas  $2s$  e  $2p$ , sendo o orbital  $s$  completamente ocupado, e o orbital  $p$  parcialmente ocupado, apresentando somente dois dos seis elétrons que poderia comportar.



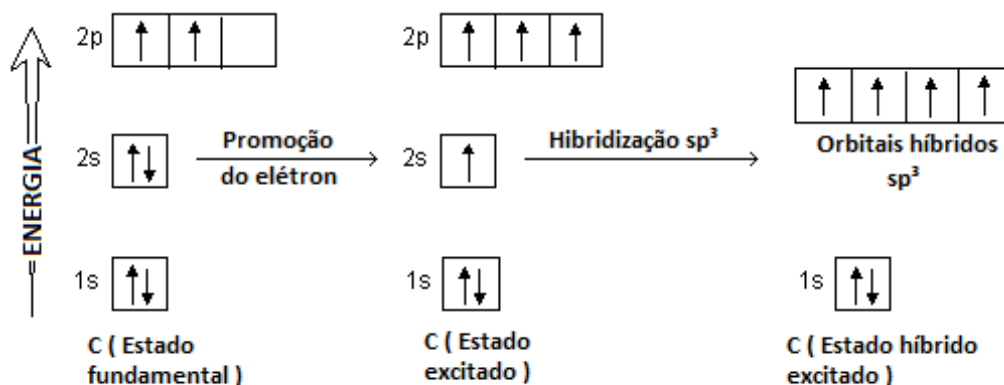
**Figura 2.1:** Distribuição dos elétrons em um átomo de carbono.

No entanto este estado de distribuição eletrônica não se mantém desta forma. O átomo de C sofre um processo conhecido por **hibridização**, o qual, para ser explicado, é didaticamente dividido em duas etapas: (I) – promoção e (II) – hibridização. Na **promoção**, um elétron do orbital  $2s$  recebe energia e é promovido para o orbital vago  $2p$ , resultando assim em uma nova configuração instável, como pode ser vista na Fig. 2.2. Deste estado promovido então o átomo segue para uma das possíveis hibridizações,  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ , as quais serão discutidas a seguir.



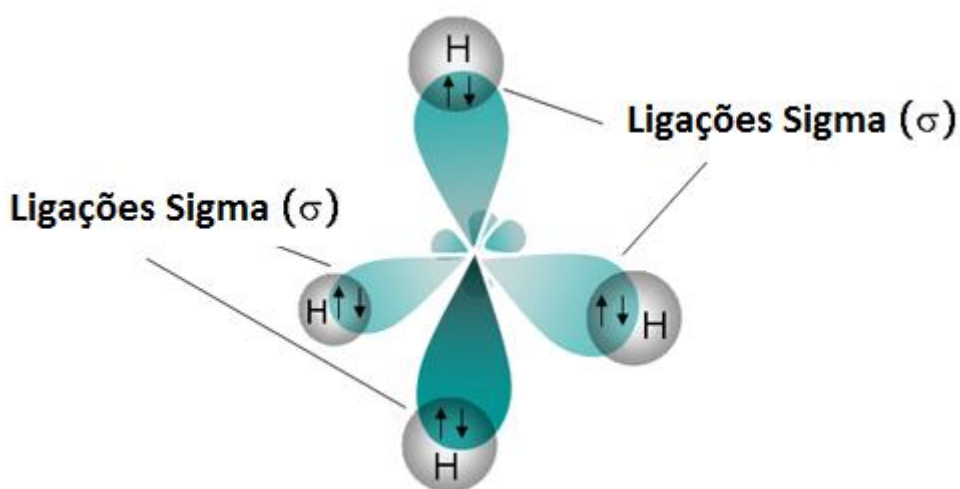
**Figura 2.2:** Distribuição dos elétrons em um átomo de carbono no estado de promoção/excitação.

*Hibridização  $sp^3$ .* O orbital  $s$  e os três orbitais  $p$  se hibridizam formando quatro orbitais híbridos  $sp^3$ , cuja energia é intermediária à energia dos estados  $2s$  e  $2p$ . Cada um destes orbitais  $sp^3$  comporta dois elétrons, e no caso do C, estão os quatro semi preenchidos com um elétron cada, possibilitando assim quatro ligações do tipo  $\sigma$  (*head-to-head*), como apresentado na Fig. 2.3. (MOORE et al., 2007)



**Figura 2.3:** Distribuição dos elétrons em um átomo de carbono em seu estado natural, promovido, e com hibridização  $sp^3$ .

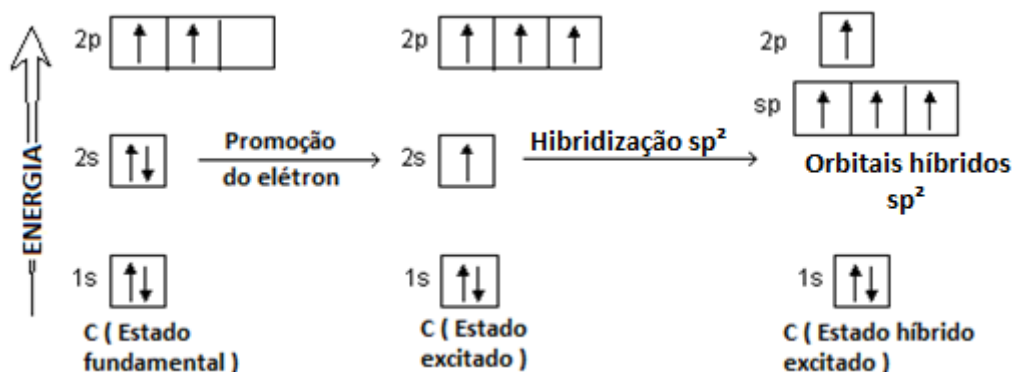
Neste caso as ligações formam um ângulo de  $109,5^\circ$  entre si (configuração tetragonal). Os exemplos mais simples e conhecidos deste tipo de hibridização são o metano ( $CH_4$ ), com quatro ligações iguais entre C e H, e o diamante ( $C_n$ ), onde só existem ligações entre carbonos com hibridização  $sp^3$ , formando uma rede com ligações fortes (Fig. 2.4).



**Figura 2.4:** Exemplo de ligação do carbono hibridizado na configuração  $sp^3$ , no caso do metano.

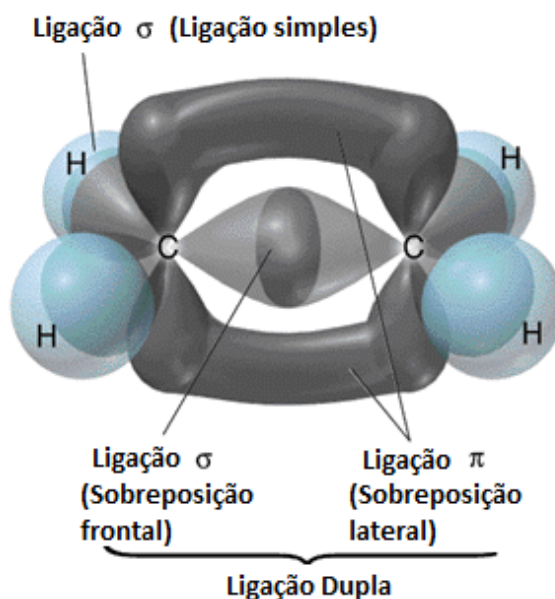
**Hibridização  $sp^2$ .** Neste tipo de hibridização, ponto chave dos polímeros semicondutores, também ocorre a formação de orbitais com energia intermediária entre  $s$  e  $p$ . O orbital  $s$  e dois dos três orbitais  $p$  se hibridizam formando três orbitais  $sp^2$  e um orbital  $p_z$ . Estes três orbitais  $sp^2$  comportam somente seis elétrons, e neste caso está parcialmente ocupado com três elétrons desemparelhados, os quais levarão a três ligações do tipo  $\sigma$ . O quarto elétron, nesta hibridização, mantém-se no orbital  $p$ , e a partir deste, é que realiza a ligação do tipo  $\pi$ , assim como representado na Fig. 2.5.

Esta ligação  $\pi$  aparece sempre em conjunto com outra ligação do tipo  $\sigma$ . Portanto, as ligações duplas são formadas por uma ligação  $\sigma$  (mais forte) e por uma ligação  $\pi$  (mais fraca).



**Figura 2.5:** Distribuição dos elétrons em um átomo de carbono em seu estado natural, promovido, e com hibridização  $sp^2$ .

As ligações  $\sigma$  do tipo  $sp^2$  apresentam ângulo de  $120^\circ$  entre si, e dentre os exemplos mais simples e comuns, destaca-se o etano ( $H_2C = C_2H$ ), onde a ligação dupla entre os carbonos é composta por uma ligação  $\sigma$  e uma ligação do tipo  $\pi$ , enquanto as ligações C-H ocorrem por interação dos orbitais  $sp^2(\sigma)$  com o orbital  $s(\sigma)$  do H. Outro exemplo desta hibridização é visto no caso do grafite, que apesar de apresentar somente ligações entre C, é muito mais frágil do que o diamante ( $sp^3$ ). Tal diferença ocorre devido à presença das ligações  $\pi$ , interplanares, cuja energia de ligação é bem menor do que a das ligações planares  $\sigma$ .

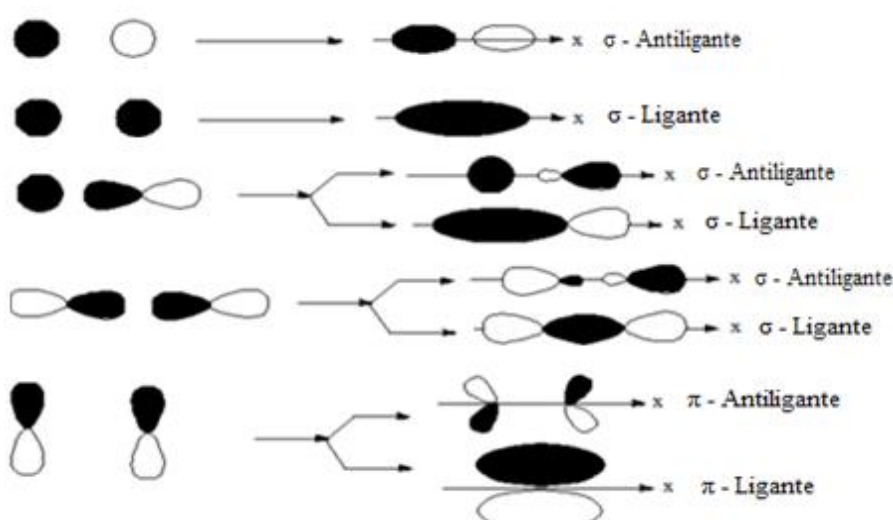


**Figura 2.6:** Exemplo de ligação do carbono hibridizado na configuração  $sp^2$ , no caso do etano.

## 2.2 FORMAÇÃO DE BANDAS EM SISTEMAS ORGÂNICOS CONJUGADOS

É conhecido que as características físicas e químicas de um composto se dão pelas interações dos elétrons de valência de cada átomo. Os orbitais atômicos de cada átomo podem ser descritos através da mecânica quântica, por uma função de onda específica, sendo que no caso dos compostos orgânicos as funções de interesse são as correspondentes aos orbitais  $s$ ,  $p$ , e  $sp^l$  (DIAS e da SILVA, 2012). No entanto, quando se trata das ligações entre átomos, deve-se passar dos orbitais atômicos para os orbitais moleculares, usualmente regidos pela Teoria do Orbital Molecular (TOM), e que são resultado da interação das funções de onda dos orbitais atômicos, formando, nos casos dos compostos orgânicos, orbitais do tipo  $\sigma$  e  $\pi$  (ATKINS, 2006).

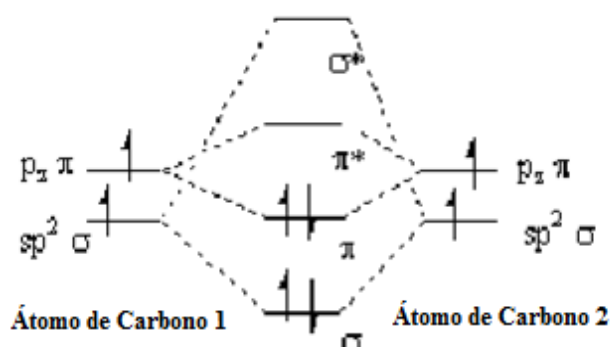
Orbitais  $\sigma$  são formadas pelas interações de orbitais atômicos  $sp-s$ ,  $sp-p$ ,  $p-s$  e  $s-s$ , onde os orbitais se ligam uns aos outros através de uma sobreposição direta. Já os orbitais  $\pi$  são formados somente por interações entre orbitais  $p-p$ , não se conectando diretamente. Neste caso, a ligação se forma lateralmente, através da sobreposição das funções de onda de cada um dos orbitais  $p$ . Isso faz com que as ligações do tipo  $\pi$  sejam mais deslocalizadas e fracas do que as ligações  $\sigma$ . Para representar tais orbitais e ligações é apresentada na Fig. 2.7, na qual estão representadas as ligações do tipo  $\sigma$  e  $\pi$ .



**Figura 2.7:** Representações das ligações  $\sigma$  e  $\pi$ , ligantes (*bonding*) e antiligantes (*anti-bonding*). Em preto são representadas regiões com elétrons, e em branco, sem. Adaptada de (NEPTEL).

<sup>1</sup> O que se trata por orbital  $sp$  aqui engloba todos os tipos de orbitais  $sp^1$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ , que são formados por uma combinação das funções de onda dos orbitais  $s$  e  $p$ .

Outro conceito importante quanto aos orbitais  $\sigma$  e  $\pi$  está relacionado à distribuição espacial das funções de onda que formam tais estruturas. Quando as funções de onda de dois orbitais atômicos se sobrepõem de forma  $\psi_+ = N(\psi_A + \psi_B)$ , ocorre a formação de orbitais do tipo ligante, representados por ( $\sigma$  e  $\pi$ ), enquanto que para sobreposições  $\psi_- = N(\psi_A - \psi_B)$ , ocorre a formação de orbitais antiligantes, representados por ( $\sigma^*$  e  $\pi^*$ ). Acontece que estas estruturas apresentam diferentes distribuições eletrônicas em torno do eixo de ligação, sendo que a energia de um estado antiligante ( $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ ) é maior do que a energia de um estado ligante ( $\sigma$ ,  $\pi$ ). Além disso, pelo fato das ligações  $\pi$  serem mais fracas que as ligações do tipo  $\sigma$ , estas apresentam maior energia potencial<sup>2</sup>. A seguir, na Fig. 2.8 é apresentado um diagrama representativo de ligações entre dois átomos de C.



**Figura 2.8:** Distribuição eletrônica dos orbitais em uma ligação entre dois átomos de C. Os estados  $1s$  e  $2s$  por estarem mais fortemente ligados ao núcleo não são apresentados. Os estados  $\sigma^*$  e  $\pi^*$  do orbital  $2p$  aparecem desocupados. Adaptada de (DIAGRAM of AKITA) e (ATKINS, 2006).

### 2.2.1 HOMO e LUMO

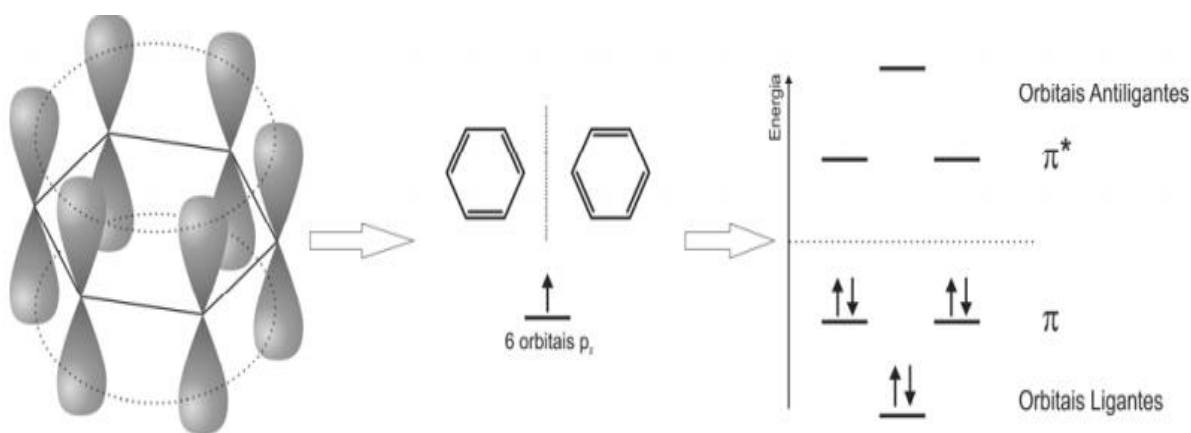
A partir da Fig. 2.8 é possível explicar alguns detalhes fundamentais sobre a importância das ligações  $\pi$  no material, bem como introduzir o conceito de HOMO e LUMO. A iniciar pela importância do estado  $\pi$ , esta se dá pela relação entre a energia dos estados  $\pi$  e dos estados  $\pi^*$ . A diferença de energia para conseguir transferir um elétron entre estes estados é da ordem de alguns poucos eV, correspondendo muitas vezes à radiação na região do visível. Desta forma diz-se que a importância da presença da hibridização do tipo  $sp^2$  está na capacidade destas ligações formarem ligações  $\pi$  que apresentam diferenças de energia na região do visível,

<sup>2</sup> Vale lembrar que nestes casos é trabalhado com energia negativa, ou seja, quanto menor a energia, mais fortemente ligado é o estado. Sendo assim, os estados mais energéticos é que representam as ligações de valência do material.

tornando assim interessantes de se explorar com aplicações em dispositivos emissores de luz e células solares, já que para transferir elétrons dos estados ocupados  $\sigma$  ou  $\pi$  para o estado desocupado  $\sigma^*$  é necessária uma quantidade de energia muito grande, o que permite desconsiderar estas interações.

Em relação aos conceitos de HOMO e LUMO, é possível iniciar sua explicação a partir da distribuição dos elétrons na ligação entre dois C, mostrado na Fig. 2.8. O estado  $\pi$  é o último ocupado com elétrons, o que faz dele o Orbital Molecular Ocupado mais Alto (do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital* – HOMO), enquanto o LUMO nesse caso é orbital  $\pi^*$  que é o Orbital Molecular mais Baixo Desocupado (do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* – LUMO).

Desta forma, pode-se dizer que o conceito de HOMO e LUMO, de uma maneira geral, aparece devido ao fenômeno de degenerescência do spin. A interação dos elétrons presentes nos orbitais  $p$  de átomos de carbono vizinhos gera as ligações  $\pi$ , que por sua vez originam as bandas  $\pi$ . Estas bandas  $\pi$  por sua vez comportam em si  $n$  sub-bandas  $\pi$ , sendo  $n$  o número de átomos de carbono presentes no composto em questão como, por exemplo, no anel de benzeno,  $n = 6$ . Considerando que cada sub-banda  $\pi$  pode comportar dois elétrons por átomo (daí a questão da degenerescência do spin), então no caso de um benzeno, com  $n = 6$ , teremos 6 sub-bandas  $\pi$ , das quais três delas, as de menor energia, estarão completamente ocupadas com dois elétrons cada (sub-bandas  $\pi$ ), e outras três estarão completamente vazias (sub-bandas  $\pi^*$ ). Como não há sub-bandas  $\pi^*$  ocupadas, o material é então classificado como semicondutor (ATKINS, 2006), assim como ocorre no caso dos compostos inorgânicos com as bandas de condução (BC) e banda de valência (BV).

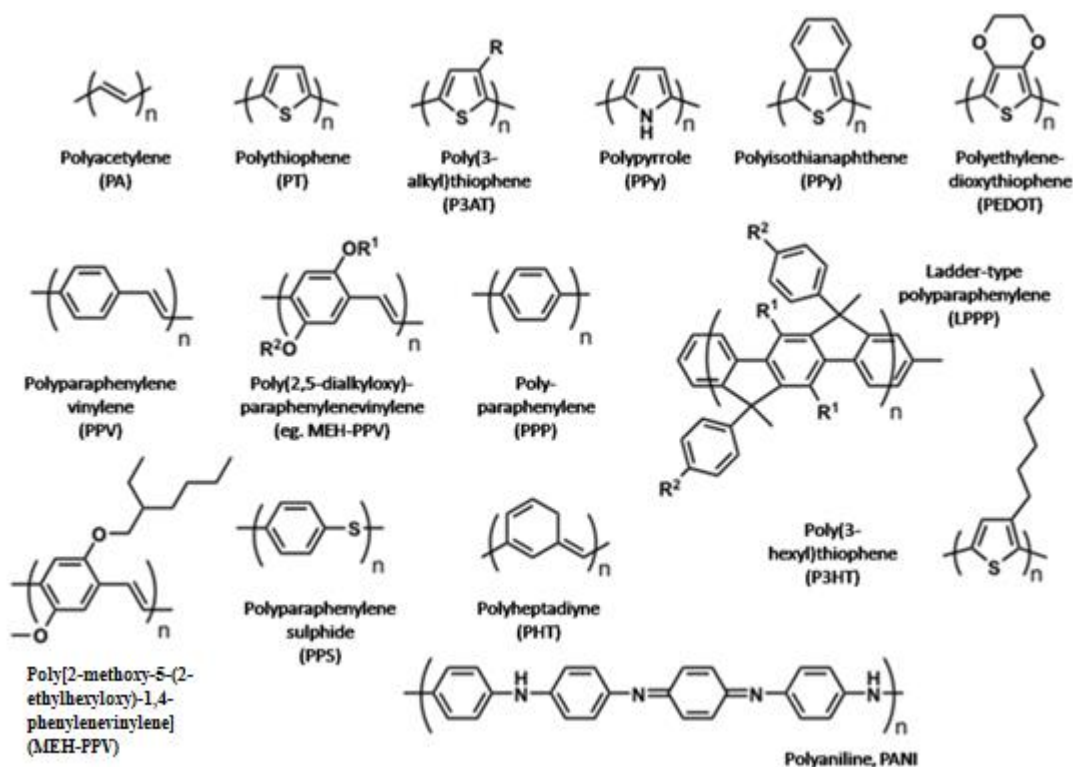


**Figura 2.9:** Representação das ligações do benzeno e distribuição dos elétrons em seus orbitais. Retirada de (FRANCHELLO, 2014).

A partir da análise do caso do benzeno é possível perceber que em moléculas conjugadas, naquelas que existe uma alternância entre ligações simples e duplas, pode-se desconsiderar as interações do tipo  $\sigma$ , devido a sua alta energia, deixando a caracterização das propriedades ópticas do material por conta das ligações  $\pi$ .

### 2.3 MOLÉCULAS E POLÍMEROS CONJUGADOS

Ligações do tipo  $\pi$  são o ponto chave na determinação dos níveis HOMO e LUMO dos materiais, e conseqüentemente, de suas propriedades ópticas e elétricas. Com base nisso, e em tudo que foi apresentado anteriormente, é possível dizer que as estruturas semicondutoras que apresentam absorção e/ou emissão na região do visível são principalmente aquelas que apresentam a cadeia principal conjugada. Alguns exemplos destas estruturas são apresentados na Fig. 2.10.



**Figura 2.10:** Exemplos de moléculas e polímeros semicondutores. Adaptação de <http://chembridge2013.blogspot.com.br/>.

Apesar de alguns polímeros e moléculas apresentarem o mesmo número de C na cadeia principal, e, conseqüentemente, ligações  $\pi$ , suas propriedades são alteradas com base

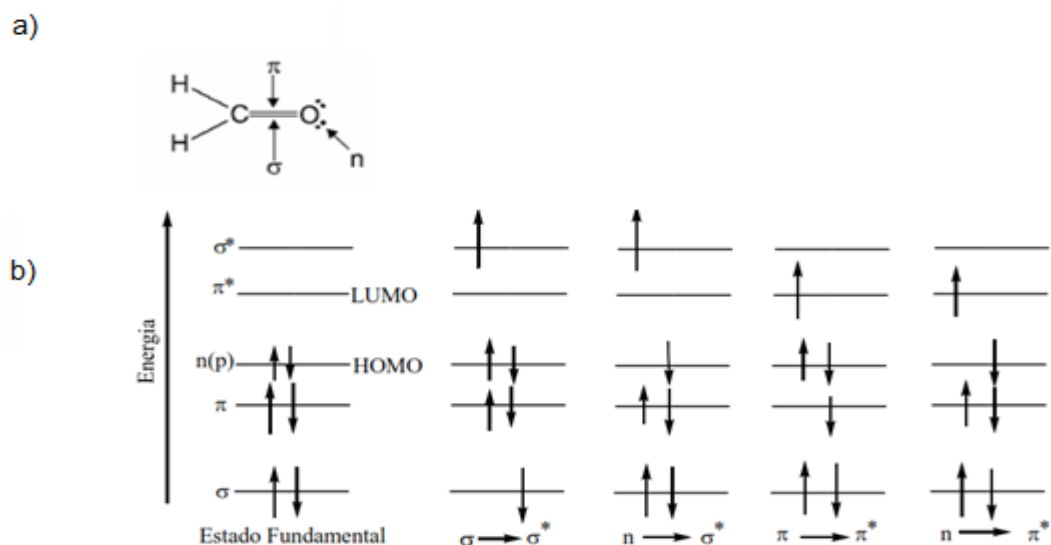
nas estruturas conectadas à cadeia principal. Em geral, quando estas estruturas secundárias agem como centros doadores ou receptores de elétrons, elas acabam por modificar as propriedades do material, enquanto nos casos de estruturas do tipo alquil ( $C_nH_{2n+1}$ ), estas modificam a solubilidade do composto (no caso de polímeros), agindo como espaçadores entre as cadeias principais.

## 2.4 INTERAÇÃO DA LUZ COM SISTEMAS ORGÂNICOS

Como discutido anteriormente, os polímeros conjugados apresentam propriedades interessantes para aplicações tecnológicas, seja em relação à sua absorção, em células solares (OPVs), ou sua emissão, em diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs). Aqui tenta-se explicar um pouco como se dá a interação dos fótons com as moléculas orgânicas, desde sua absorção, resultando na promoção de um elétron, até a emissão da molécula, quando este elétron retorna para o estado fundamental.

### 2.4.1 *Absorção e Emissão*

Quando um fóton com energia adequada interage com uma molécula ocorre a excitação de um elétron, inicialmente presente no estado  $S_0$  (estado fundamental), para um estado excitado  $S_1$  (primeiro estado excitado). Uma vez promovido, este elétron tende a retornar para seu estado fundamental, seja por meio de processos radiativos (emissão de luz, luminescência), ou então por processos não radiativos (vibrações na rede, fônons). Abaixo são apresentadas a estrutura (Fig. 2.11 a), e algumas das possíveis transições eletrônicas (Fig. 2.11 b) que podem ocorrer na excitação de um formaldeído.



**Figura 2.11:** As ligações (a) e as transições eletrônicas (b) para o formaldeído. Fig. obtida de (VALEUR, 2001).

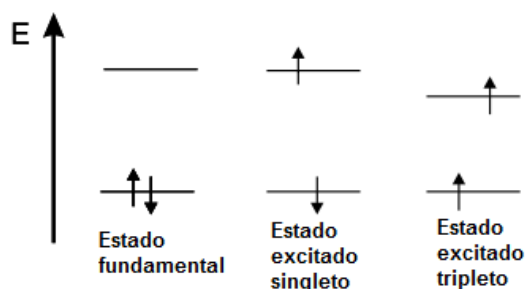
No caso do formaldeído, é possível notar a presença de um orbital não citado anteriormente. Representado pela letra **n**, este é um orbital não ligante que aparece devido a presença do(s) par(es) isolado(s), (*lone pair*, em inglês), presentes principalmente em moléculas que contenham N, O e/ou S. Como o nome sugere (pares isolados), este é um estado já preenchido com dois elétrons, os quais não são compartilhados com outros átomos e, por apresentar energia superior à do orbital  $\pi$ , muitas vezes acabam formando o HOMO das estruturas orgânicas onde aparecem, sendo também denominados camada de valência. Geralmente a energia das transições eletrônicas segue a seguinte ordem (VALEUR, 2001):

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$$

Ao tratar tanto da absorção quanto da emissão, é importante levar em conta o spin dos elétrons envolvidos no processo. Segundo a regra de exclusão de Pauli, o par de elétrons presentes no estado fundamental singleto deve necessariamente apresentar *spins* opostos (+1/2 e -1/2), o que gera um **spin total**  $S=0$ . A excitação por um fóton não deve alterar o estado de spin do elétron, mantendo  $S=0$ . Assim, tanto o estado fundamental  $S_0$  quanto o estado excitado  $S_1$  devem apresentar a mesma **multiplicidade de spin** ( $M = 2S+1$ )  $M=1$ , sendo conhecida portanto como uma transição entre estados singletos. Uma das regras de seleção diz que transições envolvendo estados de diferentes multiplicidades de *spin* são proibidas.

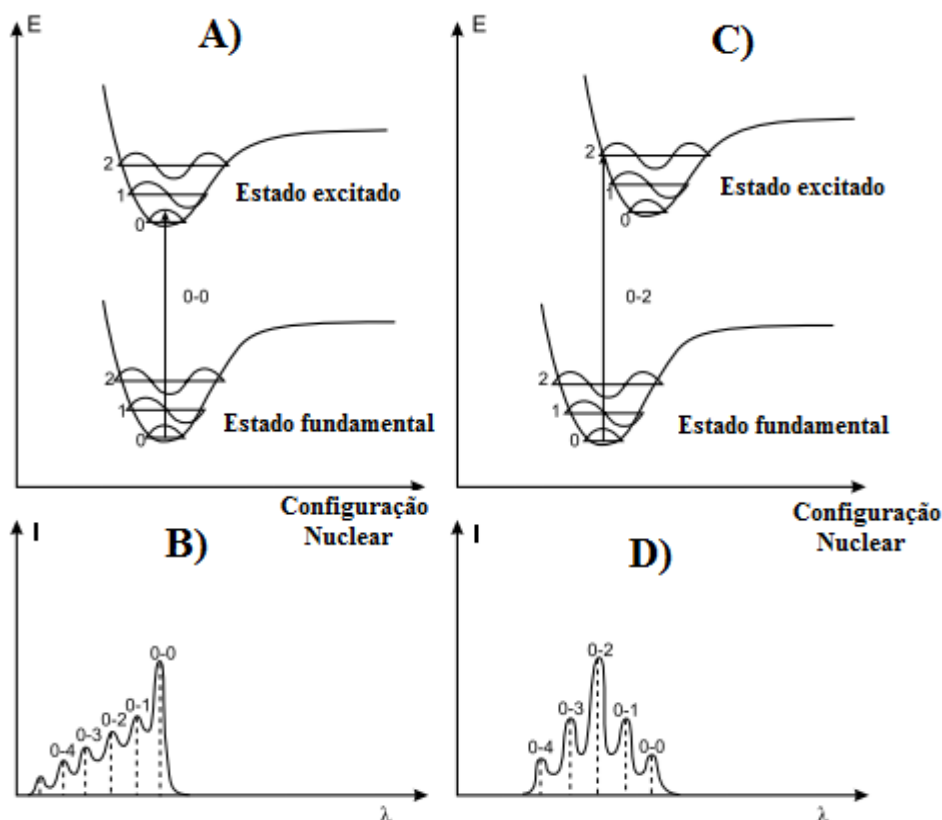
No entanto, determinadas circunstâncias, como a presença de átomos pesados em meio à estrutura da molécula, podem fazer com que o *spin* do elétron promovido se altere (*spin flip*), ficando paralelo ao do outro elétron, e conseqüentemente alterando tanto o *spin* total

$S=1$ , quanto a multiplicidade de *spin*  $M=3$ . Neste caso, a transição não mais ocorre de  $S_0 \rightarrow S_1$ , mas sim de  $S_0 \rightarrow T_1$ , onde  $T_1$  é conhecido como estado excitado tripleto, cuja energia é inferior à energia do  $S_1$  (ATKINS, 2006). Uma representação dessas transições pode ser vista na Fig. 2.12.



**Figura 2.12:** Distinção dos estados singleto e tripleto. Adaptada de (VALEUR, 2001).

Uma vez definidas as transições eletrônicas entre os estados, é necessário então entender um pouco mais sobre a absorção. Sabemos que as distribuições eletrônicas dos estados ligantes e antiligantes são distintas, sendo que no estado ligante os núcleos estão mais próximos que no antiligante (ATKINS, 2006). Sendo assim, a configuração de uma molécula é diferente para seus estados fundamental e excitado. Segundo o princípio de Franck-Condon, como o elétron possui massa muito inferior à do núcleo, pode-se dizer que sua transição do estado eletrônico fundamental para o estado excitado ocorre muito mais rapidamente do que a resposta do núcleo a tal mudança de configuração eletrônica. Assim, o elétron tende a manter uma configuração nuclear no estado excitado bem próxima a que ele tinha quando no estado fundamental, realizando uma transição vertical (FRANCK e DYMOND, 1926) (DIAS e da SILVA, 2012) (KLESSINGER e MICHL, 1995). Como pode ser observado entre as configurações A e B na Fig. 2.13, os estados vibracionais associados a cada configuração nuclear são obtidos ao resolver a equação de Schödinger para um oscilador anarmônico (potencial de Morse). Já para os casos C e D, o que se têm é um deslocamento entre os estados fundamental e excitado (C), o que acaba resultando em uma diferença nas intensidades das transições eletrônicas, apresentadas em D.



**Figura 2.13:** Exemplos de transição eletrônica, princípio de Franck-Condom, para duas diferentes configurações entre estados fundamental e excitado. Traduzida de (VALEUR, 2001).

Por fim, ainda em relação à absorção (Fig. 2.13) deve-se destacar as transições que podem ocorrer, bem como suas probabilidades e intensidades. A transição mais intensa, e conseqüentemente com maior probabilidade de acontecer são as verticais (Franck-Condom), respeitando a posição e a forma da curva de potencial. Segundo a distribuição de Boltzmann à temperatura ambiente a quase totalidade das moléculas estão no estado vibracional mais baixo do estado fundamental. Transições do estado vibracional 0 do estado eletrônico fundamental para o estado vibracional 0 do estado eletrônico excitado são conhecidas por transições puramente eletrônicas (0-0). Já as demais transições vibracionais são representadas por 0-1, 0-2, 0-3, ..., e retratam o que se chama de transições vibracionais entre estados eletrônicos diferentes. Suas intensidades dependem exclusivamente da posição e da forma das curvas de potencial, assim como descrito anteriormente (VALEUR, 2001) (HAYWARD, 2002) (TURRO, 1991).

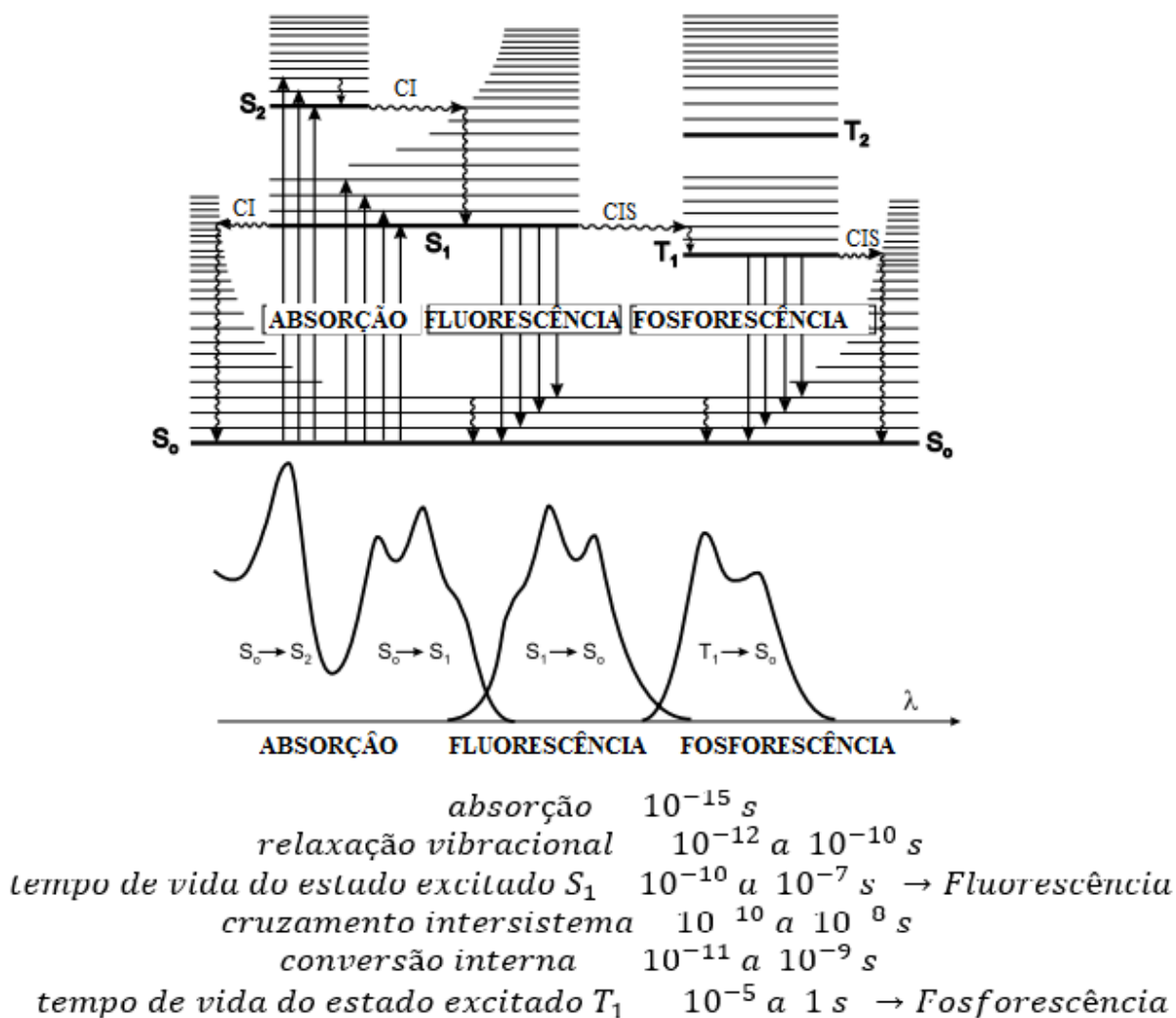
Uma vez discutidos os mecanismos de absorção das amostras, serão agora discutidos os processos de **emissão de radiação**. Podendo ocorrer devido a diversos mecanismos, a emissão de luz de um corpo pode se dar de forma radiativa, ou não radiativa. No caso da emissão radiativa temos por exemplo a fotoluminescência, eletroluminescência,

termoluminescência, bioluminescência, dentre outros, dependendo da maneira como o material é excitado. Nesta seção será dado enfoque à luminescência, a qual pode ser classificada quanto ao tempo de emissão por: fluorescência e fosforescência. Enquanto a fluorescência está relacionada com as transições do tipo singleto-singleto, mais rápidas ( $10^{-10}$  a  $10^{-7}$  s), a fosforescência é uma transição tripleto-singleto, proibida pelas regras de seleção, e por esse motivo, apresenta um tempo muito maior ( $10^{-6}$  a 1 s) (VALEUR, 2001) (LAKOWICZ, 2007).

Uma das formas mais convenientes de expressar as transições eletrônicas e os demais processos que ocorrem em uma molécula é utilizando o diagrama de Jablonski, representado a seguir, na Fig. 2.14. Nele  $S_0$ ,  $S_1$  e  $S_2$  representam os estados singletos fundamental, primeiro eletrônico excitado e segundo eletrônico excitado, respectivamente. De forma equivalente,  $T_1$  e  $T_2$  representam os estados eletrônicos excitados tripleto. As linhas finas acima de cada estado eletrônico (S e T) representam os estados vibracionais.

Ao ser promovido para o estado excitado, o elétron tende, por meio de vibrações na rede, ir para o estado vibracional menos energético do estado eletrônico excitado em que se encontra, e então a partir deste, decair para o estado eletrônico fundamental emitindo então radiação. Quando esta recombinação ocorre entre estados singletos, onde o caso mais comum é a transição  $S_1 \rightarrow S_0$ , temos então o fenômeno chamado de **fluorescência**. É comum observar que o espectro de emissão das amostras se encontra em maiores comprimentos de onda, quando comparado aos espectros de absorção (Regra de Stokes). Isto acontece porque na absorção ocorre a excitação de um elétron do estado vibracional 0, do estado eletrônico fundamental, para um estado vibracional (0, 1, 2, 3, ...) do estado eletrônico excitado. Por outro lado, na emissão, o elétron decai a partir do estado vibracional 0 do estado eletrônico excitado para um estado vibracional (0, 1, 2, 3, ...) do estado eletrônico fundamental (Fig. 2.14) (VALEUR, 2001) (LAKOWICZ, 2007).

A emissão radiativa caracterizada pela transição tripleto-singleto ( $T_1 \rightarrow S_0$ ), conhecida por fosforescência, é decorrente de uma transição proibida, e acaba ocorrendo devido a processos como o acoplamento *spin*-órbita, o qual permite a mudança no *spin* do elétron (VALEUR, 2001).



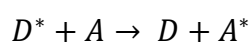
**Figura 2.14:** Diagrama de Jablonski e tempos de transição e emissão. Adaptada de (VALEUR, 2001).

A conversão interna, representada por CI no diagrama, indica um processo não radiativo (seta ondulada) no qual o elétron decai, conservando seu *spin*, de um estado singleto mais energético para um estado singleto menos energético ( $S_2 \rightarrow S_1$  ou  $S_1 \rightarrow S_0$ ) através de vibrações na rede. Já o cruzamento inter-sistema, CIS, é outro processo não radiativo que associa dois estados com multiplicidade de *spin* diferentes. Por meio de interações *spin*-órbita é possível que o elétron passe de  $S_1 \rightarrow T_1$ , ou mesmo de  $T_1 \rightarrow S_0$ , envolvendo também as vibrações da rede devido à diferença de energia entre  $S_1$  e  $T_1$ . Vale destacar que os CIS são transições que, apesar de serem a princípio proibidas, ocorrem rápido o suficiente para poderem “competir” com as CI e a fluorescência. Além disso, este tipo de conversão pode ser favorecida com a utilização de átomos pesados (Pb, Br) em meio às cadeias das moléculas (VALEUR, 2001).

Para um maior entendimento sobre os estados tripletos, suas emissões e interações com os estados singletos, é proposta a leitura do artigo de revisão (KÖHLER e BÄSSLER, 2009), intitulado *Triplet states in organic semiconductors*.

## 2.5 TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

A transferência de energia é parte fundamental dos processos estudados neste trabalho. Para entender a essência deste processo, nomeamos uma molécula inicialmente no estado excitado como doadora (D), e uma molécula inicialmente no estado fundamental como aceitadora (A). A molécula doadora interage com a molécula aceitadora, transferindo energia para esta, colocando-a no estado excitado. Como consequência, a molécula doadora volta para seu estado fundamental. Esquemáticamente, este processo pode ser descrito da seguinte maneira:



onde a notação \* representa a molécula no estado excitado. Este processo de transferência de energia pode ser observado tanto na interação de moléculas iguais, homotransferência, quanto na interação de moléculas diferentes, heterotransferência. Existem processos de transferência de energia tanto radiativos, como não radiativos. Além disso, para que ocorra a transferência de energia, é necessário que exista uma sobreposição, mesmo que parcial, da emissão do D, com a absorção do A (VALEUR, 2001) (BRÜTTING e ADACHI, 2012).

No caso de moléculas iguais, homotransferência, mas com diferentes comprimentos de conjugação, é comum observar a transferência de energia das moléculas menores para as maiores, causando assim um deslocamento na emissão da amostra para menores energias, fenômeno este conhecido por deslocamento de Stokes (em inglês, *Stokes Shift*) (VALEUR, 2001).

Como citado, temos dois tipos de transferência de energia, a radiativa, e a não radiativa. Abordando primeiramente a transferência **radiativa**:

Este tipo de transferência se dá através do processo de emissão e absorção de um fóton. A molécula D\* decai para seu estado fundamental D, a partir da emissão de um fóton com energia  $h\nu$ . Este fóton por sua vez é absorvido pela molécula A, a qual passa então para o estado excitado A\*. Para que este tipo de transferência ocorra, é necessário que a separação

entre as moléculas seja superior ao comprimento de onda do fóton emitido. Uma característica marcante deste processo aparece no espectro de emissão das amostras, onde é possível notar uma mudança (diminuição da intensidade) na região de sobreposição dos espectros de emissão do D e de absorção do A. Alguns autores não consideram este processo radiativo como transferência de energia, mas sim como emissão e reabsorção.

No caso da transferência de energia **não radiativa**:

Este tipo de transferência pode ser dividida em duas categorias: as transferências tipo Dexter, que retratam casos de interação quadrupolo-dipolo e transferências de cargas (por sobreposição de orbitais), ambos em curtas distâncias; e as transferências tipo Förster, conhecidas também por transferência de energia por ressonância, cujo raio de interação é muito maior, e ocorrem entre interações dipolo-dipolo.

As transferências tipo Dexter, como se baseiam em interações de curtas distâncias, interações entre estados de *spin* com diferentes multiplicidades, e transferência de carga, como no caso de uma célula fotovoltaica, não são de grande interesse para este trabalho, e portanto, serão deixadas de lado.

No caso das transferências tipo Förster, comuns de se observar em blendas poliméricas, trabalha-se com um mecanismo de interação assim como discutido na abertura desta seção, com o par doador – aceitador. A separação limite entre as moléculas, para que se tenha transferência de energia através da interação dipolo-dipolo, é chamada de raio de Förster. Na distância equivalente ao raio de Förster (< 10 nm) a probabilidade de transferência de energia é igual a probabilidade de decaimento radiativo. Uma característica marcante neste tipo de transferência é a visível diminuição na emissão das estruturas doadoras, assim como a redução no seu tempo de vida de emissão (VALEUR, 2001)

Vale destacar que o valor do raio de Förster pode variar muito de acordo com a morfologia das amostras e filmes estudados. Morfologicamente, caso se trabalhe com moléculas com extensas ramificações, acaba-se tendo uma maior dificuldade na transferência de energia, dada a separação entre as moléculas, enquanto que para pequenas moléculas, e pequenas cadeias poliméricas, existe uma maior facilidade para que tal transferência ocorra, visto a proximidade destas (VALEUR, 2001).

A expressão para a taxa de transferência de energia para a interação de Förster é dada por:

$$k = \left(\frac{1}{\tau}\right) \left(\frac{R_0}{r}\right)^6$$

onde  $r$  representa a distância entre o doador e o aceitador,  $\tau$  o tempo de vida da fluorescência do doador na presença do aceitador, e  $R_0$  é o raio de Förster. Portanto, a taxa de transferência de energia depende basicamente da distância entre as moléculas doadora e aceitadora, e da sobreposição das bandas de emissão e absorção destas.

Neste trabalho, como as blendas estudadas utilizam baixas concentrações de material aceitador, e, ainda, como a excitação da blenda é sempre realizada em regiões onde não há a absorção do material aceitador, garante-se então que estudamos casos onde existe transferência de energia, tanto na blenda de PFO:P3HT, quanto na blenda de LaPPS 10:LaPPS 16:MDMO-PPV.

## 2.6 DISPOSITIVOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ (OLEDs)

O termo OLED vem do inglês *Organic Light Emitting Diode*, que significa Diodo Orgânico Emissor de Luz. Estas estruturas, apesar de apresentarem funcionamento parecido com os tradicionais LEDs (GARG et al.,2008) (SCHUBERT, 2006), utilizam-se de compostos orgânicos para a composição de sua camada ativa ao invés de materiais inorgânicos, como o GaAs.

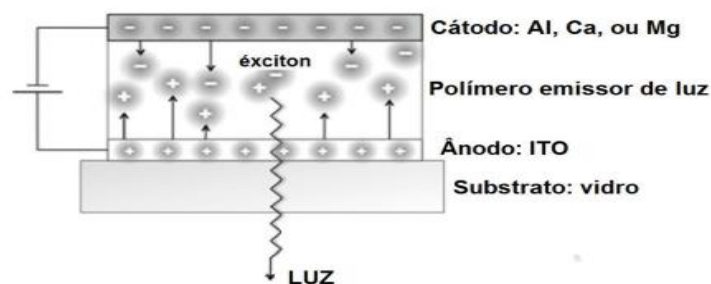
Os OLEDs de uma maneira geral podem ser divididos em alguns subgrupos, de acordo com o tipo de camada orgânica utilizada. Se a camada orgânica for constituída de um polímero semicondutor, os dispositivos fabricados recebem o nome de PLEDs (*Polymer LEDs*); exemplos de polímeros usados para esse fim são o PF polifluoreno (*polyfluorene*), e o PPV poli(p-fenileno-venileno), (*poly(p-phenylenevinylene)*). Outra possibilidade é utilizar moléculas de baixo peso molecular como camada ativa; os chamados SMOLEDs (*Small Molecule Organic LEDs*) são fabricados utilizando, por exemplo, moléculas como o Alq<sub>3</sub> Tris (8-hidroxi-quinolato)alumínio (*Tris(8-hydroxyquinolato)aluminium*), o Perileno (*Perylene*) e o Pentaceno (*Pentacene*). Por fim, existe ainda a possibilidade de que esta camada orgânica seja constituída por blendas poliméricas, ou outros tipos de combinações entre polímeros e moléculas de baixo peso molecular.

### 2.6.1 Eletroluminescência

Como o próprio nome sugere, a emissão de luz em um OLED se dá através da excitação elétrica deste material. Para tal, realiza-se a injeção de portadores de cargas através dos eletrodos do dispositivo, por meio da aplicação de uma diferença de potencial. Esta diferença de potencial provoca o deslocamento destes portadores dentro do material, passando dos eletrodos para a camada ativa, com os elétrons sendo injetados e se movendo no LUMO, e os buracos no HOMO. Quando estes portadores de carga se encontram na camada ativa, eles formam uma estrutura conhecida por éxciton, o qual emite radiação luminosa, caracterizando a emissão do dispositivo.

Assim como ocorre na emissão por excitação óptica, tratada no item 2.4.1, a presença de armadilhas (*traps*) e de outros defeitos no material, como quebras e torções nas cadeias do polímero, oxidações da cadeia, longas ramificações conjugadas, presença de impurezas, dentre outros (LIU e CHEN, 2007), fornecem outras opções para os portadores, que levam, muitas das vezes, a decaimentos não radiativos. Além disso, no caso dos dispositivos OLEDs em geral, podem surgir problemas quanto ao local da recombinação dos portadores. Quando os portadores se encontram nas proximidades dos eletrodos, também não ocorre a emissão de luz, devido à dissociação dos éxcitons.

Para ilustrar o que foi tratado acima, apresenta-se a seguir, na Fig. 2.15, um esquema da recombinação dos pares elétron-buraco, e a emissão de luz no dispositivo.

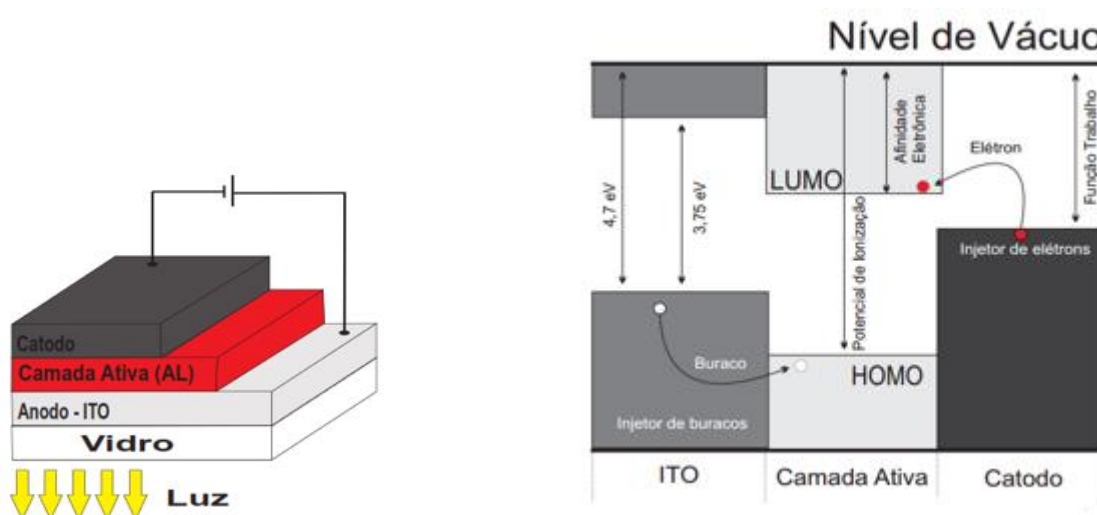


**Figura 2.15:** Esquema representativo da recombinação dos portadores em um OLED. Retirada de (WOUK, 2014).

## 2.6.2 As Possíveis Arquiteturas dos OLEDs e o Diagrama de Níveis de Energia no Dispositivo

O dispositivo mais básico que se pode construir é composto por três camadas, dois eletrodos (injetores de cargas), sendo pelo menos um destes semitransparentes, e a camada ativa. Na Fig. 2.16 é possível observar dois contatos metálicos, catodo e anodo, envolvendo o composto orgânico, comumente conhecido por camada ativa, ou, AL (do inglês, *active layer*). Pela nomenclatura, apesar de trabalhar com três camadas, costuma-se classificar este tipo de dispositivo como um OLED monocamada, não se considerando os eletrodos como camadas.

Ainda na Fig. 2.16 é apresentado o diagrama dos níveis de energia do dispositivo monocamada, fazendo uso de ITO como material do anodo, e o vidro como substrato. Nesta mesma figura também é possível destacar o que se conhece por Afinidade Eletrônica (*Electronic Affinity – EA*), que representa a predisposição do material em atrair elétrons, e é caracterizada pela diferença entre a energia do LUMO e o nível de vácuo (0 eV), Potencial de Ionização (*Ionization Potential – IP*), que se dá pela diferença de energia entre o HOMO e o nível de vácuo, e caracteriza a energia necessária para remover um elétron do material, ionizando-o, e a Função Trabalho (*Work Function –  $\Phi$* ) que representa a energia mínima para remover um elétron de um metal.



**Figura 2.16:** Esquema representativo da estrutura, à esquerda, e do diagrama de níveis de energia, à direita, de um OLED monocamada, onde utiliza-se vidro revestido com ITO como ânodo.

Apesar de funcional na grande maioria das vezes, esta configuração de dispositivo não apresenta grande eficiência na emissão de luz. Isso ocorre devido a alguns motivos, dos quais podemos destacar os seguintes:

- Desequilíbrio entre a velocidade dos portadores de carga nas estruturas;
- Grande descasamento entre as bandas dos eletrodos e do polímero;
- Alta possibilidade de formação do éxciton nas proximidades dos eletrodos.

A começar pela diferença de velocidade dos portadores no material, esta diferença de velocidade faz com que o percurso percorrido pelas cargas seja desigual, fazendo assim com que um grupo de portadores se aproxime mais do eletrodo oposto, e desta forma, o éxciton se dissocie sem emitir. Isso ocorre porque existe uma diferença na mobilidade dos portadores no material, fazendo assim com que diferentes tipos de portadores caminhem através do material em tempos diferentes. No caso dos polímeros, é comum encontrar materiais que apresentem uma maior mobilidade de buracos, do que de elétrons, assim como ocorre, por exemplo, com o P3HT (SHI, 2013).

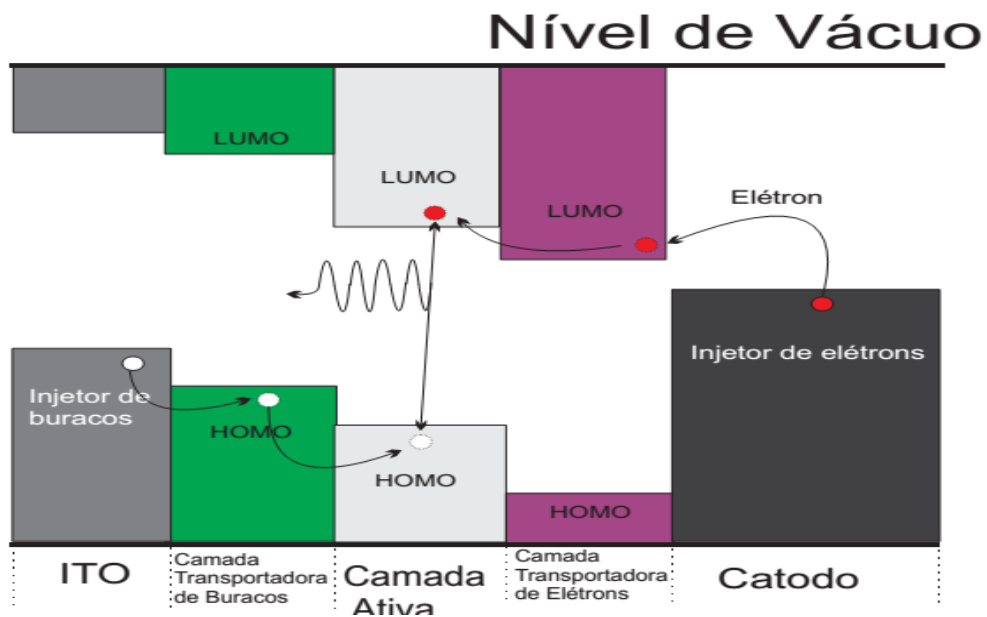
O segundo ponto destacado se refere à facilidade ou dificuldade dos portadores migrarem de um material para outro. Quanto maior for a diferença de energia entre a função trabalho do Anodo e o HOMO do polímero e a diferença de energia entre a função trabalho do Catodo e o LUMO do polímero, mais alta será a barreira de potencial que os portadores terão de atravessar, e conseqüentemente, menor a probabilidade disso acontecer.

Quanto à recombinação das cargas no dispositivo, a d.d.p aplicada faz com que as cargas se movimentem entre as camadas dentro do dispositivo, assim como representado nas Figs. 2.15 e 2.16. No caso de um dispositivo monocamada com camada ativa muito fina os portadores devem percorrer um caminho muito curto para saírem de um eletrodo e chegarem ao outro, diminuindo assim a probabilidade dos portadores se recombinarem na camada ativa. Já para dispositivos com camada ativa muito espessa, o tempo de recombinação das cargas é inferior ao necessário para que estas se aproximem o bastante para se recombinarem, e então poder decair emitindo luz.

A utilização de outros materiais na fabricação do dispositivo, tal como a camada transportadoras de buracos (do inglês *Hole Transporting Layer* – HTL) cria um degrau intermediário entre o anodo e o HOMO do polímero, facilitando assim o transporte dos buracos para a camada ativa e, conseqüentemente, aumentando a eficiência do dispositivo. Além disso, esta camada transportadora de buracos serve também como camada bloqueadora de elétrons.

Sendo assim, além desta camada criar um degrau intermediário que facilita a passagem dos buracos, ela também dificulta a passagem dos elétrons do LUMO do polímero para o anodo, criando um tipo de reservatório de elétrons na camada ativa do dispositivo. No caso da camada transportadora de elétrons (do inglês *Electron Transporting Layer* – ETL), o princípio geral é o mesmo, porém agora agindo como degrau intermediário entre o catodo e o LUMO da AL, e bloqueando a passagem dos buracos do HOMO.

Para ilustrar esta associação de camadas transportadoras, é apresentada na Fig. 2.17 o diagrama de energias de um dispositivo tricamada. Nesta figura é representada a forma comum como as cargas são injetadas no dispositivo, sendo o anodo (representado pelo ITO) o eletrodo injetor de buracos, e o catodo, o eletrodo injetor de elétrons. Este padrão é adotado de forma a facilitar a injeção dos portadores no dispositivo, tentando diminuir a barreira de potencial que deve ser superada para que ocorra a injeção das cargas. Para confeccionar dispositivos mais eficientes, faz-se necessário estudar qual a melhor combinação de materiais para se utilizar em cada eletrodo, de forma que não ocorra um descasamento muito grande entre os níveis dos materiais, facilitando a injeção de portadores no material. Para facilitar a injeção de elétrons no dispositivo é comum a utilização de eletrodos de LiF/Al e/ou Ca para o cátodo, visto que o valor da função trabalho destes materiais é bem menor do que a do Al e Ag, mais comumente utilizados. O problema na utilização destes materiais está em sua fácil oxidação, que conseqüentemente, gera problemas no dispositivo.



**Figura 2.17:** Estrutura das camadas de um OLED tricamada.

## 2.7 CLASSIFICAÇÃO DA LUZ EMITIDA

Ao trabalharmos com a luz, principalmente na parte relacionada às cores, é necessário seguir um critério de classificação padrão para a radiação luminosa emitida pelas fontes. Tais critérios de classificação garantem que para a maior parte da população, a cor emitida pela fonte luminosa seja sempre igualmente classificada.

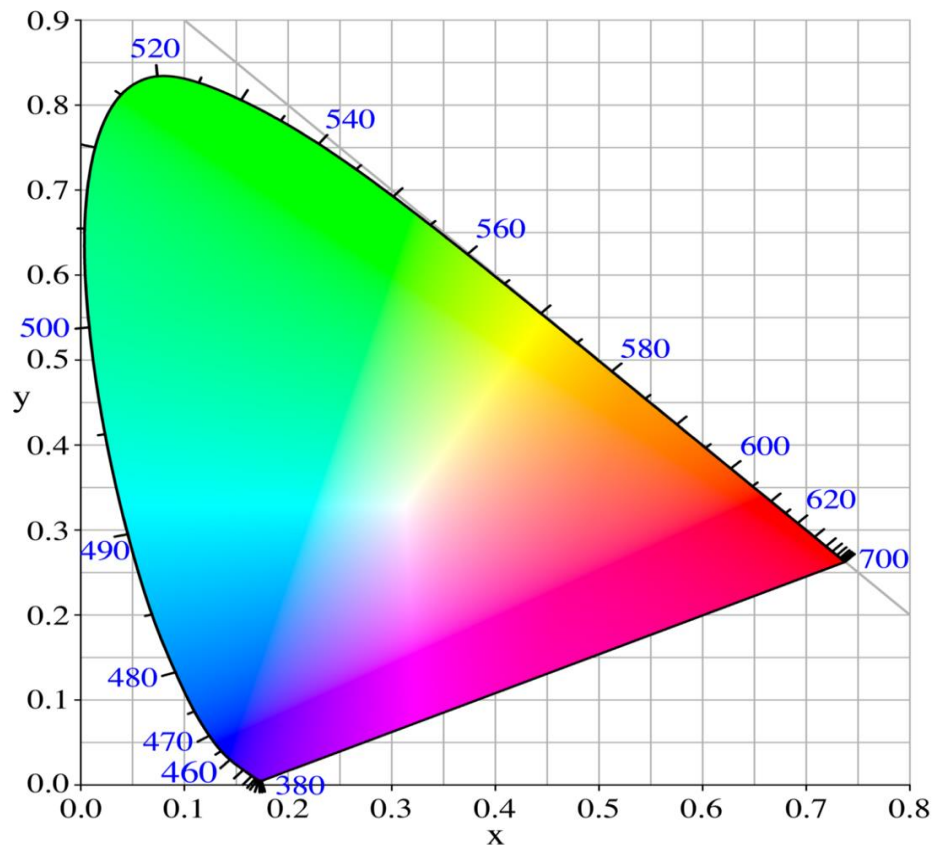
Atualmente existem diversos tipos de classificações que podem ser adotadas na classificação de uma fonte luminosa, sendo uma das mais conhecidas as adotadas pela Comissão Internacional de Iluminação (do francês, *Commission Internationale de L'Éclairage*, *CIE*).

### 2.7.1 *Commission Internationale de L'Éclairage (CIE)*

Criado em 1931, o padrão de classificação para cor adotado pela CIE é utilizado até hoje, e tem como base dois sistemas de classificação da radiação luminosa, o RGB (*red green blue*) *color space* e o XYZ *color space*, sendo esta segunda, resultado de uma transformação na base de classificação RGB<sup>3</sup> (BRETEAU, 2015). Neste trabalho adotamos o diagrama de cromaticidade xy, onde o par de coordenadas (x,y) representa a cor de emissão da fonte luminosa no diagrama CIE de 1931, apresentado na Fig. 2.18.

---

<sup>3</sup> No sistema RGB utiliza-se uma escala para o diagrama de cromaticidade que abrange valores tanto positivos quanto negativos (primeiro e segundo quadrantes) em um eixo de coordenadas (**r:g**). Já no caso do sistema XYZ, é realizada uma conversão para que o diagrama de cromaticidade apresente somente valores positivos (primeiro quadrante) no eixo de coordenadas (**x:y**).



**Figura 2.18:** Diagrama de cromaticidade CIE 1931. Destaque para a coordenada (0,33;0,33) que representa a cor branca.

A construção do diagrama acima apresentado foi realizada com base no experimento de tri-estímulo, que toma por base a observação de fontes RGB combinadas de distintas maneiras a fim de se obter as curvas de ajuste e percepção às diferentes cores. Maiores detalhes sobre o experimento e sobre as funções utilizadas na construção do diagrama CIE podem ser obtidos em (SHAW, 1997), (BRETEAU,2015) e (NASSAU, 2001).

Neste trabalho utilizamos uma tabela para Excel na qual fornecemos os valores da intensidade de emissão para determinados comprimentos de onda, e então são calculadas automaticamente as coordenadas CIE.

### 3 AMOSTRAS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Retratam-se aqui as noções gerais sobre os materiais que serão utilizados no trabalho, bem como o processo de confecção dos dispositivos. Em seguida, é apresentado um resumo geral das técnicas experimentais utilizadas para caracterizar os materiais e dispositivos.

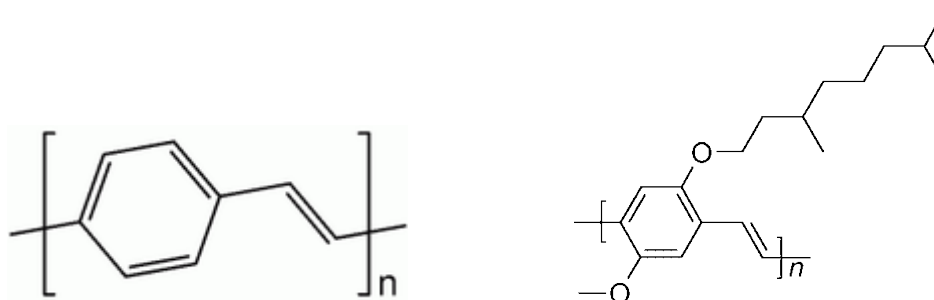
#### 3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Nesta seção serão mostrados detalhes da estrutura química dos compostos que foram estudados neste trabalho, bem como os seus valores de HOMO (Orbital Molecular Mais Alto Ocupado do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*), LUMO (Orbital Molecular Mais Baixo Desocupado do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e energia de banda proibida (em inglês, *gap*), de cada material separadamente.

##### 3.1.1 MDMO-PPV

Em 1990 (BURROUGHES e BRADLEY, 1990) conseguiram os primeiros resultados de eletroluminescência de filmes de PPV. A partir disso, tanto o PPV, quanto seus derivados passaram a receber grande destaque nas pesquisas, sendo minunciosamente estudados. Até hoje, devido a sua grande aplicabilidade, é possível encontrar diversos trabalhos que se utilizam do MDMO-PPV (QUITES et al., 2014) (SHIN et al., 2014) (PRANAITIS et al., 2014) (CAO et al., 2014) (SOYLU, 2014) (GASPAR et al., 2014).

MDMO-PPV, é a sigla dada ao polímero [poli((2 –metóxi– 5 – (3',7', - dimetil octiloxi)) – 1,4 –fenilenovinileno)] ,[*poly((2 –methoxy– 5 – (3',7', - dimethyloctyloxy)) – 1,4 – phenylenevinylene)*], o qual é um derivado do conhecido PPV, [poli(p-fenilenovenileno)] ,[*poly(p-phenylenevinylene)*]. As estruturas químicas tanto do PPV, quanto do MDMO-PPV são mostradas na Fig. 3.1.



**Figura 3. 1:** Representação das estruturas químicas dos polímeros PPV, à esquerda, e MDMO-PPV, à direita.

O MDMO-PPV apresenta a mesma estrutura da cadeia principal, do inglês *backbone*, que o PPV, a qual é composta por uma unidade fenil (*phenyl*) (anel benzênico, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), ligada a uma cadeia vinil (*vinyl*) (-CH=CH<sub>2</sub>). O que o diferencia do PPV são as ramificações nos carbonos 2 e 5: 2-metoxi(CH<sub>3</sub>-O), 5 - (3',7', - dimetiloctiloxi) (estrutura central CH<sub>3</sub>-O-C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>, com duas cadeias laterais CH<sub>3</sub> nos carbonos 3 e 7).

Quanto à solubilidade do MDMO-PPV, esta se dá em solventes orgânicos como tolueno, xileno, clorofórmio, dentre outros. Seus valores de HOMO, LUMO e energia de banda proibida (*gap*) são próximos de 5,4, 3,2 e 2,2 eV, respectivamente, com variações em torno de ± 0,2 eV, de acordo com a referência adotada (SIGMA-ALDRICH, 2014) (MENDÉZ-PINZÓN et al., 2010) (SHIN et al., 2014). Suas emissões (eletroluminescência e fotoluminescência) ocorrem na região entre 550 (2.25 eV) e 750 (1.65 eV) nm, apresentando pico em torno de 650 nm (1.90 eV) (ALONSO et al., 2009), enquanto sua absorção se dá em torno de 490 nm (2.53 eV) (WANG et al., 2010).

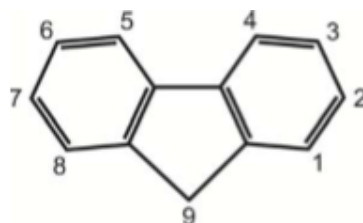
A emissão do MDMO-PPV desloca-se para menores energias (laranja – vermelho) se comparada à emissão do PPV puro (verde). Este deslocamento ocorre devido à presença das cadeias laterais em sua estrutura.

### 3.1.2 Polifluorenos: PFO, PDHF (LaPPS 10), PDHFPPV (LaPPS 16)

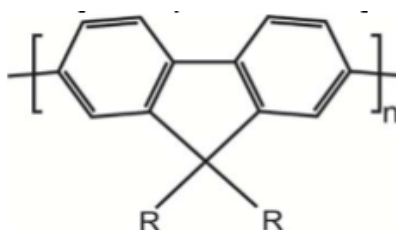
#### 3.1.2.1 Polifluorenos em geral

A estrutura dos fluorenos é composta basicamente por dois anéis aromáticos, conectados entre si na parte central (composto conhecido por bifenilo (*biphenyl*)). Além disso,

estes dois anéis se conectam a um carbono externo, que passa a ocupar a posição 9 na cadeia (Fig. 3.2), assim como pode ser visto na Fig. 3.3. A característica poli vem da agregação consecutiva de diversos meros de fluoreno.



**Figura 3. 2:** Representação das posições dos carbonos no fluoreno.



**Figura 3. 3:** Representação da estrutura de um polifluoreno.

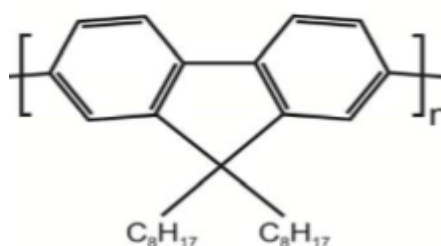
Os polifluorenos (*polyfluorenes*) começaram a ser utilizados na fabricação de dispositivos para emissão de luz azul desde 1993 (UCHIDA et al., 1993). Hoje em dia os fluorenos se destacam principalmente por sua utilização como materiais do tipo hospedeiro (*host*), utilizados principalmente na fabricação de blendas com emissão branca.

Sua solubilidade se dá principalmente em solventes orgânicos, e depende principalmente do tamanho das cadeias que são utilizadas como radicais, agregadas ao carbono número 9. Quanto maior o radical utilizado, maior a solubilidade do composto.

Por fim, é importante destacar que esta família de polímeros apresenta alguns problemas relacionados à degradação. Quando este tipo de polímero é trabalhado em ambiente aberto, não inerte, nota-se o surgimento de uma emissão na região do verde. Esta emissão é devido a fluorenona (*fluorenone*), que advém da presença de um oxigênio no lugar do C da posição 9 (LEE et al., 1999) (MONTILLA et al., 2007).

### 3.1.2.2 PFO

Quando se utilizam dois radicais octil (*octyl*) acoplados ao nono C, os polifluorenos (*polyfluorenes*) passam então a ser chamados de poli(9,9dioctilfluoreno) (*Poly(9,9dioctylfluorene)*), ou de forma mais comum, PFO, ou F8, cuja estrutura é apresentada abaixo, na Fig. 3.4.

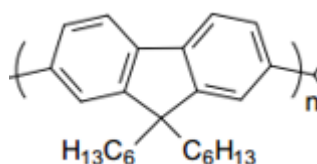


**Figura 3. 4:** Representação da estrutura do (Poly(9,9'dioctylfluorene)), PFO.

O PFO apresenta um alto energia de banda proibida (*gap*) de energia, da ordem de 3,1 eV, com seus valores de HOMO e LUMO em torno de 5,7 e 2,6 eV, respectivamente. (LIAO et al., 2000) (CAMPBELL et al., 2001). Sua absorção se dá em torno de 400 nm (3.09 eV) (CHEN et al., 2005), enquanto suas emissões de PL e EL apresentam picos eletrônico e vibracionais nas regiões de 423, 446 e 477 nm, 2.93, 2.78 e 2.60 eV, respectivamente (CHEN et al., 2005) (ROMERO et al., 2009).

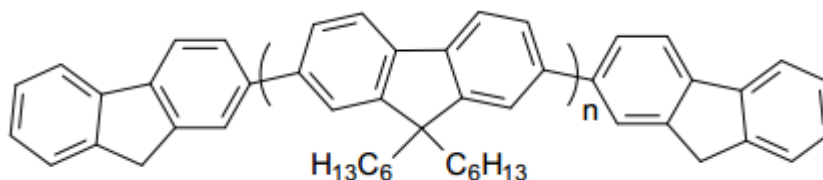
### 3.1.2.3 PDHF e LaPPS 10

Assim como no caso do PFO, o PDHF poli(9,9dioctilfluoreno) (*Poly(9,9'dihexylfluorene)*), é decorrente da substituição dos radicais do carbono 9 por outra cadeia, neste caso, dois radicais hexil (*hexyl*). Sua estrutura é apresenta na Fig. 3.5.



**Figura 3. 5:** Representação da estrutura do (Poly (9,9'dihexylfluorene)), PDHF.

O LaPPS 10, polímero confeccionado no Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa, de Curitiba, poli(2,7 – 9,9' – dihexilfluoreno-diol) ,(Poly (2,7 – 9,9' – dihexylfluorene-diol)), apresenta uma pequena modificação em relação à estrutura do PDHF. Neste polímero são colocados dois monômeros de fluoreno fechando as cadeias do PDHF.

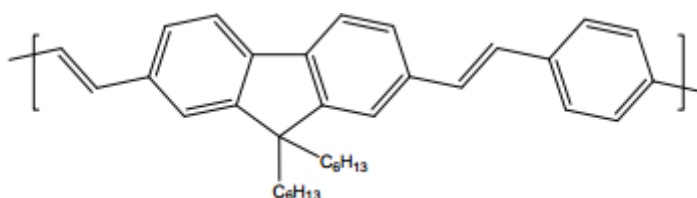


**Figura 3. 6:** Representação da estrutura do LaPPS 10.

Apresentando um *gap* de 3,1 eV, e com HOMO e LUMO em torno de 5,6 e 2,5 eV, respectivamente, o polímero apresenta um pico de absorção em 392 nm, e picos de emissão de PL (eletrônico e vibracionais) em 423, 442 e 483 nm, respectivamente (CHEN et al., 2006) (TRAN-VAN et al., 2002). Já para a EL, percebe-se uma grande mudança nas contribuições das emissões, se comparadas à PL, privilegiando e alargando a emissão em torno do pico em 488 nm, e diminuindo as intensidades dos picos em 450 e 425 nm. Além disso, tem-se ainda um pequeno ombro de emissão na região de 580 nm (ASSAKA et al., 2004).

#### 3.1.2.4 PDHFPPV (LaPPS 16)

O PDHFPPV é um copolímero, formado a partir dos PDHF e do PPV. Sua cadeia principal (*backbone*) é conjugada, assim como a do PDHF e do PPV separadamente. Sua estrutura é apresentada na Fig. 3.7.



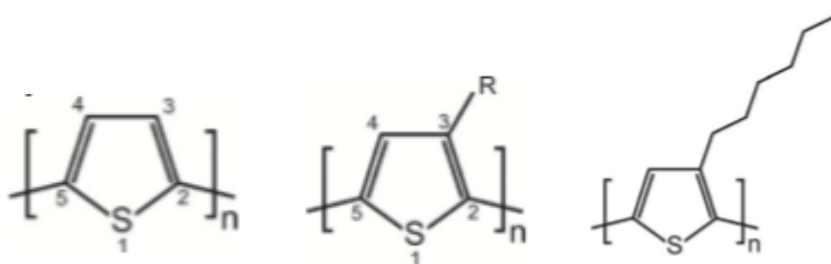
**Figura 3. 7:** Representação da estrutura do LaPPS 16 (PDHFPPV).

Com *gap* de 2,56 eV, HOMO e LUMO de 5,60 e 3,04 eV, respectivamente (LEE, et al., 2003). O PDHFPPV apresenta absorção na região entre 350 e 500 nm, apresentando o máximo de absorção em 440 nm. Já os picos de PL se apresentam em 480 e 513 nm, além de um ombro próximo a 550 nm. No caso da EL, a emissão se estende de 460 a 600 nm, apresentando um pico centrado em 500 nm (NOWACKI et al., 2012) (CHO et al., 1997).

### 3.1.3 P3HT

Conhecido por sua mobilidade eletrônica de buracos (BAGUI e IYER, 2014) (CHOULIS et al., 2004) (HAN et al., 2014), o P3HT é muito utilizado na fabricação de células solares, aparecendo principalmente em blendas com materiais como PCBM, F8BT (GASPAR et al., 2014) (KIM et al., 2005) (LI et al., 2014) (PEI et al., 2014). No entanto, também é possível encontrar referências de seu uso na confecção de OFETs (SHI et al., 2013), transistores de efeito de campo, e até mesmo em OLEDs (para emissão na região do laranja – vermelho) (TSAI et al., 2014) (SEOUL e KIM, 2000).

A estrutura química do P3HT poli(3-hexiltiofeno) ,*[poly(3-hexylthiophene)]*, é uma das possíveis variações da família do P3AT, poli(3-alkiltiofeno) ,*[poly(3-alkylthiophene)]*, o qual, por sua vez é uma modificação da estrutura básica do PT, politiofeno (*polythiophene*), com a introdução da cadeia lateral na posição 3 do anel tiofeno. Tais estruturas podem ser visualizadas abaixo, na Fig. 3.8.



**Figura 3. 8:** Representação das estruturas químicas dos polímeros PT, à esquerda, P3AT, ao centro, e P3HT, à direita.

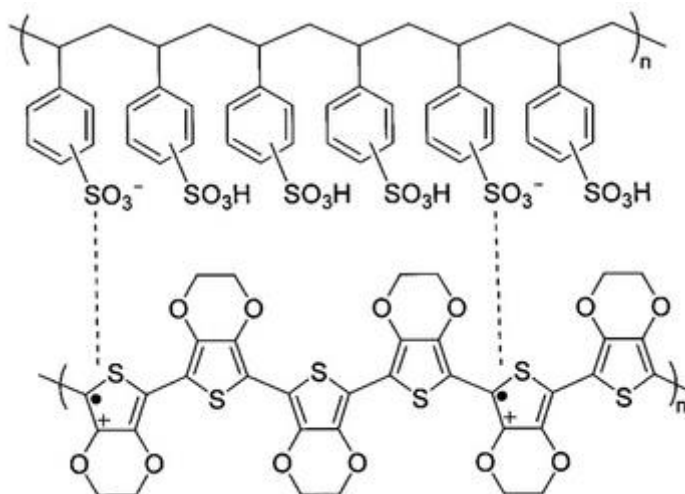
O P3AT, é formado por um anel tiofeno, juntamente a um acoplamento de um radical alquil (*alkyl*) ( $C_nH_{2n+1}$ ) no carbono da posição três. O P3HT nada mais é do que a utilização da cadeia hexil (*hexyl*) ( $C_6H_{13}$ ) no lugar do radical genérico, alquil (*alkyl*).

A cadeia principal do P3HT, o politiofeno (*polythiophene*), também apresenta alternância de ligações simples e duplas, o que faz com que o P3HT possa ser considerado um polímero conjugado. Quanto à sua solubilidade, o P3HT também se mostra solúvel em solventes orgânicos, como tolueno, diclorobenzeno, xileno, dentre outros. Isso ocorre pela presença da cadeia lateral longa, do tipo alquil (*alkyl*).

Os valores de HOMO, LUMO e *gap* deste polímero estão em torno de 5,0, 3,17 e 2,0 eV, variando de  $\pm 0,1$  eV de acordo com a referência adotada (GONG et al., 2011) (VELDMAN et al., 2009) (ZHAO et al., 2011) (IRWIN et al., 2013). Com relação à sua absorção, esta se dá entre 400 e 650 nm, com destaque para o pico de absorção em 550 nm, e um ombro na região de 600 nm. Quanto às suas emissões, ambas ocorrem na faixa que vai de 600 a 800 nm, com picos em 640 e 720 nm. No caso da PL o pico mais energético é privilegiado; enquanto na EL, destaca-se o pico menos energético (FRANCHELLO, 2014) (NISHINO et al., 1995).

#### 3.1.4 PEDOT:PSS

O PEDOT:PSS é um polímero de alta viscosidade, formado pela interação dos polímeros PEDOT e PSS, assim como apresentado na Fig. 3.9. Conhecido por sua boa condutividade, alta transparência à pequenas espessuras, solubilidade em água e por sua alta estabilidade em atmosfera não controlada (SAINT-AUBIN et al., 2014), o PEDOT:PSS é muito empregado como camada transportadora de buracos/ bloqueadora de elétrons, na fabricação de dispositivos eletrônicos, como OLEDs, OPVs e OFETs.



**Figura 3. 9:** Estrutura dos polímeros: PSS, na parte superior, e PEDOT, na parte inferior. A interação entre estes dois polímeros (linhas pontilhadas) dá origem ao PEDOT:PSS.

Devido à sua grande aplicabilidade e importância, é comum encontrar diversos trabalhos que retratam um estudo minucioso acerca do PEDOT:PSS e suas propriedades. Trabalhos sobre o controle da deposição em diferentes atmosferas, rotações e temperaturas (SAINT-AUBIN et al., 2014), sobre a influência da condutividade e valor de HOMO no desempenho de OLEDs (COOK et al., 2014), e mesmo sobre seu uso como eletrodo na fabricação de dispositivos (OUYANG, 2013).

Com valores de HOMO variando entre 5.0 e 5.2 (YANG et al., 2013) (XU et al., 2009) na ausência de tratamentos especiais, e valor nulo para o LUMO, o PEDOT:PSS na maioria das vezes é tratado como um metal sintético, ou seja, trata-se o HOMO como a função trabalho  $\Phi$  (XU et al., 2009) (COOK et al., 2014).

### 3.2 PREPARAÇÃO DAS BLENIDAS E SOLUÇÕES

Aqui são apresentados os detalhes técnicos como: fornecedores dos materiais, concentração e solvente utilizado em cada uma das soluções preparadas. Mostra-se ainda a configuração dos níveis HOMO e LUMO nas estruturas de cada dispositivo confeccionado.

Os polímeros MDMO-PPV, PFO e P3HT foram obtidos da empresa Sigma-Aldrich, enquanto o PEDOT:PSS (1,3 wt %) foi obtido da empresa Lumtec. Os polímeros LaPPS 10 e LaPPS 16 foram sintetizados no Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa, na cidade

de Curitiba – PR e cedidos pelo prof. Dr. Jeferson Ferreira de Deus. Por fim, as lâminas de ITO ( $15 \Omega/\square$ ) foram obtidas da empresa Hudson Surface Technology.

As soluções utilizadas no trabalho foram preparadas com três dias de antecedência em relação à sua utilização, e deixadas no agitador magnético, protegidas da luminosidade durante todo o tempo.

Para o MDMO-PPV, utilizou-se solução de 15 mg/mL, com tolueno como solvente. Para a blenda de LaPPS 10:LaPPS 16:MDMO-PPV, para todas as concentrações adotadas, as quais serão exemplificadas no decorrer do trabalho, utilizou-se como solvente o clorofórmio. Por fim, para a blenda de PFO:P3HT (95:05), com concentração 10 mg/mL, utilizou-se como solvente o diclorobenzeno (DCB). A preparação desta blenda foi feita seguindo as proporções indicadas em peso, sendo realizada primeiramente a pesagem de todos os materiais separadamente, e então, após isso, foram colocados os dois materiais juntos em um mesmo recipiente, onde foi adicionado o solvente.

No caso do PEDOT:PSS, utilizou-se a solução comprada, já diluída em água.

### 3.3 PROCESSO DE CONFECÇÃO DOS DISPOSITIVOS

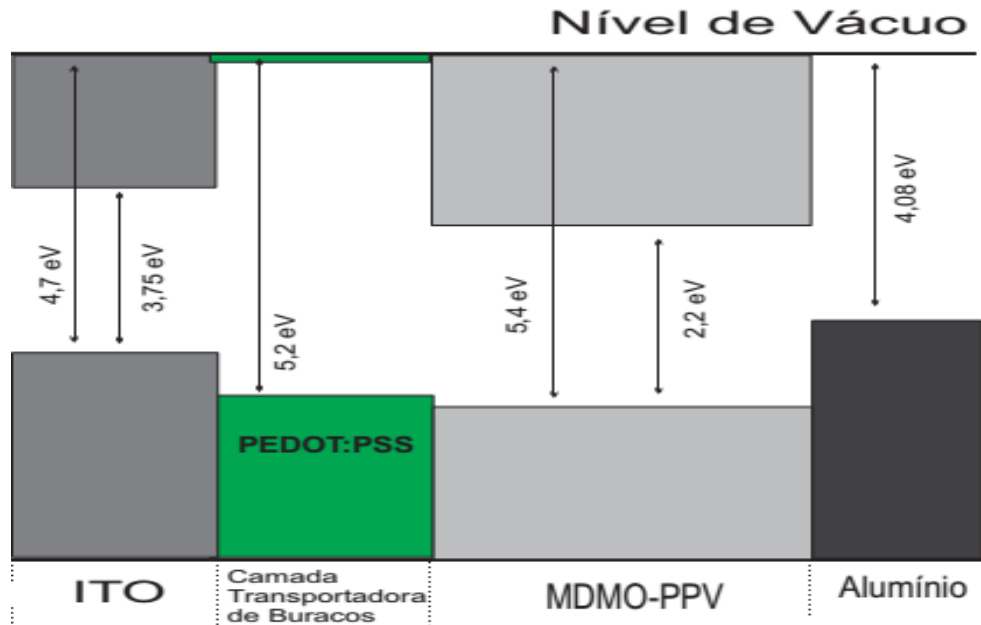
O processo de confecção do dispositivo aqui apresentado vai desde o corte dos substratos de Vidro:ITO, até a deposição dos contatos metálicos, utilizando uma evaporadora.

#### 3.3.1 *Estrutura dos OLEDs*

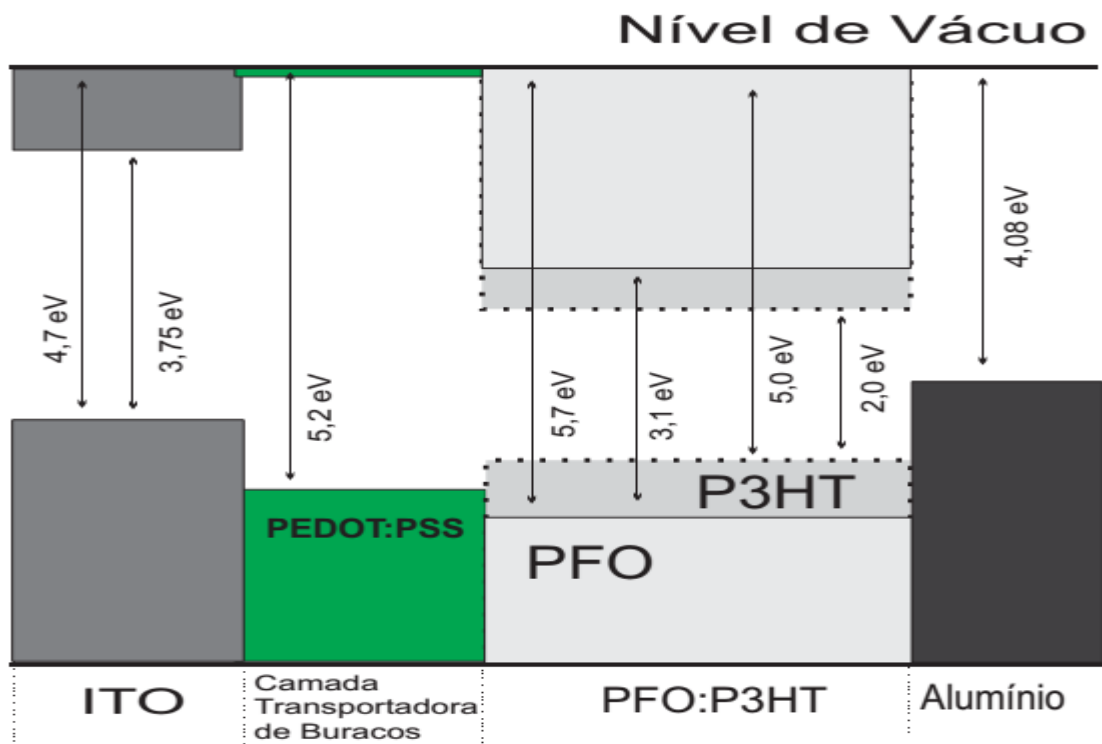
Os dispositivos confeccionados neste trabalho utilizam um substrato de vidro recoberto com ITO, sobre o qual é depositada uma fina camada de um polímero transportador de buracos, o PEDOT:PSS. Em seguida a esta camada é depositada a camada ativa do polímero (no caso do MDMO-PPV), ou então da blenda polimérica (PFO:P3HT ou LaPPS 10:LaPPs 16:MDMO-PPV).

Nas Figs. 3.10, 3.11 e 3.12, respectivamente, estão apresentados os esquemas das estruturas dos níveis HOMO, LUMO, *gap* e função trabalho dos dispositivos

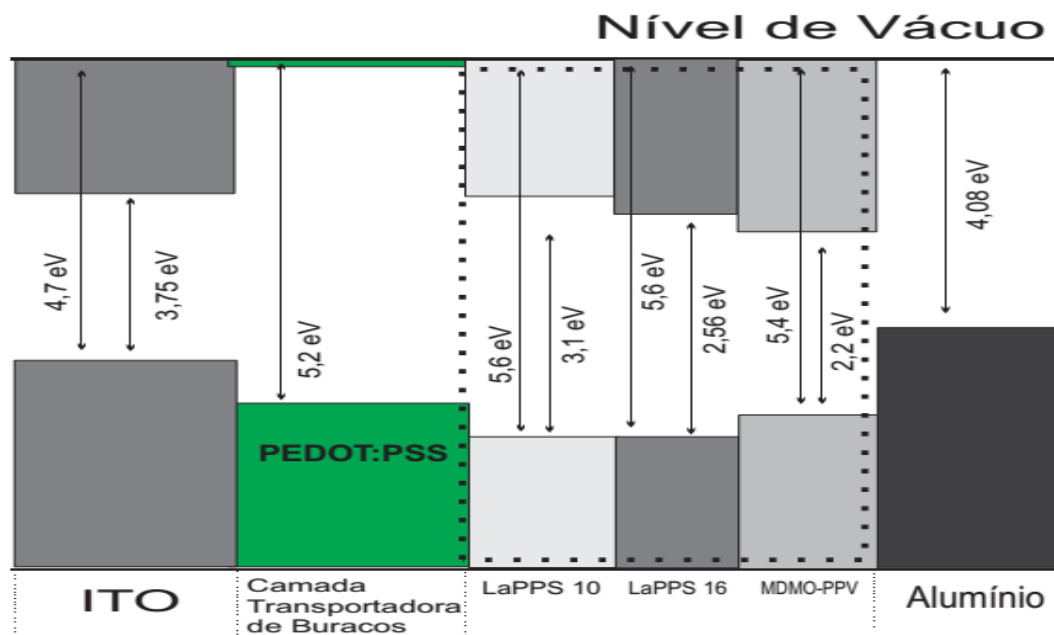
confeccionados. Os valores adotados para cada material estão descritos e referenciados nos subtópicos do item 3.1 deste trabalho.



**Figura 3. 10:** Esquema das estruturas HOMO e LUMO de um dispositivo bicamada utilizando o MDMO-PPV.



**Figura 3. 11:** Esquema das estruturas HOMO e LUMO de um dispositivo bicamada utilizando o PFO:P3HT.



**Figura 3. 12:** Esquema das estruturas HOMO e LUMO de um dispositivo bicamada utilizando o LaPPS10: LaPPS 16: MDMO-PPV.

### 3.3.2 Substratos de Vidro: ITO – Situação Geral

Os substratos utilizados na confecção dos dispositivos são, na maioria das vezes, lâminas de microscópio, feitas de vidro, sobre a qual foi realizada a deposição de ITO (*Indium Tin Oxide*) através da técnica de *sputtering*<sup>4</sup>. Seu tamanho convencional é de 75 mm x 25 mm x 1,1 mm (largura, altura e espessura), e sua qualidade e preço estão diretamente associados à resistividade da lâmina, sendo melhores aquelas que apresentam baixa resistividade, da ordem de  $10.0 \Omega/\square$ <sup>5</sup>. Mais detalhes sobre a deposição, resistividade, valores de HOMO e LUMO, e testes do ITO podem ser obtidos na tese de doutorado (BASHAR, 1998).

Esta camada de ITO, apesar de essencial para o dispositivo, não apresenta boa aderência para uma grande gama de materiais, prejudicando assim o processo de deposição das camadas do dispositivo. Uma das formas de amenizar este problema é realizar um tratamento com plasma sobre o ITO, modificando assim sua superfície, e melhorando a aderência dos materiais depositados. Na realização do tratamento por plasma convém utilizar as lâminas de

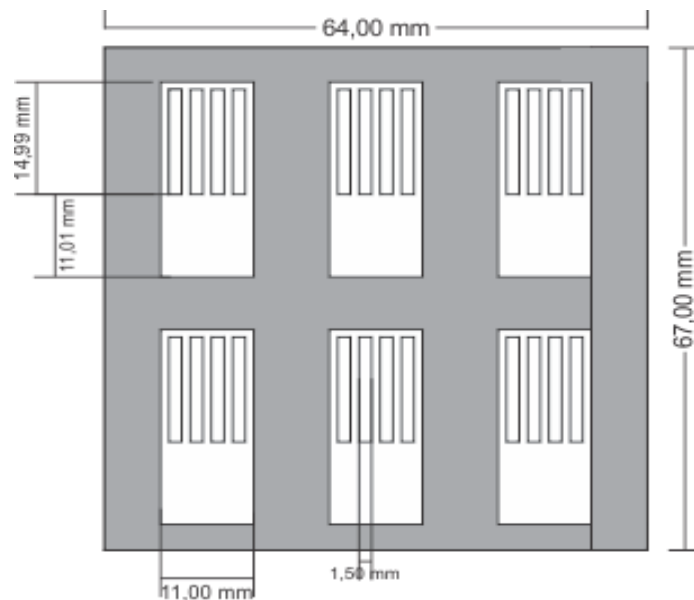
<sup>4</sup> Técnica de deposição de material que utiliza uma alta diferença de potencial para acelerar íons de um determinado composto, fazendo com que estes colidam com a superfície do substrato que no qual será realizada a deposição. Mais detalhes sobre o processo e suas variações na Ref. (AJA International).

<sup>5</sup> Para entender melhor sobre a unidade de resistividade é aconselhável ler sobre “*Sheet Resistance*” na Ref. (THORLABS, 2014).

Vidro:ITO inteiras, caso este tratamento seja realizado em uma evaporadora, devido à facilidade de manuseio destas lâminas. Outra opção para realizar tal limpeza seria a construção de uma câmara de plasma simplificada, como apresentado por (LIMA et al., 2014). No caso deste trabalho, somente os últimos dispositivos de PFO:P3HT confeccionados se utilizaram deste tratamento de plasma para os substratos, e nenhuma análise mais detalhada foi feita para saber se houve melhora significativa nos dispositivos confeccionados.

### 3.3.3 Corte e Limpeza dos Substratos de Vidro:ITO

A escolha do tamanho dos dispositivos está relacionada com o tamanho das cavidades (em inglês, *slots*) do porta amostras utilizado na evaporadora. As lâminas de Vidro:ITO são compradas nas dimensões de 76 x 26 x 1,1 mm (largura x altura x espessura). O porta amostras foi projetado para otimizar ao máximo a utilização das lâminas de Vidro:ITO, e apresenta as medidas mostradas na Fig. 3.13.

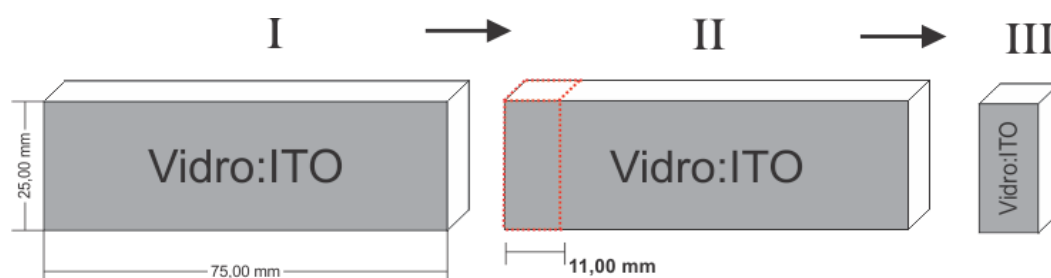


**Figura 3. 13:** Desenho com as medidas do porta amostras utilizado na evaporadora.

Os substratos a serem utilizados apresentam altura e espessura fixas, no valor de 25 mm x 1,1 mm, e devem ser cortados para apresentar largura de 11 mm. O corte do Vidro:ITO é realizado utilizando um cortador de vidro convencional, de ponta diamantada. A técnica de corte da lâmina consiste, na realidade, em criar uma ranhura no substrato, e então,

por meio de pressão mecânica, quebrar este pedaço do substrato. É importante destacar que este corte do ITO deve ser realizado **sempre** na superfície do vidro, e **nunca** na do ITO. Para praticar o corte é aconselhável utilizar lâminas de microscópio comuns, sem ITO.

Uma representação simplificada do processo de corte é apresentada na página seguinte, na Fig. 3.14.



**Figura 3. 14:** Esquema representativo do corte do substrato de Vidro:ITO.

Após cortar os substratos deve-se então remover uma faixa de ITO<sup>6</sup> destes, deixando uma parte do substrato somente com vidro. Esta parte somente com o vidro, sem ITO, será importante no momento em que se evaporam os contatos metálicos que serão utilizados como catodo do dispositivo.

A remoção do ITO de uma parte do substrato é feita através da reação química entre o pó de zinco e ácido clorídrico (HCl), diretamente em contato com o ITO. Com o intuito de controlar a região que será atacada pela reação utiliza-se uma solução pastosa de pó de zinco e água deionizada para recobrir a região de interesse. Esta solução pastosa pode ser preparada adicionando água deionizada aos poucos (em gotas) a uma pequena quantidade de pó de zinco. A pasta de pó de zinco preparada desta maneira deve ser consistente o suficiente para poder aderir e secar sobre o substrato.

Uma vez preparada a solução de pó de zinco, o ataque químico para corrosão do ITO pode ser realizado seguindo os passos descritos abaixo:

- i. Cobrir a região a ser protegida da corrosão utilizando fita adesiva mágica. (13 mm protegidos).
- ii. Esparramar a pasta de pó de zinco sobre a região que será corroída, e então esperar secar (~ 7 minutos).

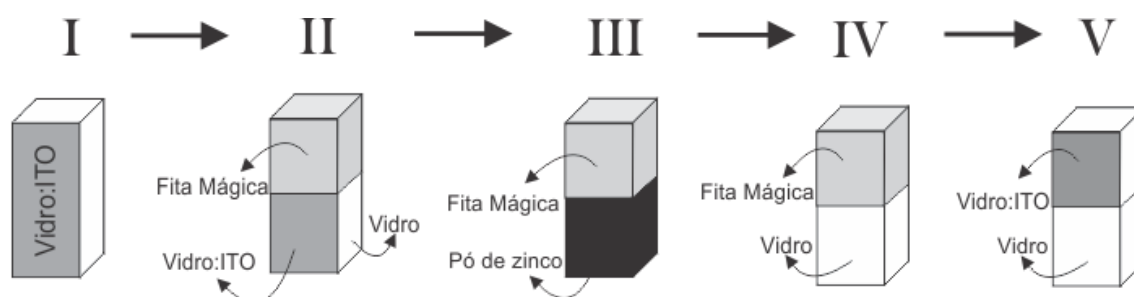
<sup>6</sup> Não é necessário cortar os substratos antes da corrosão. Tanto a corrosão quanto a deposição das camadas de polímeros podem ser realizadas tanto na lâmina inteira, quanto nos pedaços de substratos já cortados. A diferença entre os processos se limita a facilidade ou dificuldade associada à realização dos procedimentos.

iii. Mergulhar a região com a pasta de zinco em um béquer com HCl por alguns segundos, até que o zinco reaja totalmente com o HCl e solte do substrato. Obs.: Este procedimento deve ser realizado na capela, tomando todo o cuidado necessário, pois se trata de uma reação exotérmica.

iv. Mergulhar toda a amostra em um béquer contendo água deionizada. Este procedimento serve para cessar qualquer tipo de reação, e diluir os resquícios da pasta de zinco e do HCl sobre a amostra.

v. Colocar o substrato em um recipiente com acetona, e cuidadosamente, remover a fita mágica que ainda protege parte do substrato.

Para exemplificar tal procedimento é apresentada a Fig. 3.15 abaixo.



**Figura 3. 15:** Procedimento para corrosão dos substratos de Vidro:ITO.

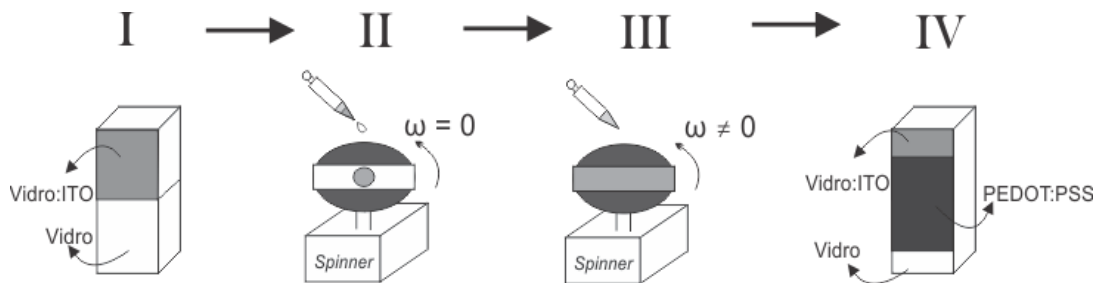
Após a realização do processo de corrosão dos substratos faz-se necessária uma limpeza mais profunda destes, a fim de remover o resto das impurezas que ainda existam sobre a superfície do substrato. Para isso são realizadas duas lavagens, com duração de 15 minutos cada. A primeira lavagem é feita utilizando acetona, e a segunda, álcool isopropílico. Em ambas as lavagens os substratos ficam submersos por completo dentro de um recipiente contendo o líquido especificado.

Ao final de todo o processo de lavagem dos substratos eles devem ser mantidos preferencialmente em um recipiente com álcool isopropílico até o momento de serem utilizados. Antes de sua utilização, os substratos devem ser secos utilizando jato de ar, preferencialmente, nitrogênio ou argônio.

### 3.3.4 Deposição das Camadas Transportadoras de Elétrons/Buracos e Camada Ativa. Tratamento térmico dos filmes

Uma vez preparados os substratos, o próximo passo na confecção do dispositivo é a deposição da camada transportadora de buracos, que neste caso é o PEDOT:PSS. Sua deposição é realizada através da técnica de centrifugação de solução (em inglês, *spin coating*), com possibilidade de escolha na velocidade de rotação da centrífuga (em inglês, *spinner*). Para este material foi adotada rotação de 2000 rpm, e um tempo de rotação de 60 segundos. A deposição do PEDOT:PSS é realizada na parte central do substrato, inicialmente parado, e então, após a deposição da solução, é que o *spinner* é ligado, permanecendo em rotação constante pelo tempo mencionado.

Após a deposição do PEDOT:PSS é necessário realizar a limpeza das bordas do substrato utilizando o mesmo solvente do material depositado. Esta limpeza é feita de forma mecânica, utilizando hastes flexíveis com algodão nas pontas. Um esquema da deposição de material, e da limpeza das bordas do substrato é apresentado abaixo, na Fig. 3.16.



**Figura 3. 16:** Deposição da camada transportadora de elétron/buraco e limpeza das bordas do substrato.

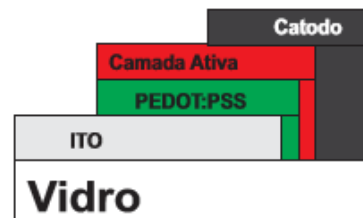
Terminado o processo de deposição e limpeza, existe a possibilidade de realizar um tratamento térmico no filme. Este tratamento térmico (em inglês, *annealing*<sup>7</sup>), varia de acordo com o material, e é determinado por dois parâmetros: temperatura e tempo de tratamento térmico. Neste trabalho, no caso do PEDOT:PSS, o tratamento térmico é realizado a 100 °C durante 30 minutos utilizando uma placa aquecedora (em inglês, *hot plate*).

<sup>7</sup> O tratamento térmico, *annealing*, do material tem como intuito evaporar o solvente no qual o material está diluído, e cristalizar este material. Vale ressaltar que este tratamento térmico nem sempre é, ou deve ser realizado. Isto ocorre porque, dependendo do material que está sendo trabalhado, a temperatura ideal para o tratamento térmico pode danificar o material.

De modo similar ao que foi feito na deposição do PEDOT:PSS, a camada ativa é depositada seguindo o mesmo padrão (*spin coating* e limpeza). Caso for realizar tratamento térmico em outros filmes, estes também deverão seguir o mesmo tipo de procedimento utilizado para o PEDOT:PSS.

Neste trabalho, para o caso do MDMO-PPV, não foi realizado nenhum tratamento térmico após a deposição do polímero. Com respeito à deposição do material, esta foi realizada a 3000 rpm durante 60 segundos.

Um último detalhe a se destacar no caso da deposição de vários materiais é que deve-se sempre tentar criar um tipo de degrau entre as camadas do dispositivo, assim como é representado abaixo, na Fig. 3.17. Este degrau entre as camadas ajuda a evitar um possível contato direto entre o cátodo e o ânodo, o qual deixaria o dispositivo em curto circuito.

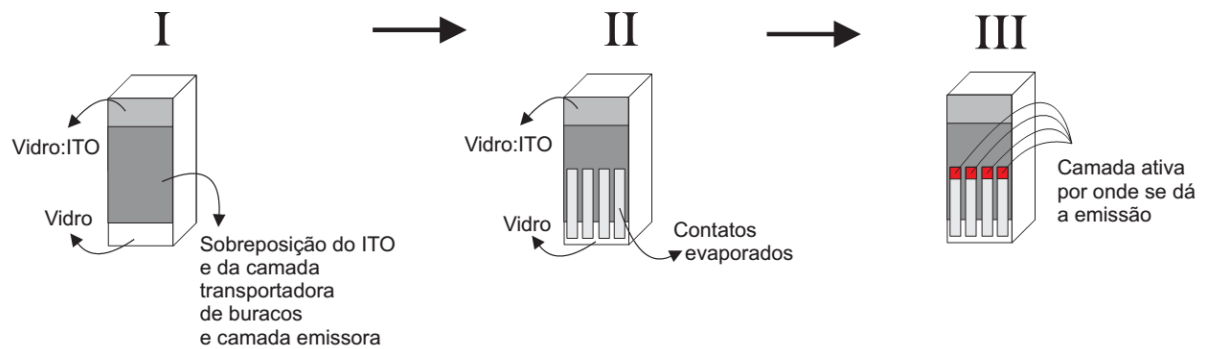


**Figura 3. 17:** Representação dos degraus no dispositivo.

### 3.3.5 *Evaporação do Segundo Contato Metálico do Dispositivo*

Para finalizar a fabricação do dispositivo é necessária a deposição de uma última camada com caráter metálico, que no caso dos OLEDs é conhecido como cátodo. Esta deposição é realizada utilizando uma evaporadora, que no caso da UEL está localizada no laboratório de multiusuários de análise por Raios-X (LARX). O processo é simples e automatizado, necessitando somente escolher o material (Al, Ag, Au, ...), e a quantidade que será evaporada. Neste trabalho foram realizadas deposições de Al ou Ag, ambas utilizando aproximadamente 280 mg de material. Na deposição de Al, foram utilizados 13 cm de fio, cujo diâmetro é 1,0 mm e pureza 99,999%, e na deposição de Ag, 5 cm de fio cujo, diâmetro é 1,0 mm e pureza 99,9%, ambos obtidos da empresa Sigma Aldrich.

Utilizando o porta amostras mostrado anteriormente na Fig. 3.13 como molde para a evaporação, espera-se que o resultado final seja um dispositivo parecido com o que é apresentado na Fig. 3. 18.



**Figura 3. 19:** Esquema representativo de um dispositivo após a evaporação do cátodo.

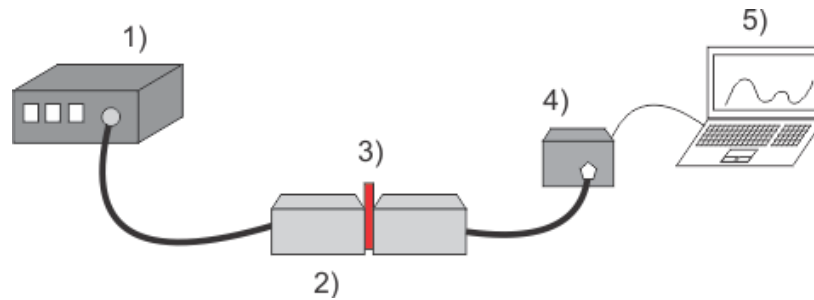
Como fica destacado no item III da Fig. 3.18, a emissão de luz, no caso dos OLEDs, acontece somente em uma pequena região, onde há a sobreposição de todas as camadas do dispositivo (ITO, camada transportadora de buraco, material emissor, Al/Ag). Esta região é conhecida como camada ativa do dispositivo.

Com uma área ativa para emissão da ordem de  $9 \text{ mm}^2$ , todos os dispositivos confeccionados neste trabalho apresentam as mesmas dimensões padrões. Este valor é importante para se determinar a densidade de corrente elétrica (Ampere/ $\text{mm}^2$ ) que está sendo aplicada no dispositivo.

### 3.4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

#### 3.4.1 Absorção Óptica

As medidas de absorção óptica (AO) foram realizadas em dois diferentes equipamentos. As mais simples foram realizadas utilizando a montagem experimental apresentada na Fig. 3.19, presente no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica (LOO). A fonte de excitação utilizada é composta por uma lâmpada de deutério e uma lâmpada de halogênio. O sinal de excitação é transmitido até a amostra por meio de fibra óptica. Após incidir sobre a amostra, o restante da luz não absorvida por esta é então transportada novamente através de fibra óptica até o espectrômetro Ocean USB4000, o qual realiza a leitura do sinal e então, envia os resultados para um computador.



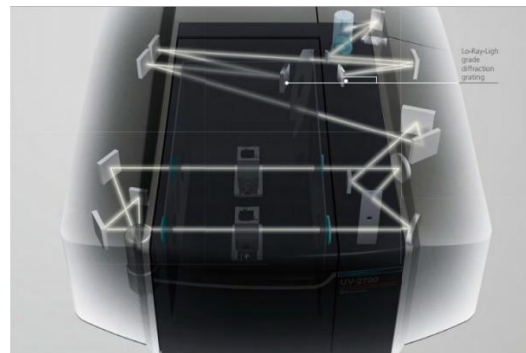
**Figura 3. 20:** Esquema representativo da montagem óptica para realização das medidas de Absorção Óptica. 1) Fonte luminosa, 2) Porta Amostras, 3) Amostra, 4) Espectrofotômetro, 5) Computador para aquisição de dados.

Já as medidas de AO que apresentam maiores dificuldades de serem obtidas, como ocorre, por exemplo, em amostras muito finas, ou em medidas que necessitam de maior resolução do equipamento, foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV – 2600 Shimadzu (300-1100 nm), presente no Laboratório de Espectroscopia da Central Multiusuários da Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-graduação (PROPPG) da UEL. Na Fig. 3.20 são mostradas as imagens do equipamento, e de seu esquema óptico.

a)



b)



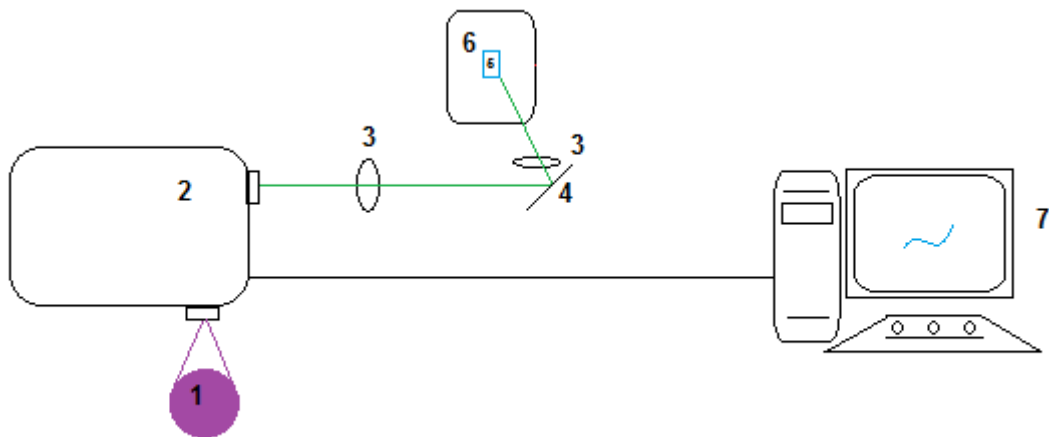
**Figura 3. 21:** Em a) Fotografia do espectrômetro UV - 2600 Shimadzu, e em b) representação do caminho óptico do feixe de radiação.

### 3.4.2 Fotoluminescência (PL)

A técnica de fotoluminescência consiste na excitação da amostra por meio de uma fonte com comprimento de onda fixo ( $\lambda$ ), seja esta fonte um laser, ou mesmo uma faixa espectral da emissão de uma fonte de luz policromática. A detecção da emissão da amostra é

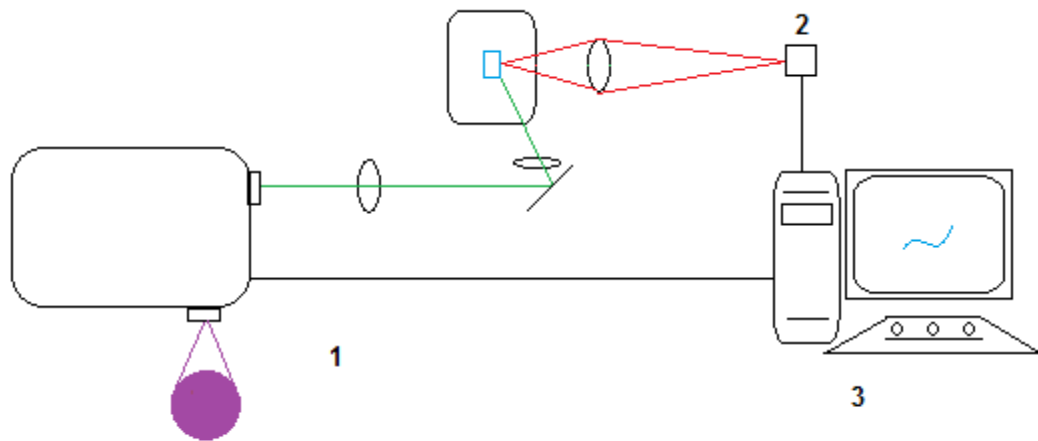
realizada em função do comprimento de onda, e pode ser feita através de um espectrofotômetro, ou através de um monocromador.

No LOO existe a possibilidade de se utilizar dois diferentes sistemas para realizar a excitação das amostras. Um dos sistemas consiste na utilização de lasers de comprimento de onda fixo para realizar a excitação, enquanto o outro, consiste de um sistema formado por uma lâmpada de Xenônio da marca Newport, cuja potência é de 300 W. No caso do primeiro sistema de excitação, o LOO dispõe de 5 lasers de excitação em 375, 405, 476 e 633 nm, e um *laser* de Ar<sup>+</sup> (com linhas principais de emissão em 488 e 514 nm). Já para as excitações utilizando a lâmpada é possível escolher qualquer comprimento de onda na região do UV-Visível através de um monocromador da Cornerstone modelo 74125. O único empecilho decorrente da utilização da excitação através da lâmpada é a baixa potência que atinge a amostra. O esquema deste segundo sistema para a excitação das amostras é apresentado na Fig. 3.21.

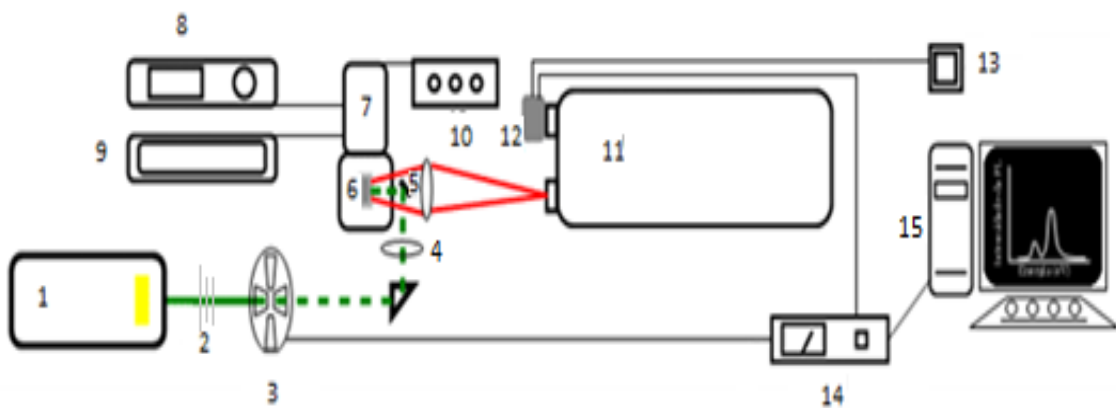


**Figura 3. 22:** Esquema da montagem experimental para realizar a excitação através da lâmpada de Xenônio. 1) Lâmpada de Xenônio, 2) Monocromador Newport, 3) Lentes de coleta, 4) Espelho, 5) Porta Amostras, 6) Criostato, 7) Computador com sistema de controle para o monocromador.

Com relação à detecção da emissão da amostra, esta pode ser realizada em toda a região do visível utilizando um espectrofotômetro OCEAN USB 4000 ou OCEAN USB 2000+, ou então um monocromador *Jarrel-Ash*, controlado por um motor de passo, ao qual se acopla um fotodetector de InGaAs ou então uma fotomultiplicadora. Os esquemas das montagens experimentais destes possíveis sistemas são apresentados abaixo nas Fig. 3.22 e 3.23.



**Figura 3. 23:** Esquema do sistema experimental de fotoluminescência, onde tem-se os seguintes componentes: 1) Fonte de excitação descrita na Fig. 3.21, 2) Espectrômetro OCEAN Optics, 3) Computador para aquisição de dados.



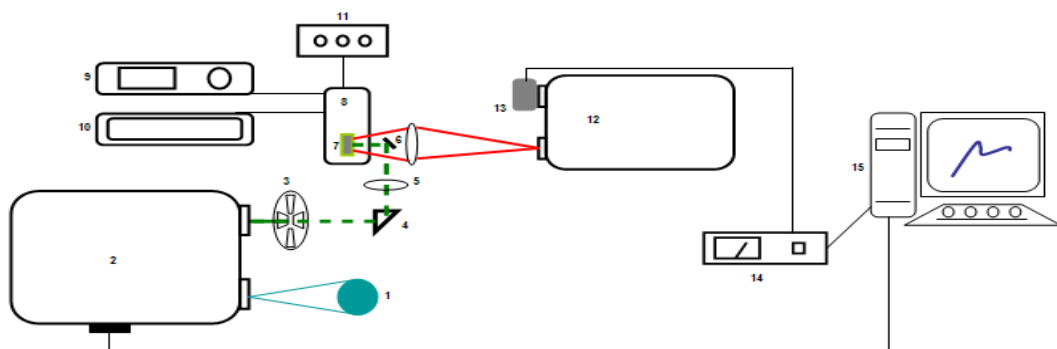
**Figura 3. 24:** Esquema da montagem da técnica de fotoluminescência, utilizando espectrômetro Jarrel-Ash e fotomultiplicadora: 1) *Laser*, 2) Filtro neutro, 3) *Chopper*, 4) Lente convergente, 5) Espelho, 6) Amostra, 7) Criostato, 8) Sistema de vácuo, 9) Sistema de ciclo fechado de hélio, 10) Sistema de controle de temperatura, 11) Espectrômetro, 12) Fotomultiplicadora, 13) Sistema de controle da fotomultiplicadora, 14) *Lock-In*, 15) Sistema de aquisição de dados.

Detalhes da montagem experimental para a realização das medidas podem ser obtidos em (RENZI, 2012) (WOUK, 2014) (FRANCHELLO, 2014).

### 3.4.3 Fotoluminescência de Excitação (PLE)

A PLE consiste na detecção da emissão da amostra em um comprimento de onda fixo, enquanto a excitação é realizada variando o comprimento de onda que incide na amostra. A técnica de PLE é na realidade um complemento à técnica de AO, mas que depende também dos resultados da PL da amostra.

O sistema de PLE disponível no LOO e utilizado neste trabalho está esquematizado na Fig. 3.24.

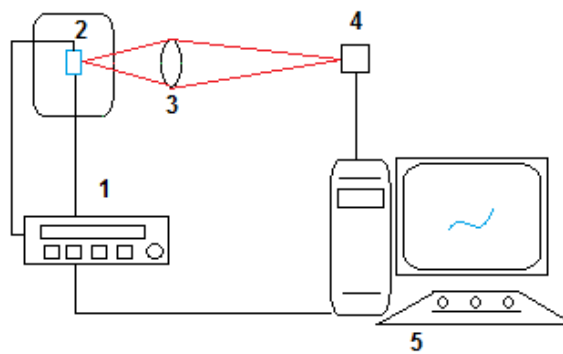


**Figura 3. 25:** Esquema do sistema experimental de fotoluminescência de excitação, onde tem-se os seguintes componentes: 1) Fonte luminosa (lâmpada de alta potência), 2) Monocromador de excitação, 3) *Chopper*, 4) Prisma, 5) Lente de focalização, 6) Espelho, 7) Amostra, 8) Criostato, 9) Sistema de vácuo, 10) Sistema de ciclo fechado de Hélio, 11) Sistema de controle de temperatura, 12) Monocromador de detecção, 13) Fotodetector (ou Fotomultiplicadora), 14) *Lock-In*, 15) Sistema de aquisição de dados.

Nesta montagem a excitação da amostra é feita através da lâmpada de Xe de alta potência, e o comprimento de excitação é selecionado automaticamente através de um software instalado no computador que controla a rede de difração do monocromador. Esta radiação de excitação atinge a amostra e faz com que ela emita radiação, a qual será detectada em um comprimento de onda específico através do monocromador Jarrel-Ash. O mesmo programa que analisa a emissão da amostra também controla o monocromador de excitação, possibilitando assim a obtenção de um espectro do comprimento de onda de excitação pela intensidade de luminescência da amostra.

### 3.4.4 Eletroluminescência (EL)

A técnica de eletroluminescência utiliza basicamente o mesmo princípio descrito para a técnica de PL. No entanto aqui a excitação da amostra não é feita através de uma fonte luminosa, mas sim de uma fonte de tensão que injeta portadores de carga nos terminais dos dispositivos estudados. A fonte de tensão utilizada é um Keithley 2400 conectado diretamente ao computador através de uma porta USB. A montagem experimental utilizada está esquematizada na Fig. 3.25.

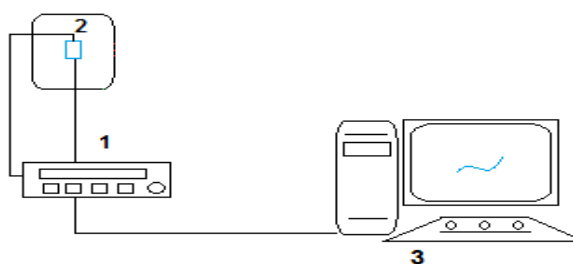


**Figura 3. 26:** Esquema da montagem experimental para a realização das medidas de eletroluminescência. 1) Keithley 2400, 2) Amostra, 3) Lente de coleta da emissão, 4) Espectrômetro, 5) Computador de aquisição de dados.

Esta fonte de tensão utilizada possibilita diversos modos de uso. Ela pode tanto realizar a aplicação de uma diferença de potencial (d.d.p.), quanto a aplicação de uma corrente sobre o material enquanto mede os valores de tensão e corrente de resposta.

### 3.4.5 Caracterização Elétrica (Curva $I \times V$ )

Para realizar a caracterização elétrica das amostras faz-se uso de um sistema simples, formado por uma fonte, Keithley 2400, capaz de aplicar e medir d.d.p e corrente na amostra, um criostato onde é possível trabalhar com a amostra em vácuo ou em ambiente inerte, e um computador com sistema de aquisição de dados, conectado diretamente à fonte de tensão. Neste caso, um *software* específico realiza automaticamente a aplicação de tensão enquanto mede a corrente de resposta sobre a amostra, assim como representado na Fig. 3.26.



**Figura 3. 27:** Esquema representativo da montagem experimental para realização de medidas elétricas. 1) Keithley 2400, 2) Amostra, 3) Computador de aquisição de dados.

### 3.4.6 *Espectroscopia de Emissão Resolvida no Tempo (Time Resolved Emission Spectroscopy - TRES)*

A Espectroscopia de Emissão Resolvida no Tempo é comumente conhecida como TRES (da expressão em inglês *Time Resolved Emission Spectroscopy*). O objetivo principal da medida de TRES é obter a evolução temporal dos espectros de luminescência, ou seja, obter uma sequência de espectros, cada um correspondendo a um tempo após o disparo do *laser* que dá origem à luminescência.

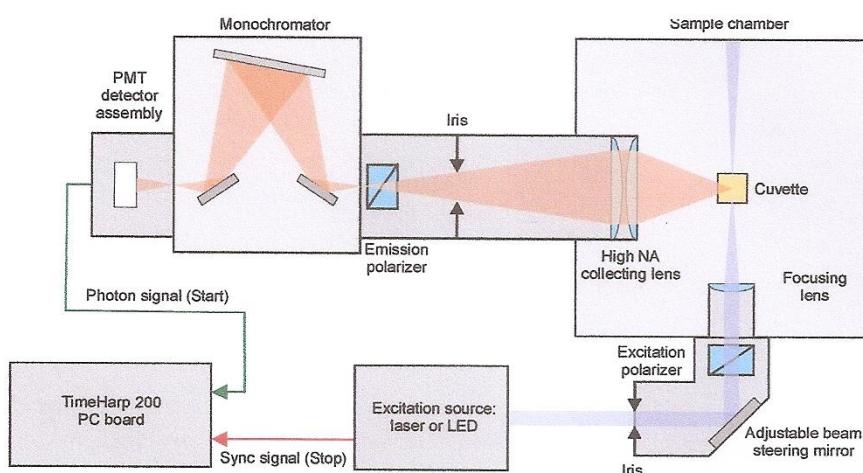
As medidas de TRES estão baseadas na medida do tempo de decaimento da fluorescência que será discutida sucintamente, a seguir.

As medidas dos tempos de decaimento de fluorescência consistem basicamente em medir a intensidade da luminescência em função do tempo e, através de ajustes de funções, geralmente exponenciais, determinar os tempos dos mecanismos de decaimento da emissão total. No caso de emissões com tempo de vida baixo, usualmente variando de algumas centenas de picosegundos (ps) à alguns nanosegundos (ns), faz-se necessário o uso de um equipamento sofisticado para a realização das medidas. Neste trabalho utilizou-se o espectrofluorímetro com resolução temporal Fluotime 200, localizado no Laboratório de Espectroscopia da Central de Multiusuários da PROPPG.

O equipamento conta com cinco diferentes lasers, com emissão em: 375, 405, 440, 470 e 510 nm, todos pulsados, com possibilidade de variação na frequência dos pulsos. A detecção das emissões é realizada por um Tubo Fotomultiplicador de Placa de Micro canais (do inglês, *Microchannel Plate Photomultiplier Tube (MCP-PMT)*) da Hamamatsu, modelo R3809U-5X, com possibilidade de variação da detecção de 300 a 850 nm, em uma resolução temporal inferior a 50 ps. Neste caso a resolução temporal do instrumento todo fica limitada à

largura temporal do laser, que varia de um laser para outro, mas é algo em torno de 100 ps. Através de processos de reconvolução utilizando medidas de IRF (do inglês *Instrument Response Function*) é possível determinar tempos de decaimento da ordem de 70 a 90 ps.

O diagrama deste equipamento, mostrando o caminho óptico da luz e as conexões eletrônicas, é apresentado a seguir, pela Fig. 3.27, retirada do material da PicoQuant, empresa da qual foram adquiridos os equipamentos acima descritos.



**Figura 3. 28:** Diagrama experimental do espectrofluorímetro com resolução temporal Fluotime 200.

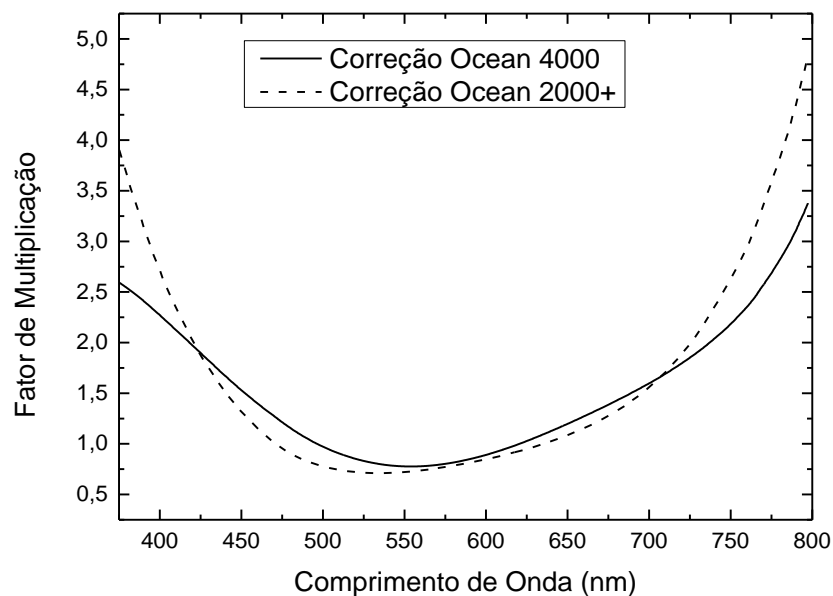
Uma descrição mais completa sobre o equipamento, assim como detalhes da realização das medidas, e também sobre como funciona o sistema de aquisição de dados pode ser encontrada em (CORDEIRO, 2014) (PicoQuant, 2014).

O equipamento utilizado permite realizar, automaticamente, através do *software*, medidas de decaimento da fluorescência para diferentes comprimentos, em um intervalo de comprimento de onda. Através dessas medidas é possível construir o espectro para um tempo  $t$  depois que o *laser* excitou a amostra. Dessa maneira é possível ter um conjunto de espectros que mostram a evolução temporal dos espectros de emissão. Basicamente esse é o resultado da técnica TRES.

### 3.5 CORREÇÕES DOS EQUIPAMENTOS OCEAN USB2000+ E OCEAN USB4000

Como todos equipamentos de medida, os espectrofotômetros Ocean USB2000+ e Ocean USB4000 necessitam de calibrações para que apresentem resultados corretos. Cada um destes espectrofotômetros é melhor indicado para realizar medidas em diferentes faixas do espectro que vão do UV próximo ao infravermelho. Desta forma, utilizando uma fonte de luz com emissão conhecida é possível então criar uma curva de calibração para cada espectrofotômetro.

Utilizando a emissão de uma lâmpada de Xenônio de 300W, obtida da Newport, foi obtido um espectro de emissão desta fonte com os demais componentes que foram utilizados nessas medidas, tais como lentes e espelhos. Este espectro foi comparado com um espectro fornecido pela Newport para esta lâmpada. O resultado da divisão do espectro esperado para a lâmpada pelo espectro medido é então a curva de calibração de cada equipamento, que são apresentadas na Fig. 3.28.



**Figura 3. 29:** Curvas de correção para os espectrômetros USB2000+ e USB4000.

Estas curvas de correção servem para todas as medidas de foto e eletroluminescência obtidas com cada um dos espectrômetros. Para utilizá-las basta realizar a multiplicação das medidas de PL e EL pela curva de correção do espectrômetro correspondente. Vale destacar que ambos os detectores apresentam uma resposta bem parecida na região de 475

a 675 nm, sendo esta mantida quase sem alterações, enquanto que para as regiões entre 375 - 450 nm e 725 - 800 nm, aparece a necessidade de dobrar, ou até mesmo quadruplicar os valores obtidos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O Laboratório de Óptica e Optoeletrônica (LOO) da UEL possui várias montagens experimentais para caracterização óptica de novos materiais. Com este trabalho de mestrado buscou-se introduzir uma nova estrutura para o laboratório, abrangendo desde a confecção, até a caracterização de alguns tipos de dispositivos orgânicos, como OLEDs, foco deste trabalho, e também OPVs, trabalhos desenvolvidos por outros membros do LOO.

Este trabalho apresenta resultados de caracterização óptica e eletro-óptica de OLEDs com três diferentes materiais utilizados como camada ativa. A apresentação se inicia com os resultados do MDMO-PPV, cuja fabricação e caracterização dos dispositivos possibilitou aprimorar as técnicas tanto de confecção quanto de caracterização destes. Em seguida são apresentados os resultados para a blenda de PFO:P3HT, e, por fim, os resultados para as blendas de LaPPs 10:LaPPs 16:MDMO-PPV. Essas duas blendas foram desenvolvidas no LOO.

Todas as medidas deste trabalho foram realizadas à temperatura ambiente.

### 4.1 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS OLEDs

#### 4.1.1 MDMO-PPV

##### 4.1.1.1 *Resumo sobre o MDMO-PPV*

O MDMO-PPV, da família do PPV poli(fenilenovinileno) (*poly-phenylenevinylene*), é um polímero muito conhecido e utilizado na eletrônica orgânica para emissão na região do laranja e vermelho. O estudo de suas propriedades ópticas e optoeletrônicas vêm sendo realizado há muito tempo (CAO et al., 2014) (ZORINIANTS et al., 1999) e, mesmo não apresentando propriedades de emissão tão boas quanto a de alguns novos polímeros comerciais como as porfirinas (ZHANG et al., 2003), e algumas pequenas moléculas (SIGMA-ALDRICH®), o MDMO-PPV, assim como outros polímeros que são utilizados há

muito tempo (tais como o MEH-PPV, MPS-PPV e PPV) ainda são muito utilizados na confecção de novos dispositivos. Isso se dá devido a sua fácil manipulação, ao baixo preço, e a todo o conhecimento acumulado que existe sobre estes polímeros (deposição, degradação, emissão, absorção, ...).

#### 4.1.1.2 *Resumo do dispositivo de MDMO-PPV*

O dispositivo construído apresenta a seguinte arquitetura: Vidro:ITO / PEDOT:PSS / MDMO-PPV / Al.

A concentração da solução de MDMO-PPV utilizada foi de 15 mg/mL em tolueno. As quantidades de solução utilizadas nas deposições do MDMO-PPV e do PEDOT:PSS foram de 75  $\mu$ L e 35  $\mu$ L, respectivamente.

Os detalhes do processo de deposição e tratamento de cada uma das camadas é apresentado abaixo:

PEDOT:PSS:

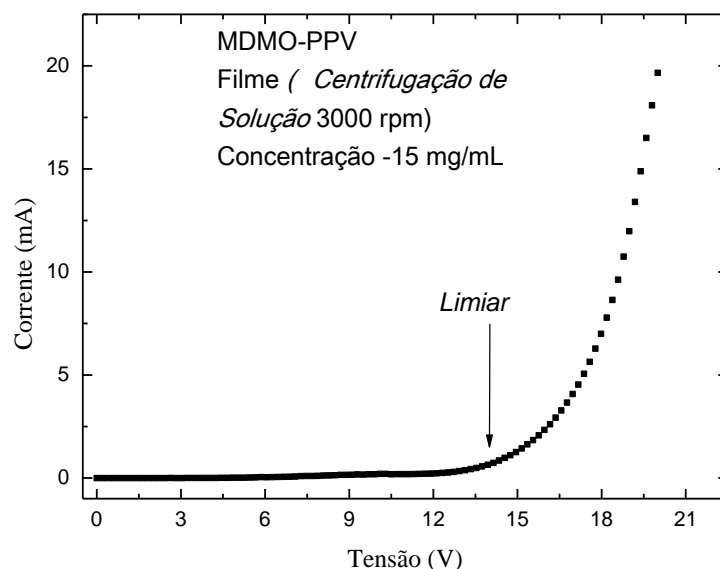
- Rotação utilizada: 2000 rpm;
- Tempo de rotação: 60 segundos.
- Tratamento térmico: 100 °C durante 30 minutos.

MDMO-PPV:

- Rotação utilizada: 3000 rpm;
- Tempo de rotação: 60 segundos.
- Tratamento térmico: não foi realizado nenhum tipo de tratamento térmico.

#### 4.1.1.3 *Caracterização elétrica*

Dando início a apresentação das medidas elétricas, é apresentada na Fig. 4.1, a curva de caracterização (I x V) do dispositivo de MDMO-PPV com a seguinte arquitetura: Vidro:ITO / PEDOT:PSS / MDMO-PPV / Al.



**Figura 4. 1:** Curva de caracterização IxV do dispositivo criado a partir do polímero MDMO-PPV, depositado por centrifugação de solução a 3000 rpm, concentração de 15 mg/mL. Cátodo de Al. Dispositivos com 9 mm<sup>2</sup> de área de emissão.

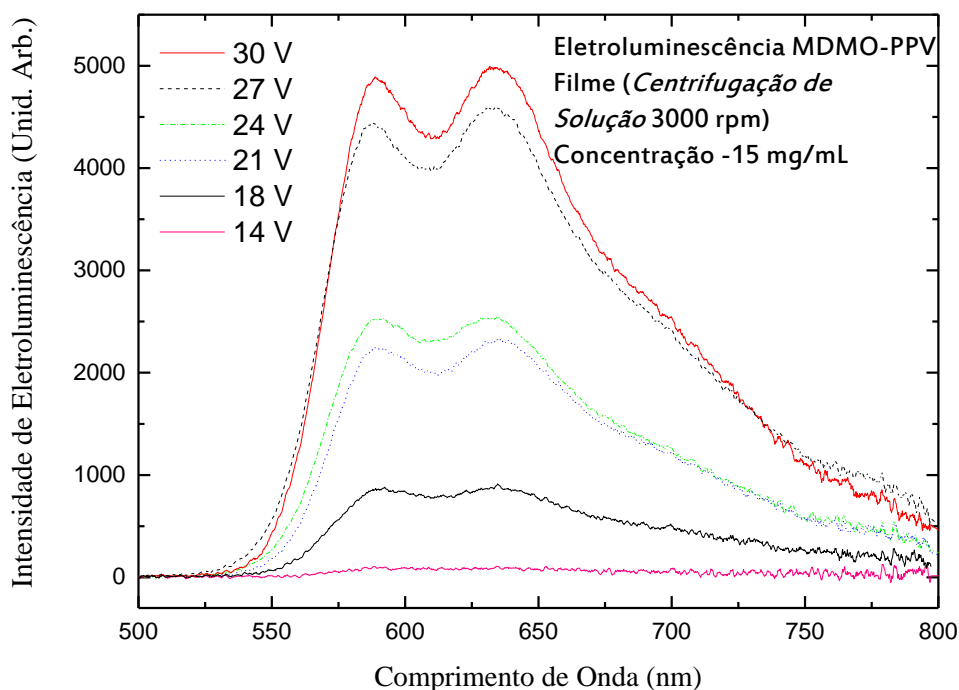
É possível perceber o típico comportamento de um diodo ao longo de toda a curva. O dispositivo apresenta um aumento significativo em sua corrente a partir dos 13 V, começando a emitir perceptivelmente aos 14 V, como destacado com a flecha na Fig. 4.1.

Curvas características de dispositivos de MDMO-PPV são apresentadas na literatura, e assim como é discutido por (MÉNDEZ et al., 2010), é possível melhorar a resposta destes em relação a tensão aplicada, diminuindo a tensão necessária para o funcionamento do dispositivo, modificando alguns parâmetros como: espessura da camada ativa, troca do material do cátodo, e também através da adição de camadas injetoras/transportadoras de elétrons e/ou buracos<sup>8</sup>.

Neste trabalho nós comparamos os resultados da curva IxV do nosso dispositivo, com a curva IxV do trabalho de MÉNDEZ et al., 2010. Neste caso nota-se que a forma da curva é a mesma, diferenciando-se somente na forma e velocidade com que o dispositivo responde à aplicação de tensão. Além disso, as formas das curvas de eletroluminescência também são comparadas com o trabalho de AL-IBRAHIM et al., 2005, e percebe-se que temos resultados muito próximos também, o que demonstra que conseguimos confeccionar um dispositivo totalmente funcional.

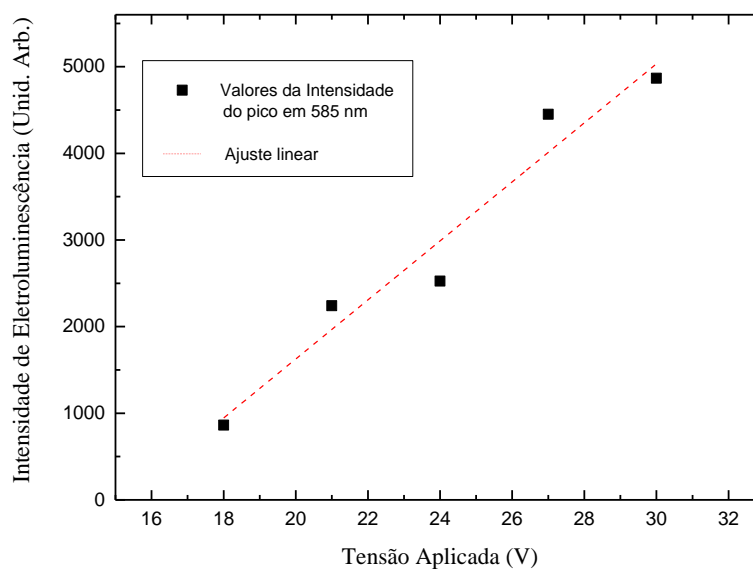
<sup>8</sup> A importância de adicionar ou modificar as camadas injetoras e/ou transportadoras de elétrons e buracos foi discutida no Cap. 2, no item 2.5.2.

Em seguida são apresentadas, na Fig. 4.2, algumas curvas de eletroluminescência com variação na tensão aplicada sobre o dispositivo de MDMO-PPV.



**Figura 4. 2:** Espectros de eletroluminescência do dispositivo criado a partir do polímero MDMO-PPV, depositado por centrifugação de solução a 3000 rpm, e concentração de 15 mg/mL.

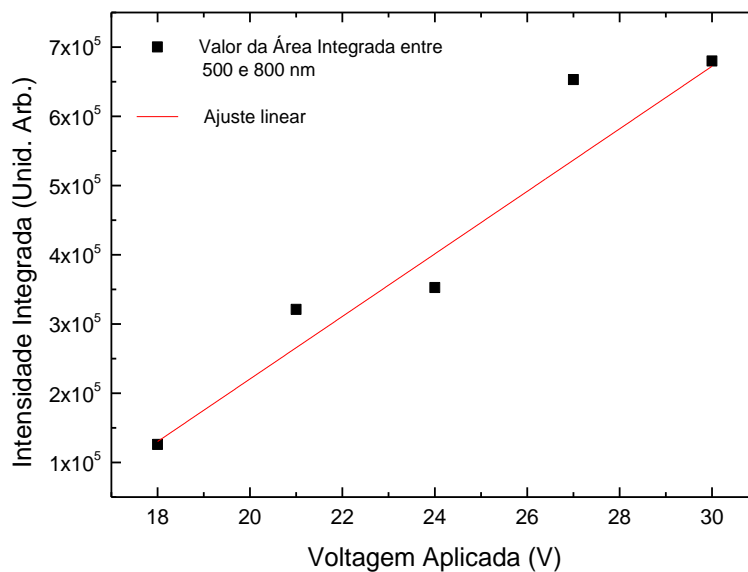
É possível destacar vários pontos interessantes acerca destas curvas de eletroluminescência apresentadas. Primeiro, nota-se que a diferença na intensidade de emissão varia de quase zero contagem em 14 V, até quase 5000 contagens em 30 V. Além disso, apesar da variação da intensidade de eletroluminescência do dispositivo aparentar um grande aumento com a variação de tensão de 18 para 21V, e em todas as variações subsequentes, ela apresenta um comportamento linear, dentro dos limites de variação. A curva da variação da intensidade de emissão de eletroluminescência do pico em 585 nm, pela tensão aplicada sobre o dispositivo, é apresentada na Fig. 4.3.



**Figura 4. 3:** Variação da intensidade de eletroluminescência em função da tensão aplicada sobre o dispositivo de MDMO-PPV.

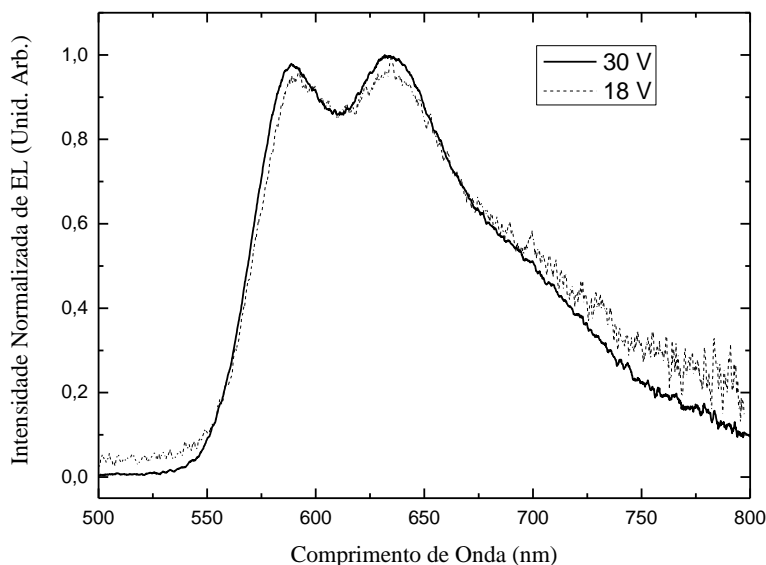
Neste caso é possível dizer que o aumento na intensidade de eletroluminescência cresce quase que linearmente com a tensão aplicada sobre o dispositivo, quando observada uma larga faixa de variação da tensão.

De forma complementar, construiu-se o gráfico da intensidade integrada da emissão total dos dispositivos, de 500 a 800 nm, apresentado na Fig. 4.4. O comportamento da intensidade integrada é igual ao comportamento da intensidade do pico em 585 nm, mostrado na Fig. 4.3. Isto demonstra que o comportamento da emissão como um todo não se distingue da emissão somente do pico mais energético. Além disso, tensões superiores a 30 V não apresentam um aumento tão significativo da intensidade de eletroluminescência, e ainda provocam passagem de corrente muito além da suportada pelo dispositivo, acelerando o desgaste e, posteriormente, a deterioração deste.



**Figura 4. 4:** Intensidade integrada das curvas de eletroluminescência do MDMO-PPV em função da tensão aplicada sobre o dispositivo.

Nota-se que com o aumento da tensão, e conseqüentemente o aumento na emissão da amostra, quase não ocorre mudança na forma da linha do espectro, assim como pode ser observado na Fig. 4.5, onde são apresentados os espectros normalizados das curvas de EL a 18 e 30 V. Ou seja, pode-se dizer que o aumento da tensão não privilegia nenhum dos picos vibracionais, bem como também não provoca a degradação desta, a qual se manifestaria na diminuição relativa na intensidade dos picos.



**Figura 4. 5:** Espectros de Eletroluminescência para tensões de 18 e 30 V normalizados. Dispositivos de MDMO-PPV.

O que se percebe aqui é um pequeno desvio para o azul (em inglês, *blue-shift*) do pico mais energético da emissão. Este aumento pode estar associado ao início da saturação dos estados excitados menos energéticos.

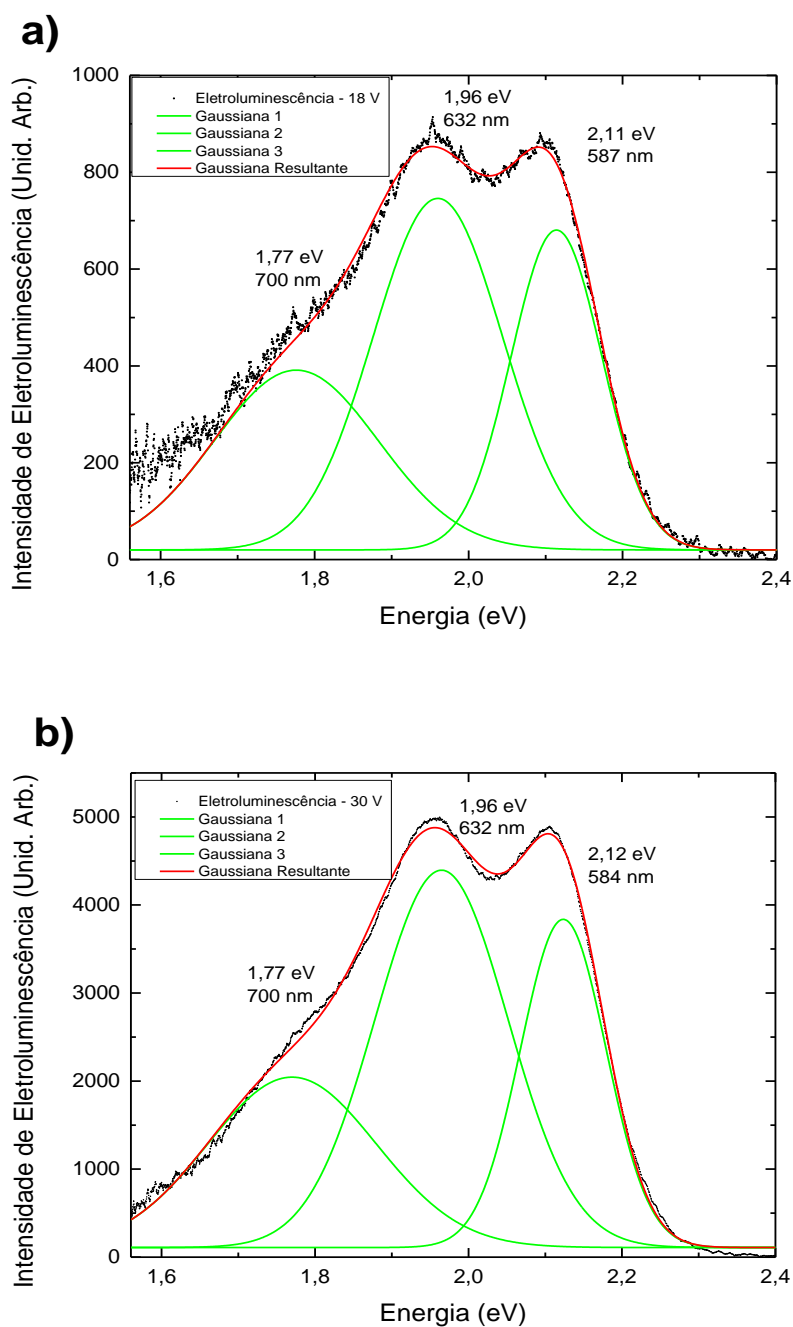
Para verificar de outra maneira que não ocorrem mudanças significativas na distribuição espectral das emissões do dispositivo, e também para caracterizá-lo, são apresentadas a seguir, na Tab. 4.1, as posições das coordenadas X e Y no diagrama de cromaticidade CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*) para as diferentes tensões aplicadas sobre o dispositivo de MDMO-PPV, apresentadas na Fig. 4.2. Para 14 V, acredita-se que a grande diferença nas coordenadas se dá pela fraca emissão da amostra, o que faz com que o espectro de EL apresente valores tão baixos em determinados pontos, que acabam se misturando ao ruído detectado nas medidas do espectrômetro, consequentemente interferindo no cálculo destas coordenadas CIE.

**Tabela 4. 1:** Coordenadas CIE para as diferentes tensões aplicadas sobre o dispositivo de MDMO-PPV.

<b>Tensão</b>	<b>Coordenada X</b>	<b>Coordenada Y</b>
<b>30 V</b>	0,62	0,37
<b>27 V</b>	0,61	0,37
<b>24 V</b>	0,62	0,37
<b>21 V</b>	0,62	0,37
<b>18 V</b>	0,62	0,36
<b>14 V</b>	0,53	0,31

Finalizando a parte dos dispositivos de MDMO-PPV, são apresentados os ajustes dos picos de EL da Fig. 4.4, utilizando um ajuste por gaussianas. Para se fazer esse ajuste é necessário utilizar o espectro de intensidade em função da energia (eV), e não mais do comprimento de onda (nm). Na Fig. 4.6 a seguir são mostrados os ajustes utilizando três gaussianas, para os espectros de EL a 18 (Fig. 4.6 a) e 30 V (Fig. 4.6 b).

Os ajustes foram realizados com base nos valores encontrados na literatura para as emissões puramente eletrônica 0-0 (2.11 eV), mais energética, e as duas primeiras emissões vibracionais (0-1) e (0-2), com energias (1.85 eV) e (1.78 eV), respectivamente (AL-IBRAHIM et al., 2005).

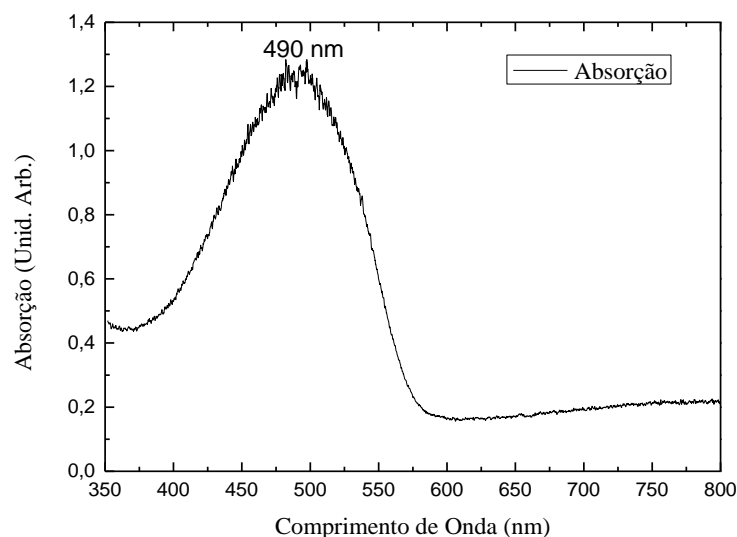


**Figura 4. 6:** Espectros de Eletroluminescência do MDMO-PPV ajustados por três gaussianas para tensões de a) 18 V, e b) 30 V.

Os ajustes utilizando gaussianas demonstraram, assim como já havia sido demonstrado na Fig. 4.4, que a diferença entre os espectros a 18 e 30 V é discreta. Os picos menos energéticos (1,77 eV e 1,96 eV) são iguais em ambas as tensões, enquanto o pico mais energético exibe um leve *blue shift* com o aumento da tensão, passando de 2,11 eV (587 nm) a 18V, para 2,12 eV (584 nm) a 30 V.

#### 4.1.1.4 Caracterização óptica

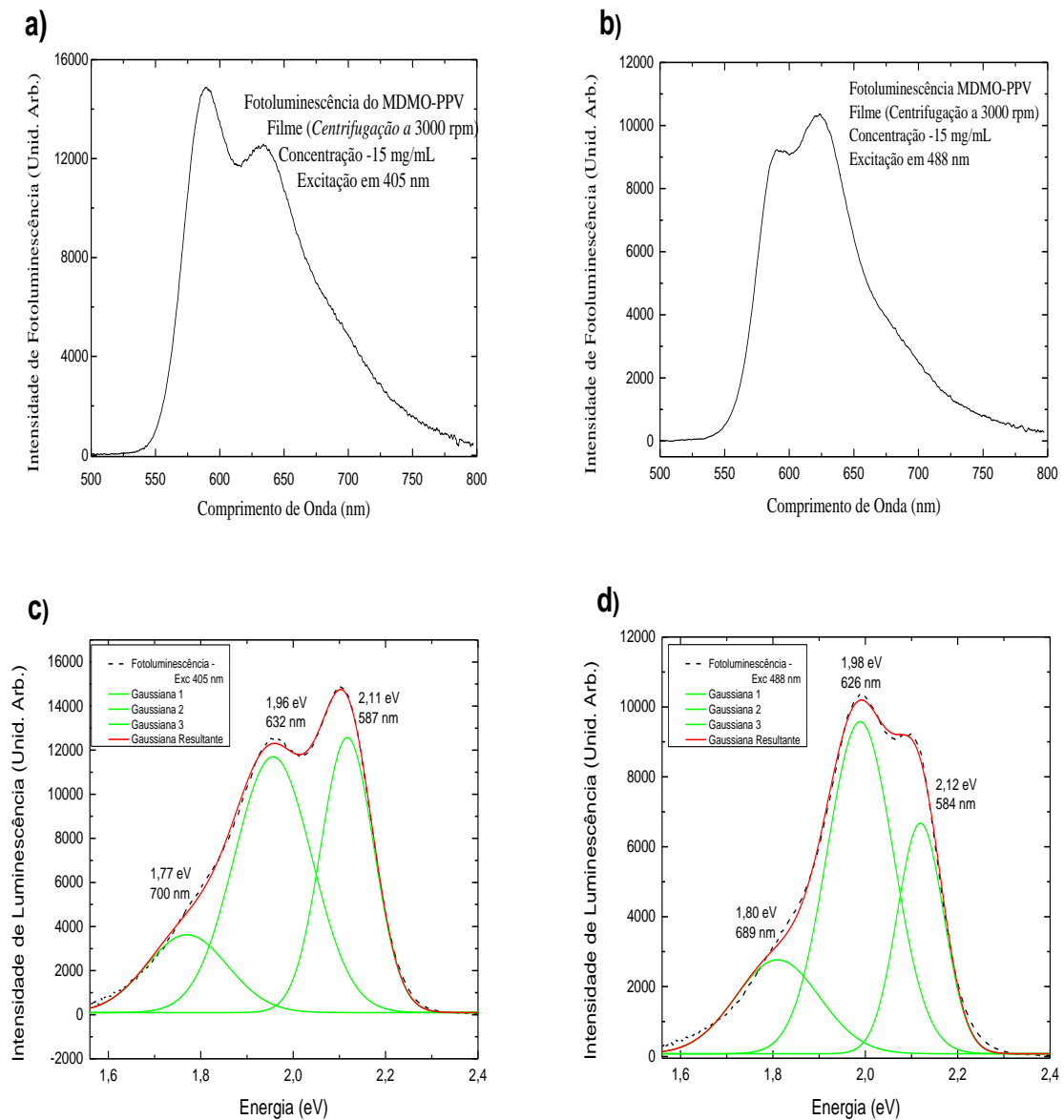
As medidas ópticas foram realizadas em filmes depositados por centrifugação a 3000 rpm sobre substratos de vidro.



**Figura 4. 7:** Espectro de Absorção Óptica para o MDMO-PPV depositado sobre vidro.

No caso do espectro de Absorção Óptica (AO) para o MDMO-PPV, apresentado na Fig. 4.7 acima, percebe-se a existência de uma banda contínua cujo máximo está centrado em 490 nm. É possível perceber que este espectro de absorção é bem largo, abrangendo a região que vai do violeta ao verde. Além disso, devido a esta larga faixa de absorção em médias energias (500 a 550 nm), considera-se que o MDMO-PPV é uma boa opção para ser utilizado como material aceitador em blendas doador-aceitador (CHAMBON et al., 2007) (tanto em OLEDs quanto em OPVs), ou até mesmo em outras aplicações como apresentado em QUITES et al., 2014, onde se busca utilizar blendas para conseguir outra maneira de se obter luz branca, através da utilização de um material externo, o qual absorve parte da emissão da blenda ainda não branca, e então emite no comprimento de onda menor, complementando o espectro e obtendo-se assim a luz branca.

Utilizando lasers em 405 e 488 nm para realizar a excitação do material, obteve-se o espectro de fotoluminescência para o MDMO-PPV. Nestes espectros de PL obtidos foram realizados também ajustes utilizando gaussianas, buscando decompor a emissão deste material em componentes que podem ser associadas às emissões eletrônicas e vibracionais do polímero.



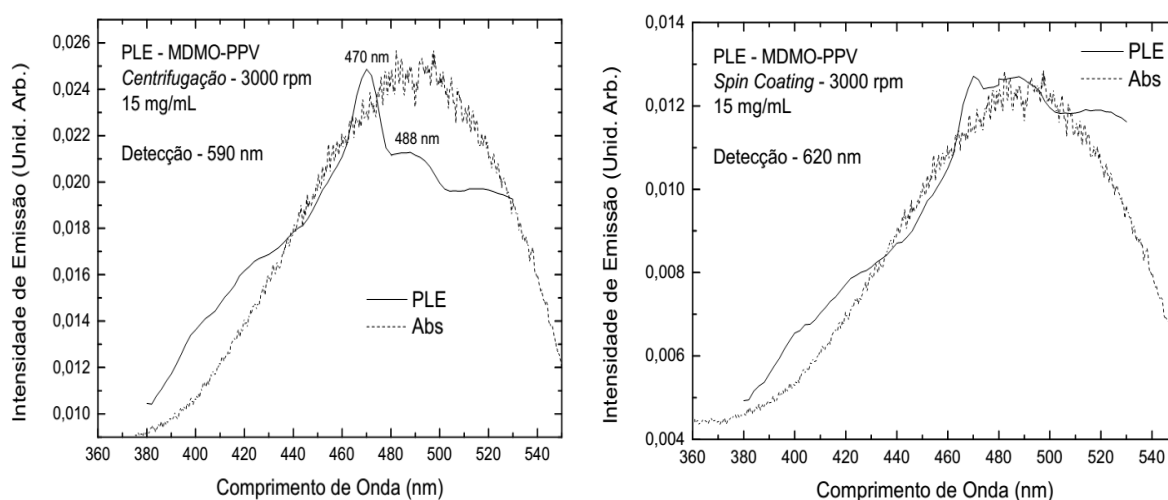
**Figura 4. 8:** Espectros de Fotoluminescência para o MDMO-PPV depositado em vidro a 3000 rpm. Figuras a) e b) são PL obtidas utilizando laser para excitação em 405 e 488 nm, respectivamente. Nas Fig. c) e d) são apresentados os ajustes com três gaussianas para os espectros de PL com excitação em 405 nm e 488 nm, respectivamente.

Nos espectros de PL é possível notar que não existe muita diferença na posição dos picos, conforme se altera a energia utilizada para realizar a excitação da amostra (405 ou 488 nm). No caso da excitação com a linha de 488 nm a excitação se faz entre os estados vibracionais 0-0, e isso deve estar favorecendo a emissão 0-1<sup>9</sup>. Isso deve estar ocorrendo

<sup>9</sup> Quando se trata da excitação, 0-1 deve ser lido da seguinte maneira: Um elétron recebe energia e vai do **estado eletrônico fundamental e estado vibracional fundamental (0)** para o **estado eletrônico excitado com estado vibracional excitado (1)**. Já no caso da recombinação, quando se fala de transição 0-1 ou 0-2 diz-se que: Um elétron sai do **estado eletrônico excitado com estado vibracional fundamental (0)** e vai para o **estado eletrônico fundamental com estado vibracional excitado (1, ou 2)**.

devido ao fato de que a distribuição espacial da função de onda dos elétrons é diferente em cada um dos estados vibracionais.

No intuito de observar as mudanças na emissão da amostra de acordo com a excitação realizada, apresenta-se abaixo os espectros de Fotoluminescência de Excitação (PLE), com excitação variando entre 380 e 540 nm, e detecções fixas em 590 e 620 nm, respectivamente.



**Figura 4. 9:** Espectros de Fotoluminescência de Excitação das amostras de MDMO-PPV. Ambos os espectros apresentam excitação variando entre 380 e 540 nm. No espectro da esquerda, detecção fixa em 590 nm, e no da direita, detecção fixa em 620 nm.

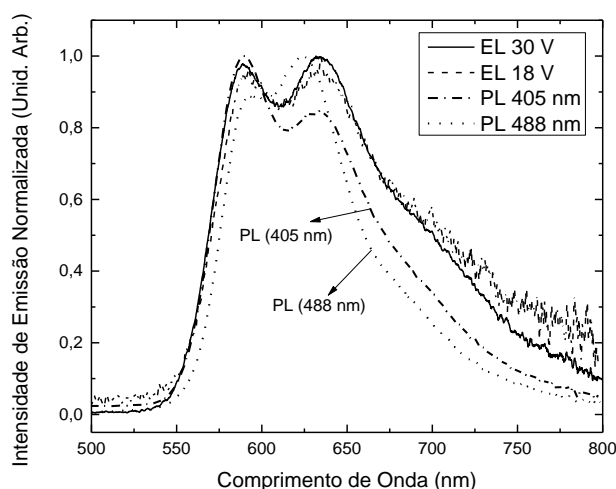
Na análise destes espectros é possível perceber o aparecimento de picos na emissão da amostra, principalmente quando observada a emissão em 590 nm (pico puramente eletrônico). Nela ficam evidenciadas as transições 0-0 (470 nm) e 0-1 (488 nm). Já para o espectro de PLE com detecção em 620 nm, percebe-se que não existe uma alteração tão pronunciada na emissão, segundo a mudança na excitação. Neste caso, apesar de se perceber o aparecimento do pico em 470 nm, não se observa a diminuição no sinal da amostra conforme se varia a excitação até 488 nm, como ocorreu na emissão do estado 0-0 (590 nm). Tais mudanças podem estar relacionadas com as moléculas que estão sendo excitadas e com a transferência de energia entre elas.

Assim como foi realizado para o espectro de EL, são apresentadas na Tab. 4.2, as coordenadas X e Y obtidas no diagrama CIE, agora para a emissão de PL da amostra de MDMO-PPV. Percebe-se que a diferença na intensidade do pico menos energético provoca uma mudança nas coordenadas X e Y obtidas, mas não altera a cor laranja da emissão da amostra.

**Tabela 4. 2:** Coordenadas CIE para a emissão do MDMO-PPV.

	<b>Coordenada X</b>	<b>Coordenada Y</b>
<b>Emissão de PL – Excitação em 405 nm</b>	0,62	0,37
<b>Emissão de PL – Excitação em 488 nm</b>	0,64	0,36

Por fim, será feito um comparativo das emissões de PL e EL do MDMO-PPV. Para isso serão mostrados os espectros normalizados, na Fig. 4.10.

**Figura 4. 10:** Comparativo dos espectros normalizados de PL (exc. 405 e 488 nm) e EL (18 e 30 V) para o MDMO-PPV.

A emissão por estimulação elétrica (EL) apresenta a mesma intensidade relativa entre os picos mais (590 nm) e menos (630 nm) energéticos, além de um ombro mais pronunciado na região de menores energias (700 nm). Já os espectros de PL apresentam uma variação entre as intensidades relativas dos picos de 590 e 630 nm, com a excitação em 488 nm privilegiando o pico menos energético (630 nm), e a excitação em 405 nm privilegiando o pico mais energético (590 nm). Na PL a intensidade de emissão em 700 nm é menos pronunciada do que no caso da EL. Estas diferenças na forma de linha da emissão estão associadas às maneiras como as emissões ocorrem em cada caso. Na EL os níveis são preenchidos através da injeção de portadores tanto no HOMO (buracos), quanto no LUMO (elétrons). A recombinação destes portadores tende a ocorrer do estado eletrônico excitado de menor energia (vibracional 0) para os estados vibracionais 0 e 1 do estado eletrônico fundamental e o sinal de

eletroluminescência mostra que, nesse caso, essas duas emissões têm a mesma probabilidade de ocorrer.

Já para a excitação em 405 nm, os elétrons são promovidos para estados vibracionais excitados do estado eletrônico excitado, ou seja, estes recebem uma energia maior, e acabam por se recombinar preferencialmente, devido à distribuição dos estados, através da transição 0-0, o que destaca a intensidade do pico mais energético, em 585 nm.

#### 4.1.2 *PFO:P3HT*

##### 4.1.2.1 *Resumo da blenda de PFO:P3HT*

Uma vez testado o método de confecção de dispositivos passou-se então a tentar confeccionar OLEDs utilizando novos tipos de materiais que já estavam sendo estudados no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica, do Departamento de Física, da Universidade Estadual de Londrina (UEL). Um destes materiais é uma blenda polimérica, composta por um polímero do tipo doador, o PFO, e por um polímero aceitador, o P3HT. Apesar de ambos os polímeros serem bem conhecidos na literatura, não existem trabalhos publicados sobre este tipo de blenda.

A garantia que temos de que nossos dispositivos criados a partir da blenda de PFO:P3HT são confiáveis se dá pelos bons resultados obtidos com os dispositivos de MDMO-PPV confeccionados, que se assemelham aos resultados publicados na literatura.

##### 4.1.2.2 *Fabricação do Dispositivo de PFO:P3HT*

O processo de confecção dos dispositivos de PFO:P3HT segue os mesmos padrões utilizados na confecção dos dispositivos de MDMO-PPV, assim como foi apresentado no item 3.3. Neste caso também são depositados 75  $\mu$ L de solução da blenda emissora, e 35  $\mu$ L de PEDOT:PSS para a camada transportadora de buracos. Todos os dispositivos foram confeccionados utilizando a blenda PFO:P3HT(5%). A preparação desta blenda foi feita

seguindo as proporções indicadas em peso (95% da massa total de PFO, e 5% da massa total de P3HT), sendo realizada primeiramente a pesagem de todos os materiais separadamente, e então, após isso, foram colocados os dois materiais juntos em um mesmo recipiente, onde foi adicionado o solvente.

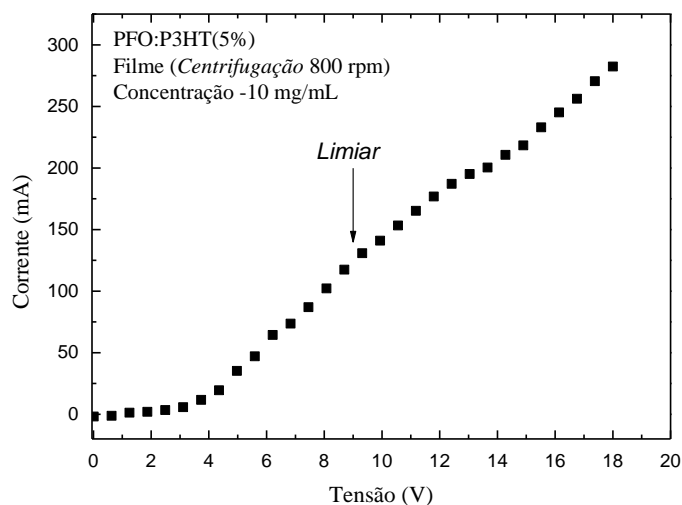
Os dados técnicos da deposição, como velocidade de rotação da centrífuga, tempo de rotação e tratamento térmico são apresentados abaixo, em forma de tópicos. Estes dados dizem respeito ao procedimento adotado para a blenda PFO:P3HT. Já para o PEDOT:PSS e evaporação do cátodo são utilizadas as especificações já descritas anteriormente.

- Rotação utilizada: 800 rpm;
- Tempo de rotação: 60 segundos, independente da velocidade utilizada.
- Tratamento térmico: não foi realizado nenhum tipo de tratamento térmico.

Arquitetura dos dispositivos: Vidro:ITO / PEDOT:PSS / PFO:P3HT / Al.

#### 4.1.2.3 Caracterização elétrica

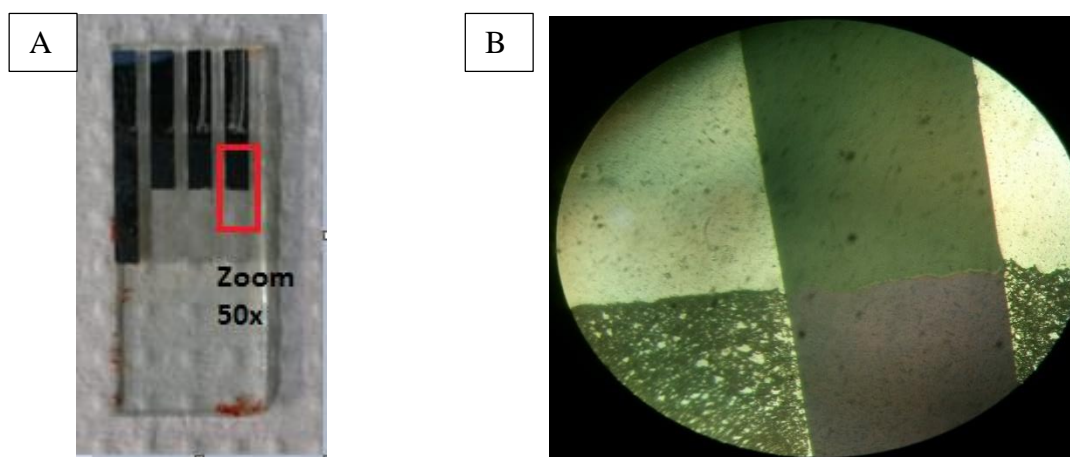
A curva IxV do dispositivo com a arquitetura Vidro:ITO / PEDOT:PSS / PFO:P3HT(5%) / Al é apresentada a seguir, na Fig. 4.11.



**Figura 4. 11:** Curva de caracterização IxV do dispositivo criado a partir da blenda de PFO:P3HT(5%), depositado por centrifugação a 800 rpm, concentração de 10 mg/mL. Cátodo de Al. Área ativa de 9 mm<sup>2</sup>

É possível notar que o dispositivo opera com alta amperagem/densidade de corrente, da ordem de centenas de mA, muito diferente do que ocorre no caso do MDMO-PPV, onde se trabalha com alguns poucos mA. Percebe-se ainda que o comportamento da curva IxV não segue muito bem o comportamento esperado para um diodo. Durante a realização das medidas elétricas dos primeiros conjuntos de dispositivos foi possível ver, em quase todos os casos, a queima da camada ativa destes. Esse problema está associado à grande densidade de energia que atravessa uma seção muito fina destes dispositivos, causando assim a sua queima devido ao efeito Joule. Uma das formas encontradas para contornar este problema foi utilizar uma camada mais grossa do que o comum de Al (~100 nm) para o cátodo, diminuindo assim a dissipação desta energia através do material. Na Fig. 4.12(A) é mostrado um dispositivo cujos três *slots* da direita foram queimados devido à alta densidade de corrente, enquanto o contato da esquerda permanece inteiro, uma vez que não foi utilizado.

Destaca-se ainda a importância de se trabalhar com uma camada de polímero / blenda emissora com espessura superior a 50 nm. Isso ajuda a evitar eventuais problemas de curto circuito no dispositivo, visto que há a possibilidade do cátodo, ao ser depositado sobre o polímero, acabar por atravessá-lo, ficando em contato direto com o ânodo (ITO). Além disso, como a técnica de deposição por centrifugação não garante um filme totalmente uniforme, espessuras muito pequenas podem apresentar formação de pequenas ilhas sem polímero, inutilizando partes do dispositivo.



**Figura 4. 12:** Foto de um dispositivo cujas camadas ativas dos três contatos da direita foram queimadas devido à alta densidade de corrente. A) Na esquerda, foto normal, B) Na direita, zoom de 50x na interface entre Al e vidro (parte superior), e camada ativa queimada envolta pela região contendo ITO/PEDOT:PSS/PFO:P3HT(5%) (parte inferior).

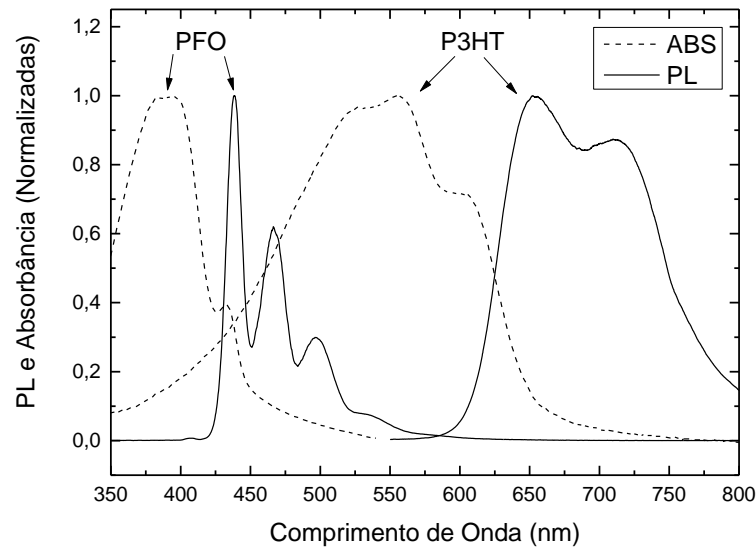
Outro detalhe a destacar na Fig. 4.11 é o ponto no qual o dispositivo começa a apresentar uma emissão fraca, porém visível. Para uma tensão de 9 V, onde a corrente é da ordem de 130 mA ele atinge o ponto de limiar (*turn on*); no entanto, só começa a apresentar uma emissão considerável e mensurável a partir de 11 V.

Os dispositivos confeccionados no início deste trabalho utilizavam camadas de polímeros obtidas com rotação de 3000 rpm, durante 60 s de deposição. Visualmente as camadas depositadas apresentavam uma coloração bem fraca quando comparada com amostras depositadas à 800 rpm. Além disso, percebeu-se que os dispositivos confeccionados a partir de altas rotações se mostravam totalmente instáveis, entrando em curto e queimando rapidamente. Assim, para ter ideia da espessura dos filmes depositados e poder então compará-los com o que se utiliza na literatura, conjuntos de filmes de PFO:P3HT depositados sob diferentes rotações foram preparados e enviados para Curitiba, onde medidas de espessura foram feitas pela doutoranda Luana C. Wouk, sob supervisão da prof. Dra. Lucimara S. Roman, nos laboratórios de Física da UFPR. Os dados obtidos são apresentados na Tab. 4.3. A partir deles foi escolhida a rotação de 800 rpm, como velocidade padrão para a confecção de todos os dispositivos de PFO:P3HT utilizados neste trabalho. O valor escolhido é o menor valor com o qual a centrífuga do LOO consegue trabalhar mantendo sua precisão.

**Tabela 4. 3:** Espessura dos filmes de PFO:P3HT depositados sobre substratos de Vidro:ITO para diferentes rotações.

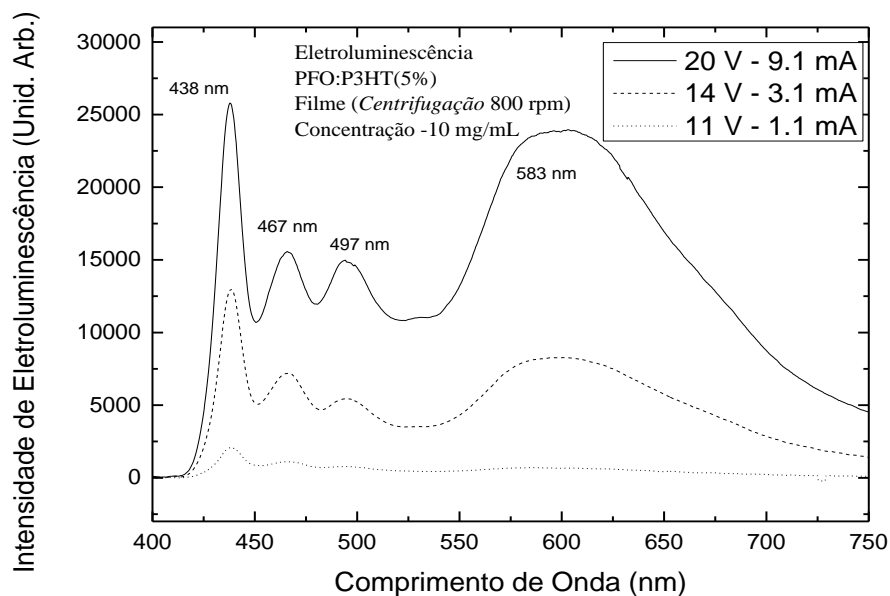
AMOSTRA	Amostra 1 (nm)	Amostra 2 (nm)	Amostra 3 (nm)
3000 rpm 2,5 mg/mL	2	15	12
2000 rpm 10 mg/mL	37	18	18
3000 rpm 5 mg/mL	16	10	8
1000 rpm 10 mg/mL	45	59	63

De forma a facilitar o entendimento dos resultados de EL e PL que serão apresentados sobre a blenda PFO:P3HT, são apresentados na Fig. 4.13 os espectros normalizados de absorção e fotoluminescência do PFO e do P3HT, separadamente. Vale destacar ainda que a intensidade de emissão do P3HT é muito menor do que a do PFO, sendo necessário multiplicar os espectros do P3HT por um fator de 5x para poder comparar com a intensidade de emissão do PFO.



**Figura 4. 13:** Espectros de fotoluminescência e absorção dos polímeros PFO e P3HT, separadamente.

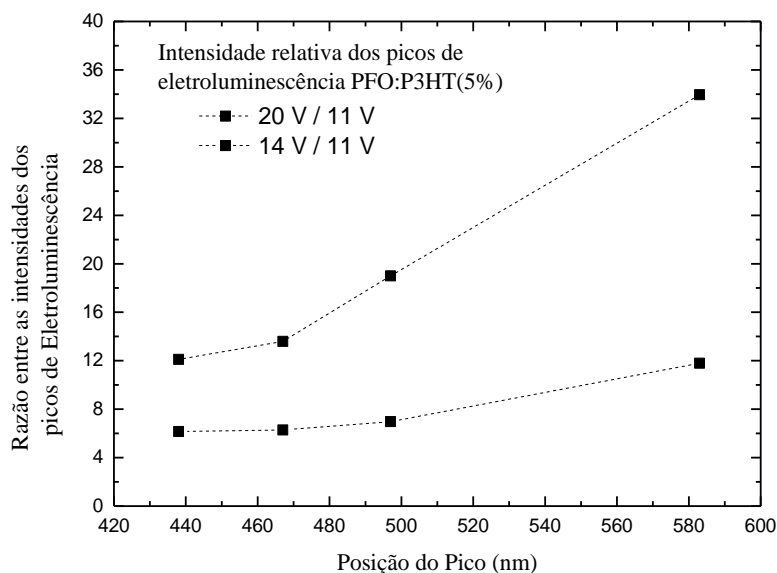
Para este mesmo dispositivo também foram realizadas medidas de EL, as quais são apresentadas na Fig. 4.14. Nela são mostrados três diferentes espectros, obtidos para 11, 14 e 20 V.



**Figura 4. 14:** Eletroluminescência do dispositivo confeccionado a partir da blenda PFO:P3HT(5%), depositado por centrifugação a 800 rpm, concentração de 10 mg/mL.

Outra importante análise sobre os resultados destes espectros de EL está no seu comportamento conforme se aumenta a tensão aplicada sobre o dispositivo. Como se

observa na Fig. 4.15, o aumento na intensidade da emissão em 583 nm ocorre de maneira muito mais acentuada do que o aumento dos picos mais energéticos, situados em 438, 467 e 497 nm. Com isso, espera-se que com o aumento da tensão aplicada sobre o dispositivo ocorra uma emissão com contribuição cada vez maior do amarelo.

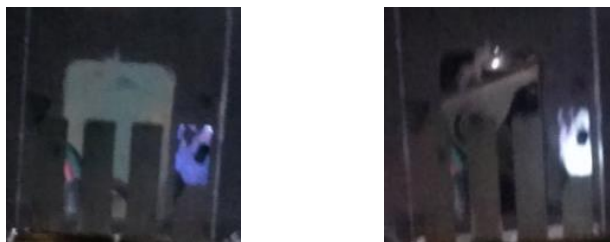


**Figura 4.15:** Intensidade relativa do aumento dos picos de EL obtidos para a blendagem de PFO:P3HT(5%) em diferentes tensões. Tomando como base de comparação a intensidade de emissão à 11V.

Tal mudança na emissão pode vir a ser importante, principalmente quando se almeja a emissão de luz branca. O aumento da emissão em uma região específica do espectro acaba por deslocar os pontos no diagrama de cromaticidade definido pela CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*). Para mostrar tal mudança é apresentada abaixo a Tab. 4.4 com as coordenadas X e Y no sistema CIE para cada diferente tensão aplicada sobre o dispositivo. E por fim, são apresentadas fotos destes dispositivos acesos a 11 e 20 V, na Fig. 4.16.

**Tabela 4.4:** Coordenadas CIE para as diferentes tensões aplicadas sobre o dispositivo de PFO:P3HT(5%).

Tensão	Coordenada X	Coordenada Y
11 V	0,30	0,27
14 V	0,37	0,31
20 V	0,39	0,34
Branco	0,33	0,33



**Figura 4. 16:** Fotos dos OLEDs de PFO:P3HT(5%) acesos com tensões de 14 V, à esquerda, e 20 V, a direita.

Em baixa tensão obteve-se uma emissão azulada do dispositivo, condizendo com a presença de picos mais intensos em 438, 467 e 497nm, como pode ser visto na Fig. 4.14. No entanto, as coordenadas CIE desta tensão indicam que o dispositivo estaria emitindo uma luz mais esbranquiçada ao invés do azul observado. A explicação mais condizente para tal fato é que a baixa intensidade de emissão da amostra acaba por influenciar na determinação das coordenadas X e Y. Já a emissão para tensões mais altas, apesar de ser visivelmente branca, acaba por aparecer deslocada para a região do verde e amarelo quando observadas com base nas coordenadas CIE.

Segundo os dados de (ROMERO et al., 2009), a EL do PFO apresenta quatro emissões largas, porém bem centralizadas em 420, 445 e 470 nm (2,95, 2,78 e 2,63 eV, respectivamente), caracterizadas pela emissão puramente eletrônica (0-0), e as emissões dos dois estados vibracionais (0-1 e 0-2) do *polyfluorene*. Enquanto em 530 nm (2,33 eV), aparece a emissão da *fluorenone*, a qual surge da degradação do *polyfluorene* na presença de oxigênio.

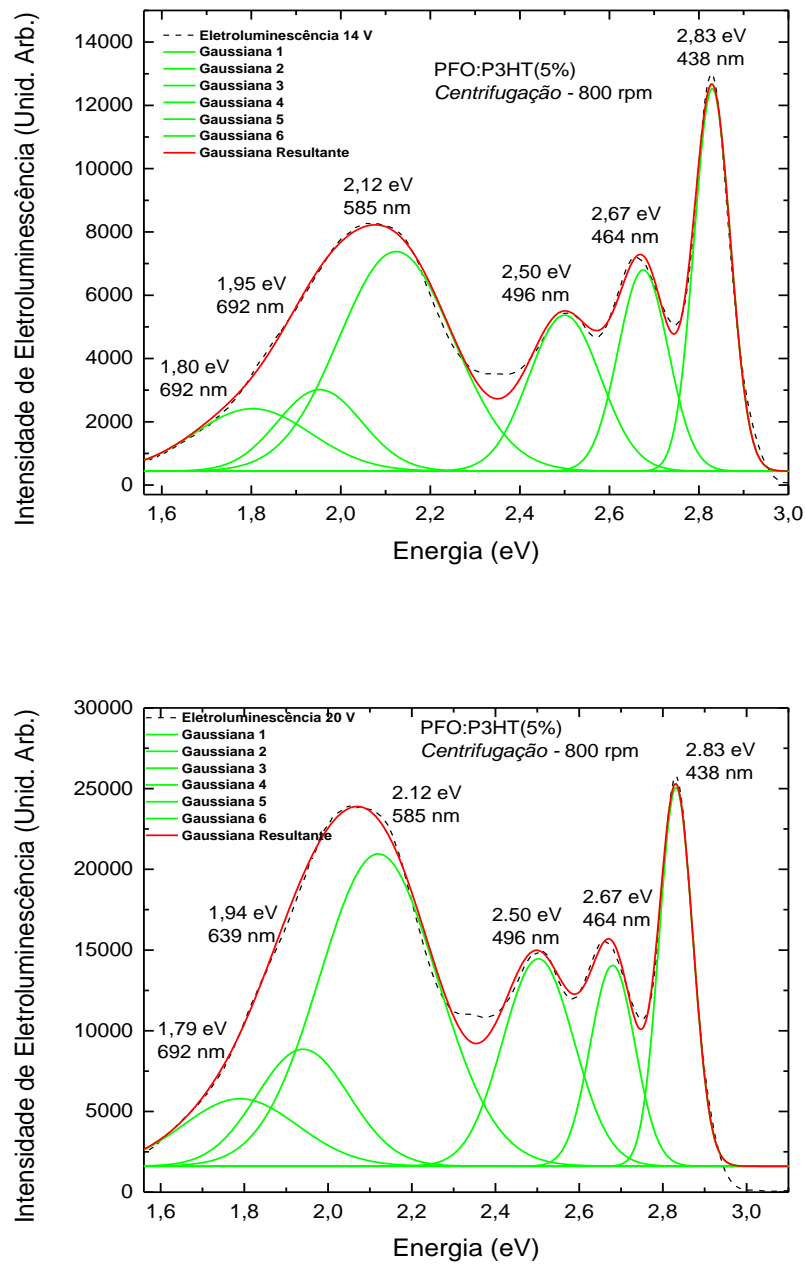
Ainda segundo o que consta na literatura (NISHINO et al., 1995), os dispositivos de P3HT puro apresentam uma emissão larga e contínua que vai desde 615 nm (2,01 eV) até 760 nm (1,63 eV), onde se pode destacar a presença de dois ombros nas regiões de 635 nm (1,95 eV) e 720 nm (1,72 eV).

Desta forma, são apresentadas, resumidamente, na Tab. 4.5, as posições em energia e comprimento de onda das emissões de cada um dos materiais separados, e em seguida, na Fig. 4.17, os ajustes por gaussianas das emissões a 14 e 20 V baseado, em parte, no que foi retirado da literatura.

**Tabela 4. 5:** Associação das emissões de eletroluminescência dos materiais PFO e P3HT puros, em função da energia e do comprimento de onda.

<b>Pico em energia (eV)</b>	<b>Pico em comprimento de onda (nm)</b>	<b>Associação do pico</b>
2,91	425 nm	Transição 0-0 PFO
2,78	445 nm	Transição 0-1 PFO
2,61	475 nm	Transição 0-2 PFO
1,95	635 nm	Transição 0-0 P3HT
1,72	720 nm	Transição 0-1 P3HT

Na Fig. 4.17 estão mostrados os ajustes dos espectros de EL a 14 e 20 V, da blenda de PFO:P3HT(5%) utilizando seis gaussianas. Cinco dessas gaussianas relativas aos picos descritos acima e um sexto pico corresponde à emissão extra, intermediária, que aparece no espectro da blenda.



**Figura 4. 17:** Espectros de eletroluminescência da blenda de PFO:P3HT(5%) ajustado por 6 gaussianas, para 14 e 20V, respectivamente.

Para resumir os dados extraídos do ajuste por gaussianas é apresentada a Tab. 4.6, onde são mostradas as posições dos picos em cada um dos ajustes.

**Tabela 4. 6:** Posição das gaussianas, em função da energia e do comprimento de onda, obtidas nos ajustes das EL a 14 e 20 V.

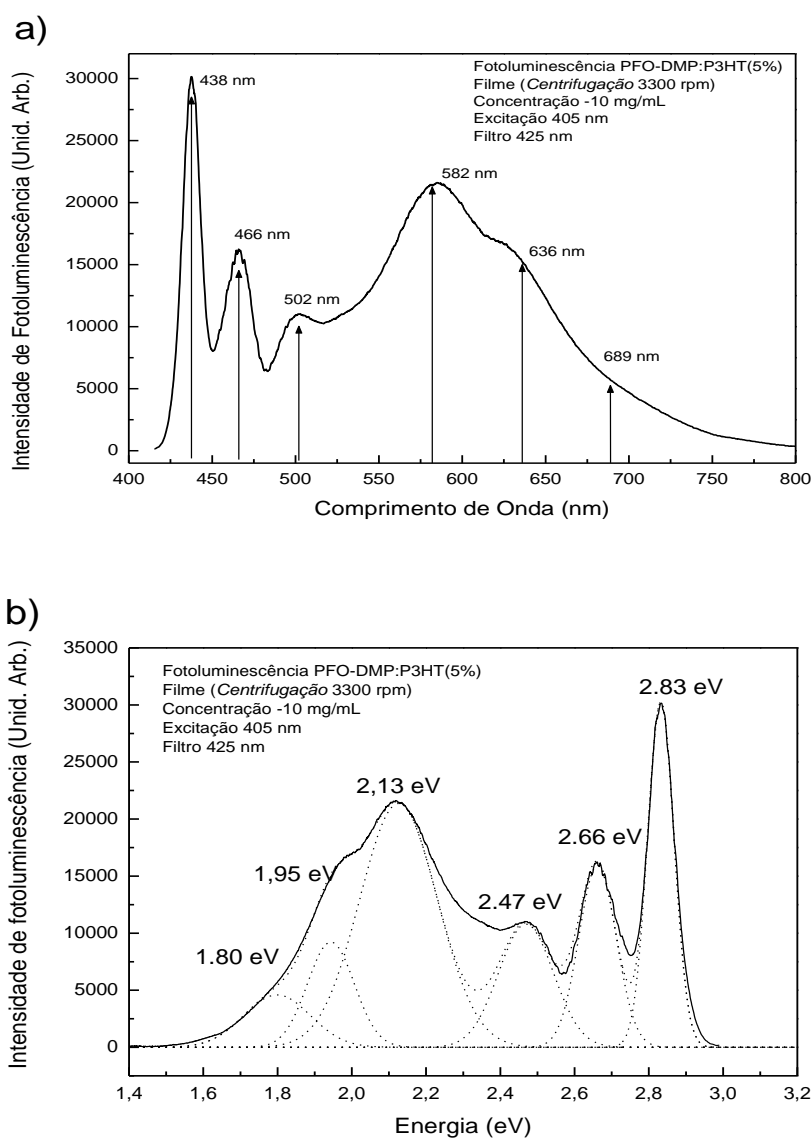
<b>Espectro</b>	<b>Pico em energia (eV)</b>	<b>Pico em comprimento de onda (nm)</b>
<b>EL – 14 V Ajuste com 6 gaussianas</b>	1,80	<b>688 nm</b>
	1,95	<b>635 nm</b>
	2,12	<b>582 nm</b>
	2,50	<b>498 nm</b>
	2,67	<b>464 nm</b>
	2,83	<b>438 nm</b>
<b>EL – 20 V Ajuste com 6 gaussianas</b>	1,79	<b>692 nm</b>
	1,94	<b>639 nm</b>
	2,12	<b>585 nm</b>
	2,50	<b>496 nm</b>
	2,67	<b>464 nm</b>
	2,83	<b>438 nm</b>

Comparando os resultados obtidos nos ajustes por gaussianas nota-se que quase não há alteração na posição dos picos com o aumento da tensão aplicada. No que diz respeito à associação das gaussianas às emissões de cada composto da blenda, é possível notar a presença dos picos do PFO bem evidenciados em 438, 464 e 498 nm, bem como a emissão do P3HT na região que se estende de 600 até 730 nm, com destaque para os picos em 635 e 688 nm.

Mesmo após associar as gaussianas encontradas às emissões do PFO e do P3HT, ainda resta explicar a emissão em 582 nm (2,12 eV), a qual pode ser observada em ambos os espectros de EL, independente da tensão utilizada. Tal emissão semelhante ao pico em 582 nm obtido no espectro de PL dessa blenda, apresentado na tese (FRANCHELLO, 2014), e que será rediscutido na próxima seção, caracterização óptica.

#### 4.1.2.4 Caracterização óptica

Para mostrar a relação citada anteriormente será estudado, de forma breve, o espectro de fotoluminescência (PL) da blenda de PFO-DMP:P3HT(5%), trazendo o espectro em função do comprimento de onda (nm), e em função da energia (eV), estando este segundo já ajustado por gaussianas. Os espectros de PL abaixo apresentados foram obtidos da tese (FRANCHELLO, 2014), já citada anteriormente. Vale destacar que os espectros apresentados na Fig. 4.18 não estão corrigidos pela curva de calibração do Ocean.



**Figura 4. 18:** Emissão da blenda PFO-DMP:P3HT(5%) em filme, depositado por centrifugação a 3000 rpm, concentração de 10 mg/mL. a) espectro de PL em função do comprimento de onda. b) espectro de PL em função da energia, com ajuste por gaussianas (FRANCHELLO, 2014).

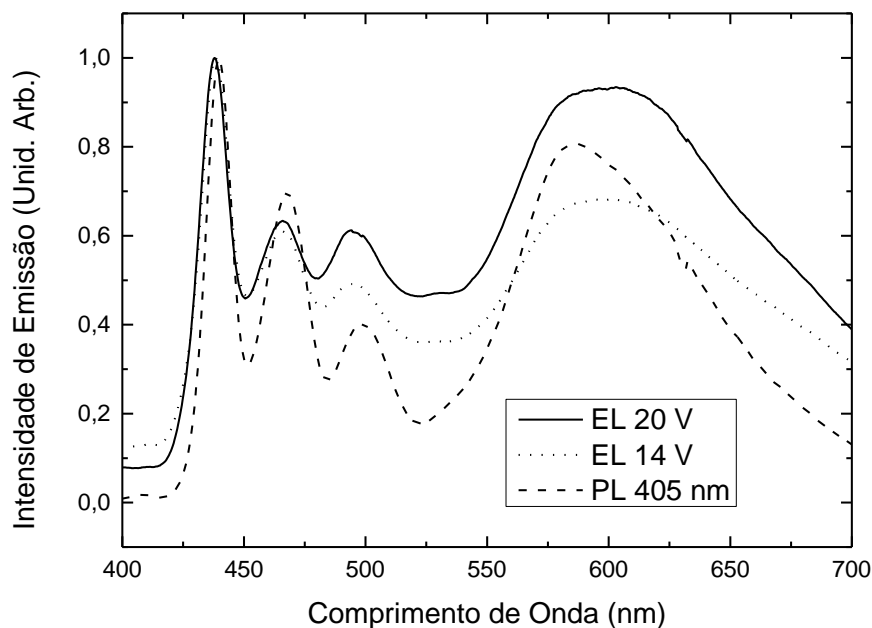
Para simplificar a análise dos dados é mostrada a Tab. 4.7, abaixo, na qual é feita uma análise de cada gaussiana obtida no ajuste com sua estrutura emissora correspondente, da mesma forma como foi feito para a EL, na Tab. 4.5.

**Tabela 4. 7:** Associação das emissões de fotoluminescência dos materiais PFO e P3HT puros, em função da energia e do comprimento de onda.

<b>Pico em energia (eV)</b>	<b>Pico em comprimento de onda (nm)</b>	<b>Associação do pico</b>
1,80	689 nm	Transição 0-1 P3HT
1,95	636 nm	Transição 0-0 P3HT
2,13	582 nm	Emissão intermediária extra
2,47	502 nm	Transição 0-2 PFO-DMP
2,66	466 nm	Transição 0-1 PFO-DMP
2,83	438 nm	Transição 0-0 PFO-DMP

Ficam evidentes as transições vibracionais associadas a cada um dos materiais separadamente, assim como pode ser observado a seguir, no que foi retirado da literatura. No PFO, como reportado nos trabalhos (SCHERF e LIST, 2002) e (ROTHER et al., 2006), os picos de PL do PFO aparecem nas regiões de 2,81 eV (441 nm), 2,65 eV (468 nm) e 2,49 eV (498 nm), enquanto no PFO com predomínio da fase  $\beta$  estas emissões aparecem em 2,80 eV (444 nm), 2,65 eV (467 nm) e 2,61 eV (474 nm). Já o P3HT, assim como apresentado por NISHINO et al., 1995, apresenta emissão que vai de 590 a 760 nm, destacada pelos ombros em 1,95 eV (635 nm) e 1,73 eV (715 nm).

A seguir são exibidos na Fig. 4.19 os espectros corrigidos e normalizados de EL (14 e 20 V) e PL (excitação em 405 nm) para a blenda PFO:P3HT(5%). É possível notar que a diferença existente entre os espectros é parecida com o que já foi explicado para o caso do MDMO-PPV, onde as emissões em menores energias se destacam muito mais nas emissões por estimulação elétrica, enquanto a emissão por excitação óptica privilegia os picos mais energéticos.



**Figura 4. 19:** Espectro das emissões normalizadas (para o pico em 438 nm) de PL (excitação em 405 nm) e EL (14 e 20 V) para a blenda de PFO:P3HT (5%).

O que chama atenção neste espectro de PL, assim como ocorreu no caso da EL, é a emissão em torno de 580 nm (2,13 eV), a qual não está associada a nenhum dos materiais separadamente. Embora essa emissão intermediária tenha sido estudada de forma sistemática no trabalho de (FRANCHELLO, 2014), sua origem ainda é objeto de pesquisa sendo que trabalhamos com duas hipóteses: 1) formação de *exciplex*<sup>10</sup> entre o PFO e os domínios de P3HT observados por microscopia confocal, e 2) formação de moléculas e oligômeros de P3HT isolados, os quais apresentam emissão em comprimento de onda menor do que o da emissão do P3HT *bulk*. Medidas de microscopia confocal com resolução temporal realizadas recentemente estão indicando ser a segunda hipótese a mais provável.

Na Figura 4.19 observa-se também que no espectro de PL a emissão intermediária (máximo em ~ 580 nm) prevalece sobre a emissão do P3HT (máx. em ~ 640 nm) enquanto que na EL as 2 contribuições são bastante próximas em intensidade. Com relação à variação da EL com a tensão aplicada, já discutida anteriormente, observa-se que para baixa tensão (14 V) os picos de emissão no azul são mais intensos do que o máximo de emissão na região do amarelo/visível, mas quando a tensão é aumentada para 20 V há um aumento relativo

<sup>10</sup> Um exciplex é um estado bimolecular que surge da interação entre os estados excitados e fundamentais de duas moléculas quimicamente distintas (VALEUR, 2001).

na emissão desses comprimentos de onda maiores, o que explica a mudança de cor da emissão para o branco.

#### 4.1.2.5 *Espectro de emissão resolvido no tempo (Time Resolved Emission Spectra - TRES)*

Quando as pesquisas com os dispositivos da blenda de PFO:P3HT(5%) foram iniciadas houve muita dificuldade em confeccionar OLEDs estáveis o bastante para que fossem realizadas boas medidas de EL. Em um dos poucos resultados obtidos, notou-se que a emissão de EL era muito distinta da emissão de PL, apresentando o pico intermediário na região de 550 nm, ao invés de 580 nm, como ocorria na PL. Sendo assim, surgiu a ideia de realizar medidas de TRES para ver se o espectro de PL resolvida no tempo forneceria, para tempos longos, espectros mais próximos do obtido na EL. Após a realização das medidas de TRES, novos dispositivos de PFO:P3HT(5%) foram confeccionados, desta vez muito mais estáveis, e sua EL se mostrou exatamente igual à PL. Tais resultados de EL e PL são os que foram apresentados nas sessões anteriores.

Assim, de forma a complementar à análise da emissão da blenda, também são apresentadas as medidas do tempo de vida, e de emissão resolvida no tempo (TRES) destas amostras. No entanto, como o estudo do tempo de vida e transferência de energia não é o foco deste trabalho, não será dado destaque às medidas de tempo de vida, as quais são apresentadas e discutidas com detalhes nos trabalhos (CORDEIRO, 2014) (FRANCHELLO, 2014).

Antes de apresentar os resultados do TRES é necessário ter informações sobre os tempos de decaimento de fotoluminescência do PFO e do P3HT, tanto separadamente, quanto na blenda PFO:P3HT com concentração de 5%. Na literatura encontra-se tempos de decaimento da ordem de 0,3 ns para o PFO puro (NOME et al., 2011) (WU e MCNEILL, 2008), e decaimento da ordem de 0,7 ns para o P3HT puro (JARZAB et al., 2011). No entanto, quando estes são colocados juntos, formando a blenda, ocorre uma mudança significativa nestes tempos de decaimento, levando a emissão do PFO (detecção em 440 nm) para 0,07 ns (1 componente), e a do P3HT (640 nm) para 0,5 ns (FRANCHELLO, 2014) (CORDEIRO, 2014). Além disso, na região de 580 nm, na qual foi observada a emissão intermediária, também foram determinadas duas componentes com tempos de decaimento de emissão de 3,8 e 0,5 ns, com contribuições de 36 e 64%, respectivamente. (CORDEIRO, 2014). Tais resultados dos

decaimentos da blenda PFO:P3HT(5%) são mostrados resumidamente nas Tabelas 4.8, 4.9 e 4.10 a seguir.

**Tabela 4. 8:** Parâmetros de ajuste para o decaimento de emissão do PFO puro. Excitação em 375 nm e detecção em 440 nm. Retirado de (CORDEIRO, 2014).

	$f_i(\%)$	$\Delta f_i(\%)$	$\tau_i$ (ns)	$\Delta \tau_i$ (ns)
<b>Componente 1</b>	8,4	0,1	0,638	0,016
<b>Componente 2</b>	91,6	0,1	0,261	0,001

**Tabela 4. 9:** Parâmetros de ajuste para o decaimento de emissão do P3HT puro. Excitação em 375 nm e detecção em 440 nm. Retirado de (CORDEIRO, 2014).

	$f_i(\%)$	$\Delta f_i(\%)$	$\tau_i$ (ns)	$\Delta \tau_i$ (ns)
<b>Componente 1</b>	59,0	0,1	0,673	0,014
<b>Componente 2</b>	41,0	0,1	0,155	0,001

**Tabela 4. 10:** Parâmetros de ajuste para o decaimento de emissão da blenda de PFO:P3HT (5%), com excitação em 375 nm e detecção nas emissões do PFO (437 nm), exciplex (580 nm) e P3HT (640 nm). Retirado de (CORDEIRO, 2014).

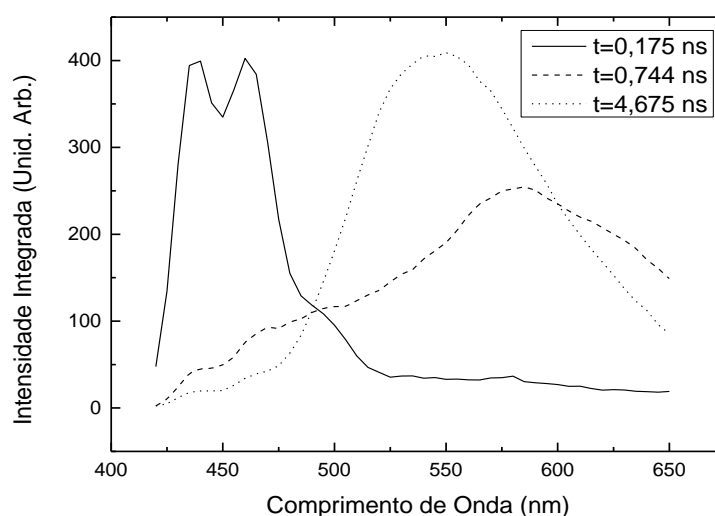
Detecção (nm)	Componente	$f_i(\%)$	$\Delta f_i(\%)$	$\tau_i$ (ns)	$\Delta \tau_i$ (ns)
<b>437</b>	1	100	-	0,072	0,001
<b>580</b>	1	35,7	0,1	3,783	0,081
	2	64,3	0,1	0,516	0,009
<b>640</b>	1	33,3	0,1	3,783	0,081
	2	66,6	0,1	0,516	0,009

Os altos tempos de emissão encontrados nas medidas realizadas condizem com ambas as hipóteses levantadas anteriormente. No caso do *exciplex*, o tempo de emissão costuma ser muito superior à emissão dos outros compostos da blenda (STEWART et al., 2013) (OFFERMANS et al., 2005), e no caso das moléculas isoladas, a falta de opção para transferência de energia faz com que sua emissão ocorra em tempos muito maiores. Neste trabalho, a emissão em 580 nm apresenta um tempo de decaimento de 3,8 ns, que é ~ 50x maior do que o tempo de decaimento do PFO e ~ 6x maior do que a do P3HT.

Uma vez discutido o tempo de decaimento de cada componente da blenda, busca-se então observar na blenda o tempo de decaimento em cada comprimento de onda de

emissão da amostra. Ou seja, é obtida a curva de decaimento de emissão para cada comprimento de onda dentro de uma faixa espectral larga.

No caso desta blenda, foram realizadas medidas observando a emissão desde 400 até 650 nm. A partir dos resultados obtidos o programa discutido nas pgs. 67-68 realizou o ajuste dos decaimentos e então, com base nestes, foi possível construir o espectro de TRES, apresentado na Fig. 4.20, que é a reconstituição dos espectros para cada um dos tempos de decaimento detectados no espectro total.



**Figura 4. 20:** Medidas de espectroscopia de emissão resolvida no tempo (TRES) para blenda de PFO:P3HT(5%). Excitação em 375 nm, passo de detecção 5 nm.

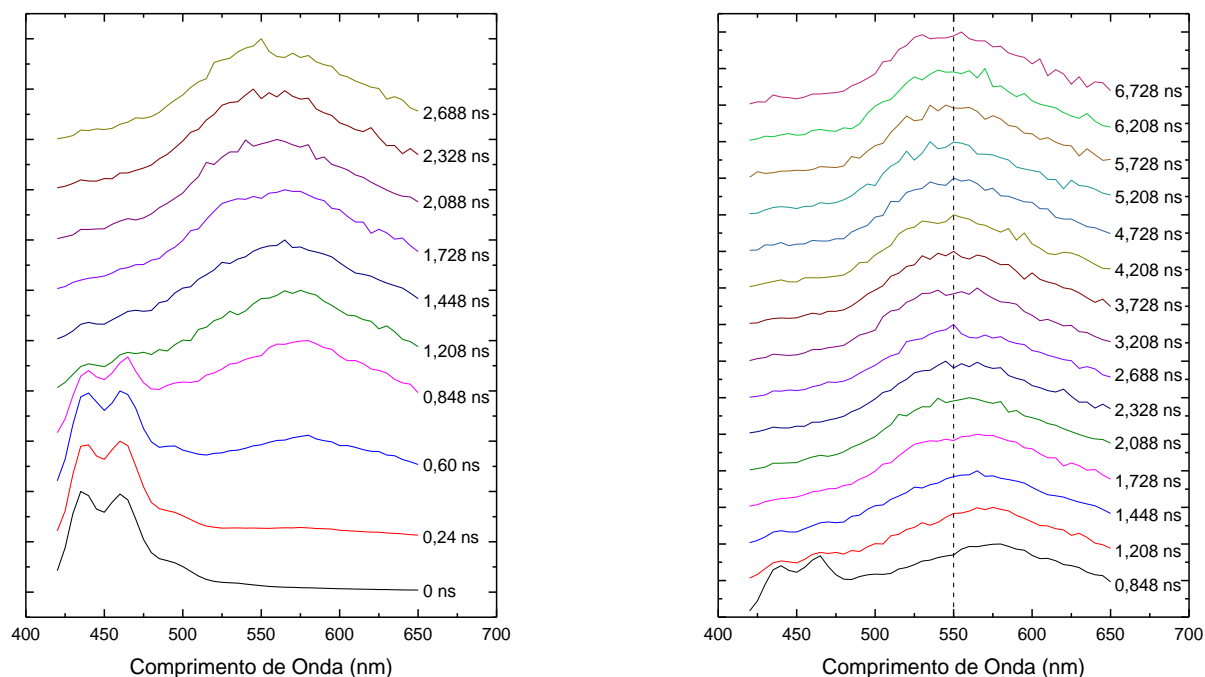
Iniciando a análise do TRES pela emissão mais rápida, com tempo de 0,17 ns, representada pela linha contínua, é possível perceber que esta emissão se estende de 415 a 510 nm, apresentando picos em 437, 460 e 498 nm. Esta faixa de emissão, bem como a presença dos picos condizem com a emissão do PFO, assim como já foi observado e discutido anteriormente nos espectros de PL e EL. Em seguida, analisando a emissão de tempo intermediário (0,74 ns), representada pela linha tracejada, nota-se que esta se estende por quase todo o espectro, apresentando picos de baixa intensidade na mesma região de emissão do PFO (425 a 500 nm), e picos de alta intensidade na região de emissão do P3HT, em 600 nm. É de se esperar que este tempo intermediário de emissão corresponda realmente à emissão do P3HT, uma vez que este é o material aceitador, e sua emissão depende exclusivamente da transferência de energia do PFO. Vale destacar aqui que esta emissão de tempo intermediário que aparece na

região de emissão do PFO pode ser explicada pela existência de cadeias de PFO mais isoladas, as quais apresentam tempos de decaimento mais longos.

Ainda sobre a análise do TRES da Fig. 4.20, é possível perceber que a emissão mais longa (4,67 ns), representada pela linha pontilhada, apresenta máximo na região de 550 nm, diferentemente do que foi observado nos espectros de PL e EL, em que essa emissão estava centrada em torno de 580 nm. Esta diferença entre os picos de emissão da PL/EL e do TRES pode ser explicada através da forma como são obtidos e computados os dados em cada uma dessas técnicas. Na PL e na EL o sistema de aquisição utilizado (OCEAN USB4000) realiza a leitura da emissão da amostra através da média temporal da emissão, utilizando uma CCD (*Charged-Coupled Device*, ou Dispositivo de Carga Acoplada). Ou seja, o que se observa é uma média ao longo do tempo das diferentes contribuições para cada comprimento de onda, não sendo possível diferenciar totalmente as contribuições de cada estrutura. Já no caso do TRES, como os tempos de decaimento obtidos são bem diferentes, é possível separar os espectros das componentes relacionadas com cada tempo de vida.

Por fim, é importante ressaltar que estes resultados obtidos no TRES são provenientes dos ajustes dos decaimentos de emissão da amostra, em função de cada comprimento de onda medido. Outra forma de realizar a análise do que está acontecendo é obter a evolução temporal do espectro a partir das medidas de TRES. Na Fig. 4.21 é mostrada a evolução temporal dos espectros normalizados, ou seja, espectros obtidos para diferentes tempos depois do disparo do laser.

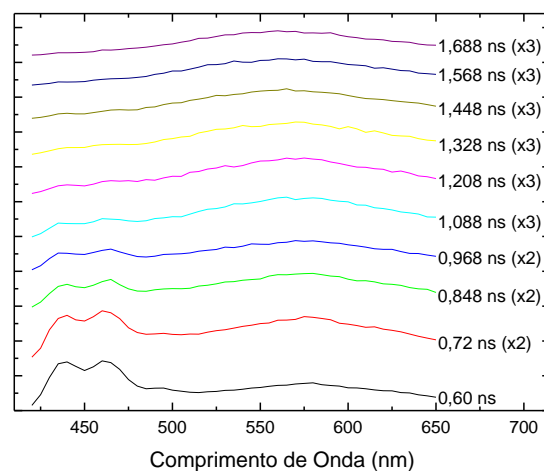
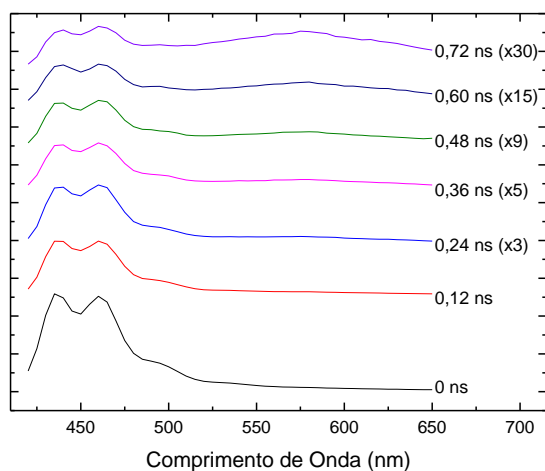
Na Fig. 4.21 é possível notar o deslocamento da emissão da amostra conforme se aumenta o tempo de decaimento de emissão observado. A emissão na região de 425 a 500 nm, associada ao PFO, é predominante inicialmente e se mantém até próximo de 1,0 ns. A partir de aproximadamente 0,60 ns se observa o aparecimento de uma banda larga que vai de ~520 nm a mais do que 650 nm. À medida que o tempo passa, o máximo dessa banda se desloca para menores comprimentos de onda sendo que para o tempo de ~ 6 ns o máximo está em torno de 550 nm. Esse comportamento deve estar associado ao fato de que essa blenda tem contribuição tanto da emissão do P3HT (máximo em 640 nm) como da emissão intermediária. Para tempos de ~ 0,6 ns a contribuição do P3HT prevalece e o pico da emissão está próximo ao do pico do P3HT. À medida que o tempo passa, a contribuição do pico intermediário (que tem tempo de vida muito maior) passa a ter cada vez mais importância, deslocando o máximo dessa banda total para menores comprimentos de onda.

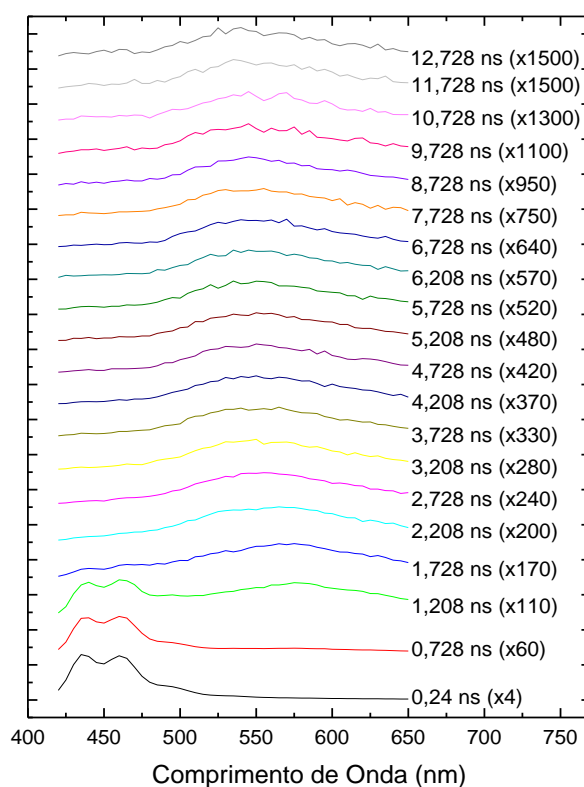


**Figura 4. 21:** Espectros de emissão da blenda de PFO:P3HT(5%) em função do comprimento de onda, para diferentes tempos de emissão. Excitação em 375 nm, passo de detecção 5 nm.

Para melhor compreender os tempos apresentados nas Fig. 4.21 e 4.22, é necessário entender como são obtidos os dados a partir do aparato experimental já descrito anteriormente na seção 3.4.6. O processo se inicia com a excitação da amostra, realizada através de um laser que emite pulsos da ordem de pico segundos. A partir desta excitação, a amostra irá então emitir fótons, dos quais somente o primeiro fóton emitido pela amostra, a cada pulso do *laser*, será coletado pelo Tubo Fotomultiplicador de Placa de Micro canais (do inglês, *Microchannel Plate Photomultiplier Tube (MCP-PMT)*). Estes fótons coletados são contabilizados em um histograma, o qual, após um determinado período de tempo, será interpretado pelo *software* de aquisição de dados, e resultará em uma curva de decaimento (contagens x tempo) associada à emissão da amostra. Tal aquisição de dados é feita para cada comprimento de onda em um determinado intervalo de comprimento de onda, e, após isso, o programa constrói então um diagrama contabilizando as contagens em cada comprimento de onda (intensidade), para determinados intervalos de tempo de detecção. Ou seja, para um tempo específico X, o programa contabiliza e nos fornece um espectro da intensidade x comprimento de onda da emissão da amostra.

Por fim, são mostrados na Fig. 4.22 os espectros de emissão dessa mesma blenda, porém agora, destacando o fator multiplicativo utilizado em cada uma das curvas obtidas. Esta necessidade de se utilizar o fator multiplicativo demonstra a grande diferença que existe na intensidade de emissão da amostra para cada tempo de decaimento utilizado, sendo a intensidade de emissão para os tempos inferiores a 0,30 ns (PFO) muito superior à intensidade de emissão para tempos mais longos (P3HT e emissão intermediária).





**Figura 4. 22:** Espectros e seus respectivos fatores multiplicativos da emissão da blenda de PFO:P3HT(5%) em função do comprimento de onda, para diferentes tempos de emissão.

#### 4.1.3 *LaPPS 10: LaPPS 16: MDMO-PPV*

Em paralelo à construção de OLEDs das blendas de PFO:P3HT também foi realizada a confecção de dispositivos utilizando outras blendas que também já estavam sendo estudadas pelo Grupo de Óptica e Optoeletrônica (GOO) da UEL. As blendas de LaPPS 10:LaPPS 16: MDMO-PPV foram utilizadas com o intuito de obter emissão branca (WOLED). Os polímeros LaPPS 10 e LaPPS 16 foram produzidos no Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa (LaPPS), e são estes, respectivamente, o polímero PDHF, material doador, e o copolímero PDHFPPV, que neste caso serve tanto como material aceitador, para o PDHF, como doador para o MDMO-PPV. Novamente, pautados nos resultados obtidos para o MDMO-PPV, garantimos que podemos confiar nos resultados obtidos para os dispositivos confeccionados a partir das blendas de LaPPS 10:LaPPS 16: MDMO-PPV. Aqui novamente as soluções

preparadas seguem o padrão de preparação utilizado para o PFO:P3HT, onde é realizada a pesagem de todos compostos separadamente, e então, após estas pesagens, são colocados os materiais em um mesmo recipiente, adicionando posteriormente o solvente.

#### 4.1.3.1 *Fabricação do dispositivo de LaPPS 10: LaPPS 16: MDMO-PPV*

O processo de confecção dos dispositivos de LaPPS 10:LaPPS 16: MDMO-PPV, assim como foi feito para o PFO-DMP:P3HT, segue os mesmos padrões utilizados na confecção dos dispositivos de MDMO-PPV, e de PFO:P3HT já apresentados nos itens 4.2.1.2 e 4.2.2.2.

Os dados técnicos da deposição, como velocidade de rotação a centrífuga, tempo de rotação, tratamento térmico, e camadas utilizadas são apresentados abaixo, em forma de tópicos. Estes dados dizem respeito ao procedimento adotado para a blenda LaPPS 10:LaPPS 16: MDMO-PPV. Já para o PEDOT:PSS e para a evaporação do cátodo são utilizadas as especificações já descritas anteriormente.

- Rotação utilizada: 3000 rpm;
- Tempo de rotação: 60 segundos.
- Tratamento térmico: não foi realizado nenhum tipo de tratamento térmico.

Arquitetura dos dispositivos: Vidro:ITO / PEDOT:PSS / LaPPS 10:LaPPS 16: MDMO-PPV / Al.

#### 4.1.3.2 *Caracterização óptica*

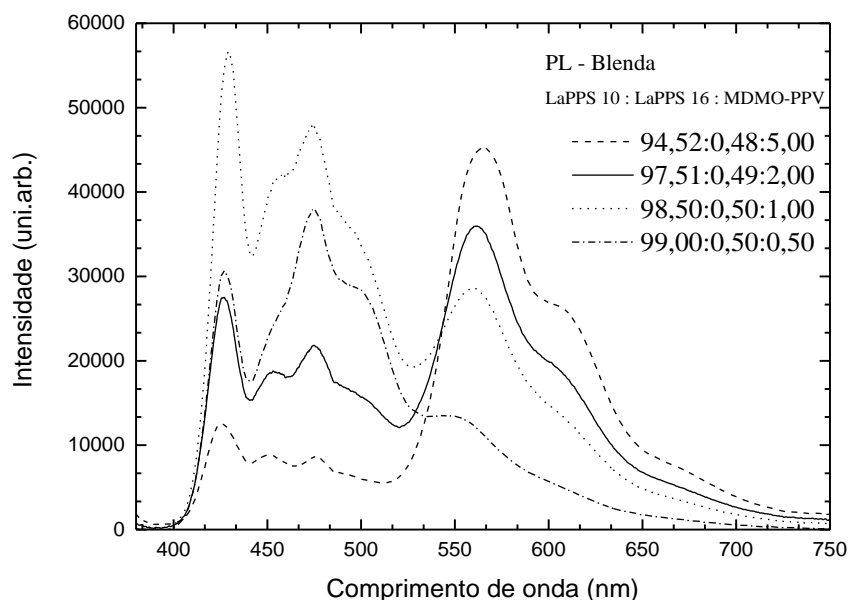
Novamente trata-se de uma blenda que também já estava sendo estudada no LOO, com o objetivo de obtenção de luz branca (WOUK, 2014). Nestes estudos prévios sobre a blenda de LaPPS 10:LaPPS 16: MDMO-PPV foram obtidos os espectros de PL, e calculadas as coordenadas CIE para diferentes concentrações relativas entre cada polímero da blenda. As concentrações das amostras confeccionadas e estudadas são apresentadas abaixo, na Tab. 4.11,

juntamente aos valores de X e Y no diagrama CIE, obtidos a partir dos espectros de PL de cada blenda.

**Tabela 4. 11:** Amostras confeccionadas a partir de diferentes concentrações relativas entre LaPPS 10, LaPPS 16 e MDMO-PPV, e suas coordenadas no sistema CIE. (WOUK, 2014).

Amostra	% LaPPS 10	% LaPPS 16	% MDMO- PPV	X (CIE)	Y (CIE)
1	94,52	0,48	5,00	0,44	0,40
2	97,51	0,49	2,00	0,35	0,35
3	98,50	0,50	1,00	0,26	0,29
4	99,00	0,50	0,50	0,22	0,29

Relembrando que a emissão branca no sistema CIE é caracterizada pelas coordenadas (0,33;0,33) pode-se dizer que a amostra 2, que apresenta concentração de MDMO-PPV de 2%, é a que melhor se aproxima de tais valores, e portanto, é a mais interessante para se estudar em detalhes. Os espectros de PL de todas as amostras são apresentados a seguir, na Fig. 4.23.



**Figura 4. 23:** Espectros de emissão de fotoluminescência das quatro diferentes blendas de LaPPS 10: LaPPs 16: MDMO-PPV. (WOUK, 2014).

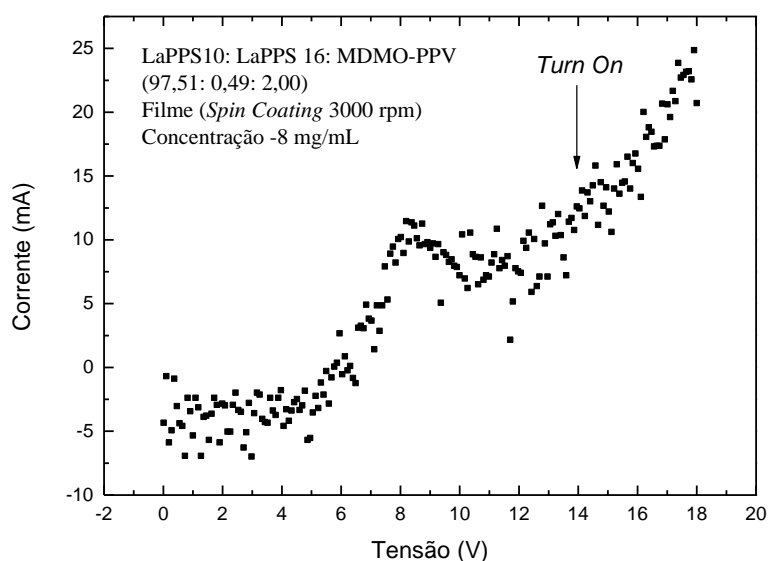
Nota-se que a emissão da amostra de 2% de MDMO-PPV, representada pela linha contínua, é a que apresenta intensidade de emissão mais homogênea ao longo de todo o espectro. As outras concentrações de MDMO-PPV na blenda apresentam emissões muito intensas em uma única região do espectro, o que faz com que as amostras apresentem emissões muito mais alaranjadas ou azuladas, dependendo se a concentração de MDMO-PPV utilizada for, respectivamente, maior, ou menor do que a “ideal”.

Dos espectros de PL apresentados, estudando com mais detalhes a emissão da amostra de 2% de MDMO-PPV é possível destacar a presença de alguns picos e ombros em 425, 452, 475, 510, 560 e 600 nm, sendo os mais energéticos (425, 452 e 475 nm) associados ao PDHF (de DEUS et al., 2013), o menos energético (600 nm), ao MDMO-PPV (AL-IBRAHIM et al., 2005), e os intermediários (475, 510 e 560 nm) ao PDHFPPV (de DEUS et al., 2011).

#### 4.1.3.3 *Caracterização elétrica*

Os OLEDs desta blenda apresentaram resultados promissores quanto à sintonização da emissão de luz segundo a aplicação de diferentes tensões. Por outro lado, permaneceram acesos por um curto período de tempo. Este problema com a durabilidade do dispositivo se deu porque a confecção e a caracterização destes foi realizada no início deste trabalho, quando ainda não se tinha muito domínio sobre os processos de confecção, tampouco de caracterização de novos dispositivos. O foco deste trabalho foi tentar confeccionar e medir os dispositivos com concentração de 2% de MDMO-PPV na blenda.

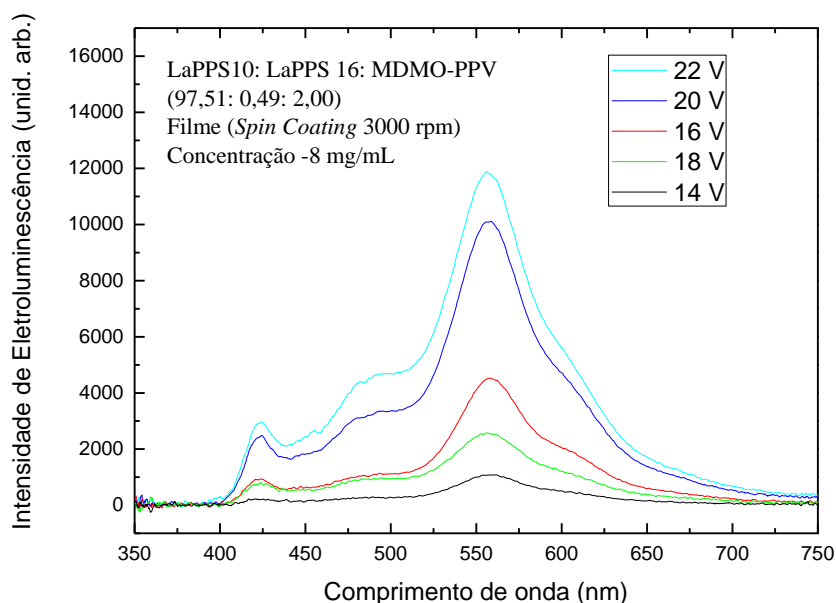
Desta forma são apresentados abaixo, na Fig. 4.24, os resultados da caracterização elétrica (I x V) obtida para o dispositivo com a camada ativa formada pela blenda de LaPPS 10:LaPPS 16:MDMO-PPV com as respectivas porcentagens de material, (97,51:0,49: 2,0).



**Figura 4. 24:** Curva de caracterização IxV do dispositivo criado a partir da blenda LaPPS 10: LaPPS 16: MDMO-PPV (97,51: 0,49: 2,0), depositado por centrifugação a 3000 rpm, concentração de 8 mg/mL.

Pode-se perceber que o dispositivo opera com baixos valores de corrente. Desta forma, diferentemente do que ocorreu no PFO:P3HT, não houve problemas de queima ou danificação dos dispositivos devido à passagem de alta corrente através do dispositivo. A tensão de operação, apesar de não ser muito baixa (~10 V), ainda pode ser melhorada com algumas mudanças nas camadas do dispositivo, assim como já foi citado no item 4.2.1.3.

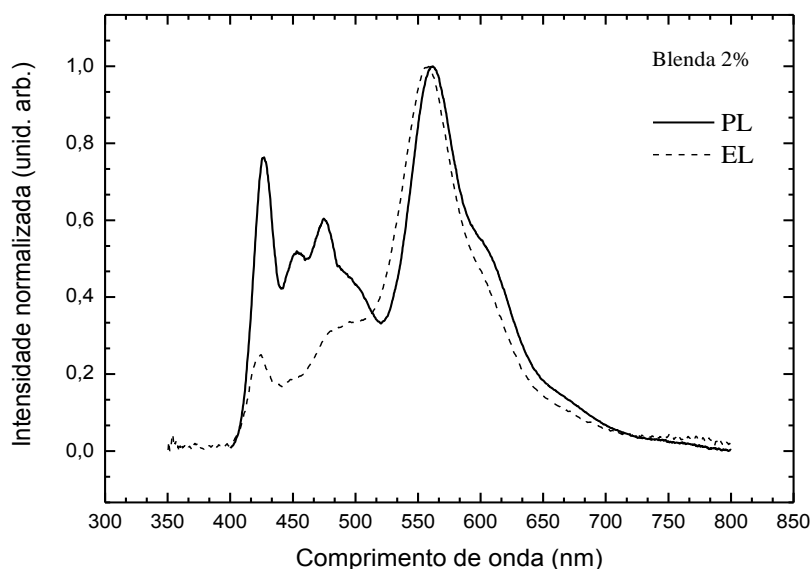
Em seguida são apresentados na Fig. 4.25 os resultados das medidas de EL obtidas para o dispositivo com 2% de MDMO-PPV.



**Figura 4. 25:** Curva de eletroluminescência do dispositivo criado a partir da blenda LaPPS 10: LaPPS 16: MDMO-PPV (97,51: 0,49: 2,0), depositado por centrifugação a 3000 rpm, concentração de 8 mg/mL.

Dos espectros obtidos é possível realizar algumas análises quanto à posição dos picos, e as estruturas que estas estão associadas. Na blenda com 2% de MDMO-PPV é possível observar emissões bem caracterizadas em 425, 480, 550 e 600 nm, assim como aconteceu na PL. Percebe-se ainda que o aumento na tensão aplicada sobre o dispositivo provoca um evidente aumento nas emissões mais energética (LaPPS 10 e LaPPS 16), caracterizada principalmente pelo início da saturação do MDMO-PPV.

Apesar da EL e da PL apresentarem picos nas mesmas posições, é importante destacar a diferença na forma da emissão de cada um desses espectros, assim como é mostrado em sequência, na Fig. 4.26.



**Figura 4. 26:** Curvas normalizadas de eletro e fotoluminescência da blenda LaPPS 10: LaPPS 16: MDMO-PPV (97,51: 0,49: 2,0). Retirada de (WOUK, 2014).

Nota-se na EL que a emissão dos picos da blenda fica muito menos definida do que nos espectros de PL. Outro detalhe importante é a mudança na intensidade relativa dos picos de emissão da amostra, sendo esta, na EL, muito mais acentuada na região de menor energia (550 ~ 650 nm). Esta diminuição na intensidade de emissão azul da amostra faz com que a luz emitida na PL e na EL sejam diferentes, fazendo com que a luz branca, previamente obtida nas emissões de PL, seja substituída por uma emissão alaranjada.

A explicação para esta mudança na linha de emissão de cada um dos espectros está na forma como é realizada a excitação da amostra. Na PL utiliza-se uma excitação de alta energia, suficiente para criar *éxcitons* no polímero com maior *gap* de energia, o LaPPS 10 (PDHF). Quando este é excitado, podem ocorrer então duas situações: A recombinação dos *éxcitons* dentro do próprio LaPPS 10, caracterizando assim uma emissão na região do azul ou, então, a transferência de energia deste polímero para os dois outros materiais aceitadores da blenda, o LaPPS 16 e o MDMO-PPV, fazendo assim com que os portadores se recombinem nestes materiais, emitindo em menores comprimentos de onda.

Já no caso da EL o que acontece é a excitação do material através da injeção de elétrons e buracos através do cátodo e ânodo, respectivamente. Uma vez injetados, estes portadores tendem a se deslocar e se recombinar nas regiões mais favoráveis energeticamente do material. No caso desta blenda, de acordo com o diagrama de bandas exibido no item 3.2, os portadores, apesar de serem, em sua maioria, injetados diretamente no LaPPS 10 (material

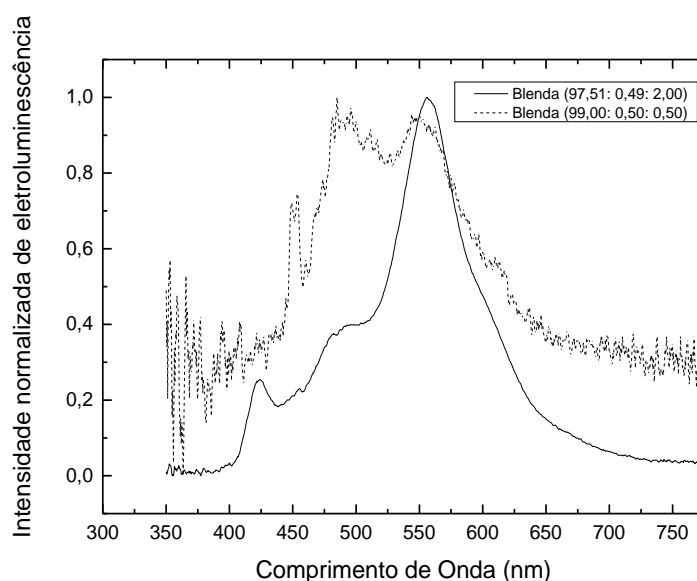
com maior concentração na blenda), eles tendem a se deslocar dentro da blenda até o LaPPS 16, e, preferencialmente o MDMO-PPV que está com concentração de 2% (contra 0,5% do LaPPS 16) e tem menor *gap*, aumentando assim a contribuição de sua emissão. Assim, a contribuição do MDMO-PPV na blenda acaba por ser muito superior à emissão do LaPPS 10 e do LaPPS 16.

Tomando por base o que já foi discutido sobre a emissão do PFO, e fazendo as algumas considerações como: a emissão do PFO é bem próxima à do LaPPS 10 (PDHF); utilizando o que já existe na literatura sobre o PDHFPPV (PARK et al., 2008); e considerando tudo que já foi apresentado e estudado sobre o MDMO-PPV, é possível associar os picos anteriormente destacados aos seus materiais correspondentes, o que é apresentado na Tab. 4.12.

**Tabela 4. 12:** Associação das emissões de eletroluminescência dos materiais LaPPS 10, LaPPS16 e MDMO-PPV puros, em função da energia e do comprimento de onda.

<b>Pico em energia (eV)</b>	<b>Pico em comprimento de onda (nm)</b>	<b>Associação do pico</b>
2,91	425 nm	Transição 0-0 PDHF
2,75	450 nm	Transição 0-1 PDHF
2,58	480 nm	Transição 0-0 PDHFPPV
2,25	550 nm	Transição 0-1 PDHFPPV
2,06	600 nm	MDMO-PPV

Utilizando os resultados obtidos, juntamente ao que foi discutido sobre as emissões de PL e EL, buscou-se então fazer dispositivos utilizando também uma concentração menor de MDMO-PPV, de 0,5%, de forma a favorecer a emissão para maiores energias (azul). Os resultados da EL deste novo dispositivo, apesar de apresentar uma baixa intensidade de emissão, já são suficientes para serem comparados, através de espectros normalizados, com a emissão do dispositivo com 2% de MDMO-PPV, como pode ser visto na Fig. 4.27.



**Figura 4. 27:** Espectros normalizados das blendas de LaPPS 10:LaPPS 16: MDMO-PPV a duas diferentes concentrações de MDMO-PPV (2 e 0,5%).

Nesta comparação é possível perceber que a mudança na concentração do MDMO-PPV provoca uma grande alteração na intensidade de alguns picos de emissão. Isto pode ser facilmente explicado pela quantidade de material doador (PDHF) e de materiais aceitadores que existe na blenda. Quando se aumenta a quantidade (97,5 para 99%) do PDHF, conseqüentemente diminui-se a quantidade de material aceitador (2,5% para 1%), o que faz com que seja possível mais portadores se recombinarem na região mais abundante do material, o PDHF, aumentando assim a intensidade de sua emissão. Em outras palavras, esta mudança facilita a saturação de portadores nos materiais que emitem em menores energias (PDHFPPV e MDMO-PPV), fazendo com que mais portadores se recombinem antes de transferir energia para o MDMO-PPV.

E por fim, comparando as coordenadas CIE de cada um dos espectros de EL obtêm-se os seguintes resultados apresentados abaixo, na Tab. 4.13.

**Tabela 4. 13:** Coordenadas CIE para as diferentes tensões aplicadas sobre os dispositivos de LaPPS 10:LaPPS 16: MDMO-PPV às concentrações de 0,5 e 2% de MDMO-PPV.

<b>Amostra</b>	<b>Tensão</b>	<b>Coordenada X</b>	<b>Coordenada Y</b>
<b>2,0% MDMO-PPV</b>	22 V	0,38	0,45
	20 V	0,39	0,45
	18 V	0,41	0,46
	16 V	0,39	0,46
	14 V	0,40	0,46
<b>0,5% MDMO-PPV</b>	14 V	0,33	0,46
	Branco	0,33	0,33

## 5 CONCLUSÃO

Um dos principais objetivos do trabalho, relacionado à aprendizagem e desenvolvimento de uma metodologia própria para confeccionar dispositivos orgânicos no LOO da UEL, pôde ser alcançado. A experiência adquirida com este processo de confecção se estende além do simples manuseio dos materiais e deposição das camadas. Foi possível aprender a identificar e corrigir possíveis erros relacionados a cada etapa da confecção dos dispositivos, seja em relação à deposição e aderência do material ao substrato ou às camadas, seja em relação às espessuras das camadas segundo a forma como estas são depositadas.

Foi possível estudar e comparar os espectros de eletroluminescência com os espectros de fotoluminescência, e por meio destas comparações, perceber e analisar a diferença entre estas emissões. Tais diferenças podem ser percebidas tanto na forma dos espectros, quanto nas coordenadas CIE de cada dispositivo confeccionado.

O MDMO-PPV, apesar de não apresentar mudança na sua cor de emissão, apresenta uma pequena diferença entre os espectros de PL e EL. Nos espectros de EL é possível perceber um privilégio na emissão menos energética, próximo a 700 nm, em comparação à PL.

No caso do PFO:P3HT foi possível ver claramente a possibilidade de se realizar um *tuning* (sintonização) da emissão da amostra de acordo com a tensão aplicada sobre o dispositivo, variando a emissão do dispositivo do azul, em 14 V, para o branco, em 20 V. Além disso, percebeu-se que a forma de linha tanto dos espectros de EL quanto dos de PL são muito próximas.

Por fim, a blenda de LaPPS 10:LaPPS 16:MDMO-PPV foi a que apresentou os resultados mais diferenciados quanto às emissões de PL e EL. A blenda com concentração de 2% de MDMO-PPV que se destacou na PL com a emissão de luz branca, não apresentou bons resultados quando estimulada eletricamente. Isso ocorreu devido ao favorecimento das emissões menos energéticas, o que acabou por deslocar consideravelmente a emissão da amostra para a região do laranja. Mesmo com um dispositivo de baixa qualidade, os resultados indicam que a concentração mais apropriada do MDMO-PPV para a emissão branca, através de estimulação elétrica é de 0,5%, ficando assim (99:0,5:0,5).

## 6 CONTINUAÇÃO DO TRABALHO

Os resultados obtidos neste trabalho indicam uma série de extensões e melhorias que podem ser feitas, tanto do ponto de vista da confecção de OLEDs como de estudo de materiais. A seguir apresentamos uma lista dessas extensões, agrupadas nesses dois enfoques.

### I) Confecção de OLEDs:

1) Fazer OLEDs de PFO:P3HT com concentrações relativas em torno de 97,5:2,5 e verificar a concentração que fornece emissão com as coordenadas CIE mais próximas do branco;

2) Verificar a possibilidade de melhorar a eficiência dos OLEDs de PFO:P3HT melhorando principalmente o catodo. Ver a possibilidade de fazer catodo de Al/LiF;

3) Para a blenda LaPPS10:LaPPS16:MDMO-PPV, fazer os dispositivos com concentrações relativas 99,0:0,5:0,5, respectivamente, para tentar obter emissão mais próxima do branco.

### II) Estudo dos materiais:

1) Pesquisar em profundidade a origem da emissão intermediária na blenda PFO:P3HT 5%;

2) Utilizar novos solventes para a blenda PFO:P3HT;

3) Pesquisar novas blendas que também possam apresentar essa emissão intermediária;

4) Pesquisar novas blendas que apresentem emissão branca.

5) Pesquisar novas blendas que apresentem emissão de exciplex, para obter OLEDs com alta eficiência de emissão.

## 7 TRABALHOS E RESUMOS PUBLICADOS

- Trabalhos relacionados com o tema abordado na dissertação de mestrado:

Dois resumos e trabalhos apresentados em congressos da área:

*XXXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada – 2014* – Exciplex Emission in the Electroluminescence Measurements in Devices with PFO-DMP:P3HT Polymer Blends as Active Layer.

*XIII Encontro da SBPMat – 2014* – Electroluminescence and Time Resolved Emission Spectroscopy (TRES) Measurements in Devices With PFO-DMP:P3HT Polymer as Active Layer.

- Trabalhos realizados em paralelo com a dissertação de mestrado:

Um artigo publicado em revista internacional com *qualis B1*:

Annealing Time on Carrier Dynamics of ZnTe Nanoparticles Embedded in a Near Ultraviolet-Transparent Glass. – *Chemical Physics Letters* v. **599**, p. 146-153, (2014)

## 8 REFERÊNCIAS

AJA INTERNATIONAL, INC.. What is Sputtering. Disponível em:

<<http://www.ajaint.com/whatis.htm>>. Acesso em 18 de Agosto de 2014.

AL-IBRAHIM, M.; KONKIN, A. et al. “Phenylene-ethynylene/phenylene-vinylene hybrid polymers: optical and electrochemical characterization, comparison with poly [2-methoxy-5-(3', 7'- dimethyloctyloxy)- 1,4-phenylene vinylene] and application in flexible solar cells”. **Thin Solid Films**, v. 474, p. 201–210, (2005).

ALONSO, J. L.; FERRER, J. C. et al. “Influence of the thickness of electrochemically deposited polyaniline used as hole transporting layer on the behaviour of polymer light-emitting diodes”. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 8, p. 2729–2735, (2009).

ASSAKA, A. M.; RODRIGUES, P. C.; et al. “Novel fluorine containing polyfluorenes with efficient blue electroluminescence”. **Polymer**, v. 45, p. 7071–7081, (2004).

ATKINS, P. de PAULA, J. *Physical Chemistry*. 8ª. ed. Oxford: Oxford, (2006), 1053 p.

BAGUI, A.; IYER, S. S. K. “Increase in hole mobility in poly (3-hexylthiophene-2,5-diyl) films annealed under electric field during the solvent drying step”. **Organic Electronics**, v. 15, n. 7, p. 1387–1395, (2014).

BASHAR, S. Study of indium tin oxide (ITO) for novel optoelectronic devices. **University of London**, (1998). 279 p.

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](http://www.optique-ingenieur.org/en/courses/OPI_ang_M07_C02/co/Contenu_07.html)>. Acesso em 8 de Janeiro de 2015.

BRÜTTING, W.; ADACHI, C. *Physics of Organic Semiconductors*. 2ª ed. John Wiley & Sons, (2012), 657 p.

BURROUGHES, J. H.; BRADLEY, D. D. C. et al. "Light-emitting-diodes based on conjugated polymers". **Nature**, v. 347, p. 539-541, (1990).

CAMPBELL, A. J.; BRADLEY, D. D. C.; ANTONIADIS, H. "Quantifying the efficiency of electrodes for positive carrier injection into poly(9,9-dioctylfluorene) and representative copolymers". **Journal of Applied Physics**, v. 89, p.3343, (2001).

CAO, H.; HE, W. et al. "Recent progress in degradation and stabilization of organic solar cells". **Journal of Power Sources**, v. 264, p. 168–183, (2014).

CAO, Y.; YU, G. et al. "Efficient, Low Operating Voltage Polymer Light-Emitting Diodes with Aluminum as the Cathode Material". **Advanced Materials**, v. 10, n. 12, p. 917–920, (1998).

CHAMBON, S.; RIVATON, A. et al. "Photo- and thermal degradation of MDMO-PPV : PCBM blends". **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, p. 394–398, (2007).

CHEN, S.; SHIAU, C.; et al. "Poly(9,9-dihexylfluorene) derivatives containing electron-transporting aromatic triazole segments : Synthesis , optical and electrochemical properties". **Polymer**, v. 47, p. 8436–8443, (2006).

CHEN, X.; TSENG, H.E.; et al. "Green emission from end-group-enhanced aggregation in polydioctylfluorene". **The journal of physical chemistry. B**, v. 109, n. 37, p. 17496–502, (2005).

CHO, H. N.; KIM, D. Y.; et al. "Control of band gaps of conjugated polymers by copolymerization". **Synthetic metals**, v. 91, p. 293–296, (1997).

CHOULIS, S. A. et al. "High ambipolar and balanced carrier mobility in regioregularpoly(3-hexylthiophene)". **Appl. Phys. Lett.**, v. 85, p. 3890, (2004).

COOK, J.H.; AL-ATTAR, H. A.; et al. "Effect of PEDOT–PSS resistivity and work function on PLED performance". **Organic Electronics**, v. 15, n. 1, p. 245–250, (2014).

CORDEIRO, N. J. A. *Estudo da transferência de energia em blendas poliméricas de PFO:P3HT*. 2014. 76 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina. (2014).

da Silva, M. A. T. *Propriedades ópticas de filmes finos de MEH-PPV e BDMO-PPV depositados sobre diferentes tipos de substratos*. 2009. 175 f. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina. (2009).

de DEUS, J. F. et al. “Polyfluorene based blends for white light emission”. **Organic Electronics**, v. 12, p. 1493 - 1504, (2011).

de DEUS, J. F. et al. “White light emitting devices by doping polyfluorene with two red emitters”. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 253, p. 45 - 51, (2013).

DIAGRAM of AKITA. Molecular Orbital Diagram Ethene. Disponível em: <http://www.akitarescueoftulsa.com/molecular-orbital-diagram-ethene/>. Acesso em 07 de Dezembro de 2014.

DIAS, I. F. L.; da SILVA, M. A. T. *Polímeros Semicondutores*. 1ª ed. Livraria da Física, (2012), 115 p.

DUMUR, F.; LEPELTIER, M.; ZAMANI SIBONI, H.; et al. “Concentration-insensitive phosphorescent organic light emitting devices (PhOLEDs) for easy manufacturing”. **Journal of Luminescence**, v. 151, p. 34–40, (2014).

FRANCHELLO, F. *Estudo das propriedades ópticas e dos processos fotofísicos em blendas poliméricas de PFO-DMP:P3HT*. 2014. 103 f. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina. (2014).

FRANCK, J.; DYMOND, E. G. “Elementary processes of photochemical reactions”. **Transactions of the Faraday Society**, v. 21, p. 536, (1926).

GARG, R. K.; DIXIT, A.; YADAV P. *Basic Electronics*. 3<sup>a</sup> ed. Firewall Media, (2008). 483 p.

GASPAR, H.; FERNANDES, L. et al. "Increase in thermo-oxidation stability of conjugated polymers at high temperatures". **Polymer Testing**, v. 34, p. 183–191, (2014).

GONG, X. et al. "Bulk Heterojunction Solar Cells with Large Open-Circuit Voltage: Electron Transfer with Small Donor-Acceptor Energy Offset". **Adv. Mater.**, v. 23, n. 2272-2277, (2011).

HAN, Y. K.; CHANG, M. Y. et al. "Electrochemically deposited nanopolyaniline films as hole transporting layers in organic solar cells". **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 128, p. 198–203, (2014).

HAYWARD, D. O. *Quantum Mechanics for Chemists*. 4<sup>a</sup> ed. Royal Society of Chemistry, (2002). 184 p.

HUANG, J.; TANG, R.; ZHANG, T.; et al. "A new approach to prepare efficient blue AIE emitters for undoped OLEDs". **Chemistry - A European Journal**, v. 20, p. 5317–5326, (2014).

HÜMMELGEN, I. A.; ROMAN, L. S.; LIMA, J. R. "Polímeros Conjugados Como Camada Ativa de Diodos Emissores de Luz e Fotodiodos". **Polímeros – Ciência e Tecnologia**, v. JUL/SE, p. 55-63, (1998).

IRWIN, M. D. et al. "Consequences of Anode Interfacial Layer Deletion. HCl-Treated ITO in P3HT:PCBM-Based Bulk-Heterojunction Organic Photovoltaic Devices". **Langmuir**, v. 26, p. 2584, (2013).

JARZAB, D. et al. "Charge-Separation Dynamics in Inorganic–Organic Ternary Blends for Efficient Infrared Photodiodes". **Advanced Functional Materials**, v. 21, p. 1988–1992, (2011).

JÚNIOR QUITES, F.; FARIA, C. G. et al. “White emission in polymer light-emitting diodes: Color composition by single-layer electroluminescence and external photoluminescence component”. **Materials Letters**, v. 130, p. 65–67, (2014).

KIM, Y.; BRADDLEY, D. D. C. “Bright red emission from single layer polymer light-emitting devices based on blends of regioregular P3HT and F8BT”. **Current Applied Physics**, v. 5, n. 3, p. 222–226, (2005).

KIMYONOK, A.; TEKIN, E.; HAYK, G.; TURKSOY, F. “Synthesis, photophysical and electroluminescence properties of anthracene-based green-emitting conjugated polymers”. **Journal of Luminescence**, v. 146, p. 186–192, (2014).

KLESSINGER, M.; MICHL, J. *Excited states and photochemistry of organic molecules*. 1<sup>o</sup> ed. VCH: Michigan. (1995). 537 p.

KÖHLER, A.; BÄSSLER, H. Triplet states in organic semiconductors. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 66, n. 4-6, p. 71–109, (2009).

LAKOWICZ, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3<sup>a</sup> ed. Springer Science & Business Media: Baltimore, (2007), 960 p.

LEE, J.-I.; KLAERNER, G.; MILLER, R. D. “Oxidative Stability and Its Effect on the Photoluminescence of Poly(Fluorene) Derivatives: End Group Effects”. **Chem. Mater**, v. 11, p. 1083, (1999).

LEE, T.-W.; PARK, O.O.; et al. “Low-threshold lasing in a microcavity of fluorene-based liquid-crystalline polymer blends”. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 3, p. 1367, (2003).

LI, L.; SHEN, Y. et al. “The impact of thermal annealing temperature on the low-frequency noise characteristics of P3HT:PCBM bulk heterojunction organic solar cells”. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 130, p. 151–155, (2014).

LIAO, S. S. et al. “Electronic structure and energy band gap of poly (9,9-dioctylfluorene) investigated by photoelectron spectroscopy”. **Applied Physics Letters**, v. 76, p. 3582, (2000).

LIMA, P. P.; PAZ, F. A. A.; BRITES, C. D. S. et al. “White OLED based on a temperature sensitive  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$   $\beta$ -diketonate complex”. **Organic Electronics**, v. 15, n. 3, p. 798–808, (2014).

LIU, C. Y.; CHEN, S. A. “Charge mobility and charge traps in conjugated polymers”. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 28, p. 1743–1760, (2007).

MÉNDEZ-PINZÓN, H. et al. “Analysis of the current-voltage characteristics of polymer-based organic light-emitting diodes (OLEDs) deposited by spin coating”. **Universitas Scientiarum**, v. 15, n. 1, p. 68-76, (2010).

MONDAL, E.; HUNG, W.; DAI, H.; CHEN, H.; HUNG, P. “New universal bipolar host materials with fluorene as non-conjugated bridge for multi-color electrophosphorescent devices”. **Tetrahedron**, v. 70, n. 36, p. 6328–6336, (2014).

MONTILLA, F.; FRUTOS, L. M.; MATEO, C.R.; MALLAVIA, R. “Fluorescence emission anisotropy coupled to an electrochemical system: study of exciton dynamics in conjugated polymers”. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, p.18405, (2007).

MOORE, J. W.; STANITSKI, C. L.; JURIS, P. C. *Chemistry: The Molecular Science, Vol. 2*. 3<sup>a</sup>. ed. Cengage Learning, Belmont, (2007), 1280 p.

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

NEPTEL. Module 2: Chemical Bonding, Lecture 6: Covalent Bonding and Hybridization. Retirada de: <<http://nptel.ac.in/courses/104103069/module2/lec6/2.html>>. Acesso em 13 de Janeiro de 2015.

NISHINO, H.; YU, G. et al. “Electroluminescence from blend films of poly (3-hexylthiophene)”. **Synthetic Metals**, v. 68, p. 243–247, (1995).

NOME, R. A. et al. “Electronic energy transfer between poly(9,9-dihexylfluorene-2,2-diyil) and MEH-PPV: A photophysical study in solutions and in the solid state”. **Synthetic Metals**, v. 161, p. 2154-2161, (2011).

NOWACKI, B.; GROVA, I.R.; et al. “Photo- and electroluminescence in a series of PPV type terpolymers containing fluorene, thiophene and phenylene units”. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 237, p. 71–79, (2012).

OFFERMANS, T. et al. “Exciplex dynamics in a blend of pi-conjugated polymers with electron donating and accepting properties: MDMO-PPV and PCNEPV”. **Physical Review B**, v. 72, p. 045213, (2005).

OUYANG, J. ““Secondary doping” methods to significantly enhance the conductivity of PEDOT:PSS for its application as transparent electrode of optoelectronic devices”. **Displays**, v. 34, n. 5, p. 423-436, (2013).

PARK, J. H.; SEO, J. H.; LIM, S. H.; et al. “The effect of the molecular structure of organic material on the properties of solid-state fluorescence and electroluminescence”. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n. 5-6, p. 1314–1319, (2008).

PEI, Z.; PARVATHY DEVI, B. et al. “Study on the Al–P3HT:PCBM interfaces in electrical stressed polymer solar cell by X-ray photoelectron spectroscopy”. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 123, p. 1–6, (2014).

PICOQUANT. Time Correlated Single Photon Counting. Disponível em:

<[http://www.picoquant.com/?ACT=35&fid=125&d=7253&f=technote\\_tcspc.pdf](http://www.picoquant.com/?ACT=35&fid=125&d=7253&f=technote_tcspc.pdf)>. Acesso em 11 de Outubro de 2014.

PRANAİTIS, M.; SAKAVICIUS, A. et al. “Application of the thermally stimulated current method to prove the Gaussian distribution of the charge transport and trapping states in the

band gap of MDMO-PPV, depending on the synthesis route”. **Optical Materials**, v. 36, n. 8, p. 1424–1429, (2014).

PURANDARE, S.; GOMEZ, E. F.; STECKL, A. J. “High brightness phosphorescent organic light emitting diodes on transparent and flexible cellulose films”. **Nanotechnology**, v. 25, p. 094012, (2014).

QUITES, F. J.; FARIA, G. C.; ATVARIS, T. D. Z. “White emission in polymer light-emitting diodes: Color composition by single-layer electroluminescence and external photoluminescence component”. **Materials Letters**, v. 130, p. 65–67, (2014).

ROMERO, B.; ARREDONDO, B.; ALVAREZ, A. L.; et al. “Influence of electrical operating conditions and active layer thickness on electroluminescence degradation in polyfluorene–phenylene based light emitting diodes”. **Solid-State Electronics**, v. 53, n. 2, p. 211–217, (2009).

RENZI, W. *Estudo de Pontos Quânticos de ZnTe por Fotoluminescência e Fotoluminescência de Excitação*. 2012. 52 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina. (2012).

ROTHER, C.; GALBRECHT, F.; et al. The  $\beta$ -Phase of Poly(9,9-dioctylfluorene) as a Potential System for Electrically Pumped Organic Lasing. **Advanced Materials**, v. 18, n. 16, p. 2137–2140, (2006).

SAINT-AUBIN, C. de; HASSAN, M.; et al. “PEDOT-PSS based 2-in-1 step-by-step films: A refined study”. **Synthetic Metals**, v. 194, p. 38-46, (2014).

SCHERF, B. U.; LIST, E. J. W. “Semiconducting Polyfluorenes - Towards Reliable Structure- Property Relationships \*\*”. **Advanced Materials**, n. 7, p. 477–487, (2002).

SCHUBERT, E. F. *Light Emitting Diodes*. 1<sup>a</sup> ed. Cambridge University Press, (2006). 236 p.

SEOUL, C.; KIM, N. “Polymer Light-Emitting Diodes Based on Poly (3-hexyl thiophene)”. **Fibers and Polymers**, v. 1, n. 1, p. 25–31, (2000).

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

SHI, W. et al. “Performance enhancement of poly(3-hexylthiophene) organic field-effect transistor by inserting poly(methylmethacrylate) buffer layer”. **Appl. Phys. Lett.**, v. 102, p. 111607, (2013).

SHIN, M. J.; GWON, D. O. et al. “Fabrication of n-GaN/MDMO-PPV hybrid structures for optoelectronic devices”. **Journal of Luminescence**, v. 147, p. 1–4, (2014).

SIGMA-ALDRICH®. Poly(((2-methoxy-5-(3',7',-dimethyloctyloxy))-1,4-phenylenevinylene). Disponível em: <[www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/546461](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/546461)>. Acesso em 13 de Agosto de 2014.

SOYLU, M. “GaAs heterojunction devices with MDMO-PPV thin films”. **Vacuum**, v. 106, p. 33–38, (2014).

STEWART, D. J. et al. “Exciplex Formation in Blended Spin-Cast Films of Fluorene-linked Dyes and Bisphthalimide Quenchers”. **J. Phys. Chem. A**, v. 117, p. 3909, (2013).

THORLABS, INC.. Conductive Windows. Disponível em: <[https://www.thorlabs.us/newgrouppage9.cfm?objectgroup\\_id=5750](https://www.thorlabs.us/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=5750)>. Acesso em 20 de Novembro de 2014.

TRAN-VAN, F.; CHEVROT, C.; et al. “New organic materials for light emitting devices based on dihexylfluorene-co-ethylenedioxythiophene copolymers exhibiting improved hole-injecting properties”. **Synthetic Metals**, v. 131, p. 31–40, 2002.

TSAI, K. W.; GUO, T. F. et al. "Role of self-assembled tetraoctylammonium bromide on various conjugated polymers in polymer light-emitting diodes". **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 2, p. 272, (2014).

TURRO, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*. 2<sup>a</sup> ed. University Science Books. (1991), 628 p.

UCHIDA, M.; OHMORI, Y.; MORISHIMA, C.; YOSHINO, K. "Visible and blue electroluminescent diodes utilizing poly(3-alkylthiophenes) and poly(alkylfluorene)s". **Synthetic Metals**, v. 4168p. 55-57, (1993).

VALEUR, B. "*Molecular Fluorescence: Principles and Applications*". Paris: Wiley - VCH Verlag GmbH, (2001), 381 p.

VELDMAN, D.; MESKERS, S. C. J.; JANSSEN, R. A. J. "The Energy of Charge- Transfer States in Electron Donor-Acceptor Blends: Insight into the Energy Losses in Organic Solar Cells". **Adv. Funct. Mater**, v. 19, p. 1939-1948, (2009).

WANG, Z.; QU, S. et al. "Organic/inorganic hybrid solar cells based on SnS/SnO<sub>2</sub> nanocrystals and MDMO-PPV". **Acta Materialia**, v. 58, n. 15, p. 4950-4955, (2010).

WOUK, L. C. *Controle da transferência de energia em polímeros conjugados para obtenção de emissão branca*. 2014. 87 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina. (2014).

WU, C.; MCNEILL, J. "Swelling-Controlled Polymer Phase and Fluorescence Properties of Polyfluorene Nanoparticles". **Langmuir**, v. 24, p. 5855-5861, (2008).

XU, Z.; CHEN, L.-M.; et al. "Energy level alignment of poly(3-hexylthiophene): [6,6]-phenyl C<sub>61</sub> butyric acid methyl ester bulk heterojunction". **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 1, p. 013301, (2009).

YANG, Y.; NAKAMICHI, T.; et al. "Spectral-resolving capable and integratable multilayered conductive films via an inkjet method". *Electronic Supplementary Information. Journal of Materials Chemistry C*, v. 1, p. 1739–1744, (2013).

ZHANG, X. H.; XIE, Z. Y.; WU, F. P.; et al. "Red electroluminescence and photoluminescence properties of new porphyrin compounds". *Chemical Physics Letters*, v. 382, n. 5-6, p. 561–566, (2003).

ZHAO, Y.; WANG, X.; SHU, F. "Investigation of multi-donor bulk-heterojunction photovoltaic cells based on P3HT:PCBM system". *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 95, p. 684-687, (2011).

ZORINIANTS, G.; DYAKONOV, V. et al. "Light-induced ESR studies in conjugated polymer-fbllerene composites". *Synthetic Metals*, v. 102, p. 1241–1242, (1999).



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics Letters

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cplett](http://www.elsevier.com/locate/cplett)

## Annealing time on carrier dynamics of ZnTe nanoparticles embedded in a near ultraviolet-transparent glass



Alessandra S. Silva<sup>a,\*</sup>, Sidney A. Lourenço<sup>b</sup>, Marcelo A. Pereira-da-Silva<sup>c</sup>, José L. Duarte<sup>d</sup>, Wesley Renzi<sup>d</sup>, Augusto M. Alcalde<sup>e</sup>, Noelio O. Dantas<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Física, Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMS), CP 593, CEP 38400-902 Uberlândia, Minas Gerais, Brazil

<sup>b</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Engenharia de Materiais, CEP 86036-370 Londrina, Paraná, Brazil

<sup>c</sup> Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, Brazil

<sup>d</sup> Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Física, Londrina, PR 86051-970, Brazil

<sup>e</sup> Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Física, Grupo de Estrutura Eletrônica de Moléculas e Sólidos, Uberlândia, Minas Gerais, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 9 December 2013

In final form 13 March 2014

Available online 21 March 2014

### ABSTRACT

ZnTe nanocrystals were successfully grown by heat-treating a host glass matrix that had been synthesized by fusion. Room temperature optical absorption and photoluminescence excitation spectra and atomic force microscopy images showed the formation of three well-defined, different sized groups of nanocrystals: quantum dots and bulk-like nanocrystals. Photoluminescence spectra showed emissions belonging to both of these groups as well as deep defects in the electronic structure of the ZnTe nanocrystals. Strong agreement between the fit of the model based in rate equation and the experimental integrated photoluminescence intensity data showed that this described the temperature dependent carrier dynamics of ZnTe nanocrystals.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Semiconductor quantum dots (QDs) have attracted a great deal of attention due to their interesting optical and electrical properties that result from quantum confinement and differ significantly from bulk properties [1]. ZnTe is prominent among group II–VI QD semiconductors because it has a direct band gap (bulk) of 2.26 eV at room temperature [2,3], optical transitions in the green region of the electromagnetic spectrum and an exciton Bohr radius of 5.2 nm [4,5]. ZnTe semiconductors, with or without quantum confinement properties, have potential applications in electro-optic and acousto-optic devices, green laser generation, laser diode substrates and as photoreactive material for optical data processing [6].

ZnTe nanocrystals (NCs) can be synthesized by various methods including the vapor–liquid–solid technique [7], the solvothermal method [8], growth on substrates by pulsed laser deposition technique [2], magnetron sputtering [9] and mechanical alloying [10]. Most of these preparation methods use sophisticated instruments or expensive reagents and are time intensive. Consequently, the search continues for simple, effective, low-cost alternatives. In this context, ZnTe nanocrystals were grown in a glass matrix synthesized by fusion. The fusion method is one alternative that can be

used to synthesize glass systems that host various types of semiconductor NCs [11–14].

Comparisons between the optical properties of ZnTe QDs and bulk-like NCs are generally conducted in different types of matrices. To the best of our knowledge, this study is probably the first to simultaneously investigate the carrier dynamics of ZnTe QDs and bulk-like NCs while both are embedded in the same host material. A model, based on temperature dependent PL spectra and a rate equation was developed to describe carrier dynamics between the electronic states of the QDs and the conduction band of the bulk-like NCs.

### 2. Experimental details

#### 2.1. Synthesis of ZnTe NCs

ZnTe NC growth was detected after manipulating the PZABP glass matrix for a relatively long time. This process produced a UV-transparent template with final nominal composition: 65P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–14ZnO–1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–10BaO–10PbO (mol%). Next, 1Te (wt%) was homogenized, weighed and added to the matrix. Standard procedures for sample preparation were adopted. The powders were first mixed and then fused at 1300 °C for 30 min and finally cooled to room temperature. NCs of different sizes were obtained by annealing samples at 480 °C for different durations. Six to

\* Corresponding author.

E-mail address: [alessandra@mestrado.ufu.br](mailto:alessandra@mestrado.ufu.br) (A.S. Silva).

**Exciplex emission in the electroluminescence measurements in devices with PFO-DMP:P3HT polymer blends as active layer**

Wesley Renzi, Flavio Franchello, Ivan F. L. Dias, Edson Laureto, José L. Duarte

*Universidade Estadual de Londrina - Laboratório de Óptica e Optoeletrônica*

Paulo R. C. da Silva, Alexandre Urbano

*Universidade Estadual de Londrina - Laboratório de Filmes Finos e Materiais*

Research on photo-physical properties of semiconductor polymers has attracted great interest due to their potential application in optoelectronic devices such as OLEDs and OPVs. The study of the physical process of energy transfer is very important for improving the operation of many low tension polymer-based devices. Spin-coated blend films, made from poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) end-capped with dimethylphenyl (PFO-DMP) and regioregular poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT), were studied in this work. A set of samples were produced varying the ratio between donor and acceptor materials. We also produce a set of OLEDs using these blends as active layer, where two different kinds of cathode materials were used: silver and aluminum. Measurements of absorption and photoluminescence were performed, as well as electroluminescence and IxV characterization of these devices. In the optical characterization of the films energy transfer process from excited molecule of PFO-DMP (donor) to P3HT (acceptor) were observed, as well as an emission peak with intermediate energy, which was attributed to the exciplex formation. This bimolecular state appears due to charge transfer between the polymers which form the blend. It was also verified that the donor/acceptor ratio takes an important role in the exciplex formation. In the electroluminescence characterizations the exciplex play a main role, where the most intense emission was due to this interfacial state. When the carriers are injected into the active layer (PFO-DMP:P3HT), they tend to optically recombine in the interface of the materials through the electroplex formation, which is the exciplex generated by charge injection.

**Electroluminescence and Time Resolved Emission (TRES) measurements in devices with PFO-DMP:P3HT polymer blends as active layer, and exciplex emission.**

Wesley Renzi, Flavio Franchello, Ivan F. L. Dias, Edson Laureto, José L. Duarte.  
*Universidade Estadual de Londrina - Laboratório de Óptica e Optoeletrônica*

Marco A. T. da Silva.  
*Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Departamento de Materiais*

Paulo R. C. da Silva, Alexandre Urbano.  
*Universidade Estadual de Londrina - Laboratório de Filmes Finos e Materiais*

A set of OLEDs devices made of poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) end-capped with dimethylphenyl (PFO-DMP) and regioregular poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT), - PFO-DMP:P3HT - spin-coated films were produced varying the ratio between donor (PFO-DMP) and acceptor (P3HT) materials. In this samples we performed mainly measurements of electroluminescence (EL), IxV characterization and time resolved emission spectra (TRES), and also complementary measurements like photoluminescence (PL), absorption, and confocal microscopy. From the 95:5% blend a bluish emission was obtained with well-defined emission peaks from PFO-DMP (425, 475 nm) and P3HT (630 nm) polymers, and also an intermediate emission at 555 nm was attributed to the exciplex emission, which may be tuned (blue shift) via the applied voltage. This exciplex emission is also seen in PL spectra, but in this case is shifted to longer wavelengths. Through the TRES measurements we observed the time evolution of the PL spectra, separating the emissions of the polymers and the exciplex properly.