

**PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DE FILMES
FINOS DE POLÍMEROS CONJUGADOS COMO
MEIO ATIVO DE GANHO E APLICAÇÕES EM
DISPOSITIVOS EMISSORES DE LUZ (OLEDs).**

Ive Silvestre de Almeida

Orientador: Prof. Dr. Luiz Alberto Cury

Março de 2009

**PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DE FILMES FINOS DE
POLÍMEROS CONJUGADOS COMO MEIO ATIVO DE
GANHO E APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS
EMISSORES DE LUZ (OLEDs).**

Ive Silvestre de Almeida

Orientador: Prof. Dr. Luiz Alberto Cury

Dissertação de Mestrado apresentada à
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Março de 2009

Quando eu me encontro em momentos difíceis, eles vêm para mim, sussurrando palavras de sabedoria. Let it be... E nas minhas horas de escuridão eles estão de pé, bem a minha frente, sussurrando palavras de sabedoria. Let it be...

Aos meus pais, por esse amor que não tem fim.

"Nem todo ponto de vista vai ser ponto final."

Oswaldo Montenegro

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, pela oportunidade de conviver com pessoas tão especiais e por ser esse grande mistério que nos faz caminhar, prosseguir...

Aos meus pais Sílvio e Helenice, pelas longas conversas e pelas lições de força e perseverança. Por esse amor que nos embala diariamente, incondicional e soberano. Obrigada pelo incentivo irrestrito e por comemorarem cada vitória ao meu lado.

Aos meus irmãos que tanto amo: Kelly e Júnior. Obrigada por suportarem minhas neuras diárias e por serem meus fiéis escudeiros, com os olhares protetores de irmãos mais velhos. Que alegria poder conviver com vocês dois.

A todos da minha família: Avó, tios, primos...Por representarem a minha história e fazerem parte das minhas conquistas e tropeços.

Ao meu amor Rodrigo. Obrigada por cada abraço carinhoso quando eu mais precisei. Pelas palavras de conforto e pelos sacolejos! Como eu sempre digo, tê-lo comigo é um presente sem preço. Te amo!

Ao meu orientador Luiz Alberto, por tornar esse trabalho possível. Obrigada, Cury, pelos ensinamentos de Física, mas sobretudo pelas conversas de "Pai Científico". Obrigada por me dizer diariamente que o sucesso depende de muito trabalho e por ser um exemplo de profissional que escapa à vaidade, tão comum em nosso meio. Obrigada pelo apoio constante, desde a época da Iniciação Científica, por acreditar em mim e me colocar sempre pra cima. Sucesso para nós, sempre!!

Ao grande amigo Marcelo Valadares, por todos o ensinamentos no Laboratório, por nossas conversas sérias e pelas bobagens incríveis que nós somos capazes de pensar. Obrigada pelo carinho de sempre e não se esqueça de que continuaremos sendo uma "dupla dinâmica". À Lu, pelos inúmeros Leds produzidos e por enfeitar o laboratório com sua presença querida. Ao Paulo Wilmar pela grande contribuição nas medidas ópticas e à Andrezinha, sempre alegre e prestativa. Adoro todos vocês!

Às minhas flores lindas: Priska e Gabi. Obrigada pelo carinho, pela força e por tornarem minha vida muito mais engraçada. E em especial à Carol e Lívia, por terem crescido comigo, acompanhando cada passinho e vibrando sempre. À vocês todas, obrigada por nossos laços eternos de afeição e lealdade e me perdoem pela ausência constante.

Aos meus irmãos Além-Mar e Daniel Bretas. Por tornarem meus dias mais iluminados. Eu tenho a certeza de que posso sempre contar com vocês. Obrigada também pela ajuda experimental em diversos momentos do meu trabalho.

Ao pessoal da minha sala: "os daqui mesmo", "os de Viçosa", "Piauís". São essas pessoas que compartilham os mesmos medos e ansiedades. E em especial às meninas: Bob, Ju, Livinha e Ana, pela convivência mais próxima, pelos programas e pelas risadas.

À Camilla, pela amizade tão especial.

Ao Diego pela companhia diária e pela frase constante: "Calma Filhota, tudo vai dar certo!"

Aos meus queridos amigos-anjos Paula e Júlio Lama, porque apesar da distância, vocês nunca estiveram ausentes.

À Maria Clara e Fred Lima. Muitas saudades!

Aos inúmeros colegas da Física, pelas conversas na pracinha e por fazerem daqui o departamento mais divertido do planeta.

Aos Professores do Departamento de Física, em especial ao Mário Sérgio, Paulo Sérgio, Bob Moreira, Franklin e Elmo. Obrigada pelo carinho e pela ajuda neste trabalho.

A todos os funcionários do departamento que tornam a vida aqui possível e mais agradável. Em especial à Shirley (Biblioteca), minha conselheira e companheira querida.

Às agências de fomento: CAPES, CNPq, FAPEMIG e Instituto do Milênio de Polímeros pelos auxílios e financiamentos indispensáveis para a realização deste trabalho.

Sumário

Lista de Figuras	iii
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1 Introdução	1
2 Conceitos	5
2.1 Polímeros conjugados: uma classe especial	5
2.1.1 Estrutura energética	8
2.1.2 Modelagem para os sistemas π -conjugados	10
2.2 Propriedades ópticas de sistemas π -conjugados	12
2.2.1 Espectros de absorção e emissão	15
2.3 Eletroluminescência em diodos emissores de luz orgânicos	17
2.3.1 Diagrama de Cromaticidade	20
3 Polímeros como meios de ganho	24
3.1 Emissão estimulada em polímeros conjugados	25
3.2 Método de obtenção do coeficiente de ganho em guias de onda de polímeros conjugados no regime ASE	27
3.2.1 Montagem Experimental	27
3.2.2 Resultados e análise teórica	28
4 OLEDs	41
4.1 Processo básico de fabricação dos dispositivos emissores de luz	41

4.2	Evolução do processo de fabricação de OLEDs na UFMG - um pouco de história	46
4.3	Dispositivos de camada única	52
4.3.1	OLEDs de BDMO-PPV	52
4.3.2	OLEDs de PDHF-ECz	56
4.4	Dispositivos de camada dupla	64
4.4.1	OLEDs contendo BDMO-PPV e PDHF-ECz	65
5	Conclusões e perspectivas	80
A	Método para a obtenção do coeficiente de ganho	82
A.1	Solução exata para a equação unidimensional de ganho	82
B	Artigo	85
	Revista <i>Applied Physics Letters</i>	85
	Referências Bibliográficas	89

Lista de Figuras

1.1	Protótipos de televisores das empresas Samsung e Sony, fabricados a partir de materiais orgânicos. A previsão é de que essa tecnologia já esteja disponível em 2010. Para mais informações consulte as referências [3,4].	2
1.2	LEDs orgânicos têm se mostrado uma alternativa eficiente aos métodos de iluminação mais convencionais. Resultado: economia e menor impacto ambiental [5].	2
1.3	Aplicações e vantagens do uso de materiais orgânicos: em a) deposição dos polímeros em solução, em b) possibilidade de deposição em grandes áreas, em c) fabricação de displays flexíveis e em d) fabricação de dispositivos ultra finos [6].	3
2.1	Estruturas moleculares de alguns polímeros conjugados. Note a alternância de ligações duplas e simples, característica fundamental dessa classe de materiais. Figura retirada da referência [18].	6
2.2	Tipos de hibridização para o átomo de carbono na formação de polímeros: (a) sp^3 , com quatro orbitais híbridos formando apenas ligações σ e (b) sp^2 , com a formação de três orbitais híbridos no plano da cadeia e a permanência de um orbital p_z , disponível para formação de ligação π e perpendicular ao plano da cadeia. Figuras adaptadas da referência [21].	7

2.3	Em a) início da interação dos orbitais p_z adjacentes gerando ligações fracas e delocalizadas para o Eteno. Essas ligações π são as responsáveis pelas características de condução em polímeros conjugados e em b) formação dos orbitais π que se estendem por todo o monômero, no Benzeno. Figuras retiradas da referência [22].	8
2.4	Acima, diagrama de orbitais ligantes e anti-ligantes para uma ligação dupla entre carbonos e abaixo o surgimento da região de energia proibida entre HOMO e LUMO do material orgânico. Figura adaptada da referência [23].	10
2.5	Modelo físico para uma cadeia polimérica, em que os segmentos de maior conjugação são representados por poços de potencial mais largos e os segmentos menos conjugados representados por poços mais estreitos. A partir desse modelo podemos inferir sobre as transições ópticas envolvidas nesses materiais. Figura adaptada da referência [24].	11
2.6	Diagrama de Franck-Condon ilustrando a introdução dos níveis vibrônicos nos estados eletrônicos denominados S_0 e S_1 . A seta 1 corresponde à absorção de um fóton, promovendo o elétron a um nível vibracional localizado no estado eletrônico excitado S_1 . A transição 2 corresponde à relaxação vibrônica, as transições 3 correspondem ao decaimento da espécie excitada, gerando a emissão de luz pelo sistema e a transição 4 é denominada cruzamento intersistema.	13
2.7	Transferência de energia através do mecanismo Förster entre diferentes segmentos conjugados ao longo de uma cadeia polimérica. Figura adaptada da referência [23].	15
2.8	Espectros de absorção e emissão para o polímero BEH-PPV. Nota-se a forte estrutura vibrônica típica desses materiais. Figura adaptada da referência [23].	16
2.9	Estrutura geral de um diodo emissor de luz orgânico.	17
2.10	Esquema do diagrama de bandas para o dispositivo ITO/MEH-PPV/Ca para vários valores de tensão direta aplicada entre os eletrodos.	19
2.11	(X_c, Y_c, Z_c) . <i>Color-matching functions</i> estabelecidas pelo padrão CIE 1931. Figura adaptada da referência [42].	21

2.12	Diagrama de cromaticidade (x,y) CIE 1931. Cores monocromáticas são localizadas no perímetro e a luz branca é localizada no centro do diagrama. Figura adaptada da referência [42].	22
3.1	Esquema de amplificação via emissão estimulada onde uma determinada transição (seta grossa vermelha) é favorecida devido à ressonância com o modo da cavidade. Em nosso caso, a cavidade corresponde a um sistema de guia de onda formado por filmes finos poliméricos como veremos a seguir.	25
3.2	Esquema de uma estrutura de guia de onda planar para um filme de polímero conjugado. Dependendo da combinação de índices de refração nas interfaces, a luz emitida pode se propagar preferencialmente na camada polimérica. A ondulação na interface substrato/polímero (linha pontilhada) corresponderia à configuração de uma cavidade de lasers DFB (<i>Distributed Feedback Lasers</i>) de auto-alimentação, mas este não é nosso caso.	26
3.3	Em a) esquema simplificado da montagem de fotoluminescência de borda. O conjunto composto pela lente cilíndrica e a fenda transformam o pulso laser em uma tira laser. Em b) o feixe laser em forma de tira de comprimento L e espessura w , incidindo na direção normal do filme de BEH-PPV. A luz emitida pela borda é focalizada em um espectrômetro.	28
3.4	Espectros de emissão de borda para um filme de BEH-PPV sob excitação de uma tira laser de comprimento $L = 0.3$ cm. À medida que aumentamos a intensidade de bombeio, a emissão do primeiro modo vibracional amplifica-se, caracterizando o efeito ASE.	29
3.5	Intensidade integrada de emissão I_{out} versus intensidade I de bombeio para três valores de comprimento L da tira-laser excitadora. A espessura da tira foi estimada em 0.02 cm. As linhas cheias são os ajustes teóricos dados pela equação 3.7.	33
3.6	Parâmetros b obtidos a partir dos ajustes das curvas de I_{out} x I para comprimentos L da tira-laser variando de 0.03 a 0.3 cm. A linha pontilhada foi obtida via interpolação dos pontos.	33

3.7	Curvas do coeficiente de ganho em função do comprimento L da tira laser excitadora para três diferentes intensidades de bombeio. Note que dentro do erro, o coeficiente de ganho pode ser considerado ter um valor médio constante na faixa de $0.15 < L < 0.3$ cm.	34
3.8	Comportamento teórico e experimental da intensidade limiar I_0 como função do comprimento L da tira-laser. O eixo à direita corresponde às intensidades limiares por pulso laser. Os valores de I_0 encontrados na literatura são comumente dados na forma de I_0/pulso	35
3.9	Intensidade do pico referente à ASE como função da intensidade de bombeio para $L = 0.3$ cm. Para este caso, $I_0 \sim 28 \text{ mW}/\text{cm}^2$	37
3.10	Intensidade do pico referente à ASE como função da intensidade de bombeio para $L = 0.12$ cm e $L = 0.03$ cm. Para estes casos, $I_0 \sim 70$ e $260 \text{ mW}/\text{cm}^2$, respectivamente.	38
4.1	Processo de decapagem para a confecção dos padrões de FTO.	42
4.2	Câmara seca instalada em nosso laboratório para deposição das camadas poliméricas em ambiente inerte.	43
4.3	Estrutura química do PEDOT:PSS, material amplamente utilizado em OLEDs entre o anodo e a camada ativa. Figura retirada da referência [60].	44
4.4	Estrutura química dos polímeros utilizados nesse trabalho como camada emissora para diferentes OLEDs. As estruturas e maiores informações podem ser retiradas da referência [62].	45
4.5	Sequência de deposição das camadas para um OLED simples. À esq. FTO limpo, no meio PEDOT-PSS e uma camada única de MEH-PPV à dir.	46
4.6	Aspecto final dos primeiros OLEDs fabricados no Departamento de Física da UFMG.	47
4.7	Circuito básico para as medidas IxV dos primeiros OLEDs fabricados no Departamento de Física da UFMG.	47
4.8	Luminescência gerada em uma estrutura FTO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/ Al.	48

4.9	Sequência de fabricação de estruturas Oleds na UFMG no período 2006-2007.	49
4.10	Infra-estrutura utilizada para caracterização elétrica dos dispositivos OLEDs produzidos na UFMG.	50
4.11	Emissão para um OLED típico de BDMO-PPV.	50
4.12	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. . .	51
4.13	Aspecto final dos dispositivos produzidos em 2008.	51
4.14	Estrutura do OLED construído utilizando BDMO-PPV como camada ativa.	52
4.15	Diagrama de bandas (sem tensão aplicada) com os valores das funções trabalho do FTO, LiF e Al e os níveis HOMO e LUMO do BDMO-PPV [38].	53
4.16	Espectros de eletroluminescência para o OLED de BDMO-PPV em função da tensão aplicada. Todas as curvas foram normalizadas e deslocadas verticalmente para melhor visualização.	54
4.17	Acima, diagrama CIE-1931 para o OLED de BDMO-PPV nas tensões: 8.5, 10.5 e 14.0 V e abaixo espectros de PL e EL para esse dispositivo.	55
4.18	Estrutura do OLED construído utilizando PDHF-ECz como camada ativa.	56
4.19	Diagrama de bandas (sem tensão aplicada) com os valores das funções trabalho do FTO, LiF e Al e os níveis HOMO e LUMO do PDHF-ECz [40].	57
4.20	Espectros de eletroluminescência para o OLED de PDHF-ECz em função da tensão aplicada. Acima, os espectros não normalizados e abaixo, as curvas normalizadas e deslocadas verticalmente para melhor visualização.	58
4.21	Diagrama de cromaticidade para Oleds a base de PDHF-ECz nas tensões: 8, 9, 10 e 11V.	59

4.22	Espectros de PL para uma amostra de PDHF-ECz sobre silício e EL para um dispositivo à base de PDHF-ECz. As duas curvas foram normalizadas para melhor comparação entre elas.	60
4.23	Espectros de PL para uma amostra de PFH-EC sobre silício antes e após aquecimento a 200° C. As duas curvas foram normalizadas para melhor comparação entre elas.	61
4.24	Características corrente X tensão para uma estrutura do tipo FTO/PEDOT:PSS/PDHF-ECz/LiF/Al.	63
4.25	Dispositivo em bicamada cujas descontinuidades dos níveis de energia gera uma região de acúmulo de cargas, facilitando a recombinação. . .	64
4.26	Estruturas dos OLEDs fabricados com as bicamadas: bicamada A, com a injeção de buracos sendo feita através do BDMO-PPV (a) e bicamada B, com a injeção de buracos através do PDHF-ECz (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.	65
4.27	Diagrama de bandas com os valores das funções trabalho do FTO, LiF e Al e os níveis HOMO e LUMO dos polímeros utilizados.	66
4.28	Espectros de fotoluminescência para o OLED da bicamada A.	67
4.29	Espectros de eletroluminescência para o OLED da bicamada A. As curvas estão normalizadas e deslocadas verticalmente para melhor visualização.	68
4.30	Diagrama de cromaticidade para a bicamada A. Tensões: 7, 9 e 10.5 V. 69	
4.31	Diagrama de bandas para a amostra de bicamadas de BDMO-PPV e PDHF-ECz, em que a injeção de buracos se dá através do BDMO-PPV (bicamada A). A camada de LiF entre os polímeros atua como barreira para buracos, criando uma zona de acumulação próxima à camada de BDMO-PPV.	70
4.32	Espectros de PL e EL para o dispositivo: bicamada A. As duas curvas foram normalizadas para melhor comparação.	71
4.33	Características corrente X tensão para uma estrutura do tipo FTO/PEDOT:PSS/BDMO-PPV/LiF/PFH-EC/LiF/Al.	72
4.34	Espectros de fotoluminescência para o OLED da bicamada B.	73

4.35	Espectros de eletroluminescência para o OLED da bicamada B.	74
4.36	Acima, diagrama de cromaticidade para a bicamada B nas tensões: 7.5, 8.0, 9.0, 12.0 e 15.0 V e abaixo o respectivo diagrama de bandas, em que a injeção de buracos se dá através do PDHF-ECz. A camada de LiF entre os polímeros atua como barreira para buracos, criando uma zona de acumulação na interface.	75
4.37	Espectros de PL e EL para o dispositivo da bicamada B. As duas curvas foram normalizadas para melhor comparação.	76
4.38	Características corrente X tensão para a bicamada B e para o dispo- sitivo utilizando-se apenas PDHF-ECz como camada ativa.	77
4.39	Curvas de eficiência luminosa para a bicamada B e para o dispositivo utilizando-se apenas PDHF-ECz como camada ativa.	78

Resumo

No presente trabalho estudamos as propriedades de ganho de um filme do polímero conjugado [Poli(2,5-bis(2'-ethyl-hexyl)-1,4-phenylenevinylene)] (BEH-PPV) depositado sobre um substrato de Si/SiO_2 . Essa configuração possibilita a formação de um guia de onda, levando à Amplificação da Emissão Espontânea (do inglês, *ASE-Amplified Spontaneous Emission*) do material. O processo de excitação é obtido focalizando o laser em forma de tira em uma montagem de fotoluminescência de borda, sendo a luz emitida pela borda clivada da amostra recolhida e focalizada em um espectrômetro. Os espectros de emissão de borda foram obtidos para valores constantes do comprimento L da tira laser, variando-se a intensidade de bombeio até valores relativamente altos, a partir dos quais o efeito ASE se intensifica. Um método baseado na equação unidimensional de ganho foi desenvolvido a fim de ajustar as curvas experimentais obtidas. Os resultados confirmaram não somente uma dependência do coeficiente de ganho com a intensidade da tira laser, mas também com o comprimento L da tira laser excitadora.

Como aplicação tecnológica, fabricamos diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) utilizando os polímeros [Poli (2,5-bis(3',7'-dimethyl-octyloxy)-1,4-phenylene-vinylene)] (BDMO-PPV) e [Poli(9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl)-*co*-(9-ethylcarbazol-2,7-diyl)] (PDHF-ECz). OLEDs de camada ativa única e compostos por camadas ativas mais complexas do tipo bicamada, foram produzidos e suas propriedades ópticas e elétricas estudadas. Em particular, os resultados em OLEDs de bicamadas foram interpretados via efeitos de migração e acumulação de portadores entre os dois polímeros. Para esse estudo foram utilizadas as técnicas de eletroluminescência e fotoluminescência. As curvas características de corrente versus tensão foram obtidas e medidas da luminância foram igualmente realizadas como meio de caracterização complementar, para se comparar as eficiências de emissão em OLEDs de bicamadas e de monocamadas.

Abstract

The present work presents studies of the gain properties of a thin film of the conjugated polymer [Poli(2,5-bis(2'-ethyl-hexyl)-1,4-phenylenevinylene) (BEH-PPV) deposited on a *Si/SiO₂* substrate. This configuration forms a waveguide, allowing the Amplification of Spontaneous Emission (ASE) of the material. The optical characterization of the system was performed from an experimental configuration using edge photoluminescence setup technique, in which the film is excited by a laser shaped into a strip and the emitted light is collected from the cleaved edge of the sample. The edge emission spectra were obtained for constant lengths *L* of the excitation laser stripe. For each *L*, the laser intensity was varied from a relatively small value up to the appearance of ASE effect. A method based on the unidimensional gain equation has been developed in order to fit the experimental data. The results have confirmed not only a dependence of the gain coefficient on the laser intensity but also on the length *L* of the excitation laser stripe.

We have fabricated organic light emitting diodes (OLEDs) using the polymers [Poli(2,5-bis(3',7'-dimethyl-octyloxy)-1,4-phenylene-vinylene)] (BDMO-PPV) and [Poli(9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl)-*co*-(9-ethylcarbazol-2,7-diyl)] (PDHF-ECz) in order to demonstrate their technological applications. We have investigated single active layers as well as more complex bilayer structures composed by these polymers. In particular, the results obtained from OLEDs based on bilayers have been interpreted considering effects of migration and accumulation of charge carriers between the polymers. Experimental techniques as electroluminescence (EL) and photoluminescence (PL) have been used. The characteristic current versus voltage curves were acquired for sake of comparison. The luminances of the fabricated OLEDs were also measured, enabling us to conclude that bilayer structures show higher emission efficiencies.

Capítulo 1

Introdução

Materiais poliméricos são popularmente conhecidos por plásticos e corriqueiramente estão associados às propriedades de isolamento elétrico ou flexibilidade. Menos conhecido é o fato de que alguns desses materiais podem apresentar boa condutividade elétrica e emitir luz. Esses polímeros semicondutores, que vêm intrigando pesquisadores há cerca de 40 anos, são hoje as vedetes do mercado tecnológico.

Esse quadro começou a se estruturar em 1977, quando Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa reportaram condutividade metálica em filmes de poliacetileno dopado com iodo [1]. Essa descoberta resultou em um impacto científico tão grande que acabou rendendo aos três pesquisadores o Prêmio Nobel de Química no ano de 2000. A partir daí os estudos nessa área se intensificaram, não apenas em relação às novas propriedades físicas e químicas de estados altamente dopados, mas sobretudo às propriedades intrínsecas desses materiais. Em 1990, o grupo do Prof. R. H. Friend, da Universidade de Cambridge, fabricou pela primeira vez um diodo emissor de luz polimérico, utilizando o PPV [poli(fenileno-vinileno)] como camada ativa. Tal dispositivo, ainda de baixa eficiência, apresentou emissão em torno de 550 nm (verde-amarelado) [2].

"Olhos voltados para o mundo dos orgânicos!". Já no ano seguinte a Philips, gigante da eletrônica, iniciou pesquisas em um projeto piloto envolvendo LEDs poliméricos. Outras empresas como Sony, Pioneer, Kodak e Samsung também entraram na corrida. Atualmente, o uso de televisores fabricados com materiais orgânicos (polímeros ou moléculas orgânicas evaporadas) já é uma realidade. A figura a seguir mostra alguns protótipos que devem entrar no mercado já em 2010.



Samsung 31''

Sony 27''

Figura 1.1: Protótipos de televisores das empresas Samsung e Sony, fabricados a partir de materiais orgânicos. A previsão é de que essa tecnologia já esteja disponível em 2010. Para mais informações consulte as referências [3,4].

O uso desses materiais sobretudo como artefatos de iluminação deve se tornar cada vez mais expressivo. Muitas empresas já se preocupam com a substituição de lâmpadas incandescentes por LEDs orgânicos de emissão branca, mais eficientes, duráveis e ecologicamente corretos. Abaixo, uma citação retirada do site da Empresa Philips [5].

People everywhere are seeking an answer to the same question:
"Can I be a good citizen and cut my greenhouse gas emissions,
without sacrificing my gratifying consumer lifestyle?"

The answer from the lighting industry is simple:
"Make a start with lighting."

Gerard Kleisterlee, President and CEO, Royal Philips Electronics
March 23rd, 2007 in São Paulo, Brazil



Figura 1.2: LEDs orgânicos têm se mostrado uma alternativa eficiente aos métodos de iluminação mais convencionais. Resultado: economia e menor impacto ambiental [5].

A razão para tamanho interesse nesses materiais orgânicos, com destaque para os polímeros, é que eles são fáceis de processar. Dispositivos semicondutores consis-

tem de uma série de camadas: eletrodos, camadas emissoras, condutoras ou isolantes e é interessante que elas possam ser depositadas em solução. Os polímeros podem! Essa propriedade garante a deposição em grandes áreas. Não bastasse isso, esses materiais são altamente compatíveis com substratos flexíveis gerando a promessa de dispositivos cada vez mais finos e portáteis, como pode ser visto na figura abaixo.

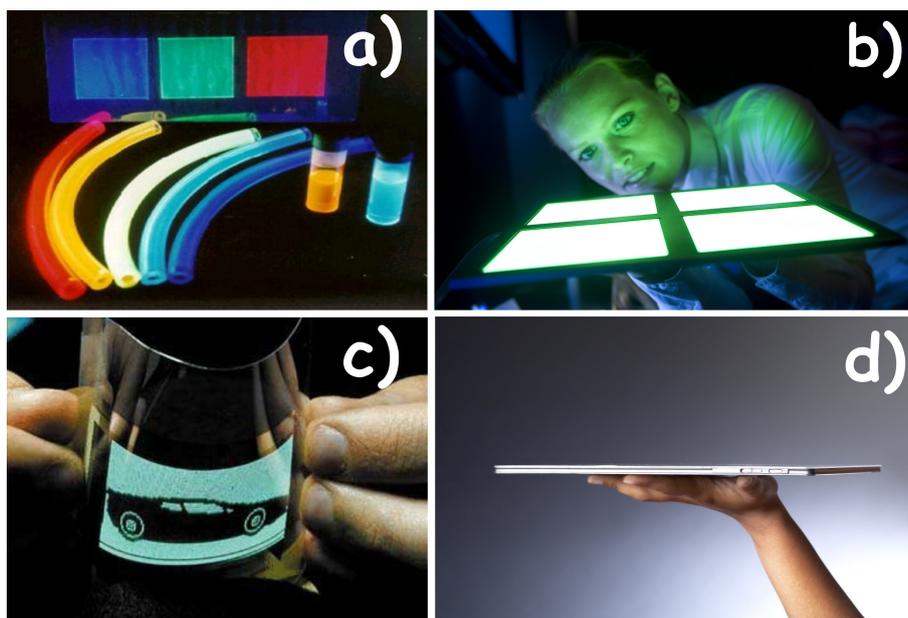


Figura 1.3: Aplicações e vantagens do uso de materiais orgânicos: em a) deposição dos polímeros em solução, em b) possibilidade de deposição em grandes áreas, em c) fabricação de displays flexíveis e em d) fabricação de dispositivos ultra finos [6].

Outra grande vantagem dos orgânicos em relação aos inorgânicos é a possibilidade de sintetizar materiais com propriedades físicas completamente diferentes simplesmente modificando sua estrutura química, adicionando por exemplo grupos laterais. Através de engenharia molecular é possível obter materiais que emitem em praticamente toda a região do visível.

Apesar dos LEDs terem sido o carro-chefe dessa tecnologia, inúmeros trabalhos se dedicam ao estudo de outros tipos de aplicações tais como células fotovoltaicas [7–10], transistores de efeito de campo [11–13], sensores [14,15], etc. Além disso, polímeros semicondutores exibem ganho sob determinadas condições de excitação,

permitindo sua utilização em lasers orgânicos [16,17].

Apesar do grande progresso alcançado nessa área, o tempo de vida de emissão desses materiais ainda preocupa pesquisadores de todo o mundo. O estado da arte dessa tecnologia é a busca por camadas transportadoras de cargas mais eficientes que possibilitem uma injeção de portadores mais balanceada nas camadas orgânicas e pela síntese de materiais com maior eficiência quântica de emissão. A melhoria nos processos de fabricação a fim de minimizar os efeitos de foto-oxidação sofridos pelas camadas orgânicas também é essencial para tornar esses materiais realmente competitivos frente à tecnologia do Silício, já completamente estabelecida.

Neste trabalho apresentaremos um estudo mais básico sobre propriedades de ganho de um filme de BEH-PPV, quando excitado com um laser em forma de tira. Essa configuração permitirá tratar o filme polimérico como um guia de onda, identificando a transição do regime de emissão espontânea para o regime de amplificação da emissão espontânea (ASE). Por fim, descreveremos como o processo de fabricação de dispositivos emissores de luz poliméricos teve início no Departamento de Física da UFMG e como evoluiu ao longo desses poucos anos. Para a fabricação desses dispositivos serão utilizados polímeros de classes distintas: um derivado do PPV [poli(fenileno-vinileno)] e o outro derivado dos PF's (poli-fluorenos). Aplicaremos esses materiais em estruturas de camada única e posteriormente em estruturas mais complexas do tipo bicamada. Estudaremos as vantagens desses últimos dispositivos a partir de efeitos de migração e acumulação de portadores entre os dois polímeros, utilizando as técnicas de eletroluminescência e fotoluminescência.

Capítulo 2

Conceitos

2.1 Polímeros conjugados: uma classe especial

Polímeros, do grego: *poli* - muitas e *meros* - partes, são materiais constituídos de unidades fundamentais repetidas inúmeras vezes, denominadas *monômeros*. Esses compostos orgânicos geralmente formam uma cadeia principal de átomos de carbono aos quais se ligam, eventualmente, átomos de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, etc.

Materiais poliméricos na forma de ossos, madeira, couro, fibras e pigmentos são velhos conhecidos do homem desde o tempo pré-histórico. Ainda assim, a Química Orgânica como Ciência data do século XVIII e a Ciência dos polímeros apoiada em bases moleculares emergiu apenas no século XX, por volta dos anos 20. Em 1977, com a descoberta da condutividade em poliacetileno [1], um novo campo de pesquisa surgiu, tornando essa descoberta particularmente excitante. Essa nova linha de pesquisa envolvendo propriedades de condução em polímeros é hoje a grande ponte interdisciplinar entre químicos e físicos da Matéria Condensada e acabou por gerar inúmeras oportunidades tecnológicas no ramo da optoeletrônica, fotônica, etc.

É importante que se diga que as propriedades eletrônicas interessantes encontradas nesses materiais poliméricos se reduzem praticamente àqueles que possuem estrutura conjugada, ou seja, que apresentam uma alternância de ligações duplas e simples ao longo da cadeia. A Fig. 2.1 apresenta alguns dos monômeros de polímeros conjugados mais utilizados, seus respectivos nomes e estruturas químicas.

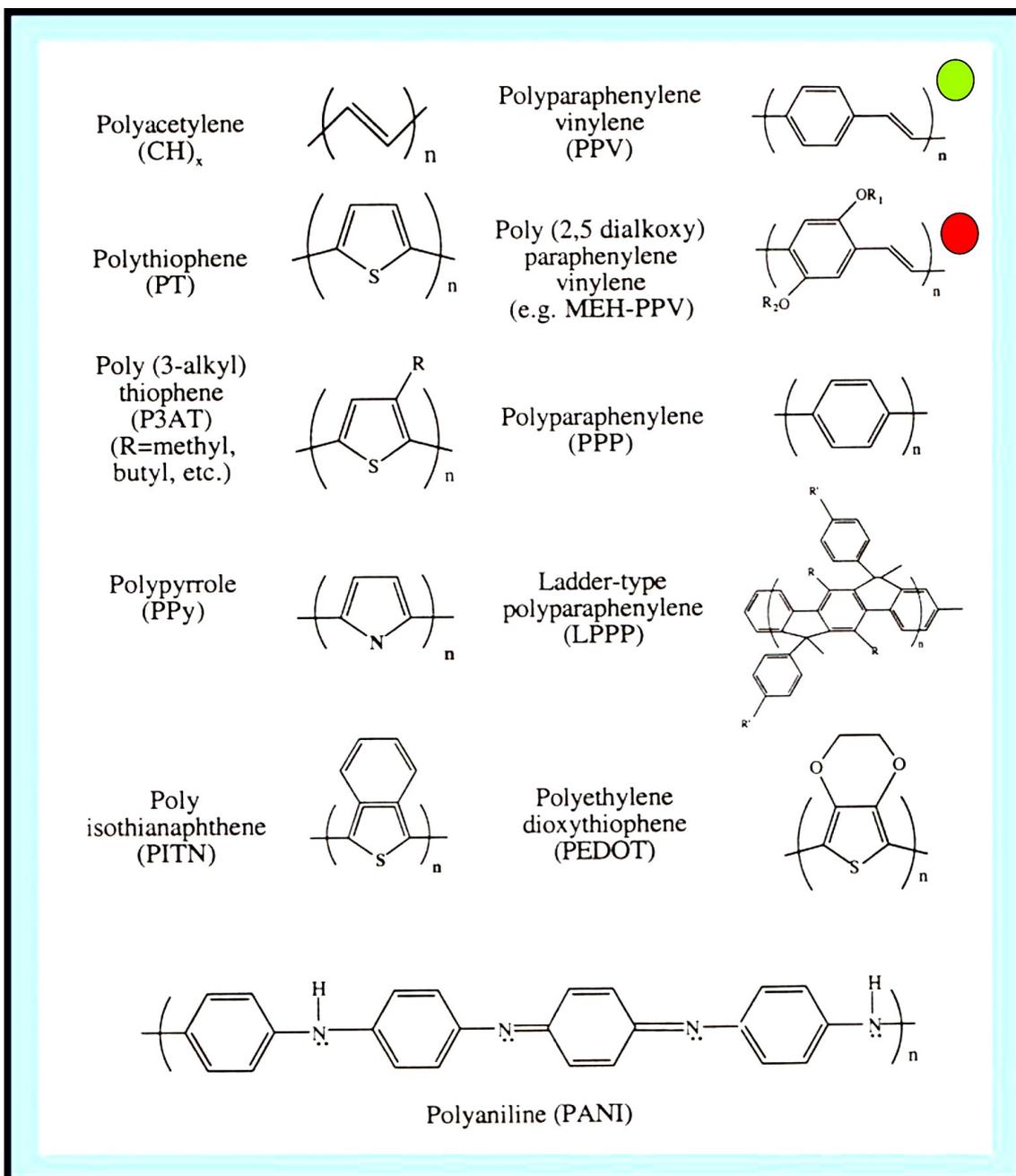


Figura 2.1: Estruturas moleculares de alguns polímeros conjugados. Note a alternância de ligações duplas e simples, característica fundamental dessa classe de materiais. Figura retirada da referência [18].

Antes da revolucionária descoberta dos polímeros conjugados, a ciência e tecnologia dos polímeros estava focada em estruturas denominadas saturadas, isto

é, não condutoras. Nesse tipo de material os 4 elétrons de valência dos átomos de carbono da cadeia principal (elétrons que participam das ligações químicas) estão em orbitais hibridizados na configuração sp^3 e cada átomo de carbono está ligado covalentemente a 4 outros átomos [(ver Fig. 2.2 a)]. Como resultado, os orbitais eletrônicos estão completamente saturados e não há elétrons móveis para participar do transporte, daí as propriedades de isolamento eletrônico. No caso dos polímeros conjugados, 3 desses elétrons de valência estão em orbitais hibridizados tipo sp^2 (combinação linear dos orbitais s , p_x e p_y) e irão se ligar a 3 elétrons de átomos vizinhos através das ligações σ . São essas as ligações responsáveis pelas propriedades mecânicas do material e pela rigidez das ligações covalentes. O último elétron restante, ocupa o orbital atômico p_z inalterado e perpendicular ao plano da cadeia, como pode ser visto na Fig. 2.2 b).

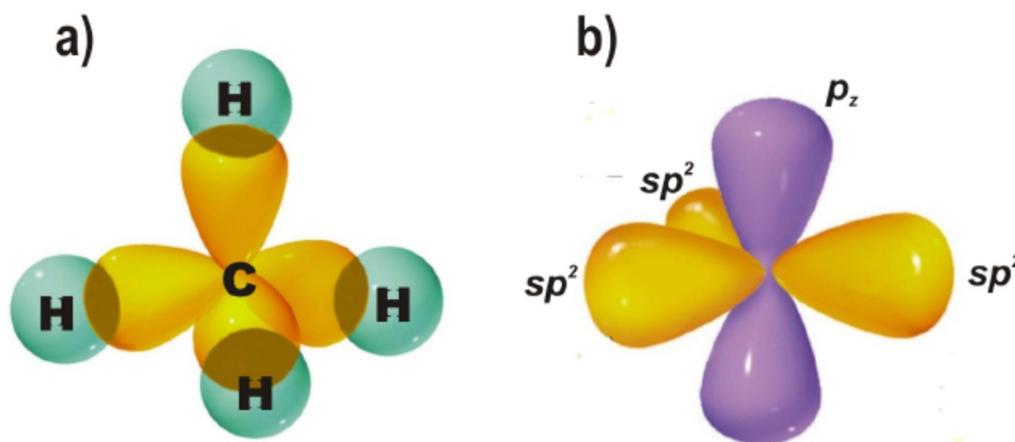


Figura 2.2: Tipos de hibridização para o átomo de carbono na formação de polímeros: (a) sp^3 , com quatro orbitais híbridos formando apenas ligações σ e (b) sp^2 , com a formação de três orbitais híbridos no plano da cadeia e a permanência de um orbital p_z , disponível para formação de ligação π e perpendicular ao plano da cadeia. Figuras adaptadas da referência [21].

A interação entre esses orbitais p_z de átomos adjacentes gera uma região onde esses elétrons (denominados elétrons π) estão bem mais delocalizados. Esses são os elétrons responsáveis pelas propriedades de transporte do material e pela formação das ligações π , mais fracas e delocalizadas [19,20]. A presença de uma ligação σ e

uma π dá origem a uma ligação dupla entre os átomos de carbono. A figura abaixo ilustra a situação dos orbitais p_z no processo de interação entre átomos adjacentes.

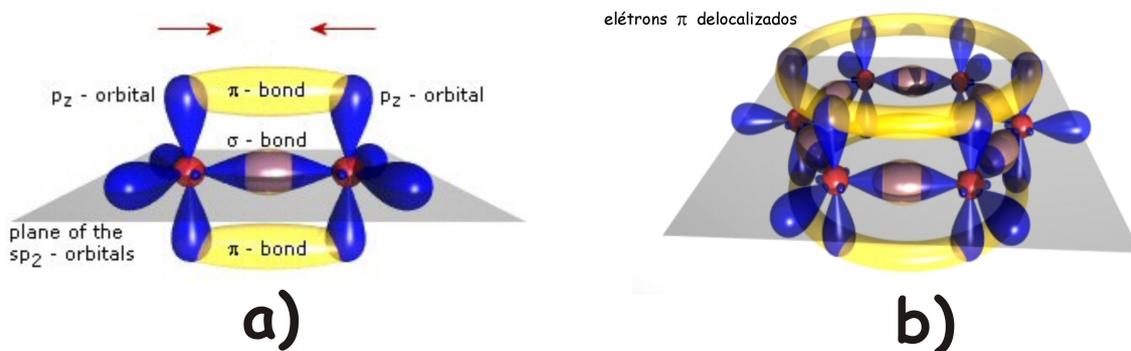


Figura 2.3: Em a) início da interação dos orbitais p_z adjacentes gerando ligações fracas e delocalizadas para o Eteno. Essas ligações π são as responsáveis pelas características de condução em polímeros conjugados e em b) formação dos orbitais π que se estendem por todo o monômero, no Benzeno. Figuras retiradas da referência [22].

Como pode ser visto na Fig. 2.3, sistemas π -conjugados podem apresentar uma maior delocalização eletrônica ao longo do segmento conjugado na ausência de defeitos, impurezas ou deformações conformacionais da cadeia. Devido a esse efeito, não podemos identificar uma ligação como sendo entre um par de átomos particular. Isso implica em uma mobilidade de portadores de carga relativamente alta para esses materiais.

2.1.1 Estrutura energética

Da teoria de Estado Sólido sabemos que a idéia de estado atômico ou molecular localizado deixa de existir. A proximidade entre os átomos ou moléculas para a formação de compostos faz seus orbitais adjacentes interagirem fortemente, levando-os a se estender sobre a rede inteira de átomos ao invés de estarem localizados sobre um átomo ou molécula específica. Ocorre portanto a quebra de degenerescência e a formação de um contínuo de estados possíveis de serem ocupados, denominado banda de energia. Os estados mais altos ocupados constituem a banda de valência e os estados mais baixos não ocupados, a banda de condução. Entre essas bandas há uma região não acessível aos elétrons, denominada banda proibida ou *gap*. O

que determinará o caráter isolante, semicondutor ou metálico dos materiais é justamente a ocupação eletrônica dessas bandas e o tamanho, em energia, do *gap*. Para polímeros conjugados, a situação é um pouco diferente uma vez que esses materiais são caracterizados como sistemas quasi-unidimensionais, não havendo formação de uma rede tridimensional. Entretanto, para algumas propriedades, eles são modelados como sólidos unidimensionais, em analogia à teoria de banda de materiais inorgânicos, como veremos a partir de agora.

As funções de onda que descrevem o comportamento dos orbitais atômicos podem se combinar de maneira construtiva (simétrica), havendo então reforço da densidade de probabilidade ou de maneira destrutiva (anti-simétrica), com consequente enfraquecimento da densidade de probabilidade. O resultado disso é a formação de orbitais ligantes (σ e π) e anti-ligantes (σ^* e π^*), como pode ser visto na Fig. 2.4 representando a ligação entre dois carbonos. Se o Carbono apresentasse apenas hibridização do tipo sp^3 , gerando somente ligações σ , os materiais orgânicos seriam praticamente todos isolantes. Isso acontece porque a diferença de energia entre os orbitais σ e σ^* é muito grande, indo além da região visível do espectro eletromagnético. Entretanto, com a hibridização sp^2 os orbitais p_z formam as ligações π adicionais. A diferença de energia entre os orbitais π e π^* é bem menor, levando à forte absorção na região espectral visível e garantindo propriedades ópticas e elétricas típicas de semicondutores [22].

A sobreposição dos orbitais ligantes π , forma uma densidade de estados semelhante à banda de valência dos semicondutores inorgânicos. O orbital molecular ocupado de mais alta energia é denominado HOMO (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*). Já a sobreposição dos orbitais anti-ligantes π^* , forma uma densidade de estados semelhante à banda de condução em semicondutores inorgânicos e o orbital molecular não-ocupado de mais baixa energia é denominado LUMO (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). HOMO e LUMO são separados por uma região não acessível aos elétrons, também denominada *gap*, cujo valor varia de 1.5 a 3.5 eV para materiais orgânicos, como ilustrado na Fig. 2.4.

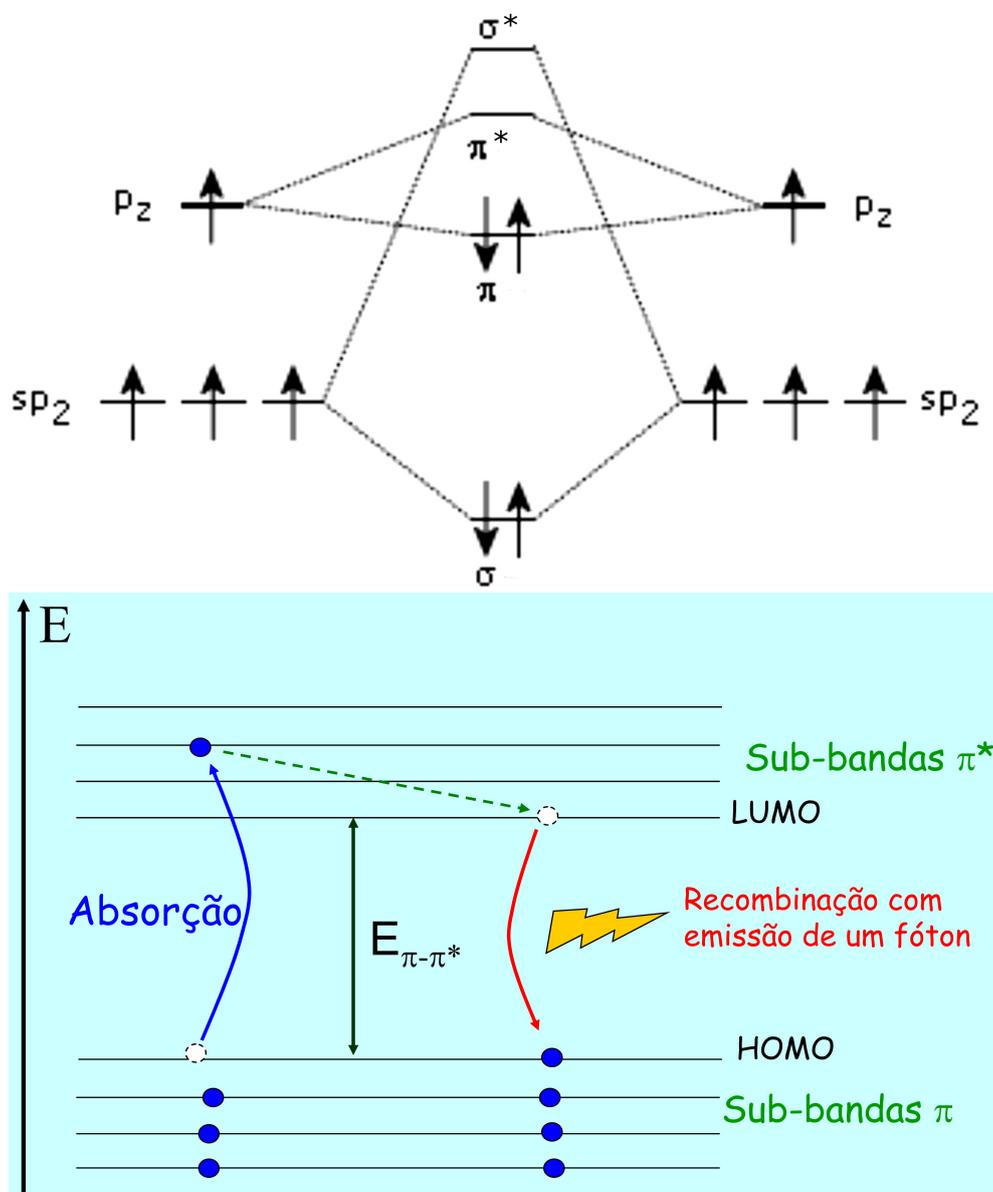


Figura 2.4: Acima, diagrama de orbitais ligantes e anti-ligantes para uma ligação dupla entre carbonos e abaixo o surgimento da região de energia proibida entre HOMO e LUMO do material orgânico. Figura adaptada da referência [23].

2.1.2 Modelagem para os sistemas π -conjugados

Um conceito importante aplicado a sistemas conjugados diz respeito ao número de unidades de monômeros que se repetem ao longo da cadeia polimérica, denominado grau n de conjugação ou comprimento de conjugação. Para sistemas reais,

os monômeros não se repetem indefinidamente e a conjugação em uma cadeia pode ser quebrada pela introdução de defeitos naturais*, defeitos estruturais gerados no processo de polimerização, presença de impurezas e movimentos de torção da cadeia principal. Dessa forma, filmes poliméricos podem ser tratados em primeira aproximação como uma distribuição estatística de cadeias poliméricas com diferentes graus de conjugação. A Fig. 2.5 ilustra o modelo físico atribuído a uma determinada cadeia.

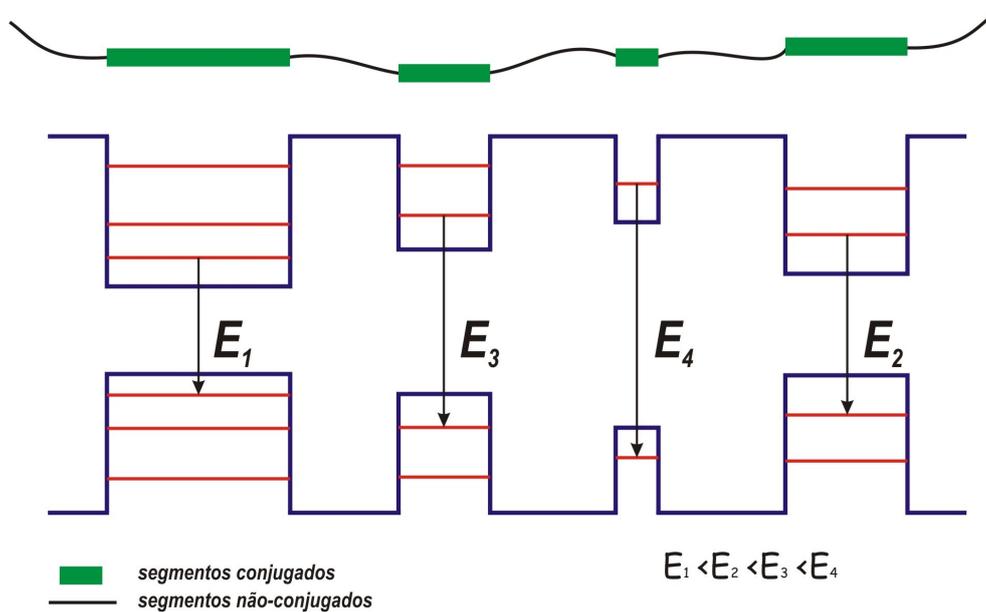


Figura 2.5: Modelo físico para uma cadeia polimérica, em que os segmentos de maior conjugação são representados por poços de potencial mais largos e os segmentos menos conjugados representados por poços mais estreitos. A partir desse modelo podemos inferir sobre as transições ópticas envolvidas nesses materiais. Figura adaptada da referência [24].

De acordo com esse modelo, segmentos conjugados são representados por poços de potencial cujas larguras são dadas pelos respectivos comprimentos de conjugação. As linhas em vermelho nos poços representam os estados eletrônicos associados aos segmentos conjugados. O fato de serem discretos reflete a propriedade de que as

*Um defeito típico nesses polímeros é a carbonila, em que um átomo de oxigênio se liga a um carbono via ligação dupla, devido ao processo de foto-oxidação do material.

funções de onda que representam os portadores de carga confinados nesses poços, devem satisfazer as condições de contorno impostas. Os estados localizados de alta energia, referentes à parte não conjugada, separam energeticamente os segmentos conjugados de mais baixa energia [24]. Essas características são fundamentais para o entendimento das propriedades ópticas e eletrônicas de polímeros conjugados. Como já mencionado anteriormente, o *gap* desses materiais relaciona-se à intensidade da delocalização dos elétrons nos orbitais π . Em geral, a diminuição da conjugação leva ao aumento do confinamento eletrônico imposto aos elétrons π e conseqüentemente ao aumento da distância energética entre HOMO-LUMO.

Como resultado dessa distribuição estatística de comprimentos de conjugação, observamos uma modulação no *gap* em todo o sistema, fazendo com que o espectro de absorção desses materiais seja bastante largo. Isso é o que conhecemos por **alargamento homogêneo** em polímeros conjugados.

2.2 Propriedades ópticas de sistemas π -conjugados

Nesta seção vamos estudar os principais aspectos da fotofísica de polímeros conjugados. A compreensão dos mecanismos envolvidos é a chave para entendermos tamanha versatilidade e aplicabilidade tecnológica desses materiais.

Como já discutido em seções precedentes, polímeros conjugados podem ser considerados como semicondutores orgânicos unidimensionais cujas interações intercadeias são relativamente fracas, do tipo Van der Waals. É importante dizer que precisamos levar em consideração a desordem presente nesses sistemas. Para sistemas reais, não importa quão fraca seja essa desordem, os elétrons estarão sempre localizados em alguma extensão. A presença de estados eletrônicos localizados é um dos fatores responsáveis pela pronunciada estrutura vibrônica nesses materiais [25]. Em polímeros conjugados existe um forte acoplamento entre os estados eletrônicos e vibracionais associados ao movimento dos núcleos ao longo da cadeia (é o que denominamos de acoplamento elétron-modo vibracional). Dessa forma, cada estado eletrônico carrega consigo uma multiplicidade de sub-níveis vibracionais, como pode ser visto na Fig. 2.6.

O estado fundamental das moléculas orgânicas é um estado singlete S_0 , em que os elétrons estão emparelhados com spins opostos. A excitação de um elétron

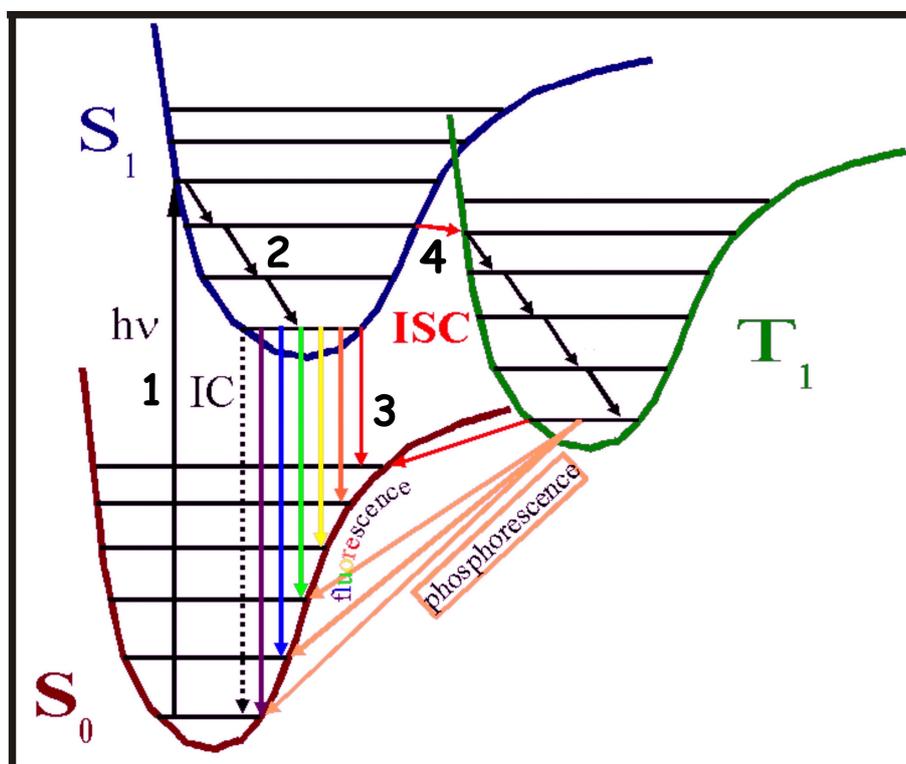


Figura 2.6: Diagrama de Franck-Condon ilustrando a introdução dos níveis vibrônicos nos estados eletrônicos denominados S_0 e S_1 . A seta 1 corresponde à absorção de um fóton, promovendo o elétron a um nível vibracional localizado no estado eletrônico excitado S_1 . A transição 2 corresponde à relaxação vibrônica, as transições 3 correspondem ao decaimento da espécie excitada, gerando a emissão de luz pelo sistema e a transição 4 é denominada cruzamento intersistema.

ocorre com a conservação do spin, ou seja, os estados excitados são também singletos S_n . A transição óptica indicada pela seta 1 na Fig. 2.6 corresponde à **absorção** de luz pela molécula, promovendo o elétron do estado fundamental $S_{0,0}$ a um nível vibracional localizado em um estado eletrônico excitado $S_{1,vib}$. Em sequência ocorre a relaxação vibracional indicada pelas setas 2. Esses são processos ultra-rápidos (da ordem de picosegundos), não radiativos e correspondem à relaxação energética dos portadores foto-excitados para o estado excitado puramente eletrônico $S_{1,0}$. Por fim, ocorrem as transições indicadas pelas setas 3, correspondendo à emissão espontânea entre o estado excitado puramente eletrônico e os sub-níveis vibrônicos do estado fundamental S_0 . Em geral a relaxação para o estado fundamental ocorre por vias radiativas (com emissão de luz). A esse fenômeno denominamos fluorescência (ver

também Fig. 2.4). Processos competidores aos já descritos podem também ocorrer. Para sistemas em que há acoplamento spin-órbita são permitidos cruzamentos intersistema (do inglês ISC - *intersystem crossing*) levando à transferência de energia de estados excitados e população de estados tripletos, com multiplicidade de spin invertida (setas 4 na Fig. 2.6). O tempo de vida dos portadores em estados tripletos é em geral bastante longo (da ordem de micro segundos). Esses portadores podem vir a relaxar radiativamente para o estado fundamental S_0 através do fenômeno conhecido como fosforescência, entretanto esse processo é de baixa eficiência e compete com processos não-radiativos mais rápidos [17,27,28]. Esse é um dos principais fatores de perda de eficiência em dispositivos eletro-ópticos orgânicos. Comparando apenas os processos radiativos, fluorescência e fosforescência, concluímos então 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.

Além dos vários processos *intramoleculares* descritos para esses sistemas orgânicos, existem processos competidores *intermoleculares*, também muito eficientes. Neste último caso o que ocorre é a transferência não-radiativa da excitação de segmentos de menor conjugação para segmentos de maior conjugação, como pode ser visto na Fig.2.7. Esse efeito conhecido como difusão espectral tem sido explicado pelo mecanismo Förster [29]: após uma molécula ter sido excitada opticamente, ela pode **transferir energia** para uma molécula aceitadora no estado fundamental, de maior comprimento de conjugação. Essa molécula vizinha atinge o estado excitado e posteriormente transfere energia para outra molécula mais conjugada e assim por diante. Haverá uma molécula para a qual a probabilidade de ocorrência de transferência de energia será menor do que a probabilidade de recombinação radiativa (ou não-radiativa), podendo ocorrer emissão de luz, como mostrado na Fig. 2.7. Outro mecanismo utilizado para explicar a migração da excitação é conhecido por *hopping* [30,31]. Nesse caso há tunelamento dos portadores entre moléculas de diferentes comprimentos de conjugação devido à superposição das funções de onda dos estados inicial e final.

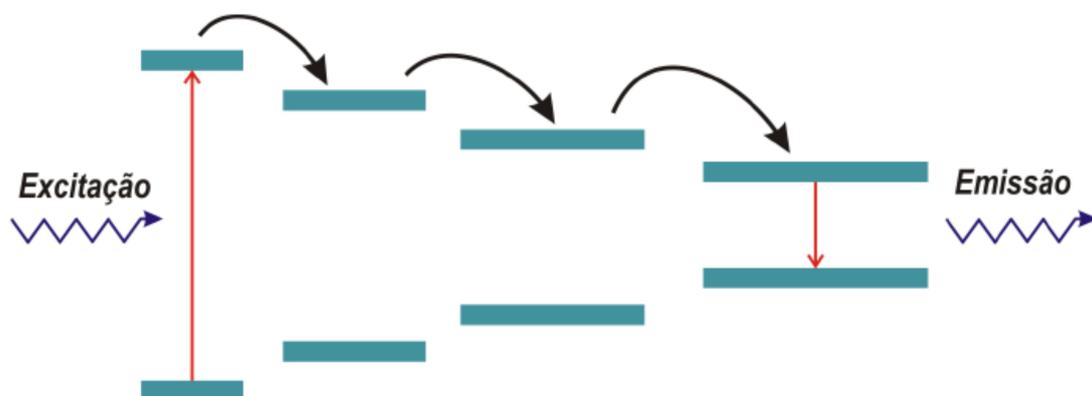


Figura 2.7: Transferência de energia através do mecanismo Föster entre diferentes segmentos conjugados ao longo de uma cadeia polimérica. Figura adaptada da referência [23].

2.2.1 Espectros de absorção e emissão

Uma vez discutidos os processos intra e intermoleculares envolvidos em polímeros conjugados, a interpretação dos seus espectros típicos de absorção e emissão fica facilitada. A Fig. 2.8 mostra as curvas de absorção e emissão para o polímero BEH-PPV. As propriedades ópticas desse material poderão ser vistas com mais detalhes no capítulo 3.

O espectro de absorção é obtido excitando-se o filme polimérico por uma luz contínua. Nossas medidas de densidade óptica foram obtidas com o espectrofotômetro *Jenway 6400* que utiliza como fonte de luz uma lâmpada de filamento de tungstênio. A luz emitida pela lâmpada é decomposta por um prisma que seleciona o comprimento de onda incidente na amostra. Dessa forma é possível fazer uma varredura na região de comprimentos de onda selecionada. Como vimos anteriormente, quando a amostra é excitada vários elétrons são promovidos para a banda de condução (transição π - π^* na Fig.2.4). Como o filme possui inúmeras cadeias poliméricas e cada uma delas possui uma grande distribuição de segmentos mais ou menos conjugados (ou seja, com diferentes *gaps* efetivos), não há portanto apenas um estado excitado e sim uma densidade de estados excitados, o que resulta em um espectro de absorção bastante largo e pouco resolvido (alargamento homogêneo). A transição 00 não envolve nenhum modo vibracional da molécula, sendo portanto, uma transição puramente eletrônica. Já os picos 01 e 02 resultam do forte acopla-

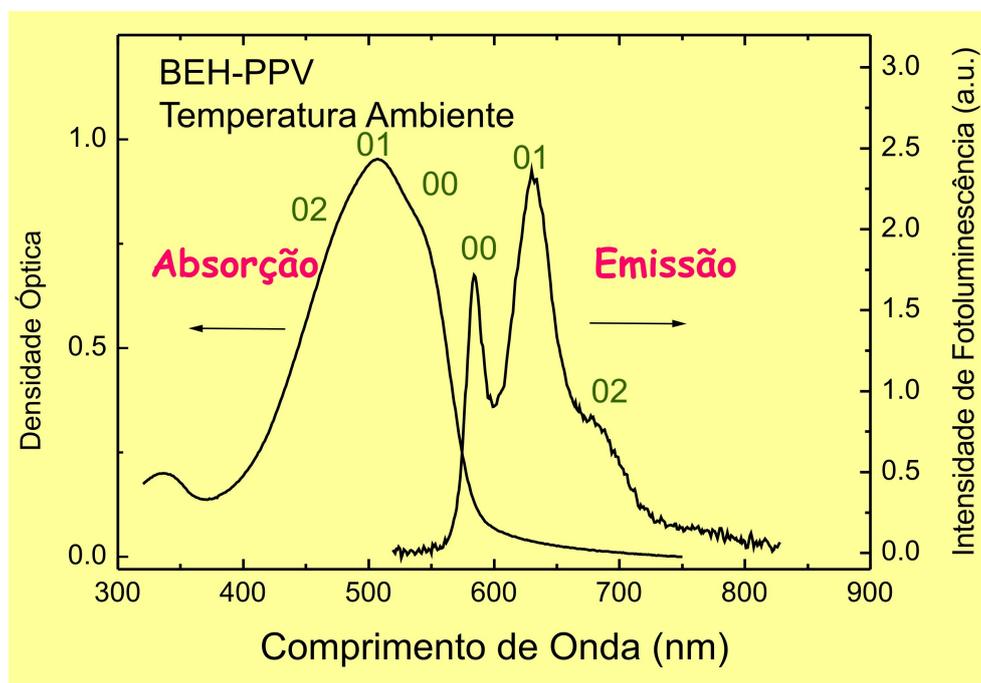


Figura 2.8: Espectros de absorção e emissão para o polímero BEH-PPV. Nota-se a forte estrutura vibrônica típica desses materiais. Figura adaptada da referência [23].

mento entre os níveis eletrônicos e vibracionais do polímero. 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, as absorções 01 e 02 ocorrem em menores comprimentos de onda (maiores energias).

Já os espectros de emissão são obtidos pela técnica de fotoluminescência (PL). A título descritivo, os experimentos de PL realizados neste trabalho foram feitos em configuração *backscattering*. Utilizamos um laser pulsado de Nd:YAG Quantel com linha em 355 nm para excitar as amostras sob vácuo, em um criostato. A luz emitida pelas amostras era então focalizada na fenda de um espectrômetro Ocean Optics USB2000 (já calibrado em função da sua curva de resposta), com capacidade de medir comprimentos de onda de 320 nm até 1020 nm. O espectro de emissão apresenta-se deslocado para menores energias (maiores comprimentos de onda) em relação ao de absorção, fenômeno conhecido como *Stokes Shift*. Isso acontece devido à seletividade energética promovida pela migração de energia entre segmentos conjugados (Fig. 2.7): éxcitons em segmentos menos conjugados transferem energia rapidamente para segmentos mais conjugados, de menor *gap* efetivo. A emissão

portanto, provém desses segmentos e como consequência o espectro encontra-se mais definido. A forte presença dos picos 01 e 02 pode ser explicada pelo fato de que parte da energia eletrônica total é perdida via modos vibracionais durante a emissão devido à mudança conformacional da molécula ao passar da conformação do estado excitado para a do estado fundamental.

2.3 Eletroluminescência em diodos emissores de luz orgânicos

Na seção 2.2 vimos que uma camada polimérica emite luz ao ser opticamente excitada e a esse processo denominamos fotoluminescência (PL). Outro processo de excitação muito importante é a eletroluminescência (EL) e nesse caso a emissão de luz ocorre devido à excitação elétrica, através da injeção de portadores no material.

Relatos de eficiente EL em polímeros [2] e moléculas orgânicas [32] trouxeram um desenvolvimento espetacular no campo de dispositivos eletro-ópticos orgânicos, tais como diodos emissores de luz, fotodiodos, lasers de estado sólido e fotocélulas.

De maneira geral OLEDs (do inglês *organic light emitting diodes*) consistem de uma camada fina de um polímero conjugado (algumas centenas de nanômetros) "sanduichada" entre dois eletrodos metálicos.

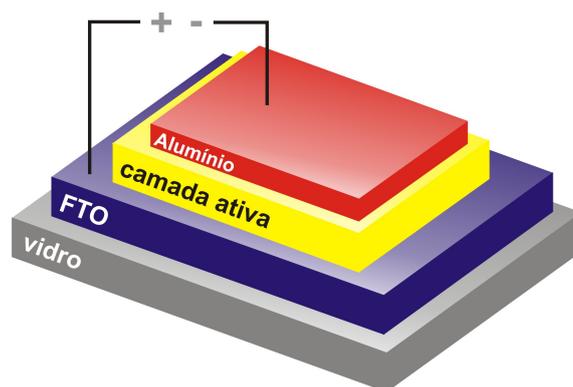


Figura 2.9: Estrutura geral de um diodo emissor de luz orgânico.

Quando sujeitos à tensão, esses eletrodos injetam elétrons e buracos no interior do material. Dentro da camada polimérica esses portadores interagem, formando

pares elétron-buraco. Em algum momento esses pares irão se recombinar (formação de éxcitons) e decairão emitindo luz, no caso ideal. A Fig. 2.9 ilustra a estrutura básica desses dispositivos.

Como catodo utiliza-se um metal de baixa função trabalho (Ca, Mg, Al) para que a injeção de elétrons seja favorecida e como anodo utiliza-se em geral óxidos condutores tais como ITO (óxido de Estanho dopado com Índio) ou FTO (óxido de Estanho dopado com Flúor), de alta função trabalho, favorecendo a injeção de buracos. Esses óxidos são comumente depositados sobre substratos transparentes como vidro ou politereftalato de etileno-PET (caso deseje-se um dispositivo flexível) de modo a possibilitar o escape da radiação visível. O entendimento da operação desses dispositivos é determinado portanto, pelas propriedades de injeção de cargas nas interfaces eletrodo-orgânico e pelas propriedades de transporte dos portadores no material. Muitos estudos estão sendo direcionados a esses aspectos e apesar disso ainda não há um entendimento completo desses processos.

No caso de diodos Schottky inorgânicos, os processos de injeção e transporte de carga são descritos pelo modelo de banda de energia [33,34]. A situação para dispositivos poliméricos é bem mais complexa devido às diferentes interações inter- e intramoleculares, desordens estruturais locais e impurezas. Além disso é esperado que o transporte ocorra via *hopping* [30,31]. Uma outra característica crítica é que elétrons e buracos injetados na camada polimérica formam pólarons negativos e positivos, respectivamente. Ou seja, as cargas injetadas interagem fortemente com as camadas poliméricas e não estão completamente livres, apresentando mobilidade mais baixa [35]. O modelo de banda, entretanto, provê um excelente entendimento qualitativo para a estrutura eletrônica desses polímeros semicondutores e assumiremos sua validade.

A aplicação do modelo tradicional aos polímeros foi feita por *I.D.Parker* em 1993, a partir de estudos de estruturas do tipo ITO/MEH-PPV/Ca [36]. Os resultados de *Parker* indicaram que em estruturas desse tipo buracos tunelam para a camada polimérica através de uma barreira na interface com o ITO e elétrons, similarmente, tunelam para o polímero através de uma barreira na interface com o Ca. Essas barreiras são geradas devido à descontinuidade dos níveis de energia (*band offset*) entre polímero e eletrodos. Quando o campo elétrico aplicado, responsável pela deflexão das bandas ("entortamento"), é suficientemente alto para gerar

barreiras mais finas, o tunelamento é então possível. O modelo de banda rígida proposto é mostrado na Fig. 2.10.

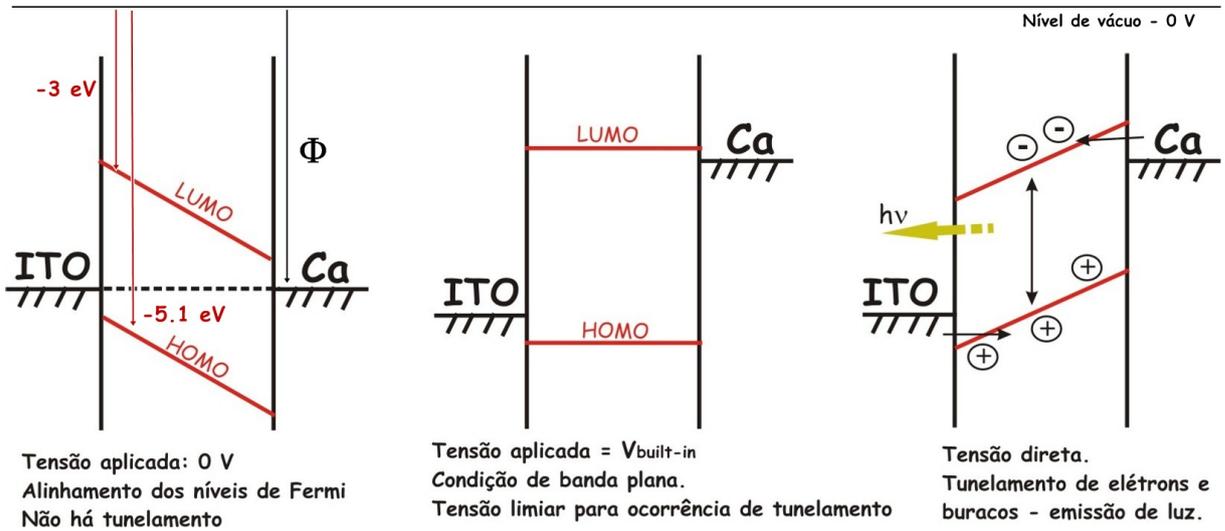


Figura 2.10: Esquema do diagrama de bandas para o dispositivo ITO/MEH-PPV/Ca para vários valores de tensão direta aplicada entre os eletrodos.

De maneira mais quantitativa essas barreiras podem ser estimadas a partir da diferença entre as funções trabalho Φ dos eletrodos (distância do nível de Fermi ao nível de vácuo, não mostrado) e os níveis HOMO (no caso da barreira para buracos) e LUMO (barreira para elétrons) do polímero. Para dispositivos como esses, a injeção de buracos costuma ser mais eficiente, devido ao caráter mais ôhmico na interface ITO/polímero [36]. Os buracos são, portanto, as cargas majoritárias e comandam as características elétricas dos dispositivos. Por outro lado, a eficiência do dispositivo será determinada pela injeção das espécies minoritárias, no caso os elétrons [36]. Alguns valores de função trabalho para diferentes eletrodos e valores de HOMO e LUMO de alguns polímeros podem ser vistos na tabela a seguir (considerando a energia do nível de vácuo em 0V , os valores de função trabalho e energia apresentados abaixo são, portanto, negativos):

Eletrodo	Função Trabalho (eV)
Prata (Ag)	-4.6
Alumínio (Al)	-4.2
Cálcio (Ca)	-2.9
ITO	-4.7
Cromo (Cr)	-4.4

Polímero	HOMO	LUMO
BDMO-PPV [38]	-5.1	-2.9
MEH-PPV [39]	-5.1	-3.0
PPV [37]	-5.1	-2.6
PDHF-ECz [40]	-5.4	-2.1
P3HT [41]	-5.25	-3.2

Por exemplo, se na figura 2.10 trocássemos o contato de ITO ($\Phi=4.8$ eV) por metais de função trabalho mais baixa como Ag ($\Phi=4.6$ eV) ou Cr ($\Phi=4.4$ eV), aumentando a barreira para injeção de buracos, a tensão de operação do dispositivo (tensão para a qual se observa um aumento rápido da corrente) seria certamente maior, uma vez que as bandas teriam de ser mais intensamente defletidas para possibilitar o tunelamento. Por outro lado, se diminuíssemos a barreira de injeção de elétrons, a eficiência de emissão do dispositivo seria maior. Esse é o foco atual na fabricação de OLEDs: introduzir camadas injetoras e transportadoras de cargas na estrutura que minimizem as barreiras energéticas nas interfaces, possibilitando um maior balanço de cargas no dispositivo.

2.3.1 Diagrama de Cromaticidade

O estudo de OLEDs, passa também pela caracterização da cor emitida. Fontes de luz causam diferentes níveis de excitação do vermelho, verde e azul em nossas células receptoras, denominadas células cônicas. Espera-se então que a sensação da cor seja uma quantidade subjetiva, variando de indivíduo para indivíduo. Por essas razões, a Comissão Internacional de Iluminação (*Commission Internationale de l'Eclairage, CIE*) padronizou as medidas de cor introduzindo as funções de combinação de cor (*color-matching functions*) e o diagrama de cromaticidade (CIE 1931) [42,43]. A introdução de três funções de combinação de cor (X_c, Y_c, Z_c) (Fig. 2.11) reflete o fato de que a visão do olho humano possui tricromaticidade, ou seja,

qualquer fonte de luz pode ser descrita pelo ajuste dessas 3 variáveis relacionadas às cores primárias.

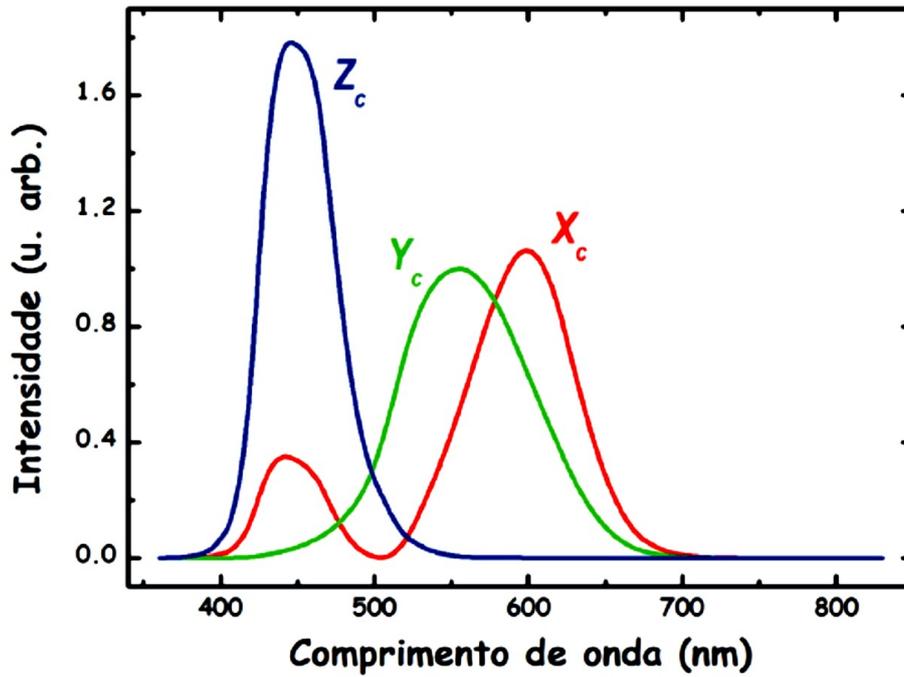


Figura 2.11: (X_c, Y_c, Z_c) . *Color-matching functions* estabelecidas pelo padrão CIE 1931. Figura adaptada da referência [42].

Para uma dada densidade de potência espectral $I(\lambda)$ (potência luminosa emitida por comprimento de onda), o grau de estímulo exigido para definir a cor de $I(\lambda)$ é dado por:

$$X = \int_{\lambda} X_c(\lambda)I(\lambda)d\lambda \quad (2.1)$$

$$Y = \int_{\lambda} Y_c(\lambda)I(\lambda)d\lambda \quad (2.2)$$

$$Z = \int_{\lambda} Z_c(\lambda)I(\lambda)d\lambda \quad (2.3)$$

onde X , Y e Z são os valores triestímulos que dão a estimativa da contribuição de cada uma das 3 componentes (vermelho, verde e azul) para a cor final de $I(\lambda)$.

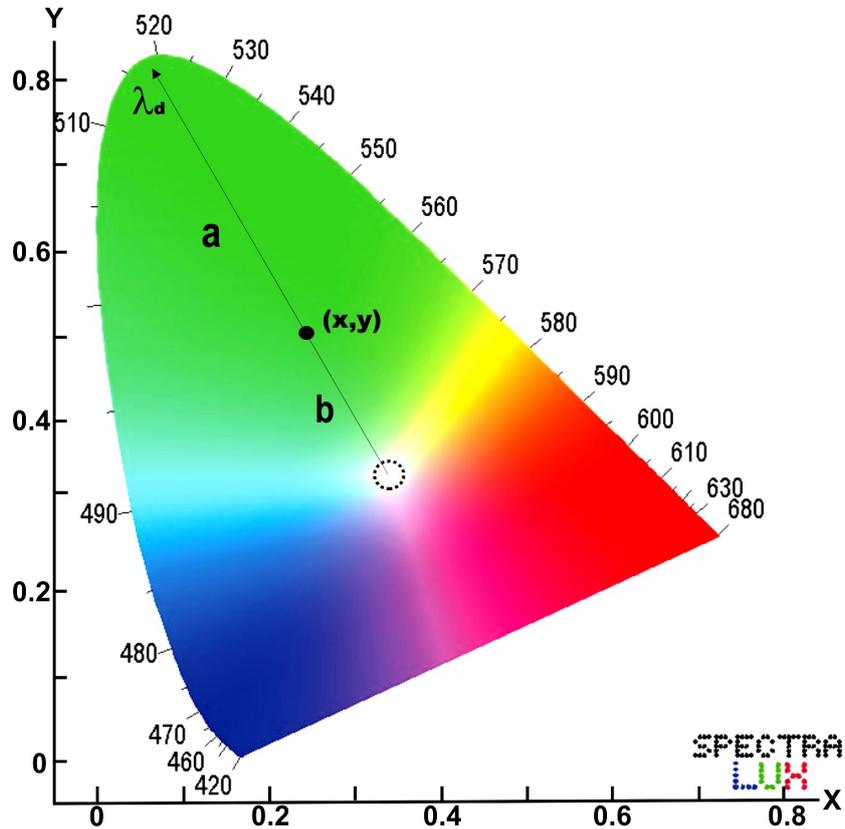


Figura 2.12: Diagrama de cromaticidade (x,y) CIE 1931. Cores monocromáticas são localizadas no perímetro e a luz branca é localizada no centro do diagrama. Figura adaptada da referência [42].

O diagrama de cromaticidade mostrado na Fig. 2.12 consiste de um espaço bidimensional em cujo interior estão representadas todas as cores identificáveis pelo olho humano. Sua construção é feita a partir dos conceitos definidos acima. Cada fonte de luz pode ser representada no diagrama pelas coordenadas de cromaticidade x e y , calculadas a partir dos valores triestímulos de acordo com as equações mostradas abaixo.

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (2.4)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (2.5)$$

Então, o valor da coordenada de cromaticidade é o estímulo de cada luz primária (ou de cada tipo de célula cônica) dividido pelo estímulo total ($X + Y + Z$).

A análise do diagrama nos fornece informações interessantes (ver Fig. 2.12):

1. Cores monocromáticas (puras) são encontradas no perímetro do diagrama. A luz branca por sua vez encontra-se no centro do diagrama.
2. O comprimento de onda dominante de uma fonte de luz (λ_d) é determinado desenhando-se uma linha reta do centro do diagrama ($\frac{1}{3}, \frac{1}{3}$) à coordenada da fonte (x, y), estendendo-se até o perímetro do diagrama. O ponto de interseção com a borda é o λ_d .
3. A pureza da cor de uma fonte luminosa é a razão entre a distância do centro do diagrama à coordenada (x, y) da fonte (segmento b na Fig. 2.12) e a distância do centro do diagrama ao ponto de λ_d (segmento a + b na figura 2.12). Ou seja, temos 100% de pureza para cores monocromáticas e 0% de pureza para a luz branca.

Capítulo 3

Polímeros como meios de ganho

Desde a primeira demonstração da operação de um laser em 1960 [44], inúmeras aplicações utilizando esses dispositivos se espalharam por todas as áreas da vida moderna: ciência, tecnologia, medicina e telecomunicações. Atualmente, uma grande variedade de fontes laser está disponível, como por exemplo lasers de gases, corantes e de estado sólido, estes últimos baseados sobretudo em semicondutores inorgânicos das famílias III-V. Ainda assim, uma significativa parte da região espectral visível não é facilmente acessível pelos lasers mais comuns de estado sólido.

Durante os anos 90, mais e mais atenção foi dedicada aos materiais poliméricos devido às suas propriedades interessantes para a opto-eletrônica. Com a descoberta das propriedades de emissão estimulada e ganho em polímeros conjugados [45], o sonho de lasers orgânicos mais eficientes começou a se tornar uma realidade. É preciso mencionar a importância dessa descoberta: lasers orgânicos baseados em corantes ou pequenas moléculas já haviam sido produzidos [46,47] entretanto, essas matrizes não oferecem possibilidade de injeção elétrica (devido à ausência de eficiente transporte de carga) e além disso sofrem muitos problemas de estabilidade e dificuldades de processamento. Polímeros conjugados representam, portanto, uma grande alternativa para esse tipo de tecnologia.

Nas próximas seções vamos estudar as principais características do processo de bombeamento óptico em polímeros conjugados, processo este capaz de amplificar a emissão espontânea desses materiais.

3.1 Emissão estimulada em polímeros conjugados

Há muitos aspectos da fotofísica de polímeros conjugados que são relevantes para a fabricação de lasers. Uma delas é que esses materiais apresentam intensa absorção de luz. Um filme de 100 nm de espessura por exemplo, pode absorver cerca de 90% da luz incidente sobre ele. Uma vez que a emissão estimulada está fortemente associada à absorção, isso significa que a obtenção de altos valores de ganho é possível. Um laser consiste de um material capaz de amplificar a luz para um dado comprimento de onda através de um processo de realimentação (*feedback*) em uma cavidade ressonante. A amplificação ocorre através do processo de emissão estimulada, ilustrado esquematicamente na Fig. 3.1.

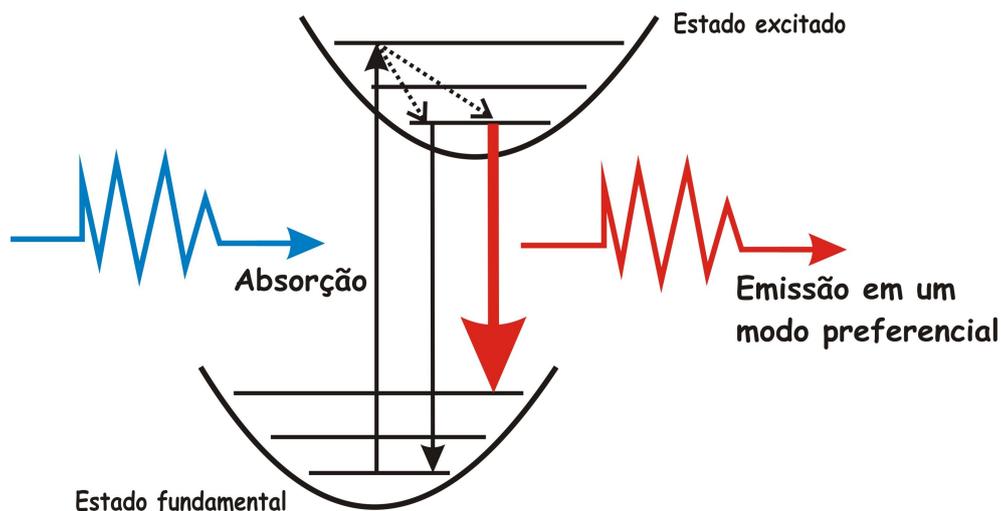


Figura 3.1: Esquema de amplificação via emissão estimulada onde uma determinada transição (seta grossa vermelha) é favorecida devido à ressonância com o modo da cavidade. Em nosso caso, a cavidade corresponde a um sistema de guia de onda formado por filmes finos poliméricos como veremos a seguir.

O ponto crucial sobre emissão estimulada é que os fótons emitidos têm a mesma fase dos fótons incidentes [17,27]. Além disso, essa inversão de população é possível justamente devido ao *Stokes Shift* presente em polímeros: o fato de a emissão ocorrer entre 2 níveis não-diretamente envolvidos no processo de bombeio óptico é funda-

mental para que não ocorra total auto-absorção da luz emitida pelo material [27].

Embora o entendimento das propriedades de emissão estimulada em polímeros seja fundamental para a produção de lasers, o estudo desses dispositivos não é o foco do nosso trabalho. Neste capítulo nos dedicamos ao estudo da Amplificação da Emissão Espontânea - ASE (do inglês *Amplified Spontaneous Emission*) em filmes de BEH-PPV [Poli(2,5-bis(2'-ethyl-hexyl)-1,4-phenylenevinylene)]. O processo de ASE não exige *feedback* e pode ser observado em estruturas de guias de onda na forma de filmes finos. Guias de onda **planares** assimétricos são formados a partir da combinação de diferentes índices de refração nas interfaces polímero/ar e polímero/substrato. Se o índice de refração do polímero é maior do que o do substrato e o da camada de ar/vácuo circundante, os fótons emitidos pelo material podem se propagar direcionalmente através da região excitada do filme (ver Fig. 3.2), estimulando o decaimento radiativo de outras excitações. Se esse mecanismo torna-se dominante, levando à amplificação de algum modo preferencial, os espectros de emissão podem se tornar extremamente finos, exibindo largura a meia altura muito reduzida [48–51].

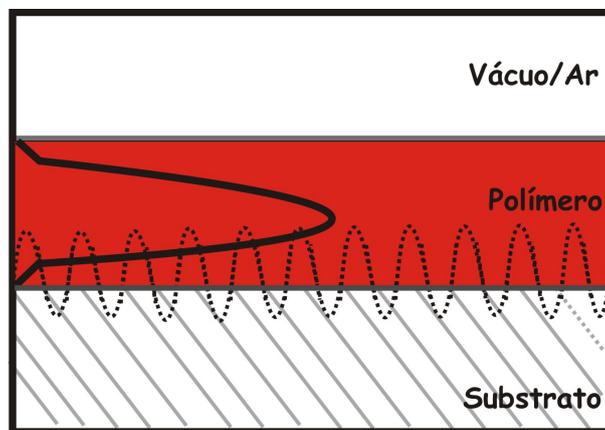


Figura 3.2: Esquema de uma estrutura de guia de onda planar para um filme de polímero conjugado. Dependendo da combinação de índices de refração nas interfaces, a luz emitida pode se propagar preferencialmente na camada polimérica. A ondulação na interface substrato/polímero (linha pontilhada) corresponderia à configuração de uma cavidade de lasers DFB (*Distributed Feedback Lasers*) de auto-alimentação, mas este não é nosso caso.

3.2 Método de obtenção do coeficiente de ganho em guias de onda de polímeros conjugados no regime ASE

3.2.1 Montagem Experimental

Neste trabalho, o estudo das propriedades de ganho em filmes poliméricos foi feito a partir da deposição de uma solução de BEH-PPV/Xileno (10.5 mg/mL) sobre um substrato de silício (Si), contendo uma camada tampão de óxido de silício (SiO_2). A deposição foi feita a partir do método de *spin coating* a uma velocidade de giro de 500 rpm. A configuração descrita é importante pois permite a formação de um guia de onda, tendo em vista os valores de índice de refração dos elementos utilizados. Além disso, substratos de Si possibilitam uma clivagem mais perfeita, garantindo o menor nível possível de imperfeições na borda do filme. Cabe salientar que anteriormente à deposição da camada polimérica, depositamos hexametildisilazano (HMDS) sobre a superfície de SiO_2 , a fim de promover um espalhamento e molhamento da solução polimérica mais homogêneos.

As propriedades de emissão do material foram estudadas a partir de uma montagem de fotoluminescência de borda, como pode ser visto na Fig. 3.3 a). Durante os experimentos, a amostra foi mantida em um criostato sob atmosfera de hélio, para evitar efeitos de foto-oxidação. Como fonte de excitação, utilizamos um laser pulsado de Nd:YAG Quantel com taxa de repetição de 10 Hz e duração do pulso de 4.0 ns, emitindo em 532 nm. A escolha do laser pulsado é importante para evitar maiores danos à amostra polimérica. Lentes cilíndricas foram utilizadas para focalizar o feixe de laser na forma de uma tira laser, de largura estimada em $w = 0.02$ cm. O comprimento "L" da tira laser era controlado por uma fenda ajustável, estando o lado direito da tira sempre na borda clivada da amostra, como pode ser visto na Fig. 3.3 b). A luz emitida pela borda clivada da amostra 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.

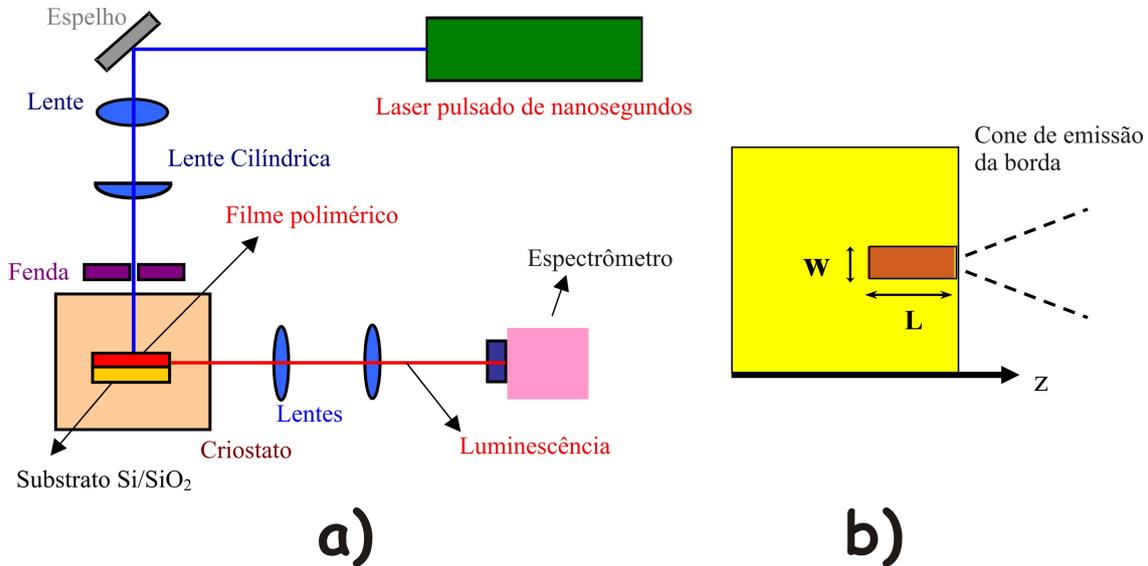


Figura 3.3: Em a) esquema simplificado da montagem de fotoluminescência de borda. O conjunto composto pela lente cilíndrica e a fenda transformam o pulso laser em uma tira laser. Em b) o feixe laser em forma de tira de comprimento L e espessura w , incidindo na direção normal do filme de BEH-PPV. A luz emitida pela borda é focalizada em um espectrômetro.

Em todas as medidas, utilizamos um filtro interferencial de 532 nm para selecionar apenas a linha do laser no processo de excitação. Utilizamos também um filtro passa-banda, na entrada do espectrômetro, para cortar toda luz espúria com comprimentos de onda menores que 550 nm, principalmente a luz espalhada do laser.

3.2.2 Resultados e análise teórica

Em nossos experimentos os espectros de emissão de borda foram obtidos para valores constantes do comprimento L da tira laser. Para cada L a potência do laser era variada de alguns μW a poucos mW . Dessa forma variamos a intensidade de bombeio do laser de um valor relativamente pequeno até um valor alto, a partir do qual o efeito ASE se tornava nítido. Essa situação pode ser vista na Fig. 3.4, para $L = 0.3$ cm. O efeito ASE nesse caso caracteriza-se pela amplificação do primeiro modo

vibracional do BEH-PPV. Note que os resultados são apresentados como função da intensidade média, em W/cm^2 , fazendo com que as comparações entre diferentes materiais sejam independentes da configuração da montagem experimental.

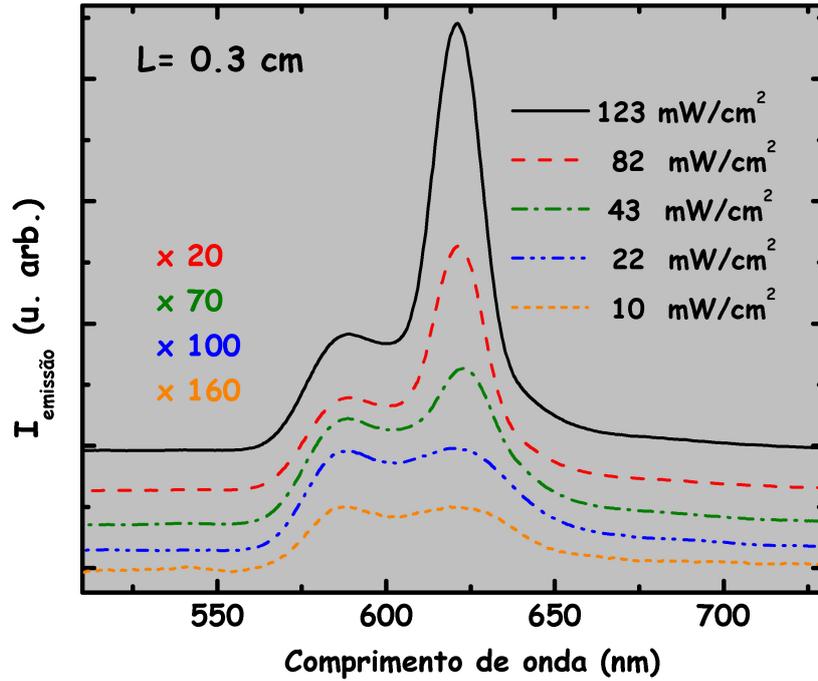


Figura 3.4: Espectros de emissão de borda para um filme de BEH-PPV sob excitação de uma tira laser de comprimento $L = 0.3$ cm. À medida que aumentamos a intensidade de bombeio, a emissão do primeiro modo vibracional amplifica-se, caracterizando o efeito ASE.

A análise teórica dos espectros de emissão de borda foi feita baseada em um método desenvolvido por nosso grupo [52], em que ajustamos as curvas de intensidade integrada de emissão de borda (área sob a curva de emissão) versus intensidade de bombeio, para diferentes comprimentos da tira laser excitadora. Nosso método nos permite ajustar as curvas experimentais e estimar a variação do ganho na estrutura de guia de onda em função da intensidade e em função do comprimento L da tira laser.

O método baseia-se na expressão unidimensional aproximada de *Sorek* et al. para um sistema emissor que apresenta ganho [53], dada na forma:

$$\frac{dI_{out}}{dz} = \alpha I + gI_{out}, \quad (3.1)$$

onde z é a direção de excitação da tira laser no plano do filme polimérico (ver Fig. 3.3-b), I_{out} é a intensidade de emissão, I é a intensidade de luz laser que incide na amostra (ambas as intensidades dadas em W/cm^2), α e g são, respectivamente, uma constante relacionada à seção de choque para emissão espontânea e o coeficiente de ganho líquido (ambos dados em $1/cm$). Ou seja, a maneira como a intensidade de emissão da amostra varia ao longo da direção de excitação depende de um termo que é proporcional à intensidade do laser incidente e além disso depende do ganho que essa amostra pode apresentar. O termo αI relaciona-se ao regime de emissão espontânea padrão do material, em intensidades de excitação relativamente mais baixas. Nesse regime, a emissão natural do polímero apresenta inicialmente uma resposta mais linear à intensidade do laser, seguida de uma região de saturação. Já o termo gI_{out} corresponde ao regime de amplificação da emissão espontânea (ASE), em que podemos atribuir um ganho ao material. Esse regime ocorre em intensidades de excitação relativamente mais altas, dentro da região de saturação da emissão espontânea.

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura, nessa área, utilizam a solução da equação 3.1 para obter o ganho dos polímeros em estudo [53–55]. A solução a princípio poderia ser dada por um processo simples de integração, resultando em:

$$I_{out} = \frac{\alpha I}{g}(e^{gL} - 1) \quad (3.2)$$

Ou seja, o procedimento experimental nesses trabalhos é incidir uma intensidade de bombeio fixa e obter a intensidade de emissão I_{out} , variando-se o comprimento L da tira excitadora. O ganho g é então obtido diretamente pela equação 3.2, via ajustes dos dados experimentais, sendo, portanto, o mesmo para todos os comprimentos de excitação L .

Em uma primeira análise dos nossos resultados experimentais, notamos que os espectros obtidos apresentavam um comportamento dependente do comprimento L da tira. Esse era um reflexo de que, para a nossa amostra, o ganho apresentava uma dependência com o comprimento z de excitação laser no guia de onda. Desse modo,

o modelo já existente não era eficiente para ajustar nossos resultados. Portanto, diferentemente dos trabalhos encontrados na literatura, nós resolvemos exatamente a equação unidimensional de ganho, assumindo agora a dependência do ganho com o comprimento L da tira laser:

$$\frac{dI_{out}}{dz} = \alpha I + g(z)I_{out} \quad (3.3)$$

Podemos substituir o termo αI de emissão espontânea na expressão acima por uma função tipo *Arrhenius* dada pela expressão:

$$\alpha I \Rightarrow \frac{\alpha I_{max}}{(1 + Ce^{-I/I_0})} \quad (3.4)$$

A introdução de uma função do tipo *Arrhenius* no lugar do termo αI na equação 3.3, é baseada no fato experimental de que a emissão de um filme polimérico (I_{out}) apresenta inicialmente um comportamento linear em relação à intensidade de bombeio, seguido por uma região de saturação após uma intensidade limiar I_0 , como já mencionado. Esse é exatamente o comportamento esperado por uma função que segue a curva de *Arrhenius**. Esse comportamento de saturação ocorre quando o feixe de laser não incide em forma de tira, não havendo portanto a formação de um guia de onda no filme. Sob essas condições experimentais, a amplificação da emissão espontânea (ASE) não ocorre. Sendo assim, I_0 é definida como uma intensidade limiar de bombeio, estabelecendo a transição do regime de emissão espontânea para o regime ASE. O termo I_{max} corresponde ao valor máximo da intensidade de bombeio na condição de $I \gg I_0$, já na região de saturação da expressão de *Arrhenius* e C é um fator que estabelece a velocidade da transição entre os dois regimes. Quanto maior o valor de αI_{max} , maior é a contribuição do regime de emissão espontânea padrão para a emissão. Por sua vez, quanto menor o valor de C , menor é a intensidade limiar I_0 , a partir da qual a ASE se inicia.

*O uso da função de *Arrhenius* é comumente vista no campo de semicondutores inorgânicos, entretanto, nesse caso ela refere-se à uma energia de ativação que é obtida do comportamento da intensidade integrada de emissão versus o inverso da temperatura.

A solução geral da equação 3.3, obtida pelo método padrão de fatores de integração é dada pela equação 3.5. O processo completo de obtenção dessa solução pode ser visto no Apêndice A.

$$I_{out} = \alpha I \left[\int_0^L e^{\int_0^z -g(z')dz'} dz \right] e^{\int_0^L g(z)dz} \quad (3.5)$$

Para um ganho constante, a solução acima resulta na equação 3.2, que é justamente a expressão utilizada nos trabalhos de outros grupos já citados.

A princípio, não há uma solução conhecida para a equação 3.5, sendo necessário construí-la e testá-la, para verificar se nossos resultados experimentais poderiam ser ajustados. Partindo dessa exigência, nós assumimos uma expressão para $g(z)$, dada por:

$$g(z) = 2b(z)p = 2b(z)zwI \quad (3.6)$$

Essa expressão está em concordância com o fato experimental de que o ganho é, em boa aproximação, proporcional à potência de bombeio p , onde $p = zwI$ (lembre-se que a intensidade de bombeio é obtida pela razão entre a potência de bombeio e a área excitada wz) [53,54]. O fator 2 que aparece na expressão foi introduzido apenas para simplificar o processo de integração, como pode ser visto no Apêndice A. Após substituir as expressões de *Arrhenius* (Eq. 3.4) e do coeficiente de ganho (Eq. 3.6) na equação 3.5, nós obtemos I_{out} como uma função de I e L , como mostrado abaixo:

$$I_{out}(I, L) = \frac{\alpha I_{max}}{(1 + Ce^{-I/I_0})} \left[\int_0^L e^{-Ibwz^2} dz \right] e^{IbwL^2} \quad (3.7)$$

A Fig. 3.5 mostra as curvas experimentais de intensidade integrada I_{out} versus intensidade de bombeio I para três valores de L . As respectivas curvas teóricas, mostradas como linhas cheias pretas, foram obtidas a partir da equação 3.7, com o auxílio de um programa computacional. Como pode ser visto, os valores dos parâmetros αI_{max} , I_0 e C na tabela inserida dentro da Fig. 3.5, corroboram nossas expectativas em relação ao comportamento da função de *Arrhenius*, como discutido anteriormente.

É importante notar que em nosso método a dependência de g não é linear em z , mas dada pelo termo $b(z)z$. O parâmetro b foi introduzido justamente como uma maneira de obter o tipo de dependência do ganho em relação ao comprimento

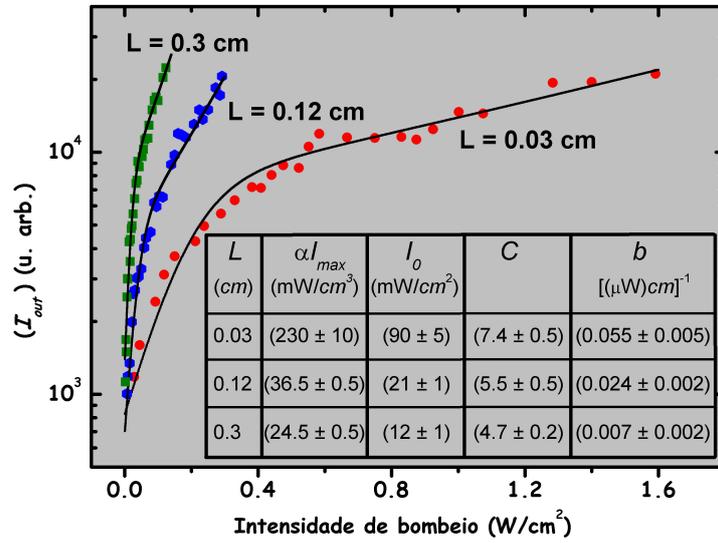


Figura 3.5: Intensidade integrada de emissão I_{out} versus intensidade I de bombeio para três valores de comprimento L da tira-laser excitadora. A espessura da tira foi estimada em 0.02 cm. As linhas cheias são os ajustes teóricos dados pela equação 3.7.

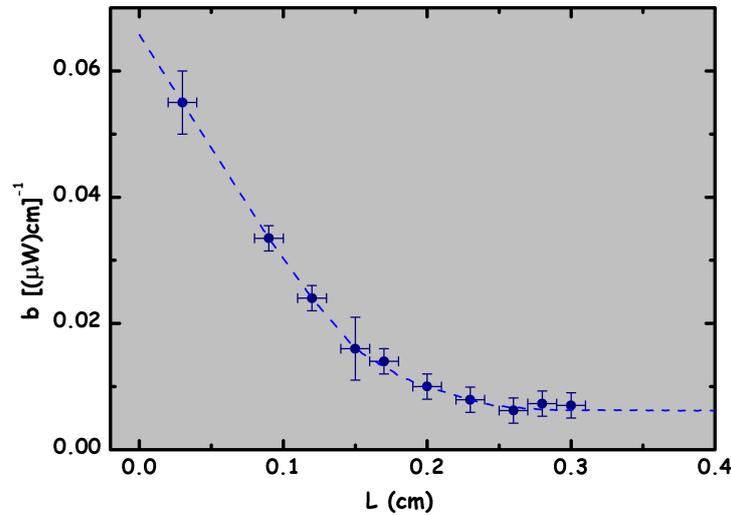


Figura 3.6: Parâmetros b obtidos a partir dos ajustes das curvas de $I_{out} \times I$ para comprimentos L da tira-laser variando de 0.03 a 0.3 cm. A linha pontilhada foi obtida via interpolação dos pontos.

da tira laser excitadora, daí sua relevância. Sua dimensão é dada por $[(\mu\text{W})\text{cm}]^{-1}$, resultando em uma dimensão de cm^{-1} para o ganho g . Seu comportamento para L variando de 0.03 a 0.3 cm foi obtido a partir dos ajustes das curvas de $I_{out} \times I$ e pode

ser visto na Fig. 3.6. Uma vez conhecido o comportamento de b , a dependência do ganho em relação a L fica automaticamente determinada usando-se a equação 3.6, como mostra a Fig. 3.7.

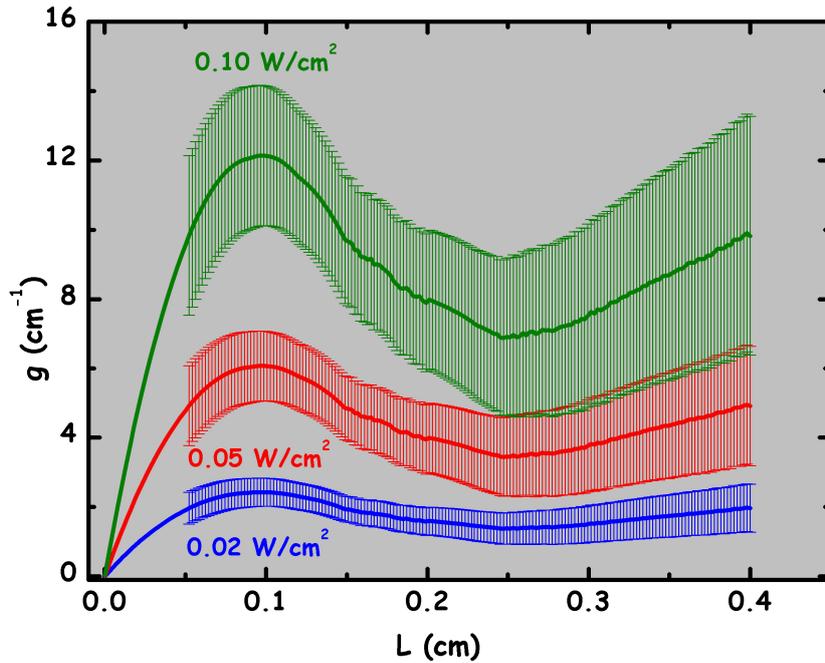


Figura 3.7: Curvas do coeficiente de ganho em função do comprimento L da tira laser excitadora para três diferentes intensidades de bombeio. Note que dentro do erro, o coeficiente de ganho pode ser considerado ter um valor médio constante na faixa de $0.15 < L < 0.3$ cm.

Ou seja, as curvas de ganho mostradas foram obtidas considerando-se o comportamento da curva $b(z)$ (Fig. 3.6), os valores de intensidade laser como citados na figura acima e o valor estimado de w para a espessura da tira laser. Note a consistência do modelo: o coeficiente de ganho aumenta com o aumento da intensidade e além disso g é nulo para $L = 0$ cm. Isso quer dizer que se não há um guia de onda formado, obviamente não há como existir ganho no material. Dessa forma podemos definir um comprimento de excitação limiar L_0 a partir do qual um ganho mais efetivo seria estabelecido no guia de onda. Conforme podemos notar na Fig. 3.7, esse comprimento limiar de excitação estaria em torno de $L = 0.1$ cm.

Observando a Fig. 3.7 vemos que o ganho para $L = 0.12$ cm é maior do que para $L = 0.3$ cm, contrastando com a intensidade de emissão integrada (I_{out}) para esses dois valores de L (ver Fig. 3.5). O maior coeficiente de ganho para $L = 0.12$ cm é compensado por um menor valor de L , resultando em uma menor intensidade de emissão, como pode ser comprovado sobretudo pelo termo e^{gL} na equação 3.7.

Como já mencionamos, o fator crucial relacionado à mudança de regimes de emissão em um material diz respeito à intensidade limiar (I_0). A curva em azul na Fig. 3.8 corresponde ao comportamento teórico de I_0 em relação a L , sendo obtida a partir do nosso método.

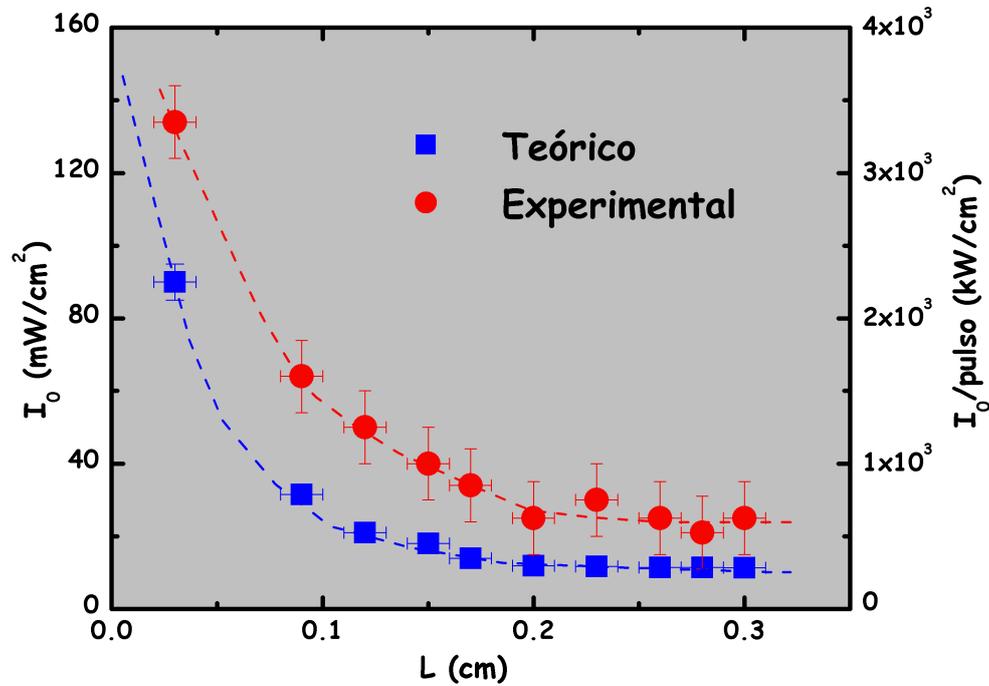


Figura 3.8: Comportamento teórico e experimental da intensidade limiar I_0 como função do comprimento L da tira-laser. O eixo à direita corresponde às intensidades limiares por pulso laser. Os valores de I_0 encontrados na literatura são comumente dados na forma de I_0 /pulso.

Mais uma vez o modelo mostra-se consistente. Para nosso menor comprimento de tira excitadora, $L = 0.03$ cm, notamos que a ASE exigiu uma intensidade de bombeio muito maior para ser observada, se comparada aos outros valores de L . Em

decorrência disso, seu valor de I_0 mostrou-se muito grande. Isso é bastante razoável uma vez que $L = 0.03$ cm está abaixo do comprimento limiar L_0 , resultando em um baixo valor de ganho. Essa situação favorece o nosso resultado de que o coeficiente de ganho deve diminuir bastante para $L \leq L_0$. Já a curva em vermelho corresponde ao comportamento experimental de I_0 em relação a L . Nosso critério para determinar experimentalmente os valores de I_0 foi estabelecer a partir de qual intensidade laser o pico referente à ASE começou a crescer e se tornar mais resolvido. É claro que esse processo envolve um erro relativamente grande e, portanto, deve ser levado em consideração. Nosso critério fica claro analisando a Fig. 3.4, para o caso $L = 0.3$ cm, por exemplo. Nessa figura nós podemos observar que o começo do aumento do pico referente à ASE ocorre entre os espectros a 22 mW/cm^2 e 43 mW/cm^2 . Realizamos a mesma análise para todos os outros valores de L , resultando na curva mostrada. O comportamento similar entre os resultados teórico e experimental provê um bom suporte para nosso modelo, de modo que as intensidades limiares teóricas podem ser consideradas como um limite inferior à ocorrência do efeito ASE.

Muitos trabalhos encontrados na literatura determinam I_0 simplesmente gerando a curva de intensidade de emissão integrada I_{out} versus intensidade de bombeio I , em escala linear [54–56]. Nesses estudos, os espectros começam largos e vão afinando cada vez mais, o pico de ASE vai se tornando muito intenso e acaba por ser praticamente a única assinatura dos espectros de emissão, indicando que a amplificação da emissão espontânea é plena. Nessas circunstâncias, é possível identificar nitidamente a transição entre os regimes de emissão espontânea e o regime ASE mesmo em escala linear. É importante dizer que para a nossa amostra estudada, o gráfico de I_{out} pela intensidade de bombeio, em escala linear (atenção para o fato de que esse gráfico está representado em escala *log* na Fig. 3.5), não indica uma transição tão nítida entre os regimes de emissão espontânea e ASE. O comportamento das curvas experimentais mostradas na Fig. 3.5 vem do fato que além da intensidade do pico de ASE, temos a contribuição relativamente grande de uma área de emissão à esquerda desse pico (ver na Fig. 3.4). Ou seja, mesmo após o estabelecimento da ASE em nosso guia de onda, a região de emissão à esquerda do pico ASE continua a contribuir na intensidade integrada I_{out} . Esse comportamento não seria esperado nas condições de um estabelecimento pleno da ASE, onde o pico ASE dominaria completamente o cenário. Acreditamos que dois fatores principais,

de natureza experimental, explicam nossos resultados. A saber:

1. É possível que nosso filme de BEH-PPV tenha ficado mais fino que o desejado, de forma que inhomogeneidades na sua espessura tenham dificultado o estabelecimento pleno de um modo do guia de onda para menores intensidades de bombeio.
2. O diâmetro do nosso laser pulsado é relativamente pequeno de forma que ao passar através da lente cilíndrica, tínhamos uma tira excitadora de comprimento máximo de 3 mm. Uma tira de maior comprimento, decorrente de um diâmetro maior do feixe laser, facilitaria escolhermos um comprimento efetivo que chegasse à amostra com uma maior homogeneidade quanto à intensidade laser, ao longo de toda a sua extensão. Para nós, esse é o principal fator da não idealidade na formação do nosso guia de onda.

Se, no entanto, traçarmos a intensidade pontual do pico de ASE versus a intensidade de bombeio do laser obtemos curvas similares às publicadas na literatura e é possível determinar I_0 em escala linear [54]. As Figs. 3.9 e 3.10 ilustram esse procedimento.

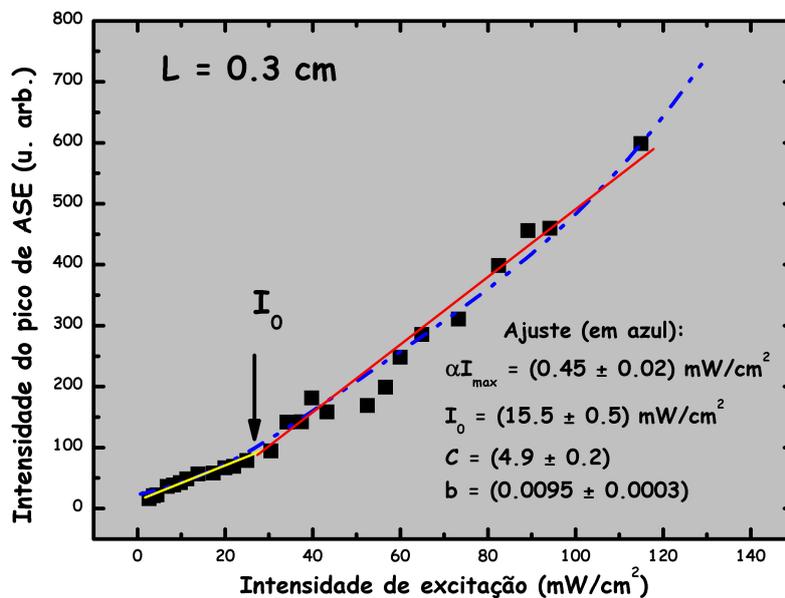


Figura 3.9: Intensidade do pico referente à ASE como função da intensidade de bombeio para $L = 0.3 \text{ cm}$. Para este caso, $I_0 \sim 28 \text{ mW}/\text{cm}^2$.

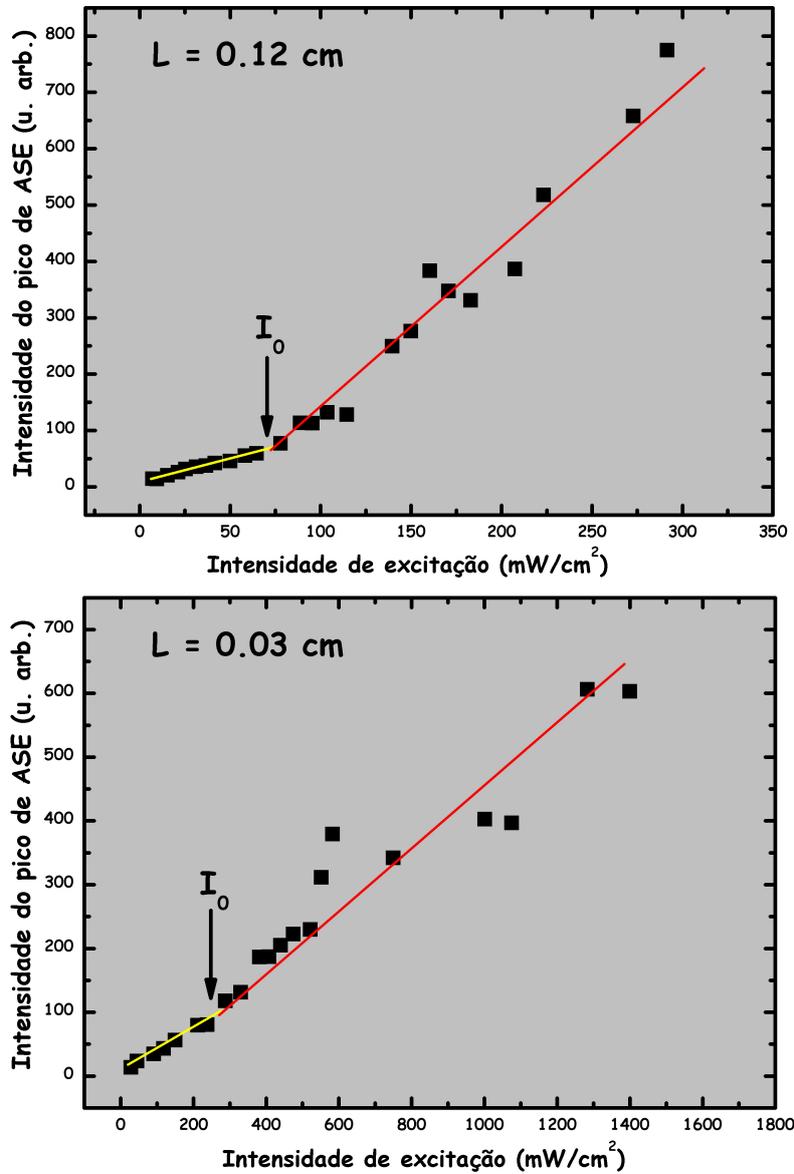


Figura 3.10: Intensidade do pico referente à ASE como função da intensidade de bombeio para $L = 0.12$ cm e $L = 0.03$ cm. Para estes casos, $I_0 \sim 70$ e 260 mW/cm^2 , respectivamente.

A intensidade limiar I_0 pode ser estimada a partir da mudança de inclinação entre as duas retas (em amarelo e vermelho), correspondendo à transição entre o regime de emissão espontânea para o regime ASE. Para $L = 0.3$ cm encontramos $I_0 = (28 \pm 3)$ mW/cm^2 e para $L = 0.12$ cm e $L = 0.03$ cm encontramos $I_0 = (70$

± 5) mW/cm^2 e $I_0 = (260 \pm 30) \text{mW}/\text{cm}^2$, respectivamente. Os valores obtidos acima são um indicativo de que I_0 aqui, segue o mesmo comportamento obtido teoricamente e novamente indica que nosso modelo pode ser visto como um limite inferior à ocorrência do efeito ASE. Mais interessante é observar que nosso método ajusta muito bem os espectros mostrados nas Figs. 3.9 e 3.10, como pode ser visto na curva em azul, para $L = 0.3 \text{ cm}$. Os valores para αI_{max} , I_0 , C e b obtidos do ajuste foram inseridos no corpo da figura.

Atente ainda para o seguinte fato: nas referências [54–56], os autores escolheram manter a intensidade I do laser constante e variar o comprimento L da tira excitadora. Então, para cada curva I_{out} versus L , a intensidade do laser poderia estar na proximidade da intensidade limiar ($I \approx I_0$), um pouco maior ($I \geq I_0$) ou muito distante dela ($I \gg I_0$), dependendo do valor de L . Cada uma dessas situações corresponderia a diferentes valores de g para cada L e portanto é muito estranho que esses autores atribuam um valor constante de ganho para todos os comprimentos da tira laser medidos.

Apesar de observarmos uma dependência do ganho com L , é importante salientar um aspecto interessante visto em nosso método: para intensidades de bombeio suficientemente grandes, g poderia ser considerado, em primeira aproximação, quase constante, retomando os resultados clássicos obtidos na literatura. Isso pode ser visto na Fig. 3.7, em que o ganho não varia consideravelmente em uma região de L 's relativamente grande, considerando as barras de erros.

Enfim, a caracterização de filmes poliméricos como meios de ganho é um assunto extremamente vasto e como visto, ainda contraditório na literatura. Nos estudos mostrados aqui, nosso método indentificou uma dependência do ganho com o comprimento da tira laser excitadora, o que pode ser uma verdade inerente ao sistema ou reflexo de uma amostra em que o guia de onda não é ideal. Em sistemas assim, as perdas são consideradas relevantes e a dependência em L poderia aparecer mais naturalmente. Isso explicaria o fato de os ganhos médios obtidos na literatura serem, em geral, maiores do que os obtidos neste trabalho (alguns trabalhos indicam ganhos de até 20 cm^{-1}). Apesar dessas condições, acreditamos em uma validade mais geral para o método desenvolvido e estudos mais amplos, envolvendo outras amostras serão necessários e relevantes.

No próximo capítulo, filmes poliméricos serão aplicados em dispositivos emis-

sores de luz. Dessa vez a emissão gerada ocorrerá via excitação elétrica, sendo mais uma prova de tamanha versatilidade desses materiais.

Capítulo 4

OLEDs

4.1 Processo básico de fabricação dos dispositivos emissores de luz

O processo de fabricação de uma estrutura de diodo emissor de luz polimérico teve início no período da minha Iniciação Científica (2004-2006). Até então não havia sido produzido nenhum dispositivo orgânico no Departamento de Física da UFMG, sendo necessários diversos testes em todas as etapas de fabricação, desde a limpeza dos substratos, deposição das camadas, contatos e medidas.

Nessa seção, ilustrarei os passos básicos necessários para a fabricação de uma estrutura simples de diodo emissor de luz orgânico.

Preparação e limpeza dos substratos

No capítulo 2 vimos que OLEDs são constituídos basicamente de uma camada orgânica depositada entre dois eletrodos metálicos. Para a fabricação dessas estruturas eletrônicas, o tratamento dos substratos é fator decisivo na performance final dos dispositivos.

Nesse trabalho utilizamos como anodo semitransparente para a injeção de buracos, substratos de vidro (25 mm x 10 mm) cobertos com uma camada de FTO (óxido de estanho dopado com flúor) com resistividade de $\sim 15\Omega/\square$, adquiridos junto à empresa Flexitec (Curitiba - PR). A confecção dos padrões de FTO sobre as

lâminas de vidro é importante tanto para o design dos pixels ativos do dispositivo (definindo as regiões de emissão) quanto para se evitar curto circuito. Visando tal fim, nossos substratos foram submetidos a um processo químico de corrosão já descrito na literatura [57] e ilustrado na figura abaixo.

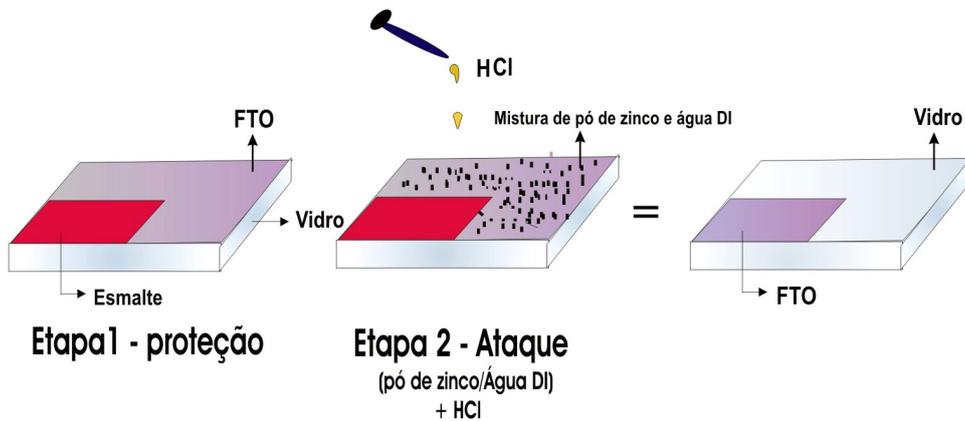


Figura 4.1: Processo de decapagem para a confecção dos padrões de FTO.

Tal método consiste em proteger partes da amostra com uma fita adesiva ou esmalte e retirar todo o restante do óxido com uma dispersão de pó de zinco / água deionizada e posteriormente ácido clorídrico (HCl).

Após a decapagem, os substratos são limpos sequencialmente em banhos ultrassônicos (de 30 minutos) de acetona, álcool etílico absoluto e água deionizada. A partir daí as lâminas estão prontas para receberem as camadas poliméricas e contato.

Deposição das soluções

Depois de limpos, os substratos recebem as camadas de transporte de cargas e a camada opticamente ativa do dispositivo. No nosso caso, os polímeros foram preparados em forma de soluções, depositadas por *spin-coating*. Essa técnica consiste de um suporte giratório que permite o espalhamento da solução. Nosso *spinner* encontra-se dentro de uma câmara seca, com atmosfera de nitrogênio. Essa condição é fundamental para se evitar a foto-oxidação das camadas poliméricas. Na Fig. 4.2 mostramos duas fotos da "*Glove Box*" instalada em nosso laboratório.



Figura 4.2: Câmara seca instalada em nosso laboratório para deposição das camadas poliméricas em ambiente inerte.

Em todas as estruturas produzidas nesse trabalho, utilizamos uma fina camada de PEDOT-PSS [Poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estirenosulfonato)] (cerca de 30nm) sobre o FTO. O PEDOT-PSS (Fig. 4.3) é uma dispersão aquosa condutora de coloração preto-azulada, amplamente utilizada entre o anodo e a camada ativa polimérica. Além de possuir alta função trabalho (~ 5.2 eV), o que auxilia na injeção de buracos e no transporte (a barreira de potencial na interface do anodo é reduzida), a camada de PEDOT-PSS também é responsável por um aumento da taxa de retificação em diodos orgânicos [58,59]. A presença de uma camada de material livre de defeitos no dispositivo aumenta a injeção de portadores. Esse é o papel do PSS. Ele é o material que, por segregação durante o processo de deposição por *spin-coating*, separa-se, formando uma película sobre o PEDOT [59]. A camada de PSS está livre de defeitos, de forma que processos de retenção e aniquilamento de cargas nela são pequenos. Este fato favorece uma maior injeção dos buracos vindos do PEDOT.

Por se tratar de uma dispersão aquosa, todos os filmes foram aquecidos a 100° Celsius durante aproximadamente uma hora, a fim de que o excesso de água evaporasse e restasse um filme bem seco e homogêneo. Esse procedimento também foi realizado dentro da câmara seca, em uma placa aquecedora.

Além de beneficiar o transporte e injeção de buracos, um filme bem preparado de PEDOT-PSS facilita, a posteriori, a deposição da camada polimérica, apresentando-se mais homogênea se comparada aos casos de deposição direta do polímero ativo sobre a camada de óxido [58].

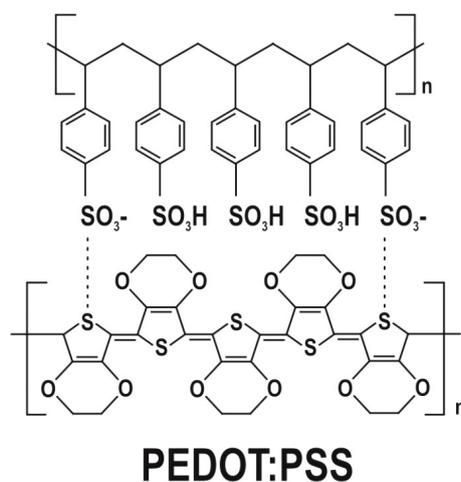


Figura 4.3: Estrutura química do PEDOT:PSS, material amplamente utilizado em OLEDs entre o anodo e a camada ativa. Figura retirada da referência [60].

Segue então a deposição da camada emissora do dispositivo. Todos os polímeros semicondutores utilizados nesse trabalho foram adquiridos junto à empresa Sigma-Aldrich. Os nomes estão organizados na tabela abaixo e as estruturas químicas mostradas na Fig.4.4.

Abreviação	Nome
MEH-PPV	poli [2-metoxi-5-(2-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno-vinileno]
BDMO-PPV	poli [2,5-bis(3',7'-dimethyl-octyloxy)1,4-phenylene-vinylene]
PDHF-ECz	poli[(9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl)- <i>co</i> -(9-ethylcarbazol-2,7-diyl)]

Todas as camadas ativas foram preparadas a partir de soluções de 7mg/mL dos polímeros puros em clorofórmio ($CHCl_3$). As soluções foram deixadas, em média, 24h num agitador magnético para melhor dissolução dos polímeros. Os filmes nessa etapa também foram depositados dentro da câmara seca e posteriormente aquecidos a 50° Celsius para evaporação do solvente e melhor acomodação das cadeias [61].

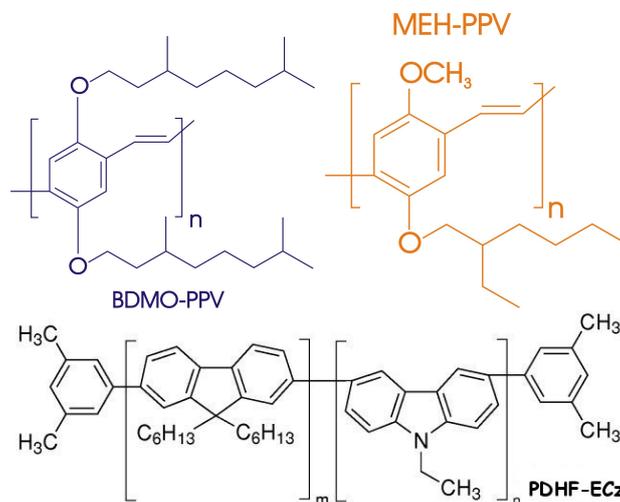


Figura 4.4: Estrutura química dos polímeros utilizados nesse trabalho como camada emissora para diferentes OLEDs. As estruturas e maiores informações podem ser retiradas da referência [62].

Deposição dos contatos

A deposição dos contatos é o último estágio no processo de fabricação dos dispositivos. Os cuidados necessários são grandes pois é nessa etapa em que grande parte da eficiência dos OLEDs pode ficar reduzida.

Muitos esforços têm sido feitos para otimizar o balanço de elétrons e buracos injetados na camada emissora. A deposição de uma fina camada isolante (0.3 - 2.0 nm) na interface entre a camada orgânica e o catodo tem se mostrado uma boa tentativa. Diversos são os relatos na literatura de que a presença de uma fina camada de Fluoreto de Lítio (LiF) na interface orgânico-metal melhora a injeção de elétrons, acomoda melhor a camada metálica e ajuda a confinar a zona de emissão mais próxima da camada ativa [63–65].

Para os dispositivos estudados nesse trabalho, depositamos cerca de 1.5 nm de LiF antes da deposição do Alumínio (Al), utilizado como catodo. Todo esse processo de metalização foi feito via evaporação, a uma pressão base de 10^{-6} Torr. Alguns dispositivos cuja metalização foi feita por *sputtering* apresentaram pior performance e maior índice de curto circuito. Feita a metalização, tem-se início o processo de caracterização óptica e elétrica das amostras que será detalhado em seções posteriores.

4.2 Evolução do processo de fabricação de OLEDs na UFMG - um pouco de história

À medida que ganhamos mais experiência na confecção dos dispositivos, todos os procedimentos citados acima sofreram diversas modificações. Nas subseções seguintes estão relatadas as principais melhorias que obtivemos no processo de fabricação das amostras, resultando na atual configuração de estudo.

Período 2004-2005, o início

Nessa fase inicial de trabalho, não utilizávamos o recurso de "decapagem" dos substratos. As lâminas eram limpas apenas em banho ultra-sônico de álcool isopropílico e secas com jato de nitrogênio. Em seguida era depositada uma camada de PEDOT-PSS sobre toda a extensão do FTO e a camada polimérica depositada sequencialmente pela técnica de *spin-coating*, dentro da "glove box". A configuração das amostras após a deposição de cada camada pode ser vista na figura abaixo.

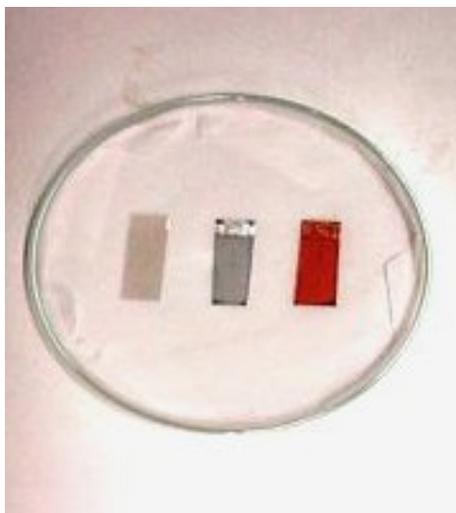


Figura 4.5: Sequência de deposição das camadas para um OLED simples. À esq. FTO limpo, no meio PEDOT-PSS e uma camada única de MEH-PPV à dir.

Não utilizávamos LiF entre a camada ativa e o catodo e a metalização era feita com

máscaras físicas, de maneira que cada amostra possuía 6 OLEDs em sua extensão. É importante ressaltar que nesse período, as metalizações eram feitas sem o auxílio de um *shutter*, o que provavelmente comprometia a qualidade das amostras devido ao aquecimento excessivo. O contato era feito sobre o metal localizado diretamente sobre a camada polimérica (Fig. 4.6) e isso sem dúvida, aumentava enormemente a chance de perfurar a camada polimérica, gerando um curto circuito. Por esse motivo, os dispositivos produzidos nesse período apresentavam baixa eficiência.



Figura 4.6: Aspecto final dos primeiros OLEDs fabricados no Departamento de Física da UFMG.

As medidas elétricas foram feitas utilizando-se um circuito simples, como ilustrado na Fig. 4.7. Todas as medidas foram feitas com as amostras expostas à atmosfera, o que também comprometia a eficiência dos dispositivos.

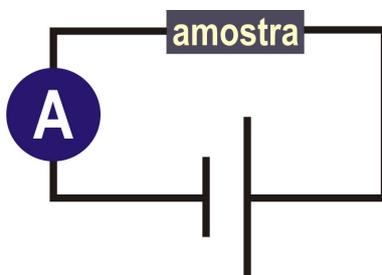


Figura 4.7: Circuito básico para as medidas IxV dos primeiros OLEDs fabricados no Departamento de Física da UFMG.

Para essas primeiras amostras notamos uma baixa injeção de portadores, tendo em vista os altíssimos valores de tensão exigidos (~ 40 V) para gerar correntes relativamente pequenas (~ 1 mA). Os primeiros sinais de emissão de luz apareciam tipicamente a partir de 30 V.

A emissão bastante discreta desses primeiros dispositivos foi registrada por uma máquina fotográfica como pode ser visto na Fig. 4.8. Nesse período ainda não fazíamos o estudo das propriedades ópticas das estruturas, devido à ausência de um mini-espectrômetro. Em geral, essas primeiras amostras apresentavam emissões completamente instáveis, em pontos isolados, com duração de poucos segundos.



Figura 4.8: Luminescência gerada em uma estrutura FTO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/ Al.

Período 2006-2007

Nesse período estabelecemos uma rotina mais cuidadosa para o processo de fabricação das amostras, o que nos garantiu a obtenção de estruturas mais estáveis e conseqüentemente a possibilidade de estudos mais específicos sobre as propriedades de emissão dos dispositivos.

Nessa fase começamos a utilizar o recurso de decapagem dos substratos o que permitiu o controle das áreas emissoras das amostras. As novas máscaras físicas para a deposição dos contados possibilitavam a fabricação de 3 OLEDs por amostra, cada um com uma área ativa razoavelmente grande ($2 \times 7 \text{ mm}^2$). Um detalhe importante do novo processo de confecção dos dispositivos pode ser visto na Fig. 4.9. Nota-se

que a camada de alumínio estende-se para além da camada polimérica e os contatos passaram a ser feitos no Al localizado exatamente sobre o vidro. Com essa medida, reduzimos drasticamente o índice de amostras inutilizadas devido à perfuração da camada polimérica. Além disso, uma camada fina de LiF (~ 1.5 nm) começou a ser depositada entre a camada ativa e o contato de alumínio.

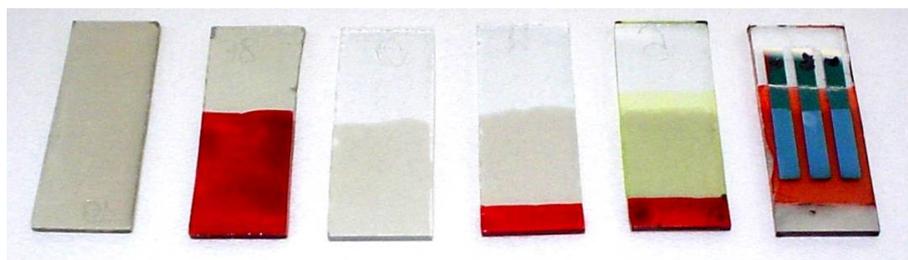


Figura 4.9: Sequência de fabricação de estruturas Oleds na UFMG no período 2006-2007.

As medidas elétricas passaram a ser feitas sob vácuo, graças a um porta amostra construído nessa época, com capacidade de acomodação de duas amostras (Fig. 4.10). Como resultado, obtivemos dispositivos muito mais estáveis cuja emissão começou a ser observada a uma tensão muito mais baixa (~ 6 V).

Nesse período, todas as estruturas eram produzidas utilizando-se apenas um polímero como camada ativa.

Para a caracterização elétrica e óptica, utilizamos o mesmo circuito elétrico mostrado na Fig. 4.7, porém introduzimos um espectrômetro Ocean Optics USB2000, montado de forma que a fenda de entrada ficasse o mais perto possível da amostra, captando o máximo de luz.

É importante ressaltar que todas essas modificações introduzidas foram extremamente relevantes, uma vez que os sinais de melhoria alcançaram a grande maioria das amostras. Ou seja, conseguimos resultados mais homogêneos e confiáveis. Prova disso está ilustrado na Fig. 4.11 para dispositivos a base de BDMO-PPV.

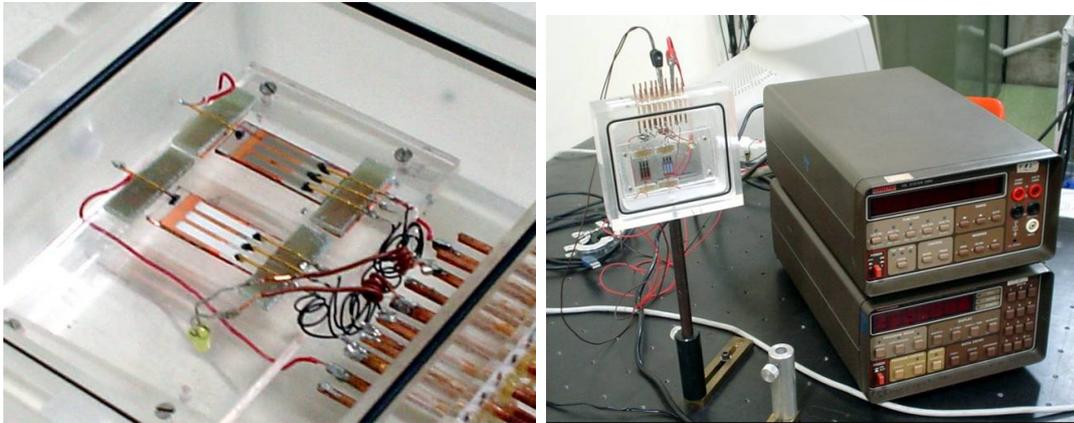


Figura 4.10: Infra-estrutura utilizada para caracterização elétrica dos dispositivos OLEDs produzidos na UFMG.

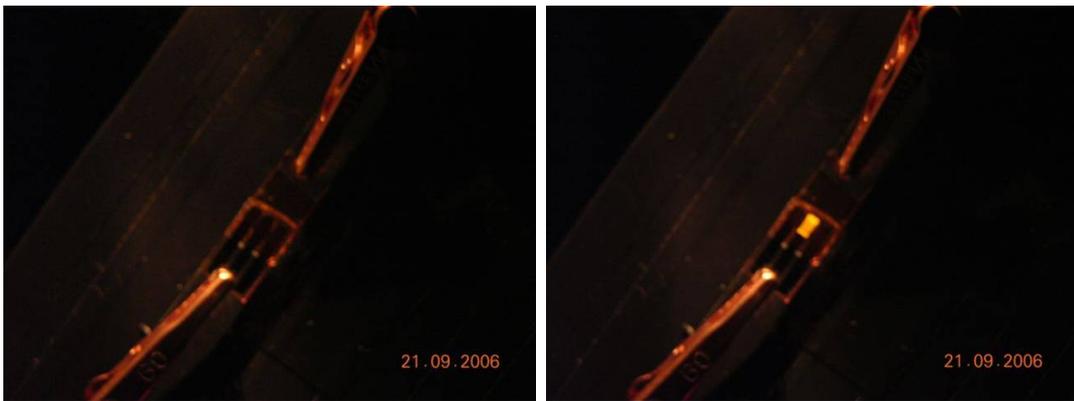


Figura 4.11: Emissão para um OLED típico de BDMO-PPV.

A configuração atual das amostras - 2008

Apesar dos avanços alcançados nos períodos anteriores, algumas modificações ainda foram feitas visando à melhoria da performance dos dispositivos.

Na Fig. 4.11 nota-se que a emissão já se apresentava mais homogênea ao longo de toda a área ativa, porém os dispositivos ainda eram muito compridos se comparados ao tamanho da fenda do detector.

Para garantir maior homogeneidade da emissão e conseqüentemente maior confiabilidade dos resultados, depositamos sobre o FTO limpo "trilhas" de ouro, utilizando a máscara mostrada na Fig. 4.12 a. Essas trilhas têm a função de distribuir uniformemente o potencial elétrico aplicado no substrato de FTO. A máscara

mostrada na Figura 4.12 b 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 5,0 mm) foi escolhido de modo que para cada substrato pudéssemos ter o máximo de dispositivos possível, no caso, quatro.

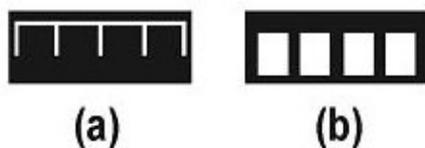


Figura 4.12: Máscaras utilizadas para a deposição das trilhas de ouro (a) que distribuem uniformemente sobre o dispositivo a tensão aplicada no anodo (FTO) e para a deposição do alumínio (b), utilizado como catodo.

O processo de deposição de todas as camadas segue como já detalhado anteriormente. O aspecto final dos LEDs produzidos nesse período pode ser visto na Fig. 4.13.



Figura 4.13: Aspecto final dos dispositivos produzidos em 2008.

Dominadas as técnicas básicas para a construção de estruturas OLED mais estáveis, iniciamos o processo de caracterização óptica e elétricas das mesmas.

Tínhamos como objetivo construir estruturas de camada única, utilizando diferentes polímeros como camada ativa e posteriormente combinar esses materiais em estruturas mais complexas do tipo bicamada. Nas seções seguintes estão detalhados os principais resultados obtidos. Todas as estruturas estudadas foram construídas a partir da configuração estabelecida no ano de 2008.

4.3 Dispositivos de camada única

4.3.1 OLEDs de BDMO-PPV

Materiais derivados do PPV [poli-(phenylenevinylene)] têm sido amplamente estudados como promissores polímeros emissores de luz. Em especial, o polímero MEH-PPV conta com inúmeros trabalhos publicados a seu respeito [36,39,66].

Poli[2,5-bis(3',7'-dimethyl-octyloxy)1,4-phenylene-vinylene], usualmente conhecido como BDMO-PPV (ver estrutura química na Fig. 4.4) foi escolhido como camada emissora para estruturas de camada única por ser um derivado do PPV de alta solubilidade e fácil processamento [38,67], porém menos estudado.

Estruturas do tipo FTO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/LiF/Al foram preparadas como ilustrado na figura abaixo.

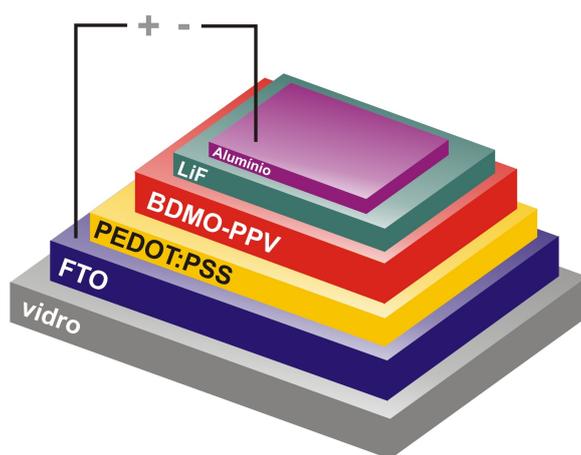


Figura 4.14: Estrutura do OLED construído utilizando BDMO-PPV como camada ativa.

Na Fig. 4.15 estão indicados os valores das funções trabalho para os materiais utilizados, assim como os valores para o HOMO e LUMO do BDMO-PPV [38]. Os valores de energias estão mostrados em relação ao nível de vácuo e não há tensão aplicada no dispositivo.

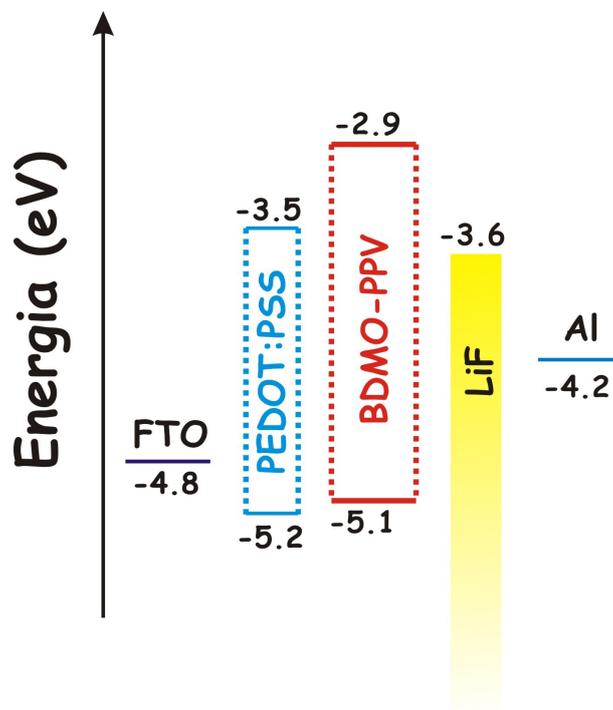


Figura 4.15: Diagrama de bandas (sem tensão aplicada) com os valores das funções trabalho do FTO, LiF e Al e os níveis HOMO e LUMO do BDMO-PPV [38].

Resultados/Discussões:

A Fig. 4.16 mostra os espectros de eletroluminescência normalizados obtidos em função da tensão aplicada, para dispositivos com camada ativa formada unicamente por BDMO-PPV.

Para essa estrutura a emissão de luz começou a ocorrer por volta dos 6V, porém os espectros nessa faixa de tensão ainda eram muito ruidosos e portanto foram omitidos. OLEDs como esse podem ser considerados bastante estáveis, tendo em vista a grande variação de tensão alcançada (~ 14 V). Esse é um fator essencial para a comercialização de tecnologias baseadas em polímeros.

Um aspecto bastante interessante que deve ser notado é que os espectros praticamente não mudam sob efeito de tensão. Isso pode ser observado colocando alguns espectros de EL no diagrama de cromaticidade (Fig. 4.17).

Embora EL e PL sejam fenômenos físicos cuja consequência é a emissão de luz pelo material, seus mecanismos são completamente diferentes, como já discutimos no capítulo 2. As características e o entendimento dos espectros de eletroluminescên-

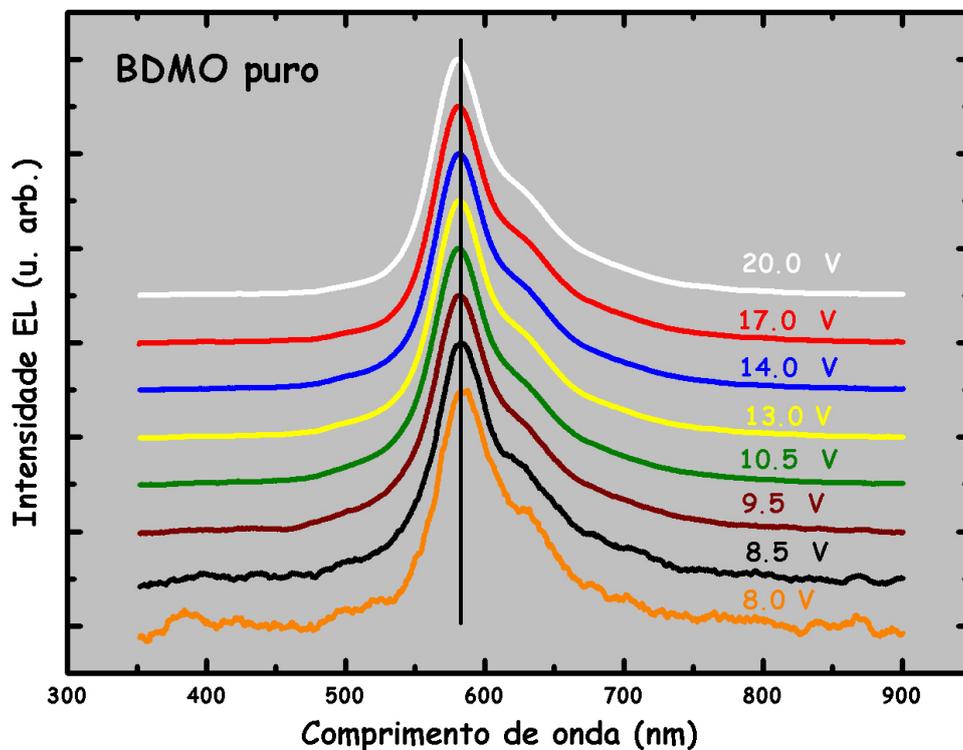


Figura 4.16: Espectros de eletroluminescência para o OLED de BDMO-PPV em função da tensão aplicada. Todas as curvas foram normalizadas e deslocadas verticalmente para melhor visualização.

cia envolvem inúmeros fatores não atuantes nos espectros de fotoluminescência para um mesmo material, tais como dependência dos processos de injeção de cargas, dependência da eficiência de recombinação de elétrons e buracos na camada polimérica, alteração da conformação das cadeias devido ao campo elétrico aplicado, etc. Comparamos portanto EL e PL para o dispositivo de BDMO-PPV, como pode ser visto na Fig. 4.17. As duas curvas mostradas foram normalizadas para facilitar a comparação entre as formas de linha nos dois processos. Qualitativamente, as curvas de EL e de PL são bastante similares, com as posições dos picos e ombros vibrônicos ocorrendo para os mesmos comprimentos de onda. A similaridade entre os espectros ocorre também com relação às intensidades relativas entre o pico principal e o ombro vibrônico. No entanto, o ombro vibrônico na PL é bem mais saliente, demonstrando uma maior interação elétron-modo vibracional quando excitado opticamente do que eletricamente [68].

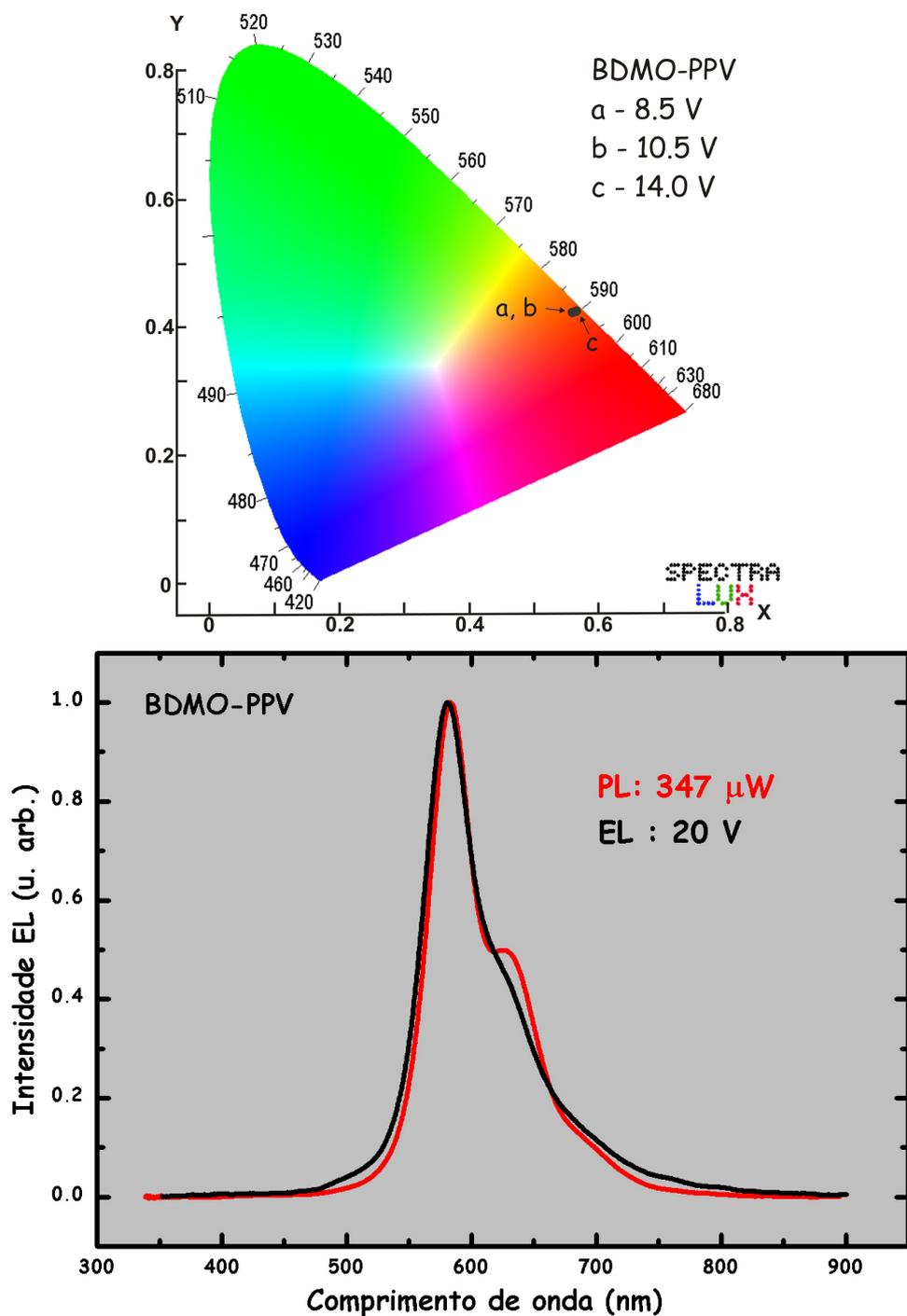


Figura 4.17: Acima, diagrama CIE-1931 para o OLED de BDMO-PPV nas tensões: 8.5, 10.5 e 14.0 V e abaixo espectros de PL e EL para esse dispositivo.

4.3.2 OLEDs de PDHF-ECz

Além dos PPV's, uma família de polímeros conjugados denominada polifluorenos (PF's) emergiu como uma classe promissora de materiais emissores na região do azul. O número de trabalhos utilizando PF's como camada ativa em OLEDs vem crescendo significativamente devido às suas boas propriedades tais como alta eficiência quântica de PL e EL, boa solubilidade e facilidade de funcionalização [69–71].

Apesar desses pontos positivos, dispositivos baseados em PF's tendem a ser menos estáveis. Isso acontece porque em geral, essas estruturas exigem maiores tensões para funcionarem já que nesses polímeros as barreiras energéticas para injeção de portadores são bem altas. Esse fato também implica em um desbalanço na injeção de elétrons e buracos na camada emissora, gerando baixa performance do dispositivo. A introdução de camadas transportadoras de cargas seria uma boa solução para esses problemas, porém uma outra alternativa é a variação da estrutura química dos polifluorenos, via adição de grupos. Neste contexto, a copolimerização de PF's com outros polímeros contendo **Carbazol** tem mostrado uma melhoria da capacidade de transporte de buracos e maior estabilidade da emissão azul [40].

A partir dessas informações, estruturas do tipo FTO/PEDOT:PSS/PDHF-ECz/LiF/Al foram preparadas como ilustrado na figura abaixo (a estrutura química do PDHF-ECz pode ser vista na Fig. 4.4):

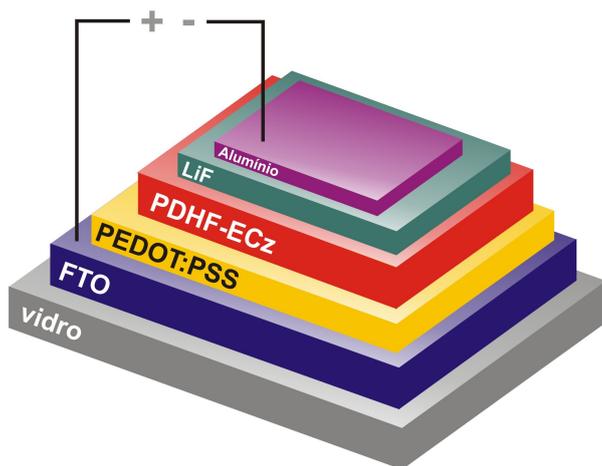


Figura 4.18: Estrutura do OLED construído utilizando PDHF-ECz como camada ativa.

Na Fig. 4.19 estão indicados os valores das funções trabalho para os materiais utilizados, assim como os valores para o HOMO e LUMO do PDHF-ECz [40]. Os valores de energias estão mostrados em relação ao nível de vácuo e não há tensão aplicada no dispositivo.

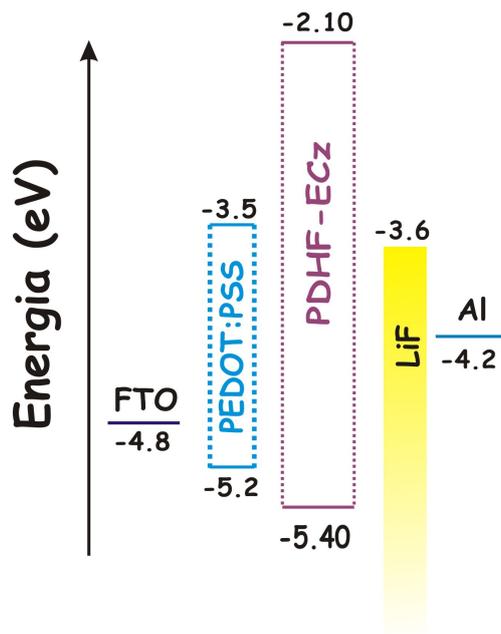


Figura 4.19: Diagrama de bandas (sem tensão aplicada) com os valores das funções trabalho do FTO, LiF e Al e os níveis HOMO e LUMO do PDHF-ECz [40].

Resultados/Discussões:

Os espectros de EL para esses dispositivos podem ser vistos na Fig. 4.20. A emissão de luz para esse dispositivo inicia-se a uma tensão um pouco maior (a partir de 7V) em relação ao OLED de BDMO-PPV (emissão a partir de 6V). Isso pode ser explicado pelas maiores barreiras para injeção de portadores no PDHF-ECz, sobretudo pela barreira energética para elétrons.

Ao contrário do que aconteceu com o dispositivo à base de BDMO-PPV, os espectros de EL para o OLED de PDHF-ECz apresentaram notáveis modificações à medida em que tensão foi aplicada na estrutura. Analisando a Fig. 4.20 observamos

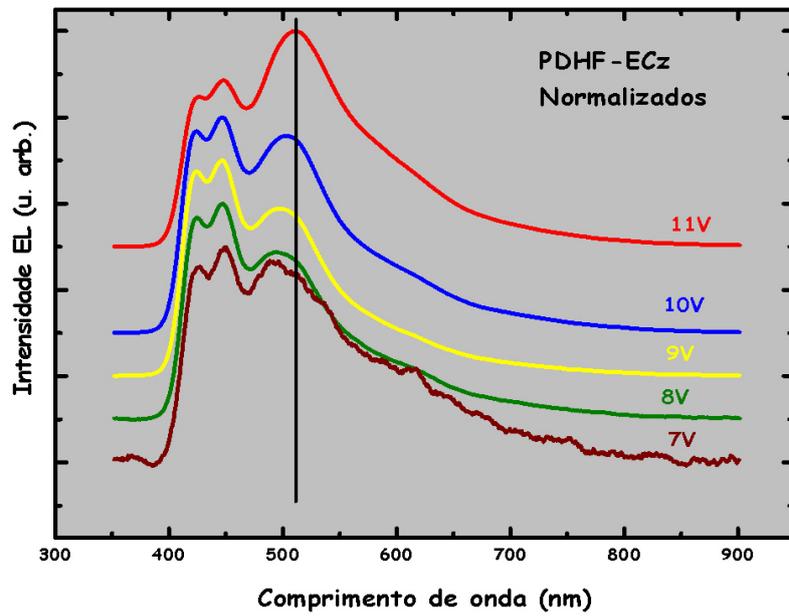
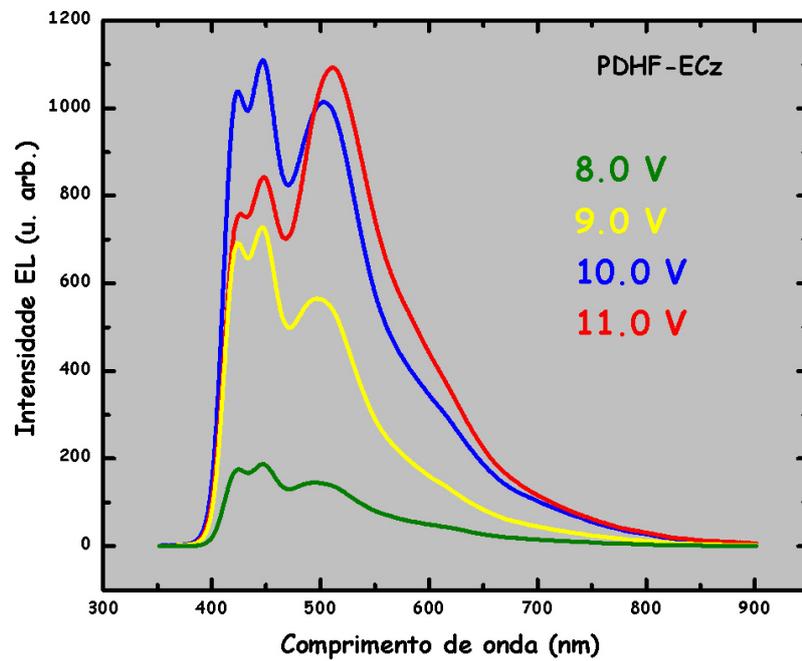


Figura 4.20: Espectros de eletroluminescência para o OLED de PDHF-ECz em função da tensão aplicada. Acima, os espectros não normalizados e abaixo, as curvas normalizadas e deslocadas verticalmente para melhor visualização.

que para tensões mais baixas (7, 8 e 9V), a intensidade máxima de cada espectro ocorre em torno de 450 nm, correspondendo à região violeta/azul do espectro eletromagnético. Porém, à medida em que aumentamos a tensão, uma banda verde em torno de 510 nm torna-se cada vez mais expressiva. Adicionamos esses espectros no diagrama de cromaticidade (Fig. 4.21) e essas alterações com a tensão ficam ainda mais nítidas.

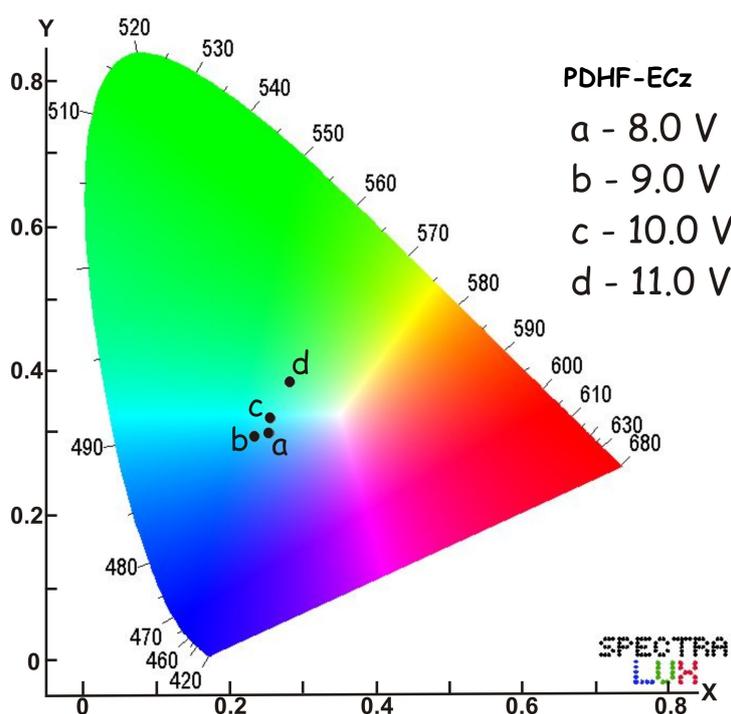


Figura 4.21: Diagrama de cromaticidade para Oleds a base de PDHF-ECz nas tensões: 8, 9, 10 e 11V.

Nesse mesmo período, o estudante de Mestrado do nosso grupo, Paulo Wilmar, estudava fotoluminescência de amostras de PDHF-ECz crescidas sobre silício. O mais interessante é notar que nessas amostras a banda verde, tão intensa nos espectros de EL, mostrou-se inexistente para diversas potências de excitação. A Fig. 4.22 ilustra essa situação para uma potência em torno de $740\mu W$. Podemos ver que há uma correspondência entre os picos 00 (transição puramente eletrônica) e 01 (primeira banda vibrônica) dos dois espectros, porém não podemos atribuir a

banda verde no espectro de EL ao crescimento do pico 02. A separação em energia entre essa banda em torno de 510 nm e o pico 01 no espectro de EL é muito grande para ser atribuída à intensificação de um modo vibracional, portanto deve haver um outro fenômeno envolvido nesse processo.

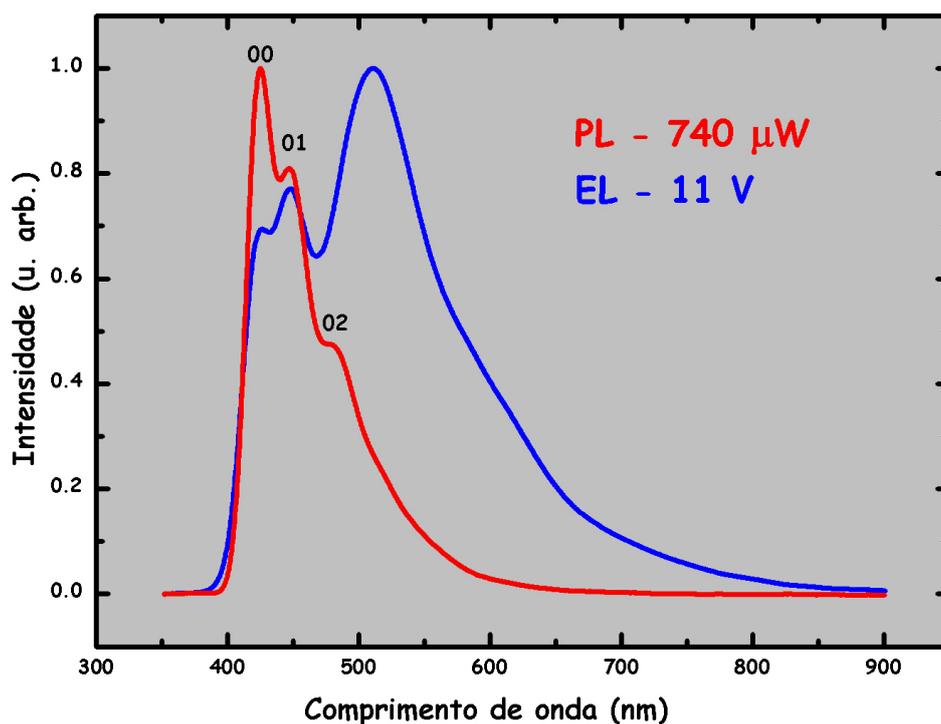


Figura 4.22: Espectros de PL para uma amostra de PDHF-ECz sobre silício e EL para um dispositivo à base de PDHF-ECz. As duas curvas foram normalizadas para melhor comparação entre elas.

Muitos são os trabalhos dedicados ao entendimento dessas alterações e ainda não há um consenso sobre a questão. O que se tem observado na maioria desses estudos é que o aquecimento de amostras contendo polifluorenos a temperaturas relativamente altas ($\sim 200^\circ\text{C}$) ou a exposição dos filmes em um ambiente saturado de oxigênio gera essa emissão na região verde do espectro eletromagnético. A Fig. 4.23 mostra dois espectros de PL de PDHF-ECz sobre silício. O espectro em vermelho foi obtido para uma amostra produzida como de costume, aquecendo-se o filme a 50°C em uma atmosfera inerte de nitrogênio, por aproximadamente 1 hora

(esse é o mesmo espectro observado na Fig. 4.22). O espectro em azul foi obtido depois de aquecermos essa mesma amostra a 200° C por aproximadamente 3 horas. Observando as curvas fica claro que o aquecimento gera mudanças estruturais de forma a alterar a emissão. Alguns grupos atribuem essas mudanças à formação de defeitos químicos do tipo carbonila nas cadeias poliméricas. A carbonila é um defeito que ocorre na presença de oxigênio. Nesse caso a conjugação do polímero é quebrada devido à formação de uma ligação C=O em unidades de fluorenos (FL). Unidades FL tornariam-se do tipo *fluorenona* (FLO) devido a degradação oxidativa sofrida [72–74].

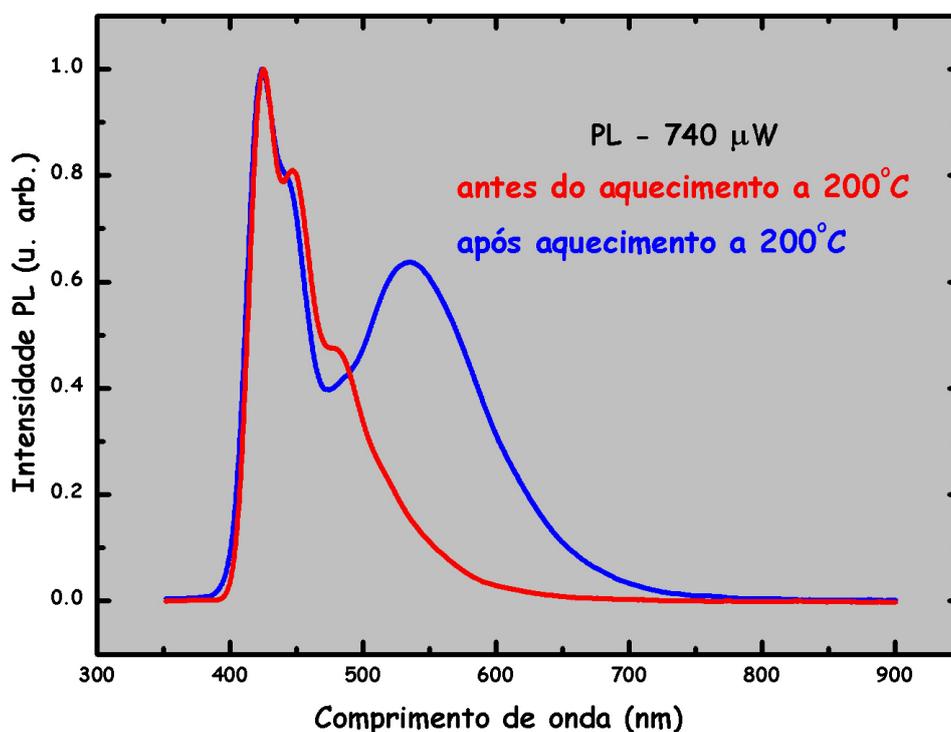


Figura 4.23: Espectros de PL para uma amostra de PFH-EC sobre silício antes e após aquecimento a 200° C. As duas curvas foram normalizadas para melhor comparação entre elas.

A presença de estruturas químicas de menor *gap* óptico nas cadeias poliméricas, tais como as unidades de *fluorenona*, resultaria em rápida transferência de energia de

sítios de maior energia (segmentos de polifluoreno) para sítios de energia mais baixa (segmentos da cadeia polimérica contendo unidades de *fluorenona*). Isso aconteceria antes do decaimento radiativo das espécies excitadas, resultando portanto em uma intensa emissão verde.

Tendo em vista a pequena quantidade de oxigênio presente em nossa *glove-box* (2.0% em volume) e baseados nos resultados obtidos por Raman e Infravermelho (não mostrados) que não apresentaram nenhum pico relacionado à presença do modo *fluorenona* em torno de 1700 cm^{-1} [73], explicamos nossos resultados a partir da formação de agregados na estrutura molecular do polímero via aquecimento*. Agregados representam regiões dentro do filme em que um conjunto de cadeias poliméricas estão parcialmente alinhadas, ou seja, é uma região de maior ordenamento morfológico. Essa sequência de monômeros adjacentes (cromóforos) bastante próximos possibilita a formação de espécies inter-cadeias denominadas excimers. Excimers, portanto, representam estados excitados de éxcitons que se encontram bastante delocalizados sobre múltiplos segmentos e cujas funções de onda excitônicas têm grande interseção [75]. O aparecimento da banda verde, também conhecida como banda-g nos espectros de PL pode então ser explicada da seguinte maneira: Éxcitons provenientes do copolímero não-agregado no filme [regiões de emissão característica no violeta/azul ($\sim 450\text{ nm}$)], migrariam rapidamente via relaxação vibrônica ou via mecanismo Förster para os estados de excimers delocalizados e de menor "gap" nos agregados. A recombinação desses éxcitons ocorreria portanto nessa região, cujo comprimento de conjugação efetivo é maior, gerando a emissão verde característica [76,77].

A sequência de espectros de EL mostrada na Fig. 4.20 favorece nossa explicação sobre a origem da banda-g. Como já mencionado, o processo de evaporação dos contatos e as medidas de EL foram feitos sob vácuo para evitar efeitos de foto-oxidação, de modo que a introdução de defeitos *fluorenona* não é uma justificativa viável para o aparecimento da banda verde. Como podemos observar, os espectros de EL apresentam as mesmas características que assumimos para a emissão devido à presença de excimers em agregados. Ou seja, a aplicação de campos elétricos sobre esses filmes gera os mesmos efeitos observados sob aquecimento. O *red-shift* dos

*Mais detalhes da física envolvida na caracterização desse fenômeno podem ser encontrados na Dissertação de Mestrado do estudante Paulo Wilmar Barbosa Marques, sob orientação do Prof. Luiz Alberto Cury.

espectros com o aumento da tensão e a relativa redução da emissão azul podem ser explicados pela intensificação da migração de éxcitons de regiões de emissão azul para estados de excimers dentro dos agregados, via degradação elétrica.

Alguns trabalhos como o de Bliznyuk et al. [73] atribuem a banda-g nos espectros de EL à oxidação da camada polimérica devido à presença do óxido usado como anodo, como por exemplo óxido de estanho e índio (ITO). A camada de ITO (ou FTO) agiria como um reservatório de oxigênio, introduzindo defeitos do tipo *fluorenona* no polímero. Entretanto, outros trabalhos como o de List et al. [82] não observaram a presença da banda verde na eletroluminescência de um OLED à base de um derivado do polifluoreno sob vácuo, indicando que o ITO não introduziu esses possíveis defeitos na camada polimérica. Como podemos notar, esse é um assunto ainda em aberto. Certamente os estudos continuarão tendo em vista o interesse tecnológico em se produzir dispositivos mais estáveis de emissão azul pura.

Por fim, apresentamos a caracterização elétrica para o dispositivo de PDHF-ECz. Como podemos ver, a curva de corrente X tensão tem o comportamento característico de diodo.

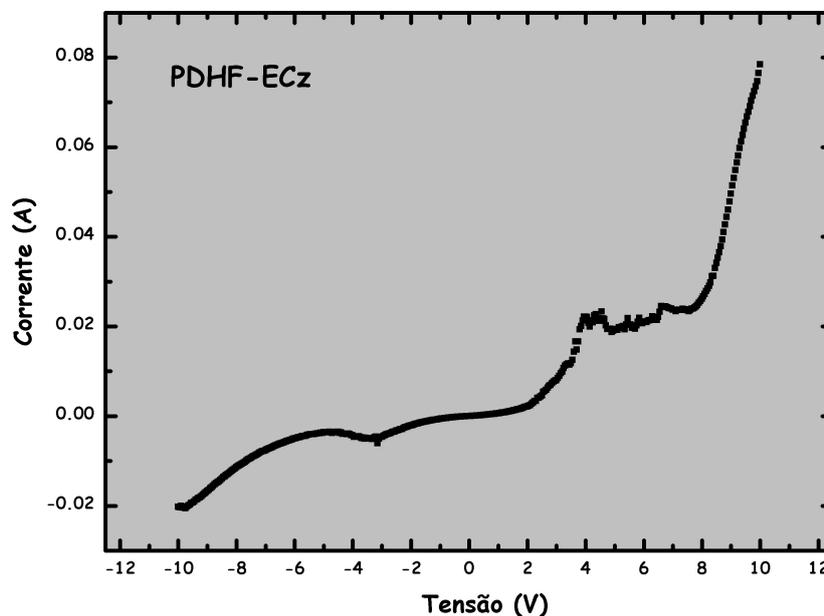


Figura 4.24: Características corrente X tensão para uma estrutura do tipo FTO/PEDOT:PSS/PDHF-ECz/LiF/Al.

4.4 Dispositivos de camada dupla

Os primeiros LEDs poliméricos utilizavam uma única camada orgânica depositada entre dois eletrodos metálicos, como já discutido anteriormente. Embora mais fáceis de fabricar, OLEDs de camada única são em geral pouco eficientes devido a duas razões principais:

1. A diferença de mobilidade entre elétrons e buracos (o transporte de elétrons em polímeros é considerado bastante dispersivo) faz com que a recombinação tenda a ocorrer próximo ao contato metálico. Nessa região as perdas não radiativas são maiores, reduzindo a eficiência do dispositivo.
2. A injeção desbalanceada de cargas resulta em uma alta fração de cargas majoritárias (buracos, em geral) que atravessam o dispositivo sem sofrerem recombinação.

Em especial, OLEDs de bicamadas têm se mostrado capazes de controlar a distribuição de cargas no dispositivo através das descontinuidades entre os níveis de energia dos dois polímeros [78–81]. Essas descontinuidades atuam no sentido de confinar as cargas opostas, deixando-as mais próximas (e facilitando a recombinação) e ao mesmo tempo é possível evitar que os buracos, por exemplo, cheguem tão rapidamente ao eletrodo metálico, deslocando a região de emissão para mais próximo da camada polimérica. Um esquema dessa configuração pode ser visto na figura abaixo.

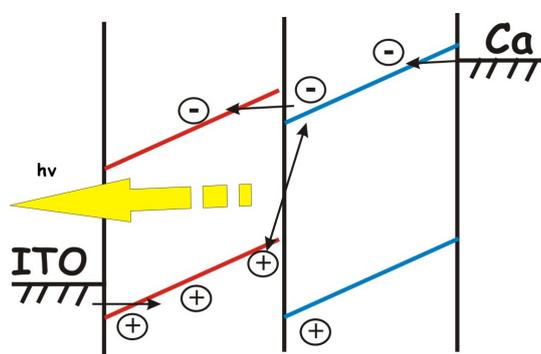


Figura 4.25: Dispositivo em bicamada cujas descontinuidades dos níveis de energia gera uma região de acúmulo de cargas, facilitando a recombinação.

4.4.1 OLEDs contendo BDMO-PPV e PDHF-ECz

Nas seções anteriores vimos que os polímeros BDMO-PPV e PDHF-ECz apresentam propriedades interessantes e bastante diferentes. Resolvemos combiná-los em estruturas do tipo bicamada e estudar as propriedades ópticas e elétricas desses dispositivos mais complexos.

Na Fig. 4.26 são mostrados os dois tipos de dispositivos construídos com camada ativa dupla, denominados **bicamada A**, em que a injeção de buracos é feita pelo BDMO-PPV (a) e **bicamada B**, em que a injeção de buracos é feita através do PDHF-ECz (b).

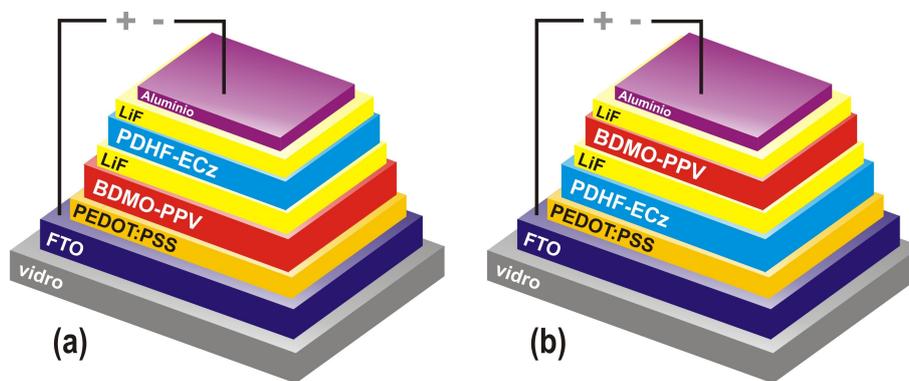


Figura 4.26: Estruturas dos OLEDs fabricados com as bicamadas: bicamada A, com a injeção de buracos sendo feita através do BDMO-PPV (a) e bicamada B, com a injeção de buracos através do PDHF-ECz (b). A camada extra de LiF entre os dois polímeros tem as funções de proteger a camada polimérica inferior e atuar como barreira de potencial para buracos.

O procedimento de fabricação dessas estruturas foi o mesmo dos dispositivos de camada única, 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 Fluoreto de Lítio (LiF), uma vez que este já se encontrava disponível e é transparente para a radiação visível. Uma outra vantagem em se utilizar esse material entre os polímeros é criar uma barreira para buracos na interface, gerando

assim uma nova região de acúmulo de carga.

O diagrama de energia contendo os dois polímeros pode ser visto na figura abaixo. As discontinuidades entre os níveis HOMO e LUMO das camadas poliméricas ficam evidentes.

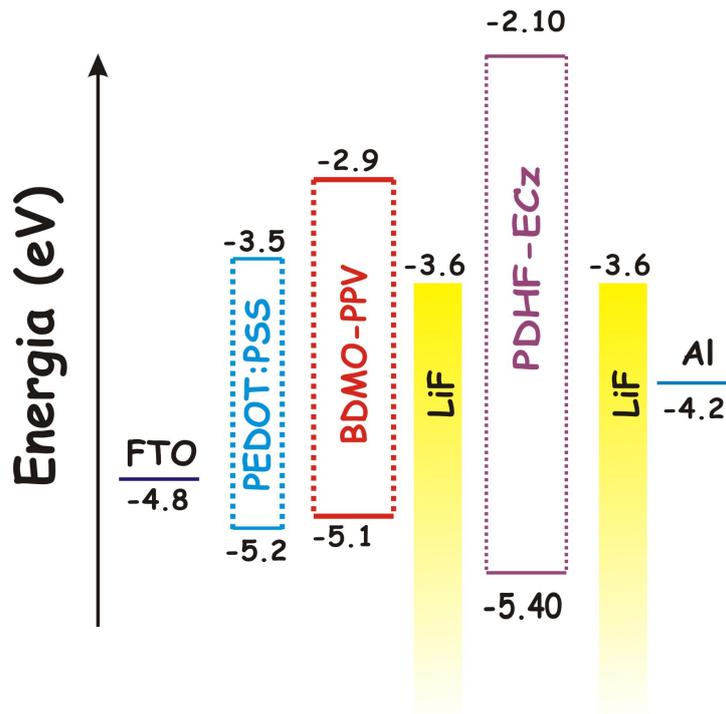


Figura 4.27: Diagrama de bandas com os valores das funções trabalho do FTO, LiF e Al e os níveis HOMO e LUMO dos polímeros utilizados.

A partir de agora trataremos as duas configurações para as bicamadas separadamente.

Resultados/discussões:

Bicamada A

Para a bicamada A, a injeção de buracos ocorre através do BDMO-PPV como pode ser visto na Fig. 4.26 (a).

A caracterização inicial da amostra foi feita através de fotoluminescência. Incidimos o laser na face superior da estrutura, diretamente sobre o LiF, nas regiões entre os dispositivos, uma vez que para cada substrato tínhamos quatro OLEDs. Utilizamos apenas duas potências de excitação para não correremos o risco de danificar as camadas poliméricas. Os espectros de PL estão mostrados na Fig. 4.28. As curvas foram normalizadas e deslocadas na vertical para facilitar a visualização.

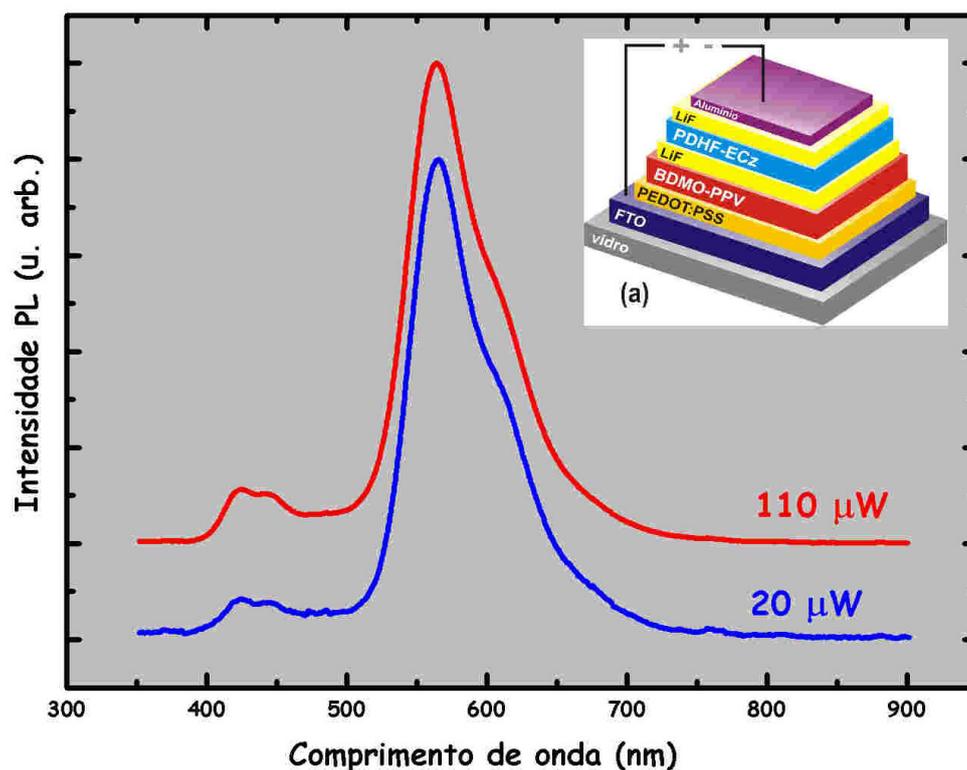


Figura 4.28: Espectros de fotoluminescência para o OLED da bicamada A.

Nos espectros de PL podemos observar claramente as diferentes regiões de emissão

para os polímeros BDMO-PPV e PDHF-ECz. Nota-se que as formas de linha das emissões dos polímeros individuais podem ser rapidamente identificadas, comprovando a presença dos dois materiais.

Na Fig. 4.29 estão mostradas as curvas de eletroluminescência para a bicamada A em função de algumas tensões aplicadas no dispositivo. Os espectros de EL sofrem pequena, mas notável diferença à medida em que tensão é aplicada entre os eletrodos. Podemos observar um ligeiro deslocamento do ponto de intensidade máxima para menores comprimentos de onda (maiores energias) com o aumento da tensão. Esse efeito fica realçado no diagrama de cromaticidade CIE-1931 correspondente à bicamada A (Fig. 4.30).

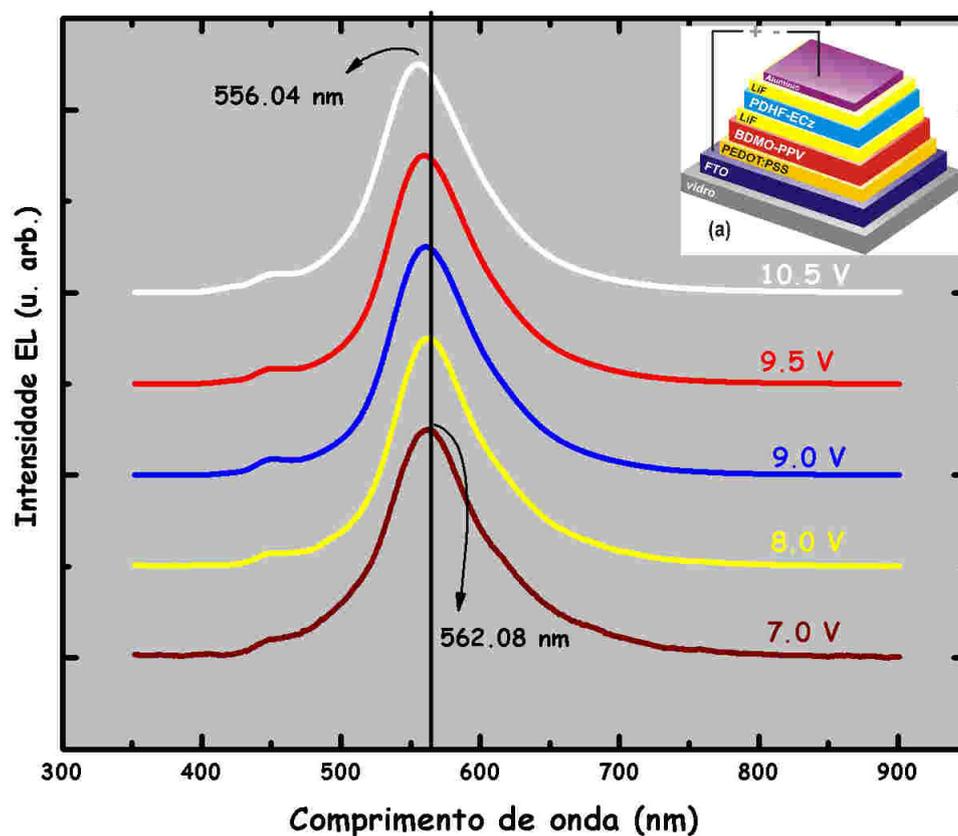


Figura 4.29: Espectros de eletroluminescência para o OLED da bicamada A. As curvas estão normalizadas e deslocadas verticalmente para melhor visualização.

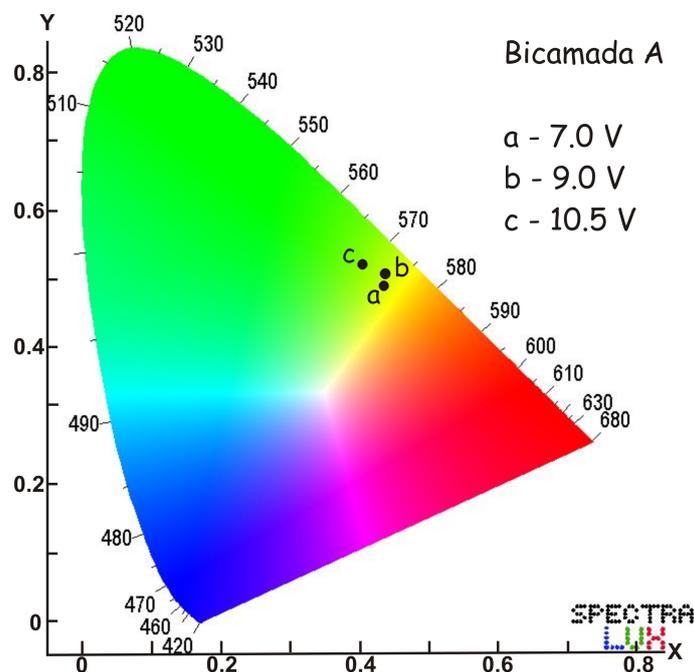


Figura 4.30: Diagrama de cromaticidade para a bicamada A. Tensões: 7, 9 e 10.5 V.

A explicação para esse fenômeno é difícil de ser univocamente definida, mas tem suas origens baseadas no acúmulo de portadores através da estrutura. Como pode ser visto na Fig. 4.31, a camada de LiF age como uma barreira para buracos, gerando uma região de acumulação próxima à camada de BDMO-PPV. As duas setas na figura correspondem às possíveis transições ópticas envolvidas, numeradas em ordem de probabilidade.

Podemos observar que não há barreira para a injeção de elétrons do PDHF-ECz para o BDMO-PPV e portanto eles tendem a se acumular na camada de BDMO-PPV. Para tensões mais baixas, os buracos não conseguem migrar para o PDHF-ECz (por tunelamento) e permanecem na região da interface próximos também ao BDMO-PPV. Isso faz com que a transição indicada pela seta 1 seja a mais provável no regime de baixas tensões. À medida que aplicamos maiores tensões entre os eletrodos, o campo elétrico na estrutura aumenta, acentuando o dobramento das bandas, como já discutido no Capítulo 2. Como efeito, temos o aumento da injeção de portadores nas camadas poliméricas e maior possibilidade dos buracos tunelarem através da fina camada de LiF, alcançando a camada de PDHF-ECz com maior facilidade. Dessa forma, a transição óptica indicada pela seta 2 começa a ser

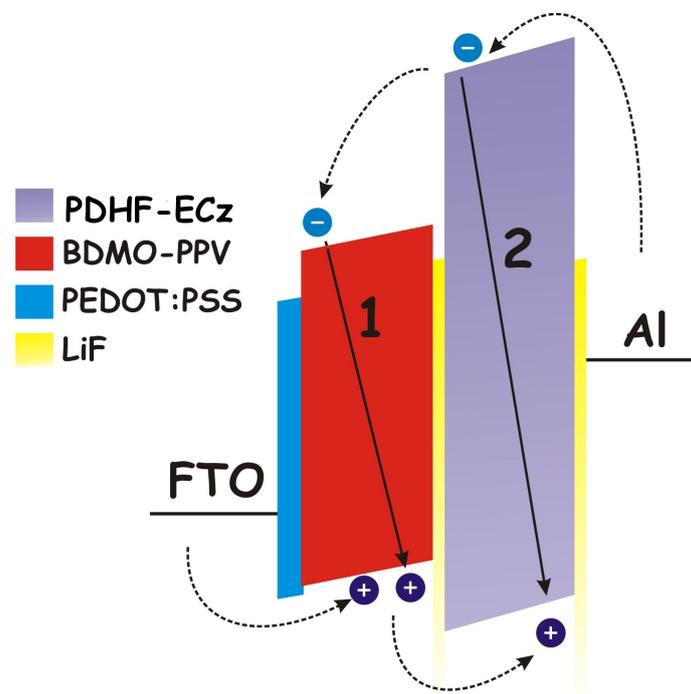


Figura 4.31: Diagrama de bandas para a amostra de bicamadas de BDMO-PPV e PDHF-ECz, em que a injeção de buracos se dá através do BDMO-PPV (bicamada A). A camada de LiF entre os polímeros atua como barreira para buracos, criando uma zona de acumulação próxima à camada de BDMO-PPV.

favorecida, justificando o deslocamento do máximo de emissão dos espectros de EL para maiores energias.

Ao observarmos os espectros de EL e PL para a bicamada A (Fig. 4.32), podemos fazer algumas outras inferências sobre os fenômenos envolvidos nessa estrutura. Quando comparamos as duas curvas, notamos que o espectro de EL apresenta uma maior contribuição da região entre 490 e 550 nm aproximadamente, o que faz com que seu máximo esteja deslocado para o verde em relação à PL. Uma possível explicação para isso é que à medida que aplicamos tensão no dispositivo e a recombinação no PDHF-ECz vai se tornando mais expressiva, precisamos retomar a questão do aparecimento e intensificação da banda verde típica dos fluorenos. Como já discutimos, a passagem de corrente na estrutura acentua a emissão na região verde, o que pode explicar o deslocamento da EL para maiores energias em relação à PL.

Por fim, apresentamos a caracterização elétrica para o dispositivo de PDHF-ECz (Fig. 4.33). Como podemos ver, a curva de corrente X tensão tem o compor-

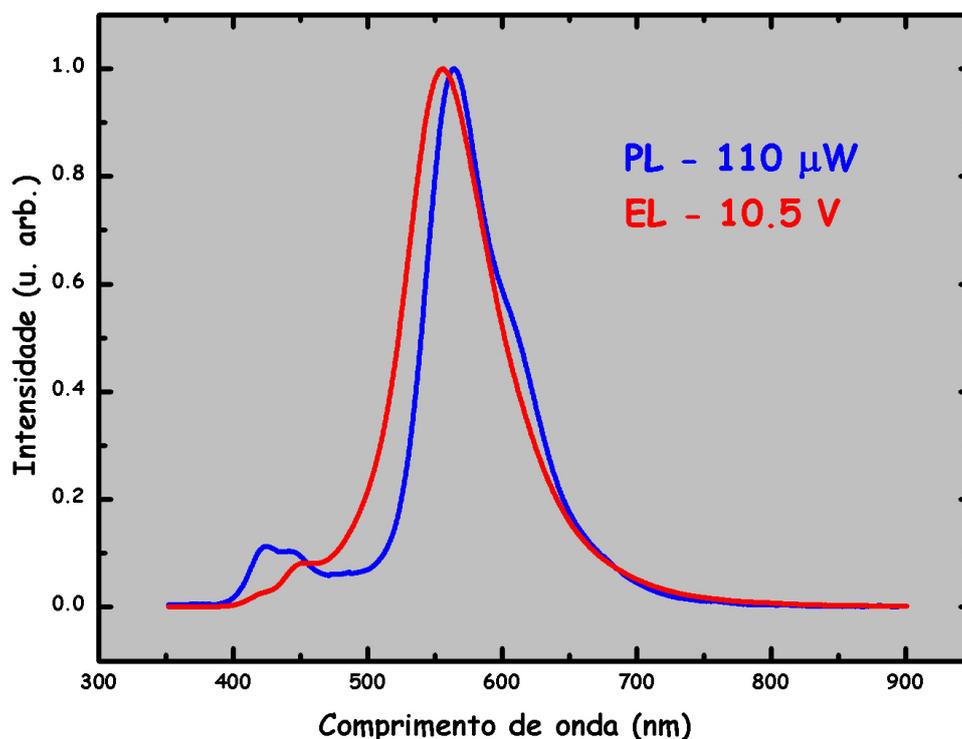


Figura 4.32: Espectros de PL e EL para o dispositivo: bicamada A. As duas curvas foram normalizadas para melhor comparação.

tamento característico de diodo. Como já discutido no capítulo 2, as características corrente X tensão são definidas pelas cargas majoritárias, determinadas a partir da menor barreira de potencial em relação aos eletrodos. Tanto para a bicamada A quanto para a estrutura de PDHF-ECz concluímos que os portadores majoritários são os buracos. Se compararmos as curvas I-V para os dois dispositivos observamos que a bicamada A apresenta menor tensão de operação (tensão para a qual a corrente começa a aumentar rapidamente, em escala linear). Isso se deve ao fato de que na bicamada A, a injeção de buracos ocorre via BDMO-PPV cuja barreira de potencial para buracos é menor se comparada ao PDHF-ECz. Ou seja, para o PDHF-ECz as bandas precisam estar mais "inclinadas" (maior tensão exigida) até que a barreira efetiva de potencial em relação ao FTO seja fina o suficiente para possibilitar um tunelamento de buracos mais expressivo.

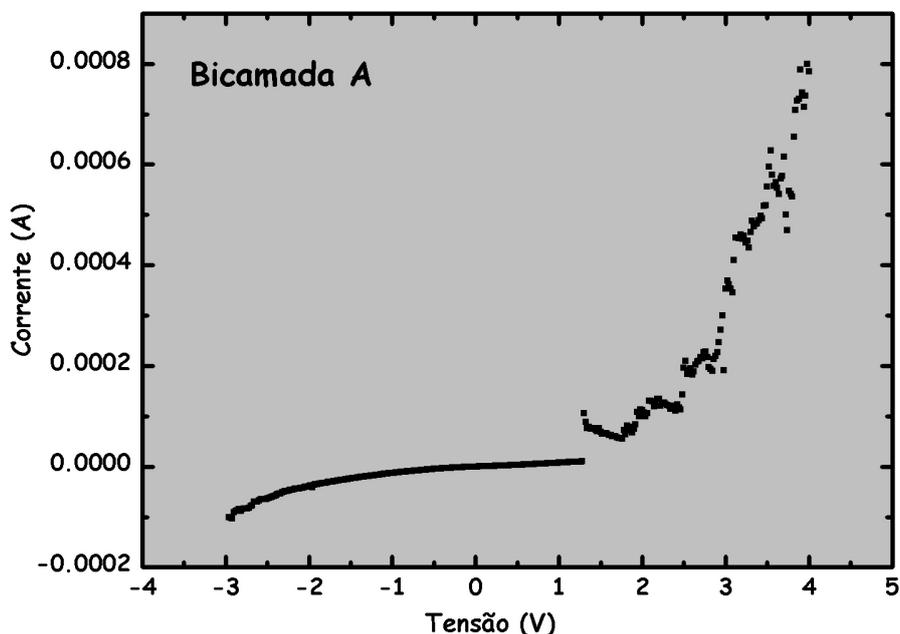


Figura 4.33: Características corrente X tensão para uma estrutura do tipo FTO/PEDOT:PSS/BDMO-PPV/LiF/PFH-EC/LiF/Al.

Bicamada B

Para a bicamada B, a injeção de buracos ocorre através do PDHF-ECz, como pode ser visto na Fig. 4.26 (b).

Assim como na bicamada A, também realizamos medidas de PL na estrutura da bicamada B. Os resultados obtidos estão mostrados na Fig. 4.34. Podemos observar a assinatura dos dois polímeros, embora a intensidade dos espectros na região correspondente ao PDHF-ECz tenha ficado bem menor se comparada à bicamada anterior. Isso é esperado, uma vez que nesse caso, a excitação foi feita diretamente sobre o BDMO-PPV (polímero localizado mais no topo da estrutura) e ele portanto apresenta uma maior contribuição para a forma de linha final da emissão. Devido a esse fato, os espectros de PL para as duas bicamadas apresentam suas intensidades máximas em regiões ligeiramente diferentes.

Na Fig. 4.35 são mostradas as curvas de eletroluminescência para a bicamada B em função de algumas tensões aplicadas. Essa bicamada apresentou um comportamento bastante complexo, sofrendo inúmeras alterações sob tensão. Como podemos perceber, para tensões baixas até cerca de 7.0 V os espectros de EL são

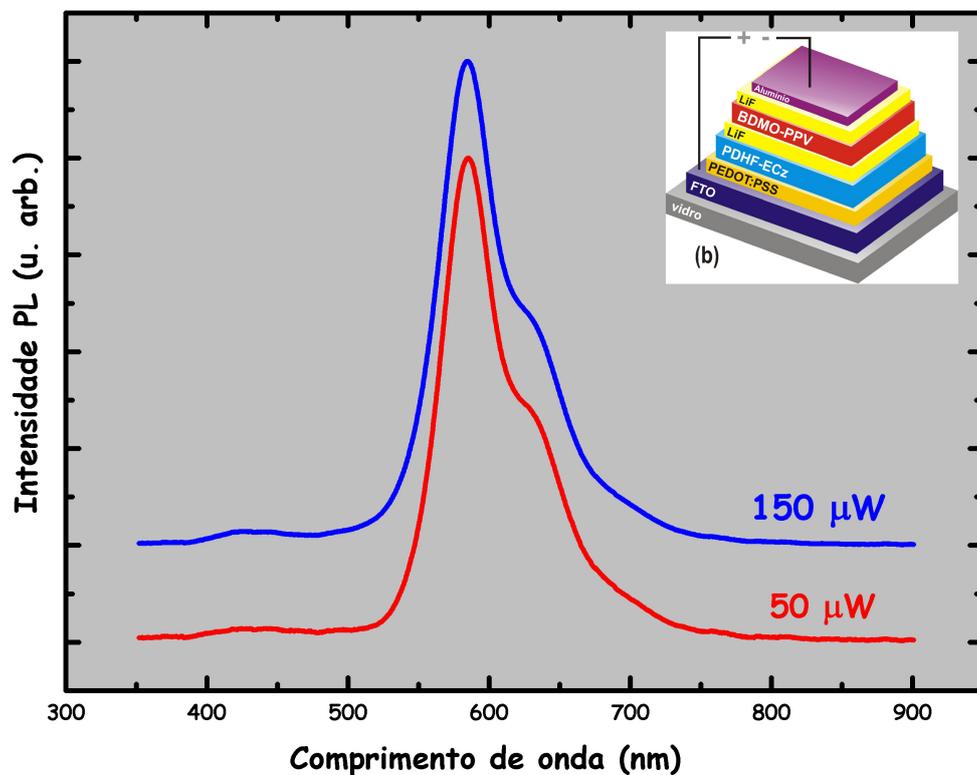


Figura 4.34: Espectros de fotoluminescência para o OLED da bicamada B.

muito parecidos com os espectros de BDMO-PPV puro. Ainda em tensões mais baixas até cerca de 7.5 V, os espectros apresentam um alargamento na região esquerda (ver espectro em vermelho), deslocando-se para maiores energias. Entre 8 e 9 V um efeito curioso aparece: os espectros apresentam deslocamento inverso, para a região de menores energias e a partir de 10 V os espectros retomam o deslocamento em direção a maiores energias, de maneira mais expressiva. Para facilitar a visualização dessas alterações, mostramos o diagrama de cromaticidade CIE-1931 correspondente a essa bicamada para algumas tensões aplicadas (Fig. 4.36).

Esses fenômenos podem ser discutidos a partir do diagrama de bandas para essa estrutura, apresentado na Fig. 4.36.

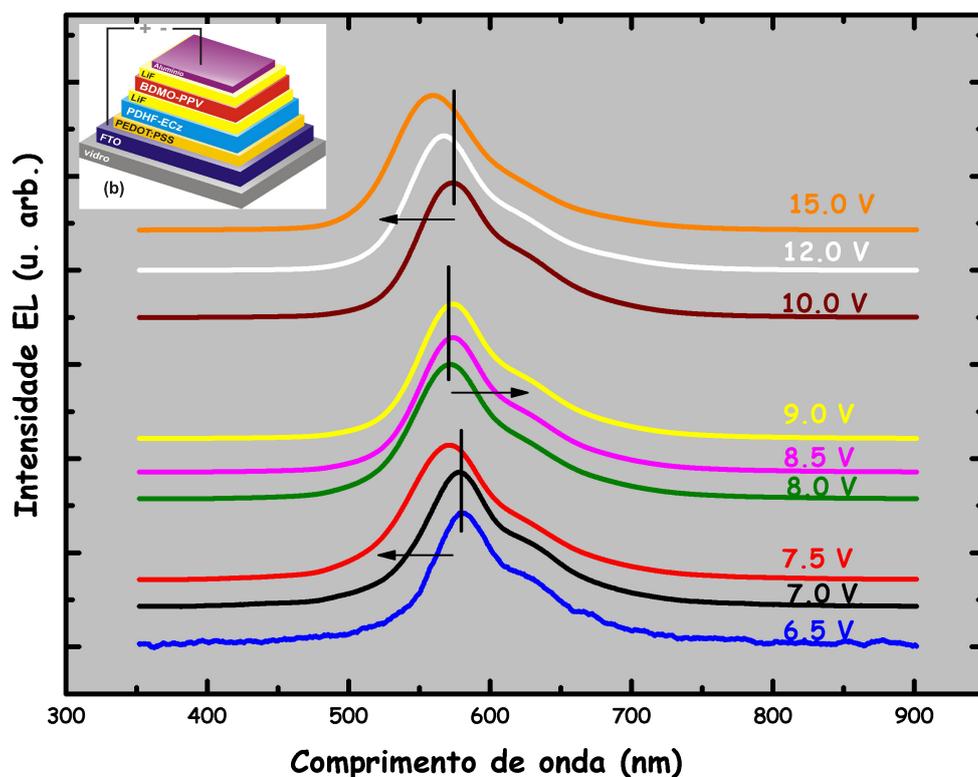


Figura 4.35: Espectros de eletroluminescência para o OLED da bicamada B.

Pelo diagrama de bandas, podemos ver que para tensões menores, os elétrons injetados no BDMO-PPV são retidos pela barreira formada pela descontinuidade de *gap* entre os dois polímeros. De acordo com os espectros obtidos até 7 V, podemos inferir que a transição inicial é a indicada pelo número 1, correspondendo à recombinação de elétrons e buracos (os que conseguiram tunelar a barreira de LiF) no BDMO-PPV. Ainda para tensões baixas, observamos um alargamento dos espectros na região verde, o que resulta em um deslocamento do máximo para maiores energias (espectro em vermelho). Atribuímos esse efeito à transição cruzada indicada pela seta 2. Nesse caso a recombinação aconteceria entre elétrons na camada de BDMO-PPV e buracos na camada de PDHF-ECz. De certa forma podemos considerar que essa transição ocorre simultaneamente à transição 1 durante todo o tempo de medida.

O curioso efeito reverso que aparece entre 8 e 9 V é difícil de ser univocamente explicado. De acordo com nosso modelo, o deslocamento do máximo para maiores

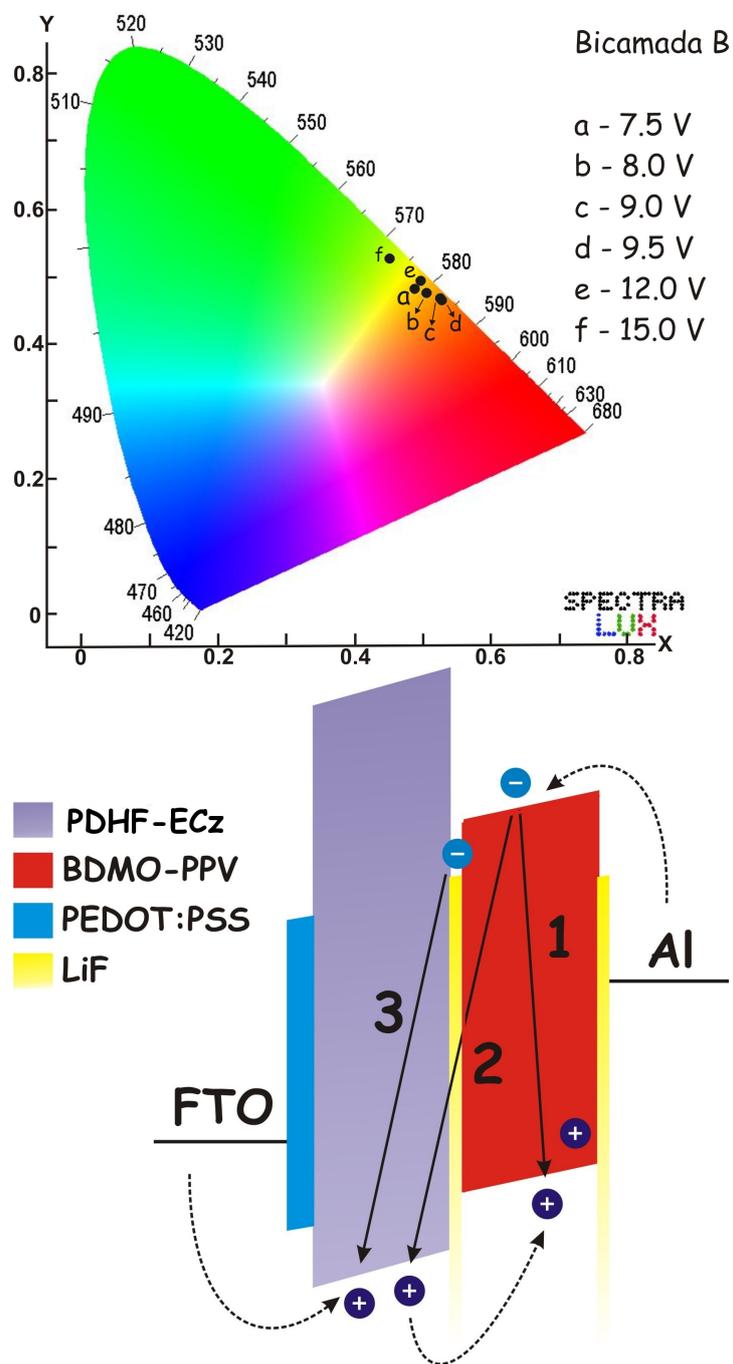


Figura 4.36: Acima, diagrama de cromaticidade para a bicamada B nas tensões: 7.5, 8.0, 9.0, 12.0 e 15.0 V e abaixo o respectivo diagrama de bandas, em que a injeção de buracos se dá através do PDHF-ECz. A camada de LiF entre os polímeros atua como barreira para buracos, criando uma zona de acumulação na interface.

comprimentos de onda pode ser atribuído à transições cruzadas ocasionais, indicadas pela seta 3. Com o dobramento das bandas em função do aumento do campo elétrico, elétrons vindos do BDMO-PPV poderiam ocupar estados no LiF, recombinando-se com buracos na camada de PDHF-ECz. Essa transição é de menor energia, justificando o ligeiro *shift* em direção ao vermelho. Outro argumento para esse efeito seria a recombinação de elétrons no BDMO-PPV com buracos em estados localizados dentro do *gap* do próprio BDMO-PPV ou até mesmo com buracos em estados de interface (com o alumínio). Para tensões mais altas (≥ 10 V), o deslocamento em direção ao verde torna-se cada vez mais expressivo. Atribuímos esse efeito ao aumento do número de transições do tipo 2. Poderíamos também inferir que esse *shift* em direção ao verde provém da promoção de elétrons para PDHF-ECz, gerando transições de maior energia. Porém essa pode ser uma análise perigosa já que os espectros de EL para a bicamada B não indicam nenhum pico na região do azul/violeta, típico desse polímero.

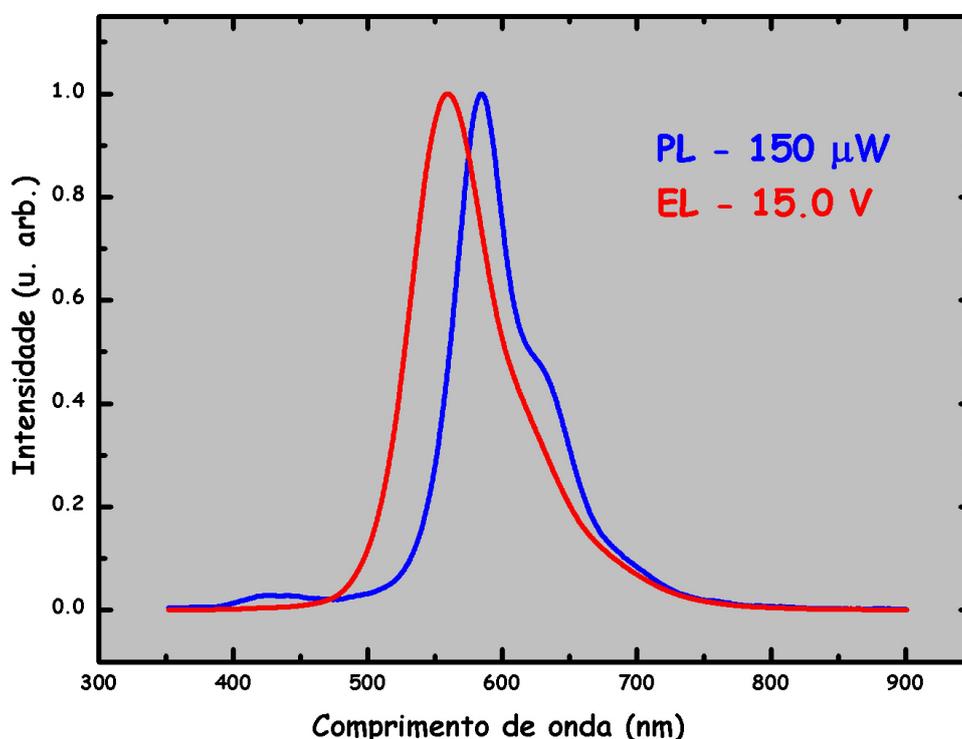


Figura 4.37: Espectros de PL e EL para o dispositivo da bicamada B. As duas curvas foram normalizadas para melhor comparação.

Da mesma forma como para a bicamada anterior, comparamos os espectros de EL e PL para a bicamada B, como mostrado na Fig. 4.37. Nesse caso também observamos que a EL está deslocada para maiores energias em relação à PL. Como já discutido anteriormente, esse efeito tem origem no processo de acumulação de portadores nas interfaces polímero/polímero, levando à ocorrência de transições de maior *gap* óptico.

Apresentamos abaixo, a caracterização elétrica para o dispositivo da bicamada B, juntamente com a curva I-V para o OLED de camada única de PDHF-ECz.

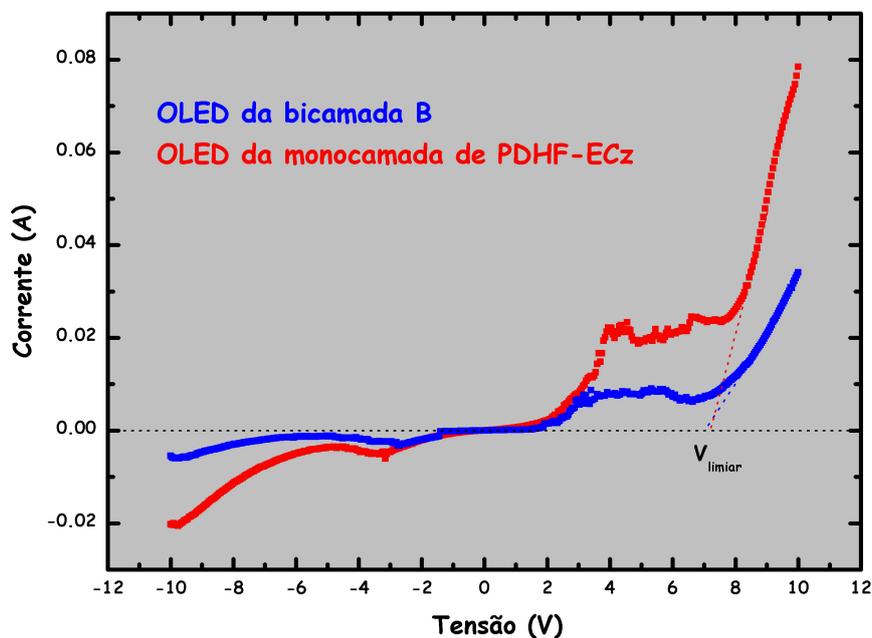


Figura 4.38: Características corrente X tensão para a bicamada B e para o dispositivo utilizando-se apenas PDHF-ECz como camada ativa.

Uma maior intensidade de corrente é observada para o OLED de PDHF-ECz. Isto se deve, provavelmente, à menor espessura deste dispositivo de camada única onde uma componente da corrente de tunelamento se mostra mais efetiva. A tensão limiar, definida aqui como a posição de interseção da extrapolação da reta que corresponde ao aumento súbito da corrente com o eixo de tensão, é muito similar para as duas curvas. Interpretamos essa similaridade na V_{limiar} por terem ambas as

estruturas as mesmas barreiras energéticas para os buracos majoritários. No entanto, para a bicamada B a barreira de injeção de elétrons (diferença de energia entre o nível do alumínio e o LUMO do BDMO-PPV) é bastante reduzida (Fig. 4.36), induzindo uma maior injeção de elétrons para dentro do dispositivo nesse caso. Esse maior balanceamento de elétrons e buracos na bicamada B tem como consequência uma melhor eficiência de emissão. Isso é demonstrado pelas curvas de eficiência luminosa obtidas para o OLED da bicamada B e para o OLED de camada única de PDHF-ECz (Fig. 4.39). A eficiência luminosa é obtida dividindo-se a Luminância (dada em candelas por metro quadrado) pela densidade de corrente do dispositivo. O que observamos portanto é que para uma dada tensão, a corrente gerada produz muito mais fótons (resultantes da recombinação elétron/buraco) para a estrutura da bicamada B.

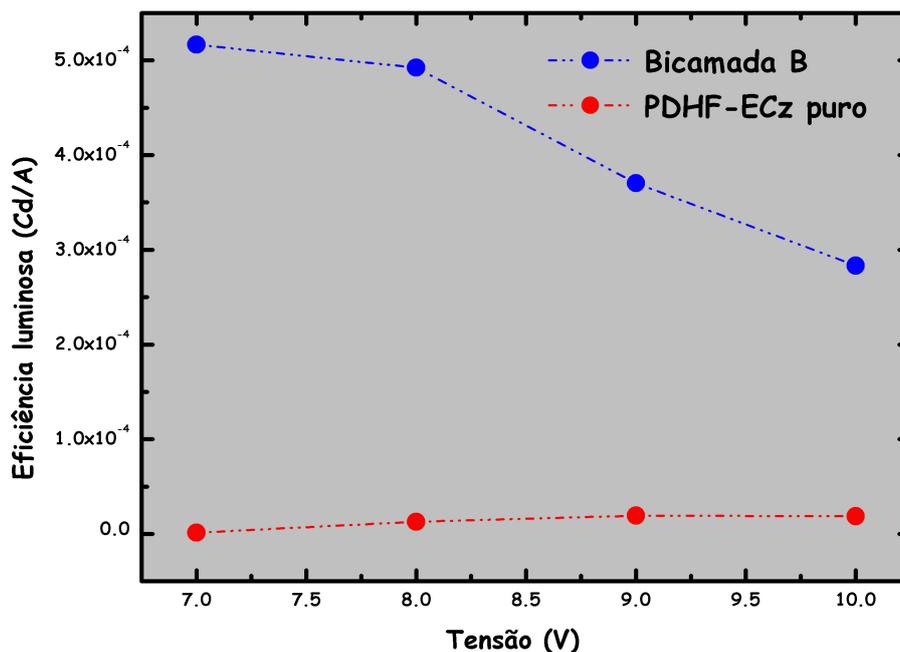


Figura 4.39: Curvas de eficiência luminosa para a bicamada B e para o dispositivo utilizando-se apenas PDHF-ECz como camada ativa.

A eficiência luminosa de dispositivos produzidos em alguns grupos internacionais apresenta valores médios bem maiores do que os nossos, chegando a 4 cd/A.

A luminância máxima obtida para nossos dispositivos foi de 2 cd/m^2 (bicamada B). Esse valor também foi encontrado para outros dispositivos estudados em outras universidades brasileiras [83], porém está bem abaixo dos valores obtidos internacionalmente. Para os dispositivos de camada única podemos assegurar um tempo de funcionamento do dispositivo de cerca de uma hora ou mais. Já os dispositivos de bicamada apresentaram um tempo de vida menor. A melhoria no processo de fabricação, o uso de contatos com função trabalho que se ajustem melhor às camadas poliméricas e a introdução de camadas transportadoras de cargas (sobretudo de elétrons) são fatores essenciais para tornar nossas estruturas mais competitivas e estáveis, possibilitando estudos variados de forma mais ampla.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

Neste trabalho estudamos as propriedades de ganho de um filme de BEH-PPV, na forma de um guia de onda polimérico. Além de estudar essas propriedades fotofísicas mais básicas, nos dedicamos também à fabricação de diodos orgânicos emissores de luz, utilizando os materiais BDMO-PPV e PDHF-ECz como camada ativa dos dispositivos.

A caracterização óptica do BEH-PPV foi feita através da técnica de fotoluminescência de borda, em que o filme é excitado por um feixe laser em forma de tira e a luz emitida é coletada pela borda clivada da amostra. Os resultados, obtidos a partir de um método desenvolvido por nosso grupo, indicaram não somente uma dependência do coeficiente de ganho do material com a intensidade de bombeio, mas também com o comprimento L da tira laser excitadora. Até então, resultados como esses não tinham sido apresentados dessa forma na literatura. As intensidades limiares I_0 , determinando a transição entre o regime de emissão espontânea e o regime ASE, puderam ser avaliadas teoricamente e experimentalmente para cada valor de L . A partir dessas análises concluimos que os valores de intensidade limiar teóricos determinam um limite inferior para a ocorrência do efeito ASE. Durante o processo experimental não foi possível atingir a ASE em sua forma mais plena provavelmente devido à não idealidade do guia de onda formado. Novos estudos, envolvendo outras amostras são fundamentais para avaliarmos se a dependência do ganho com L é uma verdade inerente ao sistema ou reflexo das perdas envolvidas dentro do nosso guia de onda.

Dispositivos emissores de luz de camada única foram produzidos para avaliar

as propriedades individuais dos polímeros utilizados. O OLED de BDMO-PPV não apresentou grandes alterações nos espectros de eletroluminescência à medida que tensão foi aplicada entre os eletrodos. Por sua vez, o OLED de PDHF-ECz sofreu mudanças drásticas com o aumento da tensão no dispositivo. Esse fenômeno relaciona-se ao aparecimento da banda-g em polifluorenos. Para a nossa amostra de PDHF-ECz, concluímos que a forte emissão verde presente nos espectros de EL e PL foi resultado da formação de agregados na estrutura molecular do polímero, sob efeitos de aquecimento e aplicação de campo elétrico. A hipótese da formação de defeitos do tipo *fluorenona*, de menor *gap* óptico, foi descartada baseado nos resultados obtidos por Raman e Infravermelho, que não apresentaram nenhum pico relacionado à presença do modo *fluorenona* em torno de 1700 cm^{-1} . Por fim, estruturas contendo bicamadas desses dois polímeros foram estudadas a fim de obtermos um aumento da eficiência dos dispositivos produzidos com camadas simples. Os deslocamentos dos espectros de EL das duas bicamadas em direção a maiores energias puderam ser explicados a partir de fenômenos de acumulação e migração de portadores na interface dos polímeros. A bicamada de estrutura FTO/PEDOT:PSS/PDHF-ECz/LiF/BDMO-PPV/LiF/Al mostrou-se a mais eficiente, provavelmente em decorrência da menor barreira para a injeção de elétrons, gerando um balanço maior dos portadores de carga no dispositivo e facilitando a recombinação.

As perspectivas em relação a novos trabalhos não poderiam ser melhores. A continuação dos estudos das propriedades de ganho em novos polímeros e até mesmo em blendas de polímeros é totalmente viável e necessária. Nossas futuras pesquisas visam também a fabricação de novas estruturas OLED utilizando diferentes eletrodos e adicionando camadas transportadoras de cargas contendo nanotubos de carbono. Além disso há a possibilidade de fabricação de novos dispositivos como fotocélulas, transistores de efeito de campo e sensores de gases contendo polímeros conjugados como camada ativa.

Apêndice A

Método para a obtenção do coeficiente de ganho

A.1 Solução exata para a equação unidimensional de ganho

A expressão unidimensional aproximada de *Sorek* et al. para um sistema emissor que apresenta ganho dependente do comprimento z da tira laser excitadora é dada por [53]:

$$\frac{dI_{out}}{dz} = \alpha I + g(z)I_{out} \quad (\text{A.1})$$

Podemos fazer uma mudança de variável da forma $y=I_{out}$, e portanto teremos:

$$\frac{dy}{dz} = y' = \frac{dI_{out}}{dz} \quad (\text{A.2})$$

Utilizando a nova variável y e reorganizando os termos, podemos escrever a equação A.1 da seguinte maneira:

$$y' - g(z)y = \alpha I \quad (\text{A.3})$$

Definimos uma função μ dada na forma:

$$\mu = e^{-\int_0^z g(z')dz'}, \quad (\text{A.4})$$

tal que sua derivada em relação a z é dada por:

$$\frac{d\mu}{dz} = -g(z)e^{-\int_0^z g(z')dz'} \quad (\text{A.5})$$

Vamos avaliar agora a derivada do produto (μy) em relação a z . Utilizando a regra da cadeia, teremos:

$$\begin{aligned} (\mu y)' &= \frac{d(\mu y)}{dz} \\ &= y \frac{d\mu}{dz} + \mu \frac{dy}{dz} \\ &= -yg(z)e^{-\int_0^z g(z')dz'} + \mu \frac{dy}{dz} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Substituindo a equação A.4 e a expressão $y=I_{out}$ na equação A.6 e colocando μ em evidência, teremos uma expressão final do tipo:

$$(\mu y)' = \mu \left[-g(z)I_{out} + \frac{dI_{out}}{dz} \right] \quad (\text{A.7})$$

Mas note que a expressão entre colchetes é justamente igual a αI , como pode ser visto pela equação A.1. Dessa forma, desenvolvendo a equação A.7 teremos:

$$\begin{aligned} (\mu y)' &= \mu \alpha I \\ \frac{d(\mu y)}{dz} &= \mu \alpha I \\ d(\mu y) &= (\mu \alpha I) dz \\ \int_0^L d(\mu y) &= \alpha I \int_0^L \mu dz \\ (\mu y)|_0^L &= \alpha I \int_0^L \mu dz \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

O lado esquerdo da equação acima só precisa ser avaliado para o limite superior (L), uma vez que para $z = 0$ teremos $y = I_{out} = 0$. Ou seja, se não há tira laser, não haverá excitação e conseqüentemente a emissão I_{out} deverá ser nula.

Substituindo a expressão para μ em A.8 e rearranjando os termos, segue então que:

$$y = \alpha I \left[\int_0^L e^{\int_0^z -g(z')dz'} dz \right] e^{\int_0^L g(z)dz}$$

$$\Rightarrow I_{out} = \alpha I \left[\int_0^L e^{\int_0^z -g(z') dz'} dz \right] e^{\int_0^L g(z) dz}. \quad (\text{A.9})$$

Agora, basta substituir a expressão $g = 2bwI$ assumida para o coeficiente de ganho, na equação A.9. A integral envolvida no termo contendo a exponencial é facilmente resolvida e dada por:

$$\begin{aligned} \int_0^z g(z') dz' &= 2Ibw \int_0^z z' dz' \\ &= \frac{2Ibwz^2}{2} \\ &= Ibwz^2 \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Teremos então,

$$I_{out}(I, L) = \alpha I \left[\int_0^L e^{-Ibwz^2} dz \right] e^{IbwL^2}, \quad (\text{A.11})$$

Por fim basta substituir a expressão de *Arrhenius* no lugar de αI e obteremos a expressão final para I_{out} :

$$I_{out}(I, L) = \frac{\alpha I_{max}}{(1 + Ce^{-I/I_0})} \left[\int_0^L e^{-Ibwz^2} dz \right] e^{IbwL^2}. \quad (\text{A.12})$$

A expressão entre colchetes é resolvida computacionalmente.

Apêndice B

Artigo

Neste apêndice encontra-se anexado o artigo publicado na revista *Applied Physics Letters* pela autora durante o período de realização do Mestrado.

Gain coefficient method for amplified spontaneous emission in thin waveguided film of a conjugated polymer

I. Silvestre, P. W. B. Marques, M. Valadares, and L. A. Cury^{a)}

Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

(Received 12 August 2008; accepted 7 October 2008; published online 23 October 2008)

A method based on the unidimensional gain equation has been developed in order to fit the experimental data due to amplification of spontaneous emission in a thin film of conjugated polymer waveguide. The results have confirmed not only a dependence of the gain coefficient on the laser intensity but also on the length of the excitation laser stripe. The results are presented as a function of the average intensity in W/cm^2 , which is a manner to express the threshold intensity for a direct comparison between different materials, independent of the setup used. © 2008 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.3007983]

The photophysics properties of conjugated polymers have been extensively studied¹⁻³ and a great effort has been done in order to explore them as gain media in thin film waveguided structures. Studies involving process of amplification of spontaneous emission (ASE)⁴⁻⁹ have been important to establish more complex organic laser structures.¹⁰⁻¹⁶

This work has been developed in order to provide a better understanding of the gain coefficient in conjugated polymers. We have considered the dependence of the gain coefficient on the length of the excitation laser stripe to establish a consistent method to fit data. We study the emission properties of a thin film planar waveguide of poly(2,5-bis(2'-ethyl-hexyl)-1,4-phenylenevinylene) (BEH-PPV) fabricated by spin casting at 500 rpm from 10.5 mg/ml xylene solution onto a Si/SiO₂ substrate. The substrate was primed with hexamethyldisilane prior to BEH-PPV deposition in order to promote its spreading. To avoid any possible nonuniformity near the edges, the silicon substrate was cleaved before the optical measurements. During the experiments the sample was maintained under a helium atmosphere inside a cryostat to avoid any photo-oxidation effect. The excitation source was a Q-switched neodymium-doped yttrium aluminum garnet laser with a repetition rate of 10 Hz and a pulse duration of 4.0 ns emitting at 532 nm. A cylindrical lens was used to shape the laser beam into a stripe with an estimated width w of 0.02 cm. The length of the laser stripe was controlled by an adjustable slit with the right side of the stripe always maintained in the cleaved edge of the sample. The photoluminescence emission was collected from the cleaved edge and focused into an Ocean Optics USB2000 miniature spectrometer.

In our experimental procedure the edge emission spectra were obtained for constant lengths L of the excitation laser stripe. At each L the laser intensity was varied from a relatively small value up to the appearance of ASE effect. In order to fit the experimental results, a method has been developed based on the one-dimensional approximation⁴

$$\frac{dI_{\text{out}}}{dz} = \alpha I + g(z)I_{\text{out}}, \quad (1)$$

where z is the direction of the in-plane laser stripe, I_{out} is the edge emission intensity, I is the pump intensity incident on the sample, α is a constant related to the cross section for spontaneous emission (SE), and g is the net gain coefficient. The term αI describes the SE regime. The SE occurs at relatively low pump intensities, corresponding to a linear behavior of the edge emission intensity. αI can be replaced in Eq. (1) by an Arrhenius expression given by $\alpha I_{\text{max}}/(1 + Ce^{-I/I_0})$, where I_0 is a threshold pump intensity, establishing the crossing from the SE to the ASE regime. The use of the Arrhenius plot¹⁷⁻¹⁹ has been commonly used in inorganic semiconductors; however, in that case, it refers to an activation energy, which is obtained from the behavior of the integrated intensity versus the inverse of temperature. Here we have used the Arrhenius expression to define I_0 . I_{max} is the maximum value of the pump intensity when $I \gg I_0$ in the saturation region of the Arrhenius expression. The higher the term αI_{max} , the higher is the contribution of SE to the edge emission intensity I_{out} . The term gI_{out} in Eq. (1) corresponds to the ASE regime, which occurs at relatively higher pump intensities inside the saturation region of SE. The smaller the C value the smaller the threshold pump intensity I_0 , from which the occurrence of ASE starts.

Different from the works in the literature,^{4,7,8} we solve exactly Eq. (1) assuming a gain coefficient $g(z)$ dependent on the length of the laser stripe. The general solution of Eq. (1) obtained from the standard integrating factor method is

$$I_{\text{out}} = \alpha I \left[\int_0^L e^{\int_0^z g(z') dz'} dz \right] e^{\int_0^L g(z) dz}. \quad (2)$$

For a constant gain coefficient Eq. (2) results in $I_{\text{out}} = \alpha I / g(e^{gL} - 1)$, which is the expression used in Refs. 4, 7, and 8. In order to use Eq. (2) to fit our data it is necessary to define a function $g(z)$. In principle, Eq. (2) could be used self-consistently with the experimental data in order to find the expression of $g(z)$ that fits the experimental $I_{\text{out}}(I, L)$ curves. We will, however, use another approach; the gain coefficient is assumed to have the form $g(z) = 2bp = 2bz w I$. This expression is in agreement with the experimental fact

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: cury@fisica.ufmg.br.

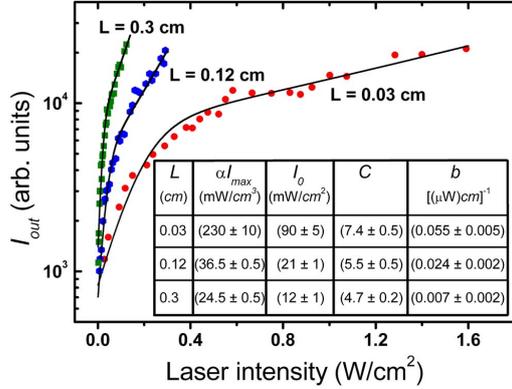


FIG. 1. (Color online) Integrated I_{out} intensity as a function of pump intensity I for $L=0.03$, 0.12 , and 0.3 cm. The full lines are the fits obtained from Eq. (3). The inset table shows other parameters αI_{\max} , I_0 , C , and b used in the fitting process.

that the gain coefficient is in good approximation proportional to the pump power p .^{4,7} In our case the pump power $p=zwl$ is measured after the laser beam is shaped in a stripe, where z is the length of the laser stripe. Factor 2 appears for the sake of simplification of the integration in Eq. (2). The behavior of term b as a function of z will then be obtained from the fits of the integrated I_{out} versus I curves at different L values. The dimension of b is given by $[(\mu\text{W})\text{cm}]^{-1}$ to result in a dimension of cm^{-1} for the gain g .

After substituting the expressions for the Arrhenius and the gain coefficient in Eq. (2), we obtain I_{out} as a function of I and L as given below,

$$I_{\text{out}}(I, L) = \frac{\alpha I_{\max}}{(1 + Ce^{-II_0})} \left[\int_0^L e^{-Ibwz^2} dz \right] e^{IbwL^2}. \quad (3)$$

In Fig. 1 the integrated I_{out} versus I curves are shown for three representative values of L . The respective fitting curves (full lines), obtained from Eq. (3), are also shown. Other parameters αI_{\max} , I_0 , C , and b used in the fitting process are displayed in the inset table of Fig. 2. The variation in αI_{\max} ,

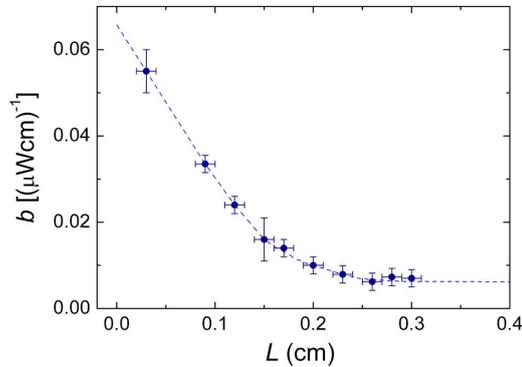


FIG. 2. (Color online) The b parameters obtained from the fits of the integrated I_{out} vs I curves for laser stripe lengths varying from 0.03 to 0.3 cm. The dashed line was obtained via interpolation of the points.

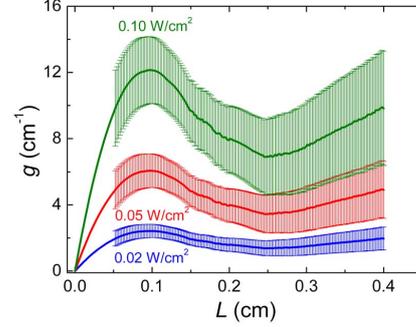


FIG. 3. (Color online) The behavior of the gain coefficient as a function of L for three different pump intensities. The error bars for each curve are shown for $L \geq 0.05$ cm.

I_0 , and C parameters with increasing L follows the ideas discussed in the above paragraphs.

All values of b , obtained from the fits of the integrated I_{out} versus I curves for laser stripe lengths varying from 0.03 to 0.3 cm, are shown in Fig. 2. The interpolation of the b points (dashed curve in Fig. 2) enabled us to verify the behavior of the gain coefficient $[g(z)=2b(z)zwI]$ for z values varying in the range of $0 \leq L \leq 0.4$ cm. This is shown in Fig. 3 for three different pump intensities.

The gain coefficient in Fig. 3 increases with increasing pump intensity. The behavior of the gain coefficient also indicates that there is a threshold length for the laser stripe ($L_0 \approx 0.1$ cm) from which a more effective gain coefficient would be established in the waveguide. Figure 4 shows the threshold intensity I_0 versus L obtained from our method. At $L=0.03$ cm the integrated edge emission intensities (spectra not shown) are lower and the appearance of ASE requires a much higher threshold laser intensity (Fig. 4). This indicates a lower gain coefficient, a consequence of the length of the excitation laser stripe that is lower than L_0 . This corroborates the result that the gain coefficient should decrease for $L \leq L_0$ as in Fig. 3. Thus, the results from our method show a dependence of the gain coefficient on the length of the excitation laser stripe in a consistent way. Taking into account the error bars in Fig. 3, we can consider the gain coefficient to be

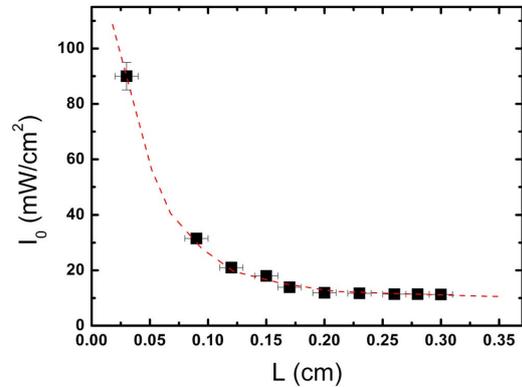


FIG. 4. (Color online) The threshold intensity I_0 as a function of the excitation laser stripe L . The dashed line is a guide for the eyes.

almost constant in a large range of L values but mostly at relatively low pump intensities.

In Refs. 4, 7, and 8 the authors have chosen to maintain the laser intensity I constant and vary the length L of the excitation laser stripe. At each I_{out} versus L curve, the laser intensity I can be in the proximity of the threshold intensity ($I \approx I_0$), a little higher ($I \geq I_0$) or far from it ($I \gg I_0$), depending on the value of L . In any of these situations this would correspond to different g at each L value. However, for pump laser intensities sufficiently high g would have in a first approximation and by an almost constant value, in agreement with the constant g assumed by them in Eq. (1). This would correspond to our result in Fig. 3 where the gain does not vary considerably, being practically constant in a relative large L region.

It is worthy to note that the gain coefficient at $L=0.12$ cm is higher than at $L=0.3$ cm (Fig. 3), while their respective integrated emission intensities I_{out} are just the opposite (Fig. 1). The higher gain coefficient at $L=0.12$ cm is compensated by the smaller L value, resulting in a smaller emission intensity due to mainly the last term e^{gL} on the right of Eq. (3).

In summary, a method to obtain the gain coefficient has been developed for thin film waveguides of conjugated polymers where it is verified crossing from the SE to amplified SE. Our results have shown that the gain coefficient can be considered in good approximation proportional to the pump intensity. They also show a dependence of the gain coefficient on the length L of the laser stripe, with a threshold length from which the gain coefficient becomes more effective. This result is corroborated by the fact that by decreasing the length of the laser stripe, the ASE effect only takes place at higher intensities due to a smaller gain coefficient. In other words, our method explains in a reasonable way the relationship between gain coefficient, the length and pump intensity of the laser stripe, and the edge emission intensity, which is

supported by the good fits of the experimental data.

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

- ¹T. W. Hagler, K. Pakbaz, K. F. Voss, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **44**, 8652 (1991).
- ²N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, and A. B. Holmes, *Nature (London)* **365**, 628 (1993).
- ³K. 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).
- ⁴Y. Sorek, R. Reisfeld, I. Finkelstein, and S. Ruschin, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1169 (1995).
- ⁵F. Hide, M. A. Díaz-García, B. J. Schwartz, M. R. Andersson, Q. Pei, and A. J. Heeger, *Science* **273**, 1833 (1996).
- ⁶C. Zens, W. Graupner, S. Tasch, G. Leising, K. Müllen, and U. Scherf, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2566 (1997).
- ⁷M. D. McGehee, R. Gupta, S. Veenstra, E. K. Miller, M. A. Díaz-García, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **58**, 7035 (1998).
- ⁸T. Kobayashi, M. Flämmich, G. Jordan, R. D'Arcy, M. Rütger, W. J. Blau, Y. Suzuki, and T. Kaino, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 131119 (2006).
- ⁹S. V. Frolov, W. Gelleman, M. Osaki, K. Yoshino, and Z. V. Vaderny, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 729 (1997).
- ¹⁰M. D. McGehee, M. A. Díaz-García, F. Hide, R. Gupta, E. K. Miller, D. Moses, and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1536 (1998).
- ¹¹S. V. Frolov, Z. V. Vaderny, K. Yoshino, A. Zakhidov, and R. H. Baughman, *Phys. Rev. B* **59**, R5284 (1999).
- ¹²D. Moses, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 3215 (1992).
- ¹³N. Tessler, G. J. Denton, and R. H. Friend, *Nature (London)* **382**, 695 (1996).
- ¹⁴U. Scherf, S. Riechel, U. Lemmer, and R. F. Marht, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **5**, 143 (2001).
- ¹⁵M. D. McGehee and A. J. Heeger, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **12**, 1655 (2000).
- ¹⁶I. D. W. Samuel and G. A. Turnbull, *Chem. Rev. (Washington, D.C.)* **107**, 1272 (2007).
- ¹⁷F. E. Williams and H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **15**, 289 (1947).
- ¹⁸P. J. Dean, *Phys. Rev.* **157**, 655 (1967).
- ¹⁹W. Z. Shen, W. G. Tang, Z. Y. Li, S. C. Shen, and A. Dimoulas, *J. Cryst. Growth* **152**, 28 (1995).

Referências Bibliográficas

- [1] C. K. Chiang, C. R. Finger, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Grau and A. G. MacDiarmid, *Physical Review Letters* **39**, 1098 (1977).
- [2] J. H. Burroughes, C. A. Jones and R. H. Friend, *Nature* **347**, 539 (1990).
- [3] <http://www.oled-display.net/oled-television>
- [4] <http://www.sonystyle.com>
- [5] <http://www.philips.com>.
- [6] <http://www.facebook.com/GEoleds>
- [7] N. S. Sariciftci and A. J. Heeger, *Handbook of organic conductive molecules and polymers*, **Vol. 1**, 437, John Wiley and Sons Ltd. (1997).
- [8] N. S. Sariciftci, *Materials Today*, **7**, 36 (2004).
- [9] K. M. Coakley, Y. Liu, C. Goh and M. D McGehee, *MRS Bulletin* **30**, 37 (2005).
- [10] L. S. Roman, I. A. Hummelgen, F. C. Nart, L. O Peres, E. L. de Sá, *Advanced Materials* **10**, 774 (1998).
- [11] A. Tsumura, H. Koezuka and T. Ando, *Applied Physics Letters* **49**, 1210 (1986).
- [12] C. Reese M. Roberts, M. Ling and Z. Bao, *Materials Today* **347**, 20 (2004).
- [13] M. J. Deen, M. H. Kazemeini and Y. M. Haddara, *IEEE Transactions on Electron Devices* **51**, 1892 (2004).

- [14] Z.-T. Zhu, J. T. Mason, R. Dieckmann and G. G. Malliaras, *Applied Physics Letters* **81**, 4643 (2002).
- [15] L. Torsi, A. Dodabalapur, L. Sabbatini and P.G. Zambonin, *Sensors and Actuators B: Chemical* **67**, 312 (2000).
- [16] B. Soffer and H. McFarland, *Applied Physics Letters* **10**, 266 (1967).
- [17] I. D. W. Samuel and G. A. Turnbull, *Chemical Reviews* (2006).
- [18] A. J. Heeger, *Synthetic Metals* **125**, 23 (2002).
- [19] L. S. Roman, Tese de Doutorado, Institute of Technology, Linköping University, Suécia (2000).
- [20] *Organic Light-Emitting Materials and Devices*, edited by Z. Li and H. Meng, New York (2006).
- [21] http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/724/741576/chapter_01.html
- [22] <http://www.orgworld.de/>
- [23] Flávio Alexandre da Costa Oliveira, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, UFMG (2005).
- [24] Célio Aécio Medeiros Borges, Tese de Doutorado, Instituto de Física de São Carlos, USP (2005).
- [25] L. A. Cury, P. S. S. Guimarães, R. L. Moreira and H. Chacham, *Journal of Chemical Physics* **121**, 3836 (2004).
- [26] <http://www.orgworld.de/>
- [27] U. Scherf, S. Riechel, U. Lemmer and R. F. Mahrt, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **5**, 143 (2001).
- [28] B. Schweitzer, G. Wegmann, H. Giessen, D. Hertel, H. Bässler, R. F. Mahrt, U. Scherf and K. Müllen, *Applied Physics Letters* **72**, 2933 (1998).

- [29] W. Barford, *Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers*, Oxford Science Publications (2005).
- [30] K. Brunner, A. Tortschanoff, Ch. Warmuth, H. Bässler and H.F. Kauffmann, *The Journal of Physical Chemistry B* **104**, 3781 (2000).
- [31] E. V. Emelianova, M. van der Auweraer and H. Bässler, *The Journal of Physical Chemistry B* **128**, 224709 (2008).
- [32] C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Applied Physics Letters* **51**, 913 (1987).
- [33] S. M. Sze, *Semiconductors Devices - Physics and Technology*, 1st Edition, (1985).
- [34] S.O.Kasap, *Principles of Electronic materials and Devices*, 2nd Edition (2002).
- [35] K. Fesser, A. R. Bishop and D. K. Campbell, *Physical Review B*. **27**, 4804 (1983).
- [36] I. D. Parker, *Journal of Applied Physics* **75**, 1656 (1993).
- [37] L. C. Chen, T. P. Nguyen, X. Wang and M. Sun, *Synthetic Metals* **94**, 239 (1998).
- [38] G. Wantz, O. Dautelc, L. Vignaua, F. Serein-Spirauc, J.P. Lère-Portec, L. Hirschb, J.J.E. Moreauc and J.P. Parneixa, *Synthetic Metals* **156**, 690 (2006).
- [39] S. Lo, K. Fang, R. Yeh and J. Hong, *Solid-State Electronics* **50**, 1501 (2006).
- [40] Y. Li, J. Ding, M. Day, Y. Tao, J. Lu and M. D'iorio, *Chemical Materials* **16**, 2165 (2004).
- [41] Z. Chiguvare, J. Parisi and V. Dyakonov, *Journal of Applied Physics*, **94**, 2440 (2003).
- [42] http://en.wikipedia.org/wiki/CIE_1931_color_space
- [43] E. F. Schubert, *Light-Emitting Diodes*, 2nd Edition, (2006).

- [44] C. H. Townes, *A Century of Nature: Twenty-One Discoveries that Changed Science and the World*, University of Chicago Press, 107 (2003).
- [45] F. Hide, M.A. Díaz García, B.J. Schwartz, M.R. Anderson, Q. Pei and A.J. Heeger, *Science* **273**, 1822 (1996).
- [46] N. Karl, *Physics Status Solidi* **13**, 651 (1972).
- [47] H. P. Weber and R. Ulrich, *Applied Physics Letters* **19**, 38 (1971).
- [48] F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, B. J. Schwartz and A. J. Heeger, *Accounts of Chemical Research* **30**, 430 (1997).
- [49] V. Doan, V. Tran and B. J. Schwartz, *Chemical Physics Letters* **288**, 576 (1998).
- [50] A. Haugeneder, C. Kallinger and J. Feldmann, *Applied Physics B - Lasers and Optics* **66**, 389 (1998).
- [51] C. Zenz, W. Graupner, S. Tasch, G. Leising, K. Iskra and J. Flieserret, *Journal of Applied Physics* **84**, 5445 (1998).
- [52] I. Silvestre, P. W. B. Marques, M. Valadares, and L. A. Cury, *Applied Physics Letters* **93**, 163307 (2008).
- [53] Y. Sorek and R. Reisfeld, *Applied Physics Letters* **66**, 1169 (1994).
- [54] M. D. McGehee, R. Gupta, S. Veenstra, E. K. Miller, M. A. Diaz-Garcia and A. J. Heeger, *Physical Review B* **58**, 7035 (1998).
- [55] G. Heliotis, D. D. C. Bradley, G. A. Turnbull and I. D. W. Samuel, *Applied Physics Letters* **81**, 415 (2002).
- [56] X. Liu, C. Py, Y. Tao, Y. Li, J. Ding and M. Day, *Applied Physics Letters* **84**, 2727 (2004).
- [57] J. Kim, M. Granström and R.H. Friend, *Journal of Applied Physics* **84**, 6859 (1998).
- [58] R. H. Friend, J. H. Burroughes and T. Shimoda, *Physics World* (1999).

- [59] L. S. Roman, M. Berggren and O. Ingañas, Applied Physics Letters **75**, 3557, (1999).
- [60] <http://www.baytron.com>
- [61] T. Nguyen, R. Y. Yee and B. J. Schwartz, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **144**, 21 (2001).
- [62] <http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>
- [63] T. Zhang, Z. Xu, L. Qian, F. Teng, Z.Q. He and X.R. Xu, Thin Solid Films **483**, 346 (2005).
- [64] X. Jing, D. Zhenbo, L. Chunjun, X. Denghui, X. Ying and G. Dong, Physica E **28**, 323 (2005).
- [65] L. S. Hung, C. W. Tang and M. G. Mason, Applied Physics Letters **70**, 13 (1996).
- [66] D. J. Pinner, N. Tessler and R. H. Friend, Synthetic Metals **102**, 1108 (1999).
- [67] G. Wantz, L. Hirsch, N. Huby, L. Vignau, J. F. Silvain, A. S. Barrière, and J. P. Parneix, Thin Solid Films **485**, 247 (2005).
- [68] M. Matsumura, T. Akai and M. Saito, Japanese Journal of Applied Physics **35**, 3468 (1996).
- [69] J. Lu, Y. Tao, M. D'iorio, Y. Li, J. Ding and M. Day, Macromolecules **37**, 2442 (2004).
- [70] P. Chen, G. Yang, T. Liu, T. Li, M. Wang and W. Huang, Polymer International **55**, 473 (2006).
- [71] M. Arif, M. Yun, S. Gangopadhyay, K. Ghosh, L. Fadiga, F. Galbrecht, U. Scherf and S. Guha, Physical Review B **75**, 195202 (2007).
- [72] E. Zojer, A. Pogantsch, E. Hennebicq, D. Beljonne, J.-L. Brédas, P. S. de Freitas, U. Scherf and E.J.W. List, Journal of Chemical Physics **117**, 6794 (2002).

- [73] V. N. Bliznyuk, S. A. Carter, J. C. Scott, G. Klaerner and R. D. Miller, *Macromolecules* **32**, 361 (1998).
- [74] P. Chen, G. Yang, T. Liu, T. Li, M. Wang, W. Huang, *Polymer International* **55**, 473 (2006).
- [75] B. J. Schwartz, *Annual Review of Physical Chemistry* **54**, 141 (2003).
- [76] T. A. M Ferenczi, M. Sims and D. D. C Bradley , *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 1 (2008).
- [77] M. Ariu, M. Sims, M. D. Rahn, J. Hill, A. M. Fox, D. G. Lidzey, J. Cabanillas-Gonzalez and D. D. C. Bradley, *Physical Review B* **67**, 195333 (2003).
- [78] S. Yang, X. Zhang, Z. Lou and Y. Hou, *Applied Physics A - Materials Science and Processing* **90**, 475 (2008).
- [79] D. D. Gebler, Y. Z. Wang, J. W. Blatchford and S. W. Jessen, D.-K. Fu, T. M. Swager and A. G. MacDiarmid, *Applied Physics Letters* **70**, 1644 (1997).
- [80] T. Granlund, L.A.A. Pettersson, M.R. Andersson, and O. Inganäs, *Journal of Applied Physics* **81**, 8097 (1997).
- [81] M. Castellani and D. Berner, *Journal of Applied Physics* **102**, 024509-1 (2007).
- [82] E. J.W. List, M. Gaal, R. Guentner, P. S. Freitas and U. Scherf, *Synthetic Metals* **139**, 759 (2006).
- [83] T. E. Schuler, *Electroluminescence of phenylene-vinylene random copolymers with different conjugation lengths*. Artigo submetido à revista *Synthetic Metals*.
- [84] J. Singh, *Electronic and Optoelectronic Semiconductor Structure*, Cambridge University Press, UK, (2003).