

Marcelo Valadares de Magalhães Pereira

***Propriedades ópticas de blendas e bicamadas de
polímeros semicondutores e aplicações em
dispositivos emissores de luz***

Orientador: Prof. Luiz Alberto Cury

Co-orientador: Prof. Paulo Sérgio Soares Guimarães

*Tese apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais
como requisito parcial para a obtenção do grau de
DOUTOR EM CIÊNCIAS.*

Belo Horizonte, Dezembro de 2008.

Índice

Resumo	1
Abstract	2
Capítulo 1: Introdução	3
Capítulo 2: Teoria	
2.1 - Polimeros semicondutores	7
2.2 - Processos ópticos em polímeros semicondutores	13
2.2.1 - Processos radiativos e não-radiativos em polímeros	14
2.2.2 - Espectros de emissão e absorção	18
2.3 - Diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs)	20
2.4 - Diagrama de cromaticidade	22
Capítulo 3: Caracterização e aplicações de blendas e bicamadas de BEHP-PPV e P3HT	
3.1 - Caracterização	25
3.1.1 - Preparação das amostras	25
3.1.2 - Aparato experimental	27
3.1.3 - Resultados	29
3.2 - Aplicações: diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs)	54
3.2.1 - OLEDs de blendas	54
3.2.1.1 - Fabricação dos dispositivos	54
3.2.1.2 - Aparato experimental	57
3.2.1.3 - Resultados	58
3.2.2 - OLEDs de bicamadas	68
3.2.2.1 - Fabricação dos dispositivos	68

3.2.2.2 - Resultados.	69
Capítulo 4: Conclusões.	78
Apêndice: Estimativa da distância média entre éxcitons no P3HT.	80
Referências.	82

Anexo: Artigos publicados

M. Valadares *et al.*, *Journal of Applied Physics*, **104**, 043106 (2008).

M. Valadares *et al.*, *Materials Science and Engineering C*, **29**, 571–574 (2009).

Resumo

Neste trabalho estudamos propriedades ópticas e morfológicas de um conjunto de blendas binárias de poli[2-(2',5'-bis(2'-etil-hexiloxi)fenil)-1,4-fenileno-vinileno] (BEHP-PPV) e poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), com diferentes concentrações de P3HT.

A caracterização óptica das blendas foi feita através das técnicas de fotoluminescência e absorção, ambas em temperatura ambiente e em baixa temperatura (~ 60 K). A partir dos resultados obtidos, estudamos a possível presença de efeitos de transferência de energia entre as moléculas do BEHP-PPV (doador) e do P3HT (aceitador). Foram também realizados estudos sobre a morfologia das amostras, utilizando Microscopia de Força Atômica (AFM - *Atomic Force Microscopy*) e Microscopia de Força Elétrica (EFM - *Electrical Force Microscopy*), que confirmaram o caráter imiscível entre esses dois polímeros. Efeitos de auto-absorção e sua influência sobre as formas de linha finais dos espectros das blendas foram também considerados.

Como aplicação tecnológica, foram fabricados diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) utilizando as blendas com 50% e 25% de P3HT como camada ativa. Uma comparação entre os espectros de fotoluminescência (PL) e eletroluminescência (EL), sempre em temperatura ambiente, mostrou um deslocamento para o vermelho da EL em ambos os dispositivos, que aumenta à medida que aumentamos a tensão aplicada, indo para uma região de vermelho mais puro. Tal fenômeno foi explicado como sendo devido à acumulação de portadores de carga nos domínios de P3HT e nas interfaces. Essa explicação foi confirmada após a fabricação de dois OLEDs com bicamadas desses dois polímeros atuando como camadas ativas, simulando as duas possíveis configurações de injeção de portadores de carga nas blendas. Foi também observado um deslocamento para menores comprimentos de onda, causado por uma barreira de potencial introduzida entre as camadas poliméricas, cuja origem é uma camada de fluoreto de lítio utilizada para separar os filmes de BEHP-PPV e P3HT.

Abstract

In this work, we studied optical and morphological properties for binary blends of poly[2-(2',5'-bis(2'-ethyl-hexyloxy)phenyl)-1,4-phenylenevinylene] (BEHP-PPV) and poly[3-hexylthiophene] (P3HT) semiconducting polymers, with different P3HT relative concentrations.

The optical characterization of the blends was made using photoluminescence and absorption techniques, at room temperature and at low temperature (~ 60 K). From the obtained results, we investigated the possible presence of energy transfer effects from the BEHP-PPV molecules (donor) to P3HT molecules (acceptor). Morphological studies were also made using Atomic Force Microscopy (AFM) and Electrical Force Microscopy (EFM), which confirmed the immiscibility character of this polymer system. We also studied self-absorption effects for both polymers and their influence on the final shape of emission spectra for blended films.

As a technological application, we fabricated organic light emitting diodes (OLEDs) using the blends with 25% and 50% relative P3HT concentrations as active layers. A comparison between the photoluminescence (PL) and electroluminescence (EL) spectra at room temperature, for both devices, shows a red shift for the EL curves. The spectra shift toward the more pure red region as the applied bias is increased. This phenomenon was interpreted as being caused by accumulation of charge carriers into P3HT domains and the interfaces. We confirmed this explanation by making two OLEDs using bilayers of these polymers as active layers, simulating the two possible carrier's injection configuration into the blends. We also observed an EL blue shift, caused by one barrier of potential, introduced between the polymer layers. This barrier consists of a lithium fluoride layer, which is used to keep the polymer films separated.

Capítulo 1 – Introdução

Os materiais poliméricos possuem uma grande variedade de aplicações, e seu desenvolvimento representa um grande avanço científico e tecnológico na ciência dos materiais.

O estudo sobre a classe dos polímeros semicondutores iniciou-se no final da década de 1970, com a descoberta das propriedades condutoras do poliacetileno por Heeger, MacDiarmid e Shirakawa [1]. Tal descoberta acabou por lhes render o Prêmio Nobel de Química no ano 2000 [2-5]. Desde então muitas foram as aplicações tecnológicas dadas a esses materiais, dentre as quais podemos citar a fabricação de transistores de efeito de campo, ou FETs (*Field Effect Transistors*) [6-12], células fotovoltaicas [13-17] e diodos emissores de luz, os OLEDs (*Organic Light Emitting Diodes*) [18-24].

Mesmo existindo hoje um número relativamente pequeno de dispositivos baseados em polímeros que podem competir com seus análogos inorgânicos, os materiais orgânicos se mostram muito viáveis para construção de dispositivos devido a algumas vantagens que levam sobre os semicondutores tradicionais, entre as quais podemos destacar algumas:

- suas propriedades mecânicas de flexibilidade e maleabilidade: uma vez que semicondutores tradicionais são inviáveis para a fabricação de dispositivos flexíveis, muitos semicondutores orgânicos já são utilizados na fabricação de dispositivos com essa característica;
- baixo custo de produção: muitos materiais moleculares são facilmente solúveis em solventes orgânicos comuns, sendo portanto facilmente aplicados sobre substratos por processos simples. Além disso, semicondutores tradicionais são extremamente sensíveis a impurezas, devendo ser crescidos em ambientes de ultra-alto vácuo, o que demanda um alto custo. Em contrapartida, com polímeros pode-se trabalhar em ambientes mais convencionais. Sendo assim, 1 cm² de silício custa cerca de 100 vezes mais que um filme de polímero semicondutor do mesmo tamanho;
- são mais leves: os materiais poliméricos são bem menos densos que sólidos cristalinos, chegando a ter densidades até dez vezes menores. Sendo assim, a utilização de baterias fabricadas com esses materiais reduziria bastante o peso de telefones celulares, uma vez que a bateria constitui cerca de metade do seu peso;
- facilidade de se mudar suas propriedades físicas e químicas através de pequenas mudanças estruturais nos monômeros [25].

Dentre os dispositivos já citados, o foco deste trabalho será nos diodos emissores de luz. Sendo assim, daremos atenção especial a estes dispositivos de agora em diante. O termo OLED se refere a uma classe ampla de dispositivos, fabricados não só com polímeros mas também com semicondutores moleculares. Por simplicidade, vamos nos referir aos PLEDs (*Polymer Light Emitting Diodes*) simplesmente como OLEDs de agora em diante.

A título de ilustração, mostramos na **Figura 1.1** dois dispositivos fabricados sobre substratos flexíveis: (a) uma matriz de OLEDs com emissão azul [26] e (b) um único OLED verde [27].

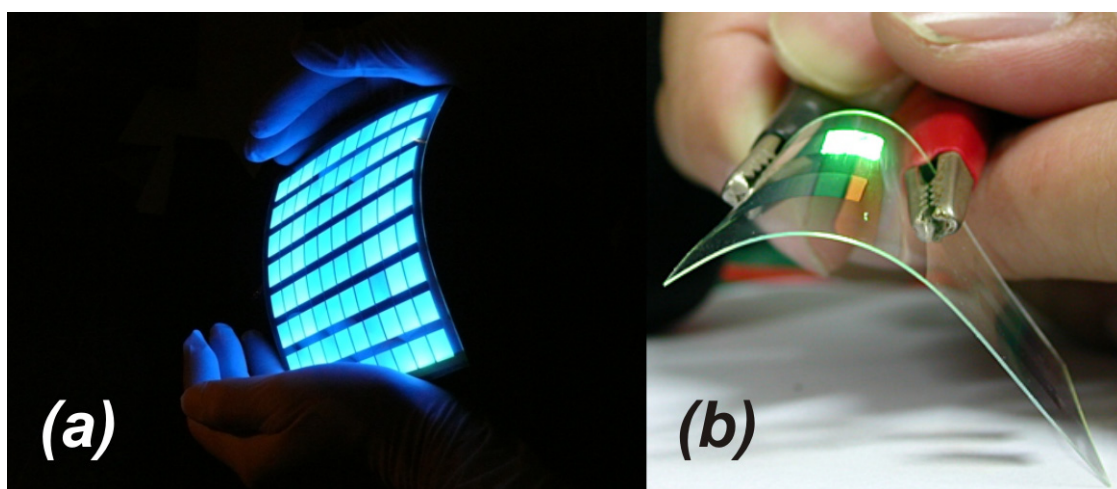


Figura 1.1 – Exemplos de diodos emissores de luz fabricados sobre substratos flexíveis: (a) uma matriz de OLEDs azuis e (b) um único OLED verde.

O primeiro OLED foi fabricado em 1990, na Inglaterra [28], e utilizou o PPV [poli(fenileno-vinileno)] como camada ativa. Tal dispositivo apresentou emissão em torno de 550 nm (verde-amarelado) e baixa eficiência (poucos fótons emitidos em razão da quantidade de portadores injetados). Desde então vários grupos de pesquisa na área acadêmica, bem como grandes indústrias da área de produtos eletrônicos, iniciaram, ainda na década de 1990, pesquisas visando o aprimoramento e o desenvolvimento de diodos orgânicos emissores de luz para aplicações comerciais. Entre elas destacam-se a Sony (Japão), Philips (Holanda), Samsung e LG (Coréia do Sul), que possuem, nos dias atuais, produtos comerciais baseados nesses dispositivos. Alguns exemplos de produtos comerciais são mostrados na **Figura 1.2**, incluindo produtos dessas companhias: o televisor Sony (1.2a) e telefones celulares LG (1.2d) e Samsung (1.2e), todos com telas de OLED.



Figura 1.2 – Exemplos de produtos já comerciais utilizando OLEDs: como telas para televisores (a), para telefones celulares (d) e (e), para tocadores de mídia portáteis (g) e para álbuns fotográficos digitais de bolso (h). Outras aplicações mostradas são como telas flexíveis (c) e teclas coloridas de atalho em teclados (b).

Os grandes atrativos, do ponto de vista comercial, das telas fabricadas com OLEDs frente às telas de cristal líquido (LCD) são o baixo consumo de energia, o maior brilho, a maior definição das cores e um maior ângulo de visão, podendo chegar a 160°.

Apesar dos avanços já alcançados no desenvolvimento de dispositivos opto-eletrônicos utilizando polímeros semicondutores, principalmente os OLEDs, o conhecimento e o entendimento de propriedades fundamentais desses materiais requerem ainda estudos mais aprofundados.

Neste contexto, muitos trabalhos têm sido publicados nos últimos anos, reportando propriedades físicas e químicas básicas desses materiais [29-37]. Além disso, têm se intensificado estudos sobre sua utilização em nanocompósitos, formados a partir da adição de nanotubos de carbono [38-43] e nanopartículas de semicondutores inorgânicos [44-45] aos polímeros.

Outra área bastante estudada, tanto para aplicações tecnológicas quanto para conhecimento de propriedades básicas, é a utilização de blendas poliméricas, como alternativa para se obter “novos materiais” a partir da mistura de polímeros já existentes. Sua principal vantagem é combinar propriedades físicas e químicas dos polímeros contituíntes, em geral já bem conhecidas. Deste modo, podemos, por exemplo, combinar um polímero que tenha boa

condutividade elétrica mas que não seja muito flexível com outro com boa flexibilidade, tendo como resultado um “novo material” com boa condutividade elétrica e mecanicamente flexível. Outra possibilidade muito utilizada é a mistura de polímeros com emissão em diferentes regiões do espectro eletromagnético, com o intuito principal de se obter emissão de luz branca.

Neste trabalho, trataremos tanto de estudos básicos para dois polímeros semicondutores (caracterização óptica e morfológica) quanto da aplicação tecnológica destes, na fabricação de OLEDs. Serão utilizados polímeros de classes distintas: um derivado do politiofeno e um derivado do PPV [poli(fenileno-vinileno)]. O interesse em combinar dois polímeros tão diferentes é obtermos um material final com as principais qualidades dos dois constituintes. Para a caracterização óptica realizaremos experimentos de fotoluminescência e de absorção, ambos em diferentes temperaturas. Os estudos sobre a morfologia das amostras serão feitos com técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda, em temperatura ambiente. A partir dos resultados obtidos, estudaremos a presença de efeitos possíveis de ocorrer em blendas, tais como transferência de energia entre as moléculas dos dois polímeros e auto-absorção em cada material individualmente. Como parte complementar da caracterização dos materiais, realizaremos experimentos de transmissão de infravermelho (FTIR). A parte final do trabalho será sobre a aplicação tecnológica destes materiais, através da fabricação e caracterização de OLEDs, tendo filmes de blendas e bicamadas destes polímeros como camadas ativas. Efeitos de migração e acumulação de portadores de carga entre os dois polímeros serão estudados com base em experimentos de eletroluminescência e fotoluminescência.

Capítulo 2 – Teoria

2.1 – Polímeros semicondutores

Polímeros são estruturas compostas por longas cadeias formadas a partir da repetição de unidades fundamentais chamadas monômeros. Tais monômeros são formados, basicamente, por átomos de carbono e hidrogênio, o que lhes confere a classificação de materiais orgânicos. É comum encontrar também, com certa frequência, outros elementos como nitrogênio, oxigênio e halogênios (flúor, cloro, iodo e bromo) ligados aos monômeros. A riqueza desta classe de materiais vem do fato de que pequenas alterações nas estruturas de seus monômeros podem resultar em grandes modificações de suas propriedades físicas e químicas.

Do ponto de vista tecnológico, as primeiras aplicações para esses materiais levavam em conta apenas suas propriedades mecânicas, tais como dureza e elasticidade. O primeiro estudo sobre um polímero com características condutoras foi publicado em 1977 [1], utilizando o poliacetileno. A partir de então, descobriu-se que certos polímeros tornavam-se eletricamente condutores depois de submetidos a um tratamento químico adequado. No caso do poliacetileno, sua condutividade elétrica apresentou um aumento da ordem de 10^7 vezes. Deste trabalho originou-se todo o estudo sobre os polímeros semicondutores, muitas vezes chamados apenas polímeros condutores. A possibilidade de se obter novos materiais combinando propriedades eletrônicas de semicondutores inorgânicos, já bastante estudados, com as propriedades mecânicas já conhecidas dos polímeros, bem como seu menor custo de produção, foram os principais fatores que deram grande impulso à pesquisa sobre os polímeros semicondutores.

Estes materiais são membros da classe dos polímeros conjugados, caracterizados pela alternância de ligações duplas e simples entre os átomos de carbono presentes nos monômeros. Na [Figura 2.1](#), mostramos alguns monômeros de polímeros conjugados muito utilizados. Em todos, podem ser observadas as ligações duplas e simples alternadas.

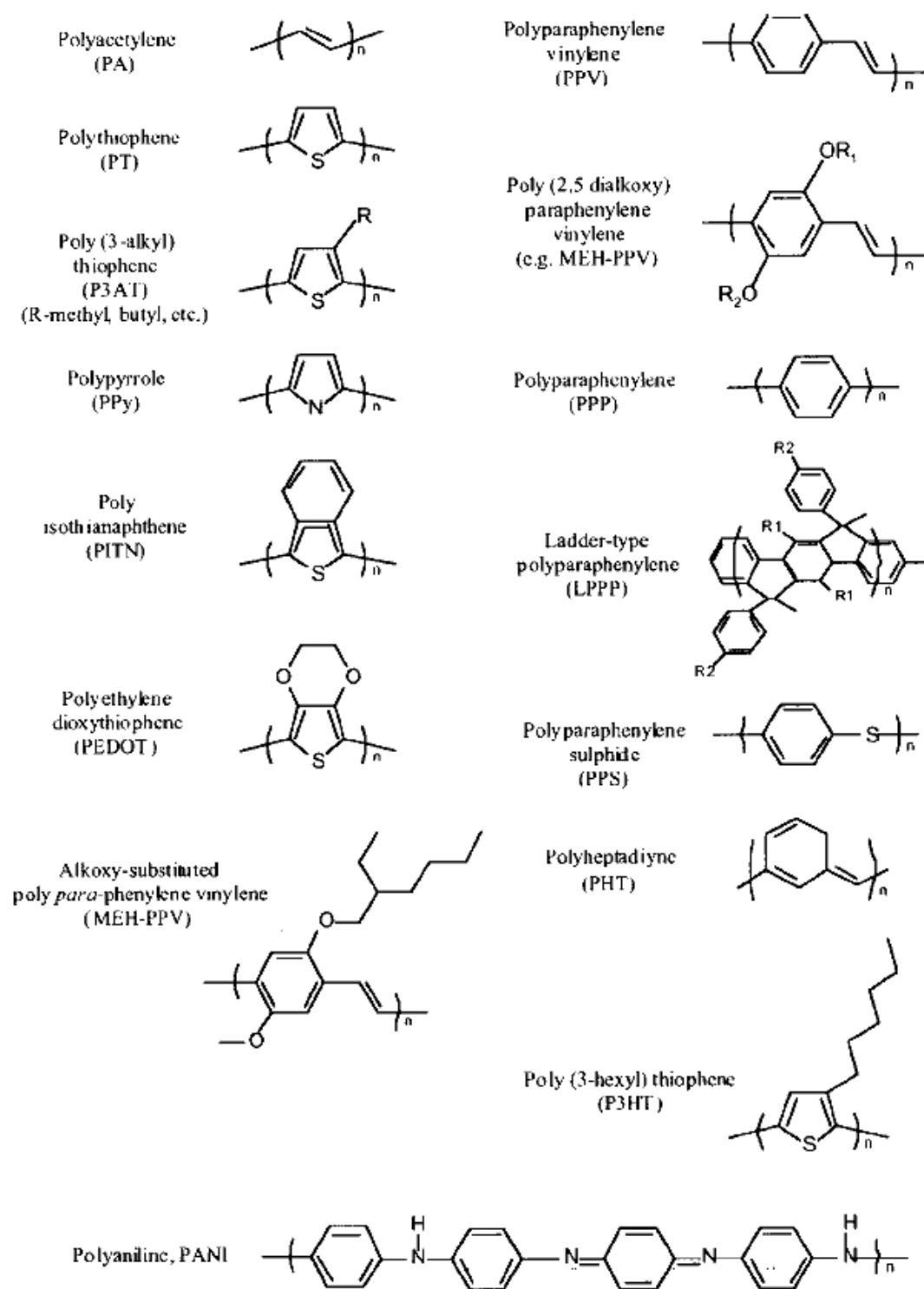


Figura 2.1 – Monômeros de alguns polímeros semicondutores. Em todos, podemos observar a alternância entre ligações duplas e simples. Figura extraída de [3].

O comportamento eletrônico dos materiais em geral pode ser descrito através do diagrama de bandas de energia mostrado na **Figura 2.2**, onde estão as três classes de materiais:

- a) condutores: em que não há separação entre as bandas de valência e de condução;
- b) isolantes: quando o *gap* (separação entre as bandas) é maior que 3 eV;
- c) semicondutores: em que o *gap* é de, no máximo, 3 eV.

Os polímeros aqui tratados, possuem *gaps* entre 2 eV e 3 eV. Daí sua classificação como materiais semicondutores.

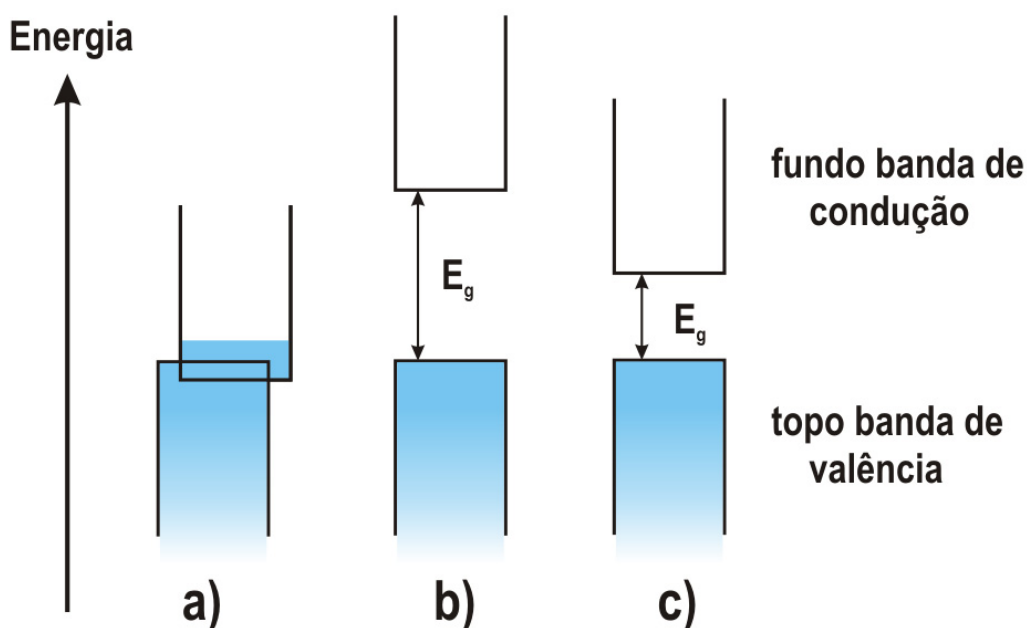


Figura 2.2 – Diagrama de bandas de energia, ilustrando o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução para materiais condutores (a), isolantes (b) e semicondutores (c).

Para entender o comportamento semicondutor em polímeros, começaremos analisando a hibridização do átomo de carbono. Este apresenta quatro elétrons disponíveis para participarem de ligações químicas, e pode sofrer hibridização do tipo sp , sp^2 ou sp^3 . O fenômeno mais comum é a hibridização sp^3 , em que se formam quatro orbitais híbridos sp^3 (formato de halteres). Portanto, os quatro elétrons participam de ligações covalentes simples, ou ligações σ , formadas quando as funções de onda dos elétrons nos orbitais se sobrepõem a outros orbitais sp^3 de outros átomos. Um exemplo pode ser visto na **Figura 2.3a**, em que é representada uma molécula de metano, com quatro ligações σ entre o átomo de carbono e os quatro átomos de hidrogênio.

Nos polímeros semicondutores, ocorre também a hibridização do tipo sp^2 . Neste caso, há a formação de três orbitais híbridos sp^2 e um dos orbitais p_z permanece inalterado. Na **Figura 2.3b** é mostrado um átomo de carbono com este tipo de hibridização. A sobreposição entre os orbitais p_z de átomos vizinhos dá origem a uma ligação π . A presença de uma ligação σ e uma π dá origem a uma ligação dupla entre os átomos de carbono, como pode ser visto na **Figura 2.4**.

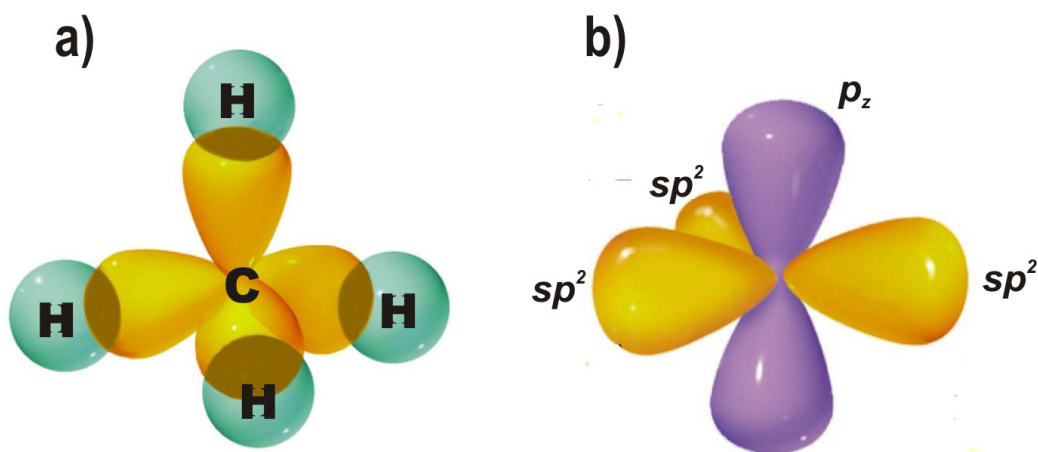


Figura 2.3 – Ilustrações dos tipos de hibridização possíveis para o átomo de carbono na formação de polímeros conjugados: (a) sp^3 , com quatro orbitais híbridos formando apenas ligações σ e (b) sp^2 , com a formação de três orbitais híbridos e a permanência de um orbital p_z , disponível para formação de ligação π . Figuras adaptadas de [46].

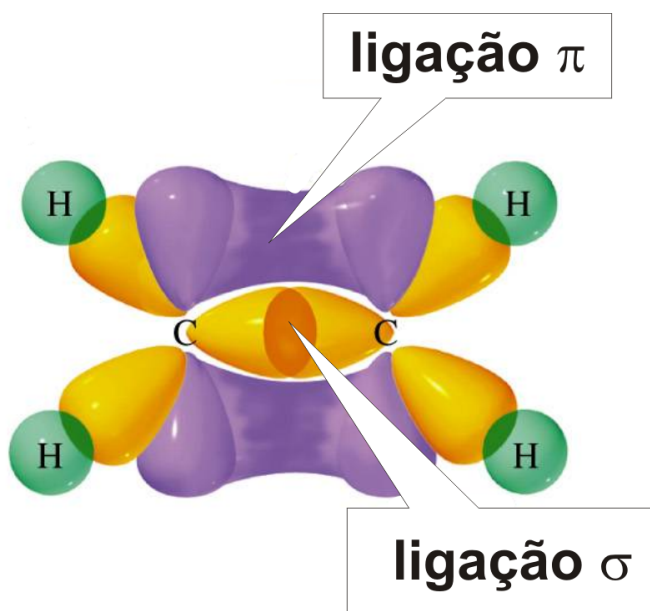


Figura 2.4 – Esquema da formação de uma ligação dupla (σ e π) entre dois átomos de carbono. Figura adaptada de [46].

Os elétrons das ligações σ são responsáveis pela rigidez das ligações covalentes e estão localizados entre dois núcleos adjacentes. Os elétrons π formam ligações fracas e delocalizadas, se estendendo por toda a cadeia polimérica. Esta configuração das ligações eletrônicas é responsável pela alternância das ligações simples (σ) e duplas (σ e π) que caracterizam um polímero conjugado.

A **Figura 2.5** mostra uma representação artística para um segmento da cadeia polimérica do poli(fenileno-vinileno), PPV, mostrado na **Figura 2.1**. Podemos observar as ligações simples (σ) e duplas (σ e π).

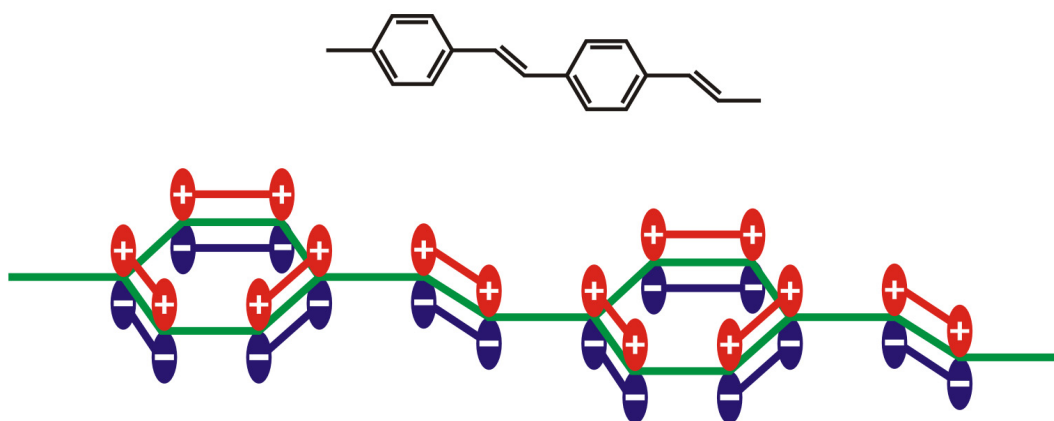


Figura 2.5 – Representação artística para um segmento da cadeia polimérica do poli(fenileno-vinileno), PPV. A sobreposição dos orbitais híbridos sp^2 forma as ligações σ (verde), que dão sustentação à molécula. Já a sobreposição dos orbitais p_z (azul e vermelho) dá origem às ligações π .

A delocalização apresentada pelos elétrons π (estados de valência) e π^* (estados de condução) faz com que esses estados sejam estendidos por todo o monômero, e portanto, por toda a cadeia polimérica como se fossem bandas de energia. Na **Figura 2.6** é mostrada, como ilustração para este efeito, uma molécula de benzeno.

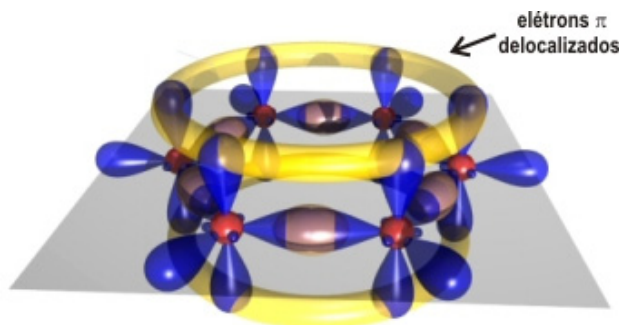


Figura 2.6 – Representação da delocalização dos elétrons nos orbitais π e π^* para uma molécula de benzeno. Figura adaptada de [47].

A interação das funções de onda dos orbitais pode ser construtiva ou destrutiva, cujo resultado são estados ligantes (σ e π) e antiligantes (σ^* e π^*). A diferença em energia entre o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO - *Highest Occupied Molecular Orbital*) e o orbital molecular não-ocupado de menor energia (LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), ou seja, a diferença entre os orbitais ligante e antiligante, é bem maior para os orbitais σ . Daí essas serem ligações mais fortes. Sendo assim, nos restringiremos somente aos orbitais π a partir de agora.

Os orbitais ligantes π ocupados formam os estados de valência, enquanto os orbitais antiligantes π^* formam os estados de condução [48]. A diferença em energia HOMO – LUMO, ou seja, $E_{\pi^*} - E_{\pi}$, é definida como o *gap* do material. Essa diferença, para os polímeros semicondutores, está entre 2 eV e 3 eV (região visível do espectro eletromagnético), o que explica seu grande potencial para aplicações em dispositivos opto-eletrônicos.

Filmes poliméricos podem ser descritos como um conjunto de segmentos com diferentes comprimentos de conjugação (número de monômeros que se repetem na cadeia polimérica sem que haja quebra de conjugação), intercalados por partes não-conjugadas. Um segmento conjugado é aquele em que a alternância entre ligações duplas e simples está presente. A conjugação pode ser quebrada através da inserção de defeitos, tais como torção da cadeia ou adição de átomos que ao se ligarem aos monômeros, quebram as ligações. Um exemplo de incorporação de defeito é mostrado na Figura 2.7, em que o monômero do PPV sofre oxidação.

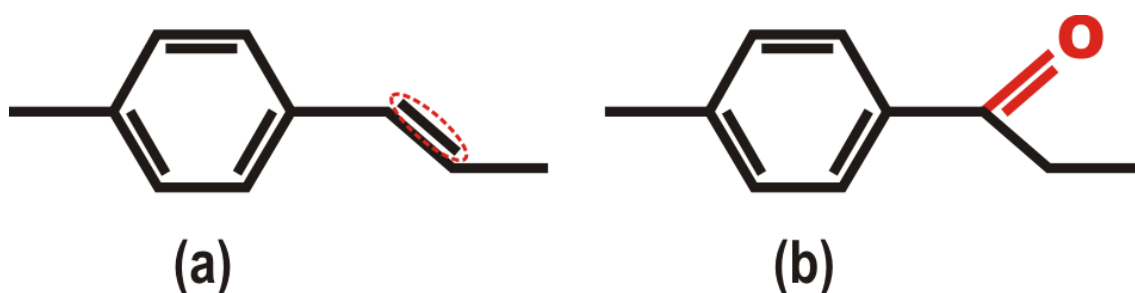


Figura 2.7 – Exemplo de um processo de quebra de conjugação do monômero do PPV. A ligação dupla indicada em (a) é rompida devido à adição de um átomo de oxigênio (b).

2.2 – Processos ópticos em polímeros semicondutores

Uma maneira de analisar teoricamente esses materiais é através de um modelo de poços quânticos. Neste modelo, cada segmento conjugado corresponde a um poço de potencial, cuja largura é dada pelo seu comprimento de conjugação. A **Figura 2.8** mostra parte de uma cadeia polimérica com alguns segmentos conjugados e não-conjugados de diferentes tamanhos e sua representação no modelo de poços quânticos. Uma vez que as larguras dos poços são determinadas pelo comprimento de conjugação de cada segmento, podemos associar os segmentos de maior conjugação com níveis energéticos mais baixos.

Portanto, este modelo é baseado na existência de estados eletrônicos localizados apenas nos segmentos conjugados. Sendo assim, as funções de onda dos elétrons e dos buracos devem satisfazer as mesmas condições de contorno estabelecidas para poços quânticos formados por heterojunções de semicondutores inorgânicos [49,50], o que propicia a existência de níveis de energia discretos dentro de cada poço. O resultado final é uma modulação no *gap* do polímero ao longo de toda a cadeia, que faz com que os espectros de absorção desses materiais sejam bastante largos.

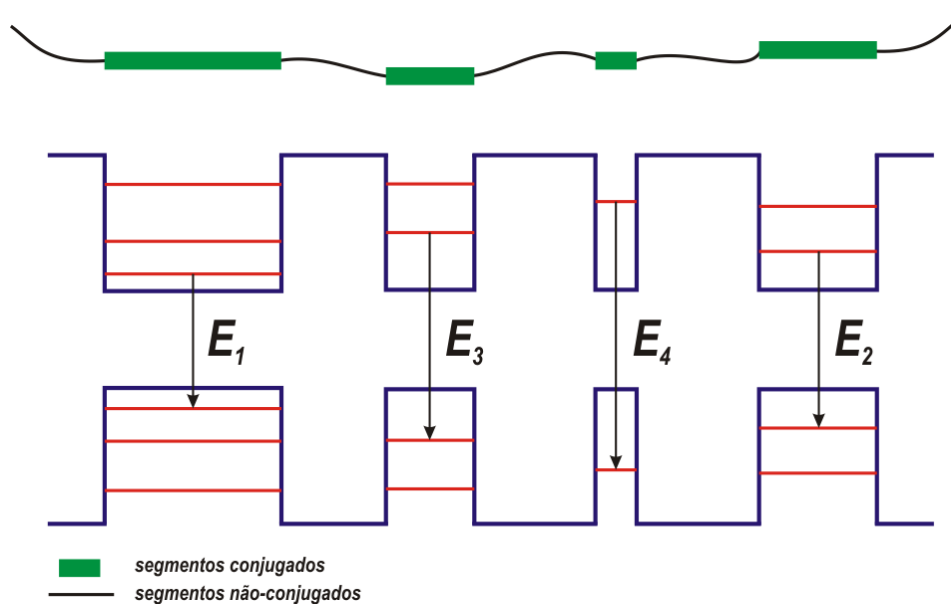


Figura 2.8 – Representação de parte de uma cadeia polimérica em que os segmentos conjugados são representados por poços de potencial. Podemos observar que os segmentos de maior conjugação são representados por poços de maior largura. Estes, apresentam, portanto, níveis de energia mais baixos, o que acarreta menores energias da transição óptica interbandas: $E_1 < E_2 < E_3 < E_4$.

2.2.1 – Processos radiativos e não-radiativos em polímeros

A emissão de luz por um material é governada pelas probabilidades de ocorrência de processos radiativos e não-radiativos. Para o caso de filmes contendo moléculas, esses processos se dividem em intramoleculares e intermoleculares. Iniciaremos nossa análise pelos processos intramoleculares.

O estado fundamental das moléculas orgânicas é um estado singlete S_0 [51]. A excitação de um elétron ocorre com a conservação do spin, ou seja, os estados excitados atingidos na absorção são também singletos S_n . Os estados tripletos são impossíveis de serem atingidos por excitação direta a partir do estado fundamental [51]. A partir daí, vários processos intramoleculares são possíveis, sendo representados no diagrama de Jablonski [52,53] mostrado na Figura 2.9.

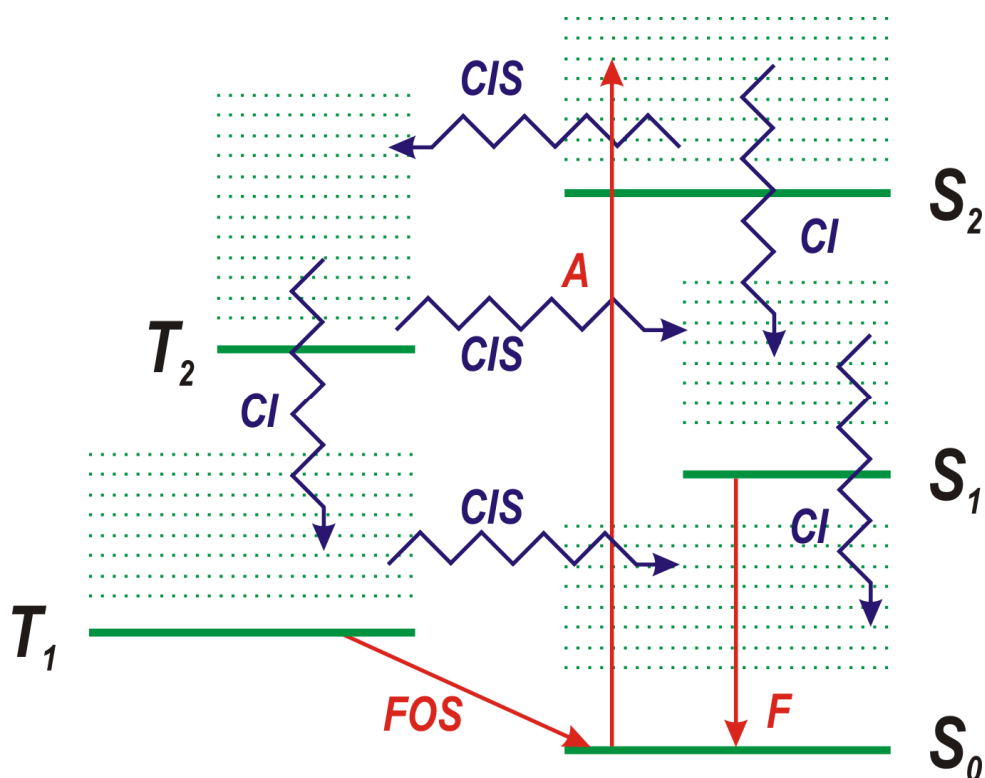


Figura 2.9 – Diagrama de Jablonski, no qual são representados os níveis eletrônicos (linhas sólidas) com seus respectivos modos vibracionais (linhas pontilhadas). Os processos radiativos são indicados pelas setas vermelhas, enquanto os não-radiativos são representados em azul.

Processos de relaxação vibracional ocorrem durante o retorno de outros estados singletos para o estado singlete excitado de mais baixa energia, S_1 . Tais processos são

extremamente rápidos e se processam através de ativação de modos vibracionais da molécula, sendo chamados de conversões internas (CI). Uma vez no estado S_1 , o elétron pode voltar radiativamente ao estado S_0 via fluorescência (F) ou não-radiativamente, via conversão interna. Para sistemas em que há acoplamento spin-órbita, cruzamentos intersistema (CIS) são permitidos, levando à ocorrência de estados tripletos [51]. Neste caso, após a excitação pode ocorrer um processo CIS, que resulta na ocupação de estados tripletos excitados T_n . Através de processos CI estes estados tripletos relaxam para um estado tripleto T_1 de menor energia, a partir do qual o estado singleto fundamental S_0 pode ser alcançado através de processos radiativos (recombinação direta $T_1 \rightarrow S_0$) chamados fosforescência (FOS), ou processos não-radiativos, via uma CIS (levando os elétrons do nível T_1 para níveis vibracionais de S_0) seguida de uma relaxação vibracional desses níveis para S_0 .

Comparando apenas os processos radiativos, fluorescência e fosforescência, é possível concluir, com base nos dados apresentados na Tabela 2.1 [52], que o tempo característico para a fluorescência é, em geral, menor que o tempo da fosforescência. Portanto, a emissão de luz por uma molécula se dá geralmente via recombinações entre os estados singletos. Entretanto, se o acoplamento spin-órbita for grande o suficiente, os cruzamentos intersistema podem ocorrer com maior frequência, o que tornaria a fosforescência comparável à fluorescência.

Processo	Tempo
Absorção (A)	$\sim 10^{-15}$ s
Conversão interna (CI)	10^{-14} a 10^{-10} s
Cruzamento intersistema (CIS)	$\sim 10^{-9}$ s
Fluorescência (F)	10^{-9} a 10^{-7} s
Fosforescência (FOS)	$\sim 10^{-3}$ s

Tabela 2.1 - Tempos típicos dos processos intramoleculares.

De maneira mais abrangente, processos não-radiativos de transferência de energia (intramoleculares e/ou intermoleculares) podem ocorrer num sistema polimérico sob excitação. No caso intramolecular, a energia é transferida entre os segmentos conjugados, indo dos segmentos de menor conjugação para aqueles com maiores comprimentos de conjugação, como pode ser visto na Figura 2.10.

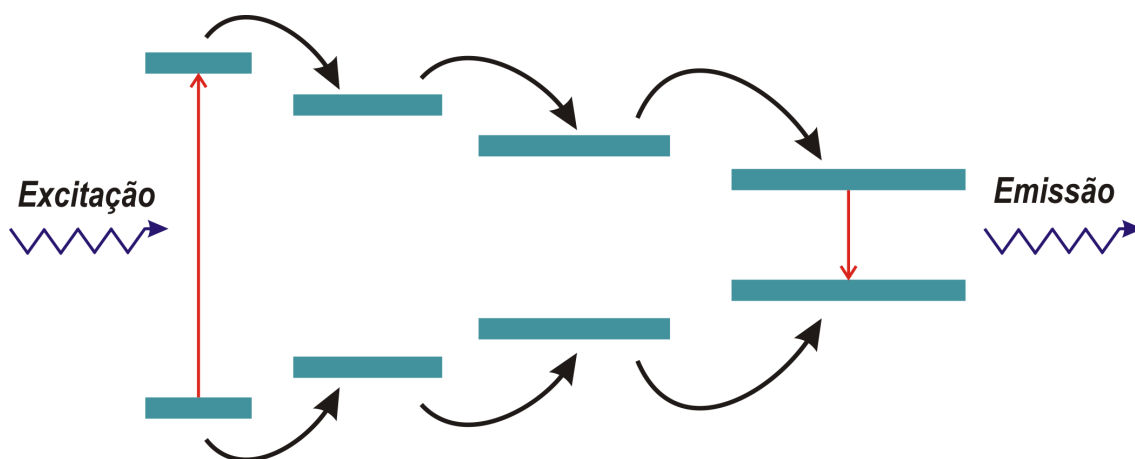


Figura 2.10 - Esquema da transferência não-radiativa de energia entre segmentos de diferentes comprimentos de conjugação.

Já no caso intermolecular, a transferência Förster [54] se destaca por ser a mais estudada, ocorrendo entre moléculas de diferentes materiais, principalmente em blendas poliméricas [54-56]. O mecanismo de transferência de energia proposto por Förster em 1959 descreve uma troca não-radiativa de energia entre duas moléculas próximas através de interação do tipo dipolo-dipolo. Este mecanismo, no qual uma molécula doadora transfere energia para uma molécula aceitadora depende basicamente de três parâmetros: i) a separação entre essas moléculas; ii) a orientação relativa entre os momentos de dipolo do doador e do aceitador; iii) a sobreposição espectral entre a curva de emissão do doador e a de absorção do aceitador.

A transferência Förster ocorre a uma taxa constante, definida por [57,58]

$$\beta_{DA} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6, \quad (1)$$

onde τ_D é o tempo de decaimento da molécula doadora na ausência do aceitador; R é a distância média entre as moléculas doadoras e aceitadoras e R_0 é o raio de Förster, definido como sendo a distância entre as moléculas para a qual a transferência da excitação e o decaimento radiativo têm probabilidades iguais de ocorrer. O raio de Förster pode ser calculado utilizando a seguinte expressão [58]:

$$R_0^6 = 0.5291 \frac{\kappa^2 \eta_D}{n^4 N_{AV}} \int_0^\infty f_D(k) \cdot f_A(k) \frac{1}{k^4} dk, \quad (2)$$

onde κ^2 é o fator relacionado com a orientação dos momentos de dipolo, que no caso de orientação aleatória vale $2/3$; η_D é a eficiência quântica do doador, N_{AV} é o número de Avogadro e, n é o índice de refração do material. As funções $f_D(k)$ e $f_A(k)$ são, respectivamente, as curvas de emissão do doador e de absorção do aceitador, em função do número de onda k .

O fato de que as moléculas envolvidas na transferência Förster devem estar separadas por uma distância menor que R_0 requer que nas amostras utilizadas para este estudo não haja a formação de grandes domínios, como ilustrado na [Figura 2.11](#). Tal configuração dificulta a observação de transferência Förster, uma vez que só as moléculas na interface entre os dois materiais participarão desta troca.

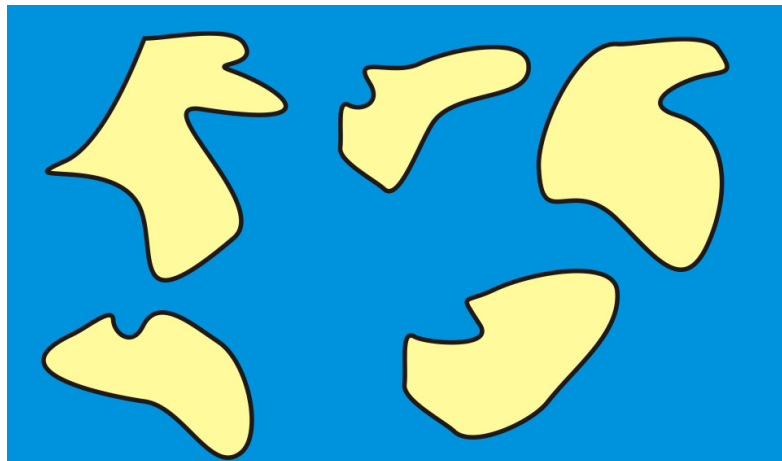


Figura 2.11 - Representação de domínios de um polímero (representado em amarelo) em uma matriz de outro (representado em azul). A formação de grandes domínios dificulta a observação de transferência Förster, uma vez que apenas as moléculas nas interfaces participam desse processo.

2.2.2 – Espectros de emissão e absorção

Em um polímero, como os estados eletrônicos são fortemente acoplados aos modos vibracionais, é possível representar os processos de absorção e de emissão através do diagrama de Franck-Condon ([Figura 2.12](#)), em que são mostrados o estado fundamental (A) e o primeiro estado excitado (B) de uma molécula na representação de coordenadas normais do sistema (Q). Em geral, o estado excitado tem um mínimo de energia em um valor diferente de Q do estado fundamental devido ao fato de as distribuições de carga serem diferentes para os dois estados. Em ambos, as linhas vermelhas horizontais representam os modos vibracionais, indexadas com números de 0 a 2 (estes podendo ser representados por pequenos osciladores harmônicos) [51]. As transições ópticas (absorção e emissão) entre os dois estados são indicadas pelas linhas sólidas verticais e ocorrem conservando o valor de Q. Elas são conhecidas como transições Franck-Condon [51].

Este diagrama pode nos fornecer uma explicação qualitativa para a formação dos espectros de absorção e de emissão dos polímeros semicondutores.

Inicialmente, os elétrons se encontram no nível denotado por 0 no estado fundamental. No caso de experimentos ópticos, a excitação das moléculas é feita através da absorção de fótons com energias iguais ou superiores ao *gap* do material. Este processo faz com que elas passem para o estado excitado. Essas são as transições 00, 01 e 02 mostradas no esquema à esquerda na [Figura 2.12](#), em que o primeiro algarismo indica o nível vibracional inicial e o segundo, o nível vibracional final. A transição 00 não envolve nenhum modo vibracional da molécula, sendo portanto, uma transição puramente eletrônica. Uma vez que os modos vibracionais estão em energias levemente acima do nível puramente eletrônico, e essa diferença é aumentada à medida que vamos para outros modos, ocorrerão também absorções em energias correspondentes a esses modos. Portanto, no espectro de absorção mostrado na [Figura 2.12](#) encontramos os picos correspondentes às absorções 01 e 02 em energias acima do pico correspondente à transição 00, ou seja, em menores comprimentos de onda.

Uma vez no estado excitado, os elétrons perdem energia via processos de relaxação (não-radiativos) até alcançarem o nível de menor energia desse estado, o nível 0. Isso acontece devido ao fato de o tempo de vida do estado excitado ser muito maior que os tempos dos movimentos nucleares. Estando no nível 0, os elétrons recombinaem, através de outras transições de Franck-Condon, retornando para o estado fundamental, sendo este um processo em que há emissão de luz. A diferença em energia entre as transições eletrônicas na absorção e na emissão é chamada deslocamento Stokes. Assim como na excitação, os elétrons sentem os

modos vibracionais durante esse processo. Sendo assim, além do nível 0, ocorrerão também transições para os níveis 1 e 2 do estado fundamental. Assim como na absorção, a transição 00 na emissão é puramente eletrônica, enquanto as transições 01 e 02 envolvem modos vibracionais da molécula. Portanto, para cada recominação envolvendo um modo vibracional, há uma perda de energia correspondente à diferença entre esse modo e o nível puramente eletrônico. Logo, no espectro de emissão, mostrado em laranja na [Figura 2.12](#), os picos correspondentes às transições envolvendo os modos vibracionais estão em energias abaixo do pico 00 (maiores comprimentos de onda).

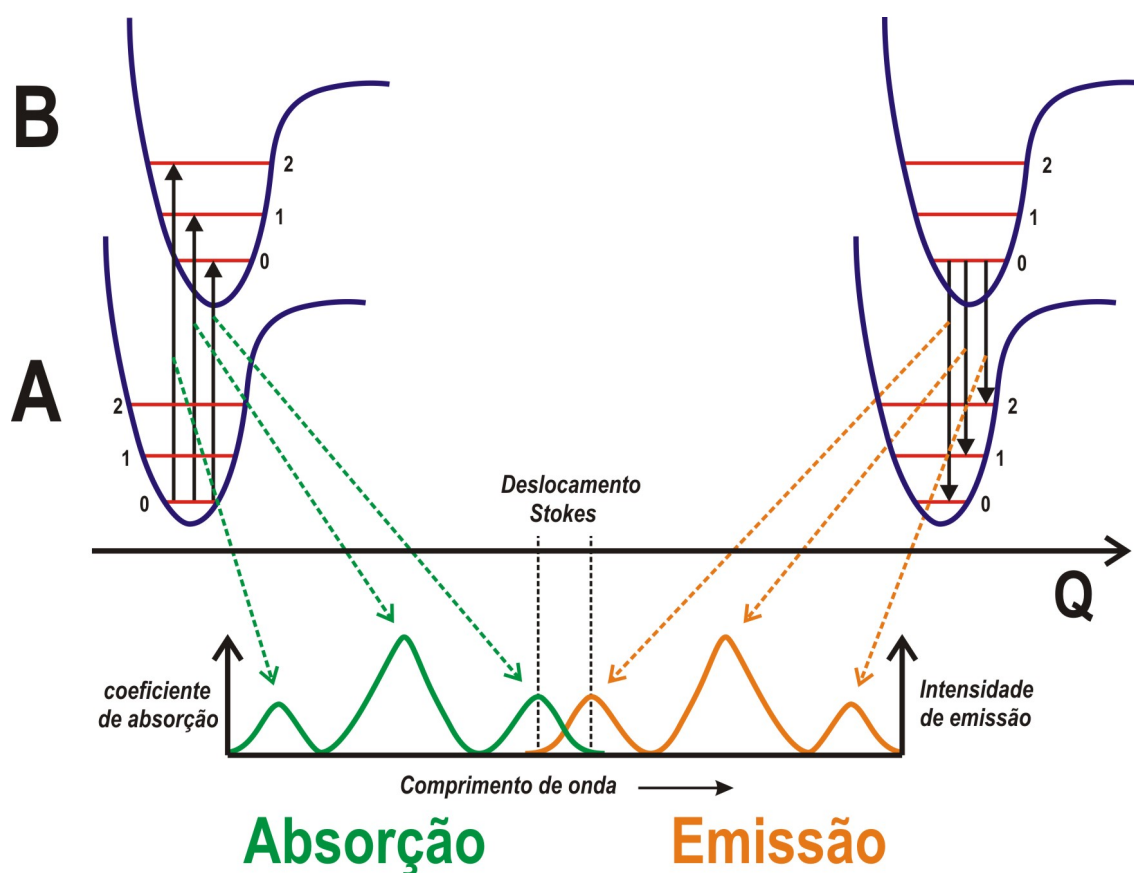


Figura 2.12 - Diagrama de Franck-Condon, ilustrando os processos de absorção e emissão em moléculas.

2.3 – Diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs)

Uma das mais atraentes aplicações dos polímeros semicondutores é a fabricação de diodos orgânicos emissores de luz [18,20,22,59-62]. Explicaremos nesta seção os princípios básicos sobre a fabricação e o funcionamento dos OLEDs. A [Figura 2.13](#) mostra o esquema básico de construção de um OLED.

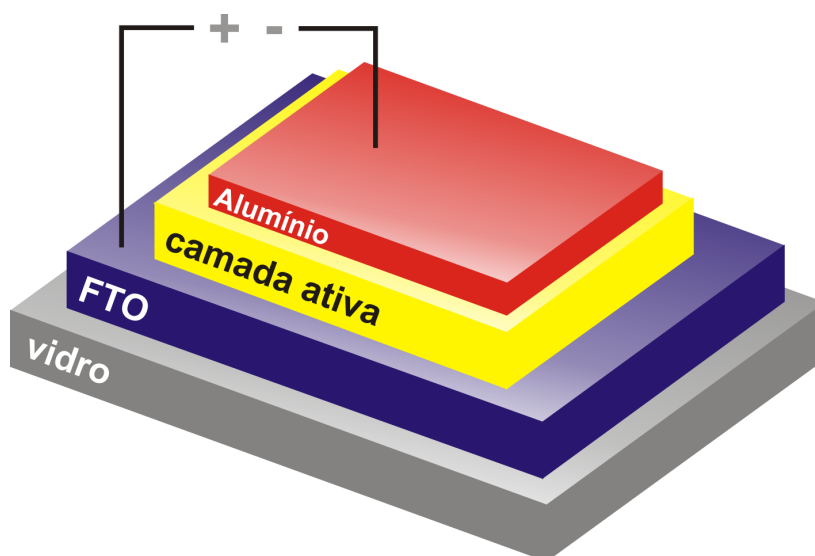


Figura 2.13 - Esquema geral de fabricação de um OLED.

Para a fabricação de um OLED básico, usa-se como substrato vidro ou algum material dobrável, para o caso de fabricação de dispositivos mecanicamente flexíveis. Essa escolha de substratos é feita de modo que este seja transparente em relação à faixa de comprimentos de onda a serem emitidos pelo dispositivo. Em seguida, é depositada uma camada cuja função é injetar buracos (retirar elétrons) na camada ativa. Em geral, são usados óxidos de estanho dopados com índio (ITO – *Indium Tin Oxide*) ou com flúor (FTO – *Fluor Tin Oxide*). Essa camada será o contato positivo do dispositivo, como pode ser visto na [Figura 2.13](#). Esses materiais são transparentes para radiação visível, de modo que não interferem na emissão do OLED. Em seguida, é realizada a deposição da camada ativa, que pode ser um único filme polimérico ou uma seqüência de múltiplas camadas. Por fim, é depositada uma camada de metal de baixa função trabalho, em geral alumínio, magnésio ou cálcio, cuja função é injetar elétrons na camada ativa. A esta camada será conectado o terminal negativo de tensão.

Um grau maior de sofisticação na arquitetura dos OLEDs atuais é obtido com a introdução de camadas de materiais que favoreçam a injeção tanto de elétrons (localizada entre

a camada ativa e o contato metálico) quanto de buracos (localizada entre a camada de óxido e a camada ativa).

Para uma melhor visualização, representamos as bandas de energia de um OLED típico na [Figura 2.14](#). A aplicação de um campo elétrico sobre toda a estrutura induz a migração de portadores de carga em direção à camada ativa, sendo que os buracos partem da camada de óxido e os elétrons do contato metálico. Uma vez na camada ativa, elétrons e buracos recombinam, num processo que tem como consequência a emissão de fótons.

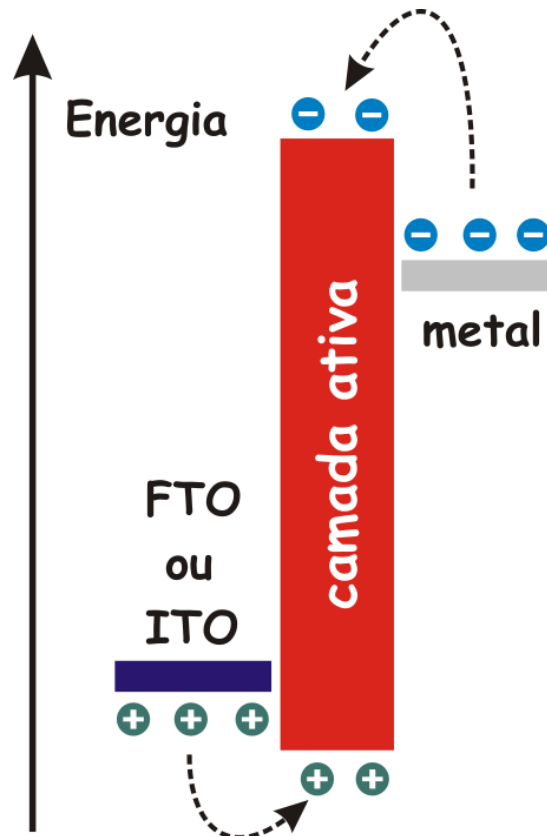


Figura 2.14 – Diagrama de bandas de energia para uma estrutura OLED genérica. Podemos observar a injeção dos portadores de carga provenientes da camada de óxido (buracos) e do metal (elétrons).

2.4 – Diagrama de cromaticidade

No estudo de OLEDs, um procedimento comum é caracterizá-los de acordo com a cor da luz emitida. Uma maneira de se obter essa classificação é através do diagrama de cromaticidade CIE-1931, proposto pela Comissão Internacional de Iluminação (*Commission Internationale de l'Eclairage*) [63].

O diagrama consiste, basicamente, de um espaço 2D em cujo interior estão representadas todas as cores identificáveis pelo olho humano, no intervalo de comprimentos de onda de 420 nm a 680 nm. As fontes de luz a serem caracterizadas no diagrama são representadas por pares ordenados (x,y) , cujas coordenadas são obtidas através dos fatores X , Y e Z determinados pela **Equação 3**.

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad \text{e} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z}. \quad (3)$$

Estes fatores, por sua vez, são obtidos através de integrais de sobreposição entre as distribuições espectrais da fonte a ser analisada e funções X_C , Y_C e Z_C representadas graficamente na **Figura 2.15** [64].

As integrais de sobreposição são mostradas na **Equação 4**, em que as curvas de distribuição espectral de potência são representadas por $I(\lambda)$, sendo λ o comprimento de onda.

$$\begin{aligned} X &= \int_0^{\infty} I(\lambda) \cdot X_C(\lambda) d\lambda, \\ Y &= \int_0^{\infty} I(\lambda) \cdot Y_C(\lambda) d\lambda, \\ Z &= \int_0^{\infty} I(\lambda) \cdot Z_C(\lambda) d\lambda. \end{aligned} \quad (4)$$

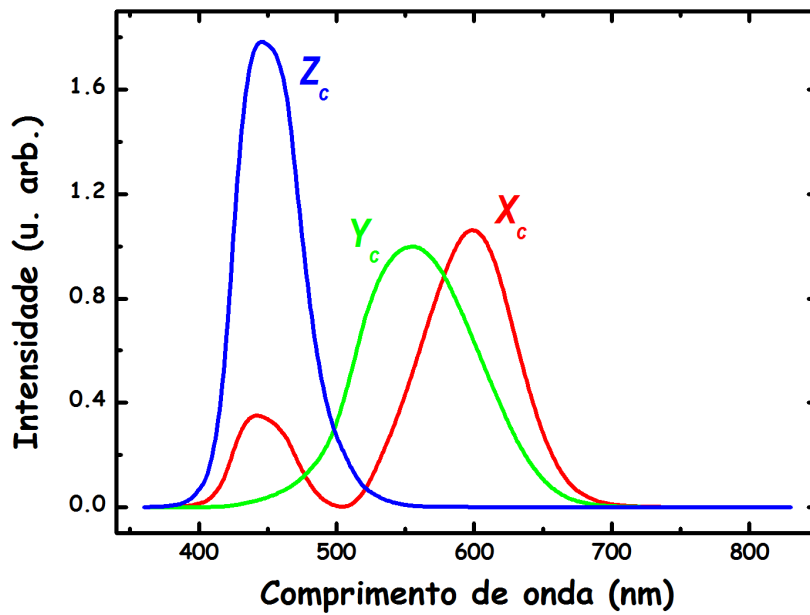


Figura 2.15 – Funções X_c , Y_c e Z_c utilizadas para obtenção das coordenadas de cromaticidade.

O resultado final de tais operações é um diagrama de cromaticidade como o mostrado na Figura 2.16. Nele, podemos observar um ponto arbitrário (x,y) e a região de luz branca, localizada em torno do ponto $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3})$.

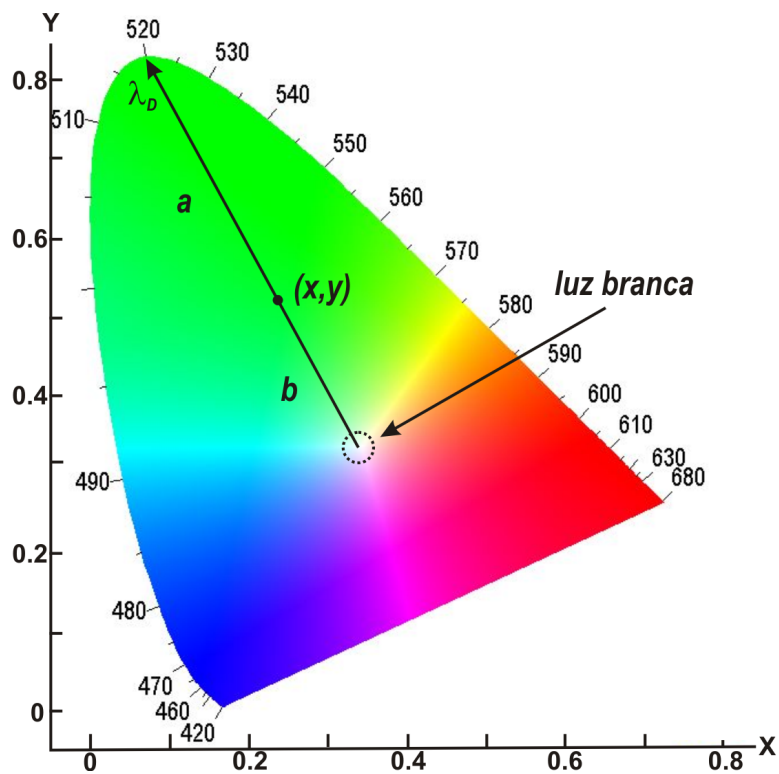


Figura 2.16 – Diagrama de cromaticidade CIE-1931 em que estão representados um ponto arbitrário (x,y) e a região de luz branca, em torno do ponto $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3})$.

Alguns conceitos importantes sobre este diagrama que devem ser considerados estão listados a seguir:

- somente os comprimentos de onda monocromáticos (puros) estão situados nas bordas do diagrama;
- para cada ponto dentro do diagrama, podemos definir o comprimento de onda dominante (λ_D), que é determinado pelo ponto em que uma reta que parte do ponto $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ e passando pelo ponto (x, y) , intercepta a borda;
- a pureza da cor, determinada pela razão entre os segmentos de reta ligando o ponto (x, y) ao ponto de luz branca (segmento “b” na **Figura 2.16**) e o segmento ligando esse mesmo ponto à borda (segmento “a”). Ou seja, a razão $b/a + b$ fornece a pureza da cor em questão. Sendo assim, podemos ver que a pureza é 0% no ponto de luz branca e 100% nas bordas.

Capítulo 3 – Caracterização e aplicações de blendas e bicamadas de BEHP-PPV e P3HT

3.1 – Caracterização

3.1.1 – Preparação das amostras

Apresentaremos aqui resultados de caracterização de blendas binárias de poli[2-(2',5'-bis(2"-etil-hexiloxi)fenil)-1,4-fenileno-vinileno] (BEHP-PPV) e poli[3-hexiltiofeno] (P3HT). Suas fórmulas estruturais são mostradas na [Figura 4.1](#). O BEHP-PPV foi comprado junto à *Sigma-Aldrich*, enquanto o P3HT (regioregular, $M_w = 89.000$) foi sintetizado no Departamento de Química da UFMG pela Dra. Hállen D. R. Calado. Detalhes sobre a síntese deste polímero podem ser encontrados em [\[31\]](#).

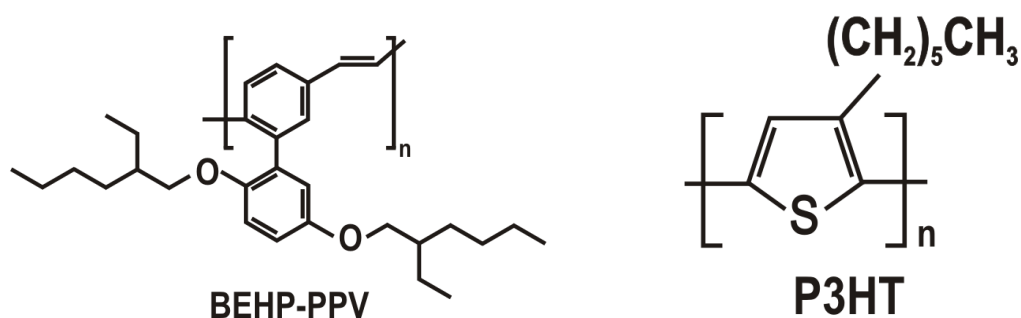


Figura 3.1 – Fórmulas estruturais dos dois polímeros semicondutores utilizados neste trabalho.

Todas as blendas estudadas foram preparadas a partir de soluções dos polímeros puros em clorofórmio (CHCl_3), com concentrações de 15 mg/mL. Estas foram deixadas em um agitador magnético durante um período de quatro dias para dissolver os polímeros. Em seguida, as soluções foram misturadas nas quantidades desejadas e agitadas por mais três dias.

As amostras preparadas para caracterização eram simplesmente filmes feitos sobre substratos de vidro pela técnica de *spin-coating* (~ 800 rpm). Visando evitar efeitos prejudiciais de foto-oxidação, todo o processo de fabricação dos filmes foi realizado no interior de uma câmara com atmosfera de nitrogênio. As lâminas de vidro foram previamente limpas da seguinte maneira: imersas em acetona, foram colocadas em um agitador ultra-sônico durante 60 minutos. Em seguida os substratos eram “enxaguados” também com acetona e então secos com um jato

de nitrogênio. Na **Figura 3.2** são mostradas duas fotos da câmara onde as amostras foram preparadas, sendo uma externa e uma do ambiente interior.



Figura 3.2 – Visão externa da câmara seca onde as amostras foram preparadas (esq.) e do interior da câmara (dir.), onde se destaca o *spinner* utilizado para fabricar os filmes.

Para os experimentos de caracterização dos materiais, foi preparado um conjunto de nove amostras, sendo duas com os polímeros puros (utilizadas como referência) e outras sete com quantidades variadas dos dois materiais. As blendas foram feitas com as seguintes concentrações de P3HT, em volume: 0,1%, 0,6%, 1,0%, 2,0%, 25%, 50% e 75%, além das amostras de BEHP-PPV puro (0%) e de P3HT puro (100%), já citadas. Com isso, indexamos as amostras de acordo com a quantidade de P3HT presente na mistura, e vamos nos referir a elas a partir de agora seguindo esse critério.

A título de ilustração, mostramos na **Figura 3.3** uma foto do conjunto de amostras com altas concentrações de P3HT (25%, 50% e 75%), bem como dos polímeros puros. Nela, pode-se ver claramente a mudança do verde-amarelado do BEHP-PPV (0% de P3HT) para um vermelho mais escuro (100% de P3HT). As amostras com baixas concentrações de P3HT (0,1%, 0,6%, 1,0% e 2,0%) têm aparência semelhante ao filme de BEHP-PPV.

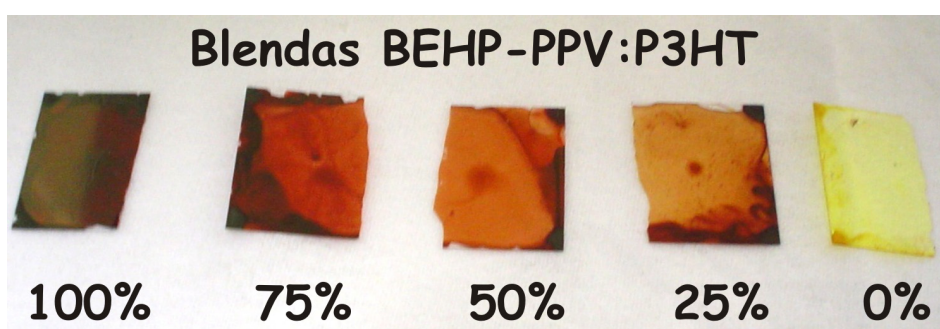


Figura 3.3 – Foto do conjunto de blendas BEHP-PPV:P3HT com altas concentrações de P3HT.

Para os experimentos, partimos estas amostras (~ 15 mm x 20 mm) em pequenos pedaços (~ 3 mm x 3 mm) e utilizamos aqueles obtidos das regiões centrais. Isso foi feito para utilizarmos sempre filmes com maior uniformidade de espessura.

3.1.2 – Aparato experimental

Como técnicas de caracterização óptica das blendas, utilizamos fotoluminescência e absorção, ambas feitas em temperatura ambiente e em baixa temperatura (60 K).

Para as medidas de absorção utilizamos um espectrofotômetro *Jenway 6400*, capaz de cobrir a região entre 320 nm e 900 nm. Nas medidas em baixa temperatura, acoplamos um criostato de dedo frio resfriado com hélio líquido ao espectrofotômetro. Em todas as medidas, tivemos sempre o cuidado de montar as amostras de modo que a luz proveniente da lâmpada do espectrofotômetro incidisse na região central destas.

Os experimentos de fotoluminescência foram feitos utilizando a montagem experimental mostrada na [Figura 3.4](#) (configuração *backscattering*). Utilizamos para excitar as amostras um laser pulsado de Nd:YAG *Brilliant*, da *Quantel* (largura de pulso de 4 ns e frequência de repetição de 10 Hz) com linha em 355 nm.. Esta linha foi escolhida com base nos espectros de absorção das amostras (mostrados adiante), pois os dois polímeros possuem boa absorção nessa região espectral. Durante as medidas, as amostras ficaram no interior de um criostato de imersão, sob vácuo em temperatura ambiente (para evitar efeitos danosos da foto-oxidação) e em atmosfera de hélio em baixa temperatura. A luz emitida pelas amostras era então focalizada na fenda de um espectrômetro *Ocean Optics USB2000*, com capacidade de medir comprimentos de onda de 320 nm até 1020 nm. A função do espectrômetro é decompor a luz, dando como resultado uma contagem (em unidades arbitrárias) em função do comprimento de onda. Assim como na absorção, tomamos o cuidado de incidir o laser sempre na região central dos filmes (com *spot* da ordem de 0,5 mm). Uma observação que se faz necessária é que em todas as medidas de fotoluminescência sempre montamos todas as amostras juntas no porta-amostra dentro do criostato, sendo necessários apenas pequenos deslocamentos nos posicionadores XYZ sobre os quais o criostato foi montado, para trocarmos de uma amostra para outra. Com isso, podemos garantir que todas as amostras foram estudadas sob as mesmas condições experimentais (mesmo ajuste óptico). Em todas as medidas de fotoluminescência, utilizamos um filtro interferencial de 355 nm (para selecionar apenas essa linha laser) e um filtro passa-banda colocado na entrada do espectrômetro, utilizado para eliminar toda a radiação em comprimentos

de onda abaixo de 400 nm, principalmente o laser espalhado pela amostra. A entrada do laser no detector juntamente com o sinal de fotoluminescência, além de interferir no experimento, poderia causar sérios danos ao equipamento.

Ainda como caracterização, foram feitas medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM) e de Microscopia de Força Elétrica (EFM) no Laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física da UFMG, em colaboração com o Prof. Bernardo Ruegger. Foi utilizado um equipamento *Nanoscope IV Multimode (Veeco Instruments)* no modo de contato intermitente. Nos experimentos de AFM foram adquiridas imagens de contraste de fase, enquanto para a EFM adquirimos imagens simultâneas de contraste de fase e de resposta à diferença de potencial elétrico entre a sonda e os filmes. Logo, para cada imagem de EFM, obtivemos uma imagem correspondente de AFM.

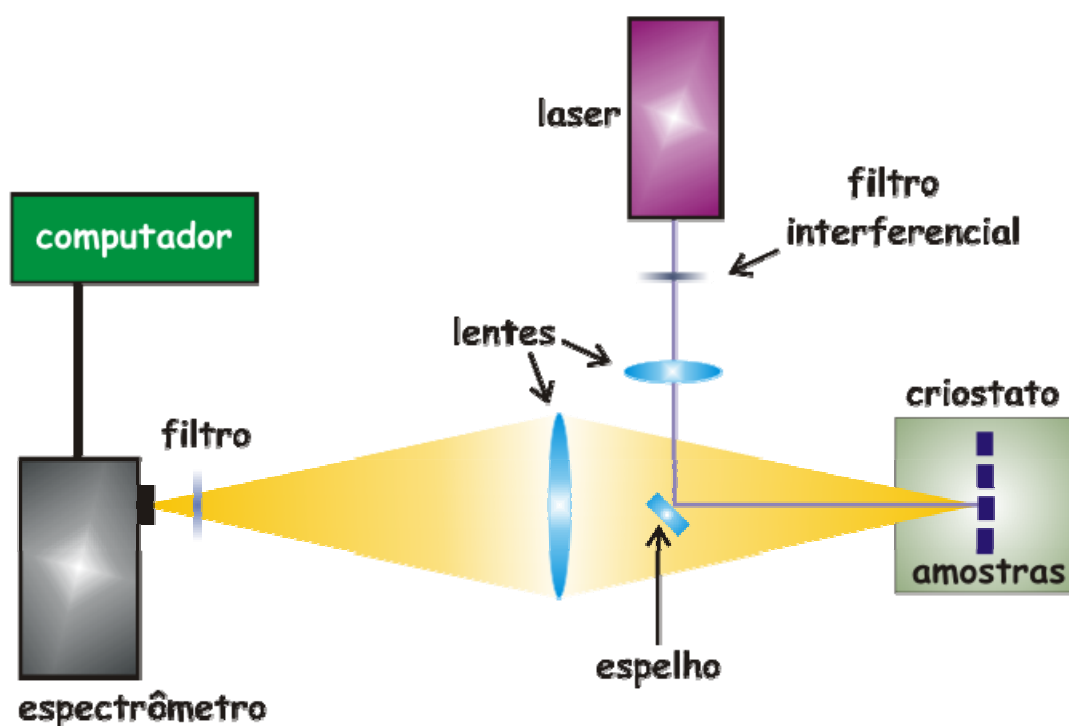


Figura 3.4 – Aparato utilizado nos experimentos de fotoluminescência.

Como parte final do processo de caracterização das blendas, foram feitos experimentos de transmissão de infravermelho no Departamento de Química da UFMG em colaboração com a Dra. Hállen D. R. Calado. Nestes, foi utilizado um equipamento *Spectrum GX FTIR (Perkin-Elmer)*.

3.1.3 – Resultados

Nas Figuras 3.5 e 3.6 apresentamos, respectivamente, curvas normalizadas de densidade óptica (absorção) e de emissão (fotoluminescência) para as blendas com altas concentrações de P3HT, em temperatura ambiente e em baixa temperatura. As curvas para os dois polímeros puros são compatíveis com as encontradas na literatura. Os espectros foram normalizados para uma maior facilidade na comparação entre as formas de linha. Esta normalização é tal que em todas as curvas a intensidade máxima seja igual a 1. Este processo é necessário, porque sendo o BEHP-PPV melhor emissor que o P3HT, seu espectro de emissão é mais intenso comparado aos demais, o que dificulta uma observação clara de todos na mesma escala (Figura 3.7). Com a normalização, podemos nos ater apenas à análise das formas de linha, vendo nas blendas as contribuições dos dois polímeros puros.

Nas curvas de absorção, podemos ver que tanto o BEHP-PPV quanto o P3HT possuem boa absorção em 355 nm. Tal fato justifica nossa escolha por um laser com essa linha para as medidas de fotoluminescência. Os espectros de fotoluminescência mostrados foram obtidos para uma mesma potência de excitação. Em todos, a intensidade de fotoluminescência era estável, ou seja, não ocorria a queima do filme.

Nos espectros de fotoluminescência, observamos as emissões características do BEHP-PPV (centrado na região do verde) e do P3HT (centrado no vermelho). Também podemos ver que as blendas apresentam um comportamento já esperado: a com 75% de P3HT está mais para o lado do P3HT, a com apenas 25% está mais para o lado do BEHP-PPV e a com 50% está entre os dois polímeros puros. As cores das emissões são mais facilmente visualizadas em um diagrama de cromaticidade CIE - 1931, mostrado na Figura 3.8. Este diagrama define a cor da luz de acordo com a sensibilidade do olho humano através de coordenadas (x,y), obtidas como foi descrito no capítulo anterior. Todos os diagramas de cromaticidade apresentados nesse trabalho foram gerados a partir de um programa desenvolvido por Santa-Cruz e Teles [32].

Entretanto, esse comportamento esperado ao qual nos referimos, das posições dos espectros em relação à sua concentração de P3HT, não significa que as curvas de emissão das blendas sejam uma simples soma das curvas dos polímeros puros. Testamos a hipótese de, por exemplo, na blenda com 75% de P3HT multiplicamos o espectro do P3HT por 0,75 e o do BEHP-PPV por 0,25 e somamos. O resultado dessa soma não corresponde ao espectro da blenda, como pode ser visto na Figura 3.9. Resultados semelhantes foram observados para as outras blendas.

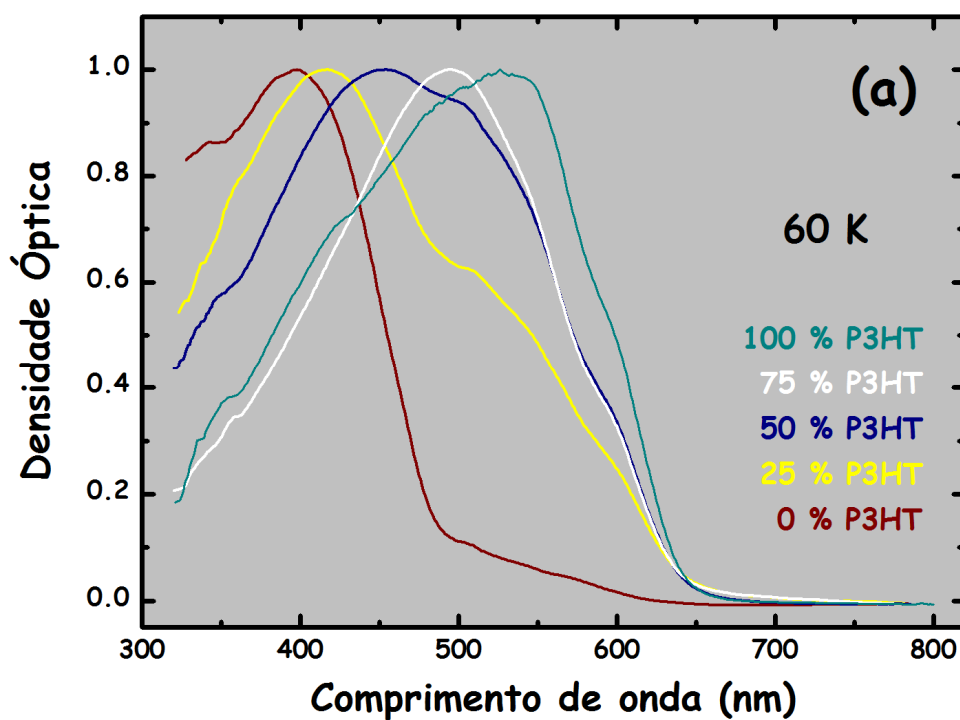
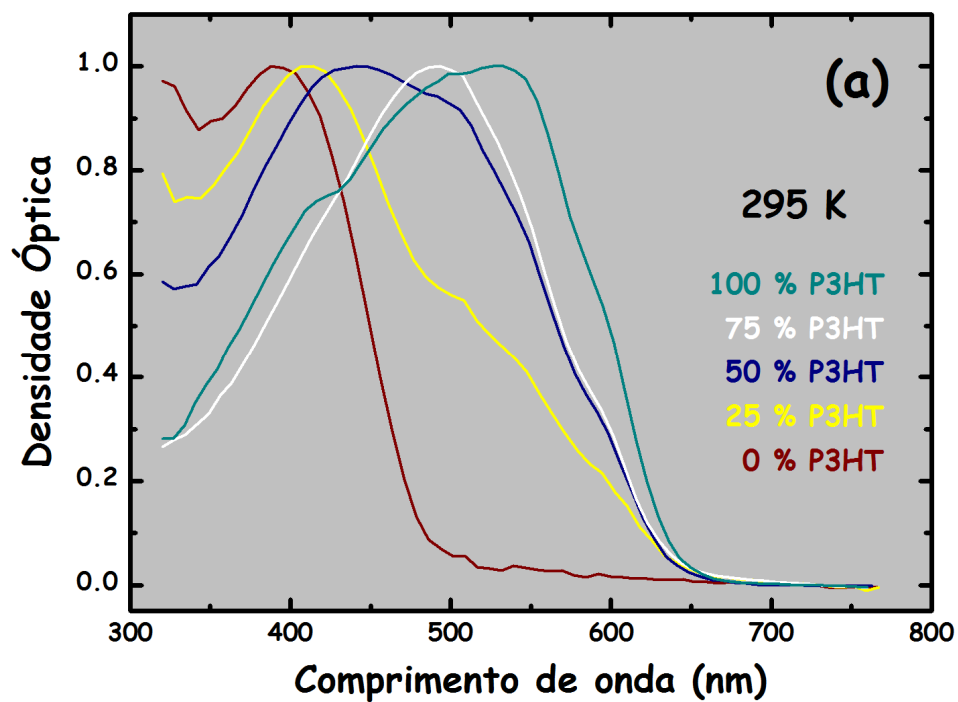


Figura 3.5 – Curvas de absorção a 295 K (a) e a 60 K (b) para as três blends com altas concentrações de P3HT e para os dois polímeros puros.

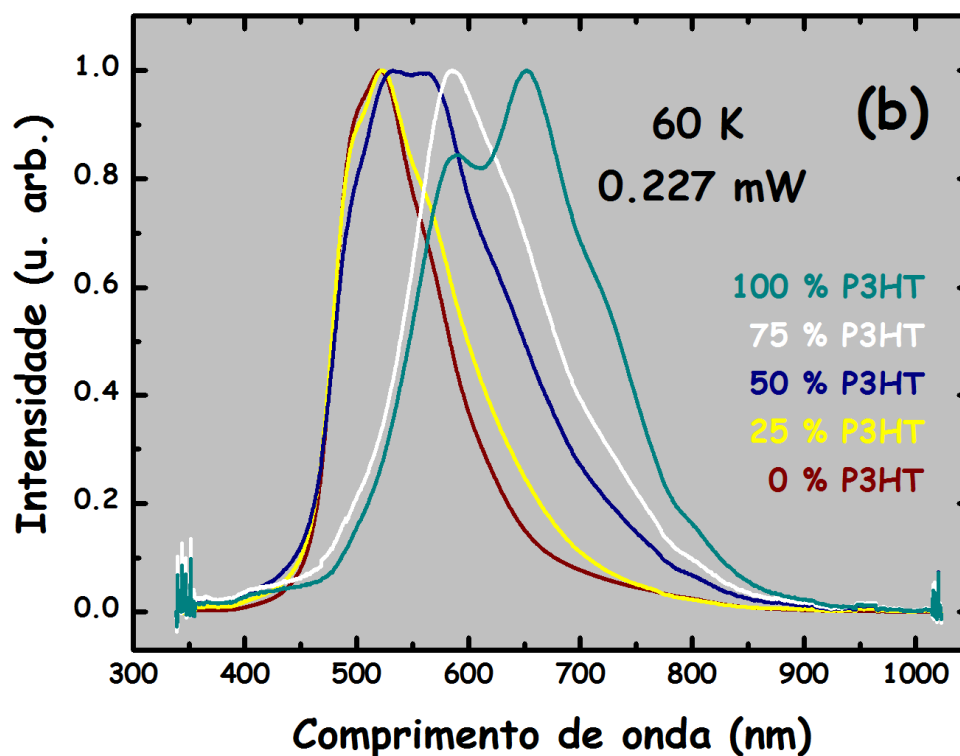
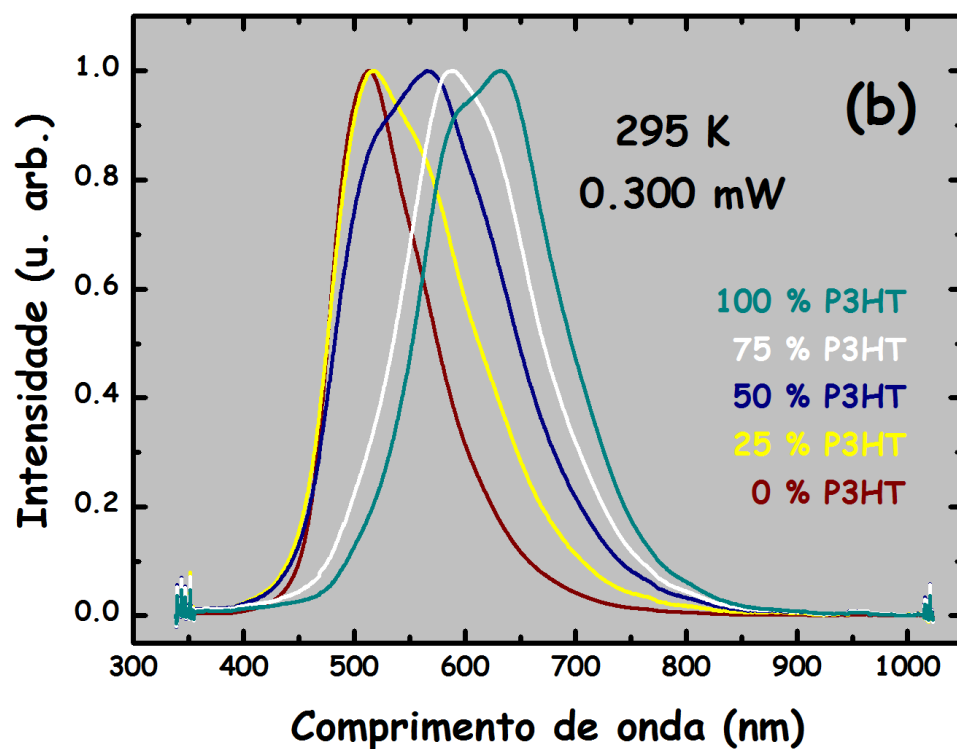


Figura 3.6 – Curvas de emissão a 295 K (a) e a 60 K (b) para as três blends com altas concentrações de P3HT e para os dois polímeros puros.

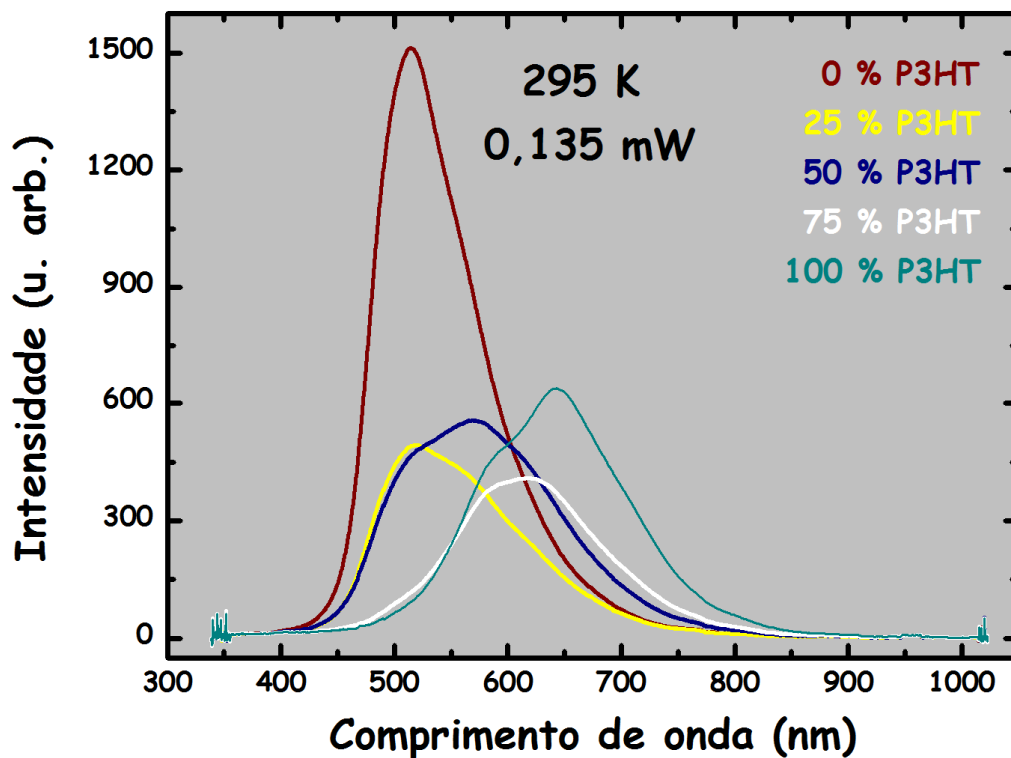


Figura 3.7 – Curvas não normalizadas de fotoluminescência a 295 K para as três blends com altas concentrações de P3HT e para os dois polímeros puros.

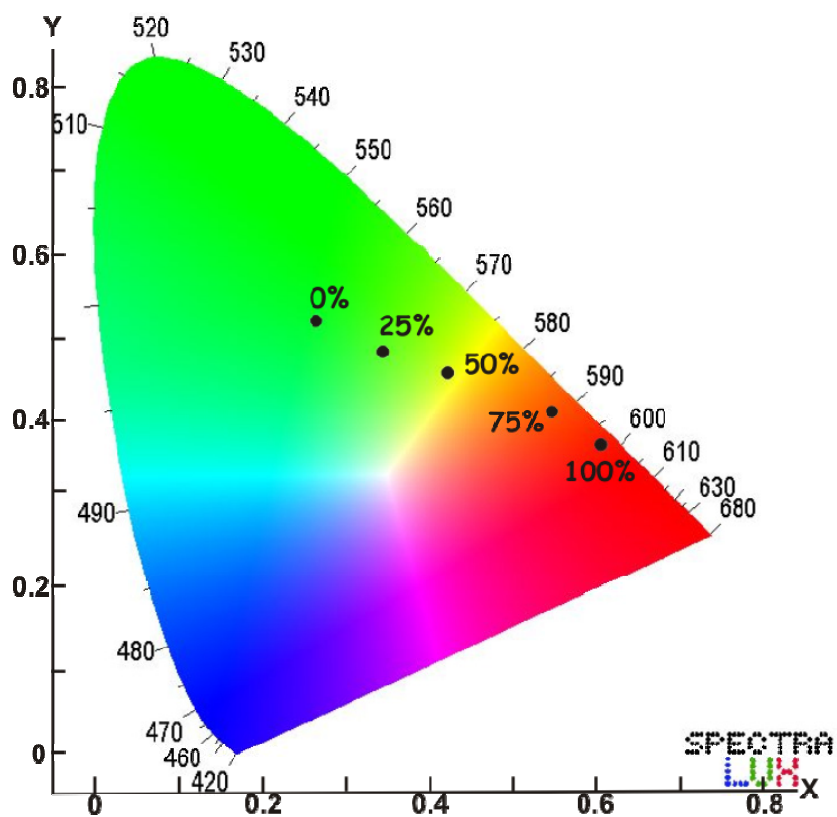


Figura 3.8- Diagrama de cromaticidade CIE - 1931 mostrando a cor predominante na emissão para todas as curvas mostradas na **Figura 3.6a**.

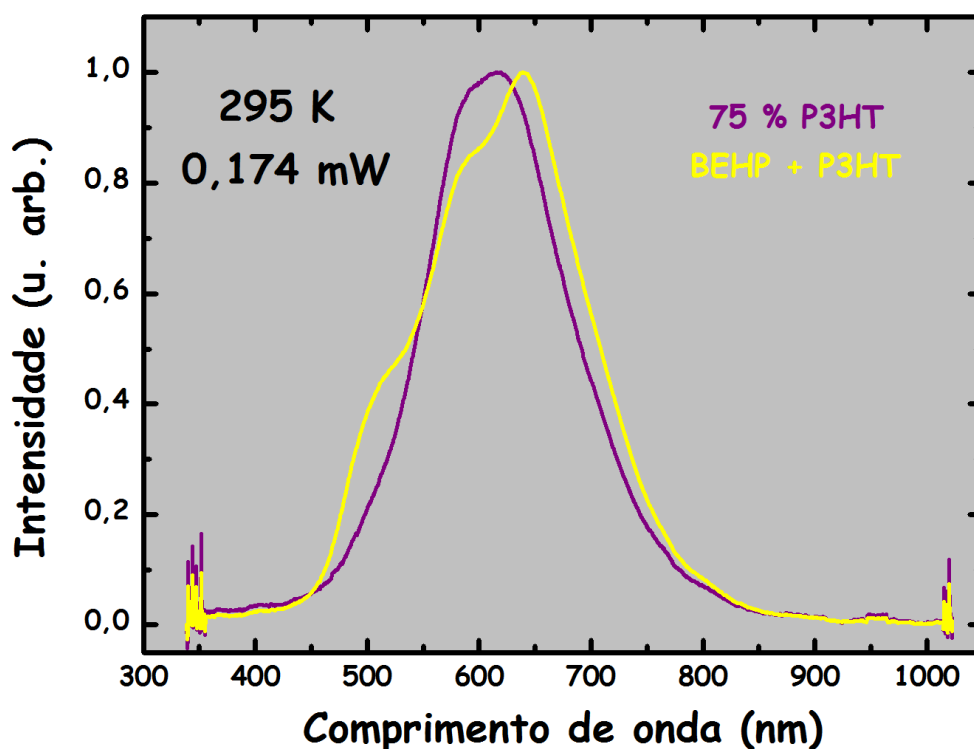


Figura 3.9 – Curvas normalizadas para a blenda com 75% de P3HT e para a curva resultante da soma ($0,75 \times \text{P3HT}$) + ($0,25 \times \text{BEHP-PPV}$). A partir deste gráfico podemos concluir que os espectros das blendas não são simplesmente a soma dos espectros dos polímeros puros.

Uma observação das curvas de emissão e de absorção dos dois polímeros (Figuras 3.5 e 3.6) mostra que tanto a emissão do BEHP-PPV como a absorção do P3HT estão numa mesma região espectral. Segundo trabalhos encontrados na literatura sobre blendas, o fato de haver essa sobreposição é um requisito para a ocorrência de transferência Förster, um processo não-radiativo de transferência de energia entre as moléculas dos dois polímeros, via interação entre dipolos elétricos. Neste processo, as moléculas do material doador transferem para o material aceitador toda ou parte da energia adquirida na excitação óptica (via laser ou aplicação de tensão, no caso de dispositivos opto-eletrônicos), fazendo com que este passe a ter uma emissão intensa, mesmo estando em pequenas quantidades nas blendas.

Na Figura 3.10 são mostradas somente as curvas normalizadas de absorção do P3HT (aceitador) e de emissão do BEHP-PPV (doador) a 295 K e a 60 K para melhor visualização.

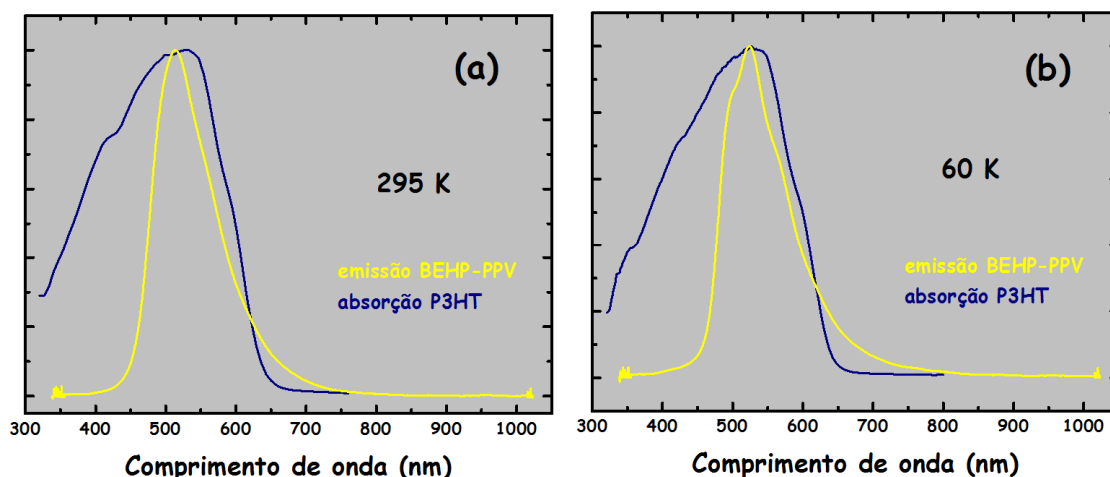


Figura 3.10 - Espectros normalizados de absorção do P3HT e emissão do BEHP-PPV a 295 K (a) e a 60 K (b). A sobreposição desses espectros é um requerimento para ocorrência de transferência Förster.

Como já discutido em outros trabalhos na literatura [24,54,56,65-68], a observação desse tipo de mecanismo é mais fácil em amostras com baixas concentrações do polímero aceitador, no nosso caso o P3HT. Foi com o intuito de verificar a presença de efeitos de transferência de energia nas blendas BEHP-PPV:P3HT que fabricamos as amostras com baixas concentrações de P3HT.

As curvas de absorção para essas amostras, mostradas na Figura 3.11, apresentam, como esperado, praticamente a mesma forma de linha do BEHP-PPV puro. Porém, podemos verificar a presença do P3HT nas amostras através do "ombro" na região em torno de 550 nm, e o aumento relativo deste em relação ao máximo de absorção do BEHP-PPV (~ 400 nm) indica uma maior quantidade de P3HT presente na mistura.

Nos casos relatados desse fenômeno, o polímero aceitador apresenta uma grande intensidade de emissão, mesmo com uma quantidade da ordem de 1%. Nos espectros de fotoluminescência obtidos para nossas amostras (Figura 3.12), apenas um pequeno crescimento é observado na região de emissão do P3HT à medida que a potência de excitação é aumentada. Tal fato é apenas um reflexo da maior excitação deste polímero nas blendas, não podendo ser considerado como transferência de energia.

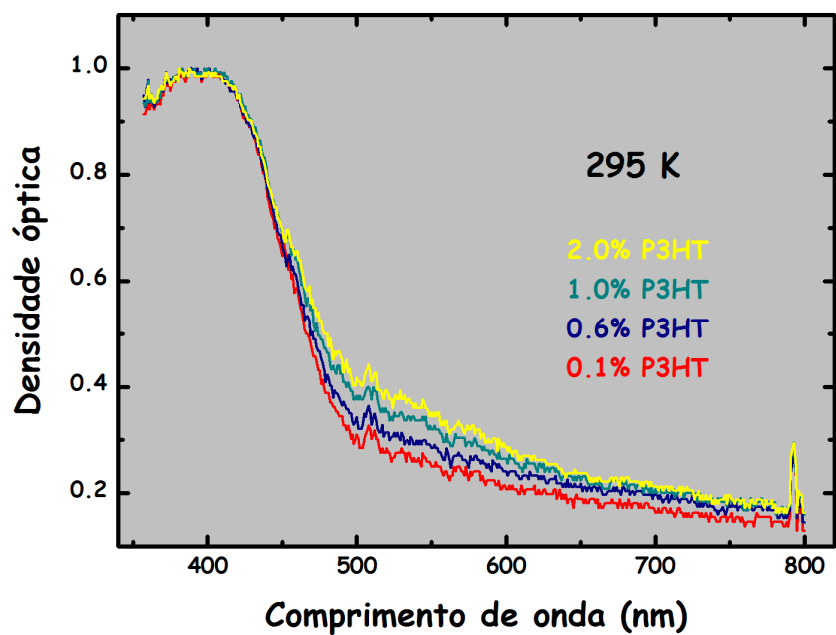


Figura 3.11 - Curvas de absorção para as amostras de blendas com baixas concentrações de P3HT, em temperatura ambiente. Todos os espectros foram normalizados para uma melhor visualização.

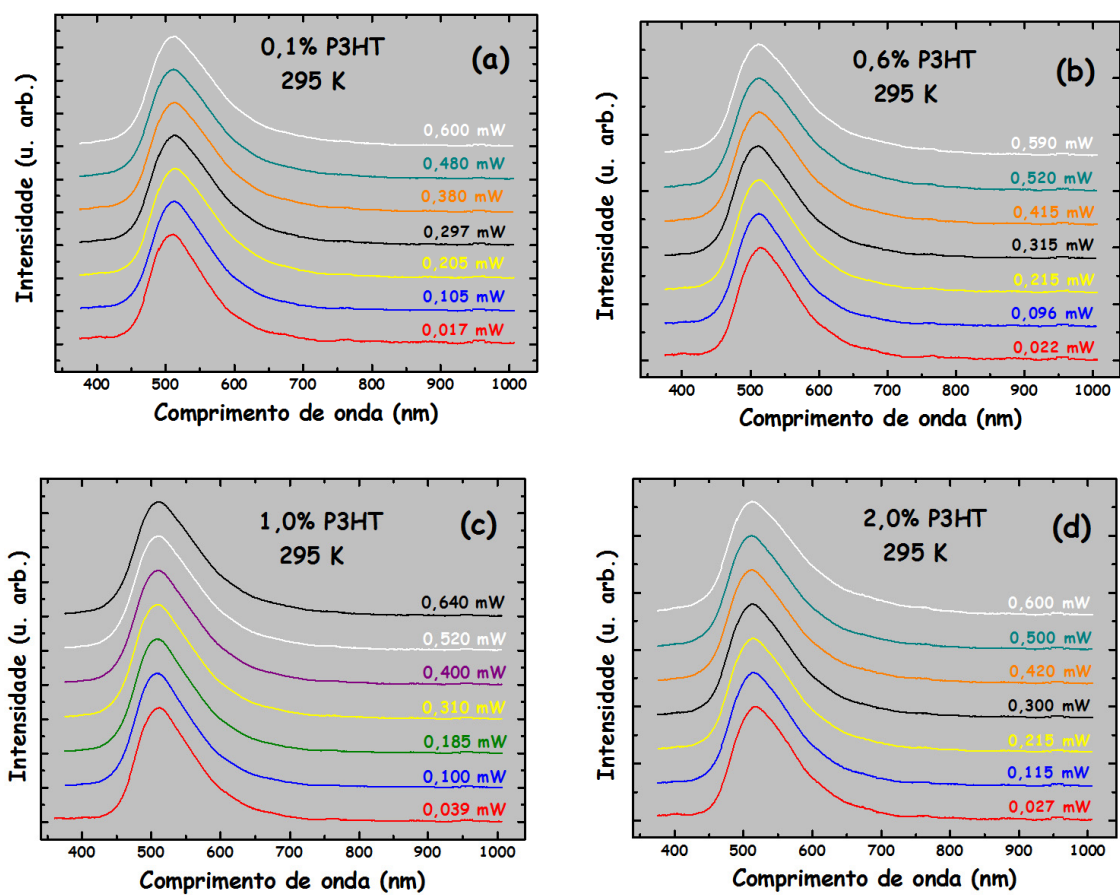


Figura 3.12 – Espectros de fotoluminescência das amostras de blendas com baixas concentrações de P3HT. Todas as curvas foram normalizadas e deslocadas no eixo vertical para facilitar a visualização.

Os fatores que nos ajudam a explicar a não-observação de transferência de energia entre as moléculas destes polímeros são o tempo de vida dos estados excitados e a formação de domínios nas blendas. Quanto maior esse tempo, principalmente para o aceitador, menor a probabilidade de ocorrência de transferência. Wells *et al.* [69] determinaram o tempo de vida do estado excitado do P3HT como (500 ± 16) ps, sendo este um valor independente do peso molecular. Devido à ausência de referências sobre o BEHP-PPV, não temos um valor correspondente para ele. Entretanto, para vários outros polímeros derivados do PPV os tempos de vida dos estados excitados são da ordem de (240 ± 30) ps [25,70,71]. Supondo que o tempo de vida do estado excitado do BEHP-PPV seja da ordem dos demais polímeros da família do PPV, as moléculas de P3HT levam em média o dobro do tempo que as moléculas de BEHP-PPV para decaírem, o que dificulta a transferência de energia, seja radiativa ou não-radiativa, nas blendas BEHP-PPV:P3HT.

A seguir, são mostradas imagens de microscopia de força atômica (AFM) em contraste de fase para as blendas com 25%, 50% e 75% de P3HT, feitas em áreas com $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$. Em todas, observamos uma segregação de fase entre os polímeros, com a formação de domínios. As regiões escuras e claras são, respectivamente, os domínios de P3HT e de BEHP-PPV.

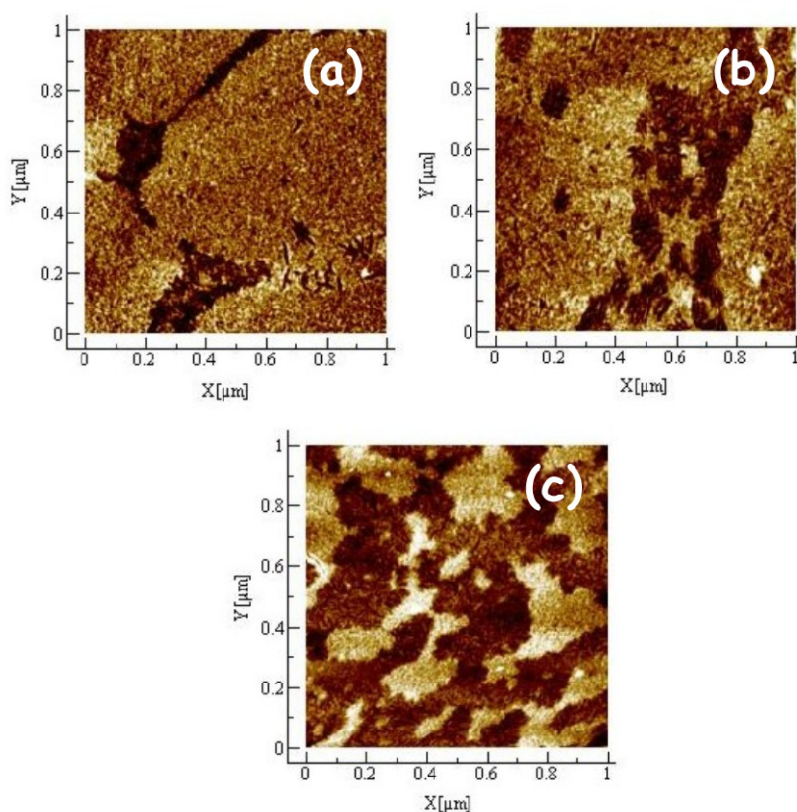


Figura 3.13 – Imagens de AFM (fase) com $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ para as blendas com 25% (a), 50% (b) e 75% (c) de P3HT. Em todas, as regiões mais escuras correspondem ao P3HT.

A partir dessas imagens, foi possível verificar que as concentrações de P3HT nas blendas estão bem próximas dos valores nominais. O fato de formarem domínios confere às blendas BEHP-PPV:P3HT um caráter de imiscibilidade.

Além das imagens AFM anteriores, foram feitas também imagens de microscopia de força elétrica (EFM). Este tipo de experimento é usado quando temos, em uma mesma amostra, materiais de condutividades elétricas diferentes. Uma vez que o P3HT é sabidamente melhor condutor que o BEHP-PPV, sendo inclusive bastante utilizado na fabricação de dispositivos optoeletrônicos [11,12,18,72,73], essa técnica é apropriada para essas amostras.

Fizemos imagens de uma “pseudo EFM” para as blendas com 50% e 75% de P3HT, juntamente com imagens de contraste de fase obtidas simultaneamente em áreas de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$. O fato de chamarmos de “pseudo EFM” é porque num experimento padrão de EFM, o substrato deveria ser condutor e assim como a sonda, estar submetido a um potencial constante, o que não foi possível no nosso caso por serem nossos filmes feitos sobre vidro.

Durante a varredura, a sonda estava submetida a um potencial de 5 V. Esta então sentia a presença de cargas induzidas na superfície do filme, gerando um padrão claro-escuro. Na [Figura 3.14](#), estão duas imagens de contraste de fase ([3.14a](#) e [3.14c](#)) e as duas de EFM correspondentes ([3.14b](#) e [3.14d](#)), feitas simultaneamente. Sendo assim, ambas retratam exatamente as mesmas regiões das amostras estudadas. Nelas, observamos uma clara correspondência entre as imagens de contraste de fase e as imagens de EFM. Essa correspondência não é perfeita devido à topografia dos filmes, que faz com que cargas se acumulem em regiões mais altas (poder das pontas). A partir dessas imagens, podemos claramente identificar os domínios de P3HT (regiões escuras) e de BEHP-PPV (regiões claras) nas amostras. A formação de domínios, é outro fator que dificulta a observação de transferência de energia entre as moléculas dos polímeros, como foi discutido no capítulo anterior.

Para as amostras com baixas concentrações de P3HT não foram feitos experimentos semelhantes, uma vez que estas foram fabricadas apenas para verificar a presença de transferência de energia entre os polímeros.

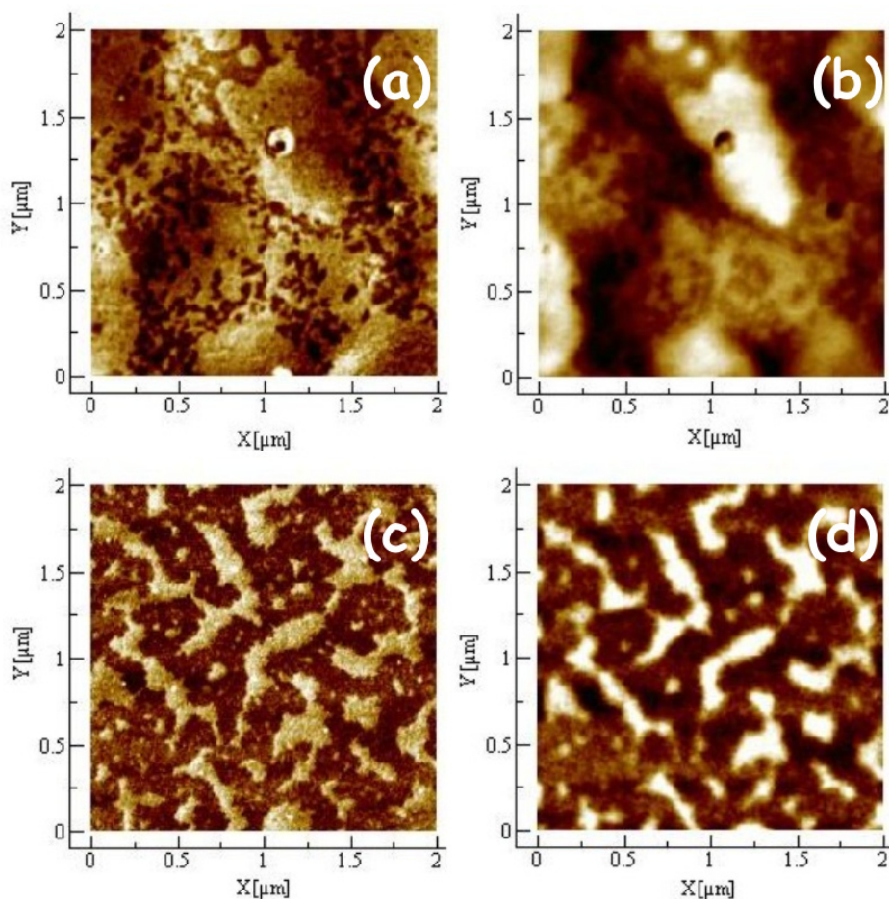


Figura 3.14 - Imagens AFM (contraste de fase) e suas correspondentes de EFM para as blendas com 50% [respectivamente, (a) e (b)] e 75% [respectivamente, (c) e (d)] de P3HT. Podemos ver uma correspondência entre AFM e EFM, o que nos permite identificar os domínios de P3HT e de BEHP-PPV com base na diferença de condutividade elétrica entre os dois polímeros. As regiões escuras correspondem aos domínios de P3HT. Todas as imagens foram feitas em áreas de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$.

Nas figuras seguintes, mostramos os espectros de fotoluminescência para as blendas com altas concentrações de P3HT e para os polímeros puros em função da potência de excitação, em temperatura ambiente e em baixa temperatura.

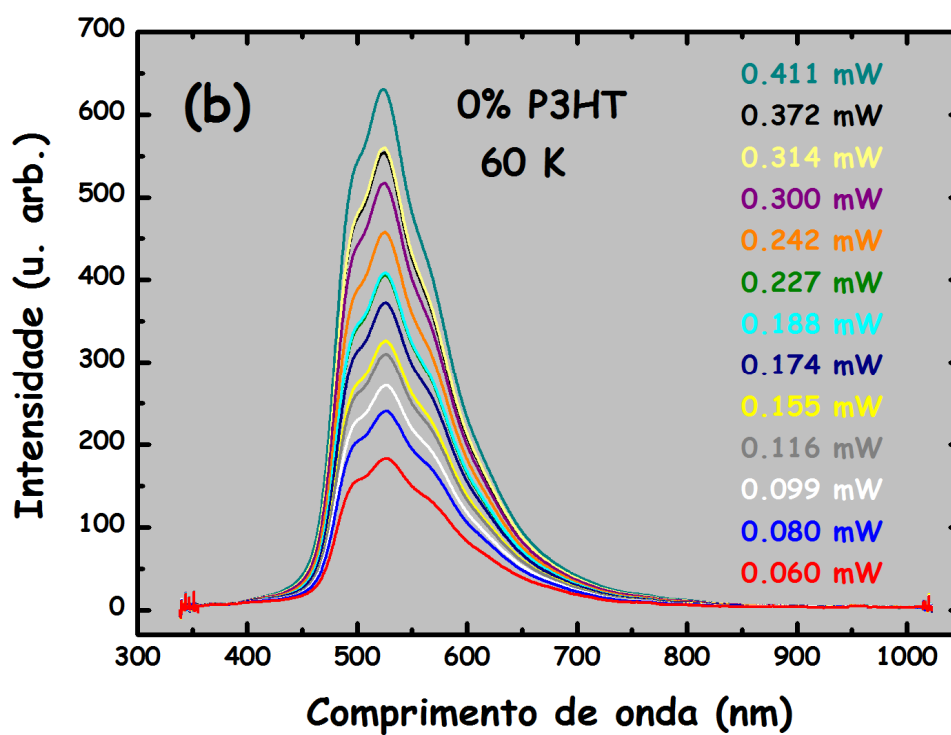
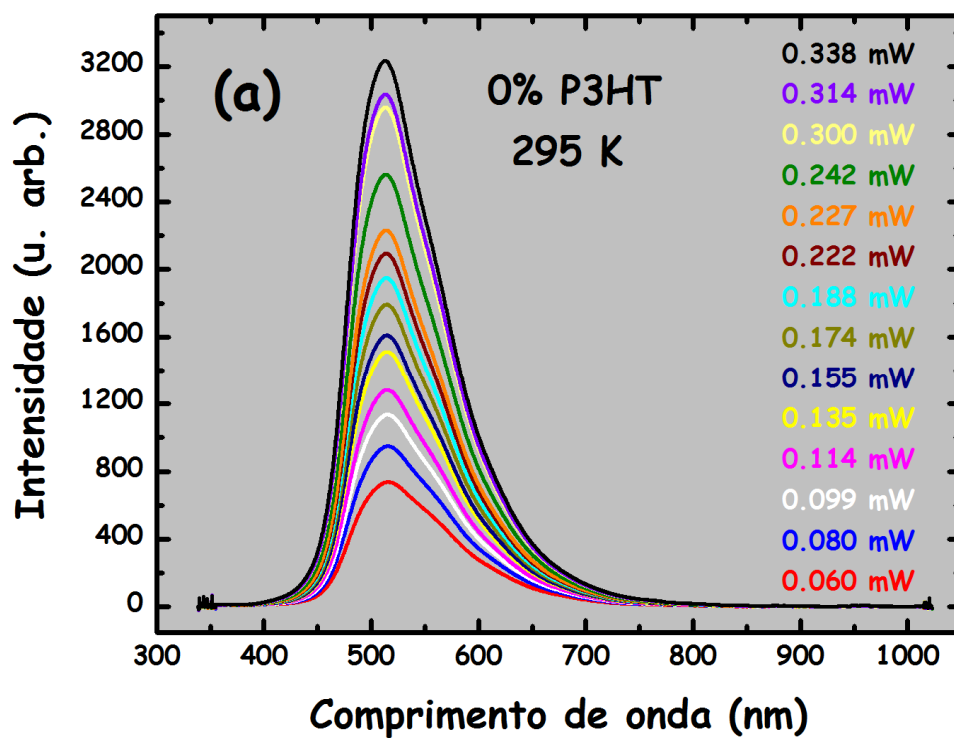


Figura 3.15 - Espectros de fotoluminescência para o BEHP-PPV puro a 295 K (a) e a 60 K (b) em função da potência do laser usado na excitação.

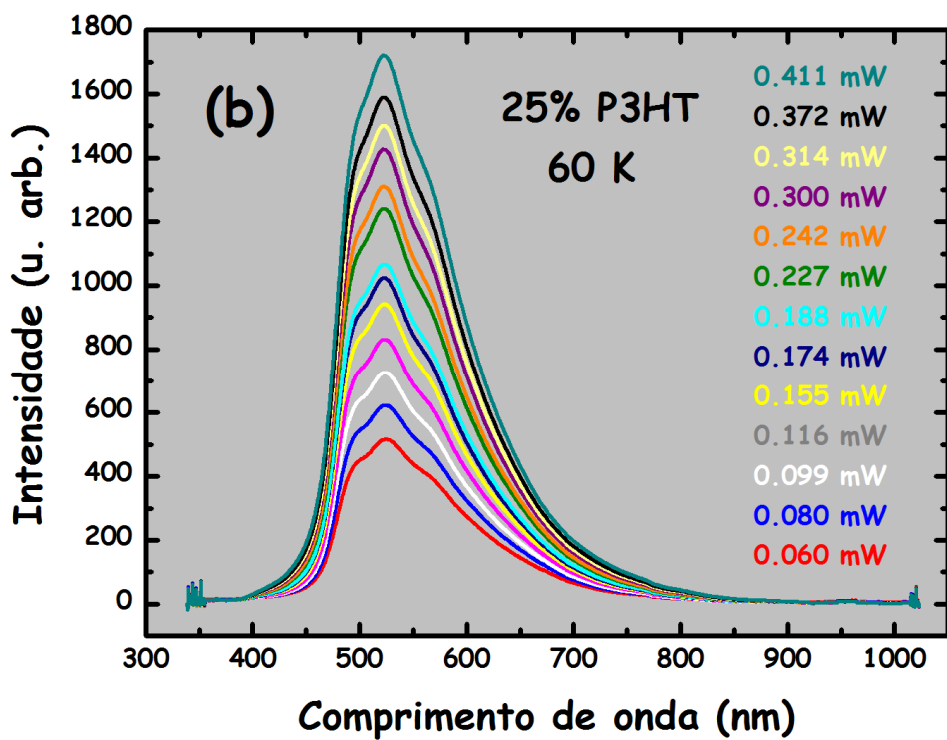
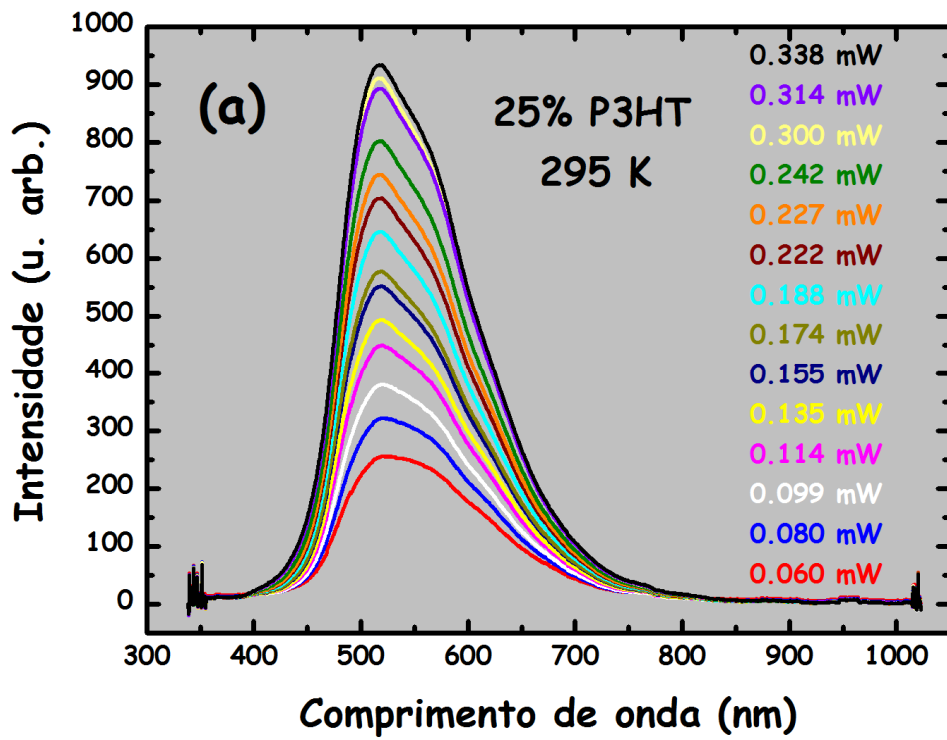


Figura 3.16 - Espectros de fotoluminescência para a amostra com 25% de P3HT a 295 K (a) e a 60 K (b) em função da potência do laser usado na excitação.

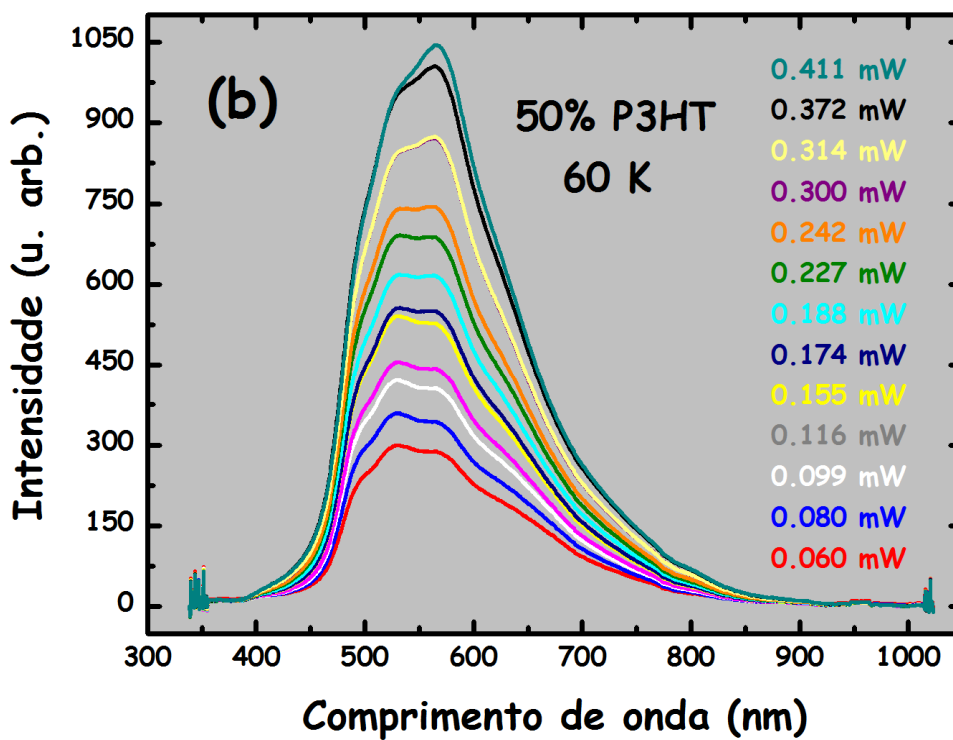
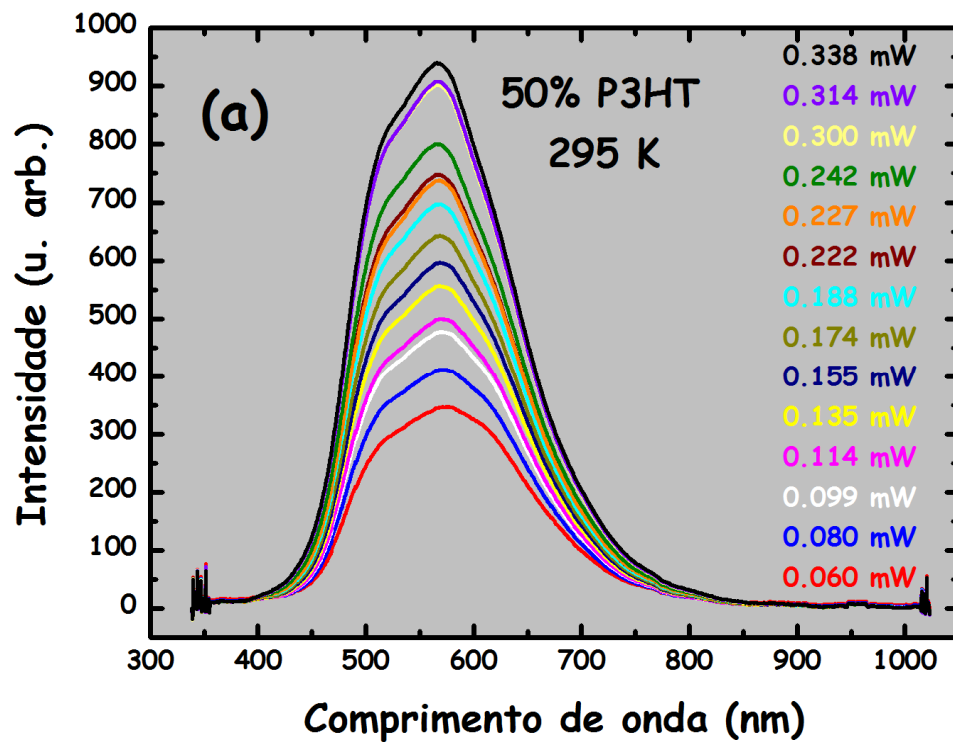


Figura 3.17 - Espectros de fotoluminescência para a amostra com 50% de P3HT a 295 K (a) e a 60 K (b) em função da potência do laser.

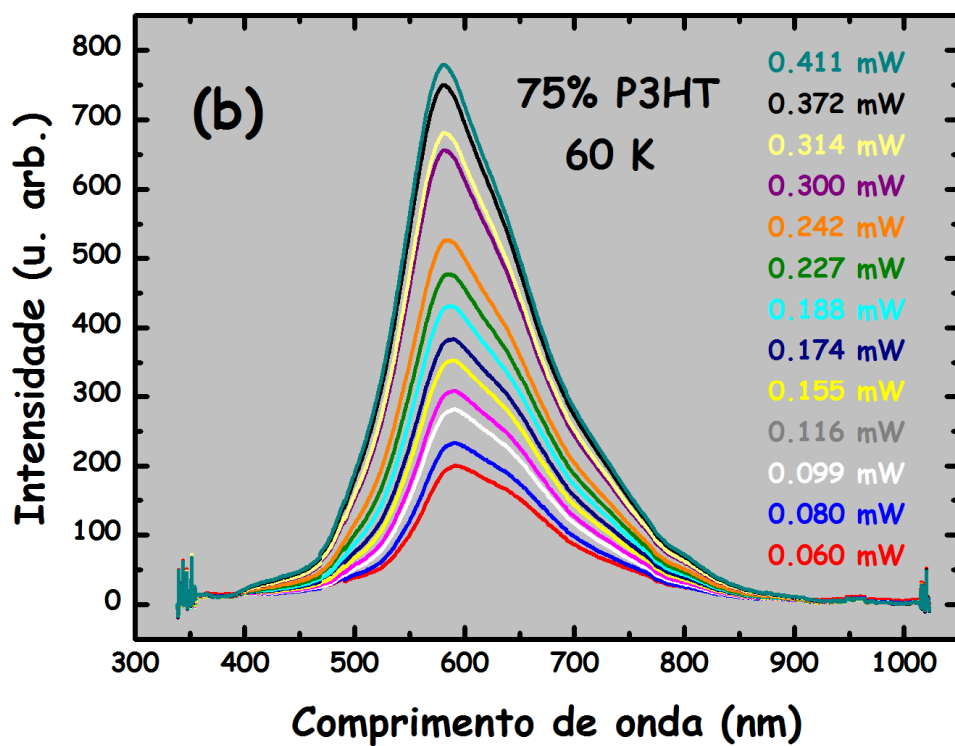
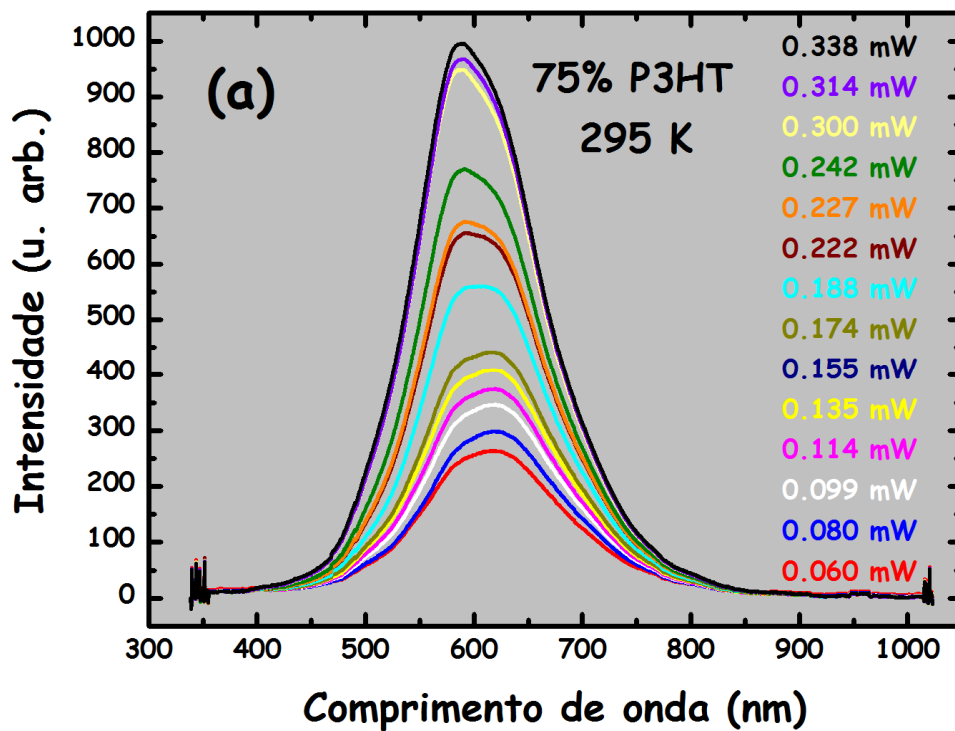


Figura 3.18 - Espectros de fotoluminescência para a amostra com 75% de P3HT a 295 K (a) e a 60 K (b) em função da potência do laser.

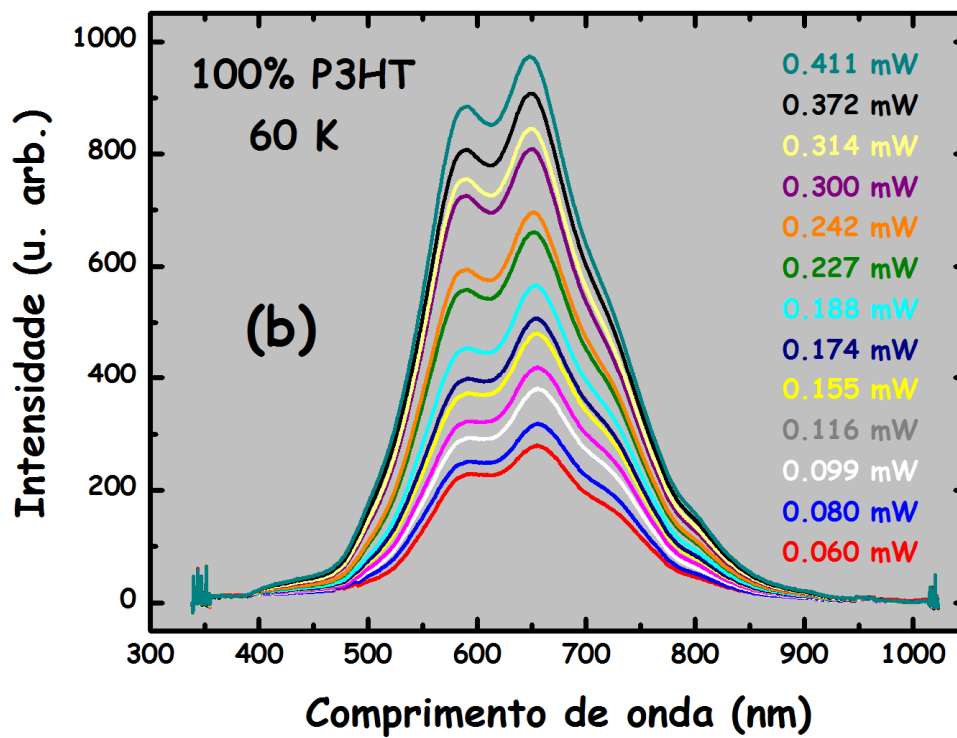
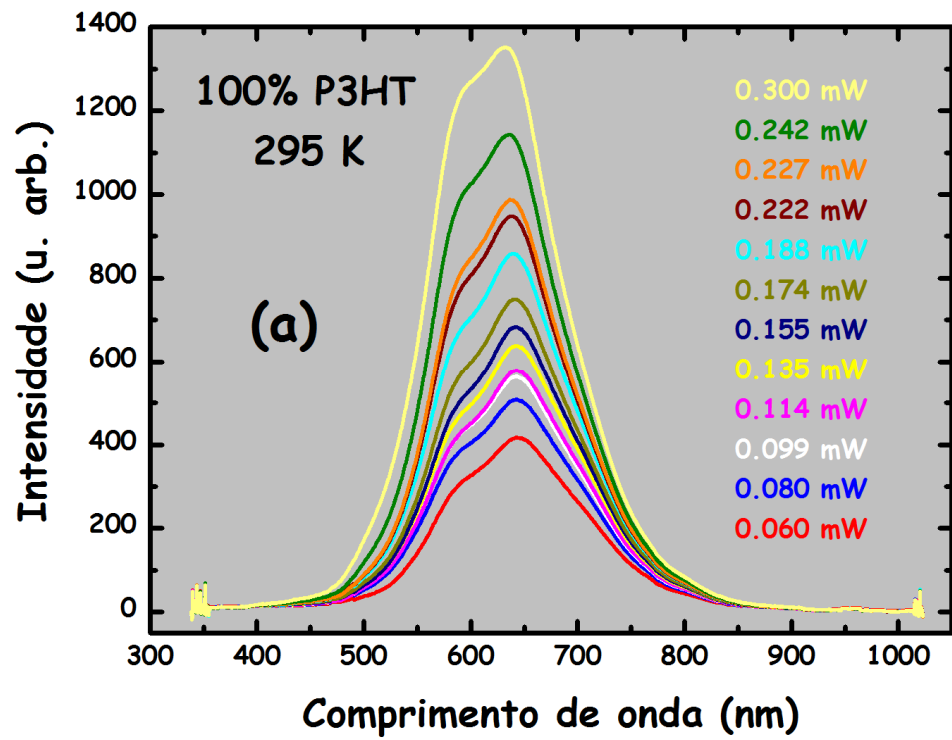


Figura 3.19 - Espectros de fotoluminescência para a amostra de P3HT puro a 295 K (a) e a 60 K (b) em função da potência do laser.

As diferenças nas intensidades mostradas de uma amostra para outra e entre as medidas a 295 K e a 60 K são causadas apenas por diferentes tempos de integração (tempo de

exposição do detector à luz emitida pelas amostras) usados nas medidas. Mas para uma mesma amostra, a uma mesma temperatura, o tempo de integração utilizado, bem como os outros parâmetros do detector, permaneceram os mesmos. Observamos que em baixa temperatura os espectros ficam mais definidos, com picos mais evidenciados.

Analisaremos agora como as amostras respondem ao aumento de potência do laser utilizado na excitação. Nas Figuras 3.20 e 3.21 são mostradas as curvas de intensidade integrada (área sob as curvas de emissão) para os dois polímeros puros e para as blends com altas concentrações de P3HT, a 295 K e a 60 K. Os polímeros conjugados apresentam, em geral, um aumento na emissão com a diminuição da temperatura [74]. Esta melhora pode ser observada no aumento dos valores das intensidades integradas para os dois polímeros puros e, conseqüentemente para as blends, ao diminuirmos a temperatura (comparação entre 3.20 e 3.21).

Observamos também que a amostra com BEHP-PPV puro (0% P3HT) apresenta sempre maiores áreas em relação ao P3HT para todas as potências, o que demonstra a maior eficiência óptica deste polímero. Além disso, apresenta também a maior taxa de crescimento da emissão em função da potência de bombeio, conclusão baseada na maior inclinação do gráfico referente a esta amostra.

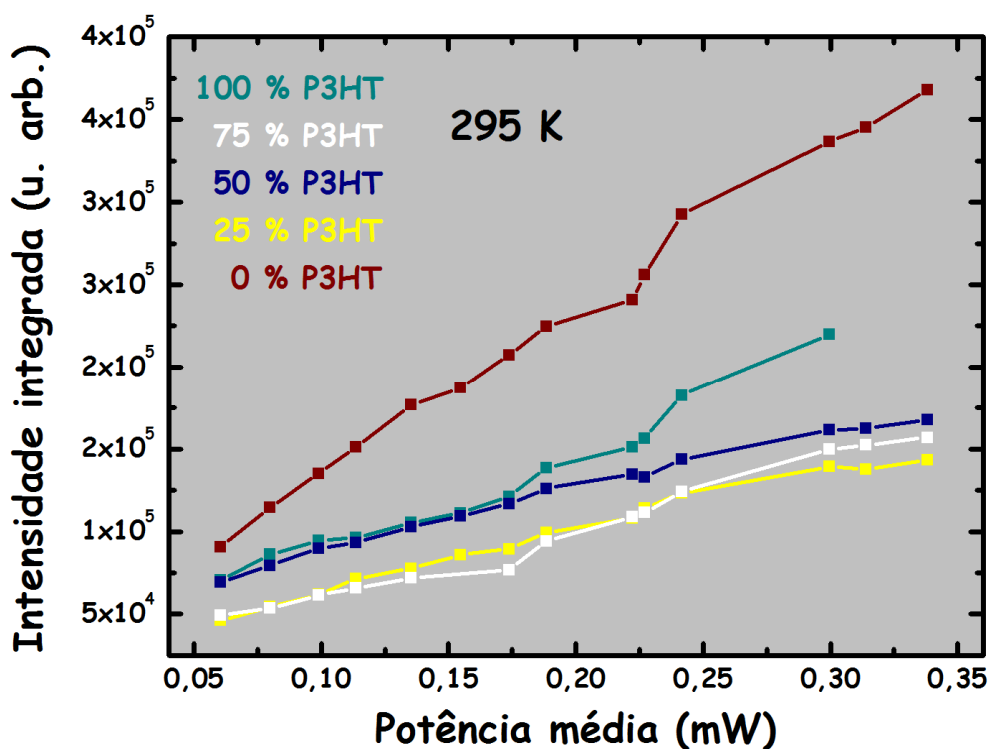


Figura 3.20 - Curvas de intensidade integrada em função da potência de excitação a 295 K.

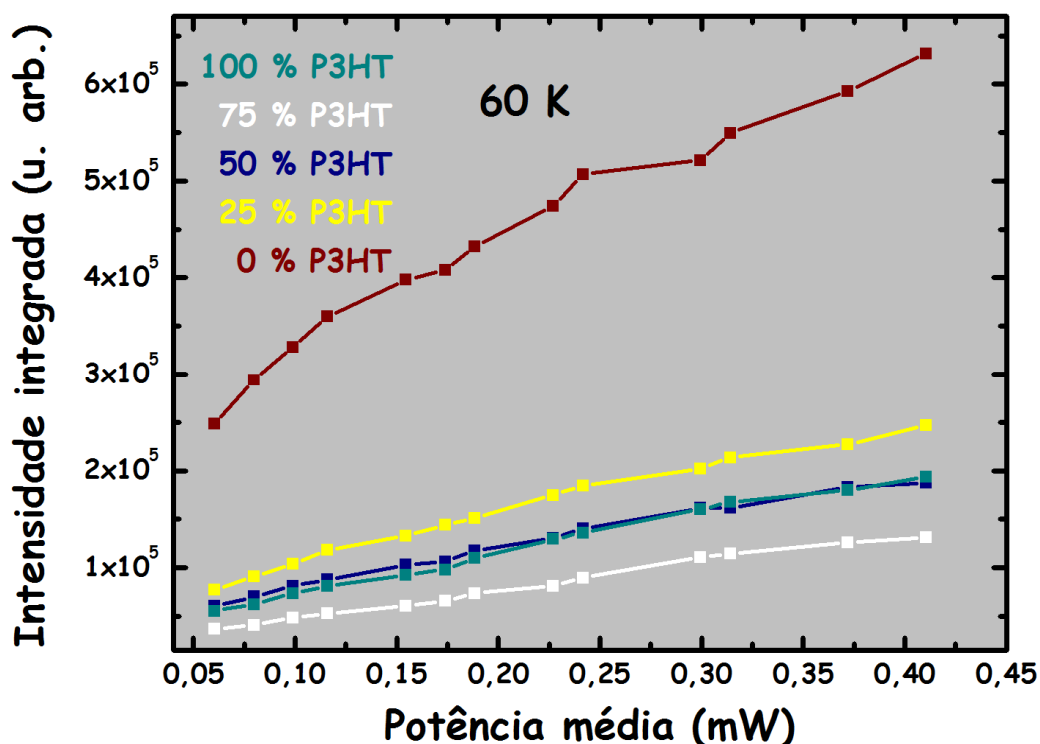


Figura 3.21 - Curvas de intensidade integrada em função da potência de excitação a 60 K.

A seguir, mostramos espectros normalizados de fotoluminescência das amostras com altas concentrações de P3HT para três valores diferentes de potência do laser (o mais baixo, o intermediário e o mais alto dentre todos os utilizados) para 295 K (Figura 3.22) e para 60 K (Figura 3.23). Neles, podemos ver que o pico referente à transição puramente eletrônica do P3HT (~ 590 nm), indicado nas figuras como “00 P3HT” e marcado com uma linha sólida vertical, cresce consideravelmente em relação aos demais picos deste polímero com o aumento da potência de excitação. Simultaneamente, podemos observar também as seguintes mudanças nas blendas:

- a curva de emissão para a blenda com 75% de P3HT a 295 K sofre apenas uma pequena mudança, passando a ter intensidade máxima na mesma posição do pico 00 do P3HT. A 60 K sua posição de máximo já coincide com a linha de referência desde a menor potência;
- a curva da blenda com 50% de P3HT sofre mudanças mas significativas a 60 K, com o máximo de intensidade se deslocando em direção à linha de referência. Sendo assim, sua posição de máximo para a maior potência analisada (3.22c e 3.23c) corresponde à contribuição máxima do 00 P3HT;

- na blenda com 25% de P3HT, mesmo tendo uma concentração menor desse polímero, podemos observar um crescimento do espectro na região em torno de 590 nm para as maiores potências de excitação.

Analisaremos agora o aumento da intensidade de emissão do pico 00 do P3HT com o aumento da potência de excitação, sobretudo em baixa temperatura. Como podemos ver na [Figura 3.24](#), há uma grande sobreposição entre os espectros de absorção e de emissão do P3HT, justamente na região do pico de emissão eletrônica, tanto em temperatura ambiente como em baixa temperatura. Ou seja, o P3HT apresenta uma forte auto-absorção. Tal efeito poderia explicar a menor emissão observada em relação ao BEHP-PPV, tanto em temperatura ambiente quanto em baixa temperatura ([Figuras 3.20 e 3.21](#)), uma vez que boa parte da emissão referente ao pico 00 seria absorvida pelo próprio polímero. Entretanto, em baixa temperatura, o P3HT puro apresenta um aumento em sua emissão (intensidades integradas maiores que em temperatura ambiente). O crescimento do pico 00 do P3HT em relação à sua primeira banda vibrônica (~ 650 nm), mostrado na [Figura 3.23](#), indica que para uma temperatura mais baixa, há uma menor interação dos elétrons- π com os modos vibracionais da molécula. Isto também indica uma maior delocalização desses elétrons devido a um aumento da planicidade da cadeia polimérica, ou seja, um aumento no comprimento médio de conjugação causado pelo decréscimo da temperatura [\[74\]](#).

Além disso, o aumento da potência de excitação leva os estados eletrônicos do P3HT a estarem cada vez mais ocupados. Tal afirmação se baseia na distância média entre os éxcitons do P3HT, estimada como sendo da ordem de 0,4 nm (ver Apêndice). Uma vez que este é um valor menor que o tamanho típico do éxciton, podemos então concluir que a interação éxciton-éxciton não pode ser desprezada neste polímero e que uma fração grande dos cromóforos está excitada, o que pode influenciar significativamente a absorção. Isso tem como principal consequência diminuir de maneira efetiva a auto-absorção no P3HT. Portanto, os efeitos combinados do aumento da potência de excitação e da diminuição da temperatura seriam os principais agentes para promover uma maior emissão do pico 00 do P3HT, como foi observado.

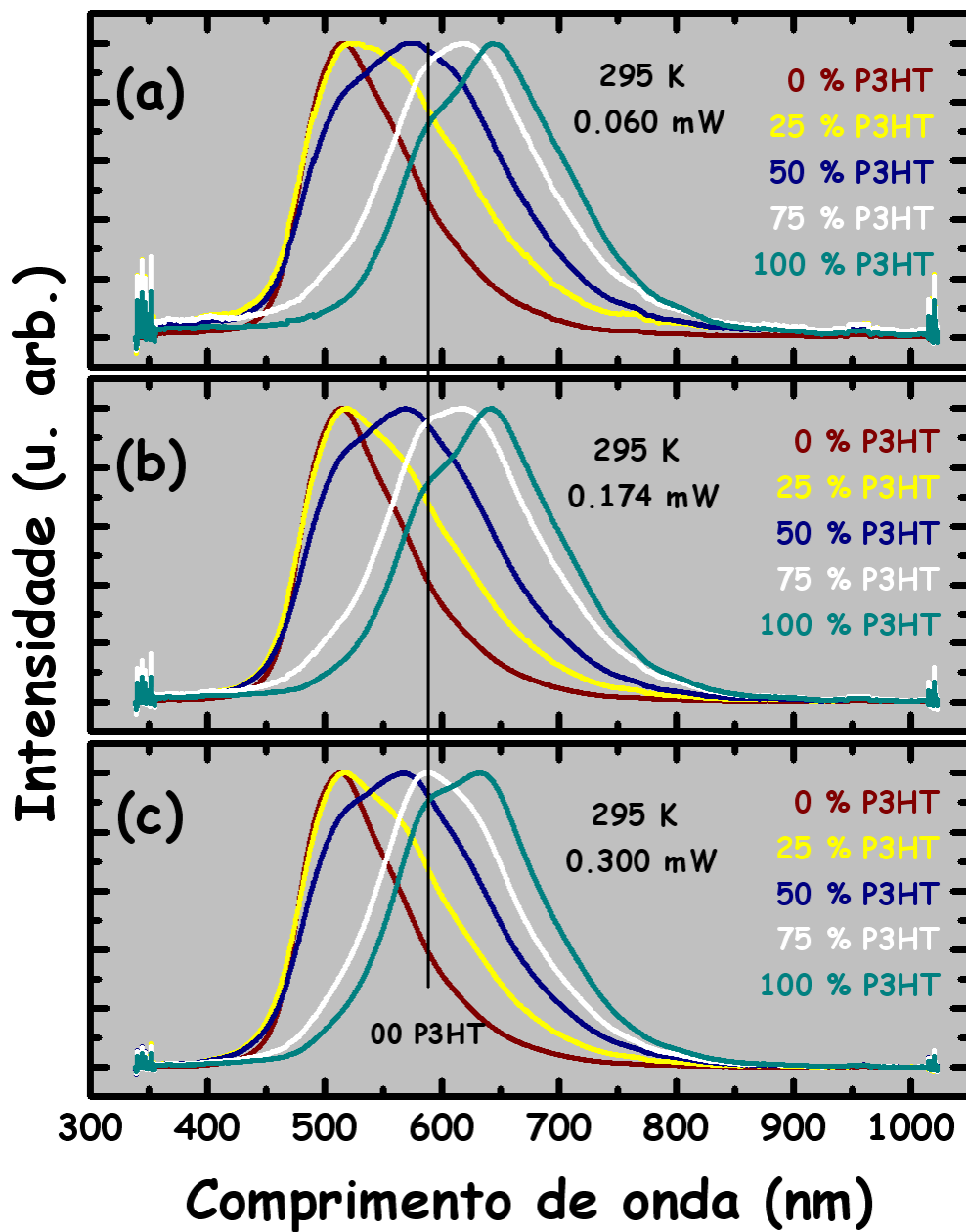


Figura 3.22 - Espectros de fotoluminescência para o conjunto de amostras com altas concentrações de P3HT em três diferentes potências a 295 K. A linha vertical marca a posição da transição eletrônica do P3HT (pico 00).

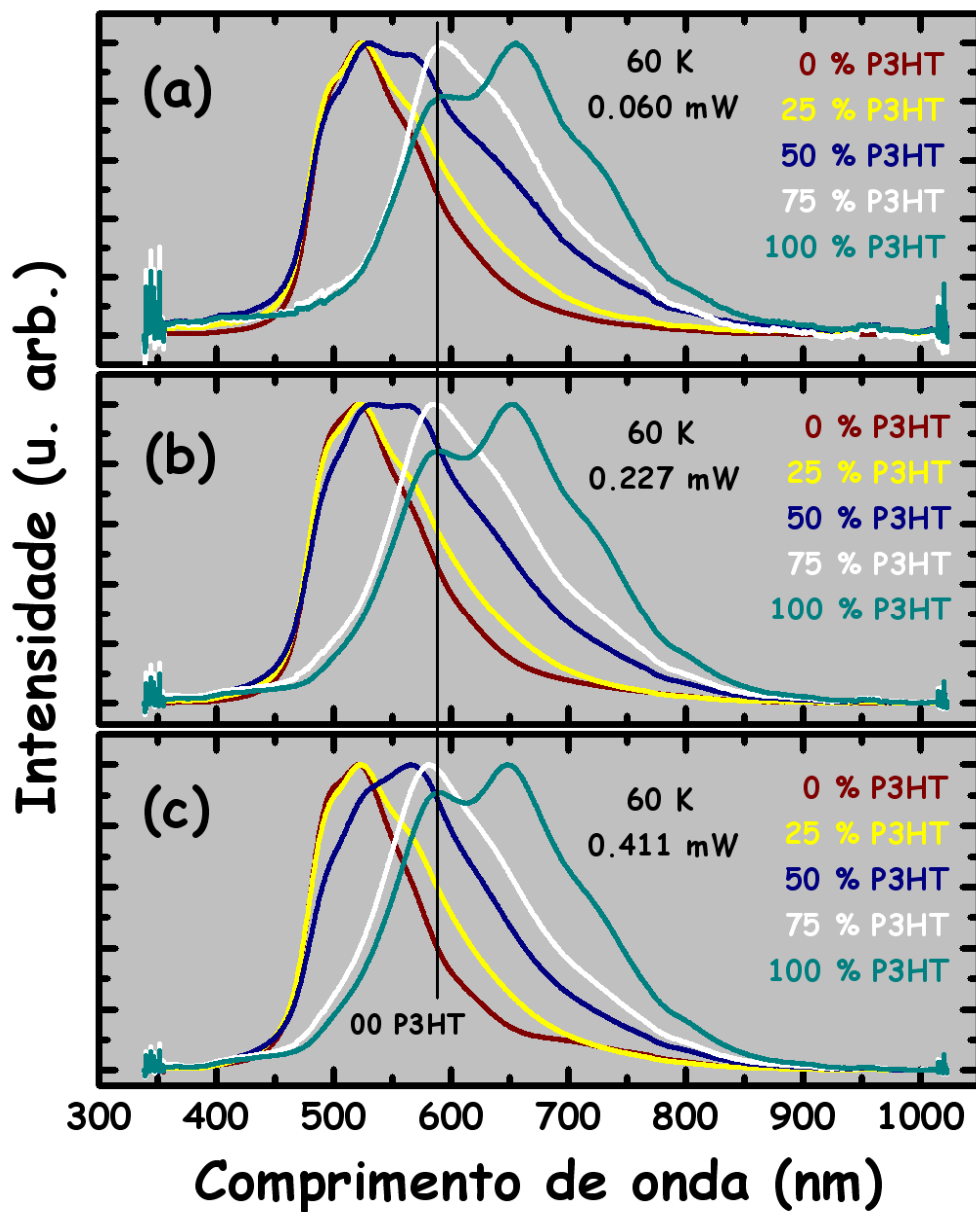


Figura 3.23 - Espectros de fotoluminescência para as cinco amostras com altas concentrações de P3HT em três diferentes potências a 60 K. Assim como a 295 K, o pico eletrônico do P3HT fica mais intenso para potências mais altas.

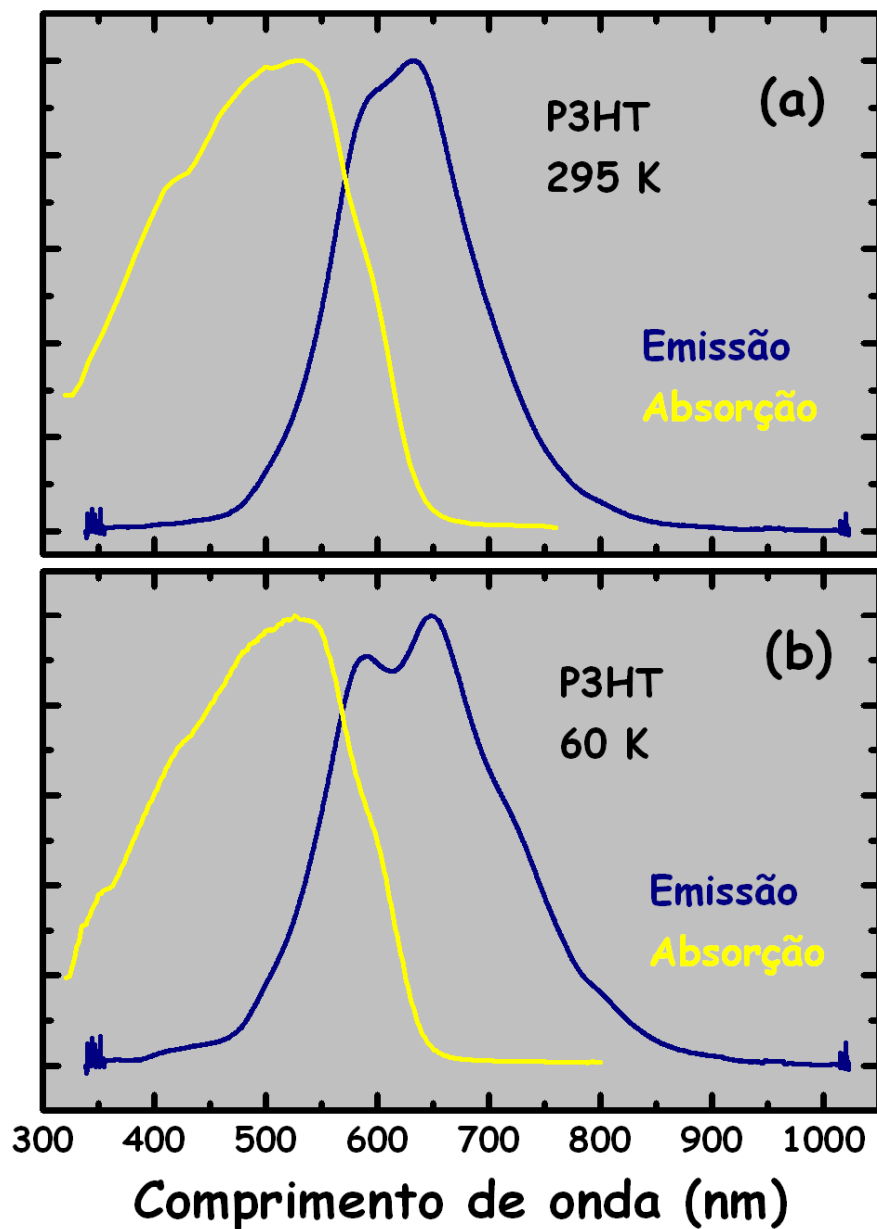


Figura 3.24 - Espectros de fotoluminescência e de absorção para o P3HT puro 295 K (a) e a 60 K (b), evidenciando o importante efeito de auto-absorção neste material.

Os efeitos de auto-absorção são praticamente nulos no caso do BEHP-PPV, uma vez que, como mostrado na [Figura 3.25](#), há somente uma pequena sobreposição entre os espectros de emissão e de absorção. Portanto, não esperamos para o BEHP-PPV um acréscimo na emissão semelhante ao apresentado pelo P3HT.

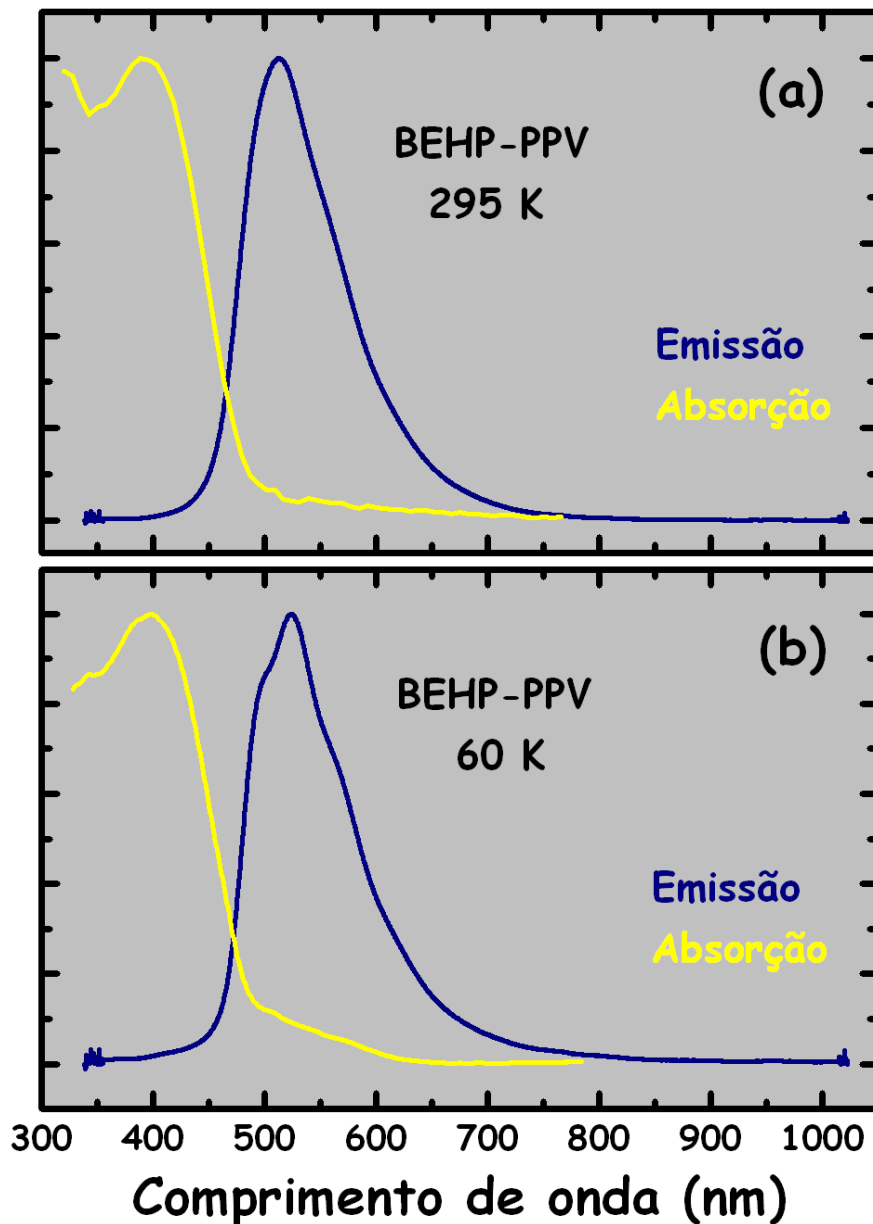


Figura 3.25 - Espectros de fotoluminescência e de absorção para o BEHP-PPV puro em temperatura ambiente (a) e em baixa temperatura (b). A menor sobreposição entre os espectros indica um efeito de auto-absorção desprezível neste material.

Como parte complementar na caracterização das blendas, foram feitas medidas de transmissão de infravermelho. Os experimentos foram feitos no Departamento de Química, em colaboração com a Dra. Hállen Calado.

Estes resultados fornecem informações sobre a estrutura dos monômeros, identificando as ligações químicas envolvidas. A luz incidente nas amostras é transmitida, exceto para as energias coincidentes com as dos modos de estiramento e/ou deformação dos monômeros. Os espectros obtidos são mostrados nas [Figura 3.26](#) e [3.27](#). Em todos, o eixo horizontal decresce

para a direita, pois o inverso do comprimento de onda diminui à medida que a energia aumenta. As atribuições para as principais linhas presentes nos espectros são mostradas na **Tabela 3.1**.

Valores em cm^{-1} .

0%	25%	50%	75%	100%	Atribuições
3385	3350	3400	3358	3386	ν O-H (ar)
3029	3045	3060	3053	3054	ν C-H de alcenos, aromáticos e alcanos, C-H do anél tiofeno
2954	2956	2960	2956	2957	ν C-H de alcanos
2923	2924	2920	2918	2918	ν C-H2 e C-H de alcanos
2856	2854	2856	2854	2852	ν CH ₃ , CH ₂ e C-H alcanos
1724	1728	1730	1726	1730	C=O (oxidação dos polímeros)
1695	1598	1600	1655	1646	ν C=C de aromático e alcenos
-	1500	1504	1508	1560	ν C=C de aromático
1463	1460	1455	1458	1460	ν C=C de aromático, δ CH ₂ e CH ₃ de alcanos
1379	1380	1374	1380	1380	δ C-H de alcanos
1264	1260	1264	1286	-	δ C-H no plano
1203	1200	1206	1197	1191	δ CH ₂
1140	1129	1129	-	-	δ C-H, ν C-O, vibração C=C no anel
1027	1033	1037	1040	-	ν C-O, δ C-H
958	962	960	-	-	ν C-O-C, δ C=C
805	823	823	830	826	δ C-H aromático
-	-	-	725	727	CH ₂ <i>rocking</i> , CH monosubstituído em aromático, ν C-S
-	657	655	670	658	ν C-S

ν : estiramento; δ : deformação

Tabela 3.1 – Atribuições das linhas principais observadas nos espectros de transmissão de infravermelho mostrados nas **Figuras 3.26 e 3.27**.

Ao identificar as linhas presentes nos espectros, encontramos, além de energias relacionadas a ligações presentes nos monômeros dos dois polímeros (mostrados na **Figura 3.1**), ligações químicas presentes em moléculas dos gases do ar ambiente (H_2O : 3350 cm^{-1}). Encontramos também uma linha atribuída à ligação C=O ($\sim 1725 \text{ cm}^{-1}$), cuja origem foi atribuída à oxidação sofrida pelos polímeros

As principais diferenças entre os espectros estão nas linhas originadas por ligações envolvendo elementos químicos não comuns aos dois polímeros, como oxigênio (presente

apenas no BEHP-PPV) e enxofre (apenas no P3HT). As linhas em torno de 1140 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} e 960 cm^{-1} são originadas de ligações C-O e C-O-C. Logo, essas devem ser encontradas apenas na amostra de BEHP-PPV puro e nas blendas. As linhas localizadas em torno de 720 cm^{-1} e 660 cm^{-1} têm origem em ligações envolvendo enxofre, presente apenas no monômero do P3HT. Portanto, são encontradas apenas nas blendas e na amostra deste polímero. Um fato comum de ocorrer em blendas e observado por nós é a ocorrência de um pequeno deslocamento das linhas de infravermelho em relação aos polímeros puros (ver [Tabela 3.1](#)).

Sobre estas linhas particulares de cada polímero, podemos analisar as intensidades relativas entre elas para cada blenda. Observamos que as linhas correspondentes ao BEHP-PPV (ligações entre carbono e oxigênio) são mais intensas nas blendas com 25% e 50% de P3HT se comparadas às linhas cuja origem são as moléculas de P3HT (ligações envolvendo enxofre). Apenas na blenda com 75% de P3HT as linhas referentes ao P3HT, se destacam em relação às linhas do BEHP-PPV.

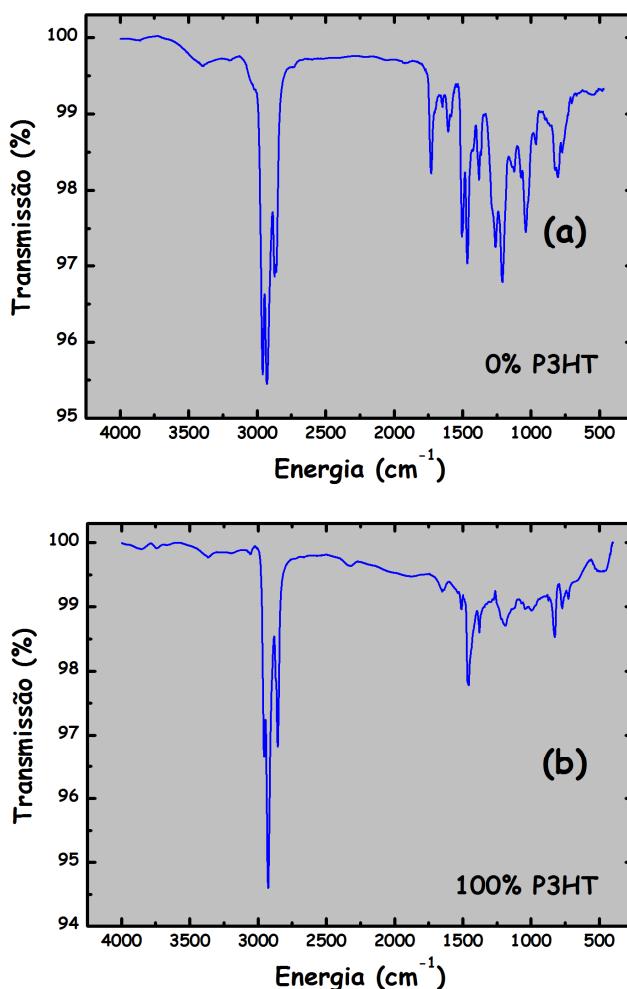


Figura 3.26 – Espectros de transmissão de infravermelho para as amostras de BEHP-PPV puro (a) e P3HT puro (b). As linhas características dos dois polímeros podem ser vistas na região abaixo de 1500 cm^{-1} .

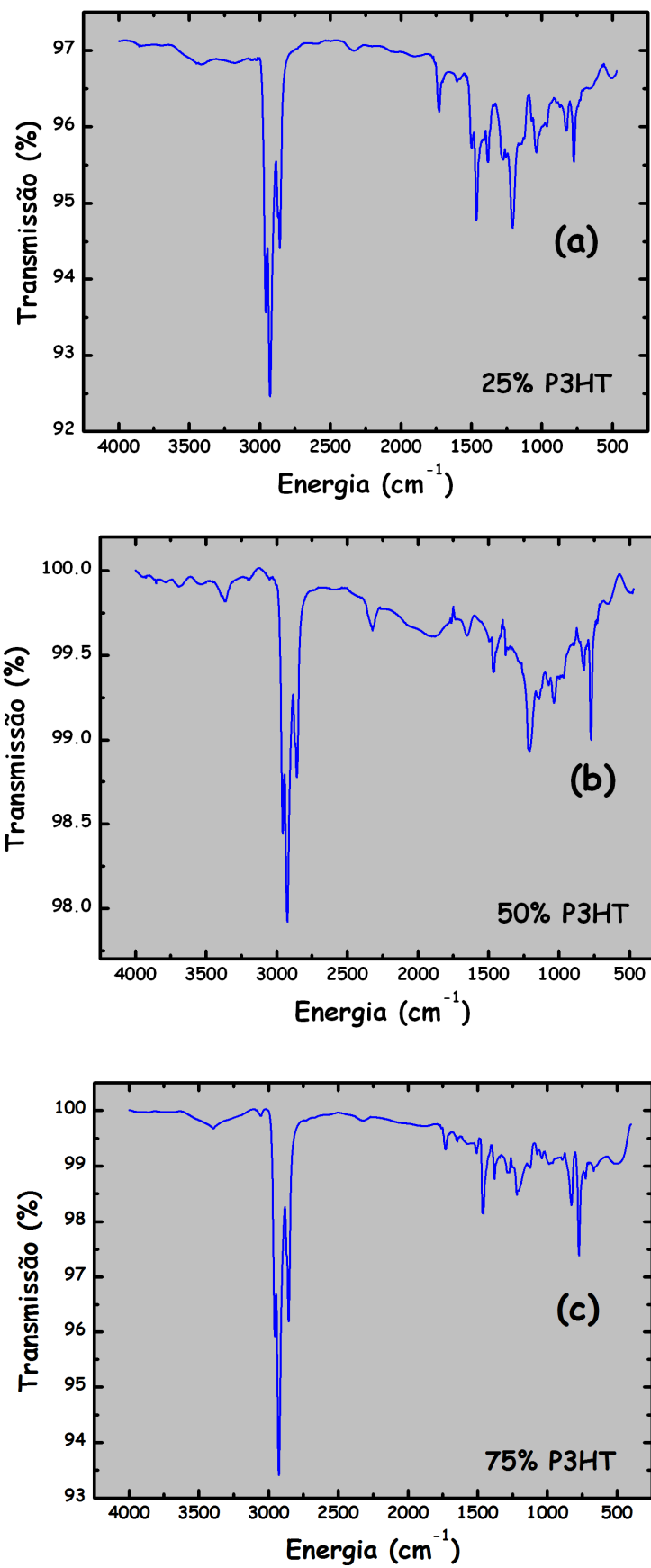


Figura 3.27 – Espectros de transmissão de infravermelho para as blendas com 25% de P3HT (a) e com 50% de P3HT (b).

3.2 – Aplicações: diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs)

Tendo completado todo o processo de caracterização das blendas BEHP-PPV:P3HT através de técnicas ópticas e de microscopia de varredura por sonda, passaremos agora a estudar dispositivos fabricados utilizando esses materiais. Construímos então seis OLEDs, utilizando diferentes camadas ativas, sendo:

- dois com blendas: 25% e 50% de P3HT;
- um com o P3HT puro;
- um com o BEHP-PPV puro;
- dois com bicamadas desses polímeros.

Todo o processo de fabricação e estudo dos dispositivos foi feito em colaboração com a estudante de mestrado Ive Silvestre.

3.2.1 – OLEDs de blendas

3.2.1.1 – Fabricação dos dispositivos

Escolhemos, com base na [Figura 3.6a](#), a blenda com 50% de P3HT como camada ativa para um OLED de emissão quase branca. Tal escolha foi feita por esta ser a que apresentou maior largura de linha. Ou seja, essa blenda apresenta ao mesmo tempo a emissão do P3HT e do BEHP-PPV, indo do vermelho ao verde.

Utilizamos como substratos lâminas de vidro (com 25 mm x 10 mm) cobertas com uma camada de FTO (óxido de estanho dopado com flúor) com resistividade $\sim 15 \Omega/\text{cm}$, adquiridas junto à empresa *Flexitec*. A limpeza dos substratos seguiu o mesmo procedimento descrito na fabricação das amostras para caracterização (seção 3.1.1).

Em seguida, foram depositadas, por evaporação, "trilhas" de ouro sobre o FTO, utilizando a máscara mostrada na [Figura 3.28a](#). Essas trilhas têm a função de distribuir uniformemente por toda a área útil do dispositivo o potencial elétrico aplicado no substrato de FTO. A máscara mostrada na [Figura 3.28b](#) foi utilizada somente para a parte final da fabricação do OLED (deposição do metal utilizado como catodo). O tamanho de cada contato (4,0 mm x

5,8 mm) foi escolhido de modo que para cada substrato pudéssemos ter o máximo de dispositivos possível, no caso, quatro.



Figura 3.28 – Máscaras utilizadas para a deposição das trilhas de ouro (a) que distribuem uniformemente sobre o dispositivo a tensão aplicada no anodo (FTO) e para a deposição do alumínio (b), utilizado como catodo.

O passo seguinte foi depositar, por *spin-coating*, uma fina camada (~ 40 nm) de PEDOT:PSS [Poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poli(estirenosulfonato)], uma mistura condutora amplamente utilizada na fabricação de OLEDs [24,75-78], que favorece a transferência de buracos do FTO para a camada ativa (blenda). A fórmula estrutural do PEDOT:PSS é mostrada na **Figura 3.29**.

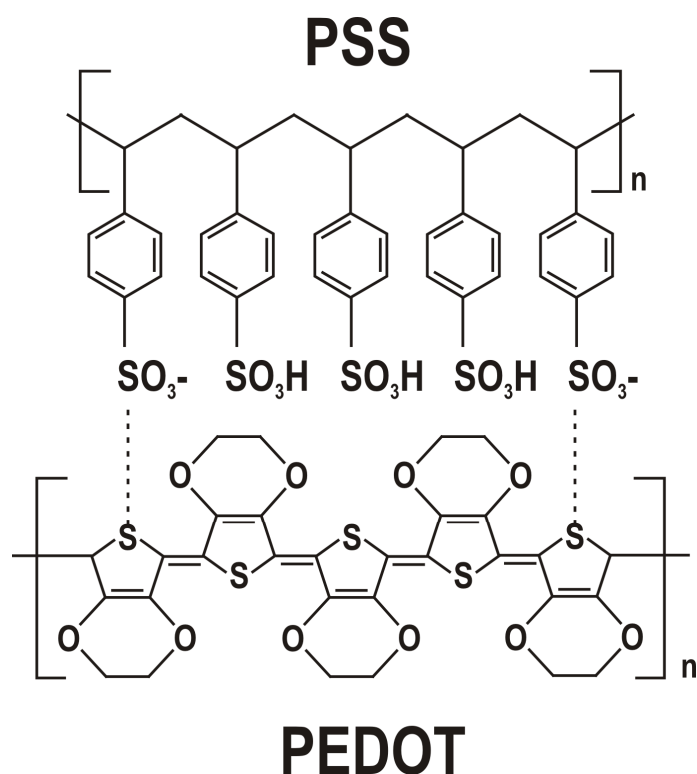


Figura 3.29 – Fórmula estrutural do PEDOT:PSS.

Foram então depositadas a camada ativa (blenda), também por *spin-coating*, e uma fina camada (~ 2 nm) de fluoreto de lítio (LiF), cuja função é criar uma barreira de potencial para os buracos presentes na camada ativa, impedindo assim que estes migrem para o contato metálico. Outras funções do LiF são uniformizar a interface polímero/metal, impedindo a ação de defeitos de superfície em aprisionar elétrons e também agir no sentido de homogeneizar o campo elétrico em toda a extensão de emissão do dispositivo. O contato metálico sobre a camada de LiF é feito com alumínio, depositado por evaporação utilizando a máscara mostrada na [Figura 3.28b](#). Os processos de deposição dos metais (ouro e alumínio) e do LiF foram feitos no interior de uma evaporadora em alto-vácuo. A escolha do alumínio como contato se deve ao fato de sua função trabalho (~ 4,2 eV) ser a melhor, dentre os metais dos quais dispomos, para injeção de elétrons tanto no BEHP-PPV quanto no P3HT (menor barreira efetiva). A [Figura 3.30](#) mostra as funções trabalho para os materiais utilizados bem como os valores de HOMO e LUMO para o BEHP-PPV e o P3HT. Os valores de energia mostrados foram obtidos em [79] e [80], medidos em relação ao nível de vácuo (0 eV).

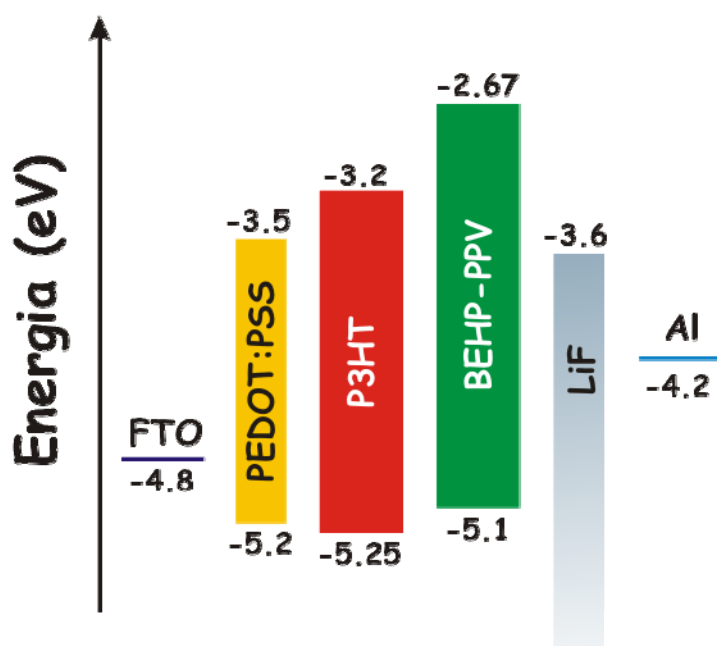


Figura 3.30 – Diagrama de bandas com os valores das funções trabalho, em eV, do FTO, LiF e Al e os níveis HOMO e LUMO dos polímeros utilizados.

A seguir, mostramos a estrutura final do OLED de blenda fabricado, indicando os contatos negativo (no alumínio) e positivo (no FTO). A mesma estrutura foi utilizada na fabricação dos OLEDs com P3HT e BEHP-PPV puros..

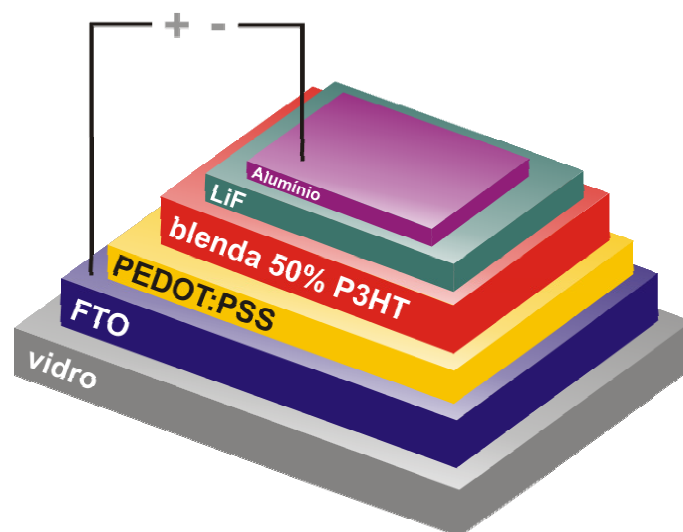


Figura 3.31 – Estrutura do OLED construído utilizando a blenda com 50% de P3HT como camada ativa.

3.2.1.2 – Aparato experimental

Os experimentos de eletroluminescência foram realizados em temperatura ambiente, com as amostras montadas no interior de uma câmara construída para mantê-las sob vácuo, evitando assim efeitos danosos de foto-oxidação. Esta câmara possui contatos elétricos através dos quais os dispositivos são conectados a uma fonte de tensão e a um multímetro digital da *Keithley Instruments Inc.* Os espectros de eletroluminescência foram coletados com o mesmo espectrômetro *Ocean Optics USB2000* utilizado na fotoluminescência, montado de forma que a fenda de entrada ficasse o mais perto possível da amostra para captar o máximo de luz.

Na **Figura 3.32** mostramos esquemas simples do aparato experimental (a) e do circuito elétrico equivalente (b) utilizados nos experimentos de eletroluminescência.

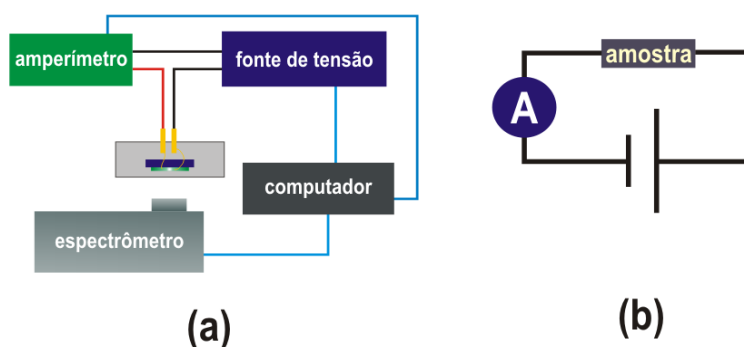


Figura 3.32 – Aparato experimental utilizado nos experimentos de eletroluminescência (a) e o circuito equivalente (b).

3.2.1.3 – Resultados

Os dispositivos utilizando os polímeros puros foram fabricados para evidenciarmos as vantagens de se utilizar blends. Uma delas pode ser vista na **Figura 3.33**, onde são mostrados espectros de eletroluminescência para os dois OLEDs fabricados com polímeros puros e com a blenda com 50% de P3HT, todos obtidos em tensões da ordem de 1 V acima da tensão de ativação (tensão para a qual os dispositivos começam a emitir). A maior intensidade apresentada pelo OLED da blenda indica que este possui uma maior eficiência do dispositivo como um todo.

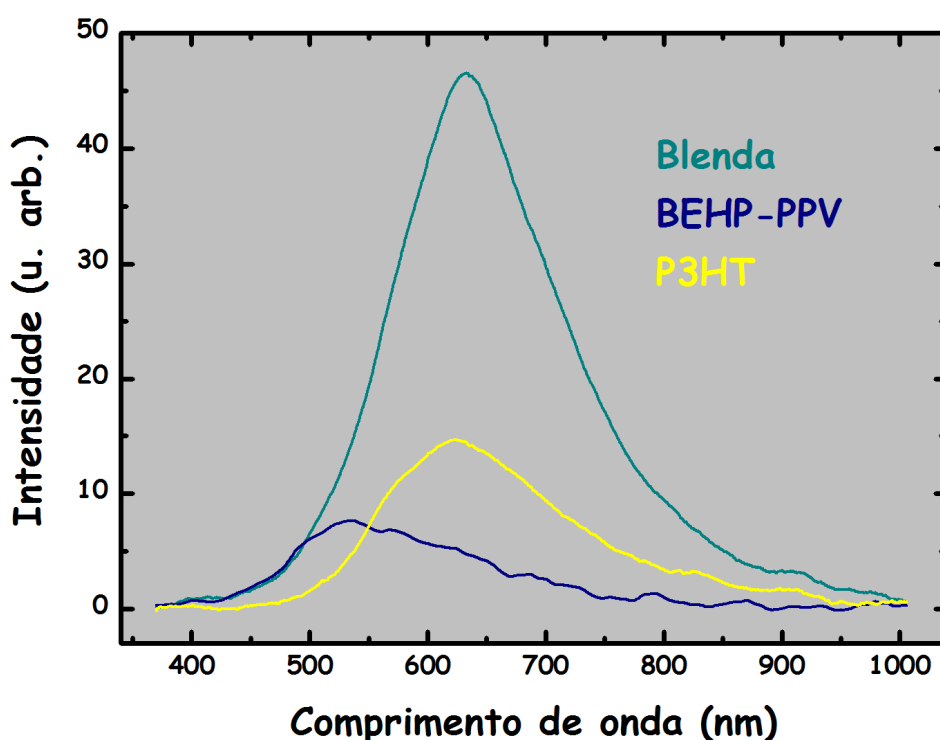


Figura 3.33 – Espectros de eletroluminescência para os OLEDs fabricados utilizando a blenda com 50% de P3HT e os dois polímeros puros. As três curvas foram obtidas em tensões da ordem de 1 V acima da tensão para a qual os dispositivos começam a emitir.

A **Figura 3.34** mostra uma comparação entre os espectros de fotoluminescência (PL) e eletroluminescência (EL) para a blenda com 50% de P3HT. As duas curvas mostradas foram normalizadas para facilitar a comparação entre as formas de linha. Os valores escolhidos de tensão (EL) e de potência do laser usado na excitação (PL) foram escolhidos por serem os valores intermediários dentre todos os utilizados, evitando assim os valores extremos para os quais temos sinais muito fracos ou mudanças na forma de linha. A curva de emissão na EL, apesar de deslocada para energias menores ($\Delta \sim 67$ nm), apresenta praticamente as mesmas

características da PL. Os valores para as larguras à meia altura são praticamente os mesmos (173 nm para PL e 175 nm para EL). Além disso, podemos notar que a forma de linha da eletroluminescência preserva mais as características do P3HT que do BEHP-PPV. Isto porque a razão entre as intensidades dos picos de transição puramente eletrônica e de transição envolvendo o primeiro modo vibracional da molécula (indicados, respectivamente, como 00 e 01 na [Figura 3.34](#)) bem como o espaçamento entre eles, permanecem os mesmos na EL. O mesmo não ocorre para o BEHP-PPV, pois sua característica mais acentuada na PL (o ombro em torno de 500 nm quase tão intenso quanto o pico 00 do P3HT) aparece bastante reduzido na EL.

O deslocamento entre PL e EL pode ser também verificado ao colocarmos as duas curvas da [Figura 3.34](#) no diagrama de cromaticidade CIE-1931 ([Figura 3.35](#)). Nele, podemos ver que a cor predominante na emissão passa do amarelo para o vermelho.

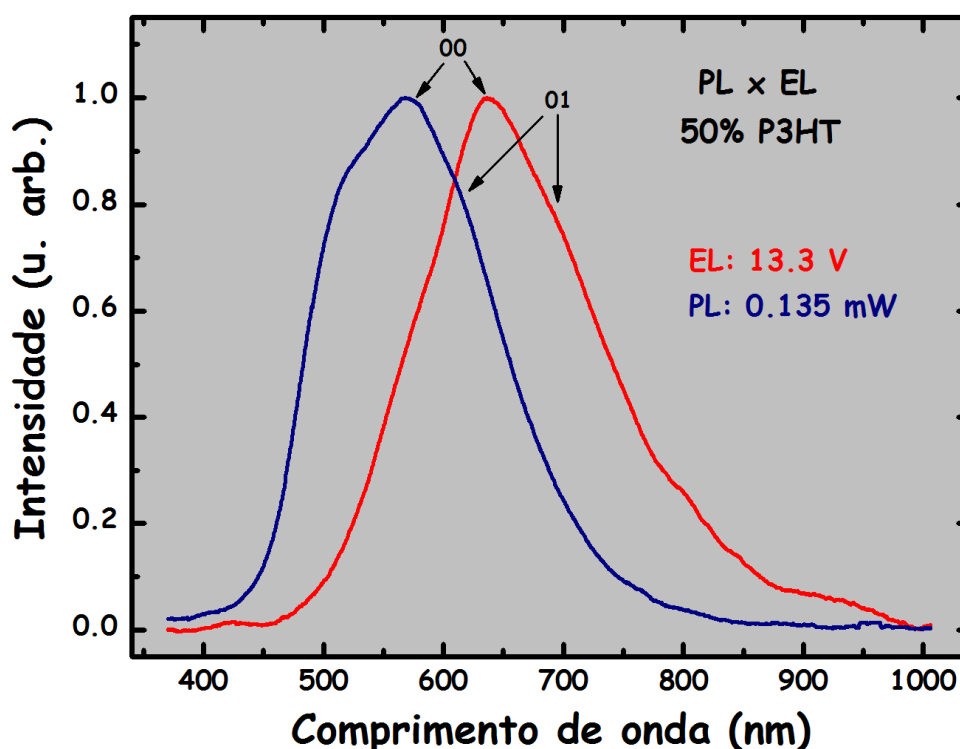


Figura 3.34 – Espectros de fotoluminescência (PL) e eletroluminescência (EL) para a blenda com 50% de P3HT. As duas curvas foram normalizadas para melhor comparação entre elas. Observamos um deslocamento no máximo de emissão de 67 nm.

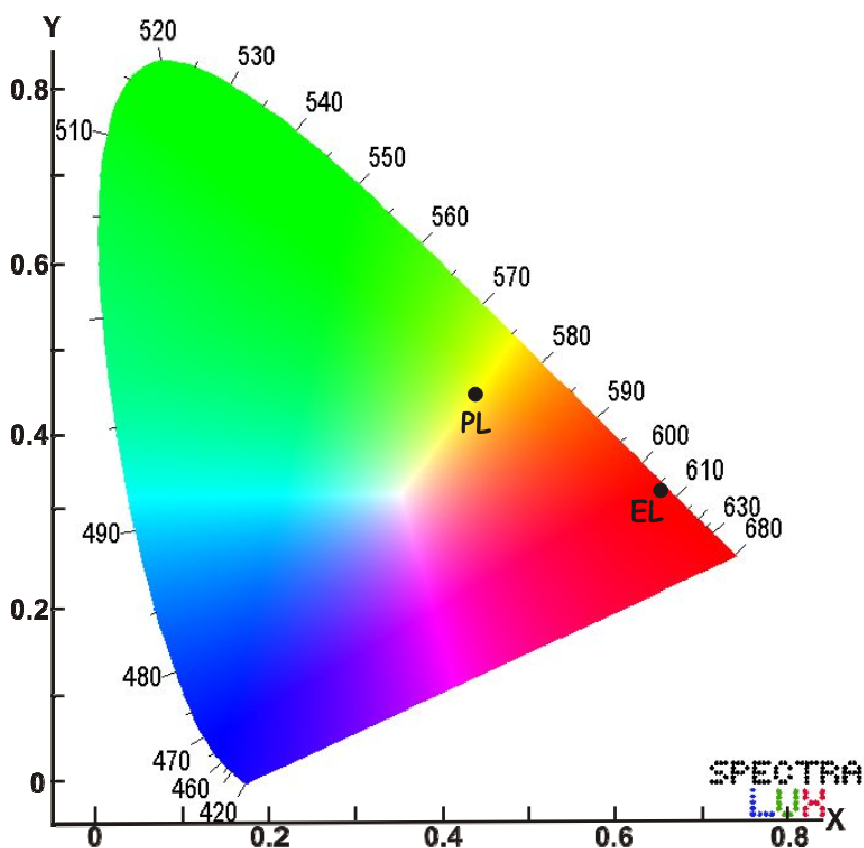


Figura 3.35 – Diagrama CIE-1931 ilustrando o deslocamento entre os espectros de fotoluminescência (PL) e eletroluminescência (EL) mostrados na **Figura 3.34**.

Os espectros de eletroluminescência foram coletados desde a tensão mais baixa para a qual havia emissão até a queima do dispositivo. A variação de tensão (de 7,9 V a 14,7 V) causa um pequeno porém nítido deslocamento para o vermelho (~ 16 nm para o pico mais intenso). Este deslocamento pode ser visto na **Figura 3.36**, em que são mostrados apenas quatro espectros (normalizados e deslocados no eixo vertical, visando uma maior clareza).

O deslocamento pode também ser observado ao lançarmos essas curvas no diagrama CIE-1931 (**Figura 3.37**), cujas coordenadas (x,y) são mostradas na **Tabela 3.2**. Através dele podemos perceber outra vantagem desse dispositivo: à medida que a emissão se desloca para o vermelho, esta vai para um tom de vermelho mais puro, uma vez que a pureza da cor aumenta à medida que o ponto analisado se aproxima das bordas do diagrama (conforme discutido no capítulo anterior). Ou seja, o OLED da blenda BEHP-PPV:P3HT com 50% de P3HT emite com uma maior eficiência e em uma cor mais pura que os constituintes da blenda.

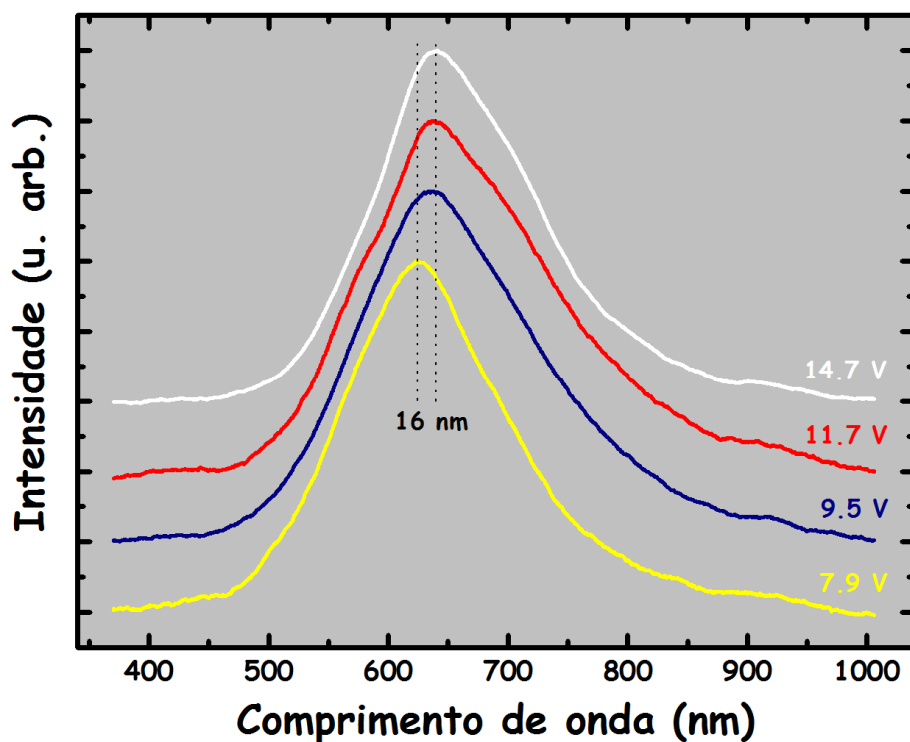


Figura 3.36 – Espectros de eletroluminescência para o OLED da blenda com 50% de P3HT em função da tensão aplicada. Todas as curvas foram normalizadas e deslocadas verticalmente para melhor visualização.

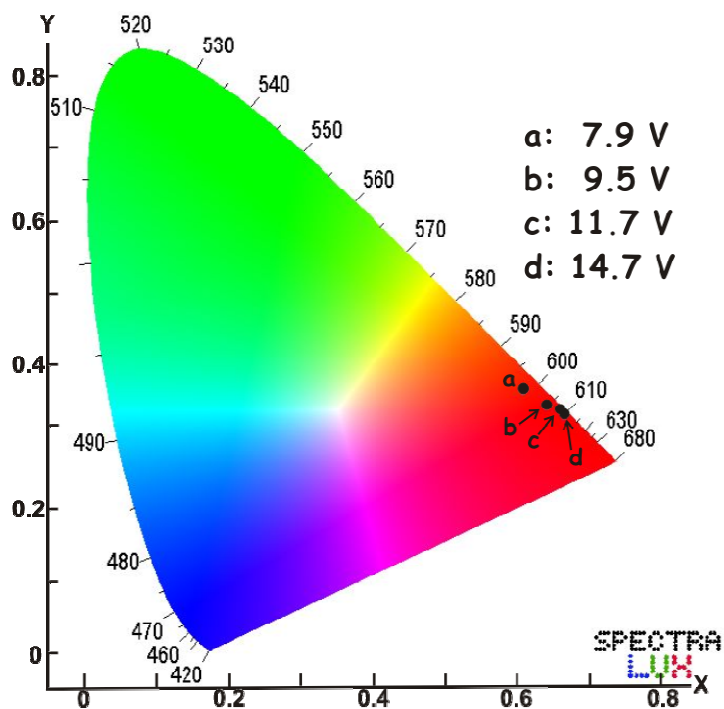


Figura 3.37 – Diagrama de cromaticidade CIE-1931 para as curvas de eletroluminescência do OLED da blenda com 50% de P3HT mostradas na **Figura 3.36**.

Tensão (V)	x	y
7,9	0,604	0,363
9,5	0,636	0,342
11,7	0,655	0,336
14,7	0,662	0,328

Tabela 3.2 – Valores das coordenadas (x,y) no diagrama de cromaticidade construído para as curvas de eletroluminescência do OLED da blenda com 50% de P3HT.

Já foi reportado que em OLEDs de blendas a variação da tensão pode levar a variações na cor da luz emitida [54, 80]. Esses efeitos foram tratados como decorrentes de transferência de energia entre as moléculas dos polímeros utilizados. Para nossa blenda BEHP-PPV:P3HT, onde não observamos nenhum mecanismo de transferência de energia efetivo, atribuímos o deslocamento da emissão a efeitos de migração de portadores de carga e seu acúmulo em regiões de interface. Em uma blenda imiscível como a de BEHP-PPV:P3HT, os elétrons e buracos são injetados nos dois polímeros simultaneamente devido à existência dos domínios desses materiais nas duas interfaces de contato. A Figura 3.38 mostra as duas configurações possíveis de injeção de portadores no OLED.

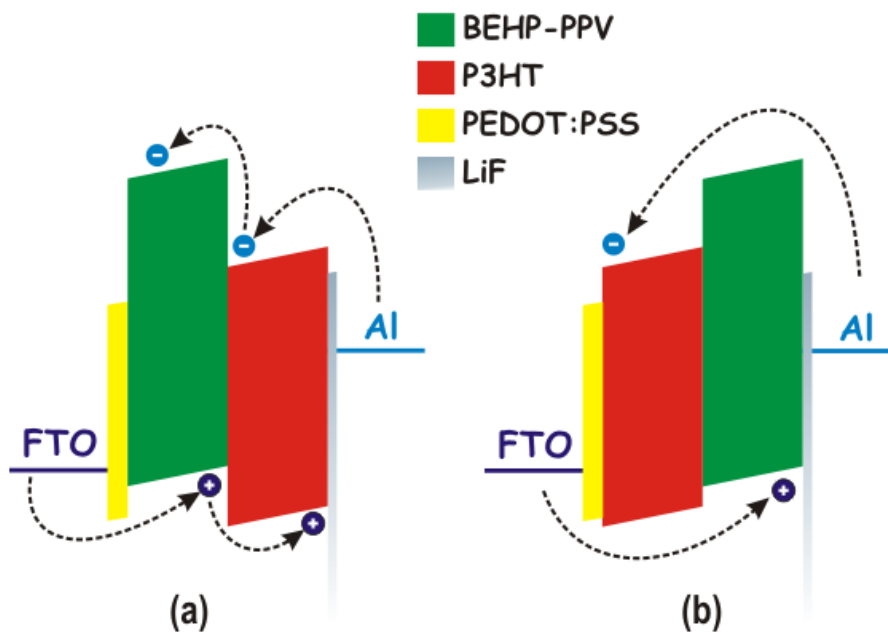


Figura 3.38 – Diagrama de bandas para o OLED de BEHP-PPV:P3HT sob tensão, mostrando a injeção de portadores tanto pelo BEHP-PPV quanto pelo P3HT e o acúmulo destes nas interfaces.

Na configuração (a) os elétrons são injetados através do P3HT e os buracos através do BEHP-PPV. Estes então se deslocam ao longo da estrutura, encontrando zonas de acumulação nas interfaces entre os dois polímeros e entre o P3HT e o FTO. Apenas buracos sentem o LiF como barreira devido ao grande valor de *gap* (~ 14 eV) deste material. Uma vez que a barreira para elétrons entre o P3HT e o BEHP-PPV é relativamente alta (0,53 eV), estes tendem a se acumular mais no P3HT. Logo, a configuração (a) favorece o acúmulo de portadores nos domínios de P3HT ou nas interfaces, levando a recombinações com energias muito próximas do *gap* deste polímero.

Já na configuração (b), os buracos são injetados no OLED através do P3HT e os elétrons através do BEHP-PPV. Uma vez que a barreira para injeção de elétrons é maior nesse caso (0,93 eV contra 0,40 eV para injeção pelo P3HT), menos elétrons estão disponíveis para recombinação, e os poucos que vencem a barreira tendem a migrar para o P3HT, uma vez que não há barreira de potencial para eles nesse caso. Além disso, os buracos também não possuem uma região de acumulação como ocorre na configuração (a). Sendo assim, podemos concluir que a menor injeção de elétrons e a maior separação espacial entre os portadores de carga levam a uma emissão bastante reduzida na configuração (b) em comparação com a configuração (a).

Portanto, o dispositivo tem sua emissão predominantemente originada pelos domínios na configuração (a), mais no vermelho (região próxima ao *gap* do P3HT), explicando assim a menor contribuição do BEHP-PPV nos espectros de eletroluminescência em comparação com os de fotoluminescência. O aumento da tensão causa um acúmulo cada vez maior de portadores na região de interface entre os dois polímeros, criando assim uma região de depleção no perfil de potencial, o que leva a transições com energias ligeiramente menores que o *gap* do P3HT. Isso explica o deslocamento para menores energias (algumas abaixo do *gap* do P3HT) observado na [Figura 3.36](#). Foi constatado que esse deslocamento ocorre apenas para a blenda, uma vez que os OLEDs fabricados com os polímeros puros não sofreram deslocamentos com o aumento da tensão (ver [Figura 3.39](#)).

A pequena mudança observada no ponto de intensidade máxima do OLED de P3HT se deve, assim como na fotoluminescência, à diminuição da auto-absorção do pico de transição eletrônica (~ 590 nm) devido ao aumento da intensidade de excitação, neste caso a tensão aplicada. Para visualização desse fenômeno, são mostrados na [Figura 3.40](#) dois espectros de fotoluminescência (para a menor e a maior potência da [Figura 3.22](#)) e dois de eletroluminescência (para a menor e a maior tensão da [Figura 3.39](#)). Todas as curvas estão normalizadas. Podemos ver que o aumento relativo do pico 00 é praticamente o mesmo nas

curvas de PL e EL. Logo, a mudança na emissão do OLED de P3HT em função da tensão aplicada é a mesma sofrida pelo filme de P3HT com o aumento da potência do laser.

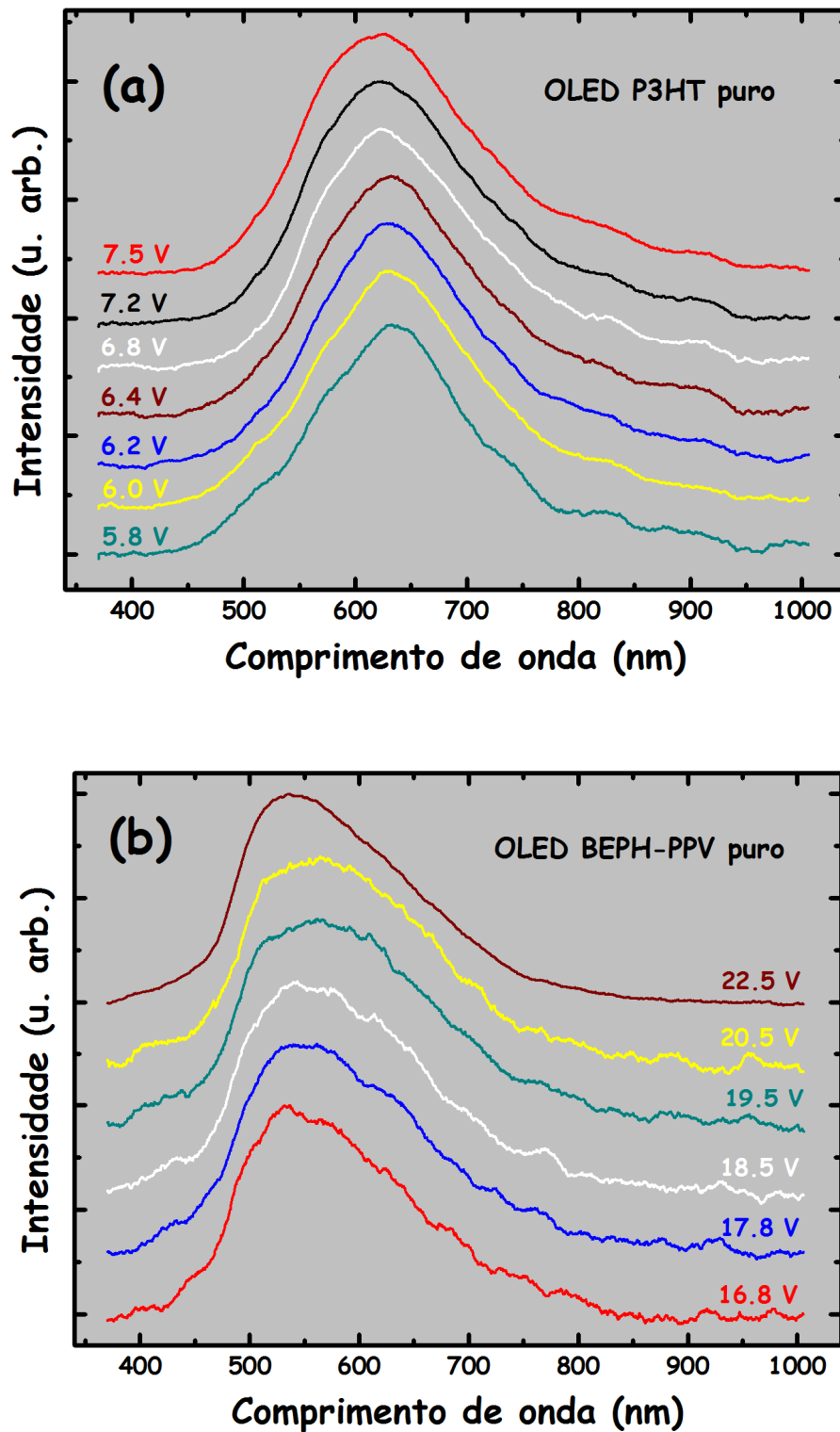


Figura 3.39 – Espectros de eletroluminescência para os OLEDs de P3HT (a) e de BEPH-PPV (b) puros. Podemos ver que nenhum dos dispositivos utilizando os polímeros puros sofre efeitos da tensão como blenda.

Através dos espectros mostrados na [Figura 3.39](#) podemos ver que o BEHP-PPV, apesar de necessitar de tensões mais altas para começar a emitir, sobrevive a uma variação de tensão maior que o P3HT (5,7 V contra 1,7 V). Tal propriedade é transferida ao dispositivo da blenda, em que a variação de tensão suportada é de 6,8 V. Todos esses intervalos são entre a tensão mais baixa para a qual há emissão e a tensão de morte do dispositivo. Portanto, outra vantagem em se utilizar a blenda como camada ativa do OLED é a capacidade de suportar uma maior variação de tensão que os dispositivos fabricados utilizando os dois polímeros puros.

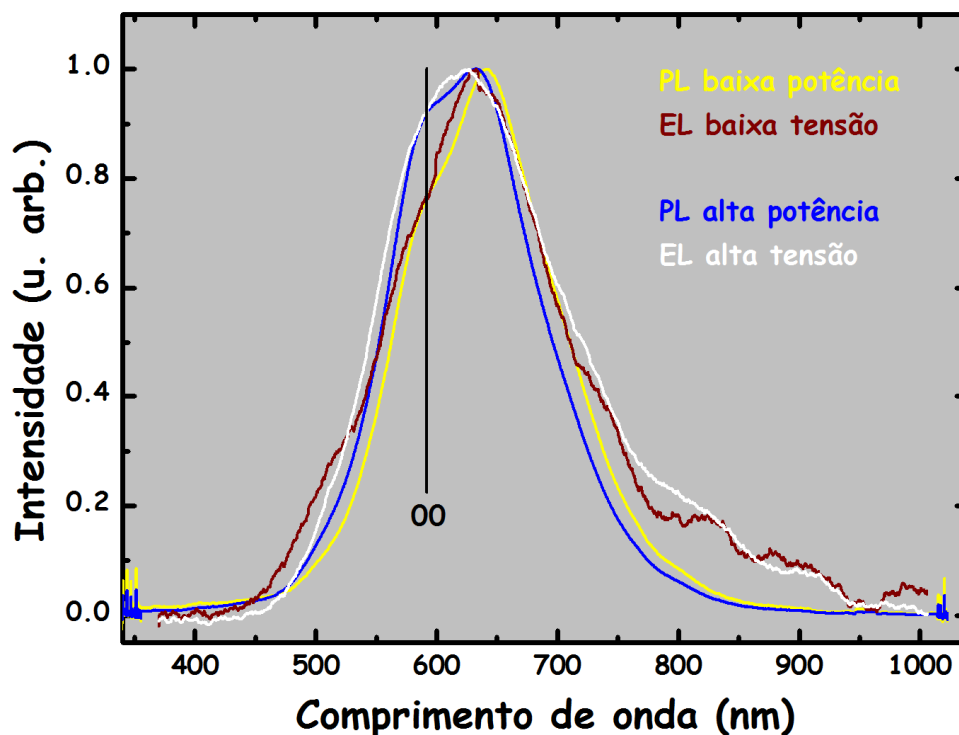


Figura 3.40 – Espectros de eletroluminescência (EL) e fotoluminescência (PL) para o P3HT. Podemos ver que o aumento relativo do pico 00 (marcado com uma linha vertical) é o mesmo tanto na EL quanto na PL. Sendo assim, a pequena mudança nas curvas de EL em função da tensão é causada pela diminuição da auto-absorção. Todas as curvas foram normalizadas para melhor visualização.

Completando o estudo das propriedades dos OLEDs de blendas, fabricamos também um dispositivo utilizando a blenda com 25% de P3HT como camada ativa. Os resultados observados foram qualitativamente similares aos apresentados pela blenda com 50% de P3HT, uma vez que a curva de EL está deslocada para o vermelho em relação à de PL, como mostrado na [Figura 3.41](#). Também observamos o deslocamento do máximo de EL para maiores comprimentos de onda com o aumento da tensão ([Figura 3.42](#)). Além disso, os valores de tais

deslocamentos, para as duas blendas são da mesma ordem, como pode ser visto na tabela a seguir.

Deslocamento	50% P3HT	25% P3HT
Δ_{EL-PL}	67 nm	60 nm
$\Delta_{max EL}$	16 nm	19 nm

Tabela 3.3 – Comparação entre os deslocamentos entre EL e PL (Δ_{EL-PL}) para os dois OLEDs de blenda esudados e os deslocamentos máximos sofridos por eles sob tensão ($\Delta_{max EL}$).

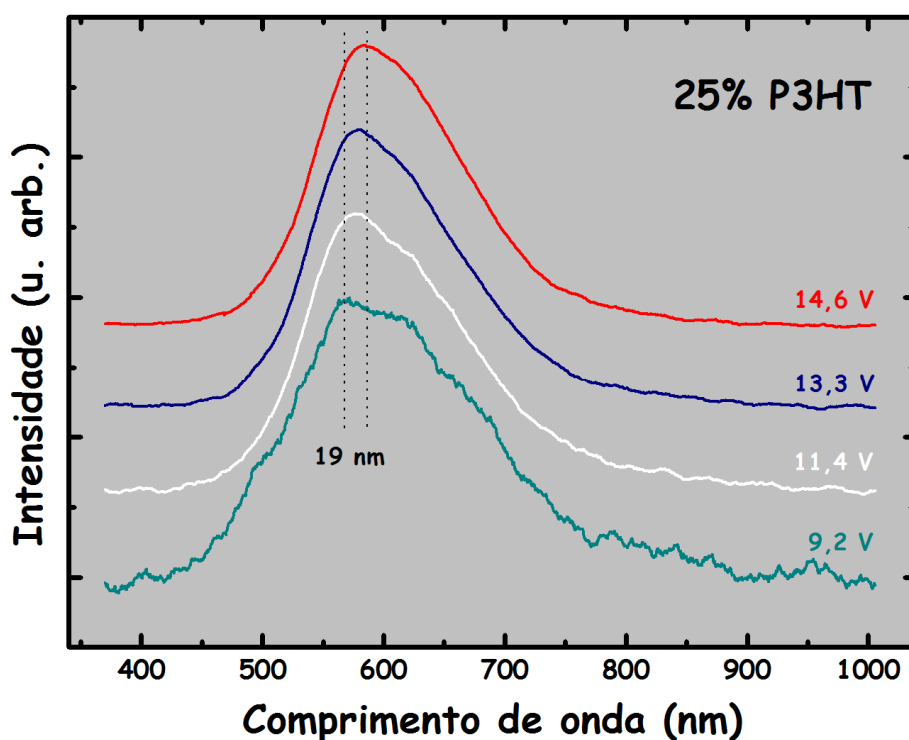


Figura 3.41 – Espectros de eletroluminescência (EL) para o OLED fabricado com a blenda com 25% de P3HT. Assim como na blenda com 50% de P3HT, este dispositivo apresenta uma pequena mudança na cor dominante de emissão, indo mais para o vermelho com o aumento da tensão aplicada.

O deslocamento para o vermelho com o aumento da tensão aplicada sobre o dispositivo nos permite concluir que para essa blenda, assim como para a blenda com 50% de P3HT, as regiões em que a injeção de portadores de carga é feita como mostrado na [Figura 3.38a](#) dominam a emissão. O fato de o deslocamento ser da mesma ordem que para a outra amostra é um bom reforço para essa explicação. O fato de os espectros de EL para essa não atingirem a mesma região de emissão que a blenda com 50% para as maiores tensões e sofrerem

deslocamentos menores, reflete apenas a menor quantidade de P3HT presente na amostra, ou seja, menos domínios de P3HT disponíveis para emissão.

Outra importante característica do OLED da blenda com 25% de P3HT, é que este apresenta uma resistência à variação de tensão (5,4 V) comparável com o BEHP-PPV puro e com a blenda com 50% de P3HT.

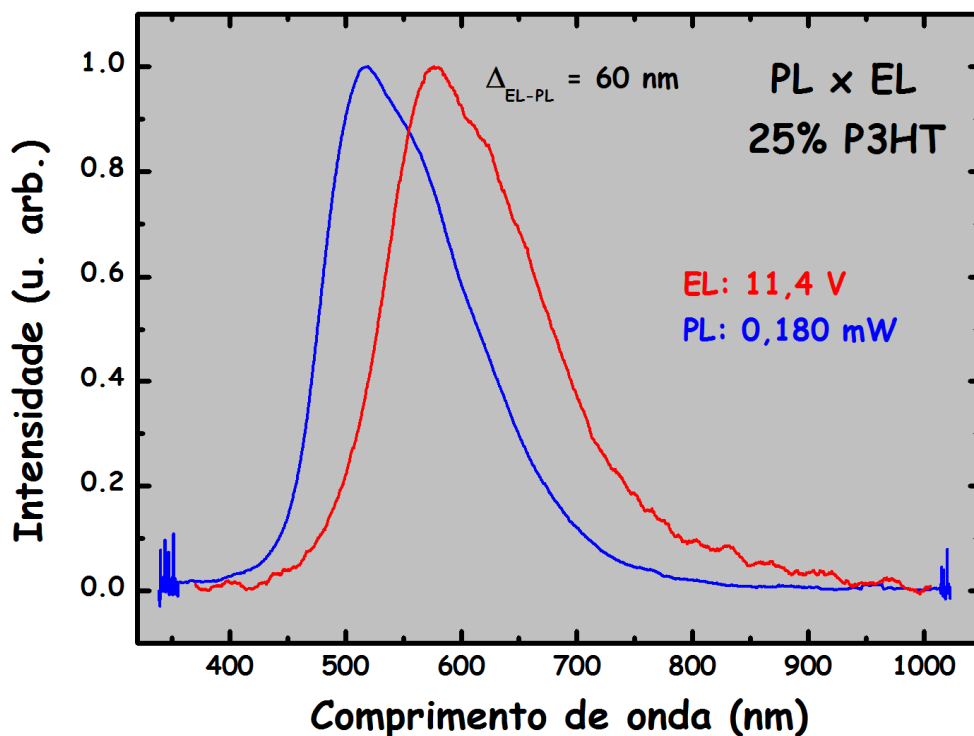


Figura 3.42 – Espectros normalizados de eletroluminescência (EL) e fotoluminescência (PL) para o OLED fabricado com a blenda com 25% de P3HT. Observamos um deslocamento da ordem daquele apresentado pela blenda com 50% de P3HT.

Por fim, colocamos os quatros espectros mostrados na [Figura 3.41](#) no diagrama de cromaticidade. Comparando este diagrama com o obtido para o OLED da blenda com 50% de P3HT, podemos ver que este dispositivo possui emissão um pouco menos no vermelho, reflexo da maior quantidade de BEHP-PPV presente na amostra. Além disso, vemos a repetição do efeito da mudança na cor dominante na emissão em direção a um vermelho mais puro (bordas do diagrama).

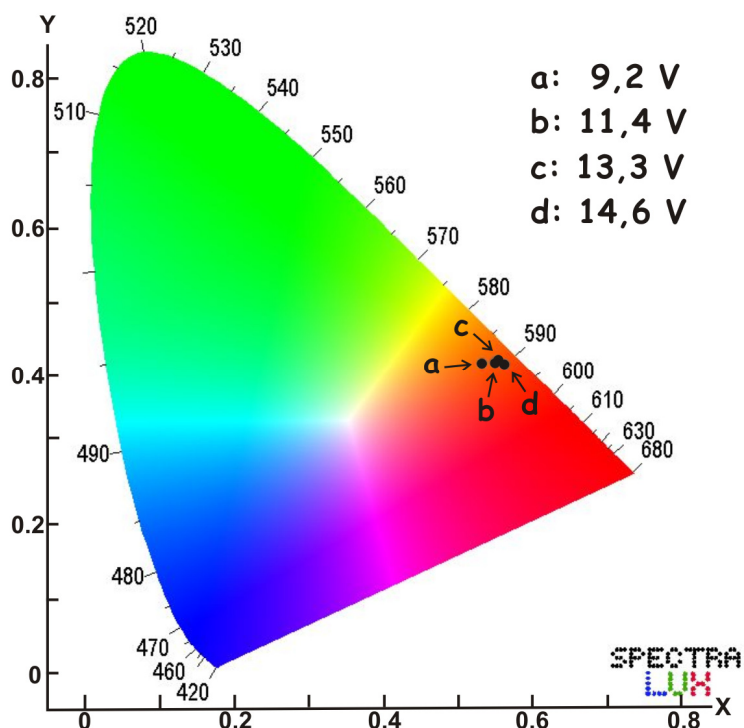


Figura 3.43 – Diagrama de cromaticidade CIE-1931 para as curvas de eletroluminescência da blenda com 25% de P3HT.

3.2.2 – OLEDs de bicamadas

3.2.2.1 – Fabricação dos dispositivos

Como parte final das aplicações para o par P3HT e BEHP-PPV, fabricamos diodos emissores de luz utilizando bicamadas desses dois polímeros como camada ativa, com o objetivo principal de estudar separadamente as duas configurações de injeção de elétrons e buracos nos dispositivos de blendas.

O procedimento de fabricação foi o mesmo dos dispositivos utilizando as blendas e os polímeros puros, exceto que a deposição de uma segunda camada polimérica requer um cuidado extra, uma vez que as soluções dos dois polímeros utilizam o mesmo solvente. Portanto, é necessária a deposição de uma camada entre os dois polímeros para evitar que ao depositar a camada superior, a inferior fosse atacada. O material escolhido foi o LiF, uma vez que este já se encontrava disponível e é transparente para a radiação visível. Outra vantagem em se utilizar esse material entre os polímeros é criar uma barreira para buracos na interface, criando assim uma nova região de acúmulo de carga.

Na [Figura 3.44](#) são mostrados os dois dispositivos fabricados com bicamadas, denominados bicamada A, em que a injeção de buracos é feita através do P3HT (a), o que corresponde à configuração da blenda de 50% na [Figura 3.38b](#), e bicamada B, em que a injeção de buracos será feita através do BEHP-PPV (b), que corresponde à configuração da blenda de 50% na [Figura 3.38a](#). Assim como nos experimentos de OLEDs de blendas, todos os resultados aqui apresentados foram obtidos em temperatura ambiente.

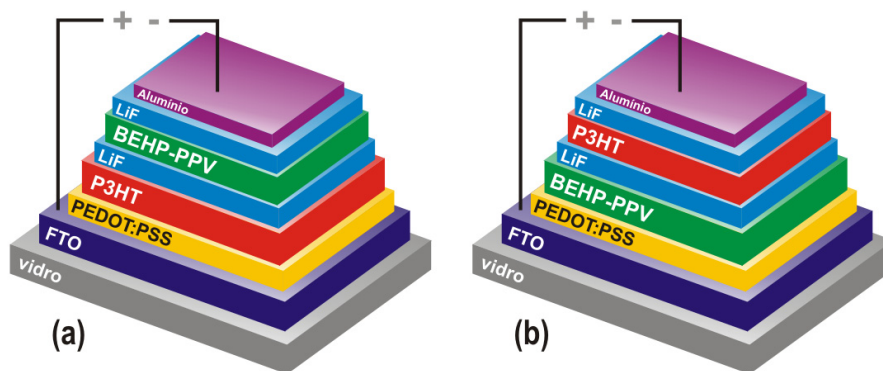


Figura 3.44 – Estruturas dos OLEDs fabricados com as bicamadas: bicamada A, com a injeção de buracos sendo feita através do P3HT (a) e bicamada B, com a injeção de buracos sendo feita através do BEHP-PPV (b). A camada extra de LiF entre os dois polímeros tem as funções de proteger a camada polimérica inferior e atuar como barreira de potencial para buracos.

3.2.2.2 – Resultados

Os experimentos de eletroluminescência e de fotoluminescência para estas amostras foram feitos utilizando os mesmos procedimentos, equipamentos e montagens utilizados para as blendas. Assim como nas blendas, as medidas de fotoluminescência foram feitas em posições diferentes das amostras, utilizando diferentes potências de excitação, para verificar a uniformidade destas. Tais medidas foram feitas antes da eletroluminescência e nelas o laser incidia na face superior da estrutura mostrada na [Figura 3.44](#), diretamente sobre o LiF, nas regiões entre os dispositivos, uma vez que para cada substrato tínhamos quatro OLEDs. Mesmo não incidindo o laser sobre área útil do dispositivo, fizemos uma variação de potência menor em comparação às medidas feitas nos filmes de blendas para não correremos o risco de danificar as camadas poliméricas, principalmente aquela em que o laser incidia primeiramente. Na [Figura 3.45](#) são mostrados os espectros de fotoluminescência obtidos para as amostras de

bicamadas. Todas as curvas foram normalizadas e deslocadas na vertical para facilitar sua visualização.

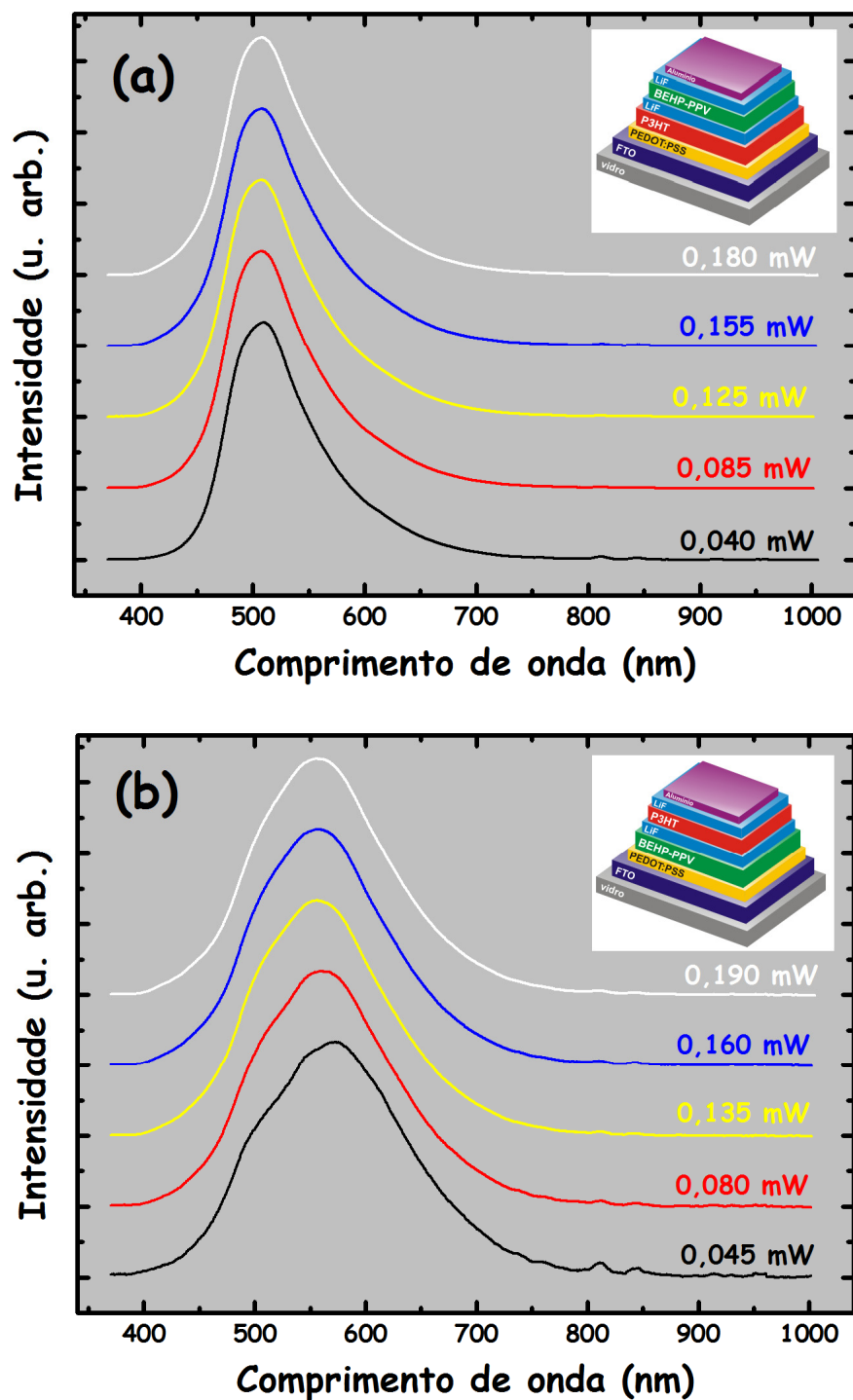


Figura 3.45 – Espectros de fotoluminescência para os OLEDs de bicamadas: para a bicamada A (a) e para a bicamada B (b).

Podemos observar que, como esperado, o polímero localizado mais no topo da estrutura apresenta uma maior contribuição para a forma de linha final da emissão por receber a excitação diretamente. Devido a esse fato, os espectros apresentam suas intensidades máximas em regiões diferentes, sendo a bicamada A, com BEHP-PPV no topo (a), com máximo em torno de 510 nm e a bicamada B, com o P3HT no topo (b), com máximo em torno de 570 nm, mas com grande contribuição do BEHP-PPV. Alterações na forma de linha dos espectros não foram observadas com o aumento da potência do laser.

A seguir, são mostradas as curvas de eletroluminescência para a bicamada A, em que a injeção de buracos é feita através do P3HT (Figura 3.46), para algumas das tensões aplicadas sobre o dispositivo (a mínima, a máxima e duas intermediárias). O diagrama de cromaticidade CIE-1931 correspondente é mostrado na Figura 3.47. Os espectros foram normalizados e deslocados no eixo vertical. Observamos um deslocamento do ponto de intensidade máxima para menores comprimentos de onda (maiores energias) à medida que aumentamos a tensão aplicada, como pode ser facilmente visto através das indicações presentes na figura.

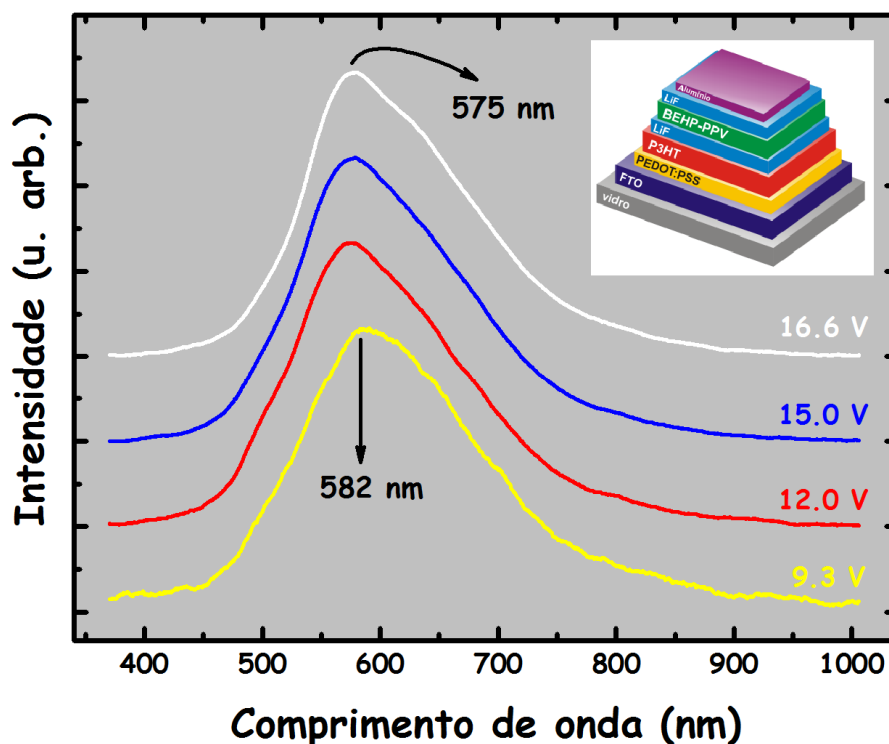


Figura 3.46 – Espectros de eletroluminescência para a bicamada A, em que a injeção de buracos é feita através do P3HT.

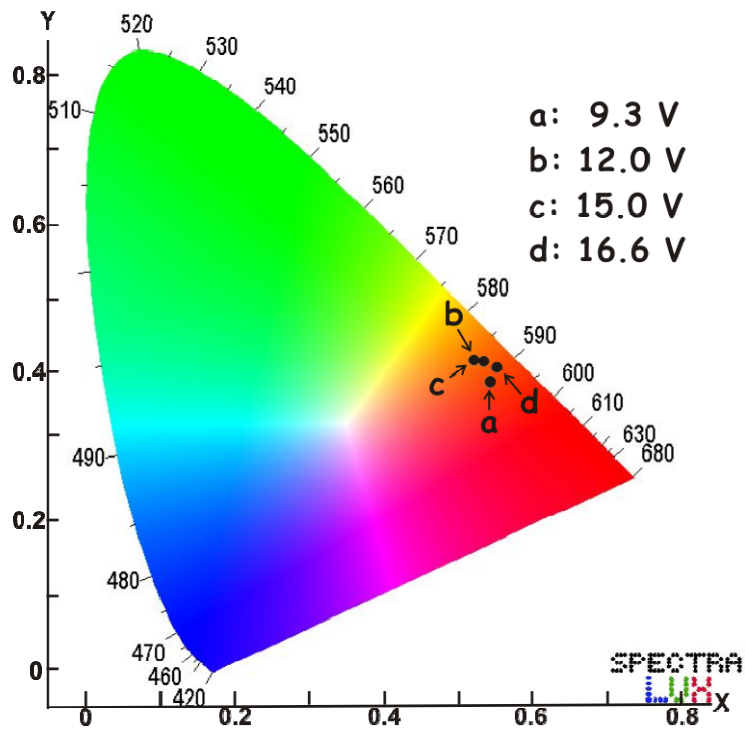


Figura 3.47 – Diagrama de cromaticidade mostrando as coordenadas CIE-1931 referentes aos espectros de EL mostrados na **Figura 3.42** (bicamada A).

Assim como no caso da blenda, a explicação para esse fenômeno é dada com base em acúmulo de portadores de carga. Como pode ser visto na **Figura 3.48**, a camada de LiF depositada entre os polímeros atua como uma barreira para os buracos, criando uma zona de acumulação dentro da camada de P3HT, que não existia nas regiões da blenda em que os domínios de P3HT ficavam em contato com o FTO (**Figura 3.38b**). Na figura, as duas setas indicam as transições ópticas possíveis para essa configuração, sendo numeradas em ordem de probabilidade. Como não há uma barreira para elétrons, estes tendem sempre a se acumular no P3HT. Em tensões mais baixas, os buracos não conseguem migrar para o BEHP-PPV, se acumulando no lado do P3HT na interface. Isto faz com que a transição marcada com o número 1 tenha maior probabilidade de ocorrer em tensões mais baixas. O aumento do campo elétrico aplicado sobre a estrutura, além de aumentar a injeção de portadores, favorece o tunelamento dos buracos através da barreira de LiF (~ 2 nm), fazendo com que sua presença na camada de BEHP-PPV seja aumentada. Portanto, o aumento da tensão faz com que ocorram cada vez mais as recombinações indicadas pelo número 2, que são de energia maior. Daí a maior contribuição de maiores energias nos espectros de EL, fazendo com o máximo de deslocamento para menores comprimentos de onda.

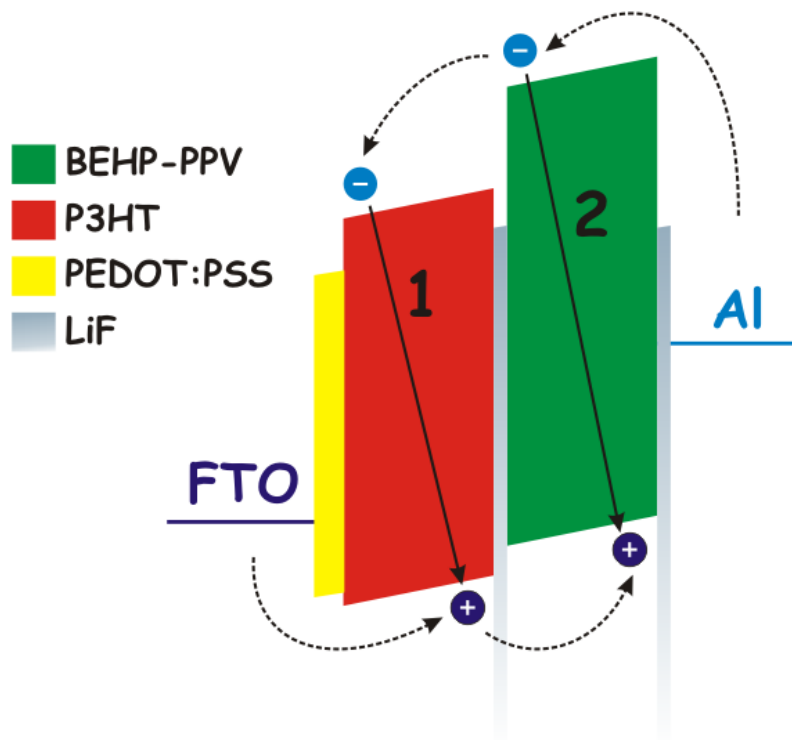


Figura 3.48 – Diagrama de bandas para a amostra de bicamadas de BEHP-PPV e P3HT, em que a injeção de buracos se dá através do P3HT (bicamada A). A camada de LiF entre os polímeros atua como barreira para buracos, criando uma zona de acumulação destes.

As curvas de eletroluminescência para a outra amostra de bicamadas (bicamada B) são mostradas na [Figura 3.49](#), também para as tensões mínima, máxima e duas intermediárias. Na [Figura 3.50](#) é mostrado o diagrama de cromaticidade CIE-1931 correspondente às curvas de EL.

Assim como o dispositivo discutido anteriormente, observamos também um deslocamento para energias maiores com o aumento do potencial aplicado sobre a bicamada. A explicação para a emissão em comprimentos de onda maiores, assim como o deslocamento observado, é dado baseada no diagrama de bandas para essa estrutura apresentado na [Figura 3.51](#).

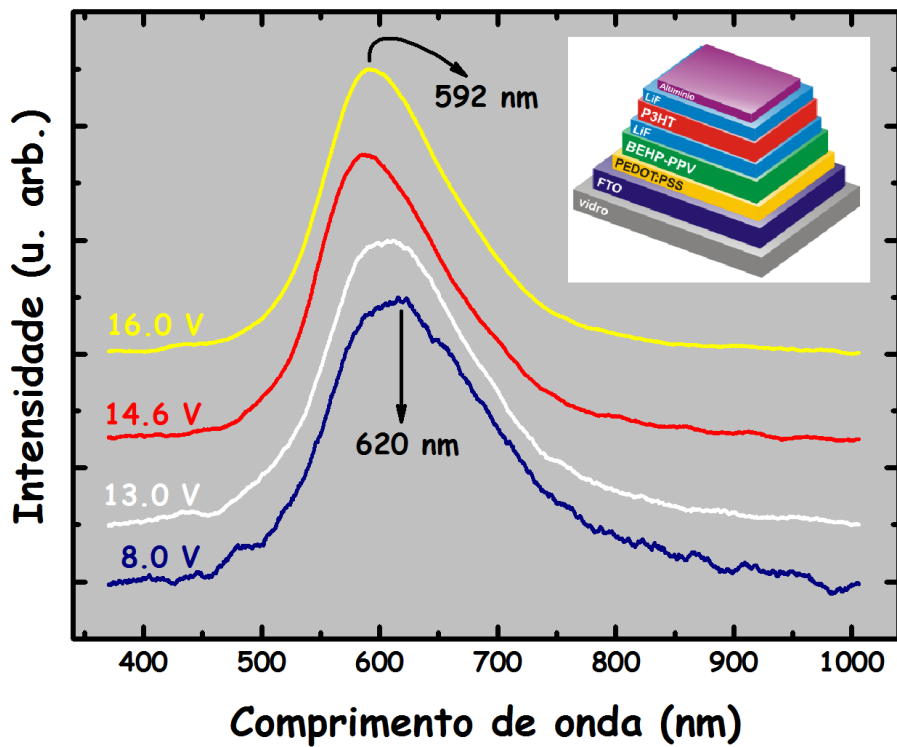


Figura 3.49 – Espectros de eletroluminescência para a bicamada B, em que a injeção de buracos é feita através do BEHP-PPV.

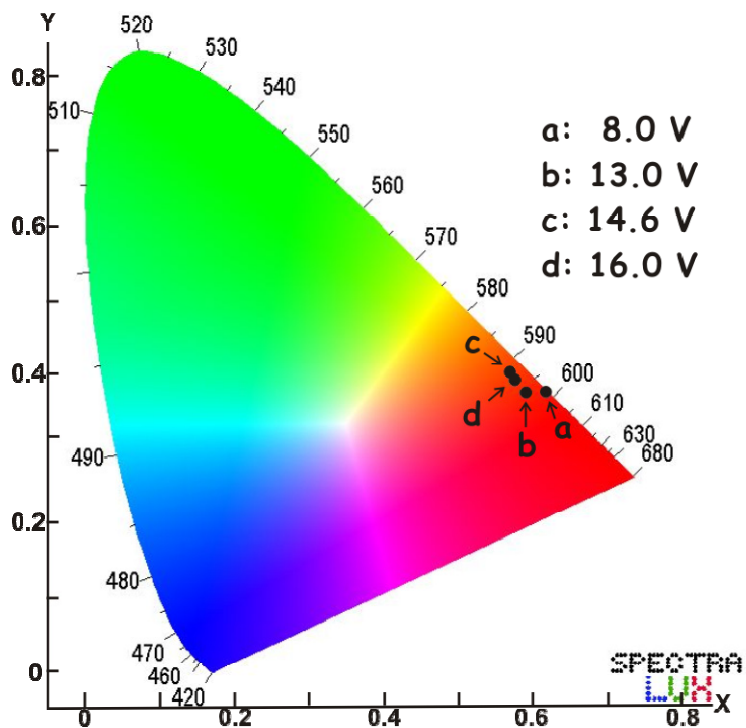


Figura 3.50 – Diagrama de cromaticidade mostrando as coordenadas CIE - 1931 referentes aos espectros de EL mostrados na **Figura 3.49** (bicamada B).

Pelo diagrama de bandas, podemos ver que para tensões menores, os elétrons injetados no P3HT são retidos pela barreira formada pela descontinuidade de *gap* entre os dois polímeros, ao passo que os buracos são contidos pela barreira de LiF. Logo, para baixas tensões a transição mais provável é a indicada pelo número 1 na [Figura 3.51](#). Com o crescimento do campo elétrico aplicado sobre a estrutura, os buracos começam a tunelar em direção ao P3HT e os elétrons em direção ao BEHP-PPV. Portanto, as transições 2 e 3 (de maiores energias) começam a ocorrer com maior probabilidade, fazendo assim com que a emissão desse dispositivo seja em energias cada vez maiores, como observado experimentalmente.

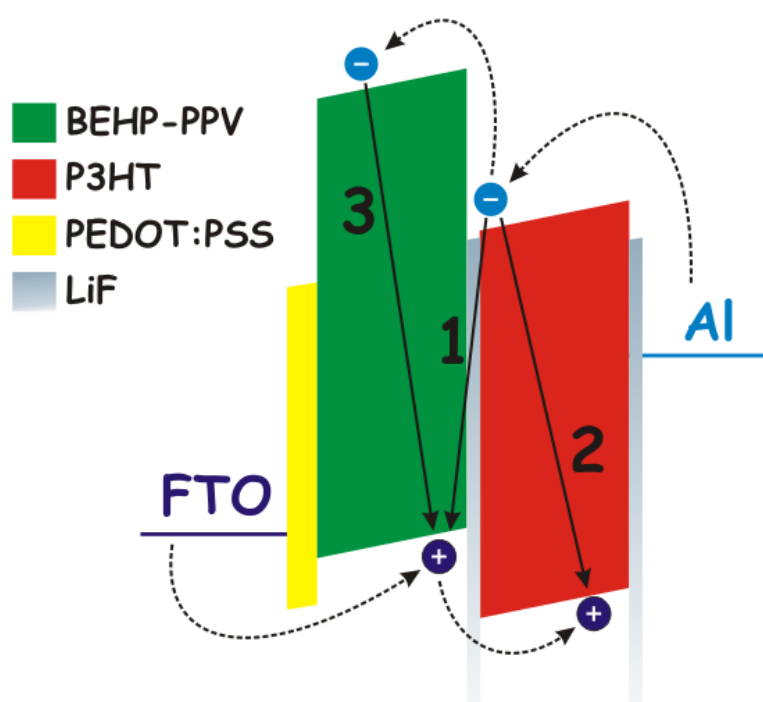


Figura 3.51 – Diagrama de bandas para a amostra de bicamadas de BEHP-PPV e P3HT, em que a injeção de buracos se dá através do BEHP-PPV (bicamada B). Assim como na outra amostra, camada de LiF entre os polímeros atua como barreira para buracos, criando uma zona de acumulação na interface.

Comparando a fotoluminescência com a eletroluminescência para os OLEDs de bicamadas, vemos que para ambos as curvas de EL estão deslocadas para menores energias ([Figuras 3.52](#) e [3.53](#)). A origem de tal fenômeno é que ao aplicarmos tensão nas estruturas, os portadores são deslocados, como já foi discutido, e se acumulam nas interfaces ou no P3HT. Sendo assim, a emissão na eletroluminescência ocorre em energias menores que na fotoluminescência.

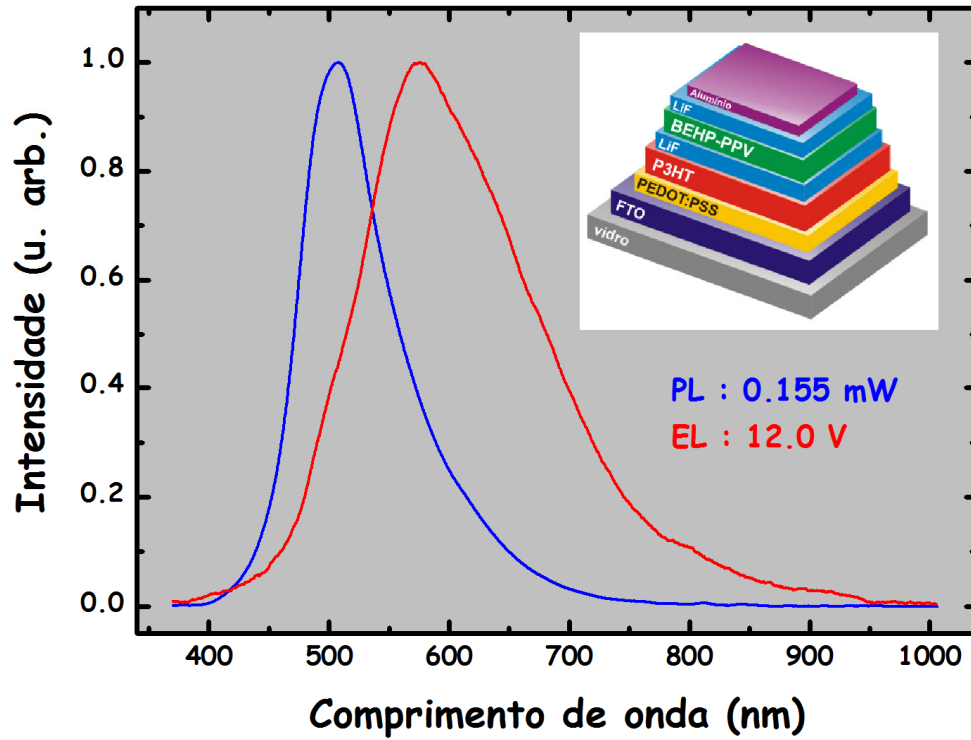


Figura 3.52 – Curvas de EL e PL para a bicamada A, com injeção de buracos através do P3HT.

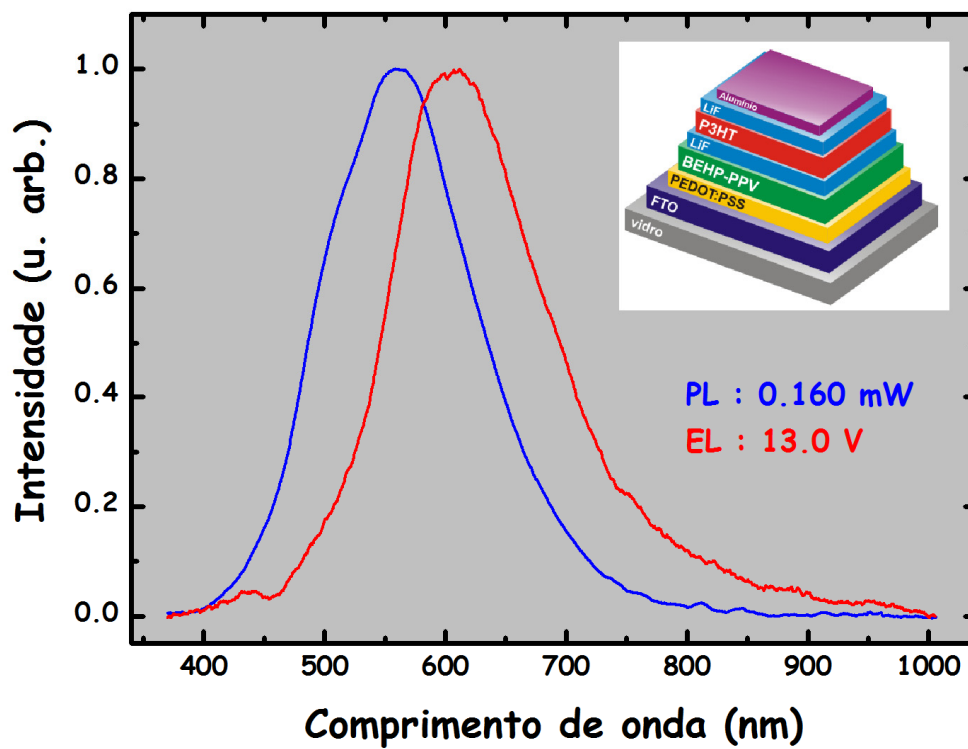


Figura 3.53 – Curvas de EL e PL para a bicamada B, com injeção de buracos através do BEHP-PPV.

A **Figura 3.54** mostra uma comparação entre as curvas (normalizadas) de EL das bicamadas e da blenda com 50% de P3HT para as menores tensões utilizadas.

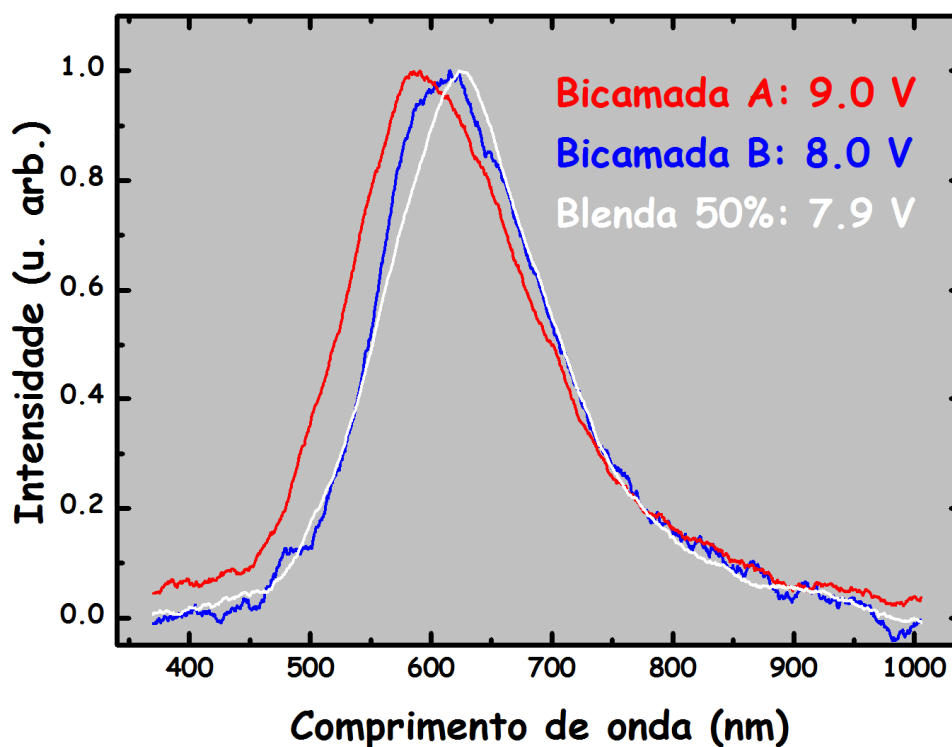


Figura 3.54 – Comparação entre as curvas de EL para os OLEDs de bicamadas e da blenda com 50% de P3HT para as menores tensões utilizadas.

A condição de baixas tensões foi escolhida para essa comparação porque corresponde à menor eficácia da barreira de LiF sobre os portadores de carga injetados, e portanto, a que melhor se enquadra para uma comparação com os resultados obtidos na blenda com 50% de P3HT. Nesse caso observamos que a emissão da bicamada B, em que a injeção de buracos é feita através do BEHP-PPV, coincide com a emissão da blenda (curvas azul e branca). Isso confirma nossa explicação sobre o efeito da tensão na estrutura de blenda, na qual as regiões com essa configuração de injeção de portadores de carga (**Figura 3.38a**) são as principais responsáveis pela emissão do dispositivo.

Capítulo 4 – Conclusões

Neste trabalho estudamos propriedades ópticas básicas de blendas e bicamadas de polímeros semicondutores. Utilizamos para isso o BEHP-PPV e o P3HT. Além de investigar propriedades fundamentais desses sistemas, nos dedicamos também a uma das aplicações tecnológicas possíveis: a utilização destes materiais em diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs).

A caracterização óptica das blendas BEHP-PPV:P3HT, preparadas com diferentes concentrações de P3HT, foi feita através das técnicas de fotoluminescência (PL) e absorção, em temperatura ambiente e em baixa temperatura. As diferenças mais evidentes entre os espectros de PL das blendas foram provocadas apenas pela variação da concentração de P3HT nas amostras. A presença de efeitos de transferência de energia (radiativa ou não-radiativa) foi investigada, inclusive com a fabricação de amostras especialmente para essa finalidade. Entretanto, a presença de tais fenômenos não foi observada, mesmo havendo uma quase total sobreposição da curva de emissão do BEHP-PPV (doador) com a de absorção do P3HT (aceitador). A imiscibilidade entre os dois polímeros, confirmada por meio de imagens de AFM e EFM, juntamente com o maior tempo de vida do estado excitado do P3HT podem ser os fatores responsáveis pela ausência de mecanismos de transferência de energia nessas blendas.

Um OLED utilizando a blenda com 50% de P3HT como camada ativa foi fabricado e apresentou uma eficiência na emissão bem maior que os dispositivos fabricados com os polímeros puros. As curvas de eletroluminescência (EL) e fotoluminescência (PL) deste OLED apresentaram a mesma largura à meia altura, porém a EL mostrou-se deslocada para a região do vermelho. Tal deslocamento foi acentuado com o aumento da tensão aplicada sobre o dispositivo, indo em direção a um vermelho cada vez mais puro. Essa mudança na emissão do dispositivo ocorreu devido à redistribuição de cargas injetadas e sua conseqüente acumulação ao longo das camadas poliméricas e das interfaces. Concluímos que a EL da blenda é dominada pela configuração em que há injeção de buracos através dos domínios de BEHP-PPV. Um segundo OLED, utilizando a blenda com 25% de P3HT, foi também fabricado e apresentou resultados similares ao OLED com 50% de P3HT. O fato de esse dispositivo não atingir a mesma cor dominante na emissão se deve apenas à menor quantidade de P3HT na blenda.

Por fim, foram fabricados dois OLEDs, tendo bicamadas desses dois polímeros como camadas ativas, com o intuito de estudarmos separadamente as duas configurações de injeção de portadores de carga nas blendas. A análise dos espectros de EL mostrou um deslocamento para o verde com o aumento da tensão nos dispositivos, e não para o vermelho como nas

blendas. Este efeito foi causado principalmente pela existência de uma barreira de LiF entre as duas camadas poliméricas, o que não havia no caso das blendas. Essa barreira adicional para buracos contribuiu para que transições em maiores energias, dentro da camada de BEHP-PPV, fossem favorecidas. Assim, foi possível concluir que na bicamada em que os buracos são injetados através da camada de BEHP-PPV, a emissão é idêntica à da blenda com 50% de P3HT. Tal fato confirmou nossa suposição de que nos OLEDs das blendas, a configuração com injeção de buracos através do BEHP-PPV domina a emissão.

Apêndice:

Estimativa da distância média entre éxcitons no P3HT

Faremos aqui fazer uma estimativa do comprimento de extensão dos éxcitons no P3HT (ver página 46). Nosso ponto de partida será a seguinte expressão [81]:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{P}{\hbar\omega} - \frac{N}{\tau} = 0, \quad (1)$$

onde N é a densidade de estados eletrônicos populados, P é a potência média da luz incidente e τ é o tempo de vida dos éxcitons. Segundo essa equação, a população de éxcitons em um material pode variar de duas maneiras:

i) decaindo espontaneamente (radiativamente ou não) com um tempo de vida τ (segundo termo);

ii) sendo gerados pela absorção de luz, a uma taxa dada pelo número de fótons absorvidos por segundo (primeiro termo).

Uma vez que a absorção de fótons se dá em um volume, devemos dividir o primeiro termo na expressão anterior pelo volume da região onde ocorre esse fenômeno. Daí,

$$\frac{dN}{dt} = \left(\frac{P}{\hbar\omega} \cdot \frac{1}{A_{feixe} \cdot l} \right) - \frac{N}{\tau} = 0, \quad (2)$$

onde A_{feixe} é a área de incidência do laser e l é o comprimento de penetração da luz no material ($l = 1/\alpha$, onde α é o coeficiente de absorção). Sendo $P = I \cdot A_{feixe}$, temos:

$$\frac{I}{\hbar\omega l} - \frac{N}{\tau} = 0. \quad (3)$$

Portanto, a densidade de éxcitons por unidade de volume é dada por:

$$N = \frac{I\tau}{\hbar\omega l}. \quad (4)$$

Uma vez que utilizamos um laser pulsado, devemos colocar I em função da energia por pulso, ou seja:

$$I = \frac{P}{A} = \frac{1}{A} \cdot \frac{u}{\Delta t}, \quad (5)$$

onde u é a energia por pulso ($u = P/10$ Hz) e Δt é a duração de cada pulso (4 ns). Utilizando uma potência de 0,5 mW e o diâmetro do *spot* do laser de 0,1 mm, temos $I = 1,25 \times 10^{12}$ W/m². Para o cálculo da densidade de éxcitons, utilizaremos os seguintes parâmetros: $l \sim 100$ nm (espessura média do filme), $\tau \sim 500$ ps e $\hbar\omega \sim 2,0$ eV. Com isso, obtemos $N = 1,95 \times 10^{28}$ m⁻³.

Tendo a densidade de éxcitons, podemos estimar a distância média d entre os éxcitons:

$$d = N^{-1/3}. \quad (6)$$

O que nos dá uma distância média entre os éxcitons do P3HT da ordem de 0,4 nm.

Referências

- [1] - C. K. Chiang, C. R. Fincher Jr, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Physical Review Letters*, **39**, 1098 (1977).
- [2] - http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/
- [3] - A. J. Heeger, *Reviews of Modern Physics*, **73**, 681 (2001).
- [4] - H. Shirakawa, *Reviews of Modern Physics*, **73**, 713 (2001).
- [5] - A. G. MacDiarmid, *Reviews of Modern Physics*, **73**, 701 (2001).
- [6] - C. Reese, M. Roberts, M. Ling and Z. Bao, *Materials Today*, **7**, 20 (2004).
- [7] - A. Salleo, *Materials Today*, **10**, 38 (2007).
- [8] - A. Dodabalapur, *Materials Today*, **9**, 24 (2008).
- [9] - A. Facchetti, *Materials Today*, **10**, 28 (2007).
- [10] - E. J. Meijer, D. M. de Leeuw, S. Setayesh, E. van Veenendaal, B.-H. Huisman, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, U. Scherf, T. M. Klapwijk, *Nature Materials*, **2**, 678 (2003).
- [11] - G. Wang, D. Moses, A. Heeger, H.-M. Zhang, M. Narasimhan, R. E. Demaray, *Journal of Applied Physics*, **95**, 1 (2004).
- [12] - G. Wang, J. Swensen, D. Moses, A. J. Heeger, *Journal of Applied Physics*, **93**, 6137 (2003).
- [13] - N. S. Sariciftci, *Materials Today*, **7**, 36 (2004).
- [14] - A. C. Mayer, S. Scully, B. E. Hardin, M. W. Rowell, M. McGehee, *Materials Today*, **10**, 28 (2007).

- [15] - M. Al-Ibrahim, H.-K. Roth, M. Schroedner, A. Konkin, U. Zhokhavets, G. Gobsch, P. Scharff, S. Sensfuss, *Organic Electronics*, **6**, 65 (2005).
- [16] - M. Al-Ibrahim, H.-K. Roth, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Sensfuss, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **85**, 13 (2005).
- [17] - V. Sholin, J. D. Olson, S. Carter, *Journal of Applied Physics*, **101**, 12311 (2007).
- [18] - D. Braun, *Materials Today*, **5**, 32 (2002).
- [19] - J. H. Park, O. Ok Park, J. K. Kim, J.-W. Yu, Y. C. Kim, *Current Applied Physics*, **6**, 640 (2006).
- [20] - H. Yamamoto, J. Wilkinson, J. P. Long, K. Bussman, *Nano Letters*, **5**, 2485 (2005).
- [21] - M. Berggren, O. Inganäs, G. Gustafsson, J. Rasmusson, M. R. Andersson, T. Hjertberg, O. Wennerström, *Nature*, **372**, 444 (1994).
- [22] - N. Ananthakrishnan, G. Padmanaban, S. Ramakrishnan, J. R. Reynolds, *Macromolecules*, **38**, 7660 (2005).
- [23] - P. E. Burrows, S. R. Forrest, S. P. Sibley, M. E. Thompson, *Applied Physics Letters*, **69**, 2959 (1996).
- [24] - A. Cirpan, L. Ding, F. E. Karasz, *Synthetic Metals*, **150**, 195 (2005).
- [25] - D. M. Johansson, G. Srdanov, G. Yu, M. Theander, O. Inganäs, M. R. Andersson, *Macromolecules*, **2000**, 2525 (2000).
- [26] - <http://www.dodevice.com/roll-to-roll-oleds-are-the-wallpapers-of-the-future/>
- [27] - <http://www.crunchgear.com/2008/03/11/new-oled-manufacturing-process-from-ge-means-oleds-are-actually-going-to-be-practical-soon/>

- [28] - J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackey, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
- [29] - C.-L. Pai, C.-L. Liu, W.-C. Chen, S. A. Jenekhe, *Polymer*, **47**, 699 (2006).
- [30] - Z.-J. Qi, W.-D. Feng, Y.-M. Sun, D.-Z. Yan, Y.-F. He, J. Yu, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **18**, 869 (2007).
- [31] - P. S. O. Patrício, H. D. R. Calado, F. A. C. de Oliveira, A. Righi, B. R. A. Neves, G. G. Silva, L. A. Cury, *Journal of Physics - Condensed Matter*, **18**, 7529 (2006).
- [32] - G. Trattnig, G. Langer, A. Pogantsch, W. Kern, H.-H. Hörhold, H. Tillmann, U. Scherf, E. Zojer, *Synthetic Metals*, **137**, 1027 (2003).
- [33] - A. P. Kulkarni, X. Kong, S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, **39**, 8699 (2006).
- [34] - D. A. M. Egbe, T. Kietzke, B. Carbonnier, D. Mühlbacher, H.-H. Hörhold, D. Neher, T. Pakula, *Macromolecules*, **37**, 8863 (2004).
- [35] - R. Gupta, J. Y. Park, V. I. Srdanov, A.J. Heeger, *Synthetic Metals*, **132**, 105 (2002).
- [36] - L. Liao, Y. Pang, *Journal of Materials Chemistry*, **11**, 3078 (2001).
- [37] - G. Mauthner, H. Plank, E. J. W. List, F. P. Wenzl, M. Bouguettaya, J. R. Reynolds, *Physical Review B*, **74**, 085208 (2006).
- [38] - Y. Kanai, J. C. Grossman, *Nano Letters*, **8**, 908 (2008).
- [39] - E. Kymakis, G. A. Amaratunga, *Journal of Applied Physics*, **99**, 084302 (2006).
- [40] - K. W. Lee, S. P. Lee, H. Choi, K. H. Mo, J. W. Jang, *Applied Physics Letters*, **91**, 023110 (2007).

- [41] - Q. Liu, J. Mao, Z. Liu, N. Zhang, Y. Wang, L. Yang, S. Yin, Y. Chen, *Nanotechnology*, **19**, 115601 (2008).
- [42] - B. Pradhan, S. K. Batabyal, A. J. Pal, *Applied Physics Letters*, **88**, 093106 (2006).
- [43] - P. R. Somani, S. P. Somani, E. Flahaut, M. Umeno, *Nanotechnology*, **18**, 185708 (2007).
- [44] - S.-H. Choi, H. Song, I. K. Park, J.-H. Yum, S.-S. Kim, S. Lee, Y.-E. Sung, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **179**, 135 (2006).
- [45] - V. I. Klimov, S. A. Ivanov, J. Nanda, M. Achermann, I. Bezel, J. A. McGuire, A. Piryatinski, *Nature*, **447**, 441 (2007).
- [46] - http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/724/741576/chapter_01.html
- [47] - <http://www.orgworld.de/>
- [48] - G. Malliaras, R. Friend, *Physics Today*, **58**, 53 (2005).
- [49] - D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Prentice-Hall (1995).
- [50] - G. Bastard, *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*, Les Éditions de Physique (1992).
- [51] - W. Barford, *Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers*, Oxford Science Publications (2005), cap. 8.
- [52] - F. A. C. Oliveira, *Dissertação de Mestrado*, UFMG (2004).
- [53] - <http://www.olympusmicro.com/primer/java/jablonski/jabintro/>
- [54] - M. M. Alam, C. J. Tonzola, S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, **36**, 6577 (2003).

- [55] - T.-W. Lee, O Ok Park, H. N. Cho, J.-M. Hong, C. Y. Kim, Y. C. Kim, *Synthetic Metals*, **122**, 437 (2001).
- [56] - A. Composeo, E. Mele, L. Persano, D. Pisignano, R. Cingolani, *Physical Review B*, **73**, 165201 (2006).
- [57] - B. H. Hamadani, D. Natelson, *Applied Physics Letters*, **84**, 443 (2004).
- [58] - D. A. Seanor (ed.), *Electrical Properties of Polymers*, Academic Press, 1982.
- [59] - P. Andersson, N. D. Robinson, M. Berggren, *Synthetic Metals*, **150**, 217 (2005).
- [60] - H. J. Lee, A. R. Johnson, J. Kanicki, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **53**, 427 (2006).
- [61] - H. Wu, F. Huang, J. Peng, Y. Cao, *Organic Electronics*, **6**, 118 (2005).
- [62] - N.-H. You, J. Y. Lee, H. C. Ko, J. H. Kim, H. Lee, *Synthetic Metals*, **151**, 218 (2005).
- [63] - http://en.wikipedia.org/wiki/CIE_1931_color_space (ver Anexo I).
- [64] - http://www-cvrl.ucsd.edu/database/data/cmfs/ciexyz31_1.txt
- [65] - A. Babel, S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, **37**, 9835 (2004).
- [66] - R. Gupta, M. Stevenson, A. J. Heeger, *Journal of Applied Physics*, **92**, 4874 (2005).
- [67] - T.-W. Lee, O Ok Park, H. N. Cho, J.-M. Hong, C. Y. Kim, Y. C. Kim, *Synthetic Metals*, **122**, 437 (2001).
- [68] - Y. Zhu, R. D. Champion, S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, **39**, 8712 (2006).
- [69] - N. P. Wells, B. W. Boudaris, M. A. Hillmyer, D. A. Blank, *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 15404 (2007).

- [70] - G. R. Hayes, I. D. W. Samuel, R. T. Phillipis, *Physical Review B*, **52**, 11569 (1995).
- [71] - L. Smilowitz, A. Hays, A. J. Heeger, G. Wang, J. E. Bowers, *Journal of Chemical Physics*, **98**, 6504 (1993).
- [72] - Z. Chiguvare and V. Dyakonov, *Physical Review B*, **70**, 235207 (2004).
- [73] - H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science*, **280**, 1741 (1998).
- [74] - F. A. C. Oliveira, L. A. Cury, A. Righi, R. L. Moreira, P. S. S. Guimarães, F. M. Matinaga, M. A. Pimenta, R. A. Nogueira, *Journal of Chemical Physics*, **119**, 9777 (2003).
- [75] - Y. Li, A. Rizzo, M. Mazzeo, L. Carbone, L. Manna, R. Cingolani, G. Gigli, *Journal of Applied Physics*, **97**, 113501 (2005).
- [76] - F. Zhu, B. Low, K. Zhang, S. Chua, *Applied Physics Letters*, **79**, 1205 (2001).
- [77] - D.-H. Hwang, M.-J. Park, C. Lee, *Synthetic Metals*, **152**, 205 (2005).
- [78] - Z. Chiguvare, J. Parisi, and V. Dyakonov, *Journal of Applied Physics*, **94**, 2440 (2003).
- [79] - Y. Jin, J. Kim, S. Heum Park, H. Kim, K. Lee, and H. Suh, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **26**, 1807 (2005).
- [80] - G.-K. Ho, H.-F. Meng, S.-C. Lin, S.-F. Horng, C.-S. Hsu, L.-C. Chen, S.-M. Chang, *Applied Physics Letters*, **85**, 4576 (2004).
- [81] - A. Yariv, *Optical Electronics*, 4^a. ed., Saunders College Publishers, 1991.

Blends of poly[2-(2',5'-bis(2'-ethyl-hexyloxy)phenyl)-1,4-phenylenevinylene] and poly(3-hexylthiophene) as base materials for broad band light emission devices

M. Valadares,^{1,a)} I. Silvestre,¹ H. D. R. Calado,² B. R. A. Neves,¹ P. S. S. Guimarães,¹ and L. A. Cury¹

¹*Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais 31270-901, Brazil*

²*Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais 31270-901, Brazil*

(Received 2 April 2008; accepted 23 June 2008; published online 29 August 2008)

Photoluminescence (PL) and electroluminescence (EL) emission from blended films composed by poly[2-(2',5'-bis(2'-ethyl-hexyloxy)phenyl)-1,4-phenylenevinylene] (BEHP-PPV) and poly(3-hexylthiophene) (P3HT) conjugated polymers with different relative concentrations are investigated. The main changes observed on the PL spectra of the blended films with temperature and excitation power are associated to an increase of the emission efficiency of the P3HT constituent. The EL spectrum of a light emission device (LED) fabricated with the BEHP-PPV:P3HT blend presents a similar broad emission as in the PL measurement but shifted to higher wavelengths. The blended LEDs show a significantly higher emission efficiency than the LEDs made with the pure constituents. The apparent color of the blended LED shifts to a purer red as the applied voltage is increased. This tuning capacity was interpreted as due to a change in the effective gap of the blend caused by the redistribution of injected carriers in the BEHP-PPV:P3HT interfaces under bias. These characteristics make the BEHP-PPV:P3HT blend a very attractive material for fabrication of efficient red LEDs. © 2008 American Institute of Physics.

[DOI: [10.1063/1.2973038](https://doi.org/10.1063/1.2973038)]

I. INTRODUCTION

Photophysical properties of conjugated polymer materials¹⁻⁹ represent an important field of research for the understanding of basic physics and technological applications of electronic and optoelectronic devices.^{10,11} The investigation of blends of polymeric materials¹²⁻¹⁸ has been a natural extension since different aspects of the constituent polymeric materials can be combined to create new compounds with wider potential applications. Regarding blends of conjugated polymers, the interest resides in the challenge of understanding complex structure against property relationships. Conjugated polymer blends have actually been employed in order to obtain larger emission photoluminescence (PL) bands for white light emission device (LED) applications.¹⁹⁻²² In blended systems, energy transfer mechanisms between donor and acceptor molecules can also occur.²³⁻²⁸ Despite of being interesting from the photophysics point of view, an energy transfer mechanism is not suitable for broad band LED applications, unless it can be used to favor a more homogeneous intensity pattern. In this work, we study blended films of poly[2-(2',5'-bis(2'-ethyl-hexyloxy)phenyl)-1,4-phenylenevinylene] (BEHP-PPV) and poly(3-hexylthiophene) (P3HT) at different relative concentrations. The BEHP-PPV has been announced as a conjugated polymer with increased stability compared to other

PPV derivatives,^{29,30} which is an important factor for technological applications. The P3HT, as well, has been extensively used for electric and photovoltaic applications.³¹⁻³⁶ Despite the potential applications of both materials, there are no works treating blends of BEHP-PPV:P3HT in the literature. In this work, the morphological and photophysical characteristics of BEHP-PPV:P3HT blends were investigated and LEDs made with these blends were studied. The morphological characteristics of the blended films obtained by atomic force microscopy (AFM) and also by electric force microscopy (EFM) show a segregation phase between the P3HT and BEHP-PPV materials. Even though the BEHP-PPV emission matches quite totally the P3HT absorption spectral region, no effect due to radiative or nonradiative energy transfer (Förster mechanism) from BEHP-PPV to P3HT was observed. The PL analysis of the blended films with increasing excitation laser power at room and low temperatures demonstrated that the main contribution to the final shape of the spectra comes from the P3HT emission properties. The immiscibility of these polymers and the relatively long excited state lifetimes of the P3HT acceptor molecules could be in part the explanation for the fact that energy transfer does not occur.^{12,37} On the other hand, a broad emission region in the visible range was observed for blended films. The broadest emission spectrum was obtained for 50% P3HT relative concentration in the blend. The LED fabricated using this blend as the active layer also presented a broad band electroluminescence (EL) region, with the peak intensity shifting to higher wavelengths with increasing bias. The LED emis-

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed. Tel.: +55-31-34095627. FAX: +55-31-34095600. Electronic mail: marcelov@fisica.ufmg.br.

sion characteristics agree with the interpretation that injected carriers induce an effective highest occupied molecular orbital-lowest unoccupied molecular orbital (HOMO-LUMO) bending at each internal BEHP-PPV:P3HT interfaces of the blended material, decreasing the emission gap and reducing the BEHP-PPV contribution to the emission spectrum. The fact that the emission characteristics of LEDs fabricated with pure BEHP-PPV and P3HT materials do not present any dependence on the applied bias also favors this interpretation.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

The polymerization procedure of the regiochemical P3HT used in this work is described in Ref. 17. The BEHP-PPV was acquired from Aldrich. Solutions of pure P3HT and BEHP-PPV conjugated polymers were prepared by dissolving them into chloroform (CHCl_3) solvent and subsequently stirred for 7 days. Both solutions had concentrations of 15 mg/ml. Seven blend solutions of BEHP-PPV:P3HT, with 0.1%, 0.6%, 1.0%, 2.0%, 25%, 50%, and 75% relative concentration of P3HT, were prepared by mixing the appropriate volumes of the corresponding polymers. The samples with lower P3HT relative concentrations (0.1%, 0.6%, 1.0%, and 2.0%) were specially prepared in order to investigate energy transfer effects via radiative and/or the Förster mechanism.²⁸ Spin-coated films from each final solution were done at 500 rpm inside a glove box under inert atmosphere. AFM of the spin-casting samples with higher P3HT relative concentration were performed in order to get information about the surface of the blended films. In particular, EFM was employed in order to confirm the presence of two separated phases with different electrical properties. The AFM and EFM measurements were performed with a Nanoscope IV Multimode (Veeco Instruments) on intermittent contact mode using conventional silicon cantilevers. Phase contrast and topographic images were acquired simultaneously. Although phase images are not very sensitive to height differences, they are very sensitive to topographic features such as borders and also to compositional differences, enabling the differentiation of polymers within the blend.³⁸

PL spectra of the blended and pure films were measured at different temperatures and different excitation laser powers. All samples were put together inside an immersion cryostat under vacuum for the measurements at room temperature, and under helium atmosphere for low temperature measurements. This was done in order to avoid any photo-oxidation effect. The cryostat was mounted on top of a XY-driver, which has enabled us to change samples by small displacements without losing the optical adjustment. A Q-switched Nd:YAG (yttrium aluminum garnet) laser emitting at 355 nm was used as the excitation source. The PL emission was collected in a backscattering configuration and focused into an Ocean Optics USB2000 Miniature Fiber Optic Spectrometer. The absorption (ABS) spectra were obtained using a spectrophotometer Jenway 6400 with a cold finger cryostat adjusted inside its sample chamber.

The LED structures for the 50% relative concentration of P3HT in the blend and for the pure BEHP-PPV and P3HT

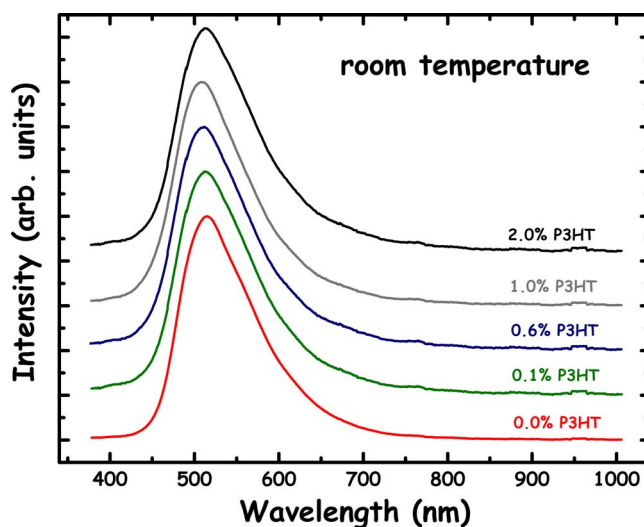


FIG. 1. (Color online) The PL spectra for the pure BEHP-PPV and for the relative lower P3HT concentrations of 0.1%, 0.6%, 1.0%, and 2.0% at room temperature. All spectra are normalized for better comparison.

materials were fabricated with the respective active layers sandwiched by fluoride thin oxide (FTO) and aluminum layers, respectively the anode and cathode contacts. In all structures a [poly(ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulphonic acid)] (PEDOT-PSS) layer was deposited by spin coating at 1000 rpm between the FTO contact layer and the active layer. A thin LiF (lithium fluoride) layer (~ 2 nm) was evaporated over the polymeric layer before evaporating the aluminum contact. The EL emission was detected by the same Ocean Optics USB2000 Miniature Fiber Optic Spectrometer as in the PL measurements.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The PL spectra for the samples with lower relative P3HT concentrations shown in Fig. 1 present practically the same shape of the pure BEHP-PPV donor material. No feature indicative of an enhancement of the P3HT acceptor emission due to a possible energy transfer process¹² was observed in any of these films. This is demonstrated for the blend with 1.0% P3HT relative concentration in Fig. 2, which shows PL spectra for several excitation laser powers. More significant changes in the shape of the PL and absorption spectra were observed for the blends with higher P3HT relative concentrations. The PL and ABS spectra for the pure BEHP-PPV and P3HT materials and the blends with 25%, 50%, and 75%, relative P3HT concentrations are shown in Figs. 3(a) and 3(b), respectively. In both PL and ABS sets of spectra, the lineshape variation with increasing relative P3HT concentration can be observed. Qualitatively, the same behavior is found at low temperatures. Figure 4 shows a sequence of PL spectra for the blends with higher P3HT relative concentrations, obtained at different incident laser powers and at 60 K. It is apparent that the blends with high P3HT relative concentration also do not show any characteristic, which could be related to an energy transfer mechanism from BEHP-PPV (donor) to P3HT (acceptor). The PL spectra shown in Fig. 4 were, however, very useful to point out the cause responsible for the expressive differences in the emis-

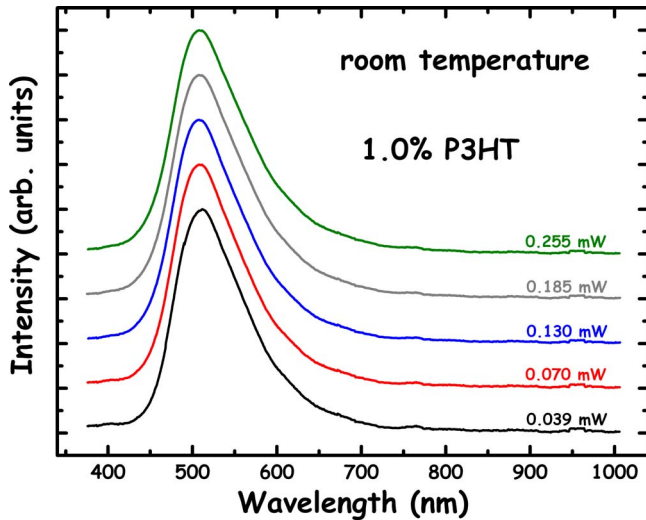


FIG. 2. (Color online) PL spectra for the blend with 1.0% P3HT relative concentration at different incident laser powers at room temperature. All spectra are normalized for better comparison.

sion features found in these samples. The wavelength position of the P3HT pure electronic transition (00) peak, represented by the solid vertical line in Figs. 4(a)–4(c), is taken as a reference. From this reference point, we see that the 00 peak for P3HT increases in intensity with increasing excitation laser power. Simultaneously with the 00 P3HT behavior

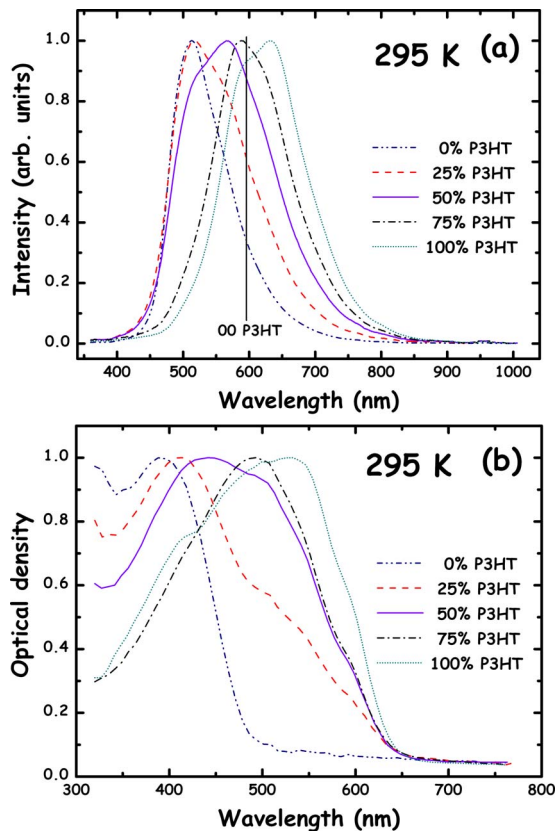


FIG. 3. (Color online) (a) PL and (b) absorption spectra at room temperature for the blends with 0.0%, 25%, 50%, 75%, and 100% P3HT relative concentration. For the PL spectra, the excitation laser power was 0.300 mW. The solid vertical line in (a) shows the wavelength position of the zero-phonon emission peak for P3HT.

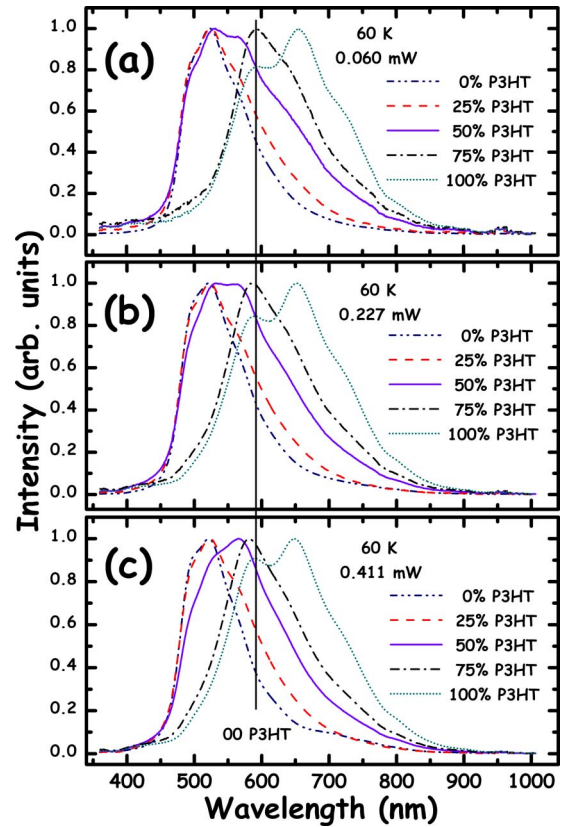


FIG. 4. (Color online) Normalized PL spectra for the samples with 0.0%, 25%, 50%, 75%, and 100% P3HT relative concentration at 60 K and excitation laser powers of (a) 0.060 mW, (b) 0.227 mW, and (c) 0.411 mW. The solid vertical line represents the wavelength position of the 00 electronic transition peak of the P3HT conjugated polymer.

we note that as the power increases, the following occur. (i) The PL spectrum of the 75% P3HT blend changes little in shape and its maximum intensity remains practically at the same position of the 00 P3HT peak. (ii) The PL spectrum of the 50% P3HT blend changes more significantly, with light emission shifting toward the reference line. Its maximum intensity at high power, Fig. 4(c), corresponds to the higher contribution of the 00 P3HT peak for the final shape of the spectrum. (iii) The PL spectrum of the 25% P3HT blend also changes, shifting slightly toward the reference line, which also indicates that the contribution of the 00 P3HT peak for the final shape of the spectrum is increasing with excitation power. This general behavior is also observed at room temperature.

At room temperature, the pure BEHP-PPV quantum emission efficiency (estimated from the relative increase of the integrated PL intensity as a function of excitation laser power) is higher than the P3HT one. However, at low temperatures, an inversion occurs and the P3HT quantum emission efficiency becomes higher. Comparing the PL and ABS spectra for the P3HT pure material (Fig. 5), we can see that self-absorption effects are expected to be important, especially for the spectral region of the P3HT 00 emission peak. The overlapping of the PL and ABS spectra of the BEHP-PPV in turn (see Fig. 3) shows that self-absorption in this material can be neglected. In fact, the self-absorption of P3HT does not favor the observed enhancement with excita-

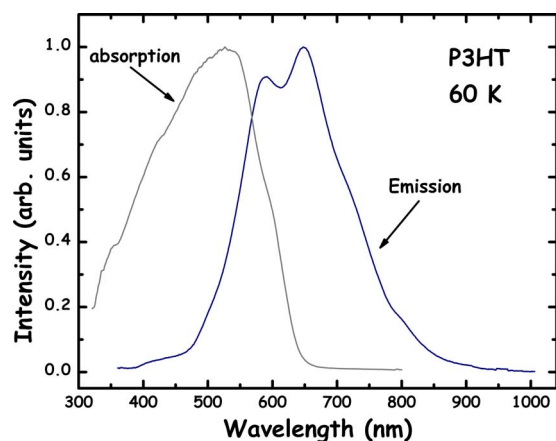


FIG. 5. (Color online) PL and absorption spectra for the pure P3HT conjugated polymer at low temperature. The overlapping region of the spectra puts in evidence the relatively high degree of self-absorption in this material, especially at the position of the 00 peak (around 590 nm). The spectra are normalized for better comparison.

tion power of its 00 peak. However, with increasing excitation laser power, the electronic states corresponding to the 00 peak transitions become more and more populated and, therefore, are in opposition to a supplemental self-absorption. The P3HT emission rate would then increase, as it was observed, as a result of the saturation in the self-absorption. Note also in Fig. 4 that the increase of the P3HT 00 peak relative to its first vibronic band with increasing excitation laser power. This is expected mainly at low temperatures where the energy gap of conjugated polymers decreases due to a relative increase of the conjugation length of the molecules, causing a higher delocalization of the π -electrons, which in turn leads to a lower interaction of the π -electrons with the vibrational modes,³⁹ favoring the enhancement of the 00 pure electronic transition peak. Thus, all changes observed in the spectra of the blends with higher relative P3HT concentrations seem to be straightforwardly related to the behavior of the electronic transition peak of the P3HT spectra.

Phase contrast AFM images of the blended films at 25%, 50%, and 75% relative concentration of P3HT are shown in Fig. 6. The dark and light regions correspond to P3HT and BEHP-PPV materials, respectively. The analysis of the AFM images shows phase segregation between P3HT and BEHP-PPV and has enabled us to confirm the nominal relative P3HT concentration in the blends. Figure 7 shows phase contrast images [Figs. 7(a) and 7(c)] and their corresponding EFM images [Figs. 7(b) and 7(d)] for the blended films at 50% and 75% P3HT relative concentrations. The EFM images were obtained by applying a potential of 5 V between the probe and the film surface while scanning in noncontact with the surface and recording frequency shifts in the cantilever resonant frequency. Therefore, in EFM images, darker regions correspond to higher conductivity regions, unambiguously identifying P3HT domains.⁴⁰ The EFM images have thus confirmed the phase segregation between P3HT and BEHP-PPV, conferring to this blend an immiscibility characteristic.

Therefore, the optical properties of the blends with rela-

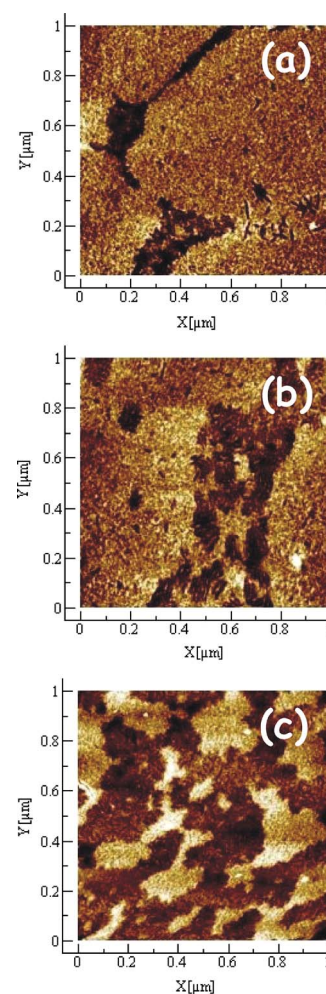


FIG. 6. (Color online) Phase contrast images obtained by AFM for the blended films with (a) 25%, (b) 50%, and (c) 75% P3HT relative concentrations. The area of all images is $1.0 \times 1.0 \mu\text{m}^2$ with the dark and light regions corresponding to the P3HT and BEHP-PPV materials, respectively.

tively higher P3HT concentrations can be well explained by taking into account only the behavior of their PL intensity features. Relative higher P3HT concentrations in the blend lead to a segregation phase of the constituents materials. This does not enable the P3HT acceptor molecules to be dispersed and get closer to BEHP-PPV donor molecules. Not even in the blends at relative lower P3HT concentrations, where the P3HT molecules are embedded in the BEHP-PPV matrix, any energy transfer effect stimulating a higher PL emission from the P3HT acceptor has been observed. In addition to the limit distance given by the Förster radius between donor and acceptor molecules, there is another important factor for energy transfer mechanisms, which is the excited-state lifetime of the acceptor. The longer the excited-state lifetime of the acceptor is, the lower is the probability of an energy transfer mechanism from the surrounding excited donors to acceptors. The excited-state lifetime for P3HT determined by Wells *et al.*⁴¹ is (500 ± 16) ps. This value is independent of the emission energy and molecular weight. For various types of poly(phenylene-vinylene) (PPV) derivatives, the excited-state lifetimes found in the literature^{28,42,43} are of the order of (240 ± 30) ps or less. Thus, the nonobservation of the energy transfer effect, radiative or nonradiative, in our BEHP-

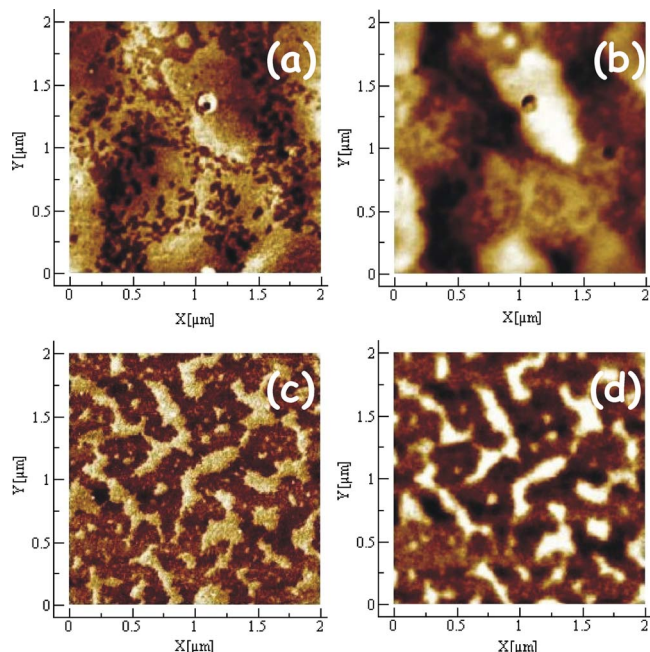


FIG. 7. (Color online) Phase contrast AFM images and their correspondent EFM images for the blended films at 50% [(a) and (b), respectively] and 75% [(c) and (d), respectively] relative P3HT concentrations. The EFM images were obtained by applying a potential of 5 V between the probe and the film surface. Dark regions in the phase contrast images (P3HT material) also correspond to dark regions in the EFM images, which are the indications of a higher conductivity material, enabling, thus, the identification of the P3HT and BEHP-PPV regions. The area of all images is $2.0 \times 2.0 \mu\text{m}^2$.

PPV:P3HT blends is at least qualitatively explained. Our experimental PL results have confirmed that energy transfer effects are very improbable in this kind of blends but have also showed that the higher stability of the BEHP-PPV,^{29,30} the relatively small exciton diffusion length in P3HT (Ref. 44) and the immiscible character of the BEHP-PPV and P3HT polymers confers to this blend the formation of domains with individual optical and electrical characteristics, which can result in a final broad emission very suitable for applications in broad band LEDs.

LED structures for the 50% P3HT relative concentration in the blend and for the pure BEHP-PPV and P3HT materials were fabricated in order to verify the EL properties of the respective films. Figure 8 shows the EL of the three LEDs at a bias approximately 1 V above the threshold. Note that the emission efficiency of the blended structure is significantly higher than those of both pure LEDs. The higher emission efficiency of the blended LED is observed for all biases. In addition, we also find that LEDs fabricated with the blend can be operated at biases up to 7 V above threshold, similar to the values for the BEHP-PPV LEDs, while LEDs fabricated with P3HT typically withstand a maximum of 2 V above threshold. These properties make the BEHP-PPV:P3HT blend a very attractive material for fabrication of efficient LEDs. The broad band EL spectrum observed for the LED with the active layer made with the blend of 50% P3HT relative concentration occurs at wavelength positions higher than the corresponding PL spectrum [Fig. 9(a)]. The small but clear shift of the EL spectrum to higher wave-

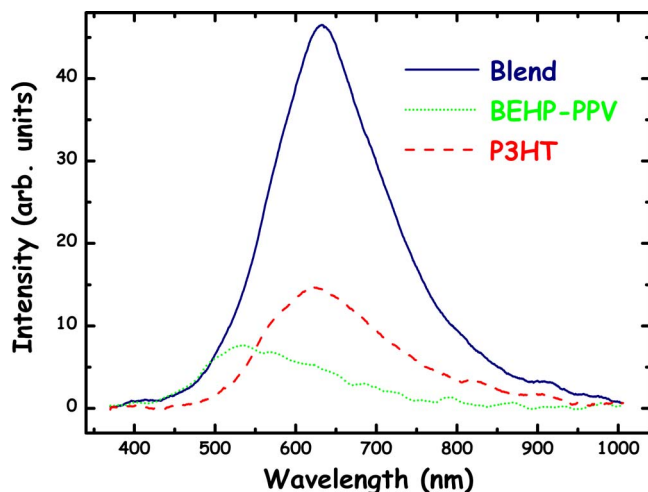


FIG. 8. (Color online) EL spectra for LEDs made with the 50% P3HT relative concentration blend and pure BEHP-PPV and P3HT at a bias approximately 1 V above the threshold bias.

lengths with increasing applied bias is shown in Fig. 9(b). The respective 1931-CIE (Comission Internationale d'Eclairage) coordinates of each spectrum in Fig. 8(b) are as follows: (0.604, 0.363) at 7.9 V, (0.636, 0.342) at 9.5 V, (0.655, 0.336) at 11.7 V, and (0.662, 0.328) at 14.7 V. These coordinates indicate the shift of the apparent color of the LED to a more pure red emission (the border of the chromaticity diagram) as the bias is increased. The contribution of the BEHP-PPV to the final shape of the EL spectrum de-

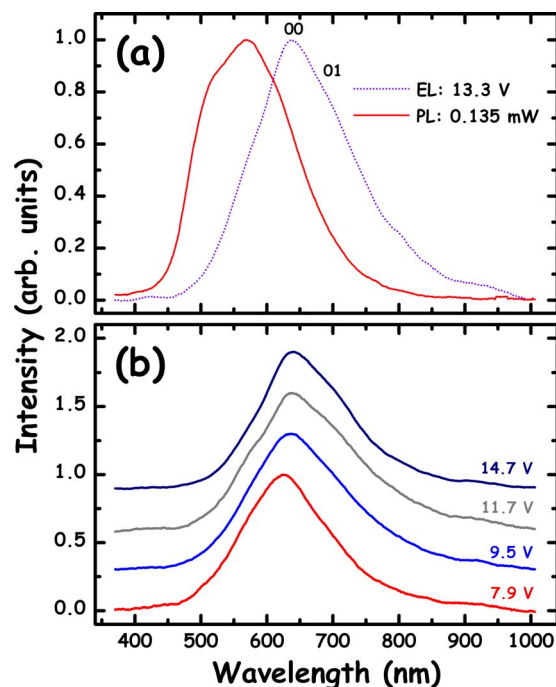


FIG. 9. (Color online) (a) PL spectrum of the blend at 50% P3HT relative concentration obtained for an excitation laser power of 0.135 mW, and the EL spectrum obtained at 13.3 V for the same blended layer in a LED structure. The full width at half maximums are 173 nm for the PL spectrum and around 175 nm for the EL spectra, respectively. The 00 and 01 labels correspond to the pure electronic and the first vibronic transitions in the P3HT material, respectively. (b) EL spectra showing the shift of the LED peak emission with bias, at 7.9, 9.5, 11.7, and 14.7 V applied biases.

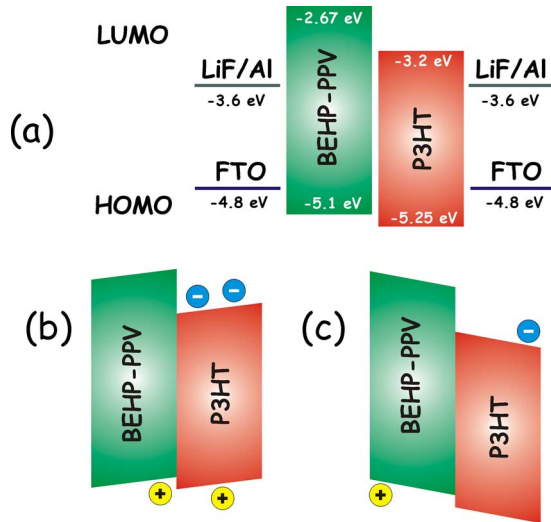


FIG. 10. (Color online) (a) HOMO-LUMO lineup for the BEHP-PPV:P3HT internal interfaces in the blended material. The work functions of the aluminum/lithium fluoride and the FTO layers are shown in both sides. [(b) and (c)] Schematic diagrams of the bending effect caused by the injected carriers into the internal BEHP-PPV and P3HT domains, inducing electron-hole localization mainly into the P3HT domains and at the BEHP-PPV:P3HT interfaces.

increases considerably compared to the PL spectrum. This can be seen in Fig. 9(a). Note in particular that the EL spectrum does not present the shoulder due to the BEHP-PPV emission around 500 nm, which is clearly seen in the PL spectrum. The higher contribution of the P3HT component to the EL spectrum qualitatively agrees with the higher emission efficiency of the P3HT as seen in the PL studies for the blended films with relatively high P3HT concentrations. Although the EL shows an expressive decrease in the effective gap of the blended active layer [Fig. 9(a)] the main features on the EL spectrum, corresponding to the P3HT pure electronic (00 peak) and the first vibronic (01 peak) transitions, present the same separation as in the PL characteristics [see Fig. 9(a)]. The relative positions and emission intensities of the electronic transitions in the P3HT are then not so affected by the applied voltage. The decrease of the contribution of the BEHP-PPV to the EL spectrum, however, is a strong indicative that carrier migration is occurring in this blended system.

A clear dependence on voltage of blended-polymer LED emission was reported in Refs. 45 and 46. The common point of these works and ours is that the applied voltage leads to a variation of the LED apparent color. In Ref. 45, the authors explain this effect as being due to energy transfer and charge transfer mechanisms. In Ref. 46, the explanation is given only in terms of an energy transfer mechanism. For our BEHP-PPV:P3HT LEDs, we attribute the shift of the LED color with applied bias to the band lineup of a BEHP-PPV:P3HT interface shown in Fig. 10(a), which presents the HOMO-LUMO energy positions for both materials and the work functions for the aluminum/lithium fluoride and for the FTO. The HOMO-LUMO energy positions for the P3HT and for the BEHP-PPV were taken from Refs. 47 and 48, respectively. In the LED structure, the Al/LiF and the FTO/PEDOT-PSS layers are in contact directly with both BEHP-

PPV and P3HT immiscible domains distributed in both surfaces of the blended film. Figures 10(b) and 10(c) show the two possible configurations for the immiscible domains under an applied bias. Both configurations coexist under the same bias inside the blended material. Holes injected into the BEHP-PPV domains [Fig. 10(b)] will migrate into the P3HT domains, with some probability to be localized at the BEHP-PPV:P3HT interfaces, while electrons injected into the P3HT will have a relatively high probability to be localized at these interfaces. Thus, the configuration shown in Fig. 10(b) leads to a predominance of carriers in the P3HT domains or at the BEHP-PPV:P3HT interfaces, with the recombination energy closer to the P3HT gap. For the domains in the blend that correspond to the case shown in Fig. 10(c), holes are injected into the P3HT and will migrate toward the BEHP-PPV side of the interface while electrons injected into the BEHP-PPV side will drift toward the P3HT region. Thus, for such domains, electron-hole separation leads to a decrease in luminescence efficiency. The EL of the blended material comes, therefore, predominantly from domains such as that shown in Fig. 10(b), with the recombination energy at or close to the P3HT gap, thus explaining the reduced importance of the BEHP-PPV contribution to the EL as compared to the PL. Further bending of the HOMO-LUMO profile due to increases in the applied bias leads to lower emission energies for those recombination processes occurring at the BEHP-PPV:P3HT interfaces, as observed experimentally. It is interesting to note that the emission energy of the LEDs fabricated with pure BEHP-PPV and P3HT does not change under bias, providing further evidence that it is the bending of the BEHP-PPV:P3HT HOMO-LUMO structure that controls the emission characteristics of the LED made with the polymer blend.

The two possible interface configurations [Figs. 10(b) and 10(c)] give rise to a new perspective of using bilayers as active layers in LEDs. With the correct choice of the HOMO-LUMO offset of the polymeric constituents, we can have accumulation regions for electrons and holes at the interface in order to observe a broader emission and a larger tuning capability as a function of the applied voltage. Supplemental electron and hole blocking layers can be also constructed at the bilayer interface to allow more effective accumulation regions.

IV. CONCLUSIONS

Optical properties of BEHP-PPV:P3HT blended films with different P3HT relative concentrations have been studied with increasing excitation laser power and with decreasing temperature. The main changes observed in the evolution of the spectra were explained by the intensity features that come from the contribution of the emission of the P3HT conjugated polymer constituent. No effect that could be linked to radiative or nonradiative energy transfer mechanisms was observed despite the apparently favorable overlap between the emission spectrum of BEHP-PPV (donor) and the absorption spectrum of P3HT (acceptor). The immiscibility of these conjugated polymers, confirmed by AFM and EFM images of the blends, and also the relatively higher

excited-state lifetimes of the P3HT acceptor, can be at the origin of this result. The EL spectrum of the blended LED with the active layer of 50% relative P3HT concentration also shows a broad band emission, as obtained in the PL of the respective blended layer, but with a corresponding gap energy decreased. The apparent color determined by the 1931-CIE coordinates shifts to a purer red as the bias is increased. The LEDs made with the BEHP-PPV:P3HT blend show a significantly higher emission efficiency than the LEDs made with the pure constituents of the blend. These characteristics make the BEHP-PPV:P3HT blend a very attractive material for fabrication of efficient red LEDs. The shift of the gap for the LED emission and its dependence on the applied bias was interpreted as a consequence of injected carrier redistribution through the BEHP-PPV:P3HT interfaces into the blend, an interpretation which is further supported by the decrease of the BEHP-PPV contribution to the EL emission and by the fact that in the pure BEHP-PPV and P3HT, without such interfaces, the EL and PL spectra present practically the same gap, without dependence on applied bias. The results reported here open new perspectives to investigate different blends and bilayer systems formed with immiscible conjugated polymers, where energy transfer effects does not contribute to the final EL emission. In our specific case the BEHP-PPV could be substituted by a larger gap conjugated polymer in order to promote a broader EL emission and a more extended tuning capacity as a function of the applied voltage. For instance, a higher EL contribution coming from both constituent polymers in bilayers systems could be achieved inserting at the interface supplemental electron and hole blocking layers.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank FAPEMIG, CNPq-MCT, CAPES and also the Instituto do Milênio de Materiais Poliméricos (IMMP) and the Instituto do Milênio de Nanotecnologia for the financial support.

- ¹F. Schindler, J. M. Lupton, J. Müller, J. Feldmann, and U. Scherf, *Nature (London)* **5**, 141 (2006).
- ²A. Moliton and R. C. Hiorns, *Polym. Int.* **53**, 1397 (2004).
- ³T. W. Hagler, K. Pakbaz, K. F. Voss, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **44**, 8652 (1991).
- ⁴N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, and A. B. Holmes, *Nature (London)* **365**, 628 (1993).
- ⁵K. Pichler, D. A. Halliday, D. D. C. Bradley, P. L. Burn, R. H. Friend, and A. B. Holmes, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 7155 (1993).
- ⁶M. D. McGehee, R. Gupta, S. Veenstra, E. K. Miller, M. A. Díaz García, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **58**, 7035 (1998).
- ⁷D. Hertel, S. Setayesh, H.-G. Nothofer, U. Scherf, K. Müllen, and H. Bässler, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **13**, 65 (2001).
- ⁸L. A. Cury, P. S. S. Guimarães, R. L. Moreira, and H. Chacham, *J. Chem. Phys.* **121**, 3836 (2004).
- ⁹J. G. Müller, M. Anni, U. Scherf, J. M. Lupton, and J. Feldman, *Phys. Rev. B* **70**, 035205 (2004).
- ¹⁰See, for example D. Braun, *Mater. Today* **5**, 32 (2002); C. Reese, M. Roberts, M. Ling, and Z. Bao, *ibid.* **7**, 20 (2004); D. W. Samuel and G. A. Turnbull, *ibid.* **7**, 28 (2004); N. S. Sariciftci, *ibid.* **7**, 36 (2004); J. K. Borchart, *ibid.* **7**, 42 (2004).
- ¹¹E. C. Chang, C.-I. Chao, and R.-H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.* **101**, 1919

- (2006).
- ¹²R. Gupta, M. Stevenson, A. Dogariu, H. Wang, M. D. McGehee, J. Y. Park, V. Srdanov, and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3492 (1998).
- ¹³A. Dogariu, R. Gupta, A. J. Heeger, and H. Wang, *Synth. Met.* **100**, 95 (1999).
- ¹⁴L. Ding, F. E. Karasz, Z. Lin, M. Zheng, L. Liao, and Y. Pang, *Macromolecules* **34**, 9183 (2001).
- ¹⁵H.-L. Chou, S.-Y. Hsu, and P.-K. Wei, *Polymer* **46**, 4967 (2005).
- ¹⁶G. Z. Zhong and Z. M. Li, *Polym. Eng. Sci.* **45**, 1655 (2005).
- ¹⁷P. S. O. Patrício, H. D. R. Calado, F. A. C. de Oliveira, A. Righi, B. R. A. Neves, G. G. Silva, and L. A. Cury, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 7529 (2006).
- ¹⁸M. Berggren, O. Inganäs, G. Gustafsson, J. Rasmussen, M. R. Anderson, T. Hjertberg, and O. Wennerström, *Nature (London)* **372**, 444 (1994).
- ¹⁹J. H. Park, O. Ok. Park, J. K. Kim, J.-W. Yu, and Y. C. Kim, *Curr. Appl. Phys.* **6**, 640 (2006).
- ²⁰H.-C. Lin, C.-M. Tsai, J.-T. Lin, and K. R. J. Thomas, *Synth. Met.* **156**, 1155 (2006).
- ²¹H. J. Lee, A. R. Johnson, and J. Kanicki, *IEEE Trans. Electron Devices* **53**, 427 (2006).
- ²²D.-H. Hwang, M.-J. Park, and C. Lee, *Synth. Met.* **152**, 205 (2005).
- ²³R. Gupta, M. Stevenson, and A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **92**, 4874 (2002).
- ²⁴A. Cirpan, L. Ding, and F. E. Karasz, *Synth. Met.* **150**, 195 (2005).
- ²⁵J.-I. Lee, I.-N. Kang, D.-H. Hwang, H.-K. Shim, S. C. Jeoung, and D. Kim, *Chem. Mater.* **8**, 1925 (1996).
- ²⁶A. Babel and S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **37**, 9835 (2004).
- ²⁷A. Camposo, E. Mele, L. Persano, D. Psignano, and R. Cingolani, *Phys. Rev. B* **73**, 165201 (2006).
- ²⁸J.-W. Yu, J. K. Kim, D. Y. Kim, C. Kim, N. W. Song, and D. Kim, *Curr. Appl. Phys.* **6**, 59 (2006).
- ²⁹D. M. Johansson, G. Srdanov, G. Yu, M. Theander, O. Inganäs, and M. R. Andersson, *Macromolecules* **33**, 2525 (2000).
- ³⁰D. M. Johansson, M. Theander, G. Srdanov, G. Yu, O. Inganäs, and M. R. Andersson, *Macromolecules* **34**, 3716 (2001).
- ³¹G. Dennler, K. Forberich, T. Ameri, C. Waldauf, P. Denk, C. J. Brabec, K. Hingerl, and A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **102**, 123109 (2007).
- ³²J. Piris, N. Kopidakis, D. C. Olson, S. E. Shaheen, D. S. Ginley, and G. Rumbles, *Adv. Funct. Mater.* **17**, 3849 (2007).
- ³³L. E. Greene, M. Law, B. D. Yuhas, and P. Yang, *J. Phys. Chem. C* **111**, 18451 (2007).
- ³⁴B. Muktha, D. Mahanta, S. Patil, and G. Madras, *J. Solid State Chem.* **180**, 2986 (2007).
- ³⁵M. Urien, G. Wantz, E. Cloutet, L. Hirsch, P. Tardy, L. Vignau, H. Cra-mail, and J. P. Parniex, *Org. Electron.* **8**, 727 (2007).
- ³⁶Y. Chen and I. Shih, *Org. Electron.* **8**, 655 (2007).
- ³⁷T.-W. Lee, O. Ok. Park, H. N. Cho, J.-M. Hong, C. Y. Kim, and Y. C. Kim, *Synth. Met.* **122**, 437 (2001).
- ³⁸S. N. Magonov and M.-H. Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM* (VCH, New York, 1996).
- ³⁹F. A. C. Oliveira, L. A. Cury, A. Righi, R. L. Moreira, P. S. S. Guimarães, F. M. Matinaga, M. A. Pimenta, and R. A. Nogueira, *J. Chem. Phys.* **119**, 9777 (2003).
- ⁴⁰P. S. O. Patrício, L. A. Cury, G. G. Silva, and B. R. A. Neves, *Ultramicroscopy* **108**, 302 (2008).
- ⁴¹N. P. Wells, B. W. Boudaris, M. A. Hillmyer, and D. A. Blank, *J. Phys. Chem. C* **111**, 15404 (2007).
- ⁴²G. R. Hayes, I. D. W. Samuel, and R. T. Phillips, *Phys. Rev. B* **52**, R11569 (1995).
- ⁴³L. Smilowitz, A. Hays, A. J. Heeger, G. Wang, and J. E. Bowers, *J. Chem. Phys.* **98**, 6504 (1993).
- ⁴⁴J. E. Kroeze, T. J. Savenije, M. J. W. Vermeulen, and J. M. J. Warman, *J. Phys. Chem. B* **107**, 7696 (2003).
- ⁴⁵M. M. Alam, C. J. Tonzola, and S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **36**, 6577 (2003).
- ⁴⁶G.-K. Ho, H.-F. Meng, S.-C. Lin, S.-F. Horng, C.-S. Hsu, L.-C. Chen, and S.-M. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4576 (2004).
- ⁴⁷Z. Chiguvare, J. Parisi, and V. Dyakonov, *J. Appl. Phys.* **94**, 2440 (2003).
- ⁴⁸Y. Jin, J. Kim, S. Heum Park, H. Kim, K. Lee, and H. Suh, *Bull. Korean Chem. Soc.* **26**, 1807 (2005).



BEHP-PPV and P3HT blends for light emitting devices

M. Valadares^{a,*}, I. Silvestre^a, H.D.R. Calado^b, B.R.A. Neves^a, P.S.S. Guimarães^a, L.A. Cury^a

^a Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

^b Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 April 2008

Received in revised form 27 September 2008

Accepted 7 October 2008

Available online 15 October 2008

Keywords:

Blends

P3HT

BEHP-PPV

Photoluminescence

Electroluminescence

Carrier redistribution

ABSTRACT

Photoluminescence (PL) and electroluminescence (EL) emissions from blended films composed by Poly[2-(2',5'-bis(2'-ethyl-hexyloxy)phenyl)-1,4-phenylenevinylene] (BEHP-PPV) and poly(3-hexylthiophene) (P3HT) conjugated polymers are investigated. A PL broad emission spectrum within the visible range was obtained for the BEHP-PPV/P3HT blends. The electroluminescence (EL) spectra of light emission devices fabricated with the blended films with 50% and 25% relative concentration of P3HT present a similar broad emission but shifted to higher wavelengths with increasing applied bias. This tuning capacity was interpreted as due to a change in the effective gap of the blended system caused by the redistribution of injected carriers in the BEHP-PPV/P3HT interfaces of the blend under bias.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Conjugated polymers are electroluminescent materials which present large quantum efficiency at room temperature. This fact, associated with their attractive functional properties of traditional semiconductors, their solubility in common organic solvents, and easy processability and low costs in comparison with the traditional semiconductors, places the conjugated polymers as a class of electronic plastic materials with wide potential applications in optoelectronics [1–3] and photovoltaic devices [4–6]. The possibility to use conjugated polymers as base materials for organic light emitting devices (OLEDs) was reported for the first time in the decade of 1990 [7,8]. The fabrication and study of polymer blends [9–15] has been a natural extension of polymer science because different aspects of the constituent polymer materials can be combined to create new compounds with wider potential applications. In this picture, conjugated polymer blended materials have been employed in order to obtain OLEDs with white emission [16–19] and tunable emission [20–22]. Devices containing only one blended film as active layer have the additional advantage of the simplicity in the fabrication process, which reduces the costs in production.

We study blended films of Poly[2-(2',5'-bis(2'-ethyl-hexyloxy)phenyl)-1,4-phenylenevinylene] (BEHP-PPV) and poly(3-hexylthiophene) (P3HT). The BEHP-PPV presents an increased stability com-

pared to other PPV derivatives [23,24], which is an important factor for technological applications. The P3HT, as well, has been extensively used for electric and photovoltaic applications [25–30]. From our knowledge there are no works treating blends of BEHP-PPV/P3HT in the literature, despite the potential applications of both materials. The technological interest of this system, besides being a blend of green and red emitter polymers, is the combination of the electrical stability and resistance to oxidation of the BEHP-PPV and the good electronic properties presented by P3HT.

We observe a broad emission region in the visible range for the blended films. The OLEDs fabricated also presented a broad band electroluminescence region, with the peak intensity shifting to higher wavelengths with increasing bias. The EL emission characteristics agree with the interpretation that injected carriers induce an effective HOMO–LUMO bending at each internal BEHP-PPV/P3HT interfaces of the blended material, decreasing the emission gap and reducing the BEHP-PPV contribution to the emission spectrum.

2. Experimental details

The polymerization procedure of the regioregular P3HT used in this work is described in [14]; the BEHP-PPV was acquired from Aldrich. Solutions of pure P3HT and BEHP-PPV conjugated polymers were prepared by dissolving them into chloroform (CHCl₃) solvent and subsequently stirred for 7 days. Both solutions had concentrations of 15 mg/ml. Three blend solutions of BEHP-PPV/P3HT, with 25%, 50% and 75% relative concentration of P3HT, were prepared by mixing the appropriate volumes of the corresponding polymers. Spin-coated films from each final solution were done at 500 rpm inside a glove-box under a pure nitrogen atmosphere.

* Corresponding author. Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Avenida Antonio Carlos, 6627, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brazil. Tel.: +55 31 34096610; fax: +55 31 34095600.

E-mail address: marcelov@fisica.ufmg.br (M. Valadares).

Photoluminescence (PL) spectra of the blended and pure films were measured at room temperature. All samples were put together inside an immersion cryostat under vacuum in order to avoid any photo-oxidation effect. The cryostat was mounted on top of a XY-driver, which enables us to change samples by small displacements without losing the optical alignment. A Q-switched Nd:YAG laser emitting at 355 nm was used as the excitation source. The PL emission was collected in a backscattering configuration and focused into an Ocean Optics USB2000 Miniature Fiber Optic Spectrometer.

The OLED structures for the 50% and 25% relative concentrations of P3HT in the blend and for the pure BEHP-PPV and P3HT materials were fabricated with the respective active layers sandwiched by fluoride thin oxide (FTO) and aluminum layers, respectively the anode and cathode contacts. In all structures a PEDOT:PSS layer was deposited by spin-coating at 1000 rpm between the FTO contact layer and the active layer. A thin LiF (lithium fluoride) layer (~2 nm) was evaporated over the polymer layer before evaporating the aluminum contact. The electroluminescence emission was detected by the same Ocean Optics USB2000 Miniature Fiber Optic Spectrometer as in the PL measurements.

3. Results and discussions

The PL spectra for the pure BEHP-PPV and P3HT materials and the blends with 25%, 50% and 75% relative P3HT concentrations are shown in Fig. 1. All changes observed in the shape of the spectra of the blends seem to be straightforwardly related to the evolution of the contribution of the emission of the P3HT constituent to the PL spectrum as its relative concentration in the blend is increased [31].

OLED structures for the 50% and 25% relative concentration of P3HT in the blend and for the pure BEHP-PPV and P3HT materials were fabricated in order to verify the optical properties observed in the respective films. Fig. 2 shows the EL curves for the blend with 50% relative P3HT concentration and the pure devices at a bias approximately 1 V above the threshold. The emission efficiency of the blended film is significantly higher than those of both pure devices. This higher emission efficiency of the blended system is observed for both blends at all biases. In addition, we also find that OLEDs fabricated with the blend can be operated at biases up to 7 V above threshold, similar to the values for the BEHP-PPV OLED, while OLEDs fabricated with P3HT typically withstand a maximum of 2 V above threshold. These

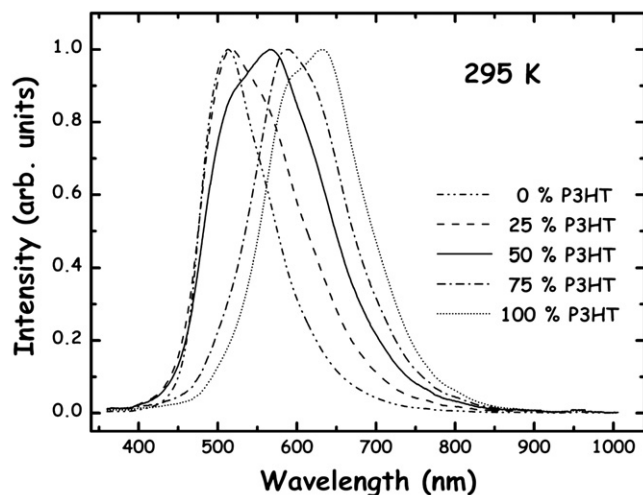


Fig. 1. Photoluminescence spectra at room temperature for the blends with 0%, 25%, 50%, 75% and 100% P3HT relative concentration. The excitation laser power was 0.300 mW.

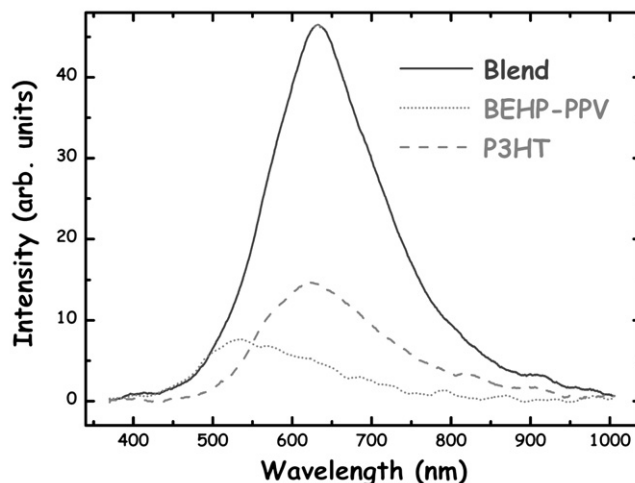


Fig. 2. EL curves for the blend with 50% relative P3HT concentration and the pure devices at a bias approximately 1 V above the threshold. The emission efficiency of the blended film is significantly higher than those of both pure devices. A similar result was observed for the blend with 25% relative P3HT concentration.

properties make the BEHP-PPV/P3HT blend a very attractive material for fabrication of efficient OLEDs.

Broad band EL spectra were observed for the OLEDs but at wavelength positions higher than the corresponding PL spectrum (Fig. 3a and c). Similar behavior was observed by Yu et al. [32]. The small but clear shift of the EL spectra to higher wavelengths with increasing applied bias is shown in Fig. 3b and d. This wavelength displacement can be also observed in the CIE-1931 chromaticity diagram shown in Fig. 4, where we note that the eye apparent color goes to the edge, representing a more pure red color for both devices. In the blend with 50% relative P3HT concentration, the contribution of the BEHP-PPV to the final shape of the EL spectrum decreases considerably compared to the PL spectrum. This can be seen in Fig. 3a. Note in particular that the EL spectrum does not present the shoulder due to the BEHP-PPV emission around 500 nm, which is clearly seen in the PL spectrum. The higher contribution of the P3HT component to the EL spectrum qualitatively agrees with the higher emission efficiency of the P3HT as seen in the PL studies for blended films [31]. Although the EL shows an expressive decrease in the effective gap of the blended active layer (Fig. 3a) the main features on the EL spectrum, corresponding to the P3HT pure electronic (00 peak) and the first vibronic (01 peak) transitions, present the same separation as in the PL characteristics (see Fig. 3a). The relative positions and emission intensities of the electronic transitions in the P3HT are then not so affected by the applied voltage. The decrease of the contribution of the BEHP-PPV to the EL spectrum, however, is a strong indicative that carrier migration is occurring in this blended system.

The higher quantity of the BEHP-PPV polymer causes an orange emission for the device using a 25% relative P3HT concentration as active layer. However, its behavior is, qualitatively, the same presented by the 50% blend. All displacements observed were in the same order of magnitude for both devices (see Fig. 3).

The band lineup of a BEHP-PPV/P3HT interface shown in Fig. 5a presents the HOMO–LUMO energy positions for both materials and the work functions for the aluminum/lithium fluoride and for the fluoride thin oxide (FTO). The HOMO–LUMO energy positions for the P3HT and for the BEHP-PPV were taken from [33] and [34], respectively. In the LED structure the Al/LiF and the FTO/PEDOT:PSS layers are in contact directly with both BEHP-PPV and P3HT immiscible domains [31] distributed in both surfaces of the blended film. Fig. 5b and c shows the two possible configurations for the

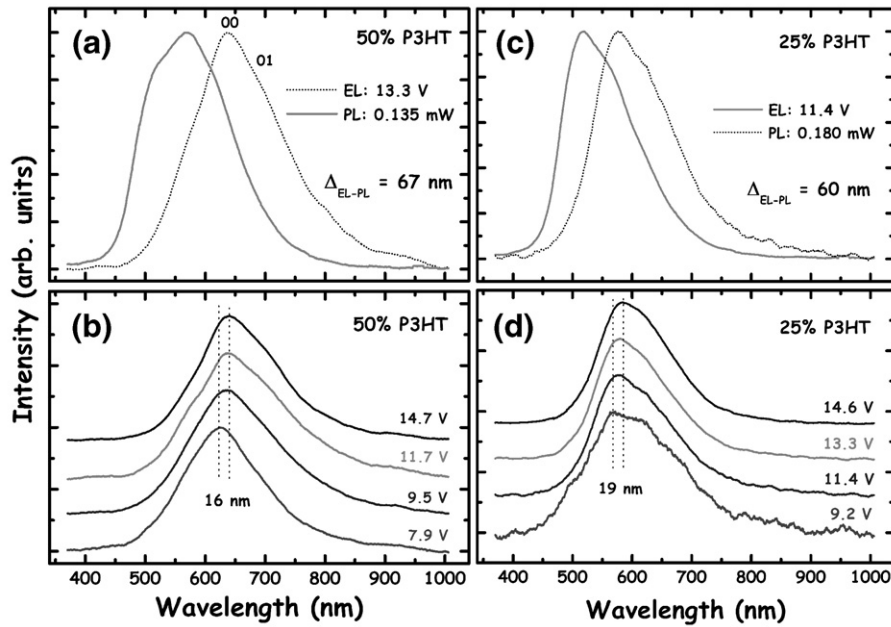


Fig. 3. (a) and (c): Photoluminescence spectra of the blends at 50% and 25% P3HT relative concentrations. The 00 and 01 labels in (a) correspond to the pure electronic and the first vibronic transitions in the P3HT material, respectively. (b) and (d): EL spectra showing the shift of the OLED peak emission for different applied biases.

immiscible domains under an applied bias. Both configurations co-exist under the same bias inside the blended material. Holes injected into the BEHP-PPV domains (Fig. 5b) will migrate into the P3HT domains, with some probability to be localized at the BEHP-PPV/P3HT interfaces, while electrons injected into the P3HT will have a relatively high probability to be localized at these interfaces. Thus, the configuration shown in Fig. 5b leads to a predominance of carriers in the P3HT domains or at the BEHP-PPV/P3HT interfaces, with the recombination energy closer to the P3HT gap. For the domains in the blend that correspond to the case shown in Fig. 5c, holes are injected into the P3HT and will migrate towards the BEHP-PPV side of the interface while electrons injected into the BEHP-PPV side will drift towards the P3HT region. Thus, for such domains, electron-hole separation leads to a decrease in luminescence efficiency. The electroluminescence of the blended material comes, therefore, predomi-

nantly from domains such as that shown in Fig. 5b, with the recombination energy at or close to the P3HT gap, thus explaining the reduced importance of the BEHP-PPV contribution to the electroluminescence as compared to the photoluminescence. Further bending of the HOMO–LUMO profile due to increases in the applied bias leads to lower emission energies for those recombination processes occurring at the BEHP-PPV/P3HT interfaces, as observed experimentally. It is interesting to note that the emission energy of the OLEDs fabricated with pure BEHP-PPV and P3HT does not change under bias (results not shown), providing further evidence that it is the bending of the BEHP-PPV/P3HT HOMO–LUMO structure that controls the emission characteristics of the OLED made with the polymer blend.

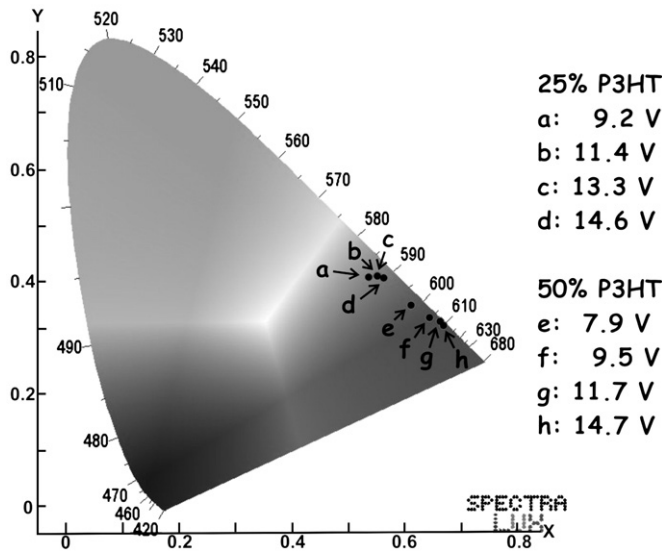


Fig. 4. The CIE-1931 chromaticity diagram showing the shift in the eye apparent color with applied bias, for the OLEDs made with the 50% and 25% P3HT relative concentrations in the blend.

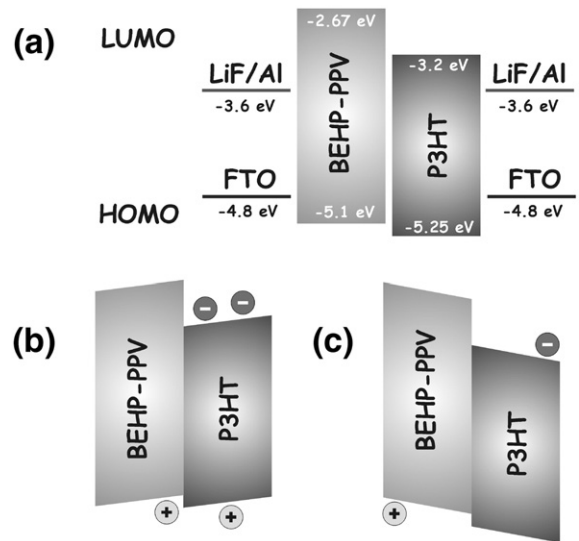


Fig. 5. (a) HOMO–LUMO lineup for the BEHP-PPV/P3HT internal interfaces in the blended material. The work functions of the aluminum/lithium fluoride and the fluoride thin oxide layers are shown in both sides. In (b) and (c) are shown the schematic diagrams of the bending effect caused by the injected carriers under bias into the internal BEHP-PPV and P3HT domains, inducing electron and hole localization mainly into the P3HT domains and/or at the BEHP-PPV/P3HT interfaces.

4. Conclusions

Optical properties of BEHP-PPV/P3HT blended films with different P3HT relative concentrations have been studied. The main changes observed in the evolution of the spectra were explained by the intensity features that come from the contribution of the emission of the P3HT constituent conjugated polymer. The electroluminescence spectra of the OLEDs with active layer made of the blends with 25% and 50% relative concentrations of P3HT also show broad band emissions, as obtained in the photoluminescence of the respective blended layers, but with a gap energy significantly decreased. The shift of the gap for the OLEDs emission and its dependence on the applied bias was interpreted as a consequence of injected carrier redistribution through the BEHP-PPV/P3HT interfaces into the blend, an interpretation which is further supported by the decrease of the BEHP-PPV contribution to the EL emission and by the fact that in the pure BEHP-PPV and P3HT, without such interfaces, the EL and PL spectra present practically the same gap, without dependence on applied bias. The set of results reported here show that such BEHP-PPV/P3HT blends constitute interesting materials for electro-optical device applications.

Acknowledgments

We thank FAPEMIG, CNPq-MCT, CAPES and also the Instituto do Milênio de Materiais Poliméricos - IMMP and the Instituto do Milênio de Nanotecnologia for the financial support.

References

- [1] D. Braun, *Materials Today* 5 (2002) 32.
- [2] C. Reese, M. Roberts, M. Ling, Z. Bao, *Materials Today* 7 (2004) 20.
- [3] M.J. Deen, M.H. Kazemeini, Y.M. Haddara, J. Yu, G. Vamvounis, S. Holdcroft, W. Woods, *IEEE Trans. Electr. Devices* 51 (2004) 1892.
- [4] N.S. Sariciftci, *Materials Today* 7 (2004) 36.
- [5] A.C. Mayer, S.R. Scully, B.E. Hardin, M.W. Rowell, M.D. McGehee, *Materials Today* 10 (2007) 28.
- [6] E. Bundgaard, F.C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cels* 91 (2007) 954.
- [7] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes, *Nature* 347 (1990) 539.
- [8] D. Braun, A.J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 1982.
- [9] R. Gupta, M. Stevenson, A. Dogariu, H. Wang, M.D. McGehee, J.Y. Park, V. Srdanov, A.J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 3492.
- [10] A. Dogariu, R. Gupta, A.J. Heeger, H. Wang, *Synth. Met.* 100 (1999) 95.
- [11] L. Ding, F.E. Karasz, Z. Lin, M. Zheng, L. Liao, Y. Pang, *Macromolecules* 34 (2001) 9183.
- [12] H.-L. Chou, S.-Y. Hsu, P.-K. Wei, *Polymer* 46 (2005) 4967.
- [13] G.Z. Zhong, Z.M. Li, *Polym. Eng. Sci.* 45 (2005) 1655.
- [14] P.S.O. Patrício, H.D.R. Calado, F.A.C. de Oliveira, A. Righi, B.R.A. Neves, G.G. Silva, L.A. Cury, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) 7529.
- [15] M. Berggren, O. Inganäs, G. Gustafsson, J. Rasmussen, M.R. Anderson, T. Hjertberg, O. Wennerstrom, *Nature* 372 (1994) 444.
- [16] J.H. Park, O. Ok Park, J.K. Kim, J.-W. Yu, Y.C. Kim, *Curr. Appl. Phys.* 6 (2006) 640.
- [17] H.-C. Lin, C.-M. Tsai, J.-T. Lin, K.R. Justin Thomas, *Synth. Met.* 156 (2006) 1155.
- [18] H. Lee, A.R. Johnson, J. Kanicki, *IEEE Trans. Elec. Dev.* 53 (2006) 427.
- [19] D.-H. Hwang, M.-J. Park, C. Lee, *Synth. Met.* 152 (2005) 205.
- [20] M.M. Alam, C.J. Tonzola, S.A. Jenekhe, *Macromolecules* 36 (2003) 6577.
- [21] N. Ananthakrishnan, G. Padmanaban, S. Ramakrishnan, J.R. Reynolds, *Macromolecules* 38 (2005) 7660.
- [22] P.E. Burrows, S.R. Forrest, S.P. Sibley, M.E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 2959.
- [23] D.M. Johansson, G. Srdanov, G. Yu, M. Theander, O. Inganäs, M.R. Andersson, *Macromolecules* 33 (2000) 2525.
- [24] D.M. Johansson, M. Theander, G. Srdanov, G. Yu, O. Inganäs, M.R. Andersson, *Macromolecules* 34 (2001) 3716.
- [25] G. Dennler, K. Forberich, T. Ameri, C. Waldauf, P. Denk, C.J. Brabec, K. Hingerl, A.J. Heeger, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 123109.
- [26] J. Piris, N. Kopidakis, D.C. Olson, S.E. Shaheen, D.S. Ginley, G. Rumbles, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 3849.
- [27] L.E. Greene, M. Law, B.D. Yuhas, P. Yang, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 18451.
- [28] B. Muktha, D. Mahanta, S. Patil, G. Madras, *J. Sol. Sta. Chem.* 180 (2007) 2986.
- [29] M. Urien, G. Wantz, E. Cloutet, L. Hirsch, P. Tardy, L. Vignau, H. Cramail, J.P. Parnie, *Organic Electronics* 8 (2007) 727.
- [30] Y. Chen, I. Shih, *Organic Electronics* 8 (2007) 655.
- [31] M. Valadares, I. Silvestre, H.D.R. Calado, B.R.A. Neves, P.S.S. Guimarães, L.A. Cury, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 043106.
- [32] G. Yu, H. Nishino, A.J. Heeger, T.-A. Chen, R.D. Rieke, *Synth. Met.* 72 (1995) 249.
- [33] Z. Chiguvare, J. Parisi, V. Dyakonov, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 2440.
- [34] Y. Jin, J. Kim, S. Heum Park, H. Kim, K. Lee, H. Suh, *Bull. Korean Chem. Soc.* 26 (2005) 1807.