

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE FÍSICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

*Influência de parâmetros físicos no desempenho de PLEDs.*

Silésia de Fátima Curcino da Silva

**Uberlândia - MG**

**2016**

SILÉSIA DE FÁTIMA CURCINO DA SILVA

*Influência de parâmetros físicos no desempenho de PLEDs*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, para a obtenção do título de Doutor em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Marletta

UBERLÂNDIA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

S586i  
2016 Silva, Silésia de Fátima Curcino da, 1986-  
Influência de parâmetros físicos no desempenho de PLEDs / Silésia  
de Fátima Curcino da Silva. - 2016.  
165 f. : il.

Orientador: Alexandre Marletta.  
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa  
de Pós-Graduação em Física.  
Inclui bibliografia.

1. Física - Teses. 2. Diodos emissores de luz - Teses. 3. Polímeros -  
Teses. 4. Fotoluminescência - Teses. I. Marletta, Alexandre. II.  
Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em  
Física. III. Título.

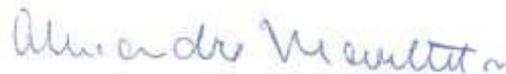
Silésia de Fátima Curcino da Silva

"Influência de parâmetros físicos no desempenho de PLEDs"

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física

Uberlândia, 22 de setembro de 2016.

Banca Examinadora:



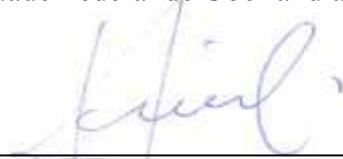
---

Prof. Dr. Alexandre Marletta- Orientador  
Universidade Federal de Uberlândia - UFU



---

Prof. Dr. Noelio oliveira Dantas  
Universidade Federal de Uberlândia - UFU



---

Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt  
Universidade Federal de Uberlândia - UFU



---

Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire  
Universidade Federal do Paraná - UFPR



---

Prof. Dr. Otavio Luiz Bottecchia  
Universidade Federal de Uberlândia - IQ/UFU

*“Se Deus permite o desafio, ele fornecerá a graça para vencê-lo.”*

*Autor Desconhecido*

*”Eu tenho um sonho. O sonho de ver meus filhos julgados por sua  
personalidade, não pela cor de sua pele.”*

*Martin Luther King.*

*“Prefiro os que me criticam, porque me corrigem aos que me elogiam,  
porque me corrompem.”*

*Santo Agostinho.*

*"Aquele que vive a vida sem observá-la, não merece viver"*

*Sócrates.*

*"A morte e a vida estão no poder da língua; e aquele que a ama comerá do  
seu fruto."*

*Provérbios 18:21*

## DEDICATÓRIA

*Às três pessoas mais importantes da minha vida, meu marido Wellington e meus pais Nelci e Gerson, que tanto se dedicaram e ainda dedicam, para que eu seja o que sou hoje. Também dedico este trabalho aos meus irmãos, Nilsângela, Nilson, Carlos e Edmar, com os quais dividi uma das melhores fases da minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela graça da vida e a Jesus pelo amor, força e orientação que tem sempre me dado nesta caminhada.

Ao Prof. Dr. Alexandre Marletta pela ajuda e credibilidade que tem colocado em mim ao longo destes anos, nos quais me tornei sua discípula.

Aos professores doutores Raigna Augusta, José Roberto Tozoni e Maurício Foschini pela colaboração neste trabalho e, juntamente com o Prof. Dr. Alexandre, pelo esforço que tem dado para que o Grupo de Espectroscopia de Materiais (GEM) seja o grande grupo de pesquisa que é hoje.

Aos professores doutores Osvaldo Novais, Erick Piovesan e Patrícia Targon, sempre dispostos a ajudar quando solicitados.

Aos professores doutores Otávio Luiz Bottecchia e Leni Akcelrud pela ajuda com informações e materiais, os quais contribuíram pra o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos desta caminhada Gustavo, Hugo, Maryzaura, Roberto Shigueru, Márcia, Fernando, Sandra, Eralci, Durval, Estácio, Adriano Rabelo pela amizade, trabalhos em conjunto e discussões que tanto contribuíram para a minha formação acadêmica.

Ao técnico Guilherme pela ajuda nas discussões e realização das medidas de AFM.

À UFU, CAPES, FAPEMIG, CNPq e ao INEO pelo apoio financeiro.

## SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	i
I. RESUMO.....	iv
II. ABSTRACT .....	vi
III. LISTA DE FIGURAS.....	viii
IV. LISTA DE TABELAS.....	xiv
V. LISTA DE ABREVIATURAS.....	xvi
VI. LISTA DE SÍMBOLOS .....	xviii
1. CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – Motivação .....	1
1.2 – Objetivo .....	5
2. CAPÍTULO 2 – REVISÃO TEÓRICA.....	7
2.1 – Física dos Polímeros Semicondutores .....	7
2.1.1 – Conceito de Polímeros .....	7
2.1.2 – Sistema $\pi$ -Conjugado .....	10
2.1.3 – Modelo Físico.....	12
2.2 – Processos Fotofísicos.....	13
2.2.1 – Absorção e Emissão de Polímeros Conjugados.....	13
2.2.2 – Assimetria e Anisotropia.....	16
2.2.3 – Transições Radiativas e não-Radiativas.....	16
2.3 – Mecanismo de condução.....	21
2.4 – Polarização da Luz, Formalismo de Stokes e Elipsometria de Emissão.....	24
2.4.1 – Polarização da Luz .....	25
2.4.2 – Parâmetros de Stokes .....	30
2.4.3 – Vetores de Stokes.....	33

2.4.4 – Elipsometria de Emissão .....	34
2.5 – OLEDs e PLEDs .....	37
2.5.1 – Princípios básicos de fabricação e arquitetura dos OLEDs e PLEDs .....	37
2.5.2 – Princípios básicos de funcionamento dos OLEDs e PLEDs .....	40
3. CAPÍTULO 3 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS, MATERIAIS UTILIZADOS E AMOSTRAS .....	44
3.1 – Técnicas .....	44
3.1.1 – Técnica de decapagem de Óxido .....	44
3.1.2 – Processo de Hidrofilização e limpeza de substrato .....	45
3.1.3 – Deposição de filme por <i>spin-coating</i> e <i>casting</i> .....	45
3.1.4 – Metalização .....	47
3.2 – Materiais e Dispositivos .....	48
3.2.1 – MEH-PPV .....	48
3.2.2 – PLED/MEH-PPV .....	48
3.2.3 – LaPPS 16 .....	50
3.2.4 – PLED/LAPPS16 .....	50
3.2.5 – $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ .....	51
3.2.6 – PLED/ $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ .....	52
3.3 – Métodos .....	54
3.3.1 – Absorção .....	54
3.3.2 – Fotoluminescência .....	56
3.3.3 – Elipsometria de Emissão (EE) .....	57
3.3.4 – Eletroluminescência (EL) .....	58
3.3.5 – AFM .....	59
3.3.6 – Medidas elétricas: $I_{xt}$ , $I_{xV}$ , Voltametria cíclica e quatro pontas. ....	62
4. CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	66
4.1 – Efeitos do campo elétrico e da temperatura de relaxação molecular sobre eficiência de emissão de diodos orgânicos emissores de luz. ....	66

4.2 – Quebra de simetria em filmes amorfos de poli(2-metóxi-5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno).....	75
4.3 – Efeito do campo elétrico na estabilidade térmica de PLED utilizando o polímero luminescente LAPPS16 como camada ativa.....	84
4.4 – Estudo das propriedades ópticas e elétricas do $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ na forma de eletrodo fino, transparente e flexível.....	93
5.    CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	114
5.1 – Conclusões.....	114
5.2 – Perspectivas.....	117
6.    CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS.....	118
7.    CAPÍTULO 7 – APÊNDICES.....	131
7.1 – Anexos.....	131
7.1.1 – Anexo 1 - Ajustes teóricos dos espectros de EL e PL.....	131
7.1.2 – Anexo 2 - Análise da espessura pelas imagens de AFM.....	134
7.1.3 – Anexo 3 - Análise da rugosidade pelas imagens de AFM.....	135
7.1.4 – Anexo 4 - Dados das medidas de 4 Pontas.....	138
7.2 – Publicações.....	139
7.2.1 – Artigos Publicados.....	139
7.2.2 – Participações em congressos e <i>workshops</i> (com apresentação e/ou resumo publicado):.....	140

## I. RESUMO

Na investigação científica, o desenvolvimento de novas técnicas de produção de filmes com boas propriedades físicas é de grande importância para áreas de pesquisas como a eletrônica orgânica. No entanto, as implicações causadas por campo elétrico, temperatura e pressão positiva em materiais orgânicos constitui um dos pontos importantes a serem bem compreendidos a fim de evitar problemas na eficiência de emissão em diodos emissores de luz poliméricos (PLEDs). Entender e esclarecer os efeitos de interfaces eletrodo/polímero e polímero/polímero, bem como também a aplicação de pressão externa sobre a estabilidade óptica e elétrica dos dispositivos são passos essenciais para a compreensão, e consequentemente desenvolvimento de dispositivos com melhores desempenhos.<sup>1</sup> Por este ângulo, neste trabalho investigamos os efeitos de processos externos como: campo elétrico, temperatura e pressão externa sobre a eficiência de emissão do polímero poli(2-metoxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenilenovinileno) (MEH-PPV) em filme na estrutura de PLED. Foi possível correlacionar a dependência da fotoluminescência (PL) para diferentes polarizações do laser (linear ou circular), polarização da tensão aplicada (direta ou reversa) e sobre as temperaturas de relaxação molecular ( $T_{\beta} \sim 220\text{K}$  e  $T_{\alpha} \sim 330\text{K}$ ). Além disso, foram investigados os efeitos induzidos pela aplicação de pressão positiva sobre o dispositivo na temperatura próximo da  $T_{\beta}$  do MEH-PPV, demonstrando uma quebra na simetria de filme amorfo de MEH-PPV *spin-coated*, cujo efeito pode ser evitado através de tratamentos de *annealing* dos dispositivos ( $T > T_g$ ) ou alterando a interface polímero/polímero. Também investigamos o efeito do campo elétrico na estabilidade térmica de dispositivo PLED utilizado o polímero luminescente poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodilvinileno-alt-1,4-fenilenovinileno) (LAPPS16) como camada ativa. Demonstramos que os perfis dos espectros da fotoluminescência e eletroluminescência são semelhantes, mostrando que os mecanismos envolvidos na geração dos estados excitados não mudam significativamente o processo de recombinação radiativa. No entanto, apesar de terem o mesmo processo fotofísico, mostramos que os processos não radiativos ativados termicamente são bastante diferentes entre a PL e EL, demonstrando que esses dois processos de emissão não são diretamente relacionados. Por fim, realizamos caracterizações ópticas e elétricas de filmes finos, transparentes e flexíveis de seleneto de cobre ( $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ) demonstrando que é possível sua aplicação como eletrodo injetor de buraco em dispositivos PLEDs apresentando boas propriedades, sendo obtidos através de técnicas

simples e de baixo custo. Os diodos emissores foram processados utilizando o  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  como eletrodo ânodo e como camada ativa utilizamos o polímero MEH-PPV. Demonstramos que o filme de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  apresentou boa estabilidade elétrica com valores de resistência de folha de  $\sim 148 \Omega/\square$  e energia de *bandgap* de  $\sim 2,3\text{eV}$ , cujos valores são propícios para aplicações em dispositivos eletrônicos. Também mostramos via fotoluminescência e eletroluminescência que os filmes de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  possuem propriedades de emissão e através dos PLEDs utilizando o  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  como eletrodo investigamos a barreira de energia para os portadores de carga na interface eletrodo/polímero e analisamos os mecanismos de transportes de cargas presentes nestes dispositivos.

**Palavras-chave:** Diodo emissor de luz polimérico, polímero luminescente, fotoluminescência, temperatura de relaxação molecular, MEH-PPV, LAPPS16, seleneto de cobre .

## II. ABSTRACT

Scientific research to development of new film production techniques with good physical properties is of great importance to research areas such as organic electronics. However, the implications caused by electric field, temperature and positive pressure on organic materials is an important point to be understood in order to avoid problems in the emission efficiency of polymer light emitting diodes (PLEDs). Understand and clarify the effects of electrode/polymer and polymer/polymer interfaces as well as the application of external pressure on the optical and electrical stability of the devices are essential steps towards understanding, and consequently the development of devices with better performances.<sup>1</sup> In this sense, this study we investigated the effects of external processes such as: electric field, temperature and external pressure on the emission efficiency poly (2-methoxy-5- (2'-ethyl-hexyloxy) -1,4-phenylenevinylene) (MEH-PPV) film in PLED structure. It was possible to correlate the photoluminescence (PL) depends for different laser polarization (linear or circular), on the polarization voltage (forward and reverse) and on MEH-PPV molecular  $\beta$ -relaxation ( $T_\beta \sim 220\text{K}$ ) and  $\alpha$ -relaxation ( $T_\alpha \sim 330\text{K}$ ) temperatures. Furthermore, we investigated the effects induced by application of positive pressure on device at next temperature  $T_\beta$  MEH-PPV, it showing a break in the symmetry of amorphous film of MEH-PPV spin-coated, the effect can be avoided by annealing treatment the device ( $T > T_g$ ) or altering the polymer/polymer interface. We also investigated the effect of electric field in the thermal stability of PLED device based on light-emitting polymer poly[(9,9-dihexyl-9H-fluorene-2,7diyl)-1,2-ethenediyl-1,4-phenylene-1,2-ethenediyl] (LAPPS16) as active layer. We showed that profiles of the photoluminescence and electroluminescence spectra are similar, showing that mechanisms involved in the generation of excited states do not significantly change the radiative recombination process. However, despite they have the same photophysical process, we showed that non-radiative processes thermally activated are quite different between the PL and EL, demonstrating that these two emission processes are not directly related. Finally, we performed optical and electrical characterization of thin films, transparent and flexible copper selenide ( $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ) demonstrating that it is possible its application as hole injector electrode for PLEDs devices exhibiting good properties, being obtained through simple techniques at low cost. Emitting diodes were processed using the  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  as anode electrode and as active layer we use the MEH-PPV polymer. We showed that  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  film exhibited good electrical stability with sheet resistance values of  $\sim 148 \Omega/\square$

and bandgap energy of  $\sim 2.3\text{eV}$ , whose values are suitable for applications in electronic devices. We also showed through photoluminescence and electroluminescence that  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  films have emission properties and by PLEDs using  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  as electrode, we investigated the energy barrier for charge carriers at electrode/polymer interface and we analyzed charge transport mechanisms present in these devices.

**Key-words:** Polymeric Light-Emitting Diode, light-emitting polymer, photoluminescence, molecular relaxation temperature, MEH-PPV, LAPPS16, copper selenide.

### III. LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de bandas de energia dos materiais condutores, semicondutores e isolantes.....	8
Figura 2: Nomes, fórmulas estruturais e <i>gaps</i> de alguns polímeros conjugados. Adaptado da referência [45]. <sup>45</sup> .....	9
Figura 3: A superposição de dois orbitais $sp^2$ forma uma ligação $\sigma$ e de dois orbitais $p_z$ forma uma ligação $\pi$ . Adaptado da referência [51]. <sup>51</sup> .....	11
Figura 4: Ilustração para o modelo físico de confinamento unidimensional: Os segmentos conjugados de parte de uma cadeia polimérica são representados por diagramas de bandas de poços de potencial. $n$ representa o $i$ -ésimo segmento de conjugação. As linhas pontilhadas representam os estados localizados $\pi$ e $\pi^*$ . Adaptado de [58,61-62]. <sup>58,61,62</sup> .....	13
Figura 5: Representação do diagrama de energia e princípio de Franck-Condon. Transições permitidas entre estados vibracionais nos processos de absorção e emissão. Adaptado de [58]. <sup>58</sup> .....	15
Figura 6: Processos radiativos e não-radiativos dentro de uma molécula excitada. Adaptada da referência [67]. <sup>67</sup> .....	17
Figura 7: Diagrama de Perrin-Jablonski, no qual são representados os níveis eletrônicos ( $S_0, S_1, S_2$ e $T_1$ ) com seus respectivos modos vibracionais (linhas pretas finas) mostrando as possíveis transições radiativas (Absorção, Fluorescência e fosforescência) e não-radiativas (CI, CIS e seta vermelha) em moléculas orgânicas. CI: conversão interna; CIS: cruzamento intersistema e RV: relaxação vibracional. Adaptado de [61]. <sup>61</sup> .....	18
Figura 8: Representação dos mecanismos proposto para explicar a migração de portadores em materiais orgânicos. (1) difusão de carga. (2) tunelamento. (3) transferência de energia e/ou (4) mecanismo de recombinação não-radiativa, captura dos portadores via <i>traps</i> , e emissão. Adaptada da referência [58]. <sup>58</sup> .....	19
Figura 9: Representação da transferência não-radiativa de energia entre segmentos de diferentes graus de conjugação. Adaptado de [61-62]. <sup>61,62</sup> .....	20
Figura 10: Estrutura molecular do: (a) PPV e de alguns derivados: (b) poli (2,5-dimetoxi-para fenileno vinileno), (c) poli (2-ciano-para fenileno vinileno) e (d) (8-ciano-para fenileno vinileno). Adaptada da referência [65]. <sup>65</sup> .....	21
Figura 11: Oxidação do poliacetileno e a criação dos estados de pólaron e sóliton. Adaptado de [73]. <sup>73</sup> .....	23

Figura 12: Diagramas de bandas representando os níveis eletrônicos intermediários no <i>gap</i> criados pelos defeitos: (a) não dopado, (b) sóliton, (c) pólaron negativo, (d) pólaron positivo, (e) bipólaron negativo, (f) bipólaron positivo e (g) éxciton-pólaron singleto. Adaptada da referência [74].....	24
Figura 13: Propagação de um campo óptico transversal na direção z. Adaptada da referência [76] <sup>76</sup> .....	25
Figura 14: Representação da elipse de polarização girada. Adaptada da referência [76] <sup>76</sup> .....	26
Figura 15: Representação da propagação de uma onda eletromagnética e a medida dos parâmetros de Stokes utilizando uma placa de quarto de onda giratório $\lambda/4$ e um polarizador linear $P_L$ fixo (horizontal). Adaptada da referência [61]. <sup>61</sup> .....	35
Figura 16: (a) Esquema da estrutura e (b) diagrama de bandas de um OLED convencional...38	38
Figura 17: Evolução das estruturas dos dispositivos OLEDs. (EL = camada emissora, HTL = camada transportadora de buraco, ETL = camada transportadora de elétrons, HIL = camada injetora de buraco, HBL = camada bloqueadora de buraco). Adaptada das referências [24 e 85]. <sup>24,85</sup> .....	40
Figura 18: Processo de transporte de carga e eletroluminescência de um PLED tricamada. ( $\Phi_A$ = função trabalho do ânodo; $\Phi_C$ = função trabalho do cátodo; $\Phi_h$ = barreira para a injeção de buracos; $\Phi_e$ = barreira para a injeção de elétrons; $\Phi_B$ = altura da barreira do potencial <i>built-in</i> ). Adaptado de [17]. <sup>17</sup> .....	42
Figura 19: (a) Processo de decapagem de FTO. (b) layout pronto.....	45
Figura 20: Equipamento <i>spin-coater</i> utilizado na deposição de filme <i>spin-coating</i> .....	46
Figura 21: Representação esquemática das técnicas: (a) <i>spin-coating</i> e (b) <i>casting</i> para a preparação de filmes poliméricos.....	46
Figura 22: (a) Equipamento utilizado na evaporação de metais. (b) Máscara utilizada na evaporação do Alumínio.....	47
Figura 23: Representação da fórmula estrutural do MEH-PPV.....	48
Figura 24: Estrutura do PLED ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/AL.....	49
Figura 25: Estrutura química do LaPPS16.....	50
Figura 26: Dispositivo PLED produzido contendo o LAPPS16 como camada ativa.....	51
Figura 27: À esquerda o aparato para a síntese de $Cu_{2-x}Se$ . À direita amostras de $Cu_{2-x}Se$ ....	52
Figura 28: (a) Processo de fabricação dos contatos elétricos: (i) substrato com o filme de $Cu_{2-x}Se$ , (ii) fixação dos fios de cobre utilizando cola de prata e (iii) revestimento dos contatos utilizando cola Epóxi. (b) Foto do dispositivo pronto.....	53

Figura 29: Espectrofotômetro Femto 800XI utilizado nas medidas de absorção.....	55
Figura 30: Esquema do aparato experimental utilizado nas medidas de fotoluminescência (PL), onde $L_1$ e $L_2$ são lentes biconvexas e polarizador na vertical.....	57
Figura 31: Representação do aparato experimental utilizado na medida de elipsometria de emissão.....	58
Figura 32: Aparato experimental utilizado nos experimentos de eletroluminescência.....	59
Figura 33: Microscópio <i>Shimadzu SPM-9600</i> utilizado nas medidas de AFM.....	59
Figura 34: Representação do arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas.....	63
Figura 35: (a) Potenciostato IVIUM CompacStat, (b) Célula eletroquímica utilizada na medida de VC, (c) Keithley 2410-C e (d) aparato utilizado nas medidas de quatro pontas....	65
Figura 36: Curva de corrente elétrica vs tensão à temperatura ambiente (290K) para PLED ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al.....	67
Figura 37: Esquema do diagrama de energia do PLED aplicando tensão de polarização de 0V (a), +5V (b) e -5V (c).....	68
Figura 38: (a) Espectro normalizado da absorbância dos filmes de MEH-PPV. Espectro de fotoluminescência da camada de MEH-PPV a 40K e 290K excitado a 457nm (b), 514nm (c) e tensão de operação de +5,0 e -5V. O espectro de eletroluminescência (circulo aberto) a 290K e polarização de 9.5V é apresentado em (b).....	69
Figura 39: Dependência da tensão e temperatura para a intensidade de fotoluminescência normalizada ( $T=40K$ ) (IPL) para o PLED com excitação a 457nm e 514nm.....	70
Figura 40: Dependência de temperatura (40-410 K) para o filme de MEH-PPV na estrutura de PLED (ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al) operando a -5, 0 e 5 Volts: (a) do parâmetro de Stokes $S1/S0$ , onde o detalhe apresenta uma típica curva de elipsometria de emissão (quadrados fechados) a 40K, com excitação linear e $\lambda = 457nm$ . O ajuste de linha (linha contínua) foi obtido usando a Equação 62. (b) do grau de polarização $P$ (Equação 54), excitando o PLED em 457 e 514 nm, com polarização da luz linear e circular a 0V de tensão de polarização.....	72
Figura 41: Dependência da temperatura (45-260K) dos espectros de fotoluminescência da camada do polímero MEH-PPV na estrutura do PLED ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al, com excitação de 514nm. (a) Variando a pressão de Hélio externo (i) $p = 4,1 \times 10^{-3}$ bar para $T > T\beta$ , (ii) $p = 2,3$ bar para $T \sim T\beta$ e (iii) $p = 6,0 \times 10^{-6}$ bar para $T < T\beta$ . Pressão mantida constante $p = 4,1 \times 10^{-3}$ bar durante todo procedimento de medição.....	76

Figura 42: Curvas de Elipsometria de Emissão variando a temperatura (a) $T = 40$ K, (b) $T = 90$ K, (c) $T = 140$ K, (d) $T = 190$ K, (e) $T = 240$ K e (f) $T = 290$ K para camada do polímero MEH-PPV na estrutura do PLED ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al, com excitação de 514nm e variação da pressão de Hélio externo como descrito na Figura 41.a. O ajuste da linha sólida foi obtido usando a Equação 62.....	77
Figura 43: Dependência da temperatura (40-290K) dos Parâmetros de Stokes ( $S_i$ , $i=0,1,2,3$ ) e o grau de polarização $P$ (Equação 54) para a camada do MEH-PPV na estrutura do PLED ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al: sob o vácuo (símbolos sólidos, $S_2$ e $S_3 \sim 0$ ) <sup>119</sup> e sob variação da pressão de Hélio (símbolos abertos) como descrito na Figura 41.a.....	78
Figura 44: Dependência da temperatura (70, 140, 190 e 280K) dos espectros de fotoluminescência da camada do polímero MEH-PPV nas estruturas MEH-PPV/FTO (a e b) e de PLED ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al após o processo de <i>annealing</i> (c e d), com excitação de 514nm e polarização do laser linear. (b e d) Variando a pressão de Hélio externo (i) $p = 4,0 \times 10^{-3}$ bar para $T > T\beta$ , (ii) $p = 2,0$ bar para $T \sim T\beta$ e (iii) $p = 8,0 \times 10^{-5}$ bar para $T < T\beta$ . (a e c) Pressão mantida constante $p = 1,2 \times 10^{-3}$ bar durante todo o procedimento de medição.....	79
Figura 45: Corrente vs. temperatura do PLED de MEH-PPV sob vácuo (linha preta) e sob variação da pressão de Hélio externo como descrito na Figura 41.a (linha vermelha), ambos com ddp constante de 5volts.....	83
Figura 46: Curva de $I \times V$ do PLED (ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al) à uma temperatura ambiente e pressão constante.....	83
Figura 47: Espectro normalizado da absorbância do filme de LAPPS16.....	84
Figura 48: Curva de $I \times V$ (a) e de estabilidade elétrica $I_{xt}$ (b) em função da temperatura para o dispositivo PLED contendo como camada ativa o LAPPS16.....	85
Figura 49: Espectro de eletroluminescência (EL) (a) e de fotoluminescência (PL) (b) excitada com comprimento de onda de 457nm em função da temperatura para o dispositivo PLED contendo como camada ativa o LAPPS16.....	86
Figura 50: (a) Curvas da eletroluminescência (IEL) e fotoluminescência (IPL) integradas e normalizadas e (b) curva de Arrhenius, $\ln[1-I(T)/I(0)]$ , em função da temperatura do PLED contendo como camada ativa o LAPPS16.....	88
Figura 51: Ilustração das possíveis relaxações moleculares ( $\delta$ , $\gamma$ , $\beta$ e $\alpha$ ) do polímero PMMA. Obtido da referência [129]. <sup>129</sup> .....	88

Figura 52: Ajuste teórico da intensidade da eletroluminescência ((a) e (b)) e da fotoluminescência ((c) e (d)) a temperaturas de 60K e 290K, respectivamente.....	90
Figura 53: Variação do fator de Huang-Rhys (S) com a temperatura, obtidos para as transições envolvendo os três modos vibracionais mais acoplados.....	92
Figura 54: Esquema ilustrativo do filme de LAPPS16 e o campo elétrico associado ao acúmulo de cargas no processo de eletroluminescência.....	92
Figura 55: Espectro de absorvância dos filmes finos de (a) FTO e (b) Cu <sub>2-x</sub> Se. O detalhe apresenta a relação $(\alpha hv)^2$ vs. energia do fóton (hv) conhecida como <i>Tauc plot</i> , onde é possível o cálculo do <i>band-gap</i> para a transição direta permitida.....	94
Figura 56: Curva de voltametria cíclica dos eletrodos de (a) FTO e (b) Cu <sub>2-x</sub> Se com varredura para potenciais negativos.....	94
Figura 57: Imagens de AFM dos filmes de: (a) FTO, (b) Substrato de poliéster, (c) Cu e (d) Cu <sub>2-x</sub> Se.....	95
Figura 58: Histograma da distribuição de altura das imagens de AFM dos filmes de FTO, substrato de poliéster, cobre e seleneto de cobre.....	97
Figura 59: Imagens de auto-correlação dos filmes relacionados com a Figura 57. As regiões claras indicam os picos mais correlacionados.....	98
Figura 60: Espectro da função auto-correlação em função da distância radial.....	99
Figura 61: Imagem de AFM de filme de Cu <sub>2-x</sub> Se apresentando os glóbulos formados durante a síntese do filme.....	100
Figura 62: Curvas de (a) $I_{xt}$ e (b) $I_{xV}$ das amostras de FTO, Cu e Cu <sub>2-x</sub> Se.....	101
Figura 63: Curva característica ( $I_{xV}$ ) dos três dispositivos: Cu <sub>2-x</sub> Se/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al, Cu <sub>2-x</sub> Se/MEH-PPV/Al e Cu/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al.....	102
Figura 64: (a) Teste de estabilidade elétrica nas curvas de $I_{xV}$ por 120 vezes e (b) estabilidade térmica para o dispositivo Cu <sub>2-x</sub> Se/MEH-PPV/Al, (c) Teste de estabilidade elétrica nas curvas de $I_{xV}$ por 120 vezes e (d) estabilidade térmica para o dispositivo Cu <sub>2-x</sub> Se/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al e (e) Teste de estabilidade elétrica nas curvas de $I_{xV}$ por 120 vezes e (f) estabilidade térmica para o dispositivo Cu/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al.....	104
Figura 65: Curvas $\ln(I/F^2)$ vs $1/F$ em função da temperatura e diagramas de energia dos seguintes dispositivos: (a) e (b) Cu <sub>2-x</sub> Se/MEH-PPV/Al, (c) e (d) Cu <sub>2-x</sub> Se/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al, e (e) e (f) Cu/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al. No detalhe de cada figura a região de campo elétrico alto.....	107

Figura 66: Curva $\ln(I/F^2)$ vs $1/F$ do dispositivo $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$ . A linha pontilhada denota a voltagem de transição do mecanismo de tunelamento de DT para FN. O esquema da forma da barreira para ambos os regimes de transporte também é apresentado.....	110
Figura 67: Espectro de absorbância óptica dos filmes de MEH-PPV, $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ e $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}$ .....	111
Figura 68: Espectro de fotoluminescência dos filmes de MEH-PPV, $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ e $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}$ á temperatura ambiente excitado a 405nm (a) e 514nm(b).....	112
Figura 69: Espectros de Fotoluminescência (PL) e Absorbância normalizada dos filmes de MEH-PPV, $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ e $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}$ à temperatura ambiente, juntamente com o espectro de Eletroluminescência (EL) do dispositivo PLED $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$ .....	113
Figura 70: Ajuste teórico da intensidade da eletroluminescência do dispositivo PLED com o LAPPS16 como camada ativa nas temperaturas: (a) 90K, (b) 130K, (c) 160K, (d) 200K e (e) 250K.....	132
Figura 71: Ajuste teórico da intensidade da fotoluminescência do dispositivo PLED com o LAPPS16 como camada ativa nas temperaturas: (a) 90K, (b) 130K, (c) 160K, (d) 200K e (e) 250K.....	133
Figura 72: Análise da espessura do filme de FTO.....	134
Figura 73: Análise da espessura do filme de cobre Cu 1.....	134
Figura 74: Análise da espessura do filme de cobre Cu 2.....	135
Figura 75: Análise da espessura do filme de cobre Cu 3.....	135
Figura 76: Imagens de AFM das amostras de cobre: (a) Cu 1, (b) Cu 2 e (c) Cu 3.....	136
Figura 77: Imagens de AFM das amostras de seleneto de cobre: (a) $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ 1, (b) $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ 2 e (c) $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ 3.....	136
Figura 78: Histograma da distribuição de altura das imagens de AFM dos filmes de (a) cobre e (b) seleneto de cobre.....	137

#### IV. LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Representação da luz polarizada em termos dos parâmetros de Stokes.....	33
Tabela 2: Parâmetros de Stokes dispostos na forma de matriz coluna.....	34
Tabela 3: Esquema dos dispositivos PLEDs montados neste trabalho.....	53
Tabela 4: Valores de do fator de correção $F$ , retirada das referências [117-118]. <sup>117,118</sup> .....	64
Tabela 5: A tabela apresenta os parâmetros de Stokes $S_i/S_0 = 0,1,2,3$ (Equação 64) e polarização $P$ (Equação 54) para a emissão do filme de MEH-PPV(PLED) excitado a 457 e 514nm, com a tensão de polarização 0V, polarização do laser linear e circular e temperatura da amostra a 40, 290 e 410K.....	74
Tabela 6: A tabela apresenta os seguintes parâmetros: Stokes $S_i$ $i = 0,1,2,3$ (Equação 64), Polarização $P$ (Equação 54), Elipticidade $\chi$ (Equação 53), fator de assimetria $g$ (Equação 75) e fator de anisotropia $r$ (Equação 70) para emissão do filme de MEH-PPV excitado a 514 nm, com a polarização do laser linear e temperatura da amostra a 40, 90, 140, 190, 241 e 290K sobre pressão de Hélio descrito na Figura 41.a.....	78
Tabela 7: A tabela apresenta os parâmetros de Stokes $S_i$ ( $i = 0,1,2,3$ ), Polarização $P$ , Elipticidade $\chi$ , fator de assimetria $g$ e fator de anisotropia $r$ das amostras PLED/MEH-PPV depois do processo de <i>annealing</i> e MEH-PPV/FTO, excitado a 514nm, com a polarização do laser linear e temperatura da amostra a 70, 140, 190 e 280K sobre pressão de Hélio.....	81
Tabela 8: Valores da rugosidade quadrática média, espessura, <i>Skewness</i> e <i>Kurtosis</i> das amostras de FTO, substrato de poliéster, Cu e Cu <sub>2-x</sub> Se.....	96
Tabela 9: Posição do máximo ( $h_c$ ) e largura a meia altura ( $w$ ) da Gaussiana utilizada no ajuste do histograma para os filmes de FTO, substrato de poliéster, cobre e seleneto de cobre.....	98
Tabela 10: Valores do comprimento de correlação lateral dos filmes.....	100
Tabela 11: Valores de resistividade elétrica e resistência de folha das amostras de FTO, Cu e Cu <sub>2-x</sub> Se.....	101
Tabela 12: Valores da rugosidade quadrática média, espessura, <i>Skewness</i> e <i>Kurtosis</i> das 3 amostras de cobre.....	136
Tabela 13: Valores da rugosidade quadrática média, <i>Skewness</i> e <i>Kurtosis</i> das 3 amostras de seleneto de cobre.....	137

Tabela 14: Posição do máximo ( $h_c$ ) e largura a meia altura ( $w$ ) da Gaussiana utilizada no ajuste dos histograma para os filmes de cobre e seleneto de cobre.....	137
Tabela 15: Valores do fator de correção utilizado, a tensão aplicada e as médias da resistividade elétrica e resistência de folha entre as amostras de Cu e $Cu_{2-x}Se$ .....	138

## V. LISTA DE ABREVIATURAS

GEM – Grupo de Espectroscopia de Materiais

INFIS – Instituto de Física

UFU – Universidade Federal de Uberlândia

EO – Eletrônica Orgânica

OLED – *Organic Light-Emitting Diode*

PLED – Diodo emissor de luz polimérico

PPV – Poli(p-fenileno vinileno)

PFO – Poli(fluoreno)

PVK – Poli(N-vinilcarbazol)

MEH-PPV – Poli[2-metóxi 5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno-vinileno]

FTO – Óxido de estanho dopado com flúor

ITO – Óxido de índio dopado com estanho

ETL – *Electron Transport Layer*

HTL – *Hole Transport Layer*

LAPPS16 – Poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodivinileno-alt-1,4-fenileno-vinileno)

HOMO – Orbital Molecular mais alto ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

LUMO – Orbital Molecular mais baixo não ocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

SCLC – *Space Charge-Limited Current*

HCl – Ácido Clorídrico

CIS – Cruzamento intersistema

CI – Conversão interna

EL – *Emitting layer*

HIL – *Hole Injection Layer*

EIL – *Electron Injection Layer*

HBL – *Hole Blocking Layer*

CBD – *bath chemical deposition*

AFM – *Atomic Force Microscope*

UV-Vis – *Ultravioleta-visível*

FN – *Fowler-Nordheim*

DT – *tunelamento direto*

IEL – *Eletroluminescência integrada*

IPL – *Fotoluminescência integrada*

$\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  – *Seleneto de cobre*

PEDOT:PSS – *Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poli(4-estireno sulfonato)*

## VI. LISTA DE SÍMBOLOS

Al – Alumínio

$T\alpha$  – Temperatura de relaxação molecular  $\alpha$

$T\beta$  – Temperatura de relaxação molecular  $\beta$

PL – Fotoluminescência

EE – Elipsometria de Emissão

EL – Eletroluminescência

$\mu_q$  – Potencial químico

$\pi$  – orbital molecular ligante

$\pi^*$  – orbital molecular antiligante

O – oxigênio

F – flúor

C – carbono

H – hidrogênio

N – nitrogênio

$T_g$  – Temperatura de transição vítrea

$R_s$  – Resistência de folha

V – Volts

A – Ampère

$E_g$  – Energia de *gap*

eV – elétron-volt

BV – Banda de valência

BC – Banda de condução

Zn – zinco

$\Omega/\square$  – Ohms por quadrado

Cu – cobre

$\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  – Seleneto de cobre

$\text{H}_2\text{O}$  – ultra-pura

$\text{H}_2\text{O}_2$  – peróxido de hidrogênio

$\text{NH}_4\text{OH}$  – Hidróxido de amônio

THF – tetraidrofurano

$\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  – Selenossulfato de sódio

Se – selênio (Se)

$\text{Na}_2\text{SO}_3$  – Sulfito de sódio

$\sigma_{\text{RMS}}$  – Rugosidade quadrática média

WE – eletrodo de trabalho

CE – contra-eleto-rodo (CE)

RE – eletrodo de referência

Ag/AgCl – Prata-cloreto de prata

$\text{LiClO}_4$  – Perclorato de lítio

$\rho$  – Resistividade elétrica

" Não há lugar para a sabedoria onde não há paciência"

Santo Agostinho.

## 1. CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

### 1.1 – Motivação

A eletrônica orgânica (EO) é uma área relativamente recente na ciência dos semicondutores em grande crescimento nas últimas décadas. Tem como foco o desenvolvimento tecnológico de novos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos baseados em moléculas orgânicas, ou seja, composto principalmente de carbono e hidrogênio. Na área da EO é possível desenhar, sintetizar e caracterizar pequenas moléculas orgânicas ou polímeros conjugados, afim de que apresentem propriedades eletrônicas desejáveis para aplicações específicas. Uma das grandes vantagens da eletrônica orgânica em relação à eletrônica inorgânica tradicional está no processo de produção dos dispositivos. Enquanto a eletrônica inorgânica necessita de deposição de filmes à vácuo e controle de espessura utilizando equipamentos de elevado custo, a eletrônica orgânica utiliza técnicas simples de deposição sem a necessidade de vácuo obtendo dispositivos flexíveis e de baixo custo de produção. A alta condutividade em materiais orgânicos vem sendo reportada desde 1963, mas foi em 1977 com o descobrimento dos polímeros condutores, em particular o poliacetileno, pelos pesquisadores Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa, que iniciou o intenso estudo sobre a classe dos polímeros semicondutores desenvolvendo a área da eletrônica orgânica. Esta descoberta rendeu aos três pesquisadores o Prêmio Nobel de Química do ano de 2000.<sup>3-6</sup> A partir desta descoberta muitas aplicações foram possíveis, tais como: transistores de efeito de campo (*FET - Field Effect Transistors*), células fotovoltaicas e diodos emissores de luz (*OLEDs - Organic Light-Emitting Diode* e *PLEDs – Polymer light-emitting diodes*).

Polímeros conjugados desempenham um importante papel no desenvolvimento tecnológico na ciência dos materiais, pois formam uma classe de materiais eletroativos e fotoativos com uma grande variedade de aplicações devido a suas propriedades ópticas, elétricas e mecânicas, as quais demonstram ser mais viáveis na produção dos dispositivos podendo competir com os análogos inorgânicos. Algumas destas vantagens são: materiais facilmente solúveis em alguns solventes orgânicos comuns podendo ser trabalhados em

ambientes mais convencionais ao invés de ambientes com vácuo controlado usado nos materiais inorgânicos, ocasionando a customização na produção dos dispositivos; possibilidade de manipular as propriedades físicas e químicas através de mudanças na estrutura dos monômeros via síntese química; os materiais poliméricos são mais leves e menos densos que os inorgânicos (aproximadamente 10 vezes menor); fácil processabilidade e propriedades óptica, elétrica e mecânica compatíveis para aplicações em diversas áreas, como flexibilidade e maleabilidade.<sup>7-13</sup>

A busca por novos materiais com melhores desempenhos e baixos custos sempre impulsionou a crescente e rápida evolução tecnológica. Desde o surgimento dos primeiros computadores composto de transistores, no final da década de 50, sempre existiu a necessidade de novos estudos em busca de um aprimoramento da tecnologia desenvolvida na época de sua criação. A substituição das válvulas pelos transistores deixou clara a alta potencialidade tecnológica dos materiais semicondutores, principalmente pela vantagem de produção em área cada vez menor levando a uma miniaturização destes sistemas e menor consumo de energia. A partir da década de 1960 começaram a surgir os primeiros estudos e demonstrações de propriedades eletroluminescentes em moléculas orgânicas<sup>14-16</sup>, sendo primeiramente observado em cristais de antraceno.<sup>17</sup> Estes estudos tiveram uma grande contribuição para o melhor entendimento de processos físicos como a formação de éxciton, emissão de luz e injeção e transporte de cargas. No entanto, estes cristais apresentaram tensões de operação elevadas (aproximadamente 400 V), o que ocasionou o início de uma intensa pesquisa, que perdura até os dias atuais, em busca por materiais com propriedades viáveis às aplicações comerciais.<sup>17</sup> Em 1987 o primeiro avanço foi relatado por Tang e VanSlyke desenvolvido na empresa Kodak, com a produção do primeiro OLED de filme fino baseados em tris(quinolinolate) Al (Alq3), com baixa tensão de operação ~10V.<sup>17-19</sup> Desde então, os materiais orgânicos tornaram objeto de intenso estudo dentro da área acadêmica e de grande interesse para a indústria devido às propriedades semicondutoras. Em 1990 o grupo do Prof. Richard Friend, da Universidade de Cambridge, Inglaterra, demonstrou pela primeira vez a propriedade de eletroluminescência em polímeros.<sup>20</sup>

Esse caráter semicondutor dos polímeros conjugados se deve a alternâncias de ligações químicas simples ( $\sigma$ ) e duplas ( $\sigma$  e  $\pi$ ) ao longo da cadeia principal, dando origem a bandas de energias com estados eletrônicos desocupadas, semelhantes as dos materiais semicondutores inorgânicos. As ligações  $\pi$  são as responsáveis pelas propriedades que tornam estes materiais candidatos potenciais para aplicação na optoeletrônica. Uma de suas características fundamentais é a facilidade que apresentam em transferir energia absorvida de

um sítio específico para outro, onde esta energia é usada para induzir processos energéticos, tais como: luminescência, reações fotoquímicas, transporte de portadores e outros.<sup>21</sup>

Um dos dispositivos com grande interesse de estudo são os LEDs que utilizam materiais orgânicos, os quais podem se dividir em duas classes: os PLEDs com a camada ativa baseada em polímeros semicondutores e os OLEDs baseado em moléculas orgânicas pequenas. Estes dispositivos são diodos emissores de luz com a camada ativa formada por um filme fino de moléculas orgânicas as quais emitem luz ao serem atravessadas por uma corrente elétrica. Este processo de emissão luminosa proveniente de um material submetido a um campo elétrico se dá o nome de eletroluminescência. A espessura da camada ativa é de aproximadamente 100 nm, sendo a variação desta espessura que controla a densidade de corrente e conseqüentemente a eficiência do dispositivo. As pesquisas atuais têm como objetivo a substituição das fontes de luz convencionais, como iluminação incandescente e fluorescente, as quais não são descartáveis e prejudiciais ao meio ambiente devido ao uso de mercúrio e seu mau gerenciamento, por exemplo, por fontes de iluminação de estado sólido utilizando semicondutores com maior eficiência e potência, menor gasto energético e redução do impacto ecológico ao ambiente. A vantagem chave dos OLEDs na substituição de tecnologias já existentes como o displays de cristais liquido (LCDs) está na aplicação em display *flat-panel* (painel plano) com suas propriedades próprias de emissão (auto emissão), bem como a alta eficiência luminosa, capacidade de cor completa (vários materiais com diferentes comprimentos de onda), amplo ângulo de visão  $>160^\circ$  ( não há polarização da luz), alto contraste, baixo consumo de energia, rápida emissão, baixa voltagem de operação, mais leve em peso, eletrônica com displays de grande áreas superficiais colorida, flexibilidade, baixo custos de produção, possibilidade de fabricação de filmes extremamente finos (da ordem de nanômetros) e, conseqüentemente, telas de visores mais finos sem necessidade do *backlight* (retroiluminação, iluminação por trás ou pelo lado em telas de LCDs para melhorar a legibilidade em más condições de luz).<sup>17,20,22</sup> Uma das empresas que lidera as pesquisas de dispositivos orgânicos é a *Cambridge Display Technology* (CDT).<sup>23</sup> Uma técnica interessante é a combinação de emissores múltiplos (complexo de materiais emissores no verde, azul e vermelho) em um único dispositivo, abrindo a possibilidade de produzir luz branca formando os chamados *WOLEDs* (*White OLEDs*), os quais tornaram candidatos promissores para fonte de iluminação, podendo gerar luz com distribuição espectral similar a da luz natural solar cobrindo todo espectro do visível tanto quanto possível.<sup>24</sup>

Há diversos polímeros conjugados sendo empregados como materiais eletroluminescentes. Entre esses, algumas classes vem sendo mais estudadas, a saber: poli(p-

fenileno vinileno)s (PPV), poli(floureno)s (PFO), poli(tiofeno)s, poli(N-vinilcarbazol) (PVK) e os derivados, entre outros.<sup>25</sup> Um dos polímeros conjugados mais estudados e utilizados na construção de dispositivos eletroluminescentes como OLEDs<sup>26</sup> é o PPV e seus derivados, que apresentam emissão no visível. Em 1990, na Inglaterra, Friend et al fabricaram o primeiro OLED polimérico (PLED) utilizando o PPV como camada ativa, com emissão em torno de 550 nm (verde-amarelado) e baixa eficiência (poucos fótons emitidos em razão da quantidade de portadores injetados). A técnica de deposição do filme foi *spin-coating* sobre substrato com anodo condutor transparente de ITO (*indium-tin-oxide*), sobre o PPV foi utilizado cátodo de alumínio (Al) e a tensão de operação foi de aproximadamente de 20V.<sup>8,18,19,27</sup> A partir desta data várias empresas começaram a investir em pesquisas para desenvolver e melhorar as propriedades destes materiais para aplicação em LEDs, entre elas a Sony, Philips, Samsung e LG, pelas quais podemos observar nos dias atuais frutos desta intensa pesquisa com produtos comerciais como TVs, telefones celulares e painéis automobilísticos com tela de OLEDs.

No entanto há algumas desvantagens e desafios no estudo destes dispositivos, seja OLEDs ou PLEDs, que devem ser bem analisados. Há processos de degradação (perda da conjugação) a que os compostos orgânicos estão sujeitos limitando o tempo de vida (~ 10.000 hs), podendo ser degradação química, devido ao contato com o oxigênio e umidade, bem como também a degradação por efeito de campo elétrico com a reestruturação molecular. A injeção de cargas na interface entre as camadas orgânicas/eletrodos também pode ser um problema devido a processos de cristalização da camada orgânica. A proposta de inserção de estruturas multicamadas contendo transportadores de buracos e elétrons (*ETL-Electron Transport Layer* e *HTL-Hole Transport Layer*) tem o intuito de transpor o desafio de injeção de cargas atingindo um balanço adequado para que ocorra maior recombinação de portadores (melhorando a interface camada/eletrodo). Resultando, então, em uma maior eficiência luminosa dos dispositivos. Sendo assim é necessário um intenso estudo das propriedades químicas, físicas, elétricas e ópticas, juntamente com a estabilidade térmica dos materiais e dispositivos abordando pontos importantes como transporte e injeção de carga, transferência de energia, processos ópticos e dispositivos multicamadas, entre outros.<sup>17,24</sup>

Uma alternativa de se obterem “novos materiais” na área dos polímeros é através da produção de blendas a partir da mistura de polímeros já existentes, combinando propriedades físicas e químicas dos polímeros constituintes aumentando o desempenho dos dispositivos eletroluminescentes.<sup>28</sup> A mistura de polímeros luminescentes com polímeros não condutores tem sido amplamente reportada na literatura, como exemplo, há relatos de misturas de MEH-PPV com PMMA (poli(metil metacrilato)),<sup>29</sup> bem como também a mistura de MEH-PPV

com PFO (poli(9,9-di-n-octil-2,7-fluoreno)) apresentando uma alteração na eficiência da eletroluminescência deste material.<sup>30</sup> Esta técnica também possibilita a mistura de polímeros com emissões em diferentes regiões do espectro eletromagnético, a fim de obter materiais que emita luz branca. Desta forma, também podemos falar que o desenvolvimento de novas técnicas de produção de filmes poliméricos, com alta qualidade óptica e que evidenciem suas propriedades básicas, é de grande importância na investigação científica. Este desenvolvimento tem também levado a busca de alternativas de eletrodos transparentes para substituir os já existentes, óxido de estanho dopado com índio (ITO) e óxido de estanho dopado com flúor (FTO). A nova geração de dispositivos optoeletrônicos requer eletrodos que além de serem bons condutores e transparentes também sejam flexíveis e próprios para produção em larga escala. Recentemente, o desenvolvimento de nano-materiais, como nanotubos de carbono, grafeno, nanofios metálicos e grades de metal tem aberto novas perspectivas para esta área.<sup>31</sup>

A indústria de dispositivos OLEDs tem crescido rapidamente gerando grandes investimentos financeiros. A empresa pioneira nesta tecnologia foi a Sony, no entanto não foi bem sucedida no comércio destes displays, enquanto que a LG e Samsung se tornaram as mais bem cotadas marcas neste seguimento. A Samsung aponta que esta tecnologia será "o futuro da empresa" com previsões de até 2018 cerca de 40% dos aparelhos móveis serão do tipo Flex-OLED. Em 2013 o grupo anunciou que dos US\$ 6 bilhões destinado a investimentos, metade seria direcionada a OLEDs e que nos próximos anos passaria a ser 70% em 2015 e 85% em 2017. Enquanto isso, a concorrente LG anunciou o fim do LCD apostando em OLEDs com investimento de US\$ 655 milhões para aumentar a produção de TVs OLED.<sup>32-34</sup> O mercado de display OLED estima um aumento de US\$ 21,9 milhões em 2013, para US\$ 94,8 milhões em 2014 podendo atingir quase US\$ 12 bilhões em 2020.<sup>35,36</sup>

## 1.2 – Objetivo

Este trabalho tem como objetivo principal, além da contribuição para o entendimento das propriedades ópticas e elétricas de novos materiais, propor alternativas de produção de PLEDs com aplicação na área da eletrônica orgânica. Mais especificamente, realizamos um estudo de influências de alguns parâmetros físicos externos no desempenho de dispositivos PLEDs, entre esses parâmetros investigamos os efeitos de campo elétrico e temperatura sobre a eficiência de emissão do polímero poli(2-metoxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenilenovinileno)

(MEH-PPV), bem como também as influências causadas por interfaces (polímero/polímero) e processos térmicos (*annealing*) juntamente com os efeitos induzidos pela aplicação de pressão positiva sobre o dispositivo na temperatura próxima da temperatura de relaxação molecular  $\beta$  do MEH-PPV. O principal interesse neste estudo é compreender os fatores que podem interferir no bom desempenho de dispositivo PLED, tais como: campo elétrico, processos térmicos, pressão externa e interfaces entre materiais, os quais podem alterar propriedades dos materiais.<sup>37-39</sup> Para entender melhor o efeito do campo elétrico na estabilidade térmica de dispositivos emissores de luz, realizamos caracterizações ópticas e elétricas do polímero conjugado luminescente poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluoreno-diilvinileno-alt-1,4-fenilenovinileno) (LAPPS16) na estrutura de PLED em função da temperatura. As propriedades ópticas e elétricas foram investigadas através das técnicas de: absorção no UV-Vis, fotoluminescência (PL), fotoluminescência em função da temperatura, eletroluminescência (EL), elipsometria de emissão (EE), medidas de condutividade em corrente contínua (CC) e também em função da temperatura da amostra .

Por fim, para obtenção de novas alternativas de eletrodos transparentes e flexíveis, realizamos um estudo dos filmes de seleneto de cobre ( $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ) sobre filme de poliéster transparente utilizando técnicas simples e de baixo custo para aplicação na produção de PLEDs, substituindo os já conhecidos FTO e ITO. Este estudo foi realizado tanto para os filmes de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , quanto para sua aplicação na estrutura de PLED utilizando o polímero luminescente MEH-PPV como camada ativa. As propriedades ópticas e elétricas foram investigadas através das técnicas de: absorção no UV-Vis, voltametria cíclica, Microscopia de Força Atômica (AFM), resistência de folha ( $R_s$ ), fotoluminescência (PL), Eletroluminescência (EL), medidas de condutividade em corrente contínua (CC) e também em função da temperatura da amostra (90K-370K).

*"Sábio é aquele que conhece os limites da própria ignorância."*

*Sócrates.*

## **2. CAPÍTULO 2 – REVISÃO TEÓRICA**

### **2.1 – Física dos Polímeros Semicondutores**

#### **2.1.1 – Conceito de Polímeros**

Polímeros são estruturas consideradas macromoléculas, cuja expressão foi criada por Berzelius em 1832, que do grego ‘poli’ significa muitos e ‘meros’ unidades, designando a idéia de molécula grande com elevada massa molar (acima de  $10^3$ g/mol). Essas estruturas são formadas por longas cadeias constituídas a partir da repetição de unidades químicas conhecidas como ‘meros’ ou monômeros (‘unidades de repetição’ ou ‘resíduo de monômero’) ao longo de sua cadeia. Esta repetição determina o grau de polimerização (n) da cadeia, que é o valor médio do número de monômeros que se repetem na cadeia.<sup>40</sup> Conforme os tipos de mero em sua composição o polímero pode ser chamado de homopolímero (um mero), copolímero (dois) e terpolímero (três).<sup>41</sup> Além disso, os polímeros podem ser classificados de três formas: quanto à estrutura química (conforme os grupos funcionais presentes – poliamidas, poliésteres, etc.); quanto ao método de preparação (polimerização: adição ou condensação) e quanto à característica de fusibilidade que impõem diferentes processos tecnológicos (polímeros termoplásticos fusíveis e solúveis ou termorrígidos). Devido à diferença de regularidade estrutural e de peso molecular produzido pelo processo de preparação adotado, os polímeros podem mudar as características físicas e químicas, passando de materiais flexíveis e macios a rígidos e resistentes. Se a cadeia principal é constituída, basicamente, por hidrocarbonetos e derivados por meio de um processo de polimerização, este é chamado de orgânico, exemplos são fibras (resinas), plásticos e borrachas (elastômeros). Caso contrário, se não contêm átomos de carbono em sua cadeia principal, este é chamado de polímero inorgânico (exemplo: silicone), e se em sua estrutura conter átomos de metal ou um carbono livre da cadeia principal ele é chamado de híbrido.

As primeiras aplicações para esses materiais consideravam apenas suas propriedades mecânicas, tais como dureza e elasticidade. A descoberta dos polímeros condutores foi

realizada no ano de 1977 pelo físico Alan J. Heeger e os químicos Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa. Eles descobriram que a condutividade elétrica do poliacetileno pode ser aumentada cerca de 10 ordens de grandeza por meio de tratamento químico (dopagem-oxidação) deste polímero com iodo molecular, cloro ou bromo.<sup>6</sup> Esta descoberta garantiu a eles o prêmio Nobel de Química de 2000. A partir deste trabalho, a possibilidade de obter novos materiais combinando propriedades eletrônicas semelhantes às dos semicondutores inorgânicos com as propriedades mecânicas e ópticas dos polímeros, juntamente com a vantagem de baixo custo de processamento e miniaturização, impulsionaram a crescente pesquisa sobre os polímeros semicondutores.

O físico Alan Harris Wilson deu uma grande contribuição para a Teoria de Bandas que vinha sendo desenvolvida por Bloch e Peierls. Ele percebeu que a teoria de Bloch sugeria que todos os sólidos pudessem ser metais, no entanto, o trabalho de Peierls indicava que uma banda cheia não conduzia corrente elétrica. Estes resultados conduziram Wilson a definir três classes de materiais: condutores, isolantes e semicondutores.<sup>42</sup> Em materiais metálicos não há separação entre as bandas de valência e condução, as duas bandas se superpõem. O espaço entre a banda de valência e a de condução é chamada de *bandgap* (faixa proibida de energia). Já nos isolantes, há uma separação muito grande entre as bandas, ou seja, a energia necessária para que um elétron salte da banda de valência para a banda de condução é muito elevada (acima de 3eV), resultando na ausência de elétrons livres nos isolantes. Nos semicondutores há uma separação entre as bandas, no entanto menor que a dos isolantes. Em temperaturas baixas, seu comportamento é como um isolante e com o aumento da temperatura seu comportamento é de um “semi condutor”.<sup>43</sup> A Figura 1 apresenta o comportamento eletrônico dos materiais em geral descrito através do diagrama de bandas de energia, onde são demonstradas as três classes de materiais: condutores (não há separação entre as bandas de valência e de condução), semicondutores ( $gap < 4eV$ ) e isolantes ( $gap > 4eV$ ).

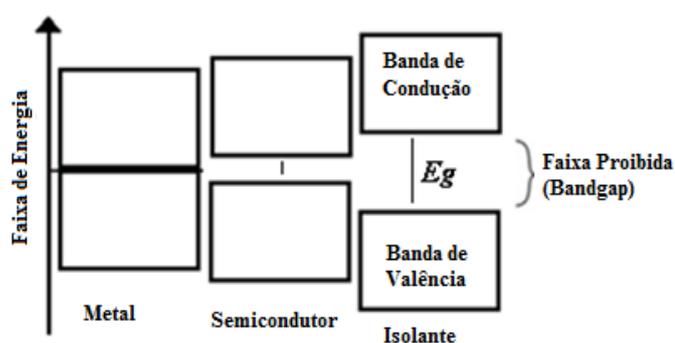


Figura 1: Diagrama de bandas de energia dos materiais condutores, semicondutores e isolantes.

As propriedades eletrônicas, singulares aos polímeros eletrônicos (ou conjugados), advêm do fato de existir ao longo da cadeia principal a alternância de ligações simples ( $\sigma$  – ligação forte) e duplas ( $\pi$  - ligação fraca) entre os carbonos adjacentes (polímeros conjugados), como mostra a Figura 2. Mesmo se a estrutura do polímero estiver com a conjugação interrompida por um nitrogênio, por exemplo, ele ainda se comporta como um sistema conjugado. Essas ligações geram uma configuração eletrônica na molécula, abrindo uma região proibida (*gap*) exatamente no nível de Fermi da distribuição eletrônica, devido à dimerização do sistema (ou instabilidade de Peierls).<sup>44</sup> Mudando a estrutura química do monômero, o *gap* do material é alterado e, conseqüentemente, suas propriedades ópticas e eletrônicas. O principal interesse de aplicação dos polímeros conjugados é na área de dispositivos ópticos e eletrônicos. Os semicondutores orgânicos possuem propriedades ópticas e eletrônicas similares às dos semicondutores inorgânicos e, por isso, têm chamado bastante a atenção de pesquisadores das várias áreas do conhecimento.

A Figura 2 apresenta os nomes, fórmulas estruturais e *gaps* de alguns polímeros conjugados.

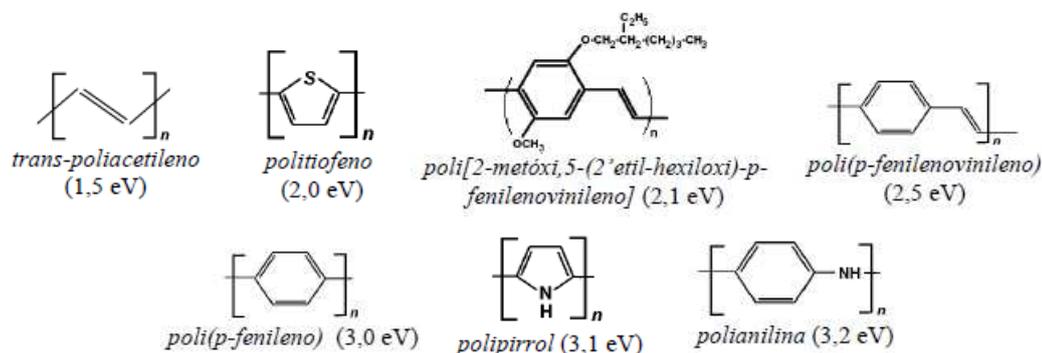


Figura 2: Nomes, fórmulas estruturais e *gaps* de alguns polímeros conjugados. Adaptado da referência [45].<sup>45</sup>

A condutividade elétrica de um semicondutor é altamente dependente das condições ambientais, tais como temperatura, radiação luminosa, pressão, campo magnético e pureza do material, entre outros. O fenômeno de transporte nos dispositivos semicondutores relaciona vários fatores como: mobilidade dos portadores de carga, resistividade, propriedades sob campos elétricos altos, recombinação, geração e tempo de vida dos portadores, difusão das cargas, emissão termiônica, tunelamento e efeito de carga espacial.<sup>10</sup> Para analisar o comportamento elétrico de materiais orgânicos não se deve considerar apenas a interação entre substâncias puras, mas também a estrutura da molécula, empacotamento espacial e distribuição eletrônica, entre outros.

A maioria dos materiais orgânicos apresenta valores de custo mais acessíveis que os inorgânicos, pois o método de síntese química é de baixo custo e a maioria dos compostos é solúvel em um ou mais solventes orgânicos. É importante considerar também os custos de diferentes padrões adotados por alguns grupos de pesquisas para o processamento dos dispositivos eletrônicos sobre grandes áreas. Impressão por jato de tinta (*Inkjet*) de gráficos convencionais pode produzir padrões em grandes áreas, a custos baixos (menor que  $10\mu\text{cents}/\text{cm}^2$  e frações de um *nanocents* por *bit* de informação impressa), podendo ser aplicada em grande parte da produção de dispositivos eletrônicos poliméricos e em várias escalas. Os filmes finos convencionais da área da eletrônica baseado em camadas podem integrar este tipo de padrão com alta resolução, custos semelhantes ou até mesmo inferiores, e com materiais de alta tecnologia.<sup>46</sup> Alguns materiais orgânicos não necessitam de processos de *annealing* (tratamento térmico) para alcançar o alto desempenho como é relatado para os inorgânicos, enquanto outros são fabricados à baixas temperaturas permitindo a utilização de substrato flexível nos dispositivos orgânicos, tais como plásticos transparentes.<sup>47</sup>

Os polímeros possuem longas cadeias lineares, onde o grau de polimerização e o peso molecular são uma das suas características mais importantes, pois como suas cadeias são formadas por um conjunto de segmentos com diferentes comprimentos de conjugação (diferentes graus de conjugação) intercalados por partes não conjugadas, a energia de *gap* dos segmentos conjugados possui uma dependência linear com o inverso do grau de conjugação, ou seja, quanto maior o tamanho do segmento menor a energia de *gap*.<sup>48</sup> A conjugação (alternância das ligações  $\sigma$  e  $\pi$ ) pode ser quebrada através da inserção de defeitos, tais como torção da cadeia ou adição de átomos ou grupos laterais.

### 2.1.2 – Sistema $\pi$ -Conjugado

A presença do sistema- $\pi$  é o principal responsável pelas propriedades ópticas e eletrônicas de um polímero conjugado.<sup>[49,50]</sup> Por isso, para o melhor entendimento do comportamento semicondutor em polímeros, deve ser analisada a hibridização do átomo de carbono. Este possui quatro elétrons de valência disponíveis para fazerem ligações químicas, os quais podem sofrer um processo de hibridização do tipo *sp*, *sp*<sup>2</sup> ou *sp*<sup>3</sup>. Nos polímeros semicondutores ocorre a hibridização do tipo *sp*<sup>2</sup>, onde um orbital *s* e dois *p* (*px* e *py*) formam uma configuração mais estável para o carbono. A configuração final são três orbitais *sp*<sup>2</sup> no plano *xy* fazendo um ângulo de 120° entre si e um orbital *pz* perpendicular. As ligações

ocorrem pela superposição entre orbitais  $sp^2$  ( $\sigma$ ) e pela superposição entre orbitais  $p_z$  ( $\pi$ ) de átomos vizinhos, como pode ser visto na. Figura 3. <sup>51</sup> Os elétrons das ligações  $\sigma$  são responsáveis pela rigidez das ligações covalentes e estão localizados entre os dois núcleos adjacentes, enquanto que os elétrons  $\pi$  formam ligações mais fracas e delocalizadas, se estendendo por toda cadeia polimérica. Esta configuração das ligações eletrônicas é responsável pela alternância das ligações simples ( $\sigma$ ) e dupla ( $\sigma$  e  $\pi$ ) que caracterizam um polímero conjugado.

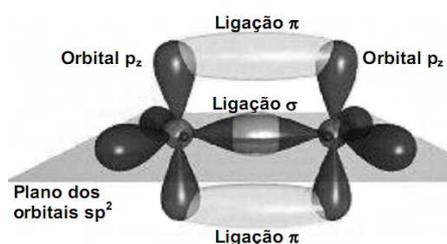


Figura 3: A superposição de dois orbitais  $sp^2$  forma uma ligação  $\sigma$  e de dois orbitais  $p_z$  forma uma ligação  $\pi$ . Adaptado da referência [51]. <sup>51</sup>

O comportamento dos orbitais moleculares é similar ao comportamento das bandas eletrônicas dos semicondutores inorgânicos. A interação entre os orbitais adjacentes faz com que os elétrons fiquem delocalizados, contribuindo para o aparecimento de uma distribuição contínua de estados resultando em um diagrama de bandas contínuo. <sup>52</sup> As ligações formadas pela sobreposição dos orbitais  $p_z$  dão origem a orbitais ocupados  $\pi$  (ligantes) e orbitais vazios  $\pi^*$  (anti-ligantes), que abrem um *gap* no nível de Fermi, obedecendo a instabilidade de Peierls (ligações C-C são mais longas que ligações C=C), originando orbitais moleculares análogos as conhecidas bandas de condução e valência encontrados nos semicondutores inorgânicos, denominados de HOMO (*Highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*Lowest unoccupied molecular orbital*). <sup>44,47-50,52,53</sup> Semicondutores orgânicos são polímeros ou moléculas conjugadas que apresentam *gap* de energia (diferença entre o HOMO e LUMO) em torno de 2 eV. Segmentos maiores e mais conjugado possuem maior nuvem eletrônica. Assim mais delocalizado estará o elétron e, conseqüentemente menor será o valor do *gap* de energia. No entanto, a diminuição do *gap* com o tamanho do segmento conjugado não continua indefinidamente. A física dos semicondutores revolucionou a sociedade moderna ao possibilitar a construção de dispositivos e máquinas cada vez menores. Alguns dispositivos comerciais já foram construídos empregando a tecnologia de semicondutores orgânicos tais como diodos, transistores, células fotovoltaicas, LEDs (diodos emissores de luz) e outros. <sup>54-57</sup>

Neste trabalho foram utilizados termos convencionais para os materiais inorgânicos, no entanto é interessante deixar claro que termos aqui usados como “bandas”, “HOMO, LUMO”, “*gap* de energia” e “energia de Fermi” podem ser mais bem entendidos como “orbitais”, “orbitais de fronteiras”, “hiato de energia entre orbitais de fronteira” e “potencial químico”, respectivamente. Os termos utilizados são definidos estritamente a partir do caráter periódico de cristais inorgânicos, que permite o uso do Teorema de Bloch e não são formalmente apropriados para uso em moléculas finitas e sem definição de rede recíproca, como os polímeros amorfos. Porém, por razões históricas e convencionais, opta-se por usar a nomenclatura dos semicondutores inorgânicos aos semicondutores orgânicos.

### 2.1.3 – Modelo Físico

Para a melhor análise destes materiais podemos aproximá-los a um modelo físico teórico, sendo mais apropriadamente um modelo de poços quânticos, onde cada segmento conjugado corresponde a um poço de potencial, cuja largura é dada pelo seu comprimento de conjugação. A Figura 4 apresenta um exemplo deste modelo, onde se tem diferentes comprimentos de conjugação  $n$  e as regiões onde ocorrem as quebras de conjugação juntamente com sua estrutura de bandas. Os segmentos de uma cadeia polimérica possuem diferentes graus de conjugação  $n$  (número de repetições de unidades de monômero) e as larguras dos poços são determinados pelo comprimento de conjugação de cada segmento. Ou seja, segmentos com maiores conjugações possuem níveis energéticos mais baixos, enquanto que cadeias com menor grau de conjugação apresentam maior confinamento eletrônico.<sup>58</sup> A função de onda que representam esses portadores confinados devem satisfazer as condições de contorno estabelecidas pelo poço quântico, o que faz com que os estados de energias desses portadores sejam discretos. Os segmentos de maior conjugação possuem níveis energéticos mais baixos enquanto segmentos menores possuem níveis mais altos, resultando numa modulação no *gap* do polímero ao longo de toda cadeia, o que justifica os espectros de absorção alargados nestes materiais.<sup>58-60</sup> O pico do espectro de absorção mostra a concentração da maior distribuição de comprimento de conjugação do polímero.

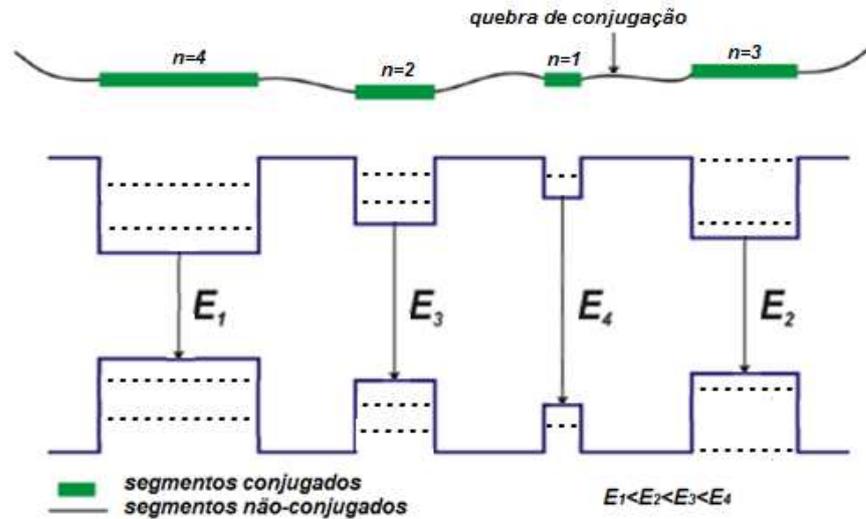


Figura 4: Ilustração para o modelo físico de confinamento unidimensional: Os segmentos conjugados de parte de uma cadeia polimérica são representados por diagramas de bandas de poços de potencial.  $n$  representa o  $i$ -ésimo segmento de conjugação. As linhas pontilhadas representam os estados localizados  $\pi$  e  $\pi^*$ . Adaptado de [58,61-62].<sup>58,61,62</sup>

## 2.2 – Processos Fotofísicos

### 2.2.1 – Absorção e Emissão de Polímeros Conjugados

A absorvância é uma técnica espectroscópica que consiste na caracterização da eficiência luminosa por um meio absorvente relacionando a intensidade da luz incidente  $I_0$  e a intensidade da luz transmitida  $I$ . A relação da intensidade da luz incidente e transmitida é descrita pela Lei de Beer-Lambert-Bouguer e é proporcional ao coeficiente de absorção molar  $\alpha$ , caminho óptico  $l$  (espessura da amostra) e concentração de sustância absorvente no meio  $c$ . Esta lei pode ser expressa de formas diferentes como se pode ver na Equação 1 e Equação 2:<sup>63</sup>

$$A(\lambda) = \log \left[ \frac{I_0}{I} \right] = \alpha l c \quad (1)$$

$$I = I_0 e^{-\alpha l c} \quad (2)$$

O processo de absorção em materiais semicondutores consiste na incidência de uma luz constituída de fótons de energia igual ou maior que  $E_g$  sobre a sua superfície. Os elétrons da banda de valência absorvem este fóton e são promovidos à banda de condução deixando um buraco, ou lacuna, na banda de valência gerando um estado excitado no sistema. A

interação entre o elétron e o buraco é do tipo Coulomb, formando um éxciton, o qual pode passar por processos de migração de portadores ao longo deste material. No entanto, esse elétron na banda de condução e o buraco na banda de valência podem se recombinarem produzindo uma propagação de energia eletromagnética (luminescência) através do processo de emissão de um fóton de energia igual a  $E_g$ .<sup>64,65</sup>

Diferente dos semicondutores inorgânicos, o comportamento óptico dos polímeros conjugados possui processos específicos desse sistema. Por exemplo, quando um elétron absorve um fóton sendo promovido da banda de valência para a banda de condução, implica numa redistribuição de densidade eletrônica, seguido de um processo de relaxação elástica da cadeia (ou segmento da cadeia) polimérica, que corresponde a um forte acoplamento elétron-fônon. Já a recombinação desses portadores (elétron e buraco) ocorrerá em um nível energeticamente mais baixo, emitindo um fóton de energia menor que a daquele absorvido. Ou seja, quando as moléculas do filme polimérico absorvem a radiação, os mecanismos de transferência de energia são ativados, transferindo energia de comprimentos de conjugação menores para maiores, via transferência intra ou intermoleculares, concentrando a radiação emitida nos comprimentos de conjugação maiores. Esse processo é o responsável pelo fato que os picos do espectro de fotoluminescência são mais estreitos e deslocados para maiores comprimentos de onda (menores energias) comparados com os espectros de absorção. Devido a esse comportamento, estes materiais tem sido objeto de estudo para possíveis aplicações na construção de lasers, pois implica que um fóton emitido na cavidade do laser não seja reabsorvido, viabilizando assim a chamada inversão de população, que é responsável pelo fenômeno de emissão estimulada.<sup>65</sup>

Os processos de absorção e emissão da luz de um material orgânico obedecem ao princípio de Franck-Condon, o qual estabelece que a transição mais provável seja aquela que não envolve mudança nas coordenadas nucleares. Essas transições permitidas são representadas pelas setas verticais no diagrama da energia potencial *versus* distancia interatômica relacionando um nível de estado fundamental ao seu respectivo estado excitado.<sup>66</sup> Sua representação na Figura 5 para os processos de absorção e emissão é possível devido aos estados eletrônicos serem fortemente acoplados aos modos vibracionais. Em ambos estados, as linhas horizontais representam os modos vibracionais, indexadas de 0 a 2. As setas verticais indicam as transições ópticas entre os dois estados conservando as coordenadas nucleares.

Primeiramente, as moléculas são excitadas com a absorção de fótons com energia igual ou maior que  $E_g$  (*gap* de energia do material). Os elétrons no estado fundamental podem

passar pelas transições 00, 01 e 02 mostradas no esquema abaixo. O primeiro algarismo indica o nível vibracional inicial e o segundo, o nível vibracional final. A transição 00 não envolve nenhum modo vibracional da molécula, sendo, portanto, uma transição puramente eletrônica. Há também as transições que envolvem os modos vibracionais (01 e 02), os quais são acessados com absorção de fótons com energias superiores que  $E_g$ . Os picos do espectro de absorção dessas transições aparecem na região de menores comprimentos de onda comparada com o pico da transição 00. Os elétrons que acessaram o nível 1 ou 2 do estado excitado perdem energia através de processos de relaxação (não-radiativos) até alcançarem o nível de menor energia desse estado, devido ao tempo de vida do estado excitado ( $10^{-10}$ - $10^{-7}$ s) ser maior que o tempo de relaxação vibracional ( $10^{-12}$ - $10^{-10}$ s).<sup>66</sup> Quando os elétrons estão no nível 0 do estado excitado, eles retornam para o estado fundamental através das transições de Franck-Condon, emitindo luz. A diferença de energia entre as transições 00 da absorção e emissão é chamada deslocamento Stokes. Da mesma forma que acontece na absorção, os elétrons podem acessar modos vibracionais ao retornarem para a banda de valência no processo de emissão. Além da transição 00 puramente eletrônica, também pode ocorrer as transições 01 e 02 no estado fundamental. Os picos do espectro de emissão correspondente às transições envolvendo os modos vibracionais aparecem na região de maiores comprimento de onda (menores energias) comparado com o pico da transição 00.<sup>62</sup>

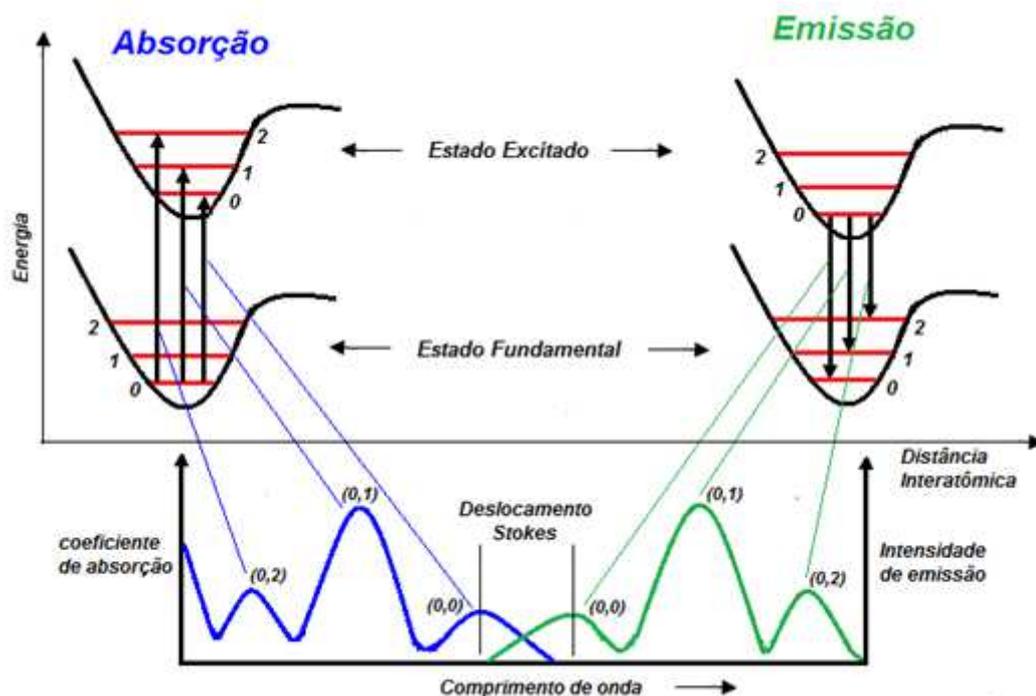


Figura 5: Representação do diagrama de energia e princípio de Franck-Condon. Transições permitidas entre estados vibracionais nos processos de absorção e emissão. Adaptado de [58].<sup>58</sup>

### 2.2.2 – Assimetria e Anisotropia

Se uma amostra polimérica com algum ordenamento for excitada com luz polarizada, poderá emitir luz polarizada (linearmente ou circularmente), devido aos segmentos conjugados estarem preferencialmente em uma dada direção. O grau de ordenamento molecular de um filme polimérico é caracterizado pelo fator de anisotropia  $r$ , sendo o seu valor máximo de  $r = 1,0$  (mais ordenado e anisotrópico) e mínimo de  $r = 0$  (totalmente isotrópico, ou com arranjo molecular aleatório). A anisotropia é dada pela Equação 3, sendo  $I_{//}$  e  $I_{\perp}$  as intensidades de emissão polarizada verticalmente e horizontalmente, respectivamente. A indicação da direção deste ordenamento não é obtida através do fator de anisotropia, mas pode ser observado no espectro de absorção, onde as cadeias poliméricas em maior quantidade absorvem mais em uma dada direção. A fluorescência polarizada circularmente produz um fator de assimetria,  $g$ , definida pela Equação 4, onde  $I_E$  e  $I_D$  são as intensidades da emissão polarizada circularmente à esquerda e à direita, respectivamente.<sup>63</sup>

$$r = \frac{I_{//} - I_{\perp}}{I_{//} + 2I_{\perp}} \quad (3)$$

$$g = 2 \frac{I_E - I_D}{I_E + I_D} \quad (4)$$

### 2.2.3 – Transições Radiativas e não-Radiativas

Além dos processos de decaimento radiativos, processos de decaimento não-radiativos podem ocorrer antes da molécula excitada retornar ao estado fundamental, tais como: transferência de carga, mudanças conformacionais, transferência de elétron, transferência de próton, transferência de energia, mudanças fotoquímicas e fluorescência atrasada, como mostra a Figura 6.<sup>66,67</sup>

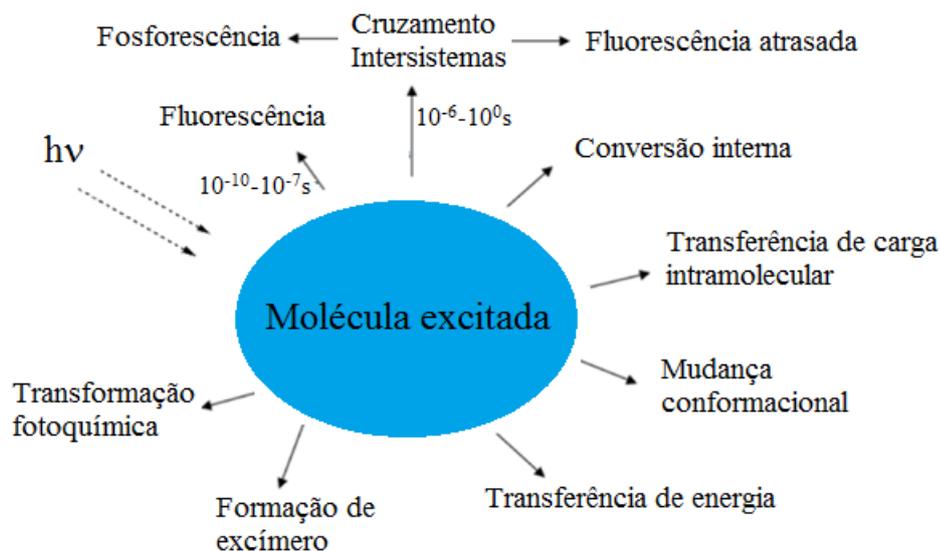


Figura 6: Processos radiativos e não-radiativos dentro de uma molécula excitada. Adaptada da referência [67].<sup>67</sup>

Para os materiais orgânicos esses processos radiativos e não-radiativos se dividem em intramoleculares e intermoleculares. No caso dos intramoleculares, podemos representá-los no diagrama de Perrin-Jablonski, mostrado na Figura 7, onde se observa os modos de dissipação de energia dos possíveis estados excitados. A Figura 7 também mostra o tempo de vida dos processos intramoleculares envolvidos.<sup>66</sup> No processo de excitação de um elétron onde ocorre a conservação do spin, os estados excitados atingidos são singlete ( $S_1, S_2$ ), sendo o estado  $S_0$  o estado fundamental do material orgânico. O estado tripleto ( $T_1, T_2$ ) onde não há conservação do spin, não podem ser alcançados por excitação direta a partir do estado fundamental.<sup>68</sup>

A conversão interna (CI) é um processo não-radiativo que ocorre entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin. O tempo de vida desse processo é rápido ( $10^{-11}$ - $10^{-9}$ s), o qual acontece através da ativação de modos vibracionais da molécula, podendo ocorrer na passagem de um estado singlete de maior ordem para outro singlete de mais baixa energia, como  $S_2 \rightarrow S_1$ , como também do estado  $S_1$  para o estado fundamental  $S_0$ . No entanto, o retorno de  $S_1 \rightarrow S_0$  também pode ocorrer via processos radiativos na forma de fluorescência. Já o processo não-radiativo de cruzamento intersistema (CIS) também acontece através de ativação de modos vibracionais e só é permitido para sistema em que há acoplamento spin-órbita acessando estados tripletos  $T_n$ . A relaxação desses estados até atingirem o tripleto de menor energia,  $T_1$ , ocorrem pelos processos de conversão interna (CI). Neste caso, o estado fundamental,  $S_0$ , pode ser alcançado através da recombinação de portadores via  $T_1 \rightarrow S_0$ , chamado de fosforescência, ou por processos não-radiativos como uma CIS acessando modos

vibracionais de  $S_0$  seguido de relaxação vibracional. Cruzamento intersistema reverso,  $T_1 \rightarrow S_1$ , pode ocorrer se a diferença de energia entre estes estados for pequena e o tempo de vida de  $T_1$  for grande o suficiente para permitir esse processo, ocasionando uma fluorescência atrasada.<sup>62</sup>

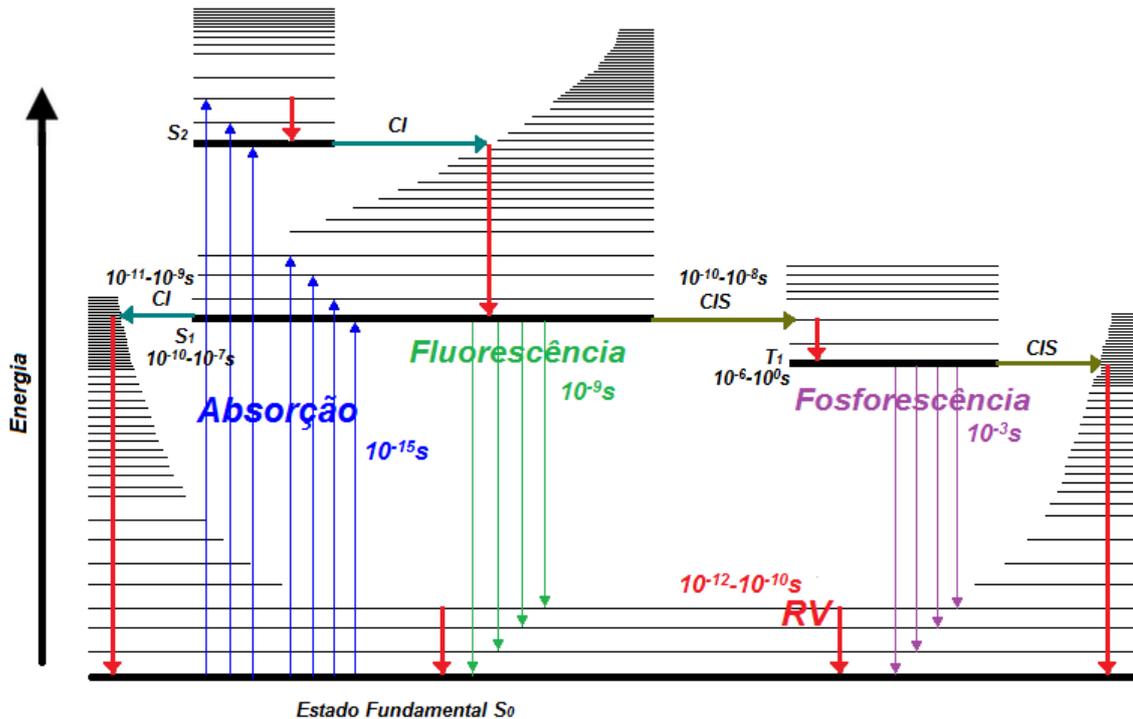


Figura 7: Diagrama de Perrin-Jablonski, no qual são representados os níveis eletrônicos ( $S_0, S_1, S_2$  e  $T_1$ ) com seus respectivos modos vibracionais (linhas pretas finas) mostrando as possíveis transições radiativas (Absorção, Fluorescência e fosforescência) e não-radiativas (CI, CIS e seta vermelha) em moléculas orgânicas. CI: conversão interna; CIS: cruzamento intersistema e RV: relaxação vibracional. Adaptado de [61].<sup>61</sup>

Os processos intramoleculares ocorrem na mesma cadeia polimérica onde ocorreu a excitação, enquanto que nos intermoleculares considera os processos entre moléculas de diferentes materiais, como por exemplo, as blendas poliméricas. Antes da emissão, a amostra passa por um processo de relaxação energética, onde ocorre a migração do par elétron-buraco para estados de menor energia. Alguns mecanismos são propostos para explicar essa migração de portadores, tais como: difusão de carga, "hopping", tunelamento e mecanismo de Förster, sendo que durante o processo de relaxação os portadores de cargas podem ainda sofrer uma recombinação não-radiativa emitindo fônons ou serem capturados por defeitos (*traps*), como mostra a Figura 8.<sup>58</sup>

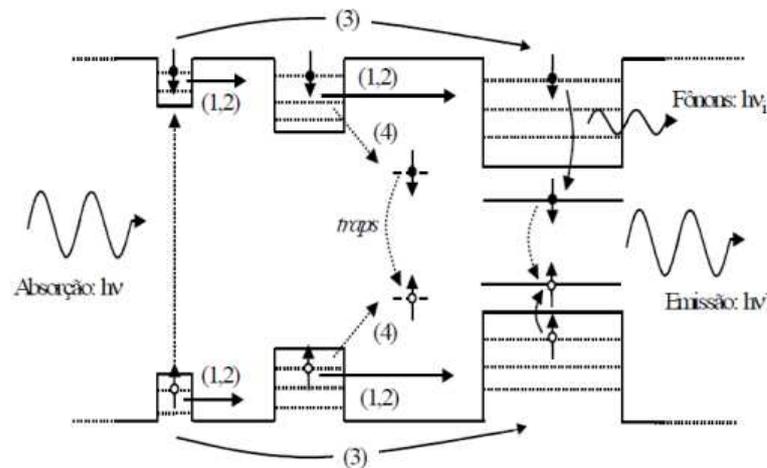


Figura 8: Representação dos mecanismos proposto para explicar a migração de portadores em materiais orgânicos. (1) difusão de carga. (2) tunelamento. (3) transferência de energia e/ou (4) mecanismo de recombinação não-radiativa, captura dos portadores via *traps*, e emissão. Adaptada da referência [58].<sup>58</sup>

Entre os mecanismos de transferência de energia na forma não-radiativa entre os segmentos conjugados destaca-se a migração via "*hopping*" e o mecanismo de Föster. No mecanismo de "*hopping*" a transferência de energia entre os estados ocorre por tunelamento quântico intermediado por fônons. Consiste no transporte de cargas via saltos termicamente ativados, onde o portador de carga se move entre moléculas de diferentes comprimentos de conjugação saltando ("tunelando") as barreiras de energia entre os estados localizados no interior do polímero. A probabilidade do salto depende da distância e da diferença de energia entre os estados inicial e final.<sup>69</sup> Já o mecanismo proposto por Föster (Figura 9) em 1959 propõe que a transferência não-radiativa de energia é devido a interação dipolo-dipolo entre uma molécula doadora (D no estado fundamental e D\* no estado excitado) e uma molécula aceitadora (A no estado fundamental e A\* no estado excitado). A transferência de energia ocorre mediante a perturbação dos movimentos dos elétrons de D\* sobre A, ocasionando uma ressonância entre as oscilações do campo elétrico do estado excitado (D\*) e do estado fundamental (A). A energia da molécula excitada (doadora D\*) transfere energia para outra molécula no estado fundamental (aceitadora A\*). Esse processo de transferência depende basicamente da separação entre essas moléculas (como esse mecanismo não requer contato físico entre D\* e A, a transferência de energia ocorre entre uma distância de 1 a 10nm e em uma escala de tempo de  $10^{-9}$ s), da orientação relativa entre os momentos de dipolo do doador e do aceitador e da sobreposição entre os espectros de emissão do doador e o espectro de absorção do aceitador.<sup>70</sup>

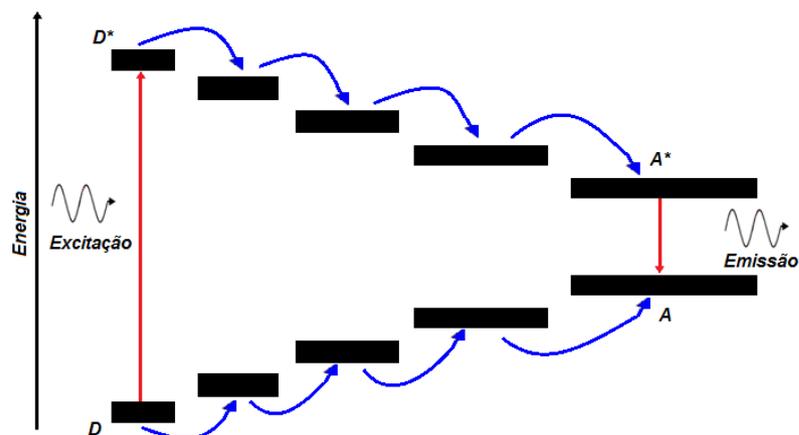


Figura 9: Representação da transferência não-radiativa de energia entre segmentos de diferentes graus de conjugação. Adaptado de [61-62].<sup>61,62</sup>

A transferência de energia envolve o decaimento de  $D^*$  e a excitação do A, simultaneamente, como mostra a representação:  $D^* + A \rightarrow D + A^*$ . Após a excitação óptica a molécula excitada pode transferir energia para uma molécula vizinha com maior grau de conjugação. Uma vez tendo recebido esta energia a molécula vizinha passa para o estado excitado e pode transferir a energia para outra com grau ainda maior de conjugação e assim sucessivamente até se deparar com uma molécula na qual a probabilidade de transição radiativa seja maior que a probabilidade de transição não radiativas via mecanismo de Förster, ocorrendo então a emissão de luz, como mostra a Figura 9.

O interesse na aplicação dos polímeros conjugados em dispositivos optoeletrônicos é devido ao fato que o valor do *gap* de energia ( $E_g$ ) é tal que corresponde a fótons de luz visível, ou seja, esses polímeros têm a capacidade de absorver ou emitir luz visível. O PPV [poli(p-fenileno vinileno)] e seus derivados são um dos polímeros conjugados mais estudados em relação às propriedades ópticas e aplicações tecnológicas. A Figura 10 exemplifica estruturas químicas do PPV, o qual apresenta uma emissão verde-amarelada, e seus derivados, os quais apresentam emissão luminosa centrada em comprimentos de onda levemente deslocados para o vermelho comparado com a observada para o PPV. Essa variação na emissão do polímero é possível através da modificação química com a introdução de grupos laterais na cadeia principal, permitindo o controle de cor e construção de dispositivo emitindo em diferentes cores.<sup>65</sup> O polímero poli[2-metóxi 5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno-vinileno] (MEH-PPV) é um derivado do PPV, muito utilizado no estudos de PLEDs.

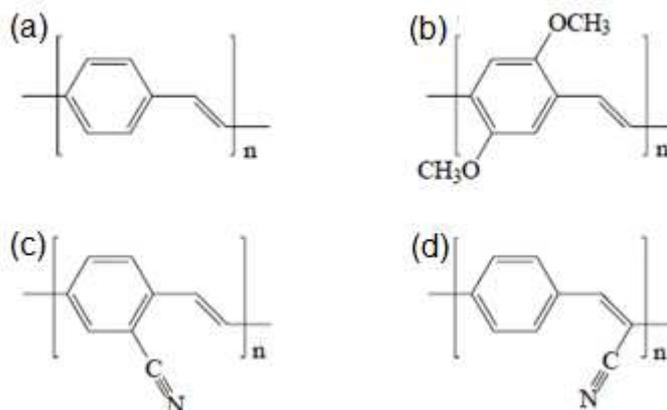


Figura 10: Estrutura molecular do: (a) PPV e de alguns derivados: (b) poli (2,5-dimetoxi-para fenileno vinileno), (c) poli (2-ciano-para fenileno vinileno) e (d) (8-ciano-para fenileno vinileno). Adaptada da referência [65].<sup>65</sup>

### 2.3 – Mecanismo de condução

O mecanismo de condução elétrica em polímeros é muito complexo comparado com os materiais inorgânicos. Como a maioria dos polímeros apresenta uma estrutura amorfa, a condução não pode ser explicada adequadamente com base na teoria de banda. Contudo, suas bandas de energia são mal definidas com níveis discretos, produzindo estados localizados para o aprisionamento de portadores de cargas. Estes estados localizados surgem devido a fatores como: cruzamentos entre cadeias, extremidades das cadeias, estados de dipolo na superfície e no volume, interfaces cristalino/amorfo e presença de impurezas no material (dopagem). Emissão Schottky, emissão termiônica, SCLC (*space charge-limited current*), corrente por tunelamento, condução iônica, condução via *hopping* e condução via impureza, têm sido propostos para explicar o processo de condução em polímeros.<sup>71</sup>

Segundo a teoria de bandas, para se obter uma boa condução eletrônica em materiais é necessário um sistema contínuo de orbitais atômicos que se sobrepõem formando uma banda de estados eletrônicos e um número insuficiente de elétrons para preencher uma banda. Se a banda de valência é parcialmente preenchida, os elétrons podem se mover livremente com aplicação de um campo elétrico, resultando em uma condução do tipo metálica. Mas se esta banda de valência estiver completamente preenchida, é necessário que os elétrons sejam promovidos para a banda de condução, criando vacâncias (buracos) na banda de valência para que ocorra a condução elétrica. Vimos no tópico 2.1.2 que os polímeros possuem este sistema contínuo de orbitais atômicos, onde os elétrons  $\pi$  dos orbitais  $p_z$  são orientados perpendicularmente ao plano da cadeia do polímero e sobrepõem com seus vizinhos

contribuindo desta forma para o mecanismo de condução. A maioria dos polímeros quando no estado puro não apresentam portadores de carga intrínseca, no entanto podem passar do estado isolante para o condutor através do processo de dopagem, introduzindo agentes externos à sua estrutura. Nesse processo ocorre reações do tipo oxidação (retirada de e - dopagem tipo-p) ou redução (doador de e - dopagem tipo-n), criando assim excessos de carga dentro das cadeias. A oxidação da cadeia remove elétrons da banda de valência facilitando a condutividade através dos elétrons livres desemparelhados, enquanto que a redução adiciona elétrons na banda de condução vazia. A transferência de carga do sistema para o agente dopante no processo de oxidação resulta na formando um complexo iônico que estabelece a base para a condução tipo p. Esse processo resulta na formação de novos estados eletrônicos localizados na região do *gap* causando um deslocamento energético acima da banda de valência e/ou abaixo da banda de condução, sendo estabilizado por uma distorção geométrica local (defeito estrutural).<sup>72</sup> O mesmo acontece no processo de redução envolvendo a adição de cargas eletrônicas (aniões) na cadeia (dopagem tipo n).

Os polímeros condutores diferem em alguns pontos no mecanismo de transporte comparado com os semicondutores inorgânicos. Devido a isso, com o intuito de explicar as propriedades eletrônicas, a teoria de bandas deve ser reformulada para os materiais orgânicos levando em consideração defeitos estruturais na cadeia do polímero com a formação de radicais não dopados (livre). O processo de dopagem ocasiona esses defeitos conformacionais induzidos ao longo da cadeia do polímero pela ionização da mesma por um dopante (aceitador ou doador de elétrons).<sup>73</sup> Para entender melhor os mecanismos de condução, a física do estado sólido introduz novos conceitos de estados eletrônicos como sólitons, pólarons e bipólarons, onde as cargas geradas pelo processo de dopagem são armazenadas dependendo da natureza do estado fundamental do sistema. Para estados fundamentais degenerados, a carga injetada dentro do polímero são armazenadas em sólitons e/ou pólarons. Para estados fundamentais não degenerados, os estados preferidos são pólarons e/ou bipólarons. Para exemplificar a formação de defeitos de cargas na cadeia de um polímero, a Figura 11 demonstra a formação de sóliton e/ou pólaron no processo de oxidação para o caso do poliacetileno.

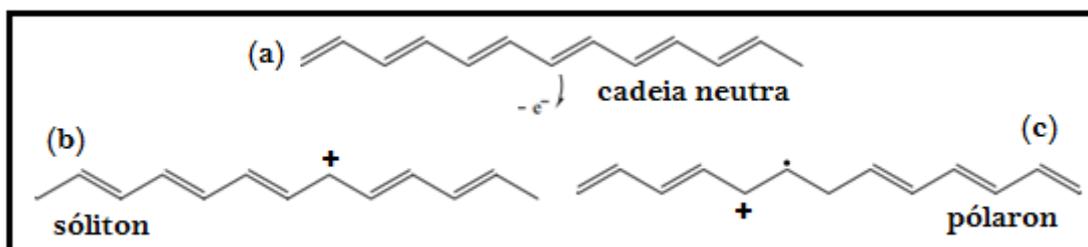


Figura 11: Oxidação do poliacetileno e a criação dos estados de pólaron e sóliton. Adaptado de [73].<sup>73</sup>

A oxidação ou redução de polímeros que possuem estado fundamental degenerado, como por exemplo o trans-poliacetileno (Figura 2), leva a formação de defeito delocalizado chamado de sóliton, criando uma configuração de ligações que em ambos os lados do defeito difere apenas pela orientação reversa da conjugação. Este defeito é um estado eletrônico situado no meio do *gap* de energia. Como mostra a Figura 11. Entretanto, dopando um polímero de estado fundamental não degenerado, como por exemplo o polipirrol (PPI), polianilina (Pani) ou politiofeno e seus derivados, surgem defeitos do tipo pólarons e bipólarons, os quais estão livres para se movimentarem ao longo da cadeia polimérica, resultando na condutividade eletrônica. Quando um elétron é removido (ou adicionado) da cadeia polimérica gera um radical-cátion com  $spin=1/2$  (ou radical-ânion) também chamado de pólaron. Um pólaron é definido como um íon radical delocalizado na cadeia polimérica criando um defeito estrutural (distorção local da cadeia), gerando dois níveis eletrônicos simetricamente localizados no *gap*. Se um segundo elétron é retirado da cadeia polimérica, pode ocorrer a formação de um pólaron em outro ponto da cadeia ou se a remoção desse elétron ocorrer no pólaron já existente há a formação de um dicátion também chamado de bipólaron.<sup>72</sup> O bipólaron é definido como um dicátion ( $spin$  igual a zero) criado a partir de um par de cargas iguais acopladas através de distorção local da cadeia. Ou seja, no caso dos bipólarons os estados são sempre preenchidos aos pares e, em grande concentrações de dopantes, as bandas de energias formadas pelos bipólarons são simetricamente localizados acima da banda de valência e abaixo da banda de condução parcialmente preenchidas como mostra a Figura 12.<sup>74</sup>

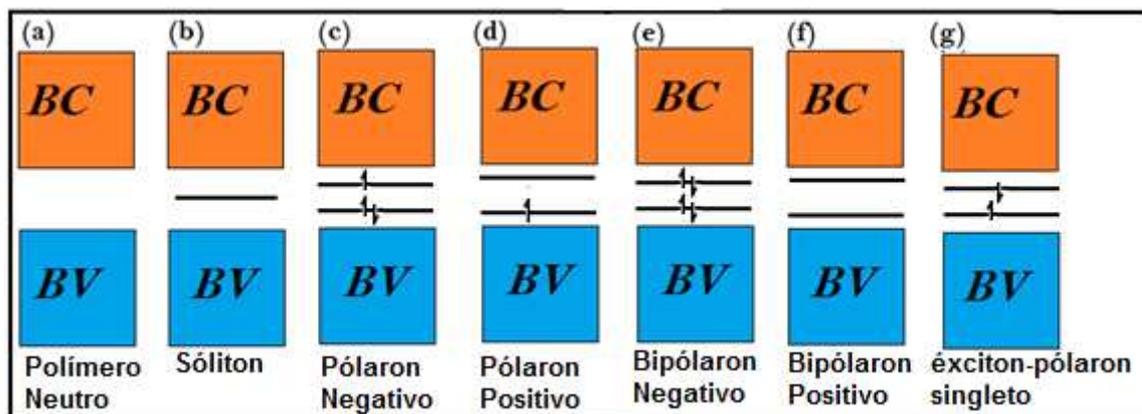


Figura 12: Diagramas de bandas representando os níveis eletrônicos intermediários no *gap* criados pelos defeitos: (a) não dopado, (b) sóliton, (c) pólaron negativo, (d) pólaron positivo, (e) bipólaron negativo, (f) bipólaron positivo e (g) éxciton-pólaron singleto. Adaptada da referência [74]

O estado chamado de éxciton-pólaron é de fundamental importância pois envolve os processos de luminescência dos polímeros conjugados. Este estado é formado a partir da junção de dois sólitons de cargas opostas e com momento total de spin igual a 0 (singleto) ou 1 (triplete). Este tipo de defeito, quando formado, se propaga na rede, podendo decair radiativamente através da relaxação destes éxcitons para o estado fundamental, dando origem à emissão de luz.<sup>75</sup>

## 2.4 – Polarização da Luz, Formalismo de Stokes e Elipsometria de Emissão

Em 1669 iniciou as investigações sobre a polarização da luz quando Erasmus Bartholinus observou o fenômeno da dupla refração em cristais de calcita. Christian Huygens descreve em “Tratado sobre a luz”, publicado em 1690, o seu discurso sugerindo pela primeira vez que a luz não era uma quantidade escalar, sendo esta natureza vetorial de luz chamada de polarização. Em 1818 Fresnel e Arago realizaram uma série de investigações e chegaram a conclusão que o componente longitudinal não existia. Isto é, a luz consistia apenas de duas componentes transversais. Esta teoria foi aceita na época, pois descrevia satisfatoriamente o fenômeno de interferência usando luz polarizada. No entanto, uma explicação mais completa surgiu no século XIX, quando James Clerk Maxwell formulou a teoria eletromagnética, onde a polarização da luz foi definida como o eixo de oscilação do campo elétrico da luz.<sup>76</sup>

### 2.4.1 – Polarização da Luz

A luz, assim como qualquer outra onda eletromagnética, possui a propriedade de polarização, a qual descreve a propagação do campo eletromagnético ao longo de uma direção. O campo elétrico da luz é composto por duas componentes transversais, perpendiculares entre si (eixo  $x$  e eixo  $y$ ), que se propagam na direção do eixo  $z$ . A Figura 13 mostra o esquema de propagação do campo óptico transversal na direção  $z$ .

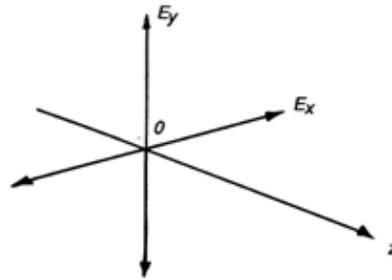


Figura 13: Propagação de um campo óptico transversal na direção  $z$ . Adaptada da referência [76] <sup>76</sup>

As componentes transversais são representados pelas seguintes equações:

$$E_x(z, t) = E_{0x} \cos(\tau + \delta_x) \quad (5)$$

$$E_y(z, t) = E_{0y} \cos(\tau + \delta_y) \quad (6)$$

onde  $\tau = \omega t - kz$  é o propagador,  $E_{0x}$   $E_{0y}$  são as amplitudes máximas nos eixos  $x$  e  $y$ , respectivamente e  $\delta_x$  e  $\delta_y$  são as constantes de fases nos eixos indicados nos índices.

Reescrevendo a Equação 5 e Equação 6, temos:

$$\frac{E_x}{E_{0x}} = \cos(\tau) \cos(\delta_x) - \text{sen}(\tau) \text{sen}(\delta_x) \quad (7)$$

$$\frac{E_y}{E_{0y}} = \cos(\tau) \cos(\delta_y) - \text{sen}(\tau) \text{sen}(\delta_y) \quad (8)$$

Multiplicando a Equação 7 por  $\text{sen}(\delta_y)$  e a Equação 8 por  $\text{sen}(\delta_x)$  e subtraindo a Equação 8 da Equação 7, obtemos:

$$\frac{E_x}{E_{0x}} \text{sen}(\delta_y) - \frac{E_y}{E_{0y}} \text{sen}(\delta_x) = \cos(\tau) \text{sen}(\delta_y - \delta_x) \quad (9)$$

No entanto, se multiplicarmos a Equação 7 por  $\cos(\delta_y)$  e a Equação 8 por  $\cos(\delta_x)$  e subtraindo a Equação 8 da Equação 7, obtemos:

$$\frac{E_x}{E_{0x}} \cos(\delta_y) - \frac{E_y}{E_{0y}} \cos(\delta_x) = \text{sen}(\tau) \text{sen}(\delta_y - \delta_x) \quad (10)$$

Elevando ao quadrado a Equação 9 e a Equação 10 e somando as duas temos:

$$\frac{E_x^2}{E_{0x}^2} + \frac{E_y^2}{E_{0y}^2} - 2 \frac{E_x E_y}{E_{0x} E_{0y}} \cos(\delta) = \text{sen}^2(\delta) \quad (11)$$

onde  $\delta = \delta_y - \delta_x$  (12)

Note que a Equação 11 é a equação de uma elipse e é chamada de “elipse de polarização” pois mostra que, em qualquer instante de tempo, os pontos descritos pela propagação do campo óptico é uma elipse. Observe que o termo  $E_x E_y$  nesta equação demonstra que a elipse está rotacionada de um ângulo  $\Psi$  com eixos  $a$  e  $b$  em relação ao plano de referência  $xy$ , como mostra a Figura 14.

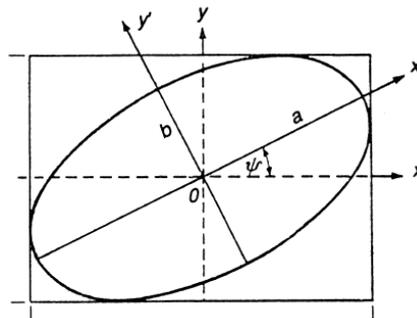


Figura 14: Representação da elipse de polarização girada. Adaptada da referência [76] <sup>76</sup>

Sejam  $Ox$  e  $Oy$  as referências iniciais, de uma elipse não girada. Considerando  $Ox'$  e  $Oy'$  um novo conjunto de eixos ao longo da elipse girada e  $\psi$  ( $0 \leq \psi \leq \pi$ ) o ângulo entre o  $Ox'$  e  $Ox$  do eixo maior. Podemos então escrever as componentes  $E'_x$  e  $E'_y$  em função de  $E_x$  e  $E_y$  e  $\psi$ , assim temos:

$$E'_x = E_x \cos(\psi) + E_y \text{sen}(\psi) \quad (13)$$

$$E'_y = -E_x \text{sen}(\psi) + E_y \text{cos}(\psi) \quad (14)$$

Se  $2a$  e  $2b$  ( $a \geq b$ ) são os comprimentos dos eixos maior e menor, respectivamente, então a equação da elipse em termos de  $Ox'$  e  $Oy'$  podem ser escritas como:

$$E'_x = a \text{cos}(\tau + \delta') \quad (15)$$

$$E'_y = \pm b \text{sen}(\tau + \delta') \quad (16)$$

onde  $\tau$  é o propagador e  $\delta'$  é uma constante de fase arbitrária.

Elevando ao quadrado a Equação 15 e Equação 16 e posteriormente somando as duas, obtemos:

$$\frac{E_x'^2}{a^2} + \frac{E_y'^2}{b^2} = 1 \quad (17)$$

A Equação 17 descreve a fórmula de uma elipse, não inclinada, sendo  $a$  e  $b$  o eixo maior e menor, respectivamente. Substituindo as equações (5 e 6) e (15 e 16) nas equações (13 e 14), temos:

$$a \text{cos}(\tau + \delta') = E_{0x} \text{cos}(\tau - \delta_x) \text{cos}(\psi) + E_{0y} \text{cos}(\tau - \delta_y) \text{sen}(\psi) \quad (18)$$

$$\pm b \text{sen}(\tau + \delta') = -E_{0x} \text{cos}(\tau - \delta_x) \text{sen}(\psi) + E_{0y} \text{cos}(\tau - \delta_y) \text{cos}(\psi) \quad (19)$$

Através de algumas manipulações matemáticas na Equação 18 e Equação 19, obtemos:

$$\begin{aligned} & a(\text{cos}(\tau)\text{cos}(\delta') - \text{sen}(\tau)\text{sen}(\delta')) = \\ & E_{0x}(\text{cos}(\tau)\text{cos}(\delta_x) - \text{sen}(\tau)\text{sen}(\delta_x))\text{cos}(\psi) + E_{0y}(\text{cos}(\tau)\text{cos}(\delta_y) - \\ & \text{sen}(\tau)\text{sen}(\delta_y))\text{sen}(\psi) \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} & \pm b(\text{sen}(\tau)\text{cos}(\delta') + \text{cos}(\tau)\text{sen}(\delta')) = \\ & -E_{0x}(\text{cos}(\tau)\text{cos}(\delta_x) - \text{sen}(\tau)\text{sen}(\delta_x))\text{sen}(\psi) + E_{0y}(\text{cos}(\tau)\text{cos}(\delta_y) - \\ & \text{sen}(\tau)\text{sen}(\delta_y))\text{cos}(\psi) \end{aligned} \quad (21)$$

Isolando e igualando os coeficientes de  $\text{cos}(\tau)$  e  $\text{sen}(\tau)$ , obtemos:

$$a \text{cos}(\delta') = E_{0x} \text{cos}(\delta_x) \text{cos}(\psi) + E_{0y} \text{cos}(\delta_y) \text{sen}(\psi) \quad (22)$$

$$a \operatorname{sen}(\delta') = E_{0x} \operatorname{sen}(\delta_x) \cos(\psi) + E_{0y} \operatorname{sen}(\delta_y) \operatorname{sen}(\psi) \quad (23)$$

$$\pm b \cos(\delta') = E_{0x} \operatorname{sen}(\delta_x) \operatorname{sen}(\psi) - E_{0y} \operatorname{sen}(\delta_y) \cos(\psi) \quad (24)$$

$$\pm b \operatorname{sen}(\delta') = -E_{0x} \cos(\delta_x) \operatorname{sen}(\psi) + E_{0y} \cos(\delta_y) \cos(\psi) \quad (25)$$

Multiplicando a Equação 22 pela Equação 25 e Equação 23 pela Equação 24 e posteriormente igualamos os resultados, usando  $\delta = \delta_y - \delta_x$ , obtemos:

$$\begin{aligned} & -E_{0x}^2 \cos^2(\delta_x) \operatorname{sen}(\psi) \cos(\psi) + E_{0y}^2 \cos^2(\delta_y) \operatorname{sen}(\psi) \cos(\psi) + \\ & E_{0x} E_{0y} \cos(\delta_x) \cos(\delta_y) (\cos^2(\psi) - \operatorname{sen}^2(\psi)) = E_{0x}^2 \operatorname{sen}^2(\delta_x) \cos(\psi) \operatorname{sen}(\psi) - \\ & E_{0y}^2 \operatorname{sen}^2(\delta_y) \operatorname{sen}(\psi) \cos(\psi) - E_{0x} E_{0y} \operatorname{sen}(\delta_x) \operatorname{sen}(\delta_y) (\cos^2(\psi) - \operatorname{sen}^2(\psi)) \end{aligned} \quad (26)$$

Assim temos:

$$\begin{aligned} & E_{0x}^2 \frac{\operatorname{sen}(2\psi)}{2} (\operatorname{sen}^2(\delta_x) + \cos^2(\delta_x)) - E_{0y}^2 \frac{\operatorname{sen}(2\psi)}{2} (\operatorname{sen}^2(\delta_y) + \cos^2(\delta_y)) = \\ & E_{0x} E_{0y} (\cos^2(\psi) - \operatorname{sen}^2(\psi)) (\cos(\delta_y) \cos(\delta_x) + \operatorname{sen}(\delta_y) \operatorname{sen}(\delta_x)) \end{aligned} \quad (27)$$

Assim temos:

$$(E_{0x}^2 - E_{0y}^2) \operatorname{sen}(2\psi) = 2E_{0x} E_{0y} \cos(2\psi) \cos(\delta) \quad (28)$$

Podemos escrever desta forma:

$$\operatorname{tg}(2\psi) = \frac{2E_{0x} E_{0y} \cos(\delta)}{(E_{0x}^2 - E_{0y}^2)} \quad (29)$$

A Equação 29 relaciona o ângulo de rotação  $\psi$  para  $E_{0x}$ ,  $E_{0y}$ , e  $\delta$ .

Outro parâmetro importante é o ângulo de elipsidade,  $\chi$ , que é definido como:

$$\operatorname{tg}(\chi) = \frac{\pm b}{a} \quad (30)$$

Note na Equação 29 que, em termos da fase  $\delta$ ,  $\psi$  é igual a zero apenas para  $\delta = 90^\circ$  ou  $270^\circ$ . De modo semelhante, em termos de amplitude, somente se  $E_{0x} E_{0y}$  é igual a zero,  $\psi$  será

nulo. Isso ocorre quando a luz é linearmente polarizada na direção vertical (eixo  $y$ ) ou horizontal (eixo  $x$ ). Observe que para esta situação  $b = 0$ , então temos  $\chi = 0$ .

Para uma luz polarizada linearmente horizontal, consideremos uma onda propagando no eixo  $z$ , a qual possui somente o campo elétrico oscilante no eixo  $x$ , sendo a componente do eixo  $y$  nula. Neste caso a Equação 5 e Equação 6, se tornam: <sup>77</sup>

$$E_x(z, t) = E_{0x} \cos(\tau + \delta_x) \quad (31)$$

$$E_y(z, t) = 0 \quad (32)$$

Já para uma luz polarizada linearmente vertical, consideremos as mesmas condições acima, no entanto para a componente no eixo  $x$  nula e o campo elétrico oscilante no eixo  $y$ .

No caso do estado da luz linearmente polarizada  $\pm 45^\circ$ , consideremos que na Equação 11, a fase  $\delta$  tem um ângulo igual a  $0$  ou  $\pi$  assim temos:

$$\frac{E_x^2}{E_{0x}^2} + \frac{E_y^2}{E_{0y}^2} \pm 2 \frac{E_x E_y}{E_{0x} E_{0y}} = 0 \quad (33)$$

Que pode ser escrita:

$$\left( \frac{E_x}{E_{0x}} \pm \frac{E_y}{E_{0y}} \right)^2 = 0 \quad (34)$$

Sendo sua solução:

$$E_y = \pm \frac{E_{0y}}{E_{0x}} E_x \quad (35)$$

Esta solução descreve uma reta inclinada, considerando que as amplitudes dos dois eixos são iguais, temos que esta reta tem inclinação  $\pm 45^\circ$ , obtendo assim a luz polarizada linearmente  $+45^\circ$  ou  $-45^\circ$ .

Por último, considerando a fase  $\delta$  na Equação 11 igual a  $3\pi/2$  ou  $\pi/2$ , obtemos:

$$\frac{E_x^2}{E_{0x}^2} + \frac{E_y^2}{E_{0y}^2} = 1 \quad (36)$$

Esta equação descreve uma elipse, no entanto considerando que as amplitudes nos dois eixos são iguais, temos que a equação acima descreverá uma circunferência:

$$\frac{E_x^2}{E_0^2} + \frac{E_y^2}{E_0^2} = 1 \quad (37)$$

Neste caso, quando o campo elétrico que gira em torno do eixo de propagação da luz tiver sua rotação para a direita ou para a esquerda, o estado da luz será polarizado circularmente à direita ou à esquerda, respectivamente.

#### 2.4.2 – Parâmetros de Stokes

Em, 1852, partindo da definição da polarização da luz, Sir George Gabriel Stokes demonstrou que qualquer estado de polarização da luz poderia ser descrito em termos de observáveis, conhecidas como os parâmetros de Stokes. Neste formalismo de Stokes utiliza-se a média temporal para cada termo da Equação 11, já citada acima, pelo qual obtemos:

$$\frac{\langle E_x^2(t) \rangle}{E_{0x}^2} + \frac{\langle E_y^2(t) \rangle}{E_{0y}^2} - 2 \frac{\langle E_x(t)E_y(t) \rangle}{E_{0x}E_{0y}} \cos(\delta) = \sin^2(\delta) \quad (38)$$

Sabendo que:

$$\langle E_i(t)E_j(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T E_i(t)E_j(t) dt \quad i, j = x, y \quad (39)$$

Obtemos:

$$\langle E_x^2(t) \rangle = \frac{1}{2} E_{0x}^2 \quad (40)$$

$$\langle E_y^2(t) \rangle = \frac{1}{2} E_{0y}^2 \quad (41)$$

$$\langle E_x(t)E_y(t) \rangle = \frac{1}{2} E_{0x}E_{0y} \cos(\delta) \quad (42)$$

Multiplicando a Equação 38 por  $4E_{0x}^2E_{0y}^2$ , obtemos:

$$4E_{0y}^2 \langle E_x^2(t) \rangle + 4E_{0x}^2 \langle E_y^2(t) \rangle - 8E_{0x}E_{0y} \langle E_x(t)E_y(t) \rangle \cos(\delta) = (2E_{0x}E_{0y} \sin \delta)^2 \quad (43)$$

Substituindo as Equações 40, 41 e 42 em 43, temos:

$$2E_{0x}^2 E_{0y}^2 + 2E_{0x}^2 E_{0y}^2 - (2E_{0x}E_{0y} \cos(\delta))^2 = (2E_{0x}E_{0y} \sin \delta)^2 \quad (44)$$

Como desejamos expressar o resultado final em termos de intensidade, foi feito o quadrado perfeito somando e subtraindo a quantidade  $E_{0x}^4 + E_{0y}^4$  para o lado esquerdo da Equação 44. Obtendo assim:

$$(E_{0x}^2 + E_{0y}^2)^2 - (E_{0x}^2 - E_{0y}^2)^2 - (2E_{0x}E_{0y} \cos(\delta))^2 = (2E_{0x}E_{0y} \sin \delta)^2 \quad (45)$$

Escrever as quantidades dentro dos parênteses em termos de  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  e  $S_3$ , obtemos os parâmetros de Stokes:

$$S_0 = E_{0x}^2 + E_{0y}^2 \quad (46)$$

$$S_1 = E_{0x}^2 - E_{0y}^2 \quad (47)$$

$$S_2 = 2E_{0x}E_{0y} \cos(\delta) \quad (48)$$

$$S_3 = 2E_{0x}E_{0y} \sin(\delta) \quad (49)$$

Reescrevendo a Equação 45:

$$S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (50)$$

Vemos que os parâmetros de Stokes são quantidades reais, expressos em termos de intensidade, sendo simplesmente as observáveis da elipse de polarização e, conseqüentemente, do campo óptico. O primeiro parâmetro de Stokes  $S_0$  expressa intensidade total da luz. O parâmetro  $S_1$  descreve a quantidade de polarização linear horizontal ou vertical, o parâmetro  $S_2$  descreve a quantidade de polarização linear à +45 ou -45, e o parâmetro  $S_3$  descreve a quantidade de polarização circular à direita ou esquerda contido no feixe.

A Equação 50 é dada para uma luz totalmente polarizada, contudo, para qualquer estado de luz polarizada, seja total ou parcial, os parâmetros de Stokes sempre satisfazem a relação:

$$S_0^2 \geq S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (51)$$

Sendo que quando temos luz completamente polarizada se aplica o sinal de igualdade e quando temos luz parcialmente polarizada ou luz não polarizada se aplica o sinal de desigualdade.

A Equação 29 mostra como é dado o ângulo de orientação da elipse de polarização. De forma similar podemos mostrar que o mesmo é obtido expressando em termos dos parâmetros de Stokes dividindo a Equação 48 pela Equação 47, mostrando o quanto a elipse de polarização está rodada em relação ao eixo  $z$ :

$$tg(2\psi) = \frac{S_2}{S_1} \quad (52)$$

Da mesma forma, a elipsidade também pode ser expressa em termos dos parâmetros de Stokes:

$$sen(2\chi) = \frac{S_3}{S_0} \quad (53)$$

O grau de polarização ( $P$ ) também pode se descrito em termos dos parâmetros de Stokes para qualquer estado de polarização.

$$P = \frac{I_{pol}}{I_{tot}} = \frac{(S_1^2 + S_2^2 + S_3^2)^{1/2}}{S_0} \quad 0 \leq P \leq 1 \quad (54)$$

onde  $I_{pol}$  é a intensidade da soma dos componentes de polarização e  $I_{tot}$  é a intensidade total do feixe. Para  $P = 1$  temos a luz completamente polarizada,  $P = 0$  temos a luz não polarizada, e  $0 < P < 1$  temos a luz parcialmente polarizada.

Os mesmos resultados para os parâmetros de Stokes podem ser obtidos considerando um par de onda plana ortogonais entre si num ponto no espaço, representadas pelas equações:

$$E_x(t) = E_{0x}e^{i\delta_x}e^{i\omega t} \quad (55)$$

$$E_y(t) = E_{0y}e^{i\delta_y}e^{i\omega t} \quad (56)$$

Os parâmetros de Stokes obtidos nessa representação são:

$$S_0 = E_x E_x^* + E_y E_y^* = E_{0x}^2 + E_{0y}^2 \quad (57)$$

$$S_1 = E_x E_x^* - E_y E_y^* = E_{0x}^2 - E_{0y}^2 \quad (58)$$

$$S_2 = E_x E_y^* + E_y E_x^* = 2E_{0x}E_{0y}\cos(\delta) \quad (59)$$

$$S_3 = i(E_x E_y^* - E_y E_x^*) = 2E_{0x}E_{0y}\sin(\delta) \quad (60)$$

Onde  $E_x = E_{0x}e^{i\delta_x}$  e  $E_y = E_{0y}e^{i\delta_y}$  são as amplitudes complexas. O mesmo resultado para os parâmetros de Stokes é obtido tanto para as ondas planas quanto para a elipse de polarização.

Em termos dos parâmetros de Stokes, considera-se a representação da luz polarizada da seguinte maneira:

Tabela 1: Representação da luz polarizada em termos dos parâmetros de Stokes.

	LHP	LVP	L+45	L-45	RCP	LCP
$S_0$	$E_{0x}^2$	$E_{0y}^2$	$2E_0^2$	$2E_0^2$	$2E_0^2$	$2E_0^2$
$S_1$	$E_{0x}^2$	$-E_{0y}^2$	0	0	0	0
$S_2$	0	0	$2E_0^2$	$-2E_0^2$	0	0
$S_3$	0	0	0	0	$2E_0^2$	$-2E_0^2$

Sendo:

Luz Polarizada Horizontalmente Linear (LHP). Para este caso  $E_{0y} = 0$ .

Luz Polarizada Verticalmente Linear (LVP). Para este caso  $E_{0x} = 0$ .

Luz Polarizada Linearmente à  $+45^\circ$  (L+45). Para este caso  $E_{0x} = E_{0y} = E_0$  e  $\delta = 0^\circ$ .

Luz Polarizada Linearmente à  $-45^\circ$  (L-45). Para este caso  $E_{0x} = E_{0y} = E_0$  e  $\delta = 180^\circ$ .

Luz Polarizada Circularmente à Direita (RCP). Para este caso  $E_{0x} = E_{0y} = E_0$  e  $\delta = 90^\circ$ .

Luz Polarizada Circularmente à Esquerda (LCP). Para este caso  $E_{0x} = E_{0y} = E_0$  e  $\delta = 270^\circ$ .

### 2.4.3 – Vetores de Stokes

Através da análise das Equações 46, 47, 48 e 49 observa-se que os parâmetros de Stokes podem dispostos na forma de uma matriz de coluna, chamada de Vetor de Stokes.

$$S = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{0x}^2 + E_{0y}^2 \\ E_{0x}^2 - E_{0y}^2 \\ 2E_{0x}E_{0y}\cos(\delta) \\ 2E_{0x}E_{0y}\sin(\delta) \end{pmatrix} \quad (61)$$

Considerados os casos particulares de polarização da luz, temos:

Tabela 2: Parâmetros de Stokes dispostos na forma de matriz coluna.

LHP	LVP	L+45	L-45	RCP	LCP
$S = I_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$S = I_0 \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$S = I_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$S = I_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$S = I_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$S = I_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$
$I_0 = E_{0x}^2$	$I_0 = E_{0x}^2$	$I_0 = 2E_0^2$	$I_0 = 2E_0^2$	$I_0 = 2E_0^2$	$I_0 = 2E_0^2$

Sendo respeitadas as considerações já citadas para a Tabela 1.

#### 2.4.4 – Elipsometria de Emissão

A Elipsometria de Emissão (EE) vem sendo usada como uma técnica muito bem estabelecida na análise de processos fotofísicos em materiais luminescente, principalmente como um método alternativo de estudar os mecanismos de transferência de energia dos portadores fotoexcitados. Além disso, através da técnica de EE é possível descrever completamente todos os estados de polarização da luz emitida por materiais luminescentes descritos pelos parâmetros de Stokes. Para se obter os parâmetros de Stokes utiliza-se o método da análise de Fourier da intensidade medido do campo elétrico  $I(\theta)$  como uma função do ângulo  $\theta$  entre uma placa de quarto de onda giratório  $\lambda/4$  e um polarizador linear  $P_L$  fixo, como mostra a Figura 15.

Na prática, o quarto de onda é um retardador que roda em ângulos igualmente espaçados e consiste em um dispositivo óptico que altera o estado de polarização de uma luz

que viaja através dele. Permite converter a luz polarizada linearmente em luz polarizada circularmente e vice-versa.

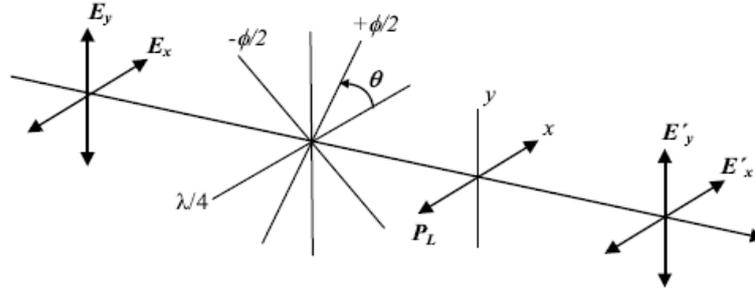


Figura 15: Representação da propagação de uma onda eletromagnética e a medição dos parâmetros de Stokes utilizando uma placa de quarto de onda giratório  $\lambda/4$  e um polarizador linear  $P_L$  fixo (horizontal). Adaptada da referência [62].<sup>61</sup>

A partir da configuração acima, é possível relacionar a intensidade do campo emergente ( $E'_x$  e  $E'_y$ ) com os parâmetros de Stokes do campo incidente ( $E_x$  e  $E_y$ ) através da seguinte equação:

$$I(\theta) = \frac{1}{2} [A + B \sin(2\theta) + C \cos(4\theta) + D \sin(4\theta)] \quad (62)$$

Onde, para um polarizador com o eixo de transmissão na horizontal (eixo  $x$ ), têm-se:

$$A = S_0 + \frac{S_1}{2}, B = -S_3, C = \frac{S_1}{2}, \text{ e } D = \frac{S_2}{2}. \quad (63)$$

Ou, para um polarizador com o eixo de transmissão na vertical (eixo  $y$ ), têm-se:

$$A = S_0 - \frac{S_1}{2}, B = S_3, C = -\frac{S_1}{2}, \text{ e } D = -\frac{S_2}{2}. \quad (64)$$

A Equação 62 da Elipsometria de Emissão (EE) é uma série de Fourier truncada, com um termo constante  $A$ , um termo com frequência dupla ( $B$ ) e dois termos com frequências quádruplas ( $C$  e  $D$ ). Como ela é uma série de Fourier, ela admite uma única solução para os parâmetros  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$ , o que é de grande vantagem, pois permite obter os parâmetros de Stokes de maneira precisa.<sup>61</sup>

Para obter o fator de anisotropia  $r$  segundo os parâmetros de Stokes, vamos considerar que a componente  $y$  está na direção vertical do referencial do laboratório e que  $x$  está na

direção horizontal. Sabendo que  $E_{0x}^2 = I_{0x}$  e  $E_{0y}^2 = I_{0y}$ , onde  $I_{0i}$  é a intensidade do feixe na direção  $i$ . Consideremos agora uma amostra que é excitada com um feixe na direção  $y$ , assim temos  $E_{0x}^2 = I_{\perp}$  e  $E_{0y}^2 = I_{\parallel}$ , onde  $I_{\perp}$  refere à emissão na direção perpendicular ( $\perp$ ) devido à excitação na direção paralela ( $\parallel$ ). Podemos escrever os parâmetros de Stokes da seguinte forma:

$$S_0 = E_{0x}^2 + E_{0y}^2 = I_{\perp} + I_{\parallel} \quad (65)$$

$$S_1 = E_{0x}^2 - E_{0y}^2 = I_{\perp} - I_{\parallel} \quad (66)$$

Somando e subtraindo, temos, respectivamente:

$$S_0 + S_1 = 2I_{\perp} \quad (67)$$

$$S_0 - S_1 = 2I_{\parallel} \quad (68)$$

A equação convencional, que determina o fator de anisotropia  $r$ , é dada pela Equação 3, podendo ser reescrita da seguinte maneira: <sup>61</sup>

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (69)$$

Desta forma, o fator de anisotropia em função dos parâmetros de Stokes usando uma polarização linear para a fonte de excitação na direção vertical é dado pela equação abaixo, sendo desnecessário considerar o fator de correção relacionado aos componentes ópticos do sistema, tal como fendas e a grade de difração. <sup>61</sup>

$$r = \frac{-2S_1/S_0}{3+S_1/S_0} \quad (70)$$

De maneira análoga, quando um filme excitado emite luz linearmente polarizada tem um fator de anisotropia, a fluorescência polarizada circularmente produz um fator de assimetria,  $g$ , que é definida pela Equação 4 e pode ser reescrita da seguinte forma: <sup>63</sup>

$$g = -2 \frac{I_D - I_E}{I_E + I_D} \quad (71)$$

Onde  $I_E$  e  $I_D$  são as intensidades de emissão polarizada circularmente à esquerda e à direita, respectivamente.

Considerando  $I_E = I(-45)$  e que  $I_D = I(45)$ , então a Equação 62, fica:

$$I_E = I(-45) = \frac{1}{2}[A - B - C] \quad (72)$$

$$I_D = I(45) = \frac{1}{2}[A + B - C] \quad (73)$$

Substituindo em  $g$ :

$$g = -2 \frac{B}{A-C} \quad (74)$$

Utilizando a Equação 64, temos;

$$g = \pm 2 \frac{S_3}{S_0} \quad (75)$$

Onde o sinal positivo indica o polarizador com o eixo de transmissão na horizontal e o sinal negativo indica o eixo de transmissão na vertical. <sup>63</sup>

## 2.5 – OLEDs e PLEDs

*LEDs (Light Emitting Diode)* são dispositivos emissores de luz, sendo sua camada luminescente formada por um filme de material orgânico ou polimérico que é ativado através da aplicação de uma corrente elétrica. A aplicação destes dispositivos se concentra na fabricação de telas digitais de televisores, monitores de computador, telefones celulares e painéis de iluminação. Podemos dividir, de forma geral, este dispositivo em dois grupos: *SMOLEDs (Small OLED)*, quando se utiliza moléculas orgânicas pequenas na fabricação dos dispositivos e *PLEDs (Polymers OLED)*, quando se utiliza polímeros conjugados como camada ativa.

### 2.5.1 – Princípios básicos de fabricação e arquitetura dos OLEDs e PLEDs.

Os dispositivos OLEDs e PLEDs têm sido rapidamente desenvolvidos na última década por causa de seu potencial de aplicação em displays *flat-panel*, iluminação doméstica, etc. A estrutura básica convencional desse dispositivo é constituída por quatro camadas principais: um substrato transparente (suporte, geralmente vidro) coberto por um filme fino de óxido condutor transparente (utilizado como ânodo), sendo o mais utilizado o óxido de estanho e índio (ITO- *indium tin oxide*), mas também há o FTO (óxido de estanho fluorado), logo após é depositado a camada ativa orgânica emissora de luz e no topo do dispositivo um metal de baixa função trabalho (utilizado como cátodo), como mostra a Figura 16.<sup>78</sup> Através da representação de bandas de energia de um modelo geral de OLED podemos ver que com a aplicação de um campo elétrico os portadores de cargas migram em direção à camada ativa, sendo os buracos da camada fina de óxido e os elétrons do contato elétrico no topo. Na camada ativa, esses portadores se recombinam emitindo fótons.

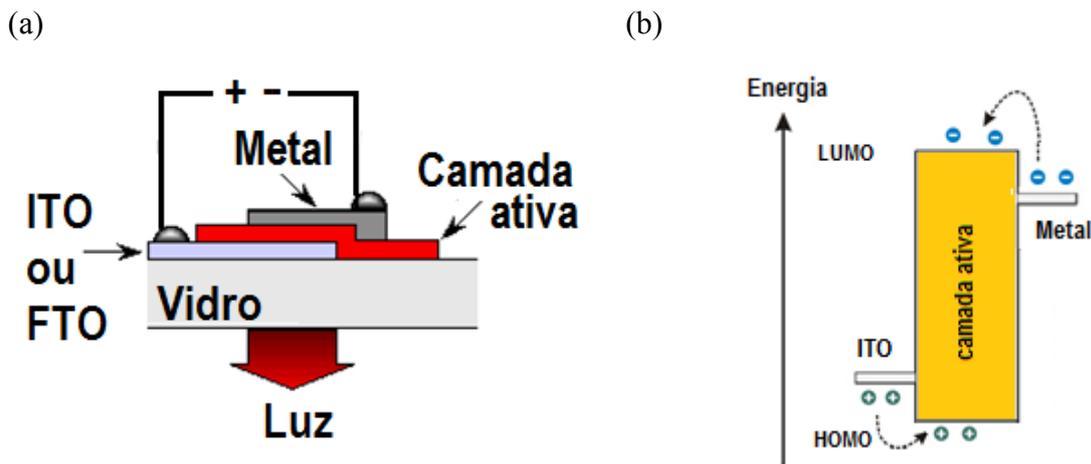


Figura 16: (a) Esquema da estrutura e (b) diagrama de bandas de um OLED convencional.

No entanto, há uma barreira que dificulta a injeção de portadores de cargas entre os contatos inorgânicos para a camada orgânica. Além do mais, outro desafio é alcançar o balanço de cargas adequadas para que ocorra uma maior recombinação de portadores, o que poderia resultar numa maior eficiência luminosa dos dispositivos. A injeção desses portadores de cargas pode acontecer via tunelamento para dispositivos produzidos com polímeros conjugados.<sup>79</sup> Para que ocorra uma contribuição na melhora do desempenho luminoso do dispositivo, é necessário um aumento na altura da barreira dos portadores majoritários (buracos) e uma redução na dos portadores minoritários (elétrons).<sup>79,80</sup> A proposta de estruturas multicamadas contendo camadas transportadoras de buracos e elétrons (*ETL-Electron Transport Layer* e/ou *HTL-Hole Transport Layer*, respectivamente) visa solucionar

essas questões citadas acima. A introdução dessas camadas faz com que os níveis de função trabalho dos eletrodos fiquem mais próximos ao HOMO e ao LUMO do material orgânico, favorecendo o balanço de injeção de portadores de cargas, mobilidade, confinamento e recombinação na camada ativa.<sup>79,81</sup>

As variedades de arquitetura possíveis de OLED e PLED são enormes, podendo variar números de camadas, espessuras e tipos de materiais em cada uma delas, incluindo a variação dos substratos podendo ser rígidos ou flexíveis. A evolução histórica da estrutura desses dispositivos é apresentada na Figura 17. O OLED monocamada é constituído apenas de uma camada orgânica (*EL emitting layer*, camada emissora) entre o ânodo e o cátodo. Um dos primeiros relatos de LEDs monocamada utilizando polímeros pode ser observado no artigo de Friend et al,<sup>82</sup> tendo como camada ativa o poli (p-fenileno-vinileno) (PPV). Nesta configuração o material da camada ativa deve possuir além da propriedade alta eficiência quântica para fotoluminescência, mas também boas propriedades de transporte de cargas (buracos e elétrons). No entanto, na maioria dos casos, esses materiais possuem diferentes mobilidade de transporte entre elétrons e buracos, fazendo com que o local da recombinação ocorra por toda a espessura do material, principalmente próximo à interface de um dos eletrodos, contribuindo sensivelmente para o aumento das perdas de cargas. O fraco desempenho deste dispositivo forçou o desenvolvimento do OLED bicamada adicionando uma camada de transportador de buraco (*HTL*) entre o ânodo e a camada ativa, evitando as perdas de cargas. Neste caso a camada deve ter propriedades de eletroluminescência e transporte de elétrons. Há também o OLED tricamada, onde uma camada de *HTL* e *ETL* é inserida. Geralmente essa estrutura é a mais usada para os materiais emissores, mas que não possuem altas propriedades de transporte de portadores de cargas. Posteriormente, a fim de aumentar a eficiência eletroluminescente desses dispositivos, configurações de heteroestruturas com multicamadas foram desenvolvidas melhorando o transporte e confinamento de éxciton, com a inserção de novas camadas intermediária como *HIL* (*Hole Injection Layer*, camada injetora de buraco) e *EIL* (*Electron Injection Layer*, camada injetora de elétrons) visam aumentar a injeção de portadores de cargas dentro do dispositivo, bem como também a camada *HBL* (*Hole Blocking Layer*, camada bloqueadora de buraco), a qual visa otimizar a região de recombinação das cargas. As várias combinações dessas camadas na construção do OLED e PLEDs elimina a fuga de portadores de cargas, bem como um *quenching* de éxciton (estados excitados são geralmente *quenched* (aniquilado) na interface da camada orgânica/metal). No entanto, estruturas multicamadas muitas vezes aumentam as tensões de operação dos OLEDs e PLEDs. Dopagem química quer com doadores de elétrons

(para materiais de transporte de elétrons) ou receptores de elétrons (para materiais de transporte buraco) pode reduzir significativamente a queda de tensão através desses filmes. Para resolver esse problema, K. Leo (2002)<sup>83</sup> e seu grupo propuseram a inserção de camadas intermediárias dopadas, com ETL (e/ou EIL) dopado tipo n e HTL (e/ou HIL) dopado tipo p. Estes dispositivos de estrutura PIN mostram alta eficiência luminosa ( $\sim 86 \text{ lm/W}$ )<sup>84</sup> e baixas tensões de operação (3,10V).<sup>20,24,85</sup>

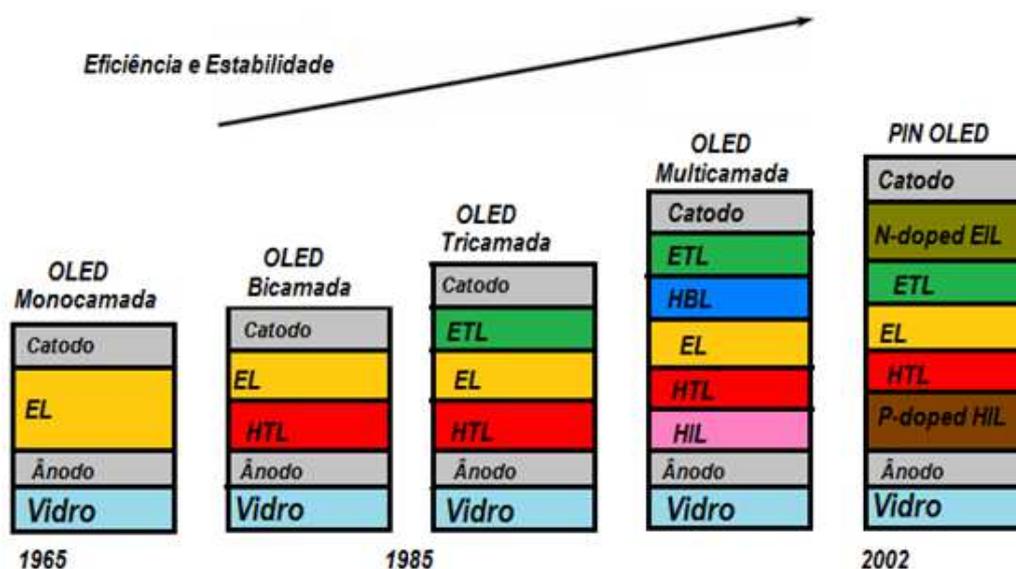


Figura 17: Evolução das estruturas dos dispositivos OLEDs. (EL = camada emissora, HTL = camada transportadora de buraco, ETL = camada transportadora de elétrons, HIL = camada injetora de buraco, HBL = camada bloqueadora de buraco). Adaptada das referências [24 e 85].<sup>24,85</sup>

### 2.5.2 – Princípios básicos de funcionamento dos OLEDs e PLEDs.

O desempenho dos dispositivos OLEDs e PLEDs depende das propriedades de injeção e transporte de cargas nas interfaces entre as camadas poliméricas e os eletrodos de contato. Esta interface pode tornar-se uma barreira para os portadores de cargas e quanto maior esta barreira mais difícil será a injeção de portadores na camada ativa. Assim a busca por novas combinações de camadas poliméricas tem como objetivo minimizar esta barreira e, juntamente, a energia exigida para que os portadores gastem ao “saltar” do eletrodo para a camada emissiva para a recombinação elétron-buraco, gerando luz.

Para a realização deste trabalho, é necessária uma melhor compreensão do comportamento elétrico e óptico em sistemas orgânicos, que são fundamentais no desempenho de dispositivos orgânicos. No que se refere ao processo de injeção de portadores,

é necessário que o cátodo tenha uma função trabalho relativamente baixa, sendo o mais usado na fabricação do dispositivo o alumínio (Al), de forma a facilitar a injeção de elétrons, diminuindo a barreira de potencial entre o cátodo e o nível LUMO do material orgânico. Já o ânodo requer um eletrodo com uma função trabalho relativamente alta, sendo os mais usados os TCOs (óxidos condutivos transparentes, exemplo o ITO), de forma a diminuir a barreira de potencial entre o ânodo e o nível HOMO do polímero, melhorando a injeção de buraco. Se uma injeção de carga for deficiente pode originar um excesso de corrente de um dos portadores, contribuindo para um aumento de recombinação não radiativas devido à interação dos éxcitons com o excesso de carga.

No processo de transporte de cargas, os elétrons injetados no LUMO são dirigidos através do campo elétrico em direção ao contra-eletrodo. A mobilidade dos portadores é relacionada à facilidade destes se movimentarem ao longo da cadeia polimérica, as quais são normalmente comparadas com “espaguete”, totalmente enoveladas, resultando num transporte desordenado de cargas nos materiais orgânicos. Neste processo os elétrons “saltam” de uma cadeia para outra fazendo com que a mobilidade seja limitada pela distância entre as cadeias poliméricas. Nestes sistemas orgânicos, os movimentos dos portadores de carga geralmente envolvem os processos de *hopping* (saltos) entre cadeias e/ou tunelamento limitado por barreiras de energia (*energy-limited tunneling*). Além do mais, há a possibilidade de existir estados de energia no interior do *gap* devido a impurezas (processo de dopagem) chamados de *traps* (armadilhas), os quais capturam e limitam o transporte de cargas (*Trap Charge Limited*).<sup>86-90</sup>

Em experimentos, I. D. Parker<sup>91</sup> constatou que as características da curva  $I \times V$  (corrente vs tensão) dos diodos poliméricos não dependiam da tensão aplicada, mas sim do campo elétrico aplicado. Esta análise leva a crer num modelo de tunelamento no processo de injeção de portadores em ambas as interfaces eletrodo/polímero. Segundo Heeger et al.<sup>92</sup>, de modo geral, a função trabalho de ambos os eletrodos, ânodo e cátodo, devem alinhar com as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  do polímero, respectivamente. No entanto isso não ocorre com exatidão e uma barreira é formada na injeção dos portadores, ocorrendo uma combinação de emissão termiônica (mecanismo de Schottky-Richardson)<sup>18,93</sup> e tunelamento (emissão de campo tipo Fowler-Nordheim)<sup>93</sup>. No entanto ainda há muitas incertezas em relação a qual modelo rege a injeção de portadores de cargas em diodos poliméricos.<sup>94</sup>

O processo de emissão de luz (luminescência) de um material ocorre devido à recombinação radiativa de portadores de carga, par elétron-buraco, entre níveis de energia bem definidos deste material. Pode ocorrer a fotoluminescência, quando a emissão é devida à

excitação a partir de fótons, ou pode ocorrer a eletroluminescência, quando a emissão da luz ocorre quando a excitação é devido a ação de um campo elétrico. A eletroluminescência é o fenômeno responsável pela emissão em dispositivos OLEDs e PLEDs, o qual envolve vários processos que vai desde a injeção de portadores de cargas até sua recombinação radiativa. A Figura 18 apresenta o esquema do processo de eletroluminescência nos materiais orgânicos. A sequência inicia na injeção de portadores de cargas nas camadas adicionais (HTL e ETL) ou diretamente na camada ativa polimérica, dependendo da estrutura do dispositivo. Elétrons são injetados do cátodo para o nível LUMO do polímero enquanto buracos são injetados do ânodo para o HOMO. Os portadores de cargas migram de camada a camada até formarem um estado ligado neutro denominado de éxciton na camada ativa emissora. Estes éxcitons podem formar estados moleculares excitados singleto com a maior probabilidade de decaimento radiativo, ou formar estados moleculares excitados tripleto com a maior probabilidade de decaimento não radiativo para o estado fundamental. A recombinação dos portadores no decaimento radiativo da origem à emissão de fótons com frequência  $\nu$  que depende do *gap* de energia do polímero.<sup>22,93</sup>

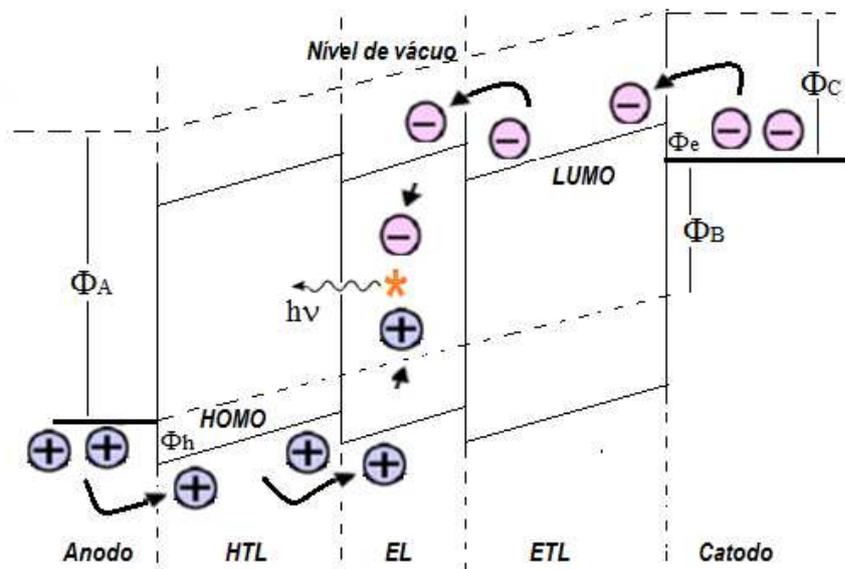


Figura 18: Processo de transporte de carga e eletroluminescência de um PLED tricamada. ( $\Phi_A$  = função trabalho do ânodo;  $\Phi_C$  = função trabalho do cátodo;  $\Phi_h$  = barreira para a injeção de buracos;  $\Phi_e$  = barreira para a injeção de elétrons;  $\Phi_B$  = altura da barreira do potencial *built-in*). Adaptado de [17].<sup>17</sup>

O uso de eletrodos com diferentes funções de trabalho melhora injeção de portadores de carga, mas por outro lado leva o aparecimento de um potencial de *built-in*  $V_B$  não negligenciável através da camada orgânica. Esta barreira de potencial é igual à diferença da

função trabalho dos dois eletrodos e reduz o potencial externo aplicado  $V_{ex}$ , de forma que só existirá um balanço não nulo de corrente elétrica de *drift* na direção de *forward bias* (polarização direta) se o potencial  $V_{ex}$  for superior que  $V_B$ , obtendo assim um potencial efetivo  $V_{ef}$  dado por  $V_{ef} = V_{ex} - V_B$ .<sup>17</sup>

*"Enquanto houver vontade de lutar haverá esperança de vencer."*

*Santo Agostinho.*

### **3. CAPÍTULO 3 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS, MATERIAIS UTILIZADOS E AMOSTRAS**

Neste capítulo são apresentados os procedimentos utilizados para obtenção das amostras, juntamente com as técnicas e metodologias experimentais empregadas para caracterizações. Na seção 3.1 são apresentadas as técnicas utilizadas em laboratório na fabricação dos PLEDs. A seção 3.2 descreve os materiais, as respectivas sínteses e concentrações utilizadas neste trabalho. Por fim, na seção 3.3 são mostrados os métodos e técnicas pelos quais as amostras foram caracterizadas.

#### **3.1 – Técnicas**

##### **3.1.1 – Técnica de decapagem de Óxido**

O processo de decapagem de lâminas de vidro recoberta com uma camada fina de óxido transparente condutor é realizado com o intuito de definir a geometria dos dispositivos. O layout pode ser desenhado com a ajuda de fitas adesivas, tinta ou esmalte cobrindo a região onde se queira manter o óxido. Neste trabalho utilizamos o esmalte. Em seguida, sobre o substrato foi passada uma pasta contendo 0,4580 g de zinco (Zn) em 0,5 mL de água ultra-pura. Logo após, mergulhou-se o substrato com a pasta de zinco em uma solução de ácido clorídrico (HCl) de concentração 1 mol/L por cerca de 30s (segundos) para a corrosão do óxido desprotegido do esmalte. O zinco na presença de HCl libera hidrogênio, que reduz o óxido sobre o substrato. Posteriormente, o HCl dissolve o metal originado na redução do óxido. Após este procedimento, o substrato passou por um processo de lavagem utilizando acetona para retirar o restante de esmalte. O processo é demonstrado na Figura 19.

O óxido mais utilizado como ânodo na fabricação de PLEDs é o ITO (óxido de índio dopado com estanho), devido a suas propriedades de boa transparência, baixa resistência de folha  $\sim 10-60 \Omega/\square$ , e função trabalho de  $\sim 4,7 \text{ eV}$ , cujo valor é compatível com o nível de

HOMO de alguns polímeros que são aplicados neste tipo de dispositivos. Um óxido alternativo ao ITO é o FTO (óxido de estanho dopado com flúor), o qual possui características similares ao do ITO como: resistência de folha 10-60  $\Omega/\square$ , função trabalho de  $\sim 4,4$  eV e boa transparência (mais que 80% de transmitância na região visível do espectro).



Figura 19: (a) Processo de decapagem de FTO. (b) layout pronto.

### 3.1.2 – Processo de Hidrofilização e limpeza de substrato

Após o processo de decapagem foi realizada a limpeza dos substratos utilizando detergente neutro líquido, água ultra-pura e álcool isopropílico. A hidrofilização é um processo de limpeza padrão com o intuito de remover quaisquer contaminantes da superfície. Nesta etapa os substratos foram imersos numa solução de  $H_2O$  (ultra-pura):  $H_2O_2$  (peróxido de hidrogênio):  $NH_4OH$  (Hidróxido de amônio) na razão de 5:1:1 na temperatura de  $80^\circ C$  por cerca de 1 hora. Logo após lavaram-se os substratos com abundante água ultra-pura, garantindo a ausência de impurezas e melhor aderência dos filmes poliméricos.

### 3.1.3 – Deposição de filme por *spin-coating* e *casting*.

O *spin-coating* (Figura 21.a) é uma das técnicas de deposição de filmes finos por centrifugação e com espessura uniforme. Consiste em colocar uma gota de uma solução na superfície de um substrato em rotação com intuito de espalhar. A evaporação rápida do solvente resulta num filme fino com espessura uniforme em segundos (aproximadamente 10 a 100nm). A Figura 20.a mostra o equipamento de fabricação *Chematec Technology* utilizado

neste procedimento. O polímero PEDOT:PSS (Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poli(4-estireno sulfonato)) (Figura 20.b), obtido comercialmente da empresa Sigma-Aldrich (dispersão aquosa a 1,3 %), foi depositado através desta técnica como camada transportadora de buracos (HTL), discutido anteriormente no item 2.5.1, com os parâmetros no *spin-coater* de 3000 rpm por 60 segundos de rotação. Após a deposição as amostras foram aquecidas a 120°C por uma 1 hora em uma estufa à vácuo.

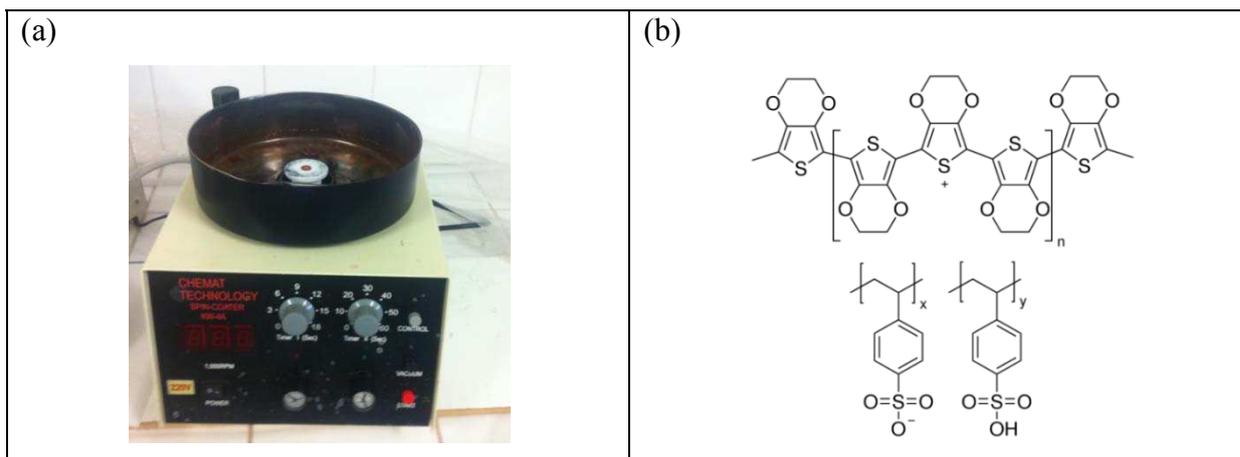


Figura 20: (a) Equipamento *spin-coater* utilizado na deposição de filme *spin-coating*. (b) Representação da fórmula estrutural do PEDOT:PSS.

A técnica *casting* (Figura 21.b) consiste no gotejamento e espalhamento da solução polimérica sobre um substrato utilizando uma micropipeta. Em seguida a amostra é colocada na estufa a vácuo, onde é evaporado o solvente formando um filme sobre a superfície do substrato. Este método não é eficiente na construção de filmes muito finos devido a não uniformidade, alto grau de desordem estrutural e falta de controle de espessura (aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ ).

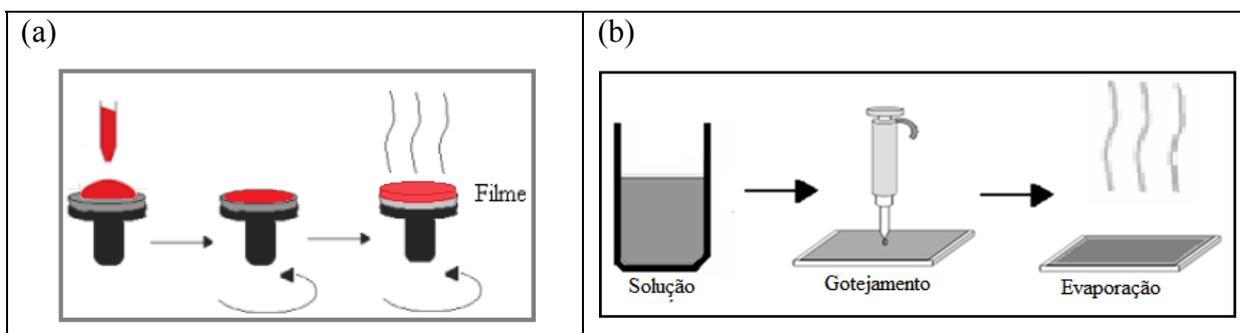


Figura 21: Representação esquemática das técnicas: (a) *spin-coating* e (b) *casting* para a preparação de filmes poliméricos

### 3.1.4 – Metalização

O processo de metalização é realizado na câmara fechada (maior) da evaporadora apresentada na Figura 22, composta por duas bombas de vácuo produzindo as etapas de pré-vácuo (acionando a bomba mecânica por cerca de 5 horas) chegando à  $\sim 2,5 \times 10^{-2}$  mbar e alto-vácuo (acionando a difusora por cerca de 2 horas) chegando a aproximadamente  $\sim 8 \times 10^{-3}$  mbar. A condição de alto-vácuo é primordial para a uma boa evaporação dos metais. Por fim, o processo de metalização é feito através do controle de aplicação da corrente elétrica no suporte onde se encontra o metal a ser evaporado. Através do visor da cúpula é possível observar todo o processo.

Com este equipamento é possível evaporar diferentes metais conforme a amostra desejada. Para a evaporação de eletrodo cátodo, o material escolhido deve possuir um valor baixo de função trabalho compatível com o nível LUMO dos polímeros empregados em PLEDs. O material mais utilizado é o alumínio (Al  $\sim 4,1$  eV), o qual também utilizamos na fabricação dos dispositivos deste trabalho. Para tal, foi utilizada uma máscara (Figura 22.b) com o formato do eletrodo desejado a fim de quando o alumínio for evaporado e agregado na superfície da amostra resulte em um filme com uma forma definida. Também utilizamos este procedimento de evaporação para produzir filmes fino de cobre (Cu) sobre poliéster transparente com o intuito de desenvolver um estudo de um novo eletrodo a ser empregado em PLEDs. Nesta evaporação não utilizamos máscaras.

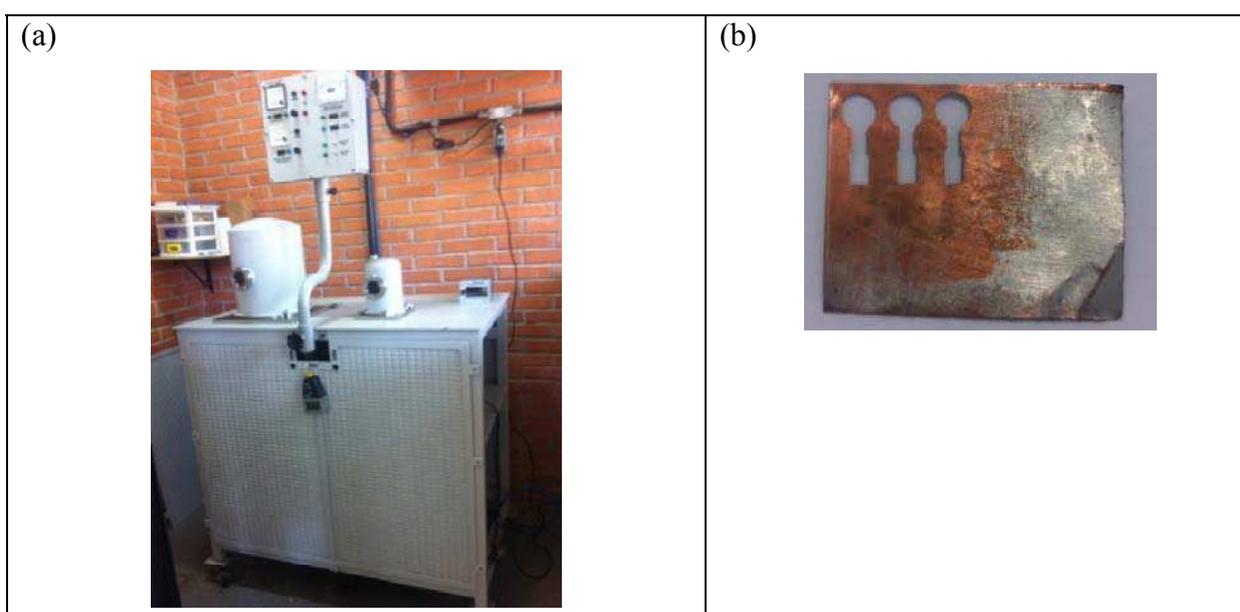


Figura 22: (a) Equipamento utilizado na evaporação de metais. (b) Máscara utilizada na evaporação do Alumínio.

## 3.2 – Materiais e Dispositivos

### 3.2.1 – MEH-PPV

O MEH-PPV (poli[2-metoxi-5-(2-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno vinileno]) é um polímero semicondutor luminescente derivado do polímero PPV poli(p-fenileno vinileno), obtido através da introdução de radicais laterais em sua cadeia principal diminuindo o *gap* e levando a emissão na região do laranja ao vermelho. A fórmula estrutural do MEH-PPV é representada na Figura 23. A energia de *gap* relatado na literatura <sup>95</sup> é de ~2,18 eV (usando como solvente o clorofórmio), sendo a energia correspondente ao HOMO e LUMO de aproximadamente 5,3 e 3,0 eV, respectivamente.

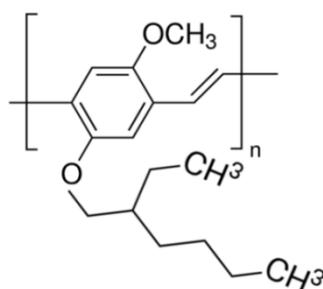


Figura 23: Representação da fórmula estrutural do MEH-PPV.

### 3.2.2 – PLED/MEH-PPV

Os dispositivos PLEDs foram fabricados em uma estrutura sanduíche entre o óxido de índio-estanho (ITO, ânodo) e o alumínio (Al, cátodo). Os substratos de vidro revestido de ITO (Merck, resistência de folha de 30  $\Omega$ ) passaram pelo processo de decapagem deixando o óxido apenas no centro do substrato e logo após foram limpos por sucessivos tratamentos de banho de ultra-som em acetona, etanol, detergente (Hellmanex) e água ultra-pura Milli-Q. Uma camada de espessura de aproximadamente 50 nm de PEDOT:PSS (Bayer) foi depositado sobre o ITO por *spin-coating*. Depois de ser aquecida numa placa quente durante 1 hora a 120°C, o substrato foi transferido para uma *glove box* em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>). O MEH-PPV (Mn = 40000-70000, Aldrich) foi purificado pela dissolução em tetraidrofurano (THF) (1g/100mL), seguido por filtração e precipitação utilizando metanol e secagem num forno a vácuo a uma temperatura de 65°C. O filme de MEH-PPV de espessura 50 nm foi depositado

por *spin-coating* utilizando uma solução com clorobenzeno (10mg/mL) sobre o PEDOT:PSS. Os dispositivos foram mantidos em alto vácuo ( $5 \times 10^{-6}$  mbar) durante pelo menos 2 horas antes da evaporação térmica do alumínio (Al) com espessura de 40 nm através de uma máscara proporcionando dispositivos com áreas ativas de  $7,1 \text{ mm}^2$ . A Figura 24 mostra a estrutura deste dispositivo PLED. O estudo sobre as influências de parâmetros como campo elétrico, temperatura de relaxação molecular, interfaces, processos térmicos e pressão positiva sobre o desempenho de PLEDs foi realizado utilizando este dispositivo.

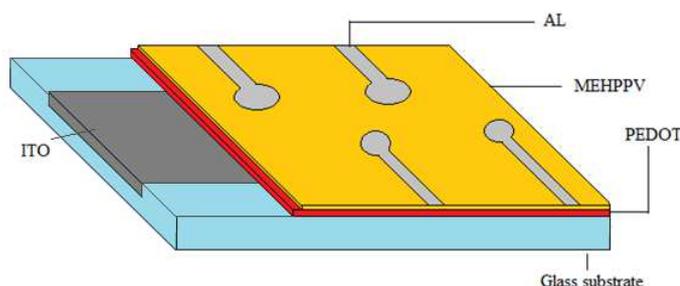


Figura 24: Estrutura do PLED ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/AL.

Foram realizadas medidas de fotoluminescência (PL), eletroluminescência (EL) e elipsometria de emissão (EE) com o dispositivo PLED colocado dentro de um criostato de ciclo fechado de gás Hélio a  $10^{-3}$  mbar, o qual permitiu o controle da pressão exercida sobre a amostra e também o desempenho das medidas a temperaturas entre 40 e 410K. A PL foi medida com excitação através do substrato transparente, na área do eletrodo de Al, utilizando um laser de argônio da marca Coherent modelo Innova 70C, emitindo a faixa de 457 e 514 nm. A luz emitida foi guiada por um conjunto de lentes até o espectrômetro USB2000 Ocean Optics. Filtro passa-alta com *cutoff* em 475 e 550 nm, foram colocados em frente do espectrofotômetro para cortar o comprimento de onda de excitação correspondente. As medidas de elipsometria de emissão foram desempenhadas inserindo uma placa de quarto de onda e um polarizador linear fixo (polarização vertical na referência do laboratório) no caminho óptico da PL. Resumidamente, o modo de operação da medida consiste em gravar a intensidade PL, enquanto varia o ângulo entre a placa de quarto de onda e do polarizador com um goniômetro. Os ângulos foram variados de  $0^\circ$  a  $360^\circ$  em passos de  $10^\circ$ . Também foram realizadas medidas elétricas como curvas de corrente-tensão (I x V) e de eletroluminescência.

### 3.2.3 – LaPPS 16

O polímero conjugado luminescente poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodiilvinileno-alt-1,4-fenilenovinileno) (PDHFPPV), ou LAPPS16 foi sintetizado pela reação de Wittig entre o tereftaldicarboxaldeído e o 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio)metil]-9,9'-di-n-hexilfluoreno como descrito na literatura.<sup>28,96</sup> O LAPPS16 foi fornecido pela professora Dra. Leni Akcelrud da Universidade Federal do Paraná. A estrutura química é apresentada na Figura 25. A proporção utilizada no processamento das amostras foi uma solução contendo 3mg em 5ml de tolueno.

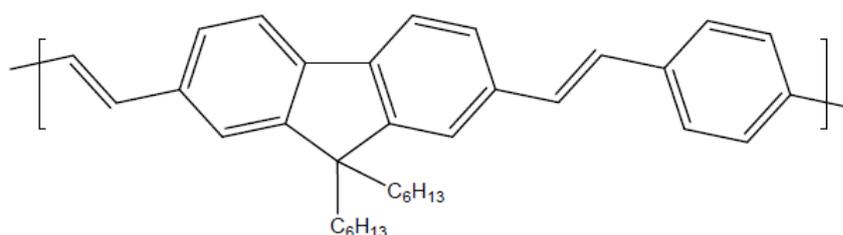


Figura 25: Estrutura química do LaPPS16.

### 3.2.4 – PLED/LAPPS16

Para a produção do dispositivo PLED, utilizamos substratos contendo o óxido condutor transparente (FTO), o qual passou pelos processos de decapagem (Figura 19), hidrofilição e limpeza (item 3.1.2) e deposição do PEDOT:PSS por *spin-coating* (item 3.1.3) passando pelo tratamento térmico de 1 hora a 120°C em uma estufa. O filme de LAPPS16 foi preparado pelo método de *casting* (gotejamento das soluções) e colocado novamente dentro de uma estufa abrigada da luz para a evaporação do solvente em temperatura ambiente. Por último, sobre a amostra foi evaporada uma fina camada de alumínio (Al) com ajuda de uma máscara proporcionando dispositivos com áreas ativas de 7,1 mm<sup>2</sup>. Todo o processamento da amostra foi realizado no laboratório do Grupo de Espectroscopia de Materiais (GEM) da Universidade Federal de Uberlândia. A Figura 26 mostra o dispositivo pronto.



Figura 26: Dispositivo PLED produzido contendo o LAPPS16 como camada ativa.

Foram realizadas medidas de fotoluminescência (PL), eletroluminescência (EL) com o dispositivo PLED colocado dentro de um criostato de ciclo fechado de gás Hélio a  $10^{-3}$  mbar, o qual permitiu a realização das medidas nas temperaturas entre 60 e 290K. A PL foi medida com excitação através do substrato transparente, na área do eletrodo de AL, utilizando um laser de argônio da marca Coherent modelo Innova 70C, emitindo a faixa de 457 nm. A luz emitida foi guiada por um conjunto de lentes até o espectrômetro USB2000 Ocean Optics. Filtro passa-alta com *cutoff* em 475 nm foram colocados em frente do espectrofotômetro para cortar o comprimento de onda de excitação correspondente. Também foram realizadas medidas elétricas como curvas de corrente-tensão (IxV) e de eletroluminescência.

### 3.2.5 – $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$

Um dos motivos do interesse por filmes finos de seleneto de cobre é devido a suas propriedades ópticas e elétricas adequadas para aplicação em tecnologias de células solares.<sup>97,98</sup> Este material aparece em diferentes composições estequiométricas ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ ,  $\text{CuSe}$  e  $\text{CuSe}_2$ ) e não estequiométricas ( $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ), podendo ser preparados por vários métodos.<sup>99</sup> O  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  é um material semiconductor tipo-p com valor de energia de *gap* de aproximadamente 2,3 eV,<sup>100-102</sup> podendo também ser empregado na produção de dispositivos híbridos usado na conversão de energia solar.<sup>103</sup>

Para preparar os filmes de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , primeiramente evaporamos uma fina camada de cobre sobre filme de poliéster (transparência de retroprojeter). Para este fim utilizamos os procedimentos citados no item 3.1.4. Esta fina camada apresentou uma leve transparente e condução elétrica. Para o processo de síntese dos filmes foi necessário a preparação de uma solução de selenossulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ ). Nesta preparação utilizamos 5g de selênio (Se) e 12g de sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) em 150 mL de água ultra-pura em um balão de fundo redondo com junta. Este balão foi colocado em uma manta térmica e acoplado a um

condensador Allhin (bola) pelo qual passava um fluxo contínuo de água. A solução foi mantida em fervura por 12h. Fizemos um teste para checar a quantidade de Selênio na solução de selenossulfato de sódio, e obtivemos 0,039g de Se em 5mL de  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ , o que corresponde a uma boa quantidade para a realização da síntese de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ .

Os filmes de seleneto de cobre ( $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ) foram preparados usando a técnica de deposição por banho químico (CBD – *bath chemical deposition*), onde a amostra contendo o filme de cobre (Cu) evaporado é presa por uma garra e mergulhada por aproximadamente 1 minuto em uma solução de 8,0 mmol/L de selenossulfato de sódio dentro de um béquer e agitada no fundo por um agitador magnético. A fim de manter o procedimento a uma temperatura abaixo da ambiente ( $\sim 5^\circ\text{C}$ ) o béquer de  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  foi mantido dentro de outro béquer contendo água refrigerada. A Figura 27 mostra o aparato para a síntese de uma amostra do filme de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . A síntese é vista à olho nu, com a mudança da cor da amostra. Logo após a amostra é lavada com água ultra-pura. Sob estas condições, a composição dos filmes formados por CBD consiste em berzelianita,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ .<sup>103</sup> Devido à boas propriedades elétricas, transparência e flexibilidade realizamos um estudo utilizando filmes de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  a fim de propor uma alternativa de eletrodo na produção de dispositivos PLEDs.



Figura 27: À esquerda o aparato para a síntese de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . À direita amostras de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ .

### 3.2.6 – PLED/ $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$

Para a produção dos dispositivos PLEDs, primeiramente realizamos os contatos elétricos nos substratos de seleneto de cobre, utilizando fios de cobre niquelado, cola de prata e cola epóxi para cobrir, isolar e fixar o contato entre o filme e o fio (ver Figura 28.a). Logo após os substratos contendo o seleneto de cobre passou pelo processo de limpeza com água-

ultra e sobre alguns dos substratos foi depositado o PEDOT:PSS por *spin-coating* (item 3.1.3) passando pelo tratamento térmico de 1 hora a 120°C em uma estufa. O MEH-PPV utilizado neste trabalho foi obtido comercialmente da Aldrich e dissolvido em clorofórmio numa concentração de 3,3 mg/mL. Os filmes de espessura de ~200nm foram obtidos pela técnica *spin-coating* (item 3.1.3) numa rotação de 1400 rpm durante 60s a 20% de umidade no ambiente. Por último, sobre as amostras foi evaporada uma fina camada de alumínio (Al) com ajuda de uma máscara proporcionando dispositivos com áreas ativas de 7,1 mm<sup>2</sup>. Diodos sobre cobre também foram produzidos. Todo o processamento das amostras foi realizado no laboratório do Grupo de Espectroscopia de Materiais (GEM) da Universidade Federal de Uberlândia. Os três tipos de dispositivos montados para este estudo é apresentado na Tabela 3.

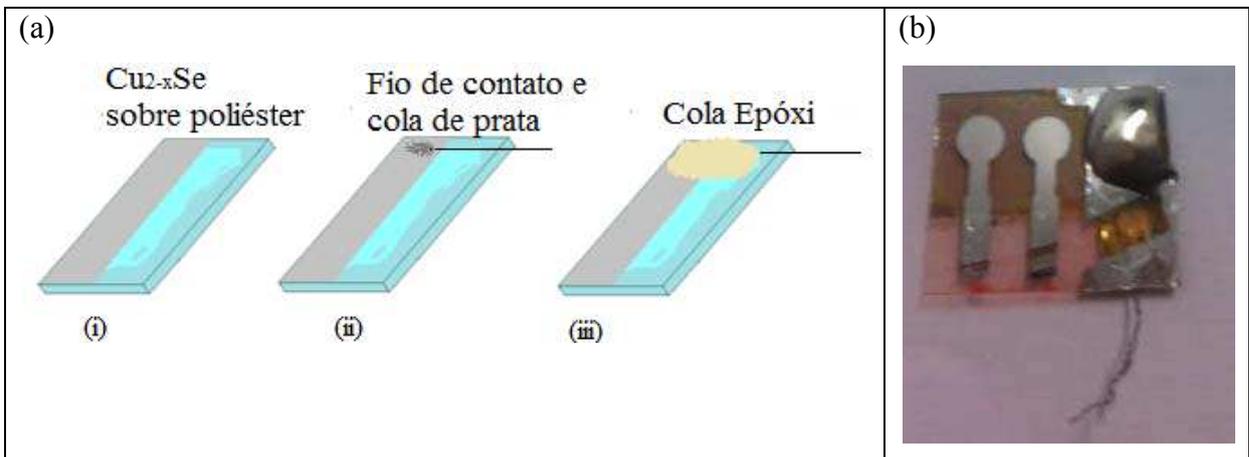


Figura 28: (a) Processo de fabricação dos contatos elétricos: (i) substrato com o filme de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , (ii) fixação dos fios de cobre utilizando cola de prata e (iii) revestimento dos contatos utilizando cola Epóxi. (b) Foto do dispositivo pronto

Tabela 3: Esquema dos dispositivos PLEDs montados neste trabalho.

Substrato: Filme de poliéster		
Cu/PEDOT:PSS/ MEH-PPV/Al	$\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ /PEDOT:PSS/ MEH-PPV/Al	$\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ /MEH-PPV/Al

Foram realizadas medidas de absorção óptica, voltametria cíclica (VC), AFM, quatro pontas, estabilidade de corrente elétrica (I<sub>xt</sub>) e corrente-tensão (I<sub>xV</sub>) para a caracterização do filme de Cu<sub>2-x</sub>Se, bem como também medidas de absorção óptica, corrente-tensão (I<sub>xV</sub>) em função da temperatura da amostra (90-370K) e eletroluminescência (EL) com o dispositivo PLED colocado dentro de um criostato de ciclo fechado de gás Hélio a 10<sup>-3</sup> mbar. Também realizamos medidas de PL para três amostras distintas: filme de MEH-PPV, filme de Cu<sub>2-x</sub>Se e filme contendo Cu<sub>2-x</sub>Se/MEH-PPV. A medida foi feita com excitação através do substrato transparente, utilizando um laser de argônio da marca Coherent modelo Innova 70C, emitindo a faixa de 514nm e um laser da marca LaserLine iZi emitindo a faixa de 405nm. A luz emitida foi guiada por um conjunto de lentes até o espectrômetro USB2000 Ocean Optics. Filtro passa-alta com *cutoff* em 515nm e 400nm foram colocados em frente do espectrofotômetro para cortar o comprimento de onda de excitação correspondente.

### 3.3 – Métodos

#### 3.3.1 – Absorção

A medida de absorção óptica é uma técnica espectroscópica na qual o espectrofotômetro detecta a luz transmitida pela amostra (veja o item 2.2.1), cuja intensidade é gravada através do sistema de aquisição de dados em um microcomputador. O equipamento utilizado neste trabalho foi o espectrofotômetro UV-VIS 800XI Femto, como mostrado na Figura 29, disponibilizado pelo Grupo de Espectroscopia de Materiais (GEM) do Instituto de Física da UFU. Este aparelho pode efetuar leituras de absorbância ou transmitância em uma região de comprimento de onda entre 190 e 1100 nm. Primeiramente, se faz uma medida para a linha de base com a varredura do espectro da lâmpada sem a amostra (ou do substrato sem a deposição da amostra), em seguida repete-se o experimento com a presença da amostra. Realizamos esta medida a fim de obter informações sobre o comprimento de onda de absorção para cada material em análise.



Figura 29: Espectrofotômetro Femto 800XI utilizado nas medidas de absorção.

Os parâmetros ópticos de alguns materiais, tais como coeficiente de absorção ( $\alpha$ ), *gap* de energia ( $E_g$ ) e energias de HOMO e LUMO podem ser obtidos através da utilização das técnicas de espectroscopia óptica e eletroquímica. Na espectroscopia óptica, o processo de absorbância mede a diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado no momento que a radiação eletromagnética é absorvida por elétrons. Os métodos para obtenção e cálculo do valor do *gap* óptico de energia entre o estado fundamental e excitado dos materiais são geralmente difíceis, no entanto, comumente é aceita uma aproximação considerando os limites do espectro de absorção (*absorbance edge*).

Partindo do pressuposto de que a probabilidade de transição se torne constante perto da borda de absorção, Jan Tauc mostrou a relação do coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) e o *gap* óptico de energia ( $E_g$ ) para materiais amorfos<sup>104</sup> é dado pela seguinte equação, também chamada de relação de Tauc:<sup>105,106</sup>

$$\alpha hv = A_o(hv - E_g)^n \quad (76)$$

onde  $A_o = \left[ \frac{e^2}{nch^2m_e^*} \right] (2m_r)^{3/2}$  e  $\alpha = \frac{2,303}{d} \log(1/T)$

Sendo:

$\alpha$  é o coeficiente de absorção;

$h$  é a constante de Planck;

$v$  é a frequência da onda do fóton incidente;

$A_o$  é uma constante de proporcionalidade;

$d$  é a espessura da amostra (ou o caminho percorrido pela luz);

$T$  é a transmitância (Absorbância  $A = -\log T$ );<sup>107</sup>

$m_e^*$  é a massa efetiva dos portadores de carga;

$m_r$  é a massa reduzida dos portadores de carga (do par elétron-buraco);

$n$  é uma constante cujo valor é determinado a partir da natureza da transição óptica: <sup>106</sup>

$n=1/2$  para transição direta permitida (*gap* direto);

$n=3/2$  para direta proibida;

$n=2$  para transição indireta permitida;

$n=3$  para indireta proibida)

A literatura reporta a ampla utilização desta metodologia na obtenção do  $E_g$  de materiais semicondutores considerando, principalmente a transição direta permitida, <sup>98,101,107-111</sup> cuja equação final é dada por:

$$\alpha h\nu = A_o(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (77)$$

Os dados fornecidos pelo espectro de absorção possibilitam a apresentação gráfica da Equação 77. Este gráfico também é conhecido como *Tauc plot* e é utilizado para determinar a energia *gap* dos materiais através da extrapolação de uma reta na região linear da curva  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$ . O valor de  $E_g$  pode se estimado pela interceptação da reta no ponto onde  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ . Utilizamos esta metodologia a fim de obter as propriedades ópticas do  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ .

### 3.3.2 – Fotoluminescência

A fotoluminescência é uma técnica espectroscópica onde um elétron após ter sido excitado por um fóton, sofre um decaimento passando do estado excitado para o estado fundamental emitindo uma radiação eletromagnética (veja os tópicos 2.2.1 e 2.2.3). As medidas de fotoluminescência foram realizadas utilizando tanto o laser de íon de Argônio da *Coherent* modelo *Innova 70C* como o laser *LaserLine iZi* como fontes de excitação. A luz monocromática polarizado verticalmente (referencial do laboratório) excita a amostra, cuja luz emitida é colimada por um conjunto de lentes biconvexas e, posteriormente, detectada por um espectrofotômetro portátil *Ocean Optics* modelo USB4000, o qual envia um sinal ao microcomputador que processa e grava o espectro da PL. O aparato experimental é representado na Figura 30. Entre as lentes e o espectrofotômetro colocamos filtro passa alta (referente ao comprimento de onda utilizado no trabalho) para eliminar toda a radiação espalhada pelo laser e um polarizador na direção vertical.

A amostra é fixada dentro de um criostato de ciclo fechado de gás Helio acoplado em um sistema de vácuo composto por uma bomba mecânica e uma bomba turbo-molecular que permite obter pressões da ordem de  $10^{-3}$  mbar (na amostra), permitindo a realização das medidas à temperaturas baixas e sem o contato com o oxigênio, evitando a foto-oxidação comum em filmes poliméricos submetidos à presença da luz. Esta medida foi realizada a fim de obter informações sobre os mecanismos envolvidos nos processos radiativos (emissão de luz) e não radiativos do material excitado com o laser em um dado comprimento de onda de energia igual ou maior que a energia de *gap* do material.

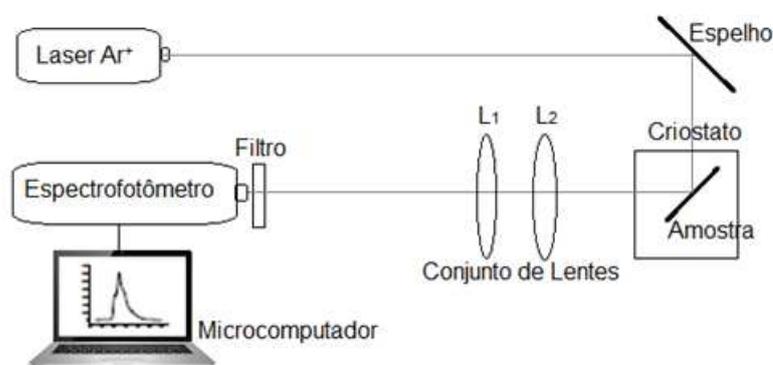


Figura 30: Esquema do aparato experimental utilizado nas medidas de fotoluminescência (PL), onde  $L_1$  e  $L_2$  são lentes biconvexas e polarizador na vertical.

### 3.3.3 – Elipsometria de Emissão (EE)

Para realizar as medidas de elipsometria de emissão EE, utilizamos o mesmo aparato descrito nas medidas de fotoluminescência, no entanto com a inserção de uma placa retardadora quarto de onda acromática (Newport 400-700 nm) no caminho óptico entre o polarizador e o conjunto de lentes biconvexas, como mostra a Figura 31. Essa placa é acomodada em um goniômetro que é girado de  $0^\circ$  a  $360^\circ$ , em torno do eixo de propagação da luz (ângulo formado em relação ao eixo vertical no referencial do laboratório) em passos de  $10^\circ$ . A intensidade é obtida para cada passo angular da placa retardadora e gravada pelo sistema de aquisição do espectrofotômetro.

A medida de EE é um experimento que nos permite definir o estado de polarização da luz emitida pela amostra (veja o tópico 2.4.4). Medindo a intensidade da luz nesses ângulos podemos então determinar os parâmetros A, B, C e D (Equação 62) e conseqüentemente os parâmetros de Stokes (Equação 64). Através desses parâmetros é possível determinar o grau de polarização P (Equação 54), a elipticidade  $\chi$  (Equação 53), o fator de assimetria g

(Equação 75) e o fator de anisotropia  $r$  (Equação 70) da luz emitida. Esta medida foi realizada com intuito de analisar os processos fotofísicos nos materiais luminescentes envolvendo mecanismos de transferência de energia dos portadores fotoexcitados, além de descrever completamente todos os estados de polarização da luz emitida por cada material em análise descritos em termos de observáveis conhecidas como parâmetros de Stokes.

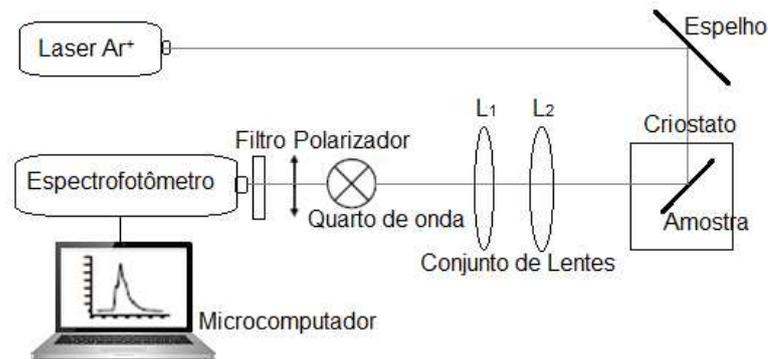


Figura 31: Representação do aparato experimental utilizado na medida de elipsometria de emissão.

### 3.3.4 – Eletroluminescência (EL)

As medidas de eletroluminescência foram realizadas utilizando uma fonte de tensão *Keithley 2410-C* para excitar a amostra com a ação de um campo elétrico, um conjunto de lentes biconvexas para colimar a luz emitida e, posteriormente, detectada por um espectrofotômetro portátil *Ocean Optics* modelo USB4000, o qual envia um sinal ao microcomputador que processa e grava o espectro da EL, como mostra o esquema representado na Figura 32. A amostra é fixada dentro do criostato de ciclo fechado de gás hélio acoplado em um sistema de vácuo, permitindo a realização das medidas em função da variação da temperatura e evitando a foto-oxidação. Este criostato possui contatos elétricos através dos quais os dispositivos são conectados a fonte de tensão. Esta medida foi realizada com o intuito de analisar os processos radiativos (emissão de luz) e não radiativos do material excitado por campo elétrico, bem como também comparar os efeitos causados nos processos de recombinação radiativa entre a PL e EL devido a diferença da forma de excitação do material luminescente, seja por fótons utilizando um laser ou por campo elétrico utilizando uma fonte de tensão.

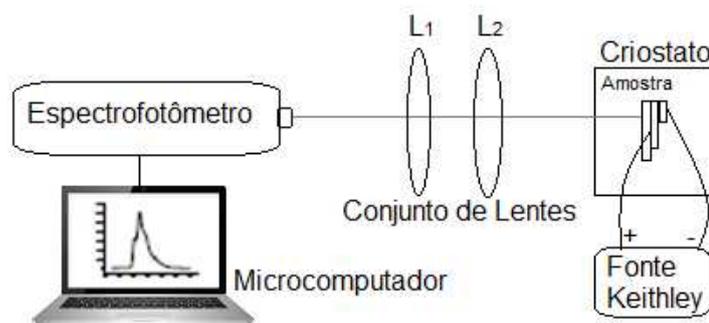


Figura 32: Aparato experimental utilizado nos experimentos de eletroluminescência.

### 3.3.5 – AFM

A Microscopia de Força Atômica (AFM- *Atomic Force Microscope*) é uma importante ferramenta na análise da morfologia superficial em uma escala nanométrica. Consiste numa varredura na superfície da amostra utilizando uma sonda, onde a ponta interage com os átomos da superfície com forças atrativas ou repulsivas. As medidas de AFM foram realizadas através do modo Dinâmico (*tapping mode*) com o intuito de analisar a topologia da superfície (espessura e rugosidade quadrática média dos filmes produzidos). Nesta técnica de AFM a ponta (agulha) do microscópio presa a uma haste (*Cantiléver*) oscila na sua frequência de ressonância varrendo a superfície da amostra. Através das informações obtidas, um software faz o processamento da imagem. Estas medidas foram realizadas no microscópio *Shimadzu SPM-9600* (Figura 33), que se encontra no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física da UFU. Parte da análise foi feita utilizando o programa *free WSxM solutions*.<sup>112</sup> Esta medida foi realizada a fim de obter informações sobre a morfologia das amostras em análise, tal como homogeneidade, rugosidade e alturas dos grãos que formam a superfície do material.



Figura 33: Microscópio *Shimadzu SPM-9600* utilizado nas medidas de AFM.

Neste trabalho realizamos uma análise estatística das imagens de AFM. Foi utilizado estatística de primeira ordem para analisar a topologia da superfície por meio do cálculo da distribuição de alturas na superfície, distribuição da rugosidade quadrática média ( $\sigma_{RMS}$ ), assimetria e curtose. A estatística de segunda ordem foi usada para calcular a função de auto-covariância da altura da superfície.

Estatística de Primeira ordem:

Uma superfície rugosa pode ser descrita matematicamente pela função  $h = h(\vec{r})$ , onde  $h$  é a altura da superfície na posição  $\vec{r}(x, y)$  em relação a uma referência, neste caso a altura média. A introdução de uma função distribuição de altura normalizada  $p(h)$  dada pela Equação 78 nos fornece a probabilidade de encontrar uma altura  $h$  entre  $h$  e  $h + dh$  em relação a algum ponto da superfície.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(h) dh = 1 \quad (78)$$

Diferentes superfícies podem possuir diferentes funções de distribuição, mas devido a sua simplicidade matemática, a função Gaussiana (Equação 79) é mais utilizada para modelar uma superfície de distribuição de alturas aleatórias.

$$p(h) = \frac{1}{\sigma_{RMS}\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(h-\bar{h})^2}{2\sigma_{RMS}^2}\right) \quad (79)$$

Sendo  $\bar{h}$  o valor médio da altura da superfície e  $\sigma_{RMS}$  é rugosidade quadrática média. A partir da função distribuição é possível determinar valores estatísticos numéricos, a fim de descrever propriedades particulares da variável  $h$  de uma superfície. O momento de  $n$ -ésima ordem da variável  $h$  é definido como:

$$\sigma_n = \int_{-\infty}^{+\infty} (h - \bar{h})^n p(h) dh \quad (80)$$

onde  $\bar{h} = \sigma_1$  é a altura média da superfície ou momento de primeira ordem. O momento de segunda ordem é um dos parâmetros mais utilizados na caracterização de superfícies rugosas, também chamado de rugosidade quadrática média e é dado por:

$$\sigma_{RMS}^2 = \sigma_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (h - \bar{h})^2 p(h) dh \quad (81)$$

Momentos de maior ordem podem fornecer informações muito importantes sobre distribuição de alturas. Dentre eles, temos o terceiro e o quarto momento. O terceiro é chamado de *skewness* e é dado por:

$$\sigma_{SK} = \frac{\sigma_3}{\sigma_{RMS}^3} = \frac{1}{\sigma_{RMS}^3} \int_{-\infty}^{+\infty} (h - \bar{h})^3 p(h) dh \quad (82)$$

Este momento mede a simetria de uma distribuição de alturas em torno da altura média ( $\bar{h}$ ) e é adimensional. O sinal do momento, positivo ou negativo, está relacionado à quantidade de picos ou vales com relação à altura média. Ou seja,  $\sigma_{SK}$  positivo representa que a distribuição  $p(h)$  da superfície analisada possui mais picos do que vales, logo distribuição de picos mais deslocada para a região positiva, e  $\sigma_{SK}$  negativo representa distribuição  $p(h)$  das superfícies analisadas com mais vales que picos, ou seja, distribuição mais deslocada para valores negativos.

O momento de quarta ordem, chamada de *kurtosis*, é dado por:

$$\sigma_{KU} = \frac{\sigma_4}{\sigma_{RMS}^4} = \frac{1}{\sigma_{RMS}^4} \int_{-\infty}^{+\infty} (h - \bar{h})^4 p(h) dh \quad (83)$$

Este momento fornece a suavidade da superfície e também é adimensional. O momento  $\sigma_{KU}$  descreve o perfil da distribuição  $p(h)$  ao longo da superfície, relativo a uma superfície perfeitamente aleatória (distribuição Gaussiana), que tem  $\sigma_{KU} = 3$ , chamada de *mesokurtic*. Caso obtenhamos  $\sigma_{KU} < 3$ , dizemos que a distribuição é *platykurtic* (pico pontiagudo) e para  $\sigma_{KU} > 3$ , a distribuição é *leptokurtic* (pico suave).

#### Estatística de segunda ordem

A estatística de segunda ordem nos fornece informação sobre a correlação entre as variáveis entre duas posições distintas  $\vec{r}_1$  e  $\vec{r}_2$ . Superfícies distintas podem possuir o mesmo valor de  $\sigma_{RMS}$  e distribuição de altura  $p(h)$ , mas com frequência de flutuação das alturas diferentes. Portanto, vamos introduzir a função correlação, definida como:

$$G(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} h_1 h_2 p_j(h_1, h_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) dh_1 dh_2 \quad (84)$$

Considerando uma superfície normal (isotrópica), onde  $p(h)$  pode ser aproximado por uma distribuição Gaussiana, a função de  $G(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  depende somente da distância entre  $\vec{r}_1$  e  $\vec{r}_2$ , ou seja:

$$G(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = G(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = G(\rho) \quad (85)$$

A variável independente  $\rho$  é a coordenada de translação. É importante notar que o limite  $G(\rho \rightarrow 0) = \sigma_{RMS}^2$  e em situações onde as superfícies são totalmente aleatórias  $G(\rho \rightarrow \infty) = 0$ .

A correlação lateral ( $\xi$ ) nos fornece a distância em que dois pontos na superfície não podem ser mais considerados correlacionados. Deste modo, quando a distância entre dois pontos for menor que ( $\xi$ ) dizemos que as alturas destes pontos estão correlacionadas, enquanto que se a distância for maior que ( $\xi$ ) as alturas são independentes. O comprimento de correlação lateral pode ser determinado através da equação:

$$G(\xi) = \frac{G(0)}{e} \quad (86)$$

Para melhor entendimento deste método, indicamos a consulta do capítulo “*Statistical Analysis in Homopolymeric Surfaces*” do livro “*Scanning Probe Microscopy*”.<sup>113</sup>

### 3.3.6 Medidas elétricas: Ixt, IxV, Voltametria cíclica e quatro pontas.

A caracterização elétrica dos dispositivos foi feita a partir das medidas de curvas de corrente em função da tensão (IxV), de estabilidade com curvas de corrente em função do tempo (Ixt) variando a temperatura, voltametria cíclica (VC) e medidas de quatro pontas. Estas medidas foram realizadas a fim de obter informações sobre o comportamento elétrico dos filmes e dos dispositivos PLEDs como: resistividade elétrica, resistência de folha, potencial de redução, tensão de operação e altura da barreira formada na interface eletrodo/polímero. A Figura 35 apresenta as fotos dos equipamentos utilizados na

caracterização elétrica das amostras. Para as medidas de ( $I \times V$ ) e ( $I \times t$ ) foi utilizado uma fonte programável Keithley 2410-C (Figura 35.c), a qual permite aplicação de tensão de até  $\pm 1100V$  e corrente na faixa de  $\pm 10 \text{ pA}$  a  $\pm 1,05 \text{ A}$ .

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroquímica muito utilizada na caracterização e análise comportamental eletroquímico dos materiais. Através desta técnica podemos obter informações sobre os potenciais de oxidação e redução de uma espécie eletroativa.<sup>114-116</sup> Esta experiência pode ser feita por meio de três elétrodos constituídos por um elétrodo de trabalho (WE), um contra-elétrodo (CE) e um elétrodo de referência (RE). Estas medidas foram realizadas utilizando o potenciostato modelo *CompactStat* da *IVIUM Technologies* e uma célula eletroquímica contendo três eletrodos: o eletrodo de trabalho (FTO e CuSe), o de referência (Ag/AgCl) e o contra-eletrodo (Platina) à uma taxa de varredura constante de  $50 \text{ mV/s}$ . Os eletrodos são imersos numa solução aquosa de  $\text{LiClO}_4$  (perclorato de lítio) à  $1 \text{ mol/L}$ .

Por último, o método padrão de medir a resistividade elétrica ( $\rho$ ) de um material semicondutor e, conseqüentemente, a resistência de folha ( $R_s$ ) é através das medidas de sonda de quatro pontas (ou quatro terminais). Esta técnica de caracterização é muito utilizado em filmes ultrafinos de semicondutores ( $\sim 100 \text{ nm}$ ) e consiste em uma sonda de quatro eletrodos verticais, pontuais e colineares igualmente espaçados ( $s$ ) em contato no centro do material de resistência desconhecida. As duas pontas externas são utilizadas para transportar a corrente elétrica ( $i$ ) enquanto as duas pontas internas medem a voltagem ( $V$ ). A Figura 34 mostra o arranjo do sistema utilizado.

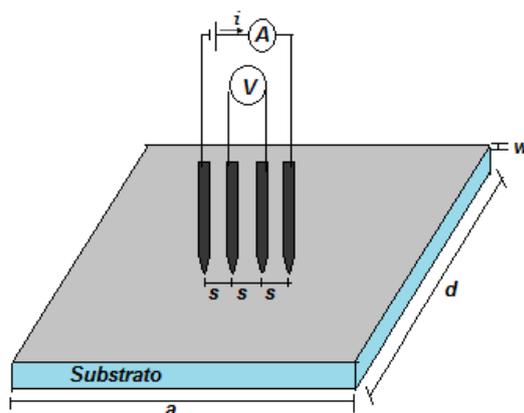


Figura 34: Representação do arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas.

Considerando uma amostra de formato arbitrário, a resistividade elétrica é dada pela Equação 87, onde  $F$  é o fator de correção que este relacionado ao formato (dimensão: circular,

quadrado, retangular, etc.) e arranjo das amostras/substrato (filmes finos depositado sobre substrato condutor ou isolante).

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{i} F \quad (87)$$

Estes fatores de correção são obtidos através da aplicação de varias técnicas matemáticas, no entanto o objetivo deste trabalho não é discutir os métodos empregados nestes cálculos, por isso utilizamos os valores Tabela 4 determinados por *F.M. Smits* em 1958 para filmes finos.<sup>117</sup>

Para este trabalho utilizamos amostras depositadas sobre substratos não condutores (transparência de poliéster), com dimensões retangulares de comprimento  $a$ , largura finita  $d$  e espessura  $w$ . A resistividade elétrica é dada pela Equação 88, para a condição de  $w < 4/10 s$ .<sup>118</sup>

$$\rho = \frac{V}{i} w F \quad (88)$$

A resistência de folha ( $R_s = \rho/w$ ) é dada pela Equação 89 e sua unidade é frequentemente dado por  $\Omega/\square$ .

$$R_s = \frac{V}{i} F \quad (89)$$

Tabela 4: Valores do fator de correção F, retirada das referências [117-118].<sup>117,118</sup>

<b>d / s</b>	<b>a / d = 1</b>	<b>a / d = 2</b>	<b>a / d = 3</b>	<b>a / d ≥ 4</b>
1,0			0,9988	0,9994
1,25			1,2467	1,2248
1,5		1,4788	1,4893	1,4893
1,75		1,7196	1,7238	1,7238
2,0		1,9454	1,9475	1,9475
2,5		2,3532	2,3541	2,3541
3,0	2,4575	2,7000	2,7005	2,7005
4,0	3,1137	3,2246	3,2248	3,2248
5,0	3,5098	3,5749	3,5750	3,5750
7,5	4,0095	4,0361	4,0362	4,0362
10,0	4,2209	4,2357	4,2357	4,2357
15,0	4,3882	4,3947	4,3947	4,3947
20,0	4,4516	4,4553	4,4553	4,4553
40,0	4,5121	4,5129	4,5129	4,5129
∞	4,5324	4,5324	4,5325	4,5324

A fonte de corrente utilizada foi o Keithley 2410-C, o qual possui o modo de operação para 4 terminais. Utilizamos um aparato contendo as quatro pontas de ouro como mostra a Figura 35.d. A voltagem (V) é medida apresentando o valor correspondente diretamente no display digital do equipamento.

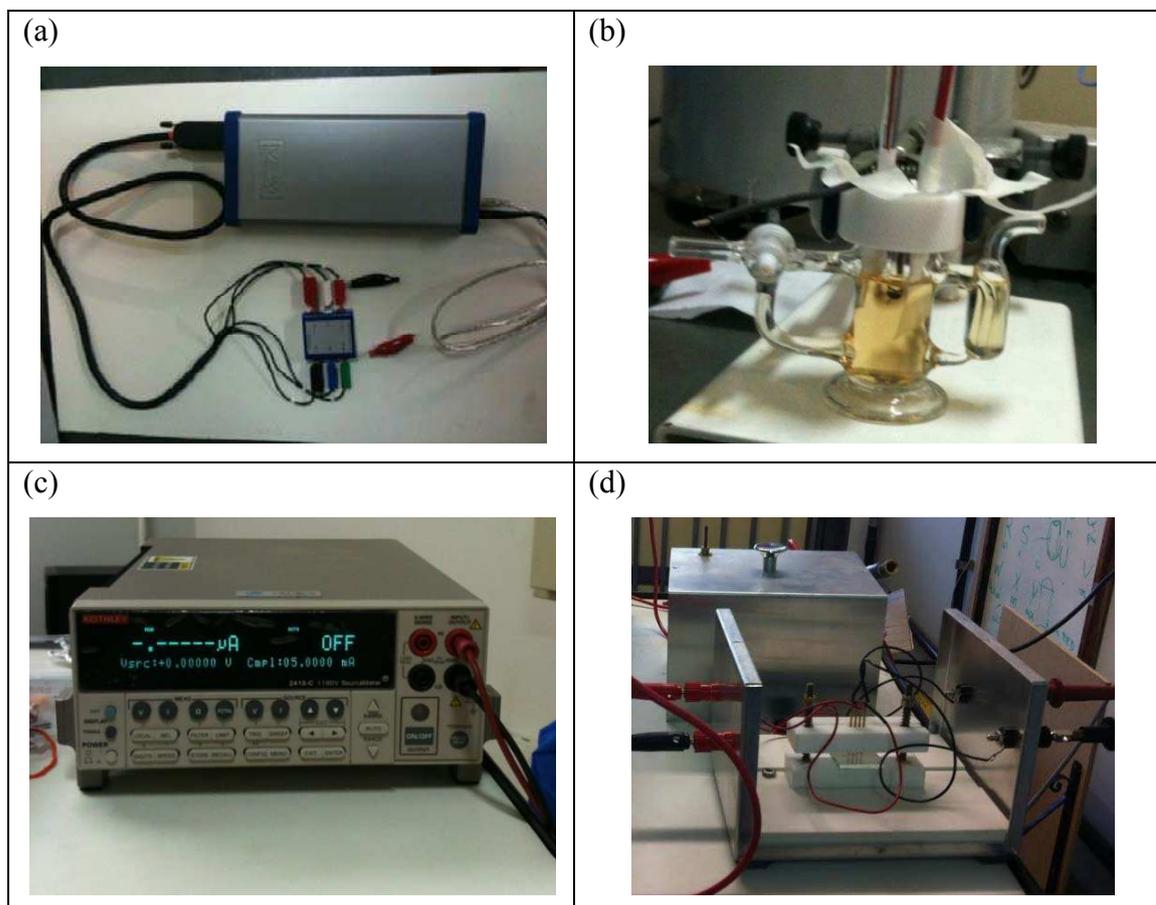


Figura 35: (a) Potenciostato IVIUM CompacStat, (b) Célula eletroquímica utilizada na medida de VC, (c) Keithley 2410-C e (d) aparato utilizado nas medidas de quatro pontas.

*“Para criar inimigos não é necessário declarar guerra, basta dizer o que pensa.” Martin Luther King.*

## **4. CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Neste capítulo apresentamos os resultados e discussões dos estudos realizados neste trabalho de doutorado. A apresentação foi feita em quatro partes, onde primeiramente abordamos os efeitos causados por campo elétrico e temperatura de relaxação molecular (processos de relaxação térmica que ocorrem em certas temperaturas, as quais fornecem energia necessária para ativar diversos movimentos moleculares nas cadeias poliméricas) sobre a eficiência de emissão de PLEDs. Logo após, apresentamos o estudo sobre a influência causada pela aplicação de pressão positiva, interfaces e processos térmicos sobre o desempenho destes dispositivos. A terceira parte aborda o efeito do campo elétrico na estabilidade térmica de dispositivos PLEDs e por fim apresentamos um amplo estudo de filmes de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  e sua aplicação na eletrônica orgânica demonstrando uma boa alternativa na produção de dispositivos emissores de luz.

### **4.1 – Efeitos do campo elétrico e da temperatura de relaxação molecular sobre eficiência de emissão de diodos orgânicos emissores de luz.**

Nesta etapa realizamos o estudo da influência do campo elétrico e da temperatura de relaxação molecular sobre a eficiência luminosa do dispositivo PLED (ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/AL). A Figura 36 mostra a curva característica elétrica (corrente vs tensão) do dispositivo PLED à temperatura ambiente (290K), cujo valor da voltagem de operação (a qual o dispositivo acende) é de  $\sim 7,3$  volts. De posse desta informação, durante as medidas de PL, decidimos operar o dispositivo PLED a baixas correntes ( $\pm 5$  volts, veja as setas no gráfico) a fim de minimizar os efeitos de cargas espaciais, como por exemplo, efeitos não intencionais de campos eletrostáticos intrínsecos. Desta maneira poderemos observar os efeitos causados pelo campo elétrico sobre o desempenho do dispositivo. São certas temperaturas as quais estão relacionadas a ativação de certos movimentos da moléculas.

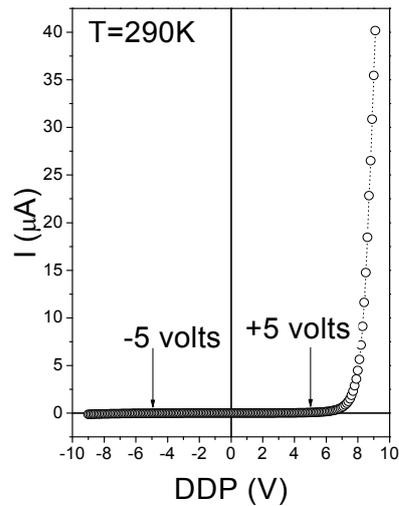


Figura 36: Curva de corrente elétrica vs tensão à temperatura ambiente (290K) para PLED ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al.

A Figura 37.a mostra o diagrama de energia para o PLED sem a aplicação da tensão de polarização. Já a Figura 37.b e Figura 37.c apresenta os diagramas de energia ao longo das camadas do dispositivo PLED para polarização direta (+5V) e reversa (-5V), respectivamente. Devido à diferença entre a mobilidade de portadores de carga positivo e negativo no MEH-PPV e a altura da barreira de energia no sistema sob investigação, existe uma tendência de acumulação de buracos próximo ao eletrodo Al na polarização direta.<sup>119</sup> Note que na polarização direta a barreira de potencial é baixa contribuindo para a injeção dos portadores de cargas, o que não acontece para a situação de polarização reversa, onde essa barreira é muito maior prejudicando a injeção de cargas.

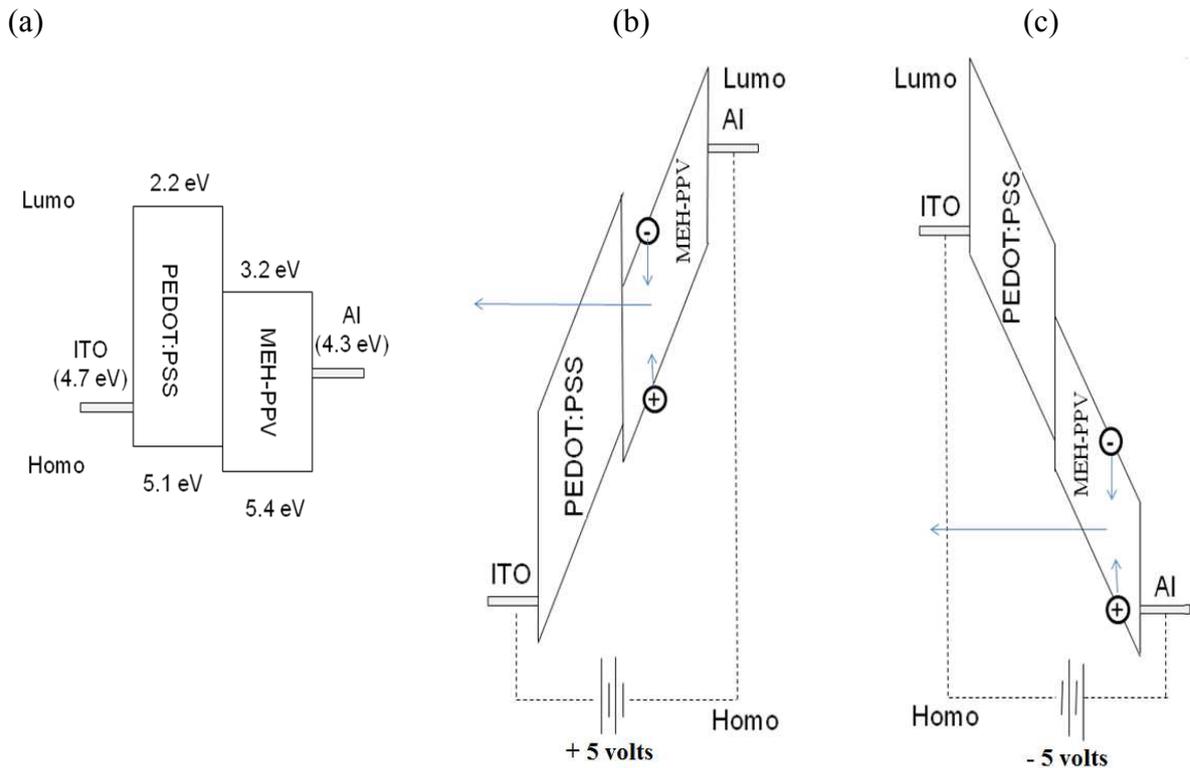


Figura 37: Esquema do diagrama de energia do PLED aplicando tensão de polarização de 0V (a), +5V (b) e -5V (c).

Realizamos medida de absorbância óptica a fim de obter o valor do comprimento de onda de pico da banda de absorção do filme de MEH-PPV como mostra a Figura 38.a, cujo valor obtido foi de 507nm. De posse desta informação realizamos medidas de PL utilizando dois comprimentos de onda de excitação: 457 e 514nm a uma potência de 5mW. A Figura 38.b mostra o espectro de PL normalizado do MEH-PPV em função da tensão de polarização, direta (+5V), 0V e reversa (-5V), à temperatura baixa (40K) e ambiente (290K), as quais foram realizadas utilizando a montagem experimental da Figura 30. As amostras foram excitadas com luz linearmente polarizada em 457nm. O espectro de eletroluminescência (EL) (à 9.5V) na temperatura ambiente é apresentado para comparação na mesma figura. Podemos observar, então, a existência de dois picos característicos que representam a emissão de zero fônon em 588nm (transição 0-0) e a primeira réplica de fônon à 629nm (transição 0-1). Nota-se que a forma de linha do espectro não muda para a transição 0-0 comparando a EL e a PL à temperatura ambiente, no entanto a intensidade de linha da transição 0-1 aumenta para a curva de EL demonstrando uma maior probabilidade de acoplamento elétron-fônon. Contudo, a similaridade entre as formas de linha da fotoluminescência e eletroluminescência a 290K mostra que o campo elétrico não muda significativamente o processo de recombinação radiativa. O espectro de PL usando uma excitação em comprimento de onda maior (514nm)

está apresentado na Figura 38.c e mostrou uma forma de linha com características dependente da temperatura da amostra. Podemos observar um “*blue-shift*” do máximo dos picos (0-0) e (0-1) com o aumento da temperatura, típicos de polímeros conjugados, que é explicado pela diminuição do comprimento de conjugação efetivo ( $n$ ) devido à desordem térmica com o aumento da temperatura do filme.

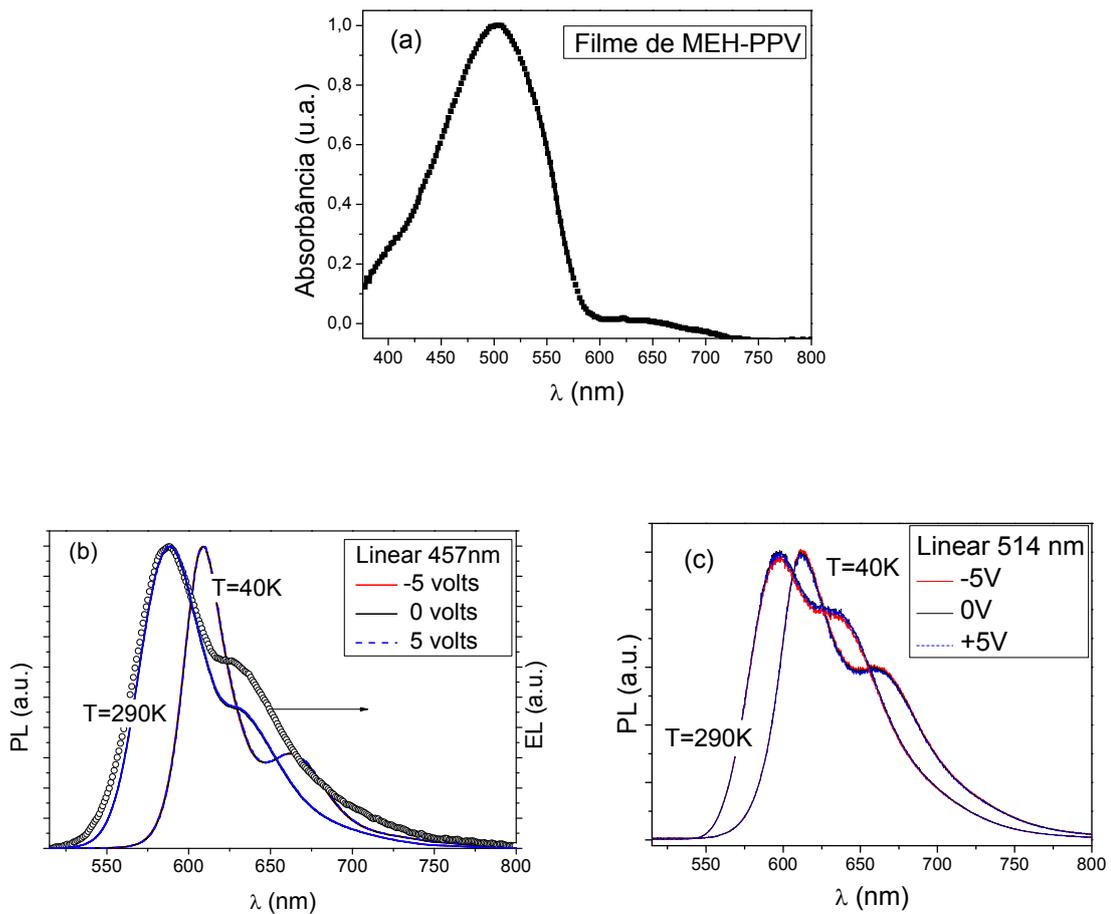


Figura 38: (a) Espectro normalizado da absorbância dos filmes de MEH-PPV. Espectro de fotoluminescência da camada de MEH-PPV a 40K e 290K excitado a 457nm (b), 514nm (c) e tensão de operação de +5,0 e -5V. O espectro de eletroluminescência (circulo aberto) a 290K e polarização de 9.5V é apresentado em (b).

Em ambas as figuras de PL (Figura 38), não observamos nenhuma variação com a mudança de polarização do dispositivo. Devido a esta falta de informação foi necessária uma análise melhor da intensidade integrada da fotoluminescência em função da temperatura como mostra a Figura 39, onde observamos o campo elétrico e os efeitos da temperatura da amostra sobre a intensidade da PL (IPL), os quais foram normalizados para a menor temperatura da amostra ( $IPL(T)/IPL(40K)$ ). Abaixo da temperatura de relaxação- $\beta$  ( $T_{\beta} \sim 220K$ ), a IPL

apresenta similar dependência da temperatura, independente da voltagem da polarização do PLED. Acima de  $T \sim 200\text{K}$  o aumento da IPL é devido principalmente pela conversão interna de estados excitados eletricamente intracadeias (cadeias mais longas) para éxcitons intercadeias, que começa a ser significativo nesta temperatura. Observamos uma dependência da intensidade de emissão tanto para a temperatura quanto para a tensão de polarização do PLED. Aumentando a temperatura da amostra acima de  $T_\beta$ , foi observado que o aumento da IPL para 0V bias, o que está de acordo com o modelo dado por Cossello et al.<sup>120</sup> No entanto, com o aumento da temperatura a IPL cresce mais lentamente para tensão de polarização direta do PLED (+5V) do que para a polarização reversa (-5v). Este resultado é realçado acima da temperatura de relaxação- $\alpha$  ( $T_\alpha \sim 330\text{K}$ ) para ambas as energias de excitação do laser.

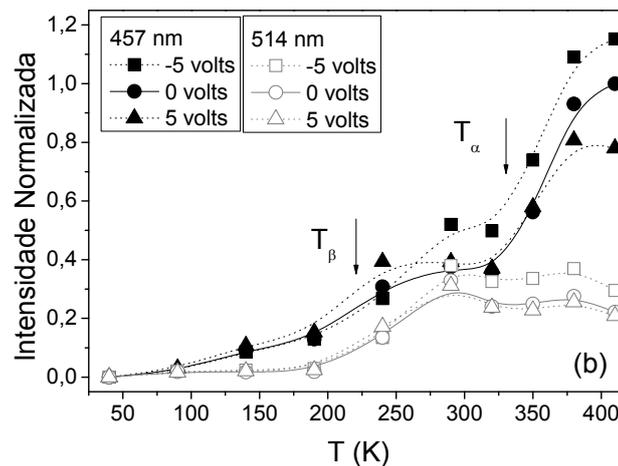


Figura 39: Dependência da tensão e temperatura para a intensidade de fotoluminescência normalizada ( $T=40\text{K}$ ) (IPL) para o PLED com excitação a 457nm e 514nm.

Na polarização direta, provavelmente os buracos estão acumulando próximo ao eletrodo Al devido à eficiência de injeção e diferença de mobilidade de carga entre buracos e elétrons. A alta concentração de buracos pode conduzir ao *quenching* do estado excitado devido aniquilação dos pólarons-éxcitons. A probabilidade de *hopping* na dissociação de sítios cresce com aumento da temperatura diminuindo os processos de recombinação radiativa,<sup>121</sup> o que pode explicar o porque a dependência da temperatura para a IPL é similar apenas para baixas temperaturas. Enquanto que para polarização reversa, nenhuma acumulação de carga é esperado, ocasionando o aumento da IPL. Efeitos interfaciais ligados a concentração de elétron-buraco não balanceada são conhecidos por afetar o comportamento

do dispositivo.<sup>122</sup> Nossos resultados indicam que, em altas temperaturas, existe uma competição entre o aumento da eficiência de emissão da PL devido à transferência de energia para sítios de recombinação eficientes e o *quenching* devido à aniquilação dos pólarons-éxcitons. Excitação seletiva pode alterar o equilíbrio entre estes dois efeitos. Observamos que a IPL é 80% inferior (à temperatura elevada da amostra, 410 K) quando a amostra é excitada a 514nm comparada aos valores de IPL quando excitada a 457nm (ver Figura 39). Excitação à energia mais baixa reduz a probabilidade de conversão interna de éxcitons intercadeias o qual é mais baixa para os segmentos conjugados mais longos na cadeia polimérica (energia de *gap* inferior)<sup>120</sup>. Este fato também reduz a probabilidade de *hopping* na dissociação de sítios, reduzindo as diferenças de IPL entre polarização direta, 0 V e reverso. Como esperado, a concentração não balanceada de elétron e buraco pode afetar a eficiência de emissão e, portanto, precisa ser reduzida.

Através da técnica de Elipsometria é possível obter os parâmetros de Stokes, os quais podem informar o estado de polarização da luz emitida dos filmes polimérico. Na realização das medidas foi utilizado o esquema descrito na Figura 31. Estas medidas foram realizadas a fim de investigar a transferência de energia de portadores fotoexcitados na amostra à diferentes temperaturas e tensão de polarização. Os parâmetros de Stokes  $S_i$  ( $i = 0,1,2,3$ ) e o grau de polarização ( $P$ ) foram obtidos utilizando as equações 62, 64 e 54, citadas no CAPÍTULO 2.

A Figura 40.a mostra a dependência da polarização  $S1/S0$  com tensão e temperatura da amostra, de 40 a 410 K, quando a amostra é excitada com luz polarizada linearmente em 457nm. O sinal negativo  $S1/S0$  significa que a emissão está na mesma direção (vertical) da excitação do laser. No detalhe da figura apresenta um dado típico de elipsometria de emissão (quadrados sólidos) e a curva ajustada (linha contínua) com excitação em 457nm linear e tensão de polarização da amostra de 0 V à 290 K. Não observamos diferença significativa entre as formas das curvas do  $S1/S0$  vs temperatura variando a tensão de polarização do PLED. Resultados semelhantes também foram observados quando a amostra é excitada a 514nm. Os parâmetros de Stokes ajustados e a polarização  $P$ , medidos a 40, 290 e 410K estão listados na Tabela 5. Note que os valores dos parâmetros  $S2/S0$  e  $S3/S0$  são, aproximadamente, 10 vezes menores que o valor de  $S1/S0$ , cujo valor é aproximadamente constante (~15%) para temperaturas abaixo de  $T_\beta$ . Este valor é elevado para um material que é conhecido por ser isotrópico. Aumentando a temperatura da amostra, entre  $T_\beta$  e  $T_\alpha$ , o parâmetro  $S1/S0$  diminui em 20% em relação a valores à temperatura inferior. Acima de  $T_\alpha$

(> 330K)  $S1/S0$  diminui rapidamente e atinge o valor mais baixo ( $S1/S0 \sim 10\%$ ) à 410 K. A Figura 40.b mostra a dependência do parâmetro  $P$  (Equação 54) com a temperatura para a amostra à 0V em ambos os comprimentos de onda de excitação e para ambas as polarizações do laser: linear e circular. Como esperado ( $S2$  e  $S3 \ll S1$ ), ao excitar a amostra com polarização do laser linear, as curvas exibem uma dependência de temperatura semelhante à observada para  $S1/S0$  (Figura 40.a). No entanto,  $P$  é 4% mais elevado quando a amostra é excitada a 514 nm em relação à excitação de 457 nm. Esse menor grau de polarização demonstra que os portadores de cargas migram mais e por isso podemos afirmar que uma excitação com maior energia é uma sonda melhor pra estudar estes tipos de processos não radiativos. Para a excitação do laser com polarização circular, a polarização de emissão é inferior a 2% e diminui lentamente acima de  $T_\alpha$ .

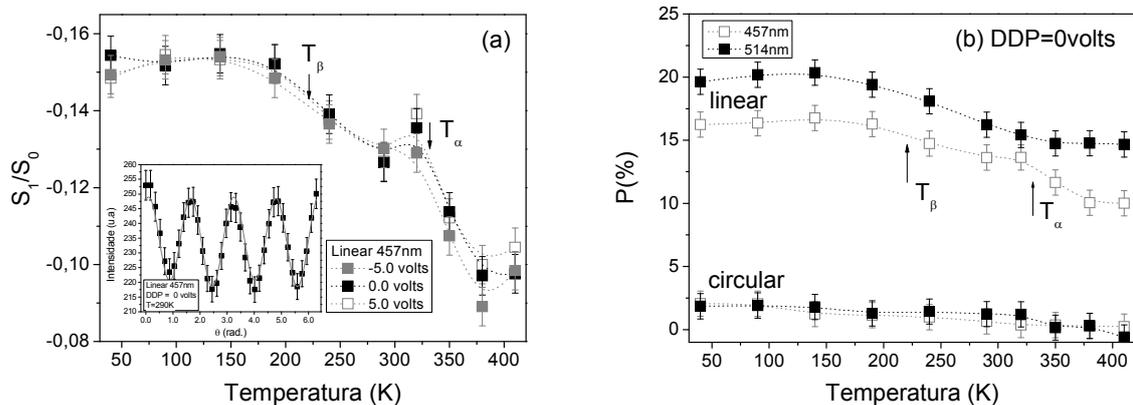


Figura 40: Dependência de temperatura (40-410 K) para o filme de MEH-PPV na estrutura de PLED (ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al) operando a -5, 0 e 5 Volts: (a) do parâmetro de Stokes  $S1/S0$ , onde o detalhe apresenta uma típica curva de elipsometria de emissão (quadrados fechados) a 40K, com excitação linear e  $\lambda = 457\text{nm}$ . O ajuste de linha (linha contínua) foi obtido usando a Equação 62. (b) do grau de polarização  $P$  (Equação 54), excitando o PLED em 457 e 514 nm, com polarização da luz linear e circular a 0V de tensão de polarização.

A anisotropia da camada de MEH-PPV foi analisada através do cálculo dos parâmetros Stokes para a medida de eletroluminescência EL (+9,5V) à temperatura ambiente. Os parâmetros ajustados foram:  $S1/S0 = 0.001$ ,  $S2/S0 = 0.013$ ,  $S3/S0 = -0.008$  e  $P = 1.7\%$ . Estes dados estão de acordo com a natureza isotrópica do filme polimérico de MEH-PPV depositado por *spin coating* e demonstra que não é possível fazer toda esta análise via EL. Além disso, o campo elétrico não é suficiente para induzir qualquer tipo de ordem macromolecular. Isso corrobora com a aplicabilidade de dispositivos PLEDs em displays de superfície de grande área sem a dependência do ângulo de visão, como é o caso dos displays de cristais líquidos (LCD) <sup>123</sup>.

Os parâmetros de Stokes para as medidas de PL, quando a amostra é excitada com polarização circular (ver Tabela 5) e para a medida de EL são aproximadamente nulo, o que significa que a emissão não é polarizada. No entanto uma inesperada emissão linear elevada é observada a partir da camada de MEH-PPV na mesma direção de excitação do laser, o que diminui significativamente acima das temperaturas de relaxação molecular. A emissão linear, quando a amostra foi excitada pelo laser polarizado linearmente, deve ser entendida considerando os grupos laterais de polímero MEH-PPV como espaçadores entre intra ou intercadeias adjacentes, diminuindo a probabilidade de processos de transferência de energia aleatórios dos portadores fotoexcitados durante a relaxação energética. Quando a amostra é excitada com polarização circular, isto é, excitação em todas as direções, os processos de transferência de energia também ocorre em todas as direções aleatórias, e conseqüentemente, a emissão não é polarizada. O mesmo comportamento deve ocorrer no experimento de eletroluminescência onde a emissão não é polarizada ( $P = 1.7\%$ ). Aumentando a temperatura da amostra acima de  $T_{\beta}$ , uma maior mobilidade dos grupos laterais permite mais interações entre as cadeias adjacentes do polímero e melhora a densidade de estados eletrônicos e vibracionais aumentando os processos de transferência de energia aleatórios. Acima de  $T_{\alpha}$ , o efeito é mais nítido porque o processo de relaxação molecular da cadeia polimérica é consideravelmente elevado. Finalmente, uma polarização de emissão mais alta ( $P$ ), ao excitar a amostra a 514 nm (com polarização linear), pode ser devido a uma menor probabilidade de transferências de energia de éxciton. Com uma energia de excitação mais baixa (514 nm), menos estados eletrônicos e vibracionais são acessíveis durante os processos de relaxação energética dos portadores fotoexcitados. Isso também explicaria o aumento considerável na intensidade de emissão acima  $\sim 200\text{K}$  quando a amostra é excitada à 514 nm (Figura 39).

Tabela 5: A tabela apresenta os parâmetros de Stokes  $S_i/S_0 = 0,1,2,3$  (Equação 64) e polarização  $P$  (Equação 54) para a emissão do filme de MEH-PPV(PLED) excitado a 457 e 514nm, com a tensão de polarização 0V, polarização do laser linear e circular e temperatura da amostra a 40, 290 e 410K.

<b>T (K)</b>	<b><math>\lambda_{exc}</math> (nm)</b>	<b>Laser Polarization</b>	<b><math>S_1/S_0</math> <math>\pm 0.005</math></b>	<b><math>S_2/S_0</math> <math>\pm 0.005</math></b>	<b><math>S_3/S_0</math> <math>\pm 0.005</math></b>	<b><math>P(\%)</math> <math>\pm 0.5</math></b>
<b>40</b>	<b>457</b>	<b>Circular</b>	-0.005	0.020	0.002	2.0
		<b>Linear</b>	-0.154	-0.063	-0.001	16.7
	<b>514</b>	<b>Circular</b>	0.007	0.017	0.003	1.8
		<b>Linear</b>	-0.181	-0.076	0.001	19.6
<b>290</b>	<b>457</b>	<b>Circular</b>	0.006	0.001	-0.002	0.6
		<b>Linear</b>	-0.127	-0.050	-0.005	13.6
	<b>514</b>	<b>Circular</b>	0.011	0.005	0.003	1.2
		<b>Linear</b>	-0.151	-0.059	-0.003	16.2
<b>410</b>	<b>457</b>	<b>Circular</b>	0.002	0.003	-0.007	0.8
		<b>Linear</b>	-0.098	-0.024	-0.006	10.1
	<b>514</b>	<b>Circular</b>	0.003	0.044	-0.002	0.044
		<b>Linear</b>	-0.146	-0.016	0.007	0.147

## 4.2 – Quebra de simetria em filmes amorfos de poli(2-metóxi-5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno)

A fim de evitar processos de degradação, dispositivos orgânicos são processados em ambientes controlados com pressão positiva e geralmente, passam por processos de encapsulamento. A literatura relata que estes tipos de moléculas orgânicas podem sofrer mudanças no seu estado conformacional em função da pressão exercida sobre ela.<sup>124</sup> Com isso em mente, nesta segunda parte do trabalho estudamos os efeitos causados pela aplicação de pressões externas, neste caso exercido pelo gás Hélio sobre as moléculas poliméricas do filme de MEH-PPV do dispositivo PLED (ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/AL), bem como também a influência de tratamentos térmicos (*annealing*) e interfaces no desempenho do dispositivo. Os gráficos da Figura 41 apresentam os resultados das medidas de fotoluminescência (PL) do dispositivo em função da temperatura da amostra de 45 a 260K, excitada com luz linearmente polarizada (direção vertical - referência do laboratório) com comprimento de onda  $\lambda = 514\text{nm}$  mantidos em duas condições de pressão externa. A Figura 41.a mostra a dependência com a pressão de Hélio externo exercida sobre a amostra com as seguintes configurações: (i)  $p = 4.1 \times 10^{-3}$  bar para  $T > 240\text{K}$ ; (ii)  $p = 2.3$  bar para  $240\text{K} > T > 190\text{K}$  e (iii)  $p = 6.0 \times 10^{-6}$  bar para  $T < 190\text{K}$ , notando que as temperaturas de relaxação do MEH-PPV é  $T_{\beta} \sim 220\text{K}$  e  $T_{\alpha} \sim 330\text{K}$ .<sup>119</sup> Já a Figura 41.b mostra os resultados com a pressão mantida constante à  $1,5 \times 10^{-3}$  bar. Observamos que ao aumentar a temperatura os picos passam por um deslocamento para menores comprimentos de onda devido ao deslocamento da distribuição de segmentos conjugados para graus de conjugação menores.<sup>63</sup> Notamos que a variação de pressão próximo da temperatura de relaxação  $T_{\beta}$  ocasionou uma alteração significativa na intensidade de emissão próximo do comprimento de onda correspondente à transição de zero-fônon ( $\lambda \sim 610\text{nm}$ ) a baixa temperatura ( $T = 45\text{K}$ ), sugerindo a ocorrência de uma possível mudança na conformação da cadeia polimérica. Essa alteração não é observada quando a pressão é mantida constante durante toda medida variando a temperatura da amostra (Figura 41.b), cujo resultado também é observado na primeira etapa deste trabalho. Para investigar melhor este efeito da pressão, realizamos medidas de elipsometria de emissão (EE) na condição de variação da pressão de Hélio sobre a amostra. Caso ocorra alguma mudança conformacional no filme de MEH-PPV, os parâmetros de Stokes indicarão essa alteração com a mudança de polarização do feixe de luz emitida.

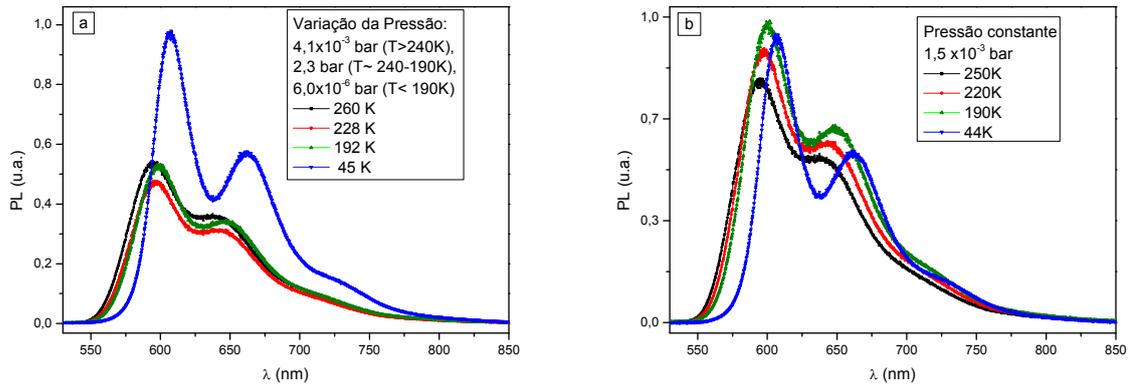


Figura 41: Dependência da temperatura (45-260K) dos espectros de fotoluminescência da camada do polímero MEH-PPV na estrutura do PLED ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al, com excitação de 514nm. (a) Variando a pressão de Hélio externo (i)  $p = 4,1 \times 10^{-3}$  bar para  $T > T_{\beta}$ , (ii)  $p = 2,3$  bar para  $T \sim T_{\beta}$  e (iii)  $p = 6,0 \times 10^{-6}$  bar para  $T < T_{\beta}$ . Pressão mantida constante  $p = 4,1 \times 10^{-3}$  bar durante todo procedimento de medição.

A dependência da temperatura na intensidade de emissão  $I(\theta)$  do polímero MEH-PPV é observada nas curvas de elipsometria apresentado na Figura 42, com excitação de 514nm e variação da pressão de Hélio como descrito na Figura 41.a. Os dados foram ajustados usando a Equação 62 e os parâmetros de Stokes foram listados na Tabela 6. As medidas foram realizadas no sentido decrescente da temperatura. À princípio, como visto na primeira etapa deste trabalho, não observamos quaisquer variação da forma de linha das curvas de EE com a pressão mantida constante, no entanto, na condição de variação de pressão próximo da temperatura de relaxação molecular ( $T_{\beta}$ ) do polímero podemos observar essa mudança na forma de linha das curvas.

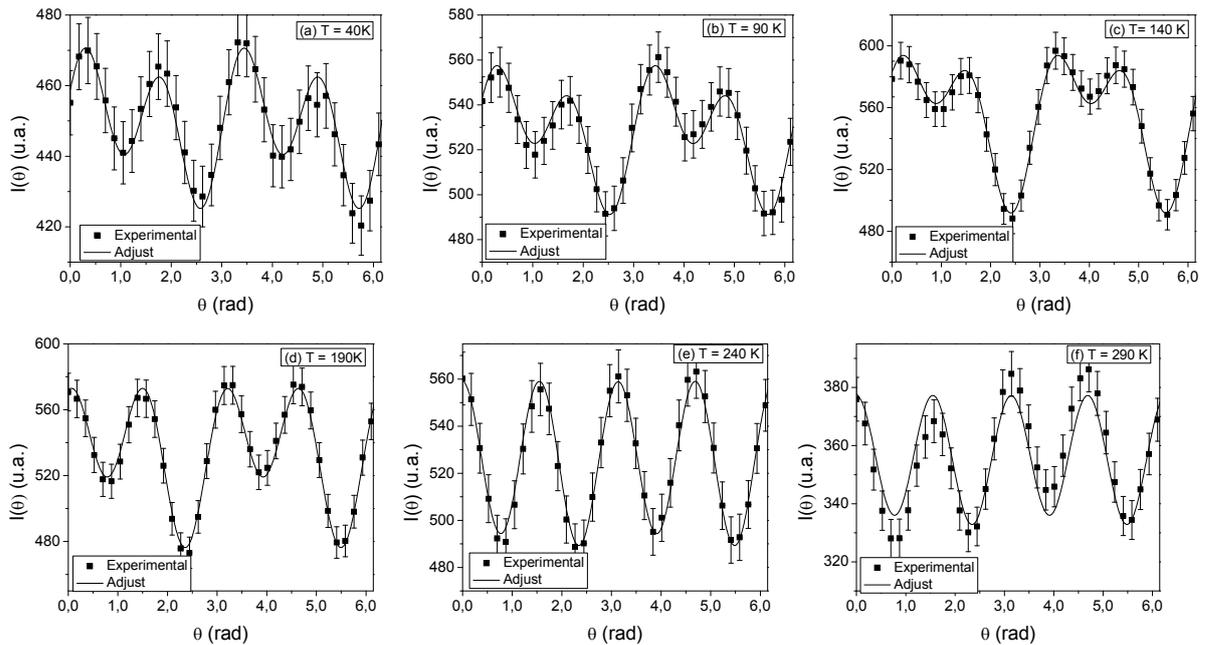


Figura 42: Curvas de Elipsometria de Emissão variando a temperatura (a)  $T = 40$  K, (b)  $T = 90$  K, (c)  $T = 140$  K, (d)  $T = 190$  K, (e)  $T = 240$  K e (f)  $T = 290$  K para camada do polímero MEH-PPV na estrutura do PLED ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al, com excitação de 514nm e variação da pressão de Hélio externo como descrito na Figura 41.a. O ajuste da linha sólida foi obtido usando a Equação 62.

Acima de 190K (Figura 42.e e Figura 42.f) as curvas apresentaram formas de linha similares, com o grau de polarização de aproximadamente 13% na direção vertical ( $S_1 < 0$ ) e parâmetros  $S_2$  e  $S_3$  com valores muito baixos podendo ser negligenciados ( $\ll S_1$ ). Estes dados estão em concordância com a desordem no arranjo das cadeias poliméricas discutido no item 4.1 deste capítulo.<sup>119</sup> Na temperatura  $T \sim T_\beta$  (220K) aumentamos em três ordens de grandeza a pressão de Hélio ( $\sim 1$  bar), o que ocasionou uma mudança significativa no perfil da curva da elipsometria de emissão elevando o valor do parâmetro  $S_3/S_0$  como visto na Figura 42.d e na Tabela 6.

Os parâmetros de elipticidade  $\chi$  (Equação 53) e fator de assimetria  $g$  (Equação 75) aumentam devido à dependência do parâmetro  $S_3$  e a observação inesperada da emissão de polarização circular. O parâmetro de anisotropia  $r$  (Equação 70) aumentou 10% mostrando um decréscimo na excitação de despolarização que poderia estar correlacionado com a diminuição da transferência de energia entre as cadeias poliméricas adjacentes.<sup>125</sup> Abaixo de 190K sob a pressão de  $6,0 \times 10^{-6}$  bar, o filme de MEH-PPV continua a emitir polarização circular preservando a nova morfologia de configuração. A Figura 43 mostra os parâmetros de Stokes em função da temperatura.

Tabela 6: A tabela apresenta os seguintes parâmetros: Stokes  $S_i$ ,  $i = 0, 1, 2, 3$  (Equação 64), Polarização  $P$  (Equação 54), Elipticidade  $\chi$  (Equação 53), fator de assimetria  $g$  (Equação 75) e fator de anisotropia  $r$  (Equação 70) para emissão do filme de MEH-PPV excitado a 514 nm, com a polarização do laser linear e temperatura da amostra a 40, 90, 140, 190, 241 e 290K sobre pressão de Hélio descrito na Figura 41.a.

T (K)	$S_1/S_0$ $\pm 0.005$	$S_2/S_0$ $\pm 0.005$	$S_3/S_0$ $\pm 0.005$	$P(\%)$ $\pm 0.5$	$\chi$ (rad) $\pm 0.005$	$r$ (%) $\pm 0.5$	$g$ (%) $\pm 0.5$
40	-0.042	-0.065	0.020	8.0	0.010	2.8	4.0
90	-0.058	-0.061	0.034	9.1	0.017	3.9	6.8
140	-0.105	-0.031	0.068	12.9	0.034	7.2	14
190	-0.153	0.0003	0.043	15.9	0.022	11	8.6
240	-0.140	0.008	0.005	14.1	0.003	9.8	1.0
290	-0.132	0.007	0.005	13.2	0.003	9.2	1.0

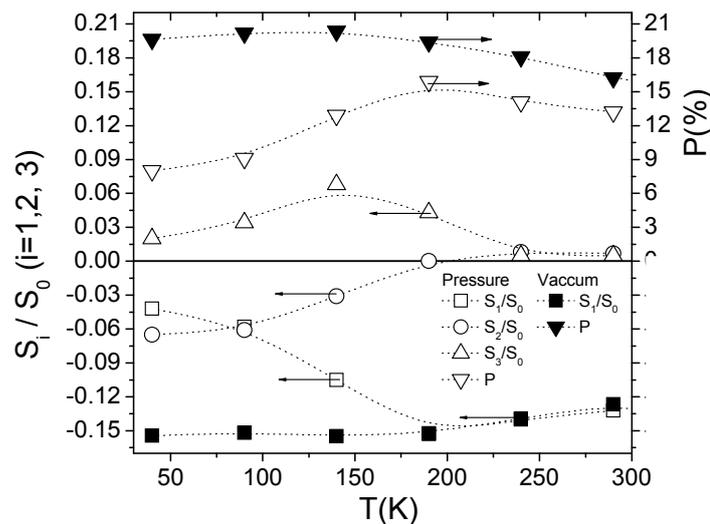


Figura 43: Dependência da temperatura (40-290K) dos Parâmetros de Stokes ( $S_i$ ,  $i=0,1,2,3$ ) e o grau de polarização  $P$  (Equação 54) para a camada do MEH-PPV na estrutura do PLED ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al sob o vácuo (símbolos sólidos,  $S_2$  e  $S_3 \sim 0$ )<sup>119</sup> e sob variação da pressão de Hélio (símbolos abertos) como descrito na Figura 41.a.

Através destes dados podemos concluir que houve uma mudança conformacional no filme de MEH-PPV e para eliminar algumas hipóteses sobre esse efeito da pressão positiva, realizamos dois estudos paralelos a fim de observar as influências causadas pelos processos térmicos e por interfaces. Na primeira análise utilizamos uma amostra do PLED ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al após tratamento de *annealing* (410K no vácuo por 3 horas), já na segunda análise utilizamos uma amostra contendo apenas o filme de MEH-PPV depositado por *spin-coating* sobre o eletrodo de FTO sem a presença da camada intermediária

de PEDOT:PSS e do eletrodo Al. Os gráficos da Figura 44 apresentam os resultados das medidas de fotoluminescência (PL) para a amostra MEH-PPV/FTO e do dispositivo PLED ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al após o processo de *annealing*. As medidas foram realizadas em função da temperatura da amostra de 70, 140, 190 e 280K, excitada com luz linearmente polarizada (direção vertical - referência do laboratório) com comprimento de onda  $\lambda = 514\text{nm}$  e pressão de Hélio externo com as seguintes configurações: nas Figura 44.b e Figura 44.d (i)  $p \cong 4.0 \times 10^{-3}$  bar para  $T > 240\text{K}$ ; (ii)  $p \cong 2.0$  bar para  $240\text{K} > T > 190\text{K}$  e (iii)  $p \cong 8.0 \times 10^{-5}$  bar para  $T < 190\text{K}$  e nas Figura 44.a e Figura 44.c a pressão foi mantida constante  $p \cong 1.2 \times 10^{-3}$  bar durante todo o procedimento de medição. Notamos que para ambas as amostras a variação de pressão próximo da temperatura de relaxação  $T_\beta$  não ocasionou alterações significativas nas curvas de fotoluminescência, o que também não ocorre com a pressão mantida constante. Medidas de Elipsometria foram realizadas e os parâmetros de Stokes foram listados na Tabela 7.

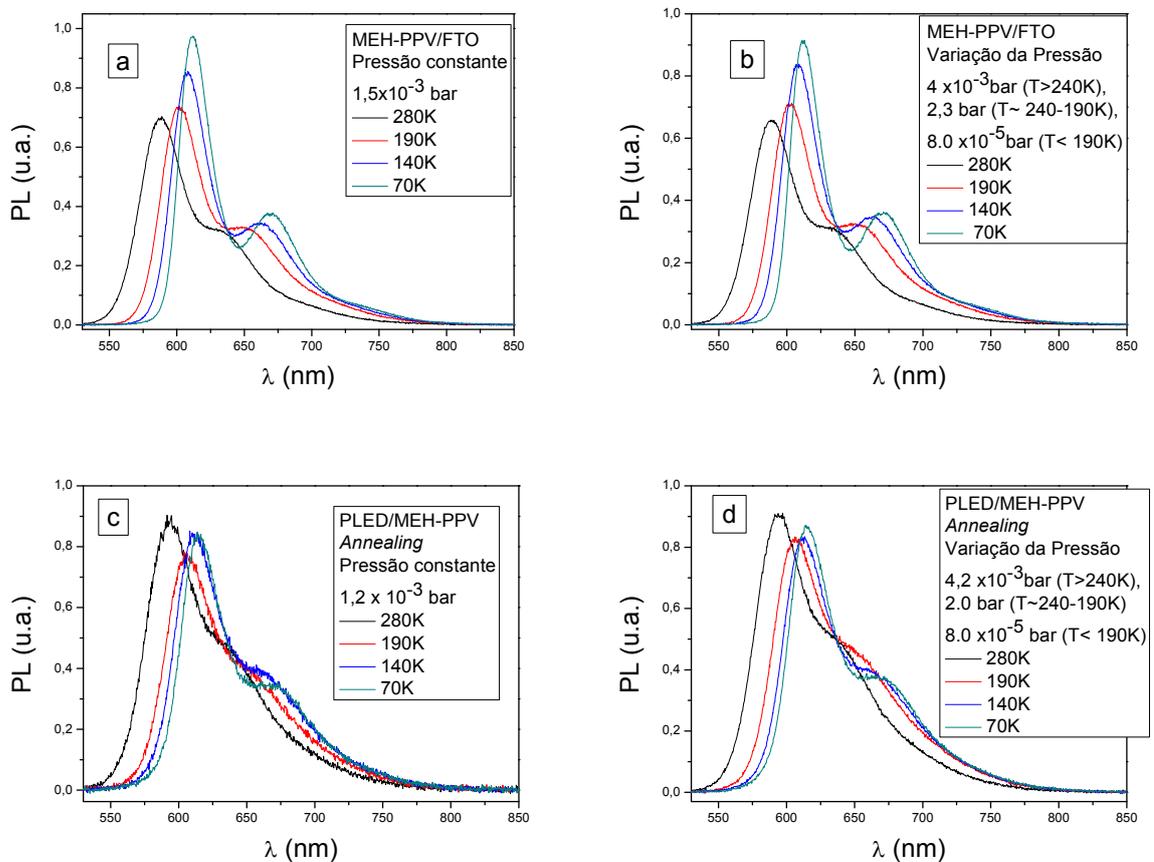


Figura 44: Dependência da temperatura (70, 140, 190 e 280K) dos espectros de fotoluminescência da camada do polímero MEH-PPV nas estruturas MEH-PPV/FTO (a e b) e de PLED ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al após o processo de *annealing* (c e d), com excitação de 514nm e polarização do laser linear. (b e d) Variando a pressão

de Hélio externo (i)  $p = 4,0 \times 10^{-3}$  bar para  $T > T_{\beta}$ , (ii)  $p = 2,0$  bar para  $T \sim T_{\beta}$  e (iii)  $p = 8,0 \times 10^{-5}$  bar para  $T < T_{\beta}$ .  
(a e c) Pressão mantida constante  $p = 1,2 \times 10^{-3}$  bar durante todo o procedimento de medição.

Para ambas as amostras o grau de polarização de  $\sim 20\%$  para o PLED/MEH-PPV e  $\sim 5\%$  para o MEH-PPV/FTO permaneceu constante na direção vertical ( $S1 < 0$ ) durante toda a variação da temperatura para as pressões específicas. Na temperatura  $T \sim T_{\beta}$  (220K) aumentamos em três ordens de grandeza a pressão de Hélio ( $\sim 1$  bar), o que não ocasionou nenhuma mudança significativa nos valores dos parâmetros  $S2/S0$  e  $S3/S0$  (valores  $\ll 0$ ) de ambas as amostras como visto na Tabela 7. Os parâmetros de elipticidade  $\chi$  e o fator de assimetria  $g$  não tiveram alterações significativas em seus valores ( $\chi \ll 0$  e  $g < 4\%$ ) e o parâmetro de anisotropia  $r$  permaneceu com valores constantes de  $\sim 15\%$  para o PLED/MEH-PPV e  $\sim 4\%$  para o MEH-PPV/FTO, apresentando uma maior despolarização para a amostra de PLED após o processo de *annealing*. Analisando estes dados podemos observar que ambas as amostras não apresentaram o comportamento do efeito óptico observado na Figura 42 e Tabela 6, concluindo que o processo de *annealing* (410K próximo da temperatura de transição vítrea do polímero) ocasionou uma estruturação das cadeias diminuindo o volume livres entre elas e, conseqüentemente, diminuiu a possibilidade de uma reorganização da estrutura devido a processos externos. Da mesma forma, concluímos que as mudanças morfológicas do filme de MEH-PPV podem ocorrer devido a interações polímero/polímero na interface PEDOT:PSS/MEH-PPV, pois assim o volume livre entre as cadeias laterais do MEH-PPV é maior e ele sente menos a interação com o eletrodo. Com isso, neste caso a possibilidade de uma reorganização da estrutura devido a processos externos diminuiu com a ausência da camada intermediária do PEDOT:PSS.

Tabela 7: A tabela apresenta os parâmetros de Stokes  $S_i$  ( $i = 0,1,2,3$ ), Polarização  $P$ , Elipticidade  $\chi$ , fator de assimetria  $g$  e fator de anisotropia  $r$  das amostras PLED/MEH-PPV depois do processo de *annealing* e MEH-PPV/FTO, excitado a 514nm, com a polarização do laser linear e temperatura da amostra a 70, 140, 190 e 280K sobre pressão de Hélio.

PLED/MEH-PPV depois do <i>annealing</i> : Pressão Constante							
T (K)	$S_1/S_0$	$S_2/S_0$	$S_3/S_0$	$P(\%)$	$\chi$ (rad)	$r$ (%)	$g$ (%)
	$\pm 0.005$	$\pm 0.005$	$\pm 0.005$	$\pm 0.5$	$\pm 0.005$	$\pm 0.5$	$\pm 0.5$
70	-0.178	0.037	0.019	18.3	0.009	12.6	3.8
140	-0.243	0.042	0.005	24.7	0.002	17.6	1.0
190	-0.227	0.062	0.001	23.6	0.0006	16,4	0.2
280	-0.189	0.059	0.008	19.8	0.004	13.4	1.7
PLED/MEH-PPV depois do <i>annealing</i> : Pressão Variando							
T (K)	$S_1/S_0$	$S_2/S_0$	$S_3/S_0$	$P(\%)$	$\chi$ (rad)	$r$ (%)	$g$ (%)
	$\pm 0.005$	$\pm 0.005$	$\pm 0.005$	$\pm 0.5$	$\pm 0.005$	$\pm 0.5$	$\pm 0.5$
70	-0.228	0.058	0.002	23.5	0.0009	16.4	0.3
140	-0.205	0.048	0.003	21.1	0.001	14.6	0.6
190	-0.213	0.052	0.007	22.0	0.003	15.3	1.4
280	-0.169	0.041	0.001	17.4	0.0007	11.9	0.3
MEH-PPV/FTO: Pressão Constante							
T (K)	$S_1/S_0$	$S_2/S_0$	$S_3/S_0$	$P(\%)$	$\chi$ (rad)	$r$ (%)	$g$ (%)
	$\pm 0.005$	$\pm 0.005$	$\pm 0.005$	$\pm 0.5$	$\pm 0.005$	$\pm 0.5$	$\pm 0.5$
70	-0.069	0.020	0.006	7.2	0.003	4.7	1.3
140	-0.049	0.014	0.003	5.2	0.001	3.3	0.7
190	-0.029	0.014	0.004	3.2	0.002	1.9	0.8
280	-0.025	0.0008	0.003	2.5	0.001	1.7	0.6
MEH-PPV/FTO: Pressão Variando							
T (K)	$S_1/S_0$	$S_2/S_0$	$S_3/S_0$	$P(\%)$	$\chi$ (rad)	$r$ (%)	$g$ (%)
	$\pm 0.005$	$\pm 0.005$	$\pm 0.005$	$\pm 0.5$	$\pm 0.005$	$\pm 0.5$	$\pm 0.5$
70	-0.075	0.012	0.001	7.6	0.0006	5.1	0.2
140	-0.052	0.025	0.00007	5.8	0.00003	3.5	0,015
190	-0.037	0.001	0.003	3.8	0.001	2.5	0.7
280	-0.021	0.004	0.0007	2.1	0.0003	1.4	0.1

Como esse efeito da pressão positiva afeta as propriedades ópticas, possivelmente também afetará as propriedades elétricas, por isso realizamos medidas de corrente elétrica em função da temperatura à uma ddp constante de 5 volts nas seguintes configurações: com variação da pressão (i)  $p = 4,1 \times 10^{-3}$  bar para  $T > T_{\beta}$ , (ii)  $p = 2,3$  bar para  $T \sim T_{\beta}$  e (iii)  $p = 6,0 \times 10^{-6}$  bar para  $T < T_{\beta}$ , e com pressão mantido constante  $p = 1,5 \times 10^{-3}$  bar durante todo o procedimento de medição como mostra a Figura 45. A curva de corrente elétrica versus voltagem característica do PLED a uma temperatura ambiente é apresentada na Figura 46. Nessas duas medidas utilizamos amostra na estrutura PLED (ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al) sem o processo de *annealing*. Notamos que há uma leve diminuição da corrente sob pressão de Hélio constante em contraste com um abrupto declínio da curva da corrente elétrica (variação de uma ordem de grandeza) com o aumento da pressão de  $\sim 4 \times 10^{-3}$  bar para 1 bar próximo da temperatura  $T_{\beta}$  para o polímero MEH-PPV. Esta diferença de condutividade corrobora com a hipótese de mudança morfológica observada nas curvas experimentais de Elipsometria de Emissão da Figura 42, e isso mostra que essa nova configuração da morfologia diminui a mobilidade de buracos abaixo de  $T_{\beta}$  dificultando o transporte de carga no material. Muitos artigos reportam o efeito de pressão sobre alguns polímeros,<sup>126,127</sup> como exemplo temos o artigo de Dehong Hu et. al.<sup>124</sup> o qual mostra a possibilidade de controle da conformação estrutural do polímero MEH-PPV através da técnica utilizada na deposição do filme. Deste mesmo modo, podemos também afirmar que a pressão do ambiente em que o dispositivo for manipulado em seu processo de fabricação pode influenciar na mudança morfológica da camada polimérica e conseqüentemente afetando as propriedades ópticas deste dispositivo. O efeito aqui observado poderia ser o responsável pela dificuldade de se obter a reprodutibilidade de dispositivos PLEDs encapsulados sob pressão positiva, comumente produzidos usando equipamentos tipo *glove box* (pressão  $\sim 1,114$  bar ou mais) para minimizar os processos de oxidação das camadas ativas de semicondutores orgânicos.

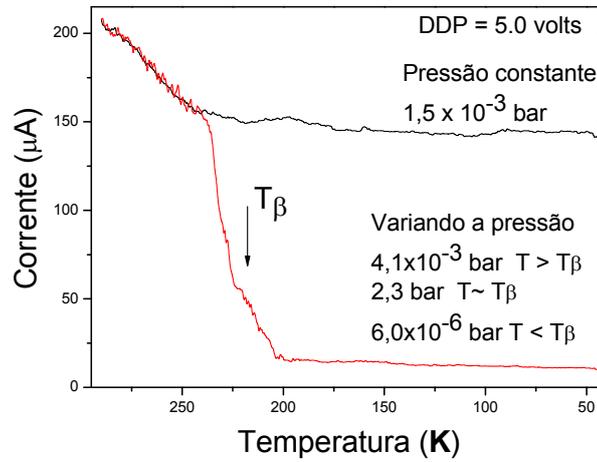


Figura 45: Corrente vs. temperatura do PLED de MEH-PPV sob vácuo (linha preta) e sob variação da pressão de Hélio externo como descrito na Figura 41.a (linha vermelha), ambos com ddp constante de 5volts.

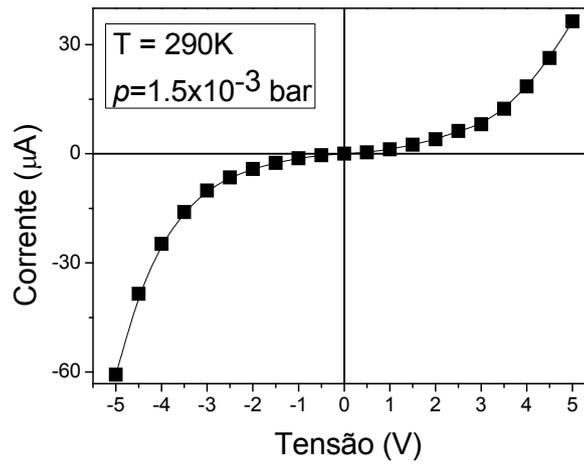


Figura 46: Curva de IxV do PLED (ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al) à uma temperatura ambiente e pressão constante

### 4.3 – Efeito do campo elétrico na estabilidade térmica de PLED utilizando o polímero luminescente LAPPS16 como camada ativa

Como vimos no início deste estudo, a presença de cargas na camada ativa causa efeitos significativos nos processos radiativos em polímeros, onde a alta concentração de portadores de carga pode conduzir ao *quenching* do estado excitado diminuindo a eficiência de emissão de dispositivos PLEDs. Visto isso, o objetivo desta etapa do trabalho foi estudar os efeitos causados pelo campo elétrico na estabilidade térmica de dispositivo usando como camada ativa o polímero luminescente LAPPS16. A Figura 47 mostra a absorbância óptica normalizada do filme polimérico no range do UV-Vis, onde observamos um máximo de intensidade em  $\sim 400\text{nm}$  relatando a transição  $\pi-\pi^*$  do LAPPS16.

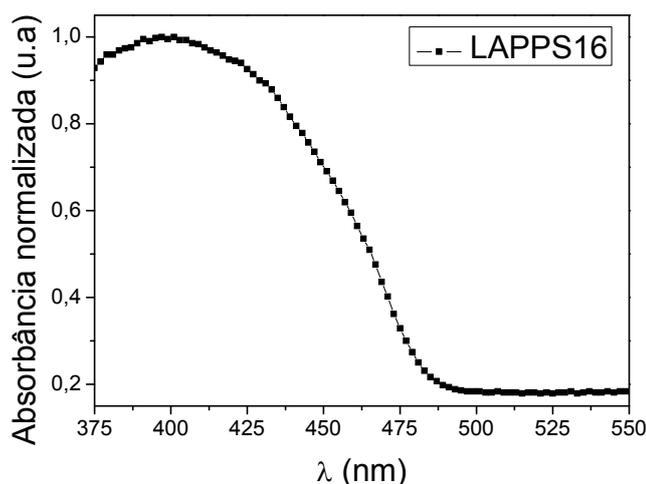


Figura 47: Espectro normalizado da absorbância do filme de LAPPS16.

A caracterização óptica e elétrica do dispositivo PLED contendo o polímero LAPPS16 como camada ativa é apresentada na Figura 48 e Figura 49. As curvas de corrente em função da tensão direta do diodo (Figura 48.a) apresentaram formas de linhas semelhantes para todas as temperaturas, demonstrando boa estabilidade elétrica. Através destas curvas podemos determinar as tensões de limiar do dispositivo (*threshold voltage* ou tensão de ligamento *turn-on voltage*) em função da temperatura traçando retas tangentes a partir dos valores máximos das curvas. Essa tensão de limiar é aquela a partir da qual o diodo conduz completamente. A tensão de limiar foi de aproximadamente de 10 a 11 V no intervalo de temperatura de  $T = 290$

a 60K. Este resultado mostra que os mecanismos de transporte de carga com a variação da temperatura não alterada significativamente o desempenho do dispositivo, devido à baixa dependência da corrente elétrica com a temperatura da amostra. Para as medidas de eletroluminescência (EL) e  $I_{xt}$  utilizamos a tensão de operação de 13 volts com a amostra mantida com pressão de Hélio entre  $5 \times 10^{-1}$  a  $3 \times 10^0$  mbar. A medida de estabilidade elétrica (Figura 48.b) demonstra que o dispositivo permanece estável ( $I \sim cte$ ) durante as medidas de eletroluminescência (EL) com uma leve variação da corrente elétrica em função do tempo apenas para a temperatura de 290K.

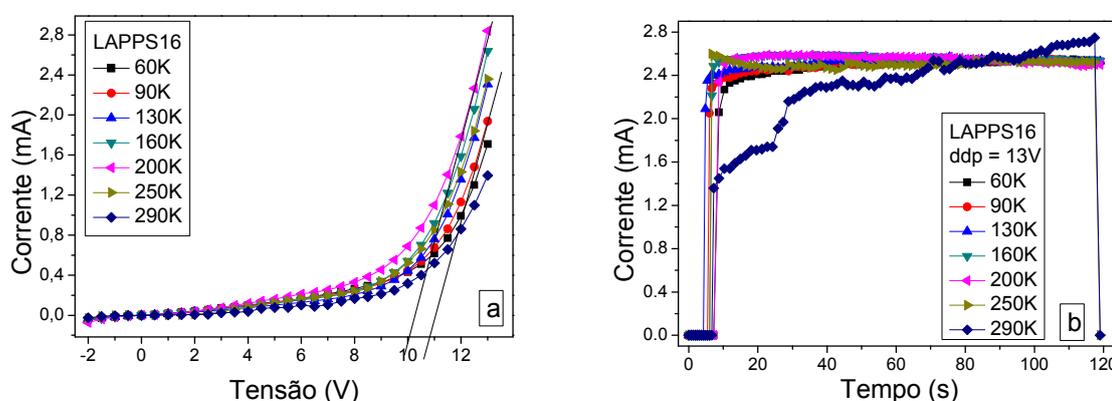


Figura 48: Curva de  $I \times V$  (a) e de estabilidade elétrica  $I \times t$  (b) em função da temperatura para o dispositivo PLED contendo como camada ativa o LAPPS16.

A caracterização óptica do polímero LAPPS16 foi realizada através das medidas de eletroluminescência e a fotoluminescência. A eletroluminescência (Figura 49.a) apresentou um pequeno deslocamento do espectro para maiores energia (*blueshift*) com o aumento da temperatura devido a diminuição do comprimento de conjugação efetivo causado pela desordem térmica da estrutura molecular do LAPPS16. Nota-se, ainda, que a forma de linha do espectro altera-se com a variação da temperatura, onde o pico de emissão de maior intensidade é  $\sim 520\text{nm}$  (transição 01) para  $T = 290\text{K}$  demonstrando uma maior probabilidade de acoplamento elétron-fônon e  $\sim 506\text{nm}$  (transição 00) para  $T = 60\text{K}$ . O que corrobora o resultado da diminuição do grau de conjugação efetivo do polímero devido à desordem conformacional a temperaturas ambientes. O aumento da temperatura da amostra ocasiona maior mobilidade dos grupos laterais permitindo acesso à varias morfologias das cadeias e aumentando a interação entre as cadeias adjacentes do polímero. Isso aumenta a densidade de estados eletrônicos vibracionais e, conseqüentemente os processos de transferência de

energia. Para comparação, realizamos as medidas de fotoluminescência do LAPPS16 na estrutura do dispositivo PLED, como mostra a Figura 49.b, em função da temperatura da amostra (60-290K), excitada com luz linearmente polarizada (direção vertical - referência do laboratório) com comprimento de onda  $\lambda = 457\text{nm}$ . Observamos um pequeno deslocamento dos picos para menores comprimentos de onda (*blueshift*) devido ao deslocamento da distribuição de segmentos conjugados para graus de conjugação menores quando a temperatura da amostra aumenta. Para as temperaturas 290 e 60K a transição eletrônica 00 é observada em 502 e 505nm, respectivamente e vibracional 01 em 524 e 540nm, respectivamente. Os perfis dos espectros da fotoluminescência e eletroluminescência são semelhantes, mostrando que os mecanismos envolvidos na geração dos estados excitado, formados a partir de excitação direta (fótons) ou de recombinação de cargas na camada polimérica não mudam significativamente o processo de recombinação radiativa.

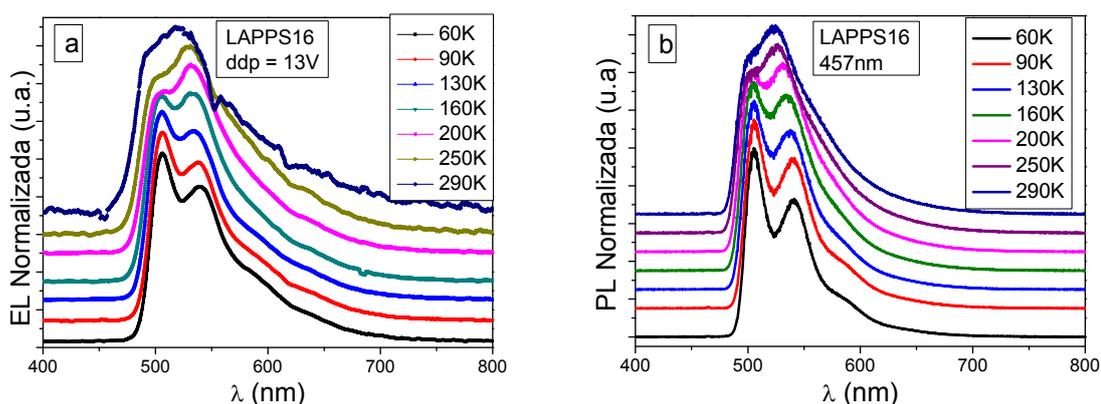


Figura 49: Espectro de eletroluminescência (EL) (a) e de fotoluminescência (PL) (b) excitada com comprimento de onda de 457nm em função da temperatura para o dispositivo PLED contendo como camada ativa o LAPPS16.

A eletroluminescência (IEL) e fotoluminescência (IPL) integrada e normalizada é apresentada na Figura 50.a, onde podemos observar que a emissão do LAPPS16 decai gradativamente abaixo de 200K e abruptamente acima de 200K para a EL, enquanto que para a PL a emissão decai a partir de 140K, cujo dado está de acordo com o trabalho de Menezes et. al.<sup>128</sup> Estes decréscimos da emissão se deve a ativação de canais não-radiativos, como armadilhas ou defeitos conformacional. No detalhe da Figura 50.a temos a derivada da IEL e IPL, o qual mostra de forma mais nitidamente a temperatura em que ocorre a variação da emissão do polímero, sendo em  $\sim 230\text{K}$  para a EL e  $\sim 160\text{K}$  para a PL. Com isso, apesar da forma de linha das curvas de PL e EL serem semelhantes, podemos afirmar que os processos

de ativação térmica em cada caso são diferentes. Deste modo, podemos estimar a energia de ativação associada a cada transição através da curva de Arrhenius (Figura 50.b), onde a temperatura de relaxação molecular do material é determinado pelo segmento linear da curva. Podemos observar que a temperatura que ocorre o decaimento da emissão para a EL coincidente com a ativação térmica dos movimentos das ramificações laterais (perturbando a cadeia principal também), relaxação  $\beta$ , aproximadamente em 220-240K, enquanto que a PL coincide com a ativação térmica dos movimentos das ramificações laterais (com rotação das cadeias laterais), relaxação  $\gamma$ , aproximadamente 160-130K. Note que a eletroluminescência não apresentou uma inclinação significativa da curva de Arrhenius na região da  $T_\gamma$ , demonstrando que esta ativação não foi tão sentido neste processo. Esses dados demonstram que os processos de relaxação térmica são diferentes via EL e PL, principalmente porque como já estudamos, apesar de terem o mesmo processo fotofísico, a EL tem a interação adicional das cargas espaciais presentes na camada ativa, as quais contribui para a ativação de processos não radiativos, e isso não é visto na PL.

Para a melhor compreensão, a Figura 51 apresenta os possíveis processos de relaxação térmica no polímero PMMA (Poli(metil metacrilato)), que serve como modelo pra entender as transições que ocorre em polímeros. Esses processos ocorrem em diferentes temperaturas e, portanto, tem diferentes energias de ativação térmica. A variação da temperatura pode ocasionar diversos movimentos moleculares nas cadeias poliméricas, modificando suas propriedades físicas. As unidades estruturais que compõem o polímero podem obter maiores mobilidades devido a estes processos de relaxação térmica, onde a temperatura fornece energia necessária pra a ativar o movimento delas e através disso podemos, portanto, determinar estas temperaturas. Durante o processo de relaxação térmica dos polímeros ocorrem diversos tipos de alterações atribuídas a movimentos da cadeia polimérica, como mostra a Figura 51. A relaxação  $\delta$  envolve movimentos dos ramos laterais e rotação de grupo metil, presentes em cadeias principais e cadeias laterais, respectivamente. A relaxação  $\alpha$  envolve movimentos ou deformações da macromolécula produzindo mobilidade da cadeia principal, já a relaxação  $\beta$  é comumente atribuída a movimentos de ramificação da cadeia principal que pode movimentar indiretamente a cadeia principal por estarem ligadas covalentemente, e a relaxação  $\gamma$  é atribuído aos movimentos das cadeias laterais com a rotação de grupos metil ligado a cadeia principal. <sup>129</sup>

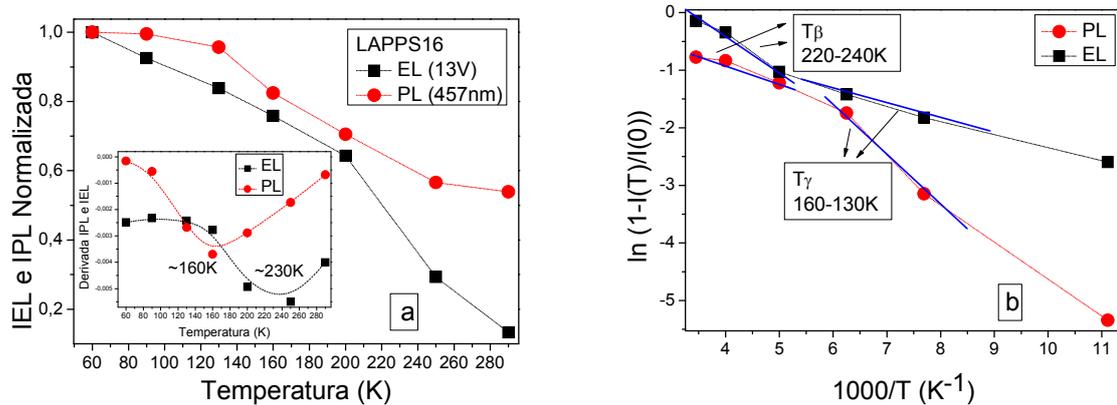


Figura 50: (a) Curvas da eletroluminescência (IEL) e fotoluminescência (IPL) integradas e normalizadas e (b) curva de Arrhenius,  $\ln[1-I(T)/I(0)]$ , em função da temperatura do PLED contendo como camada ativa o LAPPS16.

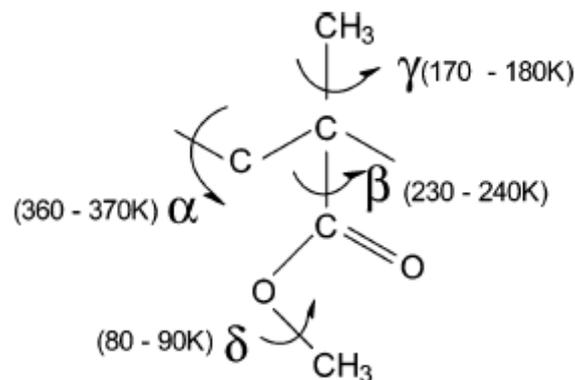


Figura 51: Ilustração das possíveis relaxações moleculares ( $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$  e  $\alpha$ ) do polímero PMMA. Obtido da referência [129].<sup>129</sup>

A separação entre os espectros de absorção e emissão (deslocamento Stokes) são definidas pelos processos de relaxação dentro de uma banda de energia (processos não radiativos), após a excitação e a ocorrência do segundo pico de emissão (primeira réplica de fônon) está relacionada ao grau de acoplamento elétron-fônon. Através das medidas de fotoluminescência e eletroluminescência dependentes da temperatura, podemos analisar a influência dos processos relacionados à relaxação energética dos estados vibracionais de cada estado eletrônico a partir do cálculo do fator de Huang-Rhys  $S$ , o qual nos fornece informações acerca da energia de acoplamento entre estes estados. O parâmetro  $S$  mede, portanto o deslocamento relativo entre os mínimos das superfícies de energia potencial entre os estados fundamental e excitado, ou seja, quanto menor o parâmetro  $S$  menor a energia que separa os estados eletrônicos. Nos polímeros conjugados, associamos a energia entre estes

dois estados ao comprimento de conjugação efetivo do segmento molecular. Assim, quanto menor o fator  $S$  maior será o comprimento de conjugação.<sup>58,130</sup>

Para estimar o valor de  $S$ , temos que determinar os parâmetros que descrevem as curvas que representam os espectros obtidos. Assim, utilizamos ajustes baseado na composição de gaussianas, devido à distribuição aleatória de segmentos, determinando a largura média ( $w$ ) e a área da Gaussiana ( $A$ ) para a emissão em cada temperatura. A partir destes dados podemos calcular o fator  $S_{i0}$  ( $i$  relaciona o modo vibracional, por exemplo, na transição 01  $i=1$  e  $0$  relaciona a transição 00) utilizando a relação abaixo,<sup>130,131</sup> que nos permite obter o fator de Huang-Rhys de forma experimental.

$$S_{i0} \approx \frac{I_{0i}}{I_{00}} \approx \frac{A_{0i}w_{00}}{A_{00}w_{0i}} \quad (90)$$

onde  $I_{0i}$  relaciona a intensidade da transição  $0i$  (01, 02, 03),  $I_{00}$  relaciona a transição puramente eletrônica,  $A$  representa a área e  $w$  a largura da gaussiana referente a cada transição.

A variação do acoplamento elétron-fônon com a dependência com a temperatura é muito importante, pois o perfil espectral é alterado por esta dependência. Por isso calculamos o fator de Huang-Rhys para cada modo vibracional  $S_{i0}$  em função da temperatura. O ajuste dos espectros de PL e EL foram realizados com o emprego de cinco gaussianas, como mostra a Figura 52 para as temperaturas 60K e 290K (os ajustes teóricos para o restante das temperaturas estão apresentados no Anexo 1). No entanto, é necessário ressaltar que nesta análise utilizamos os dados dos ajustes teóricos das quatro primeiras gaussianas apenas, as quais estão relacionadas à transição puramente eletrônica e aos três modos vibracionais. Os dados da última gaussiana foi desconsiderado, pois esta relacionada às réplicas de fônons com energia mais distantes do pico da transição 00. Outro ponto importante na realização deste procedimento foi a utilização de Gaussianas sem parâmetros fixos mantendo apenas valores das larguras ( $w$ ) próximos entre si.

Uma boa concordância entre os espectros experimental e teórico (Figura 52) é obtido considerando o acoplamento entre estados eletrônicos com três modos vibracionais efetivos e distintos (espectros verdes), com energias por volta de  $750 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1250 \text{ cm}^{-1}$  e  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Medidas de Raman e espectroscopia por infravermelho revelam linhas altamente resolvidas em três regiões próximas: (i)  $700$  e  $800 \text{ cm}^{-1}$ , (ii)  $1190$ ,  $1200$  e  $1300 \text{ cm}^{-1}$  e (iii)  $1400$ ,  $1500$  e  $1600 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>132</sup> Os dois últimos estados vibracionais têm seus correspondentes nas linhas

intensas em espectros de infravermelho e de Raman com energias médias em  $1135\text{ cm}^{-1}$  e  $1551\text{ cm}^{-1}$ , e correspondem respectivamente ao estiramento de anel (C-C) e deformação C-H do grupo vinileno. Já a energia em  $750\text{ cm}^{-1}$  tem seu correspondente no espectro de infravermelho, caracterizado por uma linha intensa em  $757\text{ cm}^{-1}$  que corresponde à deformação angular fora do plano de C-H do anel aromático (deformação dos anéis - *breathing ring* - ligação  $\text{C}=\text{C}$ ).<sup>58</sup>

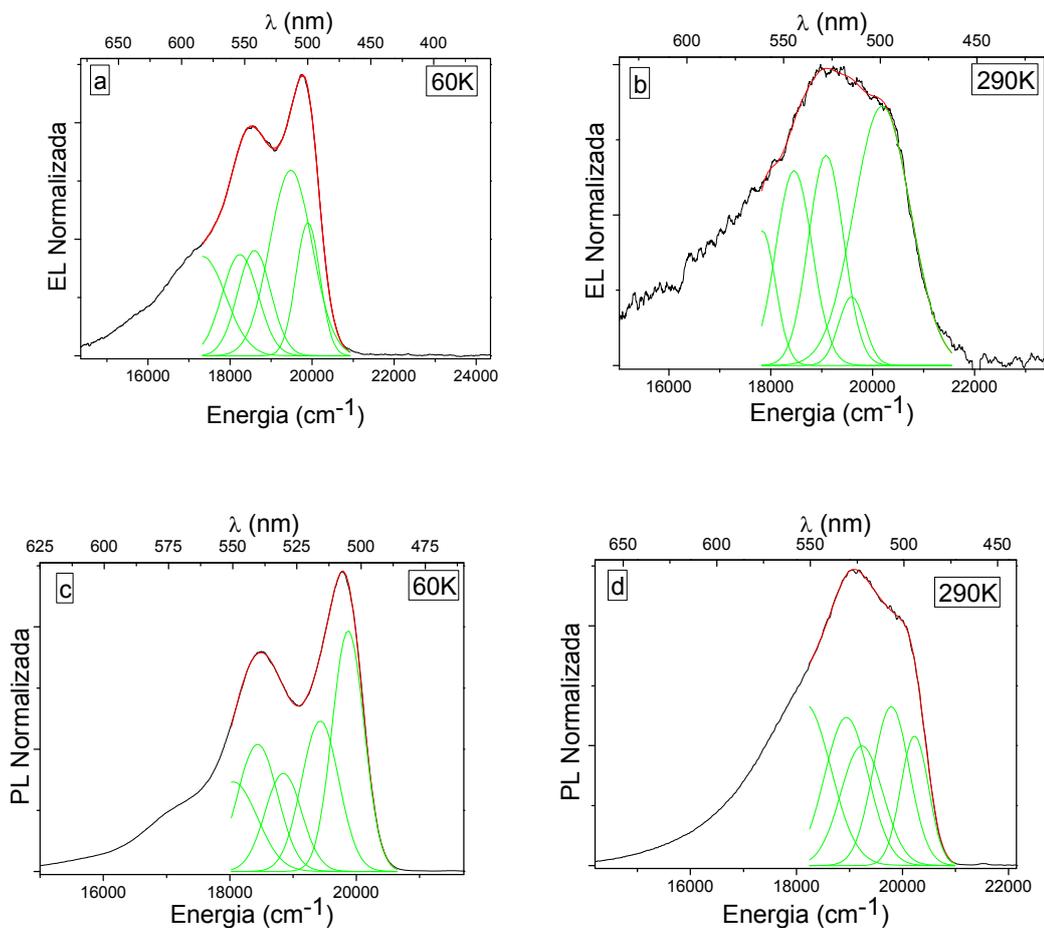


Figura 52: Ajuste teórico da intensidade da eletroluminescência ((a) e (b)) e da fotoluminescência ((c) e (d)) a temperaturas de 60K e 290K, respectivamente.

A partir dos ajustes podemos obter o fator de Huang-Rhys ( $S$ ) e determinar a sua dependência com a temperatura, como mostra a Figura 53. Os fatores  $S_{i0}$  obtidos para as transições envolvendo três modos vibracionais mais acoplados ( $S_{10} = 750\text{cm}^{-1}$ ,  $S_{20} = 1250\text{cm}^{-1}$  e  $S_{30} = 1500\text{cm}^{-1}$ ) apresentaram valores baixos (em sua maioria  $S < 1$ ), o que evidencia um pequeno acoplamento entre as transições eletrônicas e os modos vibracionais demonstrando que os filmes de LAPPS16 utilizados neste trabalho possuem um alto grau de

conjugação e baixa desordem molecular. Podemos observar no processo de fotoluminescência, que os valores de S20PL e S30PL começam a aumentar a partir da temperatura 160K, enquanto que para S10PL esse aumento só ocorre ~220K, devido à ativação de processos não radiativos próximos das temperaturas de relaxação  $T_\gamma$  e  $T_\beta$  do Lapps16. Também notamos que para a eletroluminescência os valores de S20EL e S30EL também começam a aumentar a partir da temperatura 160K, no entanto, mais lentamente que os valores da PL. Podemos observar que o modo vibracional S10EL é desativado a partir de 130K, o que pode ser explicado segundo o efeito do acúmulo de cargas no processo de eletroluminescência. A literatura<sup>131</sup> relata a restrição das mudanças conformacionais na molécula do PPV devido a presença de um campo elétrico. De modo semelhante, a presença do excesso de carga na camada ativa causado pelo processo de eletroluminescência gera um campo elétrico, o qual dificulta as mudanças na conformação da molécula do LAPPS16, como mostra a Figura 54. Sabemos que este modo vibracional com energia de  $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a deformação angular dos anéis e ligações  $\text{C}=\text{C}$ , no entanto, o campo elétrico enrijece a cadeia do polímero não permitindo essa torção molecular, explicando os valores baixos do fator S para este modo. Esse enrijecimento também afeta a cadeia lateral dificultando seus movimentos, o que está de acordo com os resultados obtidos pela curva de Arrhenius (Figura 50.b), a qual mostra que para a curva da EL não ocorre uma inclinação significativa na região da temperatura de relaxação  $T_\gamma$ , referente ao movimento da cadeia lateral, ou seja, este modo não é ativado.

Com a formação do par elétron-buraco, os portadores de carga podem recombinar radiativamente ou passar por processos de transferência de energia. Com o enrijecimento das cadeias poliméricas pelo campo elétrico, menos estados eletrônico-vibracionais estarão disponíveis para transferência de energia, logo a probabilidade de tunelamento diminui. Com isso, a difusão dos portadores de carga aumenta através das cadeias poliméricas do material, aumentando a interação com defeitos estruturais e, conseqüentemente os processos não radiativos.<sup>133</sup> Isso reduz a eficiência de emissão do dispositivo, o que justifica a diferença na intensidade de emissão entre a PL e EL (Figura 50.a).

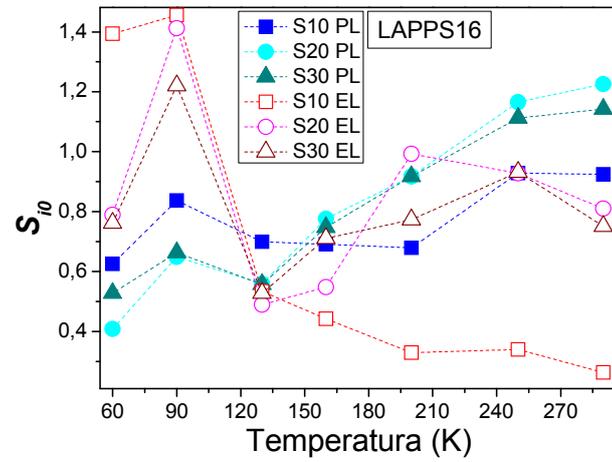


Figura 53: Variação do fator de Huang-Rhys ( $S$ ) com a temperatura, obtidos para as transições envolvendo os três modos vibracionais mais acoplados.

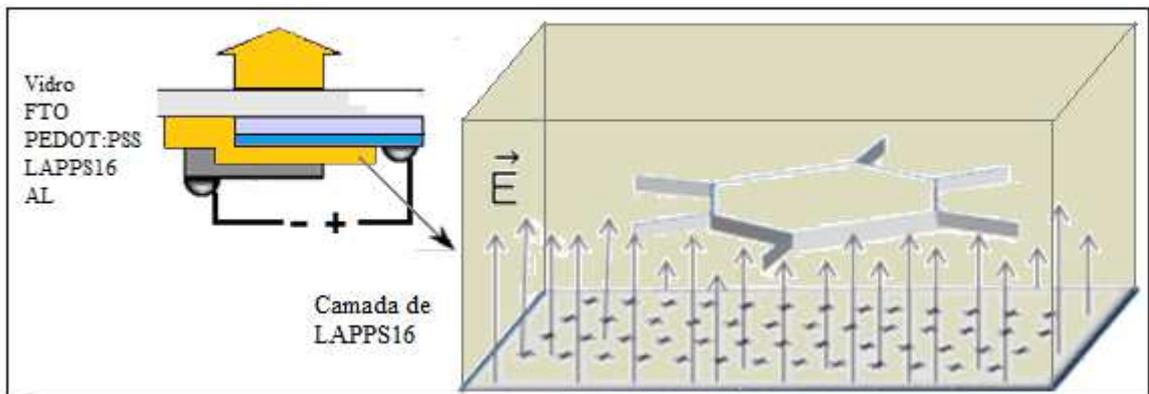


Figura 54: Esquema ilustrativo do filme de LAPPS16 e o campo elétrico associado ao acúmulo de cargas no processo de eletroluminescência.

#### 4.4 – Estudo das propriedades ópticas e elétricas do $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ na forma de eletrodo fino, transparente e flexível

Geralmente os eletrodos empregados na área da eletrônica orgânica não são produzidos no Brasil e como vimos na segunda etapa deste trabalho, a interface eletrodo/polímero influencia no desempenho de dispositivos emissores de luz. Por isso, esta parte do trabalho tem como objetivo um amplo estudo dos filmes de seleneto de cobre ( $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ) a fim de propor um novo eletrodo, transparente, flexível e de fácil processamento, podendo ser produzido aqui no Brasil para a aplicação na fabricação de PLEDs.

##### 4.4.1 – Absorção óptica

A fim de analisar as propriedades ópticas do seleneto de cobre ( $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ), foram realizadas medidas de absorbância gravada no intervalo de comprimento de onda de 280-800nm à temperatura ambiente. Primeiramente foi realizada a medida para o eletrodo de FTO com o intuito de verificar se os procedimentos realizados estão de acordo com a metodologia escolhida. O espectro de absorção é apresentado na Figura 55.a. O detalhe mostra o valor estimado para a energia de *gap* obtido através da relação de Tauc (Equação 77). O valor encontrado foi de 3,4eV para o FTO, que está de acordo com os encontrados na literatura<sup>110,111,134</sup> que relatam energia de *band-gap* de aproximadamente 3,6eV. A partir deste dado podemos concluir que o procedimento adotado é confiável na obtenção dos valores de *gap*.

O mesmo procedimento foi realizado para o filme de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  e o espectro de absorção é apresentado na Figura 55.b. O detalhe mostra o valor estimado para a energia de *gap*, cujo valor encontrado foi de 2,3eV e a característica linear do gráfico indica a existência de transição direta. Este valor é consistente com os encontrados na literatura<sup>98,100-102,109,135</sup> para o  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  com energia de *band-gap* de aproximadamente 2,2eV. Os filmes de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , portanto, apresentam *band-gap* largo que os tornam adequados para aplicação em dispositivos optoeletrônicos.

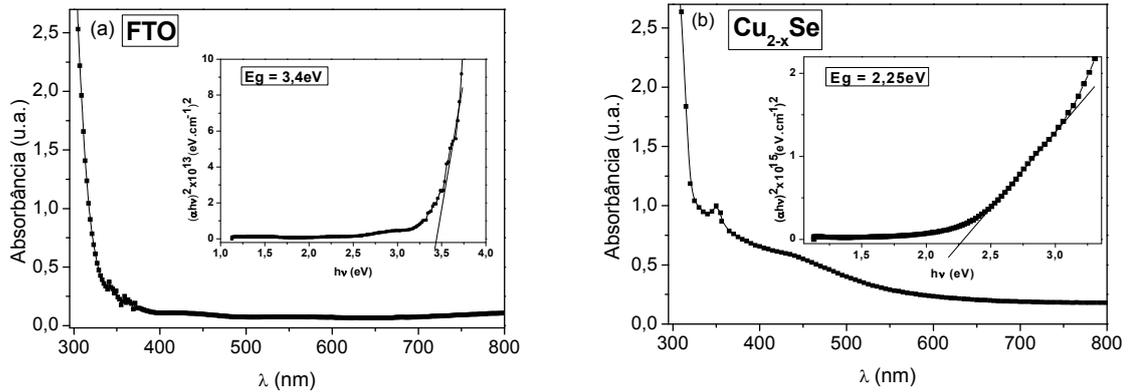


Figura 55: Espectro de absorvância dos filmes finos de (a) FTO e (b)  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . O detalhe apresenta a relação  $(\alpha hv)^2$  vs. energia do fóton ( $hv$ ) conhecida como *Tauc plot*, onde é possível o cálculo do *band-gap* para a transição direta permitida.

#### 4.4.2 – Voltametria cíclica (VC)

Realizamos medidas de voltametria cíclica a fim de obter informações sobre os potenciais de redução dos materiais. A Figura 56.a mostra a curva de VC da amostra de FTO, cujo potencial de redução inicia em  $-0,22\text{V}$  (*onset*) com o pico máximo em  $\sim -0,57\text{V}$ , enquanto que para o filme de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  (Figura 56.b) o valor que inicia o processo de redução é muito mais baixo, aproximadamente  $-0,04\text{V}$  (*onset*) e apresenta duas inclinações demonstrando dois possíveis processos de redução com o pico máximo principal em  $0,48\text{V}$ .

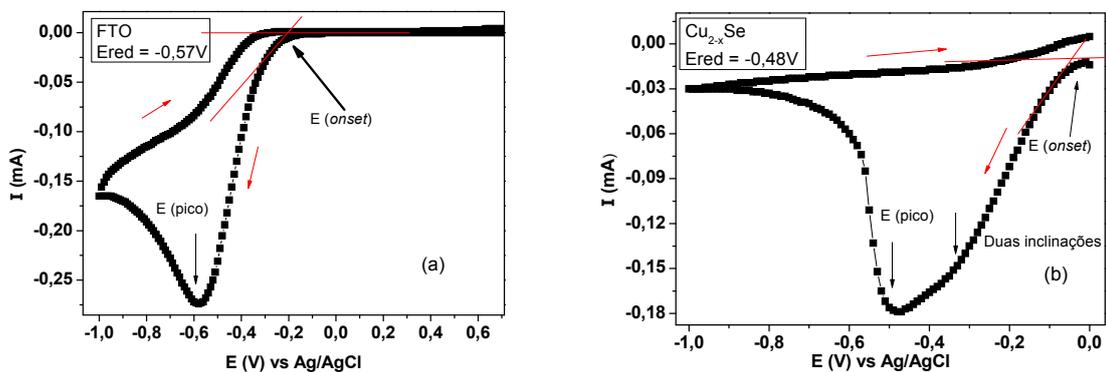


Figura 56: Curva de voltametria cíclica dos eletrodos de (a) FTO e (b)  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  com varredura para potenciais negativos. Solução aquosa de  $\text{LiClO}_4$  à  $1\text{mol/L}$  com taxa de varredura constante de  $50\text{mV/s}$ .

#### 4.4.3 – AFM

Entender como as diferentes alturas dos grãos que formam a superfície de um material estão distribuídas ao longo de uma determinada área é de extrema importância a fim de verificar se a superfície é mais plana ou mais rugosa. Com intuito de obter informações sobre a morfologia dos filmes de FTO, substrato de poliéster, Cu e  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  realizamos medidas de AFM, possibilitando fazer análise qualitativas (análise visual) e quantitativas (estatística de 1 e 2 ordens) da superfície desses filmes. A Figura 57 apresenta as imagens de AFM das amostras, de FTO, substrato de poliéster, cobre e seleneto de cobre varrendo uma área de  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  obtidas no modo *tapping*. Observamos visualmente que tanto o substrato de poliéster quanto a amostra de cobre apresentaram uma superfície mais homogênea, enquanto que o seleneto de cobre e FTO apresentaram uma superfície menos lisa. O surgimento de aglomerados na superfície do seleneto de cobre se deve a técnica adotada na sua síntese, onde amostras de cobre foram submetidas a processos de deposição por banho químico com o crescimento aleatório do filme tornando a superfície menos homogênea.

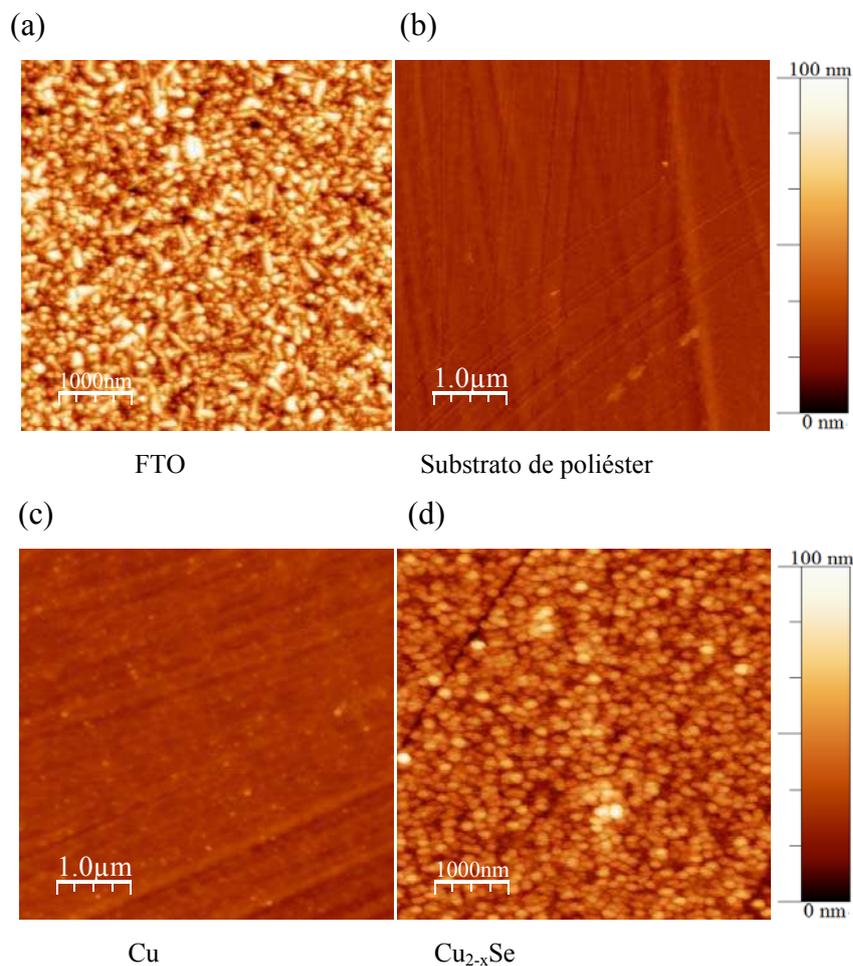


Figura 57: Imagens de AFM dos filmes de: (a) FTO, (b) Substrato de poliéster, (c) Cu e (d)  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ .

Através do cálculo da rugosidade quadrática média ( $\sigma_{\text{RMS}}$ ) dada pela Equação 81, *Skewness* dado pela Equação 82 e *Kurtosis* dado pela Equação 83 obtém-se informações quantitativas sobre a superfície. Os valores da espessura do cobre e do FTO foi obtido utilizando medidas de AFM, cujo dados estão dispostos no Anexo 2. Para estimar a espessura do filme de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  utilizamos a mesma equação utilizada no artigo de Bottechia, O. et al,<sup>136</sup> mostrada abaixo. Os valores dos parâmetros de rugosidades e da espessura das amostras estão apresentados na Tabela 8. Foi realizada uma análise das rugosidades e histogramas para três amostras de cobre e seleneto de cobre os quais estão dispostos no Anexo 3.

$$\delta(\mu\text{m}) = 0,0651c_{\text{Na}_2\text{SeSO}_3}^{0,4}t^{1/2} \quad (91)$$

onde,  $\delta$  é a espessura do filme,  $c$  é a concentração de selenossulfato de sódio dado em mmol/L e  $t$  é o tempo utilizado no processo de banho químico expresso em minutos.

Tabela 8: Valores da rugosidade quadrática média, espessura, *Skewness* e *Kurtosis* das amostras de FTO, substrato de poliéster, Cu e  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ .

Amostra	$\sigma_{\text{RMS}}$ (nm)	Espessura (nm)	$\sigma_{\text{SK}}$	$\sigma_{\text{KU}}$
<b>FTO</b>	17,2	$350 \pm 4$	0,2	2,8
<b>Substrato</b>	2,0	---	1,0	9,0
<b>Cu</b>	2,5	$43 \pm 5$	0,8	6,8
<b><math>\text{Cu}_{2-x}\text{Se}</math></b>	11,3	140	0,4	3,5

Os valores de  $\sigma_{\text{RMS}}$  do substrato e do cobre são semelhantes o que demonstra que a deposição da camada de cobre através do processo de evaporação segue a mesma uniformidade da superfície de poliéster. No entanto, o filme de seleneto de cobre apresentou valor de  $\sigma_{\text{RMS}}$  próximo ao obtido para o FTO. Após submeter a amostra de cobre ao banho químico, para a síntese do seleneto de cobre, este apresentou alguns aglomerados semelhantes aos observados na superfície do FTO.

Comparando os valores obtidos para o cobre e o seleneto de cobre concluímos que o processo de síntese causa uma alteração significativa da espessura da camada inicial de Cu, demonstrando o crescimento da camada de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . O parâmetro  $\sigma_{\text{SK}}$  nos mostra se a superfície terá mais picos ou vales, de modo que a distribuição da superfície analisada

apresentou um deslocamento para valores de maiores alturas, ou seja, possui mais picos. Os resultados obtidos para  $\sigma_{KU}$  nos mostra que o filme de FTO apresentou uma superfície com picos pontiagudos enquanto que o poliéster, o cobre e o seleneto de cobre apresentaram uma suavidade na superfície demonstrando que os filmes são mais planos.

O histograma das alturas normalizadas dos filmes é apresentado na Figura 58 e os parâmetros utilizados no ajuste da função gaussiana estão dispostos na Tabela 9, onde  $w$  é a largura e  $h_c$  é o centro da distribuição da gaussiana. Para as amostras FTO e  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  o perfil da Gaussiana é mais largo ( $w$  maiores), mostrando que a superfície do filme possui maior dispersão na altura dos picos. Estes são menos homogêneos em relação aos outros filmes, estando de acordo com a observação inicial das imagens de AFM. Os histogramas também mostram que os filmes de poliéster e cobre (Cu) possuem distribuição de alturas mais estreitas (menor dispersão na altura). O aumento da rugosidade quadrática média para a amostra de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  indica que a sua função  $p(h)$  possui maior largura meia altura ( $w$ ), ou seja, maior frequência de ocorrência de picos de maior altura e, conseqüentemente, aumento da dispersão de altura na superfície do filme, demonstrando que no processo de síntese via banho químico ocorre um crescimento aleatório na forma de aglomerados.

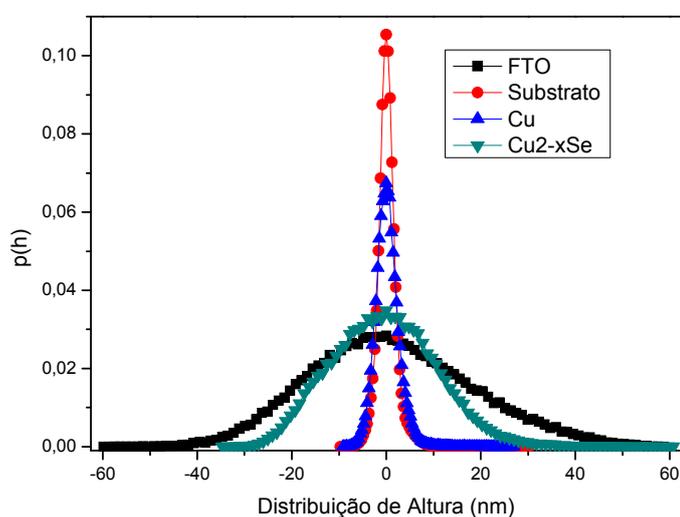


Figura 58: Histograma da distribuição de altura das imagens de AFM dos filmes de FTO, substrato de poliéster, cobre e seleneto de cobre.

Tabela 9: Posição do máximo ( $h_c$ ) e largura a meia altura ( $w$ ) da Gaussiana utilizada no ajuste do histograma para os filmes de FTO, substrato de poliéster, cobre e seleneto de cobre.

Amostra	$h_c$ (nm)	$w$ (nm)
FTO	-0,25	34,7
Substrato	0,06	2,9
Cu	0,18	4,3
$Cu_{2-x}Se$	0,25	22,8

Através do uso de estatística de segunda ordem para estes filmes realizamos um estudo a fim de obter a imagem de auto-correlação entre as alturas nas imagens de AFM (Figura 57) como mostra a Figura 59. As regiões claras indicam as distâncias onde as alturas são mais correlacionadas. As imagens demonstram que a correlação das alturas ocorre de maneiras diferentes em direções distintas. Podemos observar um padrão de ranhura na imagem de auto-correlação do substrato de poliéster as devido ao seu processo de fabricação do filme. Com a deposição do filme de Cu sobre o substrato, este segue o mesmo padrão, como se pode ver na imagem da Figura 59.c. entanto, após o processo de banho químico para a formação do filme de  $Cu_{2-x}Se$ , este padrão não é seguido e o filme é formado de forma mais isotrópico.

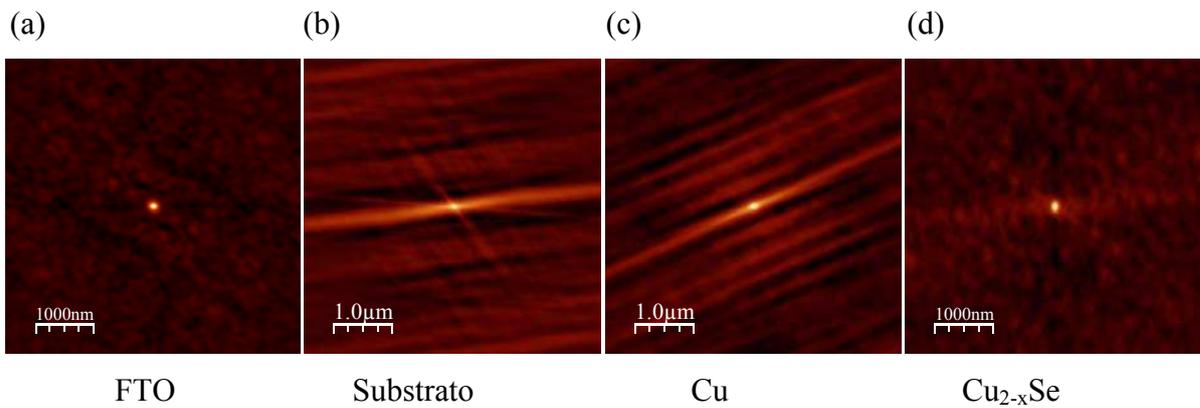


Figura 59: Imagens de auto-correlação dos filmes relacionados com a Figura 57. As regiões claras indicam os picos mais correlacionados.

As curvas de auto-correlação  $g(\rho) = 1 - \frac{G(\rho)}{\sigma_{RMS}^2}$  em função da distância radial

baseado na Figura 59 estão dispostas na Figura 60. A Figura 60.a apresenta a componente perpendicular de  $g(\rho)$  na região de alturas mais correlacionadas, enquanto que a Figura 60.b apresenta a componente paralela. A partir da Equação 86 podemos obter informações sobre

até que distância dois picos podem ser considerados correlacionados através do valor do comprimento de correlação lateral ( $\xi$ ), cuja intensidade da correlação é definida como o valor onde a função decai a  $1/e$ . Na componente perpendicular o comprimento de correlação lateral começa a decair à zero quando  $\rho \approx 214$  nm para todas as amostras, enquanto que para a componente paralela  $\rho \approx 163$  nm para as amostras FTO e  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  e  $\rho \approx 1556$  nm para as amostras substrato de poliéster e Cu. A Tabela 10 apresenta os valores da correlação lateral para ambas as direções. O comprimento de correlação para as amostras apontam a dependência da superfície com o tipo de processamento do filme. Todas as amostras apresentaram valores de  $\xi$  entre 37 a 65 nm, aproximadamente, para a direção perpendicular demonstrando que os picos estão pouco correlacionados (obs: valor da função  $\sim 1/e$  identificado pela setas nas curvas). O mesmo acontece para a direção paralela com valores de  $\xi$  entre 39 a 67 nm, aproximadamente. Podemos observar a ocorrência de oscilações nas curvas, no entanto não revelam uma clara periodicidade da função correlação, a qual pode ser atribuída à técnica de processamento de filmes com a formação de aglomerados, principalmente através do processo de banho químico para o  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , refletindo o caráter aleatório do crescimento de filmes. Podemos ver na Figura 61 que os filmes crescem na forma de *clusters* com a formação de glóbulos de 100 a 150nm de comprimentos, o que demonstra que os picos estão pouco correlacionados devido a suas dimensões serem maiores que o comprimento de correlação lateral entre eles.

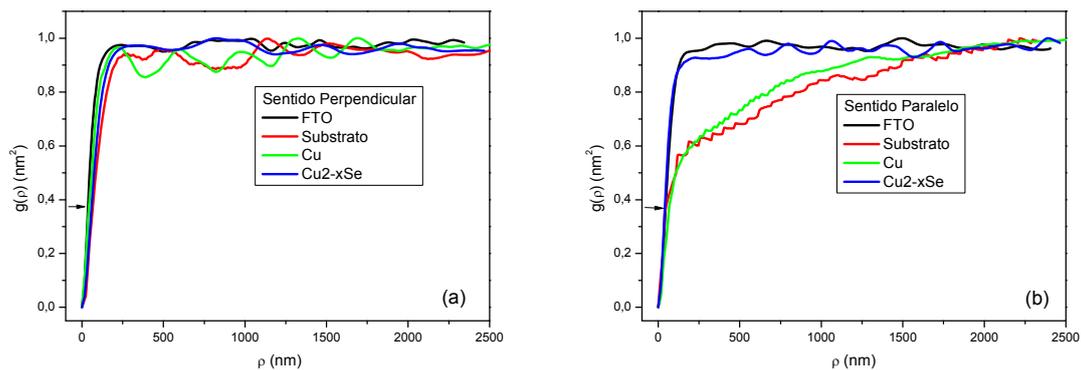
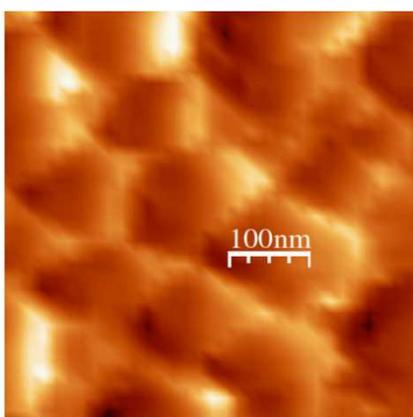


Figura 60: Espectro da função auto-correlação em função da distância radial

Tabela 10: Valores do comprimento de correlação lateral dos filmes.

Amostra	Direção	$\xi$ (nm)
<b>FTO</b>	Perpendicular	37,4
<b>Substrato</b>	Perpendicular	65,2
<b>Cu</b>	Perpendicular	41,8
<b>Cu<sub>2-x</sub>Se</b>	Perpendicular	58,5
<b>FTO</b>	Paralela	47,4
<b>Substrato</b>	Paralela	46,2
<b>Cu</b>	Paralela	67,4
<b>Cu<sub>2-x</sub>Se</b>	Paralela	39,7

Figura 61: Imagem de AFM de filme de Cu<sub>2-x</sub>Se apresentando os glóbulos formados durante a síntese do filme.

#### 4.4.4 – Resistência de folha

Nesta etapa analisamos as mesmas amostras utilizadas nas medidas de AFM. As pontas colineares foram colocadas paralelas ao comprimento "a" e o espaçamento entre as elas ( $s$ ) é de 2,40mm. Os valores dos fatores de correção consultados estão dispostos na Tabela 4. Para realização desta medida aplicamos uma corrente elétrica no valor de 1mA, aguardamos cerca de 30 a 60 segundos e logo após anotamos o valor da tensão obtida. Na Tabela 11 estão apresentados os resultados da resistividade elétrica ( $\rho$ ) e resistências de folha ( $R_s$ ) das amostras de FTO, cobre (Cu) e seleneto de cobre (Cu<sub>2-x</sub>Se). Para o cobre e seleneto de cobre utilizamos três amostras com intuito de obter um valor médio de resistência de folha

para cada uma. Os valores do fator de correção utilizado, a tensão aplicada e as médias entre as amostras de Cu e Cu<sub>2-x</sub>Se estão dispostos no Anexo 4.

Analisando os valores de  $\rho$  e  $R_s$  obtido para a amostra de FTO, podemos concluir que os valores obtidos através deste método são confiáveis comparados com os valor fornecido pela empresa fabricante (*Pilkington* de  $15 \Omega/\square$ ),<sup>137</sup> com um percentual de erro relativo de aproximadamente 2,75%. Como podemos observar as amostras de cobre apresentaram menor resistência de folha ( $\sim 5,3 \Omega/\square$ ), enquanto que para o semicondutor seleneto de cobre obtivemos um valor médio de  $148,8 \Omega/\square$ , cujo valor é propício para aplicações em dispositivos eletrônicos, no entanto quanto maior o valor de  $R_s$ , maior será a tensão de operação do dispositivo.

Tabela 11: Valores de resistividade elétrica e resistência de folha das amostras de FTO, Cu e Cu<sub>2-x</sub>Se.

Amostra	Espessura $\times 10^{-5}$ (cm)	Resistividade elétrica $\times 10^{-4}$ ( $\Omega/cm$ )	Resistência de Folha ( $\Omega/\square$ )
FTO	$3,50 \pm 0,04$	$5,0 \pm 0,1$	14,6
Cu	$0,43 \pm 0,05$	0,2	5,3
Cu <sub>2-x</sub> Se	1,40	20,8	148,8

Realizamos medidas de estabilidade ( $Ixt$ ) e corrente *versus* tensão ( $IxV$ ) à temperatura ambiente das amostras de FTO, Cu e Cu<sub>2-x</sub>Se, como mostra a Figura 62. Na Figura 62.a observamos que todas as amostras apresentaram uma boa estabilidade de corrente elétrica. Na Figura 62.b observe que a amostra Cu<sub>2-x</sub>Se tem uma maior inclinação da reta, corroborando com os dados de maior resistividade, já observados nos resultados da Tabela 11.

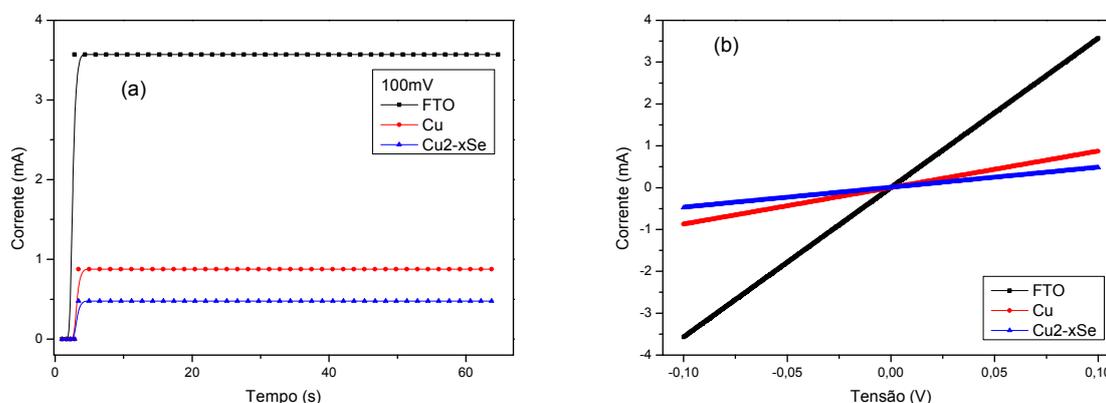


Figura 62: Curvas de (a)  $Ixt$  e (b)  $IxV$  das amostras de FTO, Cu e Cu<sub>2-x</sub>Se.

Por fim, utilizamos os filmes de Cu e  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  para fabricar dispositivos PLEDs como citados na Tabela 3 e realizamos as medidas ópticas e elétricas deles. A Figura 63 apresenta as curvas características ( $I \times V$ ) dos três dispositivos à temperatura ambiente. As curvas apresentam formas diferentes entre elas e verificamos uma menor tensão de limiar (traçando uma reta tangente às curvas) para a amostra  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$  ( $\sim 1,4\text{V}$ ) com maior elevação da corrente elétrica ( $\sim 7,5\text{mA}$ ). Já a amostra  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$  obtivemos uma corrente elétrica de aproximadamente  $2,2\text{mA}$  com uma maior tensão de limiar ( $\sim 7,3\text{V}$ ). Entretanto, o dispositivo  $\text{Cu}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$  não apresentou voltagem de operação pois não atingiu valores significativos de corrente elétrica no range de tensão aplicado. Os grandes valores de corrente elétrica, aqui obtidos, estão de acordo com os relatados na literatura,<sup>138</sup> demonstrando o bom funcionamento dos dispositivos PLEDs produzidos neste trabalho.

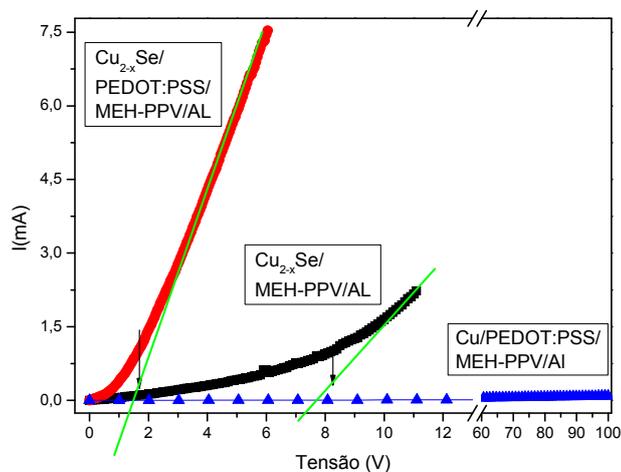


Figura 63: Curva característica ( $I \times V$ ) dos três dispositivos:  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$ ,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$  e  $\text{Cu}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$ .

Com o intuito de analisar o comportamento elétrico dos dispositivos, repetimos as curvas de corrente por tensão 120 vezes consecutivamente (varredura apenas para voltagem positiva sempre começando em  $0\text{V}$ ) como mostra a Figura 64.a, 64.c e 64.e para os dispositivos  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$ ,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$  e  $\text{Cu}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$ , respectivamente. A partir da segunda varredura, os três dispositivos não apresentaram variações significativas na forma de linha, demonstrando boa

estabilidade elétrica. Também realizamos medidas IxV em função da temperatura a fim de explorar ainda mais as características de transporte nos dispositivos como mostra a Figura 64.b, 64.d e 64.f para os dispositivos  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$ ,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$  e  $\text{Cu}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$ , respectivamente. Podemos observar que o dispositivo  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$  apresentou uma variação significativa na forma de linha para temperaturas mais elevadas aumentando o valor da corrente elétrica, enquanto que o  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$  apresentou pouca variação tanto na forma de linha como no valor da corrente elétrica. Já o  $\text{Cu}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$  apresentou variação para todas as temperaturas com baixos valores de corrente elétrica. Esta variação da corrente elétrica com o aumento da temperatura é devido a ativação térmica dos portadores de cargas e os resultados obtidos para o dispositivo  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$  estão de acordo com a literatura,<sup>139</sup> cujo dispositivos contendo o MEH-PPV como camada ativa demonstraram esta mudança nas curvas de IxV devido a temperatura, alterando a tensão de operação do dispositivo. Através destes dados de IxV em função da temperatura iremos melhor analisar os mecanismos de transportes de cargas nestes dispositivos.

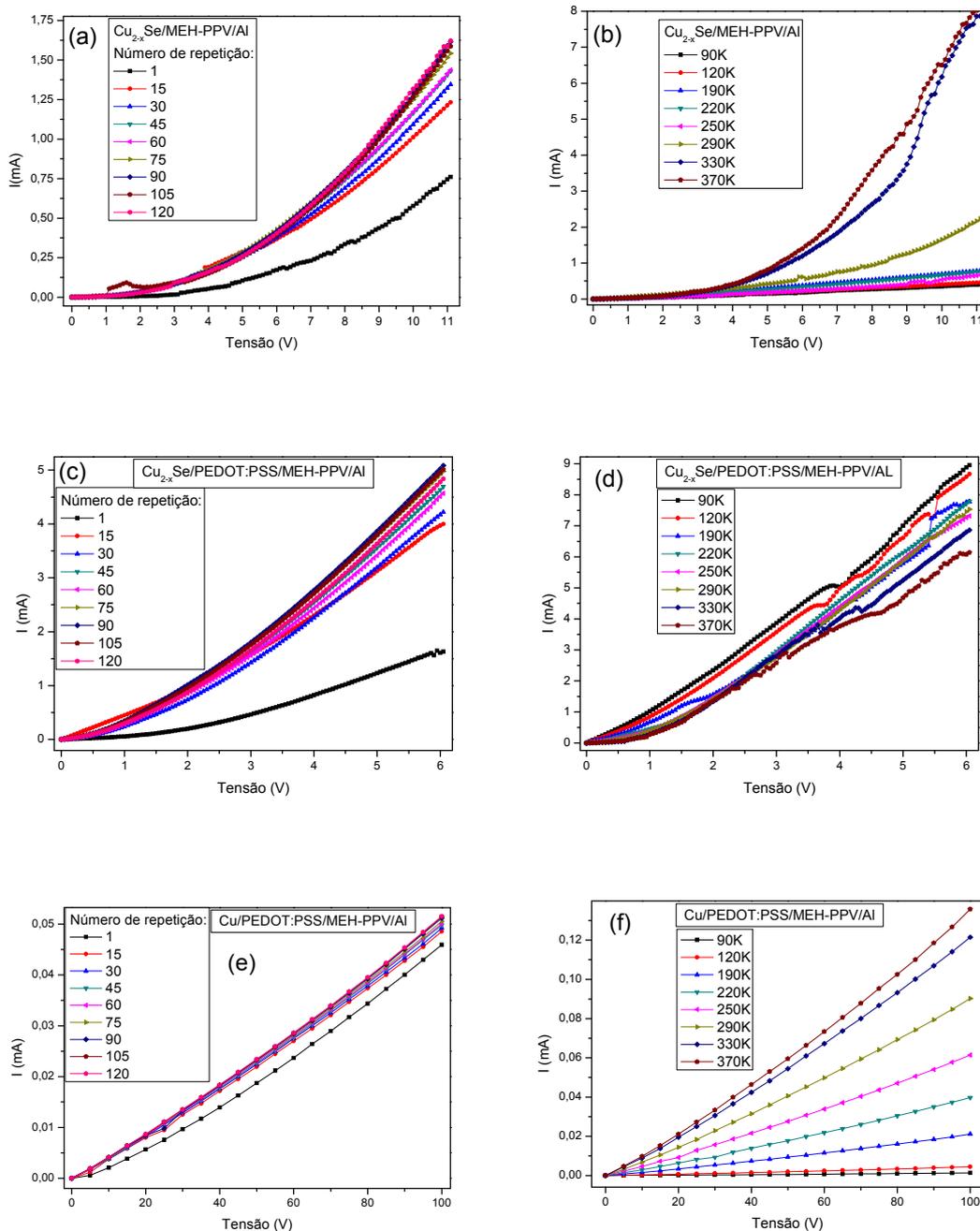


Figura 64: (a) Teste de estabilidade elétrica nas curvas de  $I \times V$  por 120 vezes e (b) estabilidade térmica para o dispositivo  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$ , (c) Teste de estabilidade elétrica nas curvas de  $I \times V$  por 120 vezes e (d) estabilidade térmica para o dispositivo  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$  e (e) Teste de estabilidade elétrica nas curvas de  $I \times V$  por 120 vezes e (f) estabilidade térmica para o dispositivo  $\text{Cu}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$ .

Há diferentes mecanismos de transporte de carga que estão envolvidos ao longo das interfaces destes dispositivos e a compreensão destes mecanismos em polímeros semicondutores é essencial para a aplicabilidade da eletrônica orgânica. Na formação de uma junção metal-semicondutor, uma barreira de potencial chamada de barreira Schottky (BS) é

formada se as funções trabalho forem diferentes entre eles, causando um ordenamento das cargas nos materiais e consequentemente, ocasionando uma distorção das bandas de condução e de valência no semiconductor próximo a interface da junção pela criação de uma região de cargas espaciais. Em baixas temperaturas, a emissão de campo por tunelamento Fowler-Nordheim é o mecanismo de transporte de carga dominante neste tipo de barreira em campos elétricos altos, enquanto que tunelamento direto é proeminente em campos elétricos baixos.<sup>140,141</sup>

Nos dispositivos aqui estudados, essa barreira Schottky (BS) é formada na interface eletrodo/polímero devido incompatibilidade entre os níveis de energia, aumentando a resistência de contato, sendo retificado com a aplicação de uma tensão de polarização. Entre os processos de injeção de portadores de cargas de eletrodos para o interior de filmes orgânicos podemos destacar os de tunelamento (tipo Fowler-Nordheim e direto) e emissão termiônica. As equações de tunelamento direto (DT) e Fowler-Nordheim (FN) são dadas abaixo, respectivamente:<sup>103,141-144</sup>

$$\ln\left(\frac{I}{F^2}\right) \propto \ln\left(\frac{1}{F}\right) - \left(\frac{2\sqrt{2m_{eff}}\phi^{1/2}}{\hbar}\right) \quad (\text{DT}) \quad (92)$$

$$\ln\left(\frac{I}{F^2}\right) \propto -\frac{1}{F} \left(\frac{4\sqrt{2m_{eff}}\phi^{3/2}}{3e\hbar}\right) \quad (\text{FN}) \quad (93)$$

onde  $I$  é a corrente elétrica,  $F$  é o campo elétrico,  $\phi$  é a altura da barreira,  $m_{eff}$  é a massa efetiva dos buracos injetados na camada polimérica,  $e$  é a carga do elétron e  $\hbar = h/2\pi$ , sendo  $h$  a constante de Planck e considerando a espessura da barreira fina ( $\sim 1\text{nm}$ ).

Comparando as duas equações, podemos observar que os dois mecanismos de tunelamento diferem em termos da dependência de  $I \times V$ , ou seja, se a curva de  $\ln(I/F^2)$  vs  $1/F$  apresenta linearidade, então é esperado tunelamento Fowler-Nordheim, no entanto se a inclinação aumenta exponencialmente, se espera tunelamento direto. O comportamento destes mecanismos depende da forma e da largura da barreira. Os tunelamentos DT e FN são determinados pela natureza da barreira interfacial, isto é, o primeiro ocorre quando a barreira é trapezoidal (ou retangular) e a última ocorre quando a barreira é triangular. A forma, a largura e a altura destas barreiras são moduladas principalmente pela tensão aplicada, afetando o comportamento da injeção de portadores. Já o processo de injeção termiônica

ocorre quando os portadores de cargas possuem energia térmica suficiente para pular por cima da barreira de energia na interface.<sup>143</sup>

O layout dos dispositivos deste trabalho foi desempenhado com o intuito de investigar a barreira de energia para os portadores de carga (buraco) nas interfaces  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}$ ,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}$  e  $\text{Cu}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}$ . A fim de aperfeiçoar a análise, as medidas foram realizadas em função da temperatura para examinar a concorrência entre a emissão termiônica e o transporte de carga via tunelamento na interface eletrodo/polímero. A Figura 65 mostra as curvas  $\ln(I/F^2)$  vs  $1/F$  dos três dispositivos em função da temperatura. Diferentes comportamentos de injeção de carga através da barreira interfacial são claramente visualizados. Para o  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$  uma transição óbvia de tunelamento direto para tunelamento FN é observado e apresentado na Figura 65.a. Por outro lado, apenas tunelamento direto ocorre para os dispositivos  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$  e  $\text{Cu}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$ .

A Figura 65.a mostra que, para o contato  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}$  na região de alta polarização (lado esquerdo do gráfico), ocorre uma diminuição linear até atingir um ponto específico e, então, aumenta de forma não linear na região de baixa polarização, o que revela uma transição FN para DT. Em contraste, a Figura 65.c e Figura 65.e referente aos dispositivos  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}$  e  $\text{Cu}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}$ , respectivamente, mostram curvas crescentes ao longo do intervalo de aplicação da polarização, o que indica que apenas tunelamento direto é o mecanismo dominante para estes contatos. O detalhe em cada gráfico da Figura 65 mostra uma ampliação da região de polarização alta. Para melhor entender este comportamento propomos o diagrama de bandas ao longo da interface dos dispositivos apresentados nas Figura 65.b, 65.d e 65.f. Os valores das energias do LUMO e do HOMO para os filmes de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  utilizados foram -4,4 e -6,6eV, respectivamente, obtidos na literatura.<sup>145,146</sup>

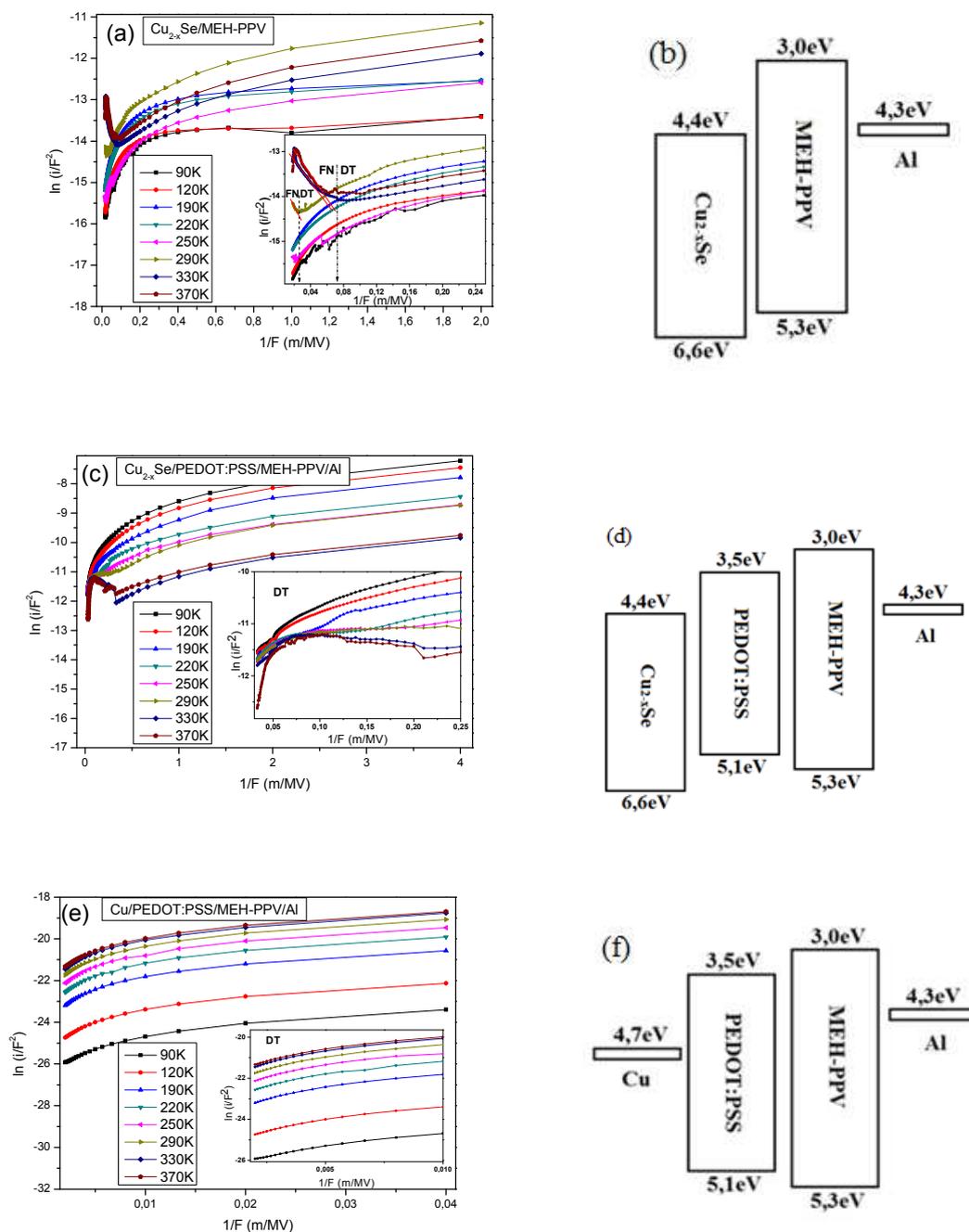


Figura 65: Curvas  $\ln(I/F^2)$  vs  $1/F$  em função da temperatura e diagramas de energia dos seguintes dispositivos: (a) e (b)  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$ , (c) e (d)  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$ , e (e) e (f)  $\text{Cu}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$ . No detalhe de cada figura a região de campo elétrico alto.

Primeiramente vamos considerar o contato  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}$  [Figura 65.a]. Quando uma polarização baixa é aplicada os portadores têm que superar uma barreira larga (neste caso a barreira contínua do tipo retangular) de modo que o transporte de carga é realizado via tunelamento direto, enquanto que em uma polarização alta a barreira de energia reduz tornando-se fina e triangular, aumentando a probabilidade de ocorrer o tunelamento FN.

Como resultado, a variação do mecanismo de transporte de tunelamento direto (na polarização baixa ou valores maiores de  $1/F$ ) para FN (na polarização alta ou valores menores de  $1/F$ ) é realizada nesta interface. Este cruzamento ocorre em aproximadamente 7,6V (0,026 m/MV) para temperatura ambiente (290K) e 2,8V (0,07 m/MV) para temperaturas mais elevadas (330K e 370K) como mostra a Figura 66. Este ponto de cruzamento é conhecido como tensão de transição ( $V_{trans}$ ) e a Figura 66 mostra os dois regimes de polarização para o dispositivo  $Cu_{2-x}Se/MEH-PPV$ . Tunelamento direto ocorre quando a tensão de polarização aplicada é menor do que a altura média de barreira, ao passo que tunelamento Fowler-Nordheim é observado se a tensão de polarização excede essa barreira. No regime de polarização alta, a probabilidade de tunelamento FN é muito maior comparada com a de tunelamento direto devido à redução da largura da barreira.

Sabemos que os mecanismos de tunelamento são dominantes no regime de baixas temperaturas por causa da diminuição de energia térmica para os portadores de carga superar a barreira de energia na interface. Por isso é importante notar aqui que para baixas temperaturas ocorreu apenas tunelamento direto para o dispositivo  $Cu_{2-x}Se/MEH-PPV$ . Já a transição de tunelamento direto para Fowler-Nordheim ocorreu apenas nas temperaturas 290, 330 e 370K. Contudo, nestas temperaturas mecanismo de transporte via *hopping* também pode ocorrer devido a ativações térmicas dos portadores de carga e isso é observado com a variação do ponto onde ocorre o cruzamento entre os dois processos de tunelamento, cuja transição ocorre em voltagens menores para temperaturas mais elevadas (330K e 370K), devido à energia extra fornecida pela temperatura. Através da equação de tunelamento FN, considerando a dependência linear no intervalo de campo maior ( $\sim 30V/m$ ) e a massa efetiva dos buracos como, aproximadamente, a massa do elétron livre ( $m_{eff} = m_0$ ), o valor estimado para a altura da barreira foi de  $\phi = 27meV$ . O pequeno valor da altura da barreira para o  $Cu_{2-x}Se/MEH-PPV$  pode ser atribuído a compatibilidade entre a posição dos níveis de energia entre estes dois materiais. Todavia, para os contatos  $Cu_{2-x}Se/PEDOT:PSS/MEH-PPV$  e  $Cu/PEDOT:PSS/MEH-PPV$ , não há nenhum sinal de tunelamento FN ao longo da varredura da tensão aplicada, demonstrando que mesmo em campos maiores não há a redução significativa da barreira de energia.

Um ponto que deve ser levado em consideração é os valores dos níveis de energia dos materiais. No caso do  $Cu_{2-x}Se/MEH-PPV$ , onde temos a junção de um semiconductor do tipo p com um intrínseco, ocorre uma descontinuidade nas bandas de energia (devido a reorganização dos portadores de cargas na interface destes dois semicondutores) formando uma barreira a qual dificulta a difusão dos portadores do  $Cu_{2-x}Se$  para o MEH-PPV,

resultando em uma situação de melhor equilíbrio de portadores (buracos e elétrons) na camada ativa. No caso do  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}$  temos a junção de um semiconductor do tipo p com outro do tipo p altamente dopado e um intrínseco onde ocorre também esta descontinuidade nas bandas de energia e formando duas barreiras de energia entre o  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  para o MEH-PPV, no entanto com uma maior injeção de buracos na camada ativa devido a camada PEDOT:PSS. Já no caso do  $\text{Cu}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}$  podemos ver que na junção do metal com o semiconductor altamente dopado do tipo p ocorre uma barreira de energia muito alta, dificultando de forma significativa a injeção de portadores de cargas.

Contudo, ao mesmo tempo devemos observar que essa formação da barreira de energia nas interfaces  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}$  e  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}$  é também uma consequência da formação de defeitos intrínsecos (vacâncias) do  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  localizados na interface com o polímero. Esses defeitos são estados localizados (*traps*, armadilhas para portadores de cargas do tipo buraco) devido à composição química inexata do seleneto de cobre causando uma descompensação de cargas, o que dificulta a injeção de buracos no MEH-PPV, contribuindo com o equilíbrio dos portadores de cargas. No entanto, a camada de PEDOT:PSS presente em uma das amostras, ocasiona uma passivação da superfície do seleneto de cobre fazendo com que os defeitos do  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  não interfiram no processo de injeção de cargas na camada ativa. E isso explica a diferença de comportamentos dos dispositivos analisados. Com isso podemos afirmar que os modelos de diagrama de bandas de energia proposto na Figura 65 são modelos aproximados, pois não levam em consideração os defeitos intrínsecos do  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  e nem a interação semiconductor/semiconductor que devem ser mais bem analisados em trabalhos futuros.

Outro ponto importante é a dependência das curvas  $\ln(I/F^2)$  vs  $1/F$  com a temperatura (mais nítida no regime de baixa polarização) que está relacionado com os níveis vibracionais do polímero que se tornam mais acessíveis com o aumento da temperatura, ou seja os portadores de cargas tem mais energia para pular as barreiras nas interfaces. No caso do  $\text{Cu}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}$  o comportamento se deve apenas pelo processo do polímero, enquanto que o  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}$  se deve pelo processo do polímero e dos defeitos de vacância do  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , onde os portadores de carga estão suscetíveis a serem armadilhados e, portanto, é necessária energia externa (fornecida pela temperatura) para ativá-los. Neste caso o processo do polímero com acesso aos níveis vibracionais aumenta com a temperatura, enquanto que o processo devido aos efeitos de defeito do  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  diminui. Já na amostra de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}$ , também ocorre os dois processos (do polímero e de defeitos do  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ), no entanto eles ocorrem de formas iguais, um compensando o outro. Por isso os

valores de corrente elétrica (Figura 64.d) para esta amostra tem pouca variação com a temperatura.

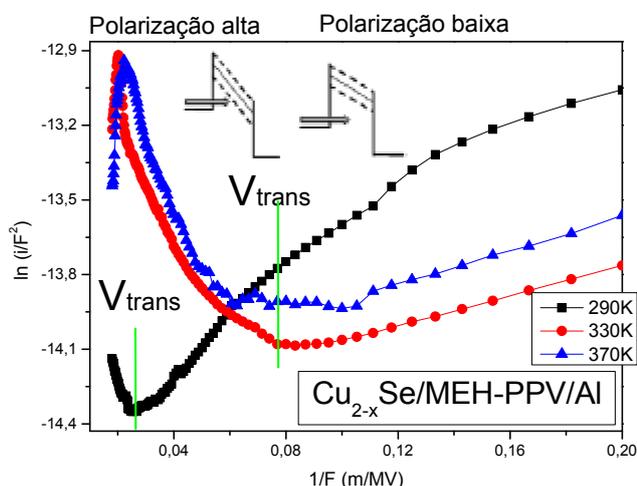


Figura 66: Curva  $\ln(I/F^2)$  vs  $1/F$  do dispositivo  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$ . A linha pontilhada denota a voltagem de transição do mecanismo de tunelamento de DT para FN. O esquema da forma da barreira para ambos os regimes de transporte também é apresentado.

Por fim, tentamos realizar medidas de eletroluminescência para todos os dispositivos utilizando o aparato experimental da Figura 32. No entanto apenas o PLED  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$  eletroluminesceu. Se analisarmos as curvas dos dispositivos na Figura 63, podemos observar que a amostra  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$  apresentou maiores valores de corrente elétrica e menor tensão de limiar no entanto não eletroluminesceu, enquanto que a amostra  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$  apresentou maior tensão de limiar, menor corrente elétrica e eletroluminesceu. O comportamento apresentado pela amostra  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$  pode estar atribuído à injeção de cargas desequilibradas devido ao comportamento de maior condutividade elétrica, onde a injeção de buracos pela camada de PEDOT:PSS é maior do que os elétrons fornecidos pelo alumínio, resultando no desequilíbrio de pares elétron-buraco formados para a emissão de luz, justificando a ausência de luminescência, mas obtendo a menor tensão de limiar fazendo disparar a corrente elétrica. Devido a este fato, realizamos medidas de absorção óptica e fotoluminescência utilizando filmes de MEH-PPV,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}$ . A Figura 67 apresenta a absorbância óptica normalizada dos filmes de MEH-PPV,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  e  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}$ , onde podemos observar que o filme de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  apresentou uma banda de absorção próximo de 450nm e o máximo de intensidade

absorvida do MEH-PPV ocorre em 507nm. Já para o filme  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}$  ocorre uma banda larga de absorção com o pico em 440nm devido a absorção do polímero e do  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ .

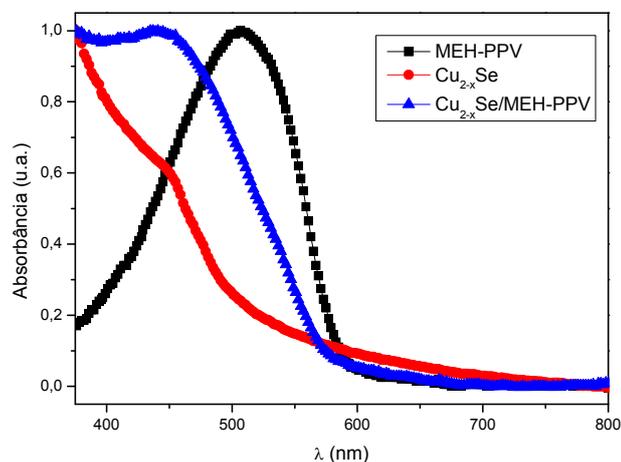


Figura 67: Espectro de absorvância óptica dos filmes de MEH-PPV,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  e  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}$

A Figura 68 Figura 38 apresenta os espectros de PL normalizados dos filmes de MEH-PPV,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  e  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}$  à temperatura ambiente, as quais foram realizadas utilizando a montagem experimental da Figura 30. As Amostras foram excitadas com luz linearmente polarizada em 405nm e 514nm. Podemos observar na Figura 68.a (excitação a 405nm) a existência de dois picos característicos do polímero MEH-PPV que representam a emissão de zero fônon em 588nm (transição 0-0) e a primeira réplica de fônon à 632nm (transição 0-1), bem como também uma banda de emissão do filme de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  com o pico em 504nm. Nota-se que a forma de linha do espectro de emissão do  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}$  apresenta a banda de emissão referente ao filme de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  com o pico em 504nm e a banda de emissão do filme de MEH-PPV com um leve deslocamento para menores comprimento de onda (*blue-shift*) nos máximos dos dois picos. O espectro de PL usando uma excitação em comprimento de onda maior (514nm) está apresentado na Figura 68.b e mostrou parte da banda de emissão do filme de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , bem como também mostra que a forma de linha do espectro não muda para a transição 0-0 comparando os filmes de MEH-PPV e  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}$ , no entanto a intensidade de linha da transição 0-1 diminui para a curva do  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}$  demonstrando uma menor probabilidade de acoplamento elétron-fônon.

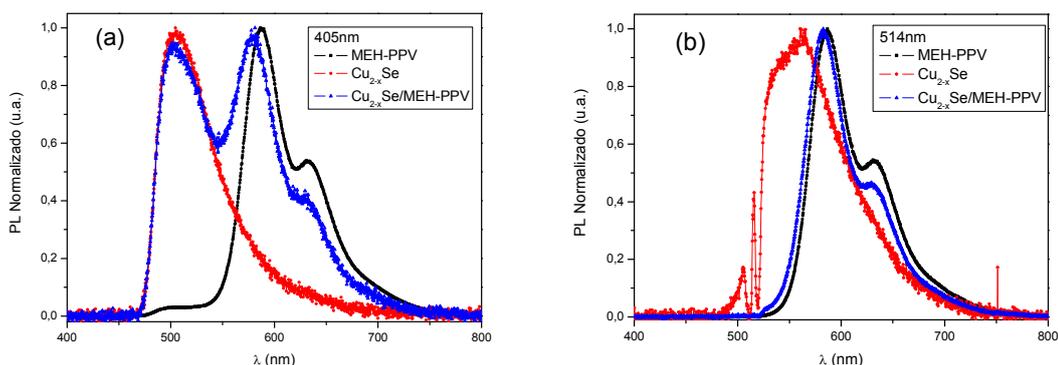


Figura 68: Espectro de fotoluminescência dos filmes de MEH-PPV,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  e  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}$  à temperatura ambiente excitado a 405nm (a) e 514nm(b).

O espectro de eletroluminescência (EL) (à 15V) à temperatura ambiente é apresentado na Figura 69 e para comparação é apresentado também na mesma figura os espectros de absorvância e fotoluminescência dos filmes de MEH-PPV,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  e  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}$ . Primeiramente, podemos observar a existência de algumas bandas na forma de linha do espectro, sendo os dois primeiros picos referentes à emissão do  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  em 524nm e a emissão de zero fônon do MEH-PPV em 578nm. O terceiro pico em 637nm (indicado no detalhe da figura) representa a primeira réplica de fônon do MEH-PPV, cuja banda de emissão é larga apresentando também outras réplicas de fônons. Nota-se que a intensidade de linha da transição 0-1 aumentou substancialmente para a curva de EL demonstrando uma maior probabilidade de acoplamento elétron-fônon, devido a efeitos de cargas no processo de eletroluminescência, como já vimos na primeira parte desta tese no estudo do PLED do ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al. A mudança entre as formas de linha da fotoluminescência e eletroluminescência mostra que o campo elétrico muda significativamente o processo de recombinação radiativa nesta estrutura de PLED contendo o  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ .

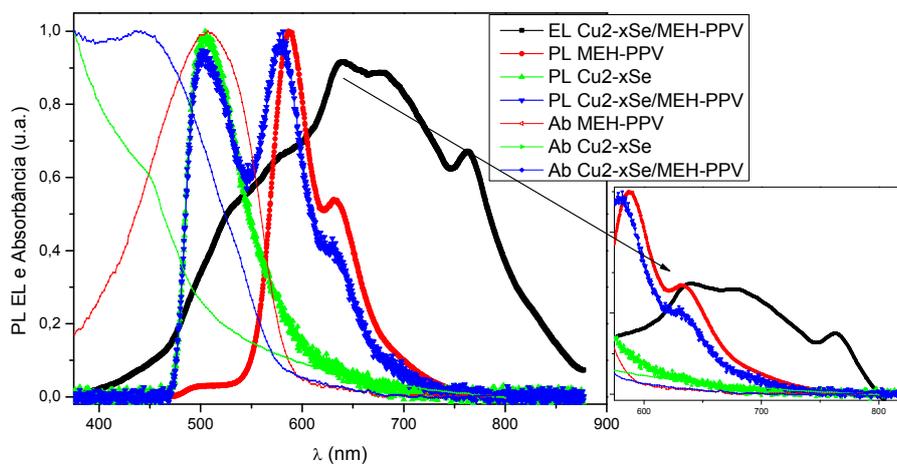


Figura 69: Espectros de Fotoluminescência (PL) e Absorbância normalizada dos filmes de MEH-PPV, Cu<sub>2-x</sub>Se e Cu<sub>2-x</sub>Se/MEH-PPV à temperatura ambiente, juntamente com o espectro de Eletroluminescência (EL) do dispositivo PLED Cu<sub>2-x</sub>Se/MEH-PPV/Al.

" O homem que não está disposto a morrer por uma causa não é digno de viver." Martin Luther King.

## 5. CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 5.1 – Conclusões

Neste trabalho apresentamos um amplo estudo sobre as influências causadas por parâmetros físicos como campo elétrico, temperatura de relaxação molecular, aplicação de pressão externa, interfaces na fabricação de dispositivos e processos de *annealing* sobre o desempenho dos dispositivos PLEDs. Também realizamos um amplo estudo óptico e elétrico de filmes de seleneto de cobre a fim de propor uma nova alternativa de eletrodo para a produção de dispositivo na eletrônica orgânica.

Os resultados obtidos através do estudo de eficiência de emissão do polímero eletroluminescente MEH-PPV na estrutura PLED (ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al) demonstra que a transferência de energia do éxciton parece ser independente da tensão de polarização do PLED no intervalo investigado (-5, 0, +5V) e apresenta uma clara dependência com a temperatura da amostra. Descobrimos que, acima das temperaturas de relaxação do MEH-PPV o efeito do campo elétrico sobre a eficiência de emissão PL é principalmente devido ao acúmulo de carga no interior do dispositivo causando uma maior influência nos processos não radiativos, ocasionando uma maior probabilidade de ocorrer transferência de carga via *hopping* na dissociação de sítios com o aumento da temperatura da amostra. Isso evidência a necessidade de injeção e transporte de carga balanceada a fim de obter melhor desempenho do dispositivo. Também demonstramos que as medidas de PL utilizando uma fonte de excitação com maior energia é uma sonda melhor para estudar estes tipos de processos não radiativos. Através destes processos de relaxação de energia entre as cadeias poliméricas e a migração dos portadores de cargas aferimos os efeitos de cargas na eficiência luminosa do dispositivo PLED, estando no limite de não ter acúmulo substancial de cargas. Finalmente, assumindo que a eficiência eletroluminescente segue a mesma dependência da temperatura do rendimento quântico da fotoluminescência, deve ser possível melhorar o desempenho de PLED, à temperatura ambiente, selecionando polímeros com temperaturas de relaxação molecular  $\beta$  e  $\alpha$  apropriadas.

Mostramos que a aplicação de uma pressão positiva afeta as propriedades ópticas e elétricas dos dispositivos de MEH-PPV, mas isto só ocorre se a pressão é exercida perto da temperatura de relaxação  $T_{\beta}$ . A razão para este comportamento é que as mudanças nas propriedades do dispositivo estão relacionadas com alterações na morfologia do filme, que só são possíveis se houver espaço livre suficiente para que as cadeias dos polímeros se reorganizem. Neste caso, essa reorganização conduziu a uma ruptura na simetria dos arranjos de cadeia, de forma que a luz polarizada circularmente pode ser emitida pelo MEH-PPV/PLED, com um alto fator de assimetria inesperado, tal como determinado com elipsometria emissão. Observamos através de experimentos que as alterações morfológicas não ocorrem quando a interface polímero/polímero é alterada ou se o dispositivo é submetido a processos de *annealing* à uma temperatura superior a  $T_g$ . A implicação mais importante das descobertas relatadas aqui é relativa à fabricação de dispositivos orgânicos, uma vez que estes dispositivos são normalmente processados sob uma pressão positiva em *glove box*. Através dos nossos resultados podemos concluir de forma clara que é de extrema importância melhor análise e controle da pressão presente na hora da fabricação e do encapsulamento dos diodos, a fim de evitar mudanças morfológicas alterando propriedades ópticas e elétricas, prejudicando a reprodutibilidade de dispositivos orgânicos, cuja questão é fundamental para a indústria. Contudo, esses efeitos também podem ser minimizados ou controlados por uma escolha criteriosa de substratos, polímeros, e interfaces, além da identificação de condições de processamento aperfeiçoadas como processos de *annealing*.

Através das medidas ópticas do PLED contendo como camada ativa o polímero LAPPS16, demonstramos que os perfis dos espectros da fotoluminescência e eletroluminescência são semelhantes, mostrando que os mecanismos envolvidos na geração dos estados excitado, formados a partir de excitação direta (fótons) ou por recombinação de cargas na camada polimérica, não mudam significativamente o processo de recombinação radiativa. No entanto, observamos que a temperatura que ocorre o decaimento da emissão para a EL coincidente com a temperatura de relaxação  $\beta$ , enquanto que para a PL coincide com a temperatura de relaxação  $\gamma$ , demonstrando que os processos não radiativos ativados termicamente são bastante diferentes entre a PL e EL, principalmente porque, como já estudamos, na EL tem os efeitos de cargas espaciais. Com isso podemos concluir que trabalhos sobre os processos não radiativos obtidos através de estudos via fotoluminescência não podem ser usados para estimar a eficiência da eletroluminescência e a consequência disso é que o desenvolvimento de materiais pode ser afetado por esse tipo de propriedades. Ou seja, não convém usar um modelo estudado via PL pra desenvolver materiais sem observar a EL,

pois esses dois processos de emissão não são diretamente relacionados. Contudo, também não é eficiente só a análise via EL, pois esta não nos permite observar esses processos não radiativos, como visto na primeira parte desta tese. Apesar de terem o mesmo processo fotofísico, a melhora de um não significa a melhora do outro, pois a EL tem a interação adicional das cargas que ativam processos não radiativos, e isso não é visto na PL.

Por fim, através do estudo do seleneto de cobre demonstramos que o processo de deposição via banho químico do cobre em solução de selenossulfato de sódio resultando no  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  é estável apresentando filmes com espessura de  $\sim 140\text{nm}$ , energia de *bandgap* de  $\sim 2,3\text{eV}$  e superfície pouco uniforme comparando com o cobre devido ao crescimento aleatório na forma de aglomerados durante a síntese. Todas as amostras demonstraram boa estabilidade de corrente elétrica e o filme de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  apresentou valores de resistência de folha de  $\sim 148 \Omega/\square$ , cujo valor é propício para aplicações em dispositivos eletrônicos, no entanto quanto maior o valor de  $R_s$ , maior será a tensão de operação do dispositivo. Através dos PLEDs utilizando o  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  como eletrodo foi possível investigar a barreira de energia para os portadores de carga na interface eletrodo/polímero e através dos dados de  $I \times V$  em função da temperatura podemos analisar os mecanismos de transportes de cargas presentes em cada dispositivo produzido. Diferentes comportamentos de injeção de carga através da barreira interfacial são claramente visualizados, sendo que para o  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$  uma transição óbvia de tunelamento direto para tunelamento FN foi observado com valor estimado para a altura da barreira de  $\sim 27\text{meV}$ , demonstrando uma compatibilidade entre a posição dos níveis de energia entre estes dois materiais., enquanto que para o  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$  e  $\text{Cu}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$  ocorre apenas tunelamento direto, demonstrando que mesmo em campos maiores não há a redução significativa da barreira de energia. Também observamos a ocorrência dos mecanismos de transporte de carga tanto via *hopping* quanto via tunelamento nestas interfaces.

Na fotoluminescência observamos que o filme de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  apresentou uma banda de emissão com pico em  $\sim 504\text{nm}$ . No entanto, nas medidas de eletroluminescência observamos que apenas o PLED  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$  eletroluminesceu, mesmo notando que a curva do dispositivo  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$  apresentou maiores valores de corrente elétrica e menor tensão de limiar, contudo não apresentou eletroluminescência devido à injeção de cargas desequilibradas. Na forma de linha do espectro de eletroluminescência do  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$  pode-se observar que os dois primeiros picos são referentes à emissão do  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  e a emissão de zero fônons do MEH-PPV. Já o terceiro pico se encontra numa banda de emissão larga referente à primeira réplica de fônons do MEH-PPV, contendo também

outras réplicas de fônons nesta mesma banda. A mudança entre as formas de linha da PL e EL mostra que o campo elétrico mudou significativamente o processo de recombinação radiativa nesta estrutura de PLED contendo o  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . Através deste trabalho podemos concluir que os filmes de seleneto de cobre na forma de filmes fino, transparentes e flexíveis apresentaram boas propriedades como eletrodo injetor de buraco em dispositivos PLEDs obtidos através de técnicas simples e baratas no seu processamento

## 5.2 – Perspectivas

Como perspectiva deste trabalho propomos um amplo estudo do processamento dos filmes de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  a fim de obter melhor controle de parâmetros utilizados tanto no processo de evaporação do cobre (Cu) (tempo de evaporação, corrente elétrica aplicada e quantidade de material utilizado) quanto no processo de banho químico (concentração da solução  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ , tempo de imersão, temperatura e agitação da solução). Observamos que os filmes de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  apresentaram propriedades de emissão e diferentes mecanismos de transporte de carga nas interfaces do dispositivo PLED contendo estruturas distintas. Por isso, propomos também um estudo mais aprofundado variando a espessura do seleneto de cobre, bem como também utilizando diferentes materiais luminescentes e variando a espessura da camada ativa na construção de dispositivos emissores de luz com melhores desempenhos.

" Se não podes entender, crê para que entendas. A fé precede, o intelecto segue." Santo Agostinho.

## 6. CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS

- (1) Buckley, A. *Organic Light-Emitting Diodes (oleds): Materials, Devices And Applications*; 1 st Editi.; Woodhead Publishing, 2013.
- (2) Menezes, D. B.; de Fátima Curcino da Silva, S.; Akcelrud, L.; Zambon Atvars, T. D.; Balogh, D. T.; Mascarenhas, Y. P.; Marletta, A.; Tozoni, J. R. Effects of the Host Molecular Dynamics on the Photoemission Temperature Dependence of Host/guest Photoluminescent Blends. *Polymer (Guildf)*. **2016**, *90*, 132–137.
- (3) McNeill, R.; Siudak, R.; Wardlaw, J.; Weiss, D. Electronic Conduction in Polymers. I. The Chemical Structure of Polypyrrole. *Aust. J. Chem.* **1963**, *16*, 1056.
- (4) Bolto, B.; Weiss, D. Electronic Conduction in Polymers. II. The Electrochemical Reduction of Polypyrrole at Controlled Potential. *Aust. J. Chem.* **1963**, *16*, 1076.
- (5) Bolto, B.; McNeill, R.; Weiss, D. Electronic Conduction in Polymers. III. Electronic Properties of Polypyrrole. *Aust. J. Chem.* **1963**, *16*, 1090.
- (6) The Nobel Prize in Chemistry 2000 [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2000/](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/) (accessed Aug 12, 2014).
- (7) Arias, A. C.; Himmelman, I. A.; Meneguzzi, A.; Ferreira, C. A. A Conjugated Polymer-Based Voltage-Regulator Device. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 972–974.
- (8) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers. *Nature* **1990**, *347*, 539–541.
- (9) Dodabalapur, A.; Berggren, M.; Slusher, R. E.; Bao, Z. Light Amplification in Organic Thin Films Using Cascade Energy Transfer. *Nature* **1997**, *389*, 466–469.
- (10) Garnier, F.; Hajlaoui, R.; Yassar, A.; Srivastava, P. All-Polymer Field-Effect Transistor Realized by Printing Techniques. *Science (80-. )*. **1994**, *265*, 1684–1686.

- (11) Heeger, A. J.; Smith, P.; Cao, Y. Self-Assembled Networks of Conducting Polyaniline in Bulk Polymers: A New Class of Conducting Polymer Blends. *Macromol. Symp.* **1995**, *98*, 859–859.
- (12) Yu, G.; Pakbaz, K.; Heeger, A. J. Optocoupler Made from Semiconducting Polymers. *J. Electron. Mater.* **1994**, *23*, 925–928.
- (13) Yu, G.; Pakbaz, K.; Heeger, A. J. Semiconducting Polymer Diodes: Large Size, Low Cost Photodetectors with Excellent Visible-Ultraviolet Sensitivity. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 3422.
- (14) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098–1101.
- (15) Helfrich, W.; Schneider, W. G. Recombination Radiation in Anthracene Crystals. *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *14*, 229–231.
- (16) Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. Electroluminescence in Organic Crystals. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042.
- (17) Jorge Santos Andrade Silvano Simões, W. Diodos Orgânicos Emissores de Luz ( OLEDs ) à Base de Európio, Universidade de Aveiro, 2007.
- (18) Shinar, J.; Shinar, R. Organic Light-Emitting Devices (OLEDs) and OLED-Based Chemical and Biological Sensors: An Overview. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2008**, *41*, 133001.
- (19) JEFERSON FERREIRA DE DEUS. Dispositivos Poliméricos Emissores De Luz Branca, Universidade Federal do Paraná, 2008.
- (20) Geffroy, B.; le Roy, P.; Prat, C. Organic Light-Emitting Diode (OLED) Technology: Materials, Devices and Display Technologies. *Polym. Int.* **2006**, *55*, 572–582.
- (21) Peter Reineker, Hermann Haken, H. C. W. *Organic Molecular Aggregates: Electronic Excitation and Interaction Processes : Proceedings of the International Symposium on Organic Materials at Schloss Elmau*; Reineker, P., Ed.; Springer S.; Springer-Verlag: Munich, Germany, 1983.
- (22) Islam, A.; Rabbani, M.; Bappy, M. H.; Miah, M. A. R.; Sakib, N. A Review on Fabrication Process of Organic Light Emitting Diodes. *2013 Int. Conf. Informatics, Electron. Vis.* **2013**, 1–5.

- (23) Cambridge Display Technology <http://www.cdtltd.co.uk/> (accessed Aug 12, 2014).
- (24) Thejo Kalyani, N.; Dhoble, S. J. Organic Light Emitting Diodes: Energy Saving Lighting technology—A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 2696–2723.
- (25) Akcelrud, L. Electroluminescent Polymers. **2003**, *28*, 875–962.
- (26) R. H. Friend and N. C. Greenham. Conjugated Polymer Electroluminescence. In *Handbook of Physical Properties of Polymers*; J. E. Mark, Ed.; American Institute of Physics: Woodbury (NY), 1996; pp. 479–488.
- (27) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. Organic Electroluminescent Diodes. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- (28) Tozoni, J. R.; Guimarães, F. E. G.; Atvars, T. D. Z.; Nowacki, B.; Marlleta, A.; Akcelrud, L.; Bonagamba, T. J. De-Aggregation of a Polyfluorene Derivative in Clay Nanocomposites: A Photophysical Study. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 2259–2265.
- (29) Iyengar, N. A.; Harrison, B.; Duran, R. S.; Schanze, K. S.; Reynolds, J. R. Morphology Evolution in Nanoscale Light-Emitting Domains in MEH-PPV/PMMA Blends. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8978–8985.
- (30) Shen, F.; He, F.; Lu, D.; Xie, Z.; Xie, W.; Ma, Y.; Hu, B. Bright and Colour Stable White Polymer Light-Emitting Diodes. *Semicond. Sci. Technol.* **2006**, *21*, L16–L19.
- (31) Han, B.; Pei, K.; Huang, Y.; Zhang, X.; Rong, Q.; Lin, Q.; Guo, Y.; Sun, T.; Guo, C.; Carnahan, D.; *et al.* Uniform Self-Forming Metallic Network as a High-Performance Transparent Conductive Electrode. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 873–877.
- (32) LG vai investir US\$ 655 milhões para aumentar a produção de TVs OLED Matéria completa: <http://canaltech.com.br/noticia/lg/LG-vai-investir-US-655-milhoes-para-aumentar-a-producao-de-TVs-OLED/#ixzz3rT1u7OUp> O conteúdo do Canaltech é protegido sob a licença <http://canaltech.com.br/noticia/lg/LG-vai-investir-US-655-milhoes-para-aumentar-a-producao-de-TVs-OLED/> (accessed Aug 17, 2014).
- (33) LG decreta fim do LCD e lança OLED em março <http://revistahometheater.uol.com.br/hotsites/ces2013/lg-decreta-fim-do-lcd-e-lanca-oled-em-marco/> (accessed May 2, 2013).
- (34) Barrozo, O. Samsung: toda força ao OLED <http://orlandobarrozo.blog.br/?p=13534> (accessed Jul 5, 2014).

- (35) IHS Displaybank Releases Market Forecast for Flexible OLED Displays <http://www.meko.co.uk/component/tags/tag/138-oled?limit=20&start=20> (accessed Mar 3, 2015).
- (36) UBI says solution-based OLED TVs will be cheaper than LCD TVs [http://www.oled-info.com/tags/market\\_reports](http://www.oled-info.com/tags/market_reports) (accessed Mar 2, 2015).
- (37) Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. High-Efficiency Solution Processable Polymer Photovoltaic Cells by Self-Organization of Polymer Blends. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 864–868.
- (38) Cullis, C. The Involvement Of Oxygen In The Primary Decomposition Stage Of Polymer Combustion. *Fire Saf. Sci.* **1986**, *1*, 371–380.
- (39) Sharma, D. *A Handbook of Polymer Chemistry*; Mittal Publications, 2005.
- (40) Possagno, R.; Carbono, P. E. N. D. E. Transistores de Efeito de Campo E Dispositivos de Memória Baseados Em Polímeros E Compósitos de Polímeros E Nanotubos de Carbono, Universidade Federal do Paraná, 2005.
- (41) Welter, C. Comportamento Relaxor de Polímeros Ferroelétricos Submetidos a Radiações Eletromagnéticas, Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.
- (42) Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T.-H.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W. Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. *IEEE J. Quantum Electron.* **1990**, *26*, 760–769.
- (43) Diodo. [http://www.geocities.ws/hifi\\_eventos/diodo.html](http://www.geocities.ws/hifi_eventos/diodo.html) (accessed Jan 22, 2011).
- (44) S. V. Canevarolo Jr. *Ciência Dos Polímeros: Um Texto Básico Para Tecnólogos E Engenheiros*; Artliber Editora: São Paulo (Brasil), 2002.
- (45) N. C. GREENHAM and R. H. FRIEND R.H. Semiconductor Device Physics of Conjugated Polymers. *Solide State Phys.* **1995**, *49*.
- (46) Arias, A. C.; MacKenzie, J. D.; McCulloch, I.; Rivnay, J.; Salleo, A. Materials and Applications for Large Area Electronics: Solution-Based Approaches. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3–24.
- (47) Ling, Q.-D.; Liaw, D.-J.; Zhu, C.; Chan, D. S.-H.; Kang, E.-T.; Neoh, K.-G. Polymer

- Electronic Memories: Materials, Devices and Mechanisms. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 917–978.
- (48) ELOÍSA B. MANO. *Introdução a Polímeros*; Editora Edgard Blucher: São Paulo, Brasil, 1994.
- (49) R. C. Rocha-Filho. Atualidades em Química. <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc12/v12a03.pdf> (accessed Jun 30, 2010).
- (50) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)X. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578.
- (51) Rogério TONIOLO. Método de Encapsulamento de Dispositivos Orgânicos Usando O Polímero Poli-Isobuteno E Dispositivos Chaveadores Feitos Em Geometria de Contatos Co-Planares, Universidade Federal do Paraná, 2005.
- (52) P. Reineker HH and H.C. Wolf. *Electronic Excitation and Interaction Processes. Organic Molecular Aggregates*; Spring Series in Solid-State Sciences 49, 2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Munich, Germany, 1983.
- (53) Sliva, P. ; Dir, G.; Griffiths, C. Bistable Switching and Memory Devices. *J. Non. Cryst. Solids* **1970**, *2*, 316–333.
- (54) Toshiharu Yagi; Masayoshi Tatemoto and Jun-ichi Sako. Transition Behavior and Dielectric Properties in Trifluoroethylene and Vinylidene Fluoride Copolymers. *Polym. J.* **1980**, *12*, 209–223.
- (55) J. E. Mark. *Physical Properties of Polymers Handbook. 2nd*; Ed. Springer, 2007.
- (56) Lovinger, A. J. Ferroelectric Polymers. *Science (80- )*. **1983**, *220*, 1115–1121.
- (57) Cristiano Guarany. Estudos de Materiais Ferroelétricos Por Espectroscopia No Infravermelho., Universidade Estadual Paulista, 2004.
- (58) Alexandre Marletta. Propriedades Ópticos de Semicondutores Orgânicos à Base de Polímeros Emissores de Luz, Universidade de São Paulo, 2001.
- (59) Bastard, G. *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*; Les Éditions de Physique, 1992.

- (60) D. J. Griffiths. *Introduction to Quantum Mechanics*; Prentice-Hall, 1995.
- (61) Eralci Morerira Terézio. Correlação Entre Transferência de Energia E Polarização Da Luz Absorvida Ou Emitida Em Polímeros Luminescentes, Universidade Federal de Uberlândia, 2012.
- (62) Marcelo Valadares de Magalhães Pereira. Propriedades ópticas de Blendas E Bicamadas de Polímeros Semicondutores E Aplicações Em Dispositivos Emissores de Luz, Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.
- (63) Filho, P. A. Aplicação Da Técnica de Elipsometria de Emissão Para Caracterização de Materiais Luminescentes, Universidade Federal de Uberlândia, 2012.
- (64) P. Atkins e J. Paula. *Físico-Química*; LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S. A.: Rio de Janeiro-RJ, 2002.
- (65) Hümmelgen, I. a.; Roman, L. S.; Lima, J. R. De. Polímeros Conjugados Como Camada Ativa de Diodos Emissores de Luz E Fotodetectores. *Polímeros* **1998**, *8*, 55–63.
- (66) B. VALEUR. *Molecular Fluorescence Principles and Application*; Wiley VCH, 2001.
- (67) J. R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; 2ed ed.; Plenum Publishers, 1999.
- (68) Barford, W. *Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers*; Oxford Science Publications, 2005.
- (69) S. Roth. *One-Dimensional Metals: Physics and Materials Science*; VCH Publishers: New York, 1995.
- (70) T. Foster. Transfer Mechanisms of Electronic Excitation. In *10th Spiers Memorial Lecture*; Discussions Of the Faraday Society, V. 27, 1959; p. 7.
- (71) Naber, R. C. G.; Blom, P. W. M.; Marsman, A. W.; de Leeuw, D. M. Low Voltage Switching of a Spin Cast Ferroelectric Polymer. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 2032.
- (72) Andrelson Wellington Rinaldi. Desenvolvimento de Blendas E Sensores Utilizando Polímeros Condutores Eletrônicos E Iônicos, Universidade Estadual de Maringá, 2005.
- (73) A. Tager. *Physical Chemistry of Polymers*; 2nd ed.; MIR Publishers: Moscow-Russia, 1968.

- (74) Ronaldo Giro. Estudo Da Estrutura Eletrônica de Copolímeros de Polianilina, Universidade Estadual de Campinas, 2000.
- (75) Lucas Fugikawa Santos. Estudos de Processos de Transporte Em Dispositivos Poliméricos Emissores de Luz, Universidade de São Paulo, 2003.
- (76) Goldstein, D. *Polarized Light, Third Edition*; CRC Press, 2010.
- (77) Gustavo Gonçalves Dalkiranis Pereira. ESTUDO DAS MESOFASES LÍQUIDO-CRISTALINAS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ELIPSOMETRIA DE EMISSÃO, Universidade Federal de Uberlândia, 2013.
- (78) Saxena, K.; Jain, V. K.; Mehta, D. S. A Review on the Light Extraction Techniques in Organic Electroluminescent Devices. *Opt. Mater. (Amst)*. **2009**, *32*, 221–233.
- (79) Braun, D. Semiconducting Polymer LEDs. *Mater. Today* **2002**, *5*, 32–39.
- (80) Braun, D.; Heeger, A. J. Visible Light Emission from Semiconducting Polymer Diodes. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1982.
- (81) Rowehl, J. a. Overview of OLED: Structure and Operation. *Macromolecules* **2007**.
- (82) Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Santos, D. A. Dos; Brdas, J. L.; Lgdlund, M.; *et al.* Electroluminescence in Conjugated Polymers. *Nature* **1999**, *397*, 121–128.
- (83) Huang, J.; Pfeiffer, M.; Werner, A.; Blochwitz, J.; Leo, K.; Liu, S. Low-Voltage Organic Electroluminescent Devices Using Pin Structures. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 139.
- (84) Novalled. Novalled PIN OLED Technology [http://www.novalled.com/fileadmin/user\\_upload/pdf/Novalled\\_Technology\\_19.pdf](http://www.novalled.com/fileadmin/user_upload/pdf/Novalled_Technology_19.pdf) (accessed Jan 1, 2001).
- (85) Kwon, J.-H.; Pode, R. High Efficiency Red Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes with Simple Structure. In *Organic Light Emitting Diode - Material, Process and Devices*; InTech, 2011.
- (86) Pethrick, R. A. Book Review: Conductive Electroactive Polymer-Intelligent Materials Systems. Edited by G. G. Wallace, G. M. Spinks and P. R. Teasdale. Technomic

- Publishing Co. Inc., Lancaster, PA. 1997. Pp. xii+161, Price SFr253. ISBN 1-5676-437-8. *Polym. Int.* **1998**, *46*, 157–158.
- (87) Brütting, W.; Berleb, S.; Mückl, A. G. Device Physics of Organic Light-Emitting Diodes Based on Molecular Materials. *Org. Electron.* **2001**, *2*, 1–36.
- (88) R. F. Bianchi. Estudo Das Propriedades Eletrônicas E Ópticas de Filmes E Dispositivos Poliméricos, Universidade de São Paulo, 2002.
- (89) Burrows, P. E.; Forrest, S. R. Electroluminescence from Trap-Limited Current Transport in Vacuum Deposited Organic Light Emitting Devices. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 2285.
- (90) P.M. Borsenberger and D.S. Weiss. *Organic Photoreceptors for Imaging Systems Optical Engineering Series-39*; Marcel Dekker: New York, 1994; Vol. 78.
- (91) Parker, I. D. Carrier Tunneling and Device Characteristics in Polymer Light-Emitting Diodes. *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 1656.
- (92) Li, Y.; Gao, J.; Yu, G.; Cao, Y.; Heeger, A. J. Ac Impedance of Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells and Light-Emitting Diodes: A Comparative Study. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *287*, 83–88.
- (93) Welber Gianini Quirino. Produção E Caracterização de Dispositivos Orgânicos Eletroluminescentes (OLEDs) Baseados Em Coplexos  $\beta$ -Dicetonatos de Terras-Raras, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007.
- (94) Karg, S.; Meier, M.; Riess, W. Light-Emitting Diodes Based on Poly-P-Phenylene-Vinylene: I. Charge-Carrier Injection and Transport. *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 1951.
- (95) Omer, B. M. Optical Properties of MEH-PPV and MEH-PPV/ [6,6]-Phenyl C61-Butyric Acid 3-Ethylthiophene Ester Thin Films. *J. NANO- Electron. Phys.* **2012**, *4*, 6–9.
- (96) Glogauer, A. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DE DOIS COPOLÍMEROS ELETROLUMINESCENTES: UM COMPLETAMENTE CONJUGADO E OUTRO MULTIBLOCO TENDO COMO UNIDADE CROMOFÓRICA O FLUORENO-VINILENO-FENILENO, Universidade Federal do Paraná, 2004.
- (97) Tyagi, K.; Gahtori, B.; Bathula, S.; Auluck, S.; Dhar, A. Band Structure and Transport Studies of Copper Selenide: An Efficient Thermoelectric Material. *Appl. Phys. Lett.*

- 2014**, *105*, 173905.
- (98) Gosavi, S. R.; Deshpande, N. G.; Gudage, Y. G.; Sharma, R. Physical, Optical and Electrical Properties of Copper Selenide (CuSe) Thin Films Deposited by Solution Growth Technique at Room Temperature. *J. Alloys Compd.* **2008**, *448*, 344–348.
- (99) Güzeldir, B.; Sağlam, M. Using Different Chemical Methods for Deposition of Copper Selenide Thin Films and Comparison of Their Characterization. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**, *150*, 111–119.
- (100) ARELLANO-TÁNORI, O.; ACOSTA-ENRÍQUEZ, M. C.; OCHOA-LANDÍN, R.; ÑIGUEZ-PALOMARES, R.; MENDÍVIL-REYNOSO, T.; FLORES-ACOSTA, M.; CASTILLO, S. J. COPPER-SELENIDE AND COPPER-TELLURIDE COMPOSITES POWDERS SINTETIZED BY IONIC EXCHANGE. *Acad. J. Chalcogenide Lett.* **2014**, *11*, 13.
- (101) Ezenwa I.A, O. N. . and O. L. . Optical Properties of Copper Selenide Thin Film. *Int. Res. J. Eng. Sci. Technol. Innov.* **2013**, *2*.
- (102) Juška, G.; Gulbinas, V.; Jagminas, A. Transient Absorption of Copper Selenide Nanowires of Different Stoichiometry. *Lith. J. Phys.* **2010**, *50*, 233–239.
- (103) Rabelo, A. C.; Marletta, A.; Silva, R. A.; Neto, N. M. B.; Bottecchia, O. L. Using the Copper Selenide as Hole Injector Electrode in MeH-PPV Polymer Light Emitting Diodes. *Synth. Met.* **2009**, *159*, 2318–2319.
- (104) Tauc, J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Ge and Si. *Mater. Res. Bull.* **1968**, *3*, 37–46.
- (105) Tauc, J.; Menth, A. States in the Gap. *J. Non. Cryst. Solids* **1972**, *8-10*, 569–585.
- (106) Shinde, P. S.; Go, G. H.; Lee, W. J. Facile Growth of Hierarchical Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Nanopetals on FTO by Pulse Reverse Electrodeposition for Photoelectrochemical Water Splitting. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10469.
- (107) Raghupathi, P. S. STUDIES ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF INDIUM OXIDE, TIN OXIDE AND INDIUM TIN OXIDE THIN FILMS, Mahatma Gandhi University, 2006.
- (108) Ohhata, Y.; Shinoki, F.; Yoshida, S. Optical Properties of R.f. Reactive Sputtered Tin-Doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films. *Thin Solid Films* **1979**, *59*, 255–261.

- (109) Lakshmi, M.; Bindu, K.; Bini, S.; Vijayakumar, K. P.; Sudha Kartha, C.; Abe, T.; Kashiwaba, Y. Chemical Bath Deposition of Different Phases of Copper Selenide Thin Films by Controlling Bath Parameters. *Thin Solid Films* **2000**, *370*, 89–95.
- (110) Banyamin, Z.; Kelly, P.; West, G.; Boardman, J. Electrical and Optical Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering. *Coatings* **2014**, *4*, 732–746.
- (111) Yousaf, S.A and Ali, S. The Effect of Fluorine Doping on Optoelectronic Properties of Tin-Dioxide (F:SnO<sub>2</sub>) Thin Films. *J. Nat. Sci. Math.* **2008**, *48*, 43–50.
- (112) Horcas, I.; Fernández, R.; Gómez-Rodríguez, J. M.; Colchero, J.; Gómez-Herrero, J.; Baro, A. M. WSXM: A Software for Scanning Probe Microscopy and a Tool for Nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*, 013705.
- (113) M., E.; L., M.; M., R.; Marlett, A. Statistical Analysis in Homopolymeric Surfaces. In *Scanning Probe Microscopy-Physical Property Characterization at Nanoscale*; InTech, 2012.
- (114) Leonat, L.; Sbârcea, G.; Brañzoi, I. V. Cyclic Voltammetry for Energy Levels Estimation of Organic Materials. *UPB Sci. Bull. Ser. B Chem. Mater. Sci.* **2013**, *75*, 111–118.
- (115) Shafiee, A.; Salleh, M. M.; Yahaya, M. Determination of HOMO and LUMO of [6,6]-Phenyl C61-Butyric Acid 3-Ethylthiophene Ester and Poly (3-Octyl-Thiophene-2, 5-Diyl) through Voltametry Characterization. *Sains Malaysiana* **2011**, *40*, 173–176.
- (116) Misra, A. .; Kumar, P. .; Srivastava, R. .; Dhawan, S. K. .; Kamalasanan, M. N. .; Chandra, S. . Electrochemical and Optical Studies of Conjugated Polymers for Three Primary Colours. *Indian J. Pure Appl. Phys.* **2005**, *43*, 921–925.
- (117) Smits, F. M. Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe. *Bell Syst. Tech. J.* **1958**, *37*, 711–718.
- (118) Giroto, E. M.; Santos, I. A. Medidas de Resistividade Elétrica DC Em Sólidos: Como Efetuálas Corretamente. *Quim. Nova* **2002**, *25*.
- (119) de Fátima Curcino da Silva, S.; Foschini, M.; Silva, H. S.; Tozoni, J. R.; Castro, F. A.; Silva, R. A.; Marletta, A. Molecular Relaxation Temperature Effects on Emission Efficiency of Organic Light-Emitting Diodes. *Org. Electron.* **2012**, *13*, 2935–2939.
- (120) Cossiello, R. F.; Kowalski, E.; Rodrigues, P. C.; Akcelrud, L.; Bloise, a. C.; R, E.;

- Bonagamba, T. J.; Atvars, T. D. Z.; DeAzevedo, E. R. Photoluminescence and Relaxation Processes in MEH-PPV. *Macromolecules* **2005**, *38*, 925–932.
- (121) Arkhipov, V. I.; Bäessler, H.; Deussen, M.; Göbel, E. O.; Kersting, R.; Kurz, H.; Lemmer, U.; Mahrt, R. F. Field-Induced Exciton Breaking in Conjugated Polymers. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 4932–4940.
- (122) Xu, Z.; Wu, Y.; Hu, B. Dissociation Processes of Singlet and Triplet Excitons in Organic Photovoltaic Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 131116.
- (123) Grell, M.; Bradley, D. D. C. Polarized Luminescence from Oriented Molecular Materials. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 895–905.
- (124) Hu, D.; Yu, J.; Wong, K.; Bagchi, B.; Barbara, P. F.; Rossky, P. J. Collapse of Stiff Conjugated Polymers with Chemical Defects into Ordered, Cylindrical Conformations. *Nature* **2000**, *405*, 1030–1033.
- (125) Tilley, A. J.; Chen, M.; Danczak, S. M.; Ghiggino, K. P.; White, J. M. Electronic Energy Transfer in Pendant MEH-PPV Polymers. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 892.
- (126) Yang, G.; Li, Y.; White, J. O.; Drickamer, H. G. Effect of Pressure on the Fluorescence of. **1999**, 5181–5186.
- (127) Martin, C. M.; Guha, S.; Chandrasekhar, M.; Chandrasekhar, H. R.; Guentner, R.; de Freitas, P. S.; Scherf, U. Hydrostatic Pressure Dependence of the Luminescence and Raman Frequencies in Polyfluorene. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 9.
- (128) Menezes, D. B.; de Fátima Curcino da Silva, S.; Akcelrud, L.; Zambon Atvars, T. D.; Balogh, D. T.; Mascarenhas, Y. P.; Marletta, A.; Tozoni, J. R. Effects of the Host Molecular Dynamics on the Photoemission Temperature Dependence of Host/guest Photoluminescent Blends. *Polymer (Guildf)*. **2016**, *90*, 132–137.
- (129) de Deus, J. F.; Souza, G. P.; Corradini, W. A.; Atvars, T. D. Z.; Akcelrud, L. Relaxations of Poly(methyl Methacrylate) Probed by Covalently Attached Anthryl Groups. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6938–6944.
- (130) Silva, M. A. T. da; Oliveira, F. A. C. de; Dias, I. F. L.; Duarte, J. L.; Laureto, E.; Lourenço, S. A.; Cury, L. A.; Guimarães, P. S. S. Propriedades ópticas de Filmes Finos de Meh-Ppv Preparados Por “spin-Coating” Em Diferentes Velocidades de Rotação. *Semina: Ciências Exatas e da Terra*, 2008, 15–38.
- (131) Marletta, A.; Curcino da Silva, S. de F.; Piovesan, E.; Campos, K. R.; Santos Silva, H.;

- de Souza, N. C.; Letícia Vega, M.; Raposo, M.; Constantino, C. J. L.; Silva, R. A.; *et al.* Structure Control of Poly(p-Phenylene Vinylene) in Layer-by-Layer Films by Deposition on a Charged Poly(o-Methoxyaniline) Cushion. *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, 144509.
- (132) Nowacki, B. F.; Akcelrud, L. C. Síntese E Caracterização Do Poli(9,9-Di-Hexilfourenodiil-Vinilenoalt- 1,4-Fenilenovinileno) - LaPPS16, Um Polímero Altamente Eletroluminescente, 2009.
- (133) Therézio, E. M.; Piovesan, E.; Anni, M.; Silva, R. A.; Oliveira, O. N.; Marletta, A. Substrate/semiconductor Interface Effects on the Emission Efficiency of Luminescent Polymers. *J. Appl. Phys.* **2011**, *110*, 044504.
- (134) WAN ZURINA SAMAD. Structural, Optical and Electrical Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Thin Films Deposited Using Inkjet Printing Technique. *Sains Malaysiana* **2011**, *40*, 251–257.
- (135) García, V. .; Nair, P. .; Nair, M. T. . Copper Selenide Thin Films by Chemical Bath Deposition. *J. Cryst. Growth* **1999**, *203*, 113–124.
- (136) SCHIMMEL, M. I.; BOTTECHIA, O. L.; WENDT, H. Anodic Formation of Binary and Ternary Compound Semiconductor Films for Photovoltaic Cells\*. *J. Appl. Electrochem.* **1998**, *28*, 299–304.
- (137) Pilkington FTO glass TEC15; TEC8 <http://xinyan.en.ecplaza.net/pilkington-fto-glass-tec15-tec8--246968-3264391.html> (accessed Jun 16, 2016).
- (138) Singh, R.; Katiyar, M. Effect of Pixellization on Efficiency and Stability of MEH-PPV Based Polymer Light-Emitting Diodes. *J. Encapsulation Adsorpt. Sci.* **2012**, *02*, 11–14.
- (139) Shahul, T. A.; Predeep, P.; Baiju, M. R. Organic Light Emitting Diodes: Device Physics and Effect of Ambience on Performance Parameters. In *Optoelectronics - Devices and Applications*; InTech, 2011; p. 630.
- (140) A. Marletta e E. Marega Jr. Cálculo Do Coeficiente de Transmissão de Uma Junção Metal-Semicondutor Usando a Aproximação WKB. *Rev. Bras. Ensino Física* **1997**, *19*, 106–112.
- (141) Kang, E. S. H.; Kim, E. Multi-Barrier Field-Emission Behavior in PBTTT Thin Films at Low Temperatures. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 8396.
- (142) Qu, D.; Liu, X.; Ahmed, F.; Lee, D.; Yoo, W. J. Self-Screened High Performance

- Multi-Layer MoS<sub>2</sub> Transistor Formed by Using a Bottom Graphene Electrode. *Nanoscale* **2015**, *7*, 19273–19281.
- (143) Ahmed, F.; Choi, M. S.; Liu, X.; Yoo, W. J. Carrier Transport at the metal–MoS<sub>2</sub> Interface. *Nanoscale* **2015**, *7*, 9222–9228.
- (144) Müller, M.; Miao, G.-X.; Moodera, J. S. Exchange Splitting and Bias-Dependent Transport in EuO Spin Filter Tunnel Barriers. *EPL (Europhysics Lett.)* **2009**, *88*, 47006.
- (145) Liu, Y.-Q.; Wang, F.-X.; Xiao, Y.; Peng, H.-D.; Zhong, H.-J.; Liu, Z.-H.; Pan, G.-B. Facile Microwave-Assisted Synthesis of Klockmannite CuSe Nanosheets and Their Exceptional Electrical Properties. *Sci. Rep.* **2014**, *4*.
- (146) Hiramatsu, H.; Koizumi, I.; Kim, K.-B.; Yanagi, H.; Kamiya, T.; Hirano, M.; Matsunami, N.; Hosono, H. Characterization of Copper Selenide Thin Film Hole-Injection Layers Deposited at Room Temperature for Use with P-Type Organic Semiconductors. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 113723.

*" O que me assusta não são as ações e os gritos das pessoas más, mas a indiferença e o silêncio das pessoas boas."*

*Martin Luther King.*

## **7. CAPÍTULO 7 – APÊNDICES**

### **7.1 – Anexos**

#### **7.1.1 – Anexo 1 - Ajustes teóricos dos espectros de EL e PL.**

Ajuste teórico das intensidades da eletroluminescência e fotoluminescência do dispositivo PLED com o LAPPS16 como camada ativa em função da temperatura.

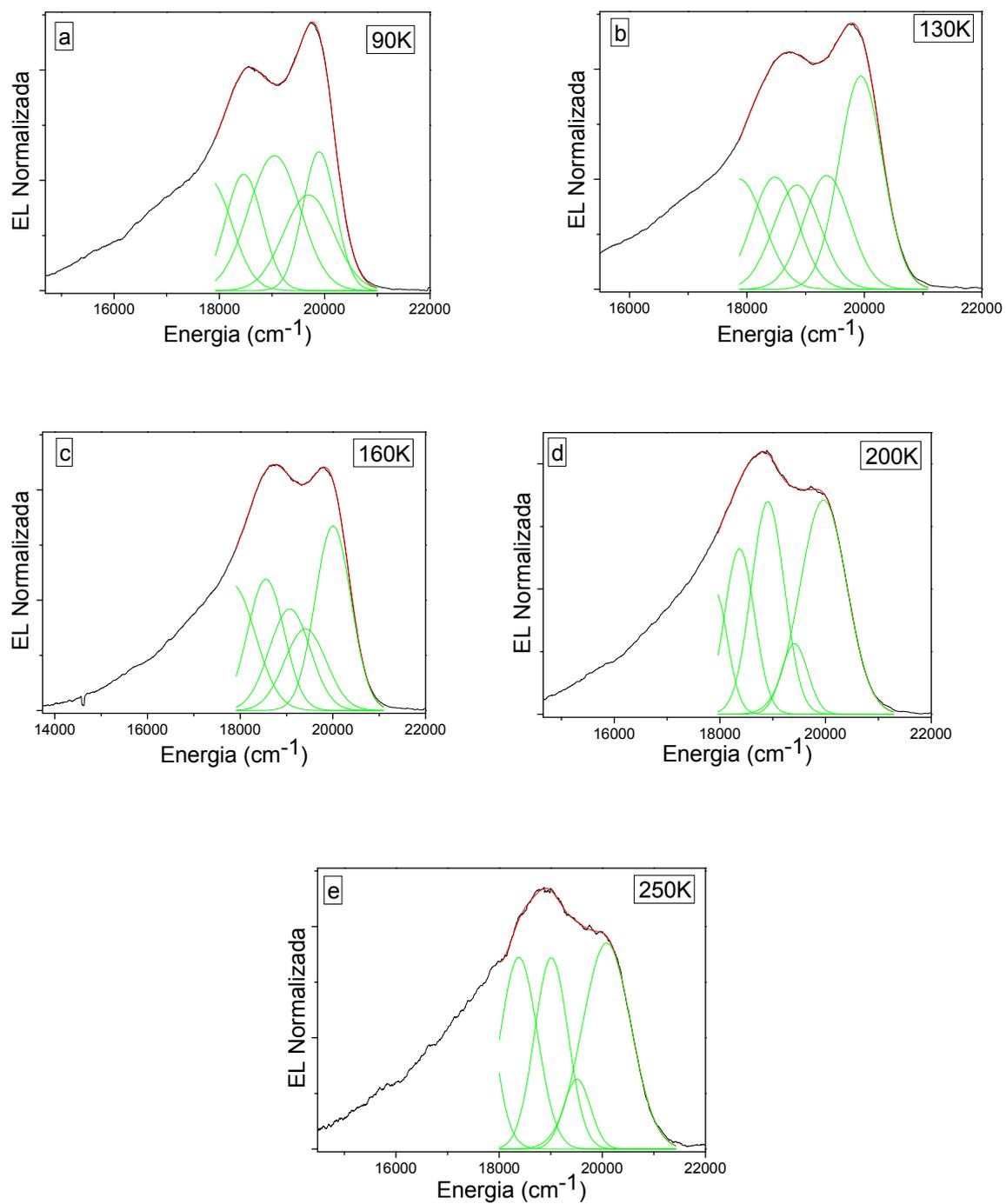


Figura 70: Ajuste teórico da intensidade da eletroluminescência do dispositivo PLED com o LAPPS16 como camada ativa nas temperaturas: (a) 90K, (b) 130K, (c) 160K, (d) 200K e (e) 250K.

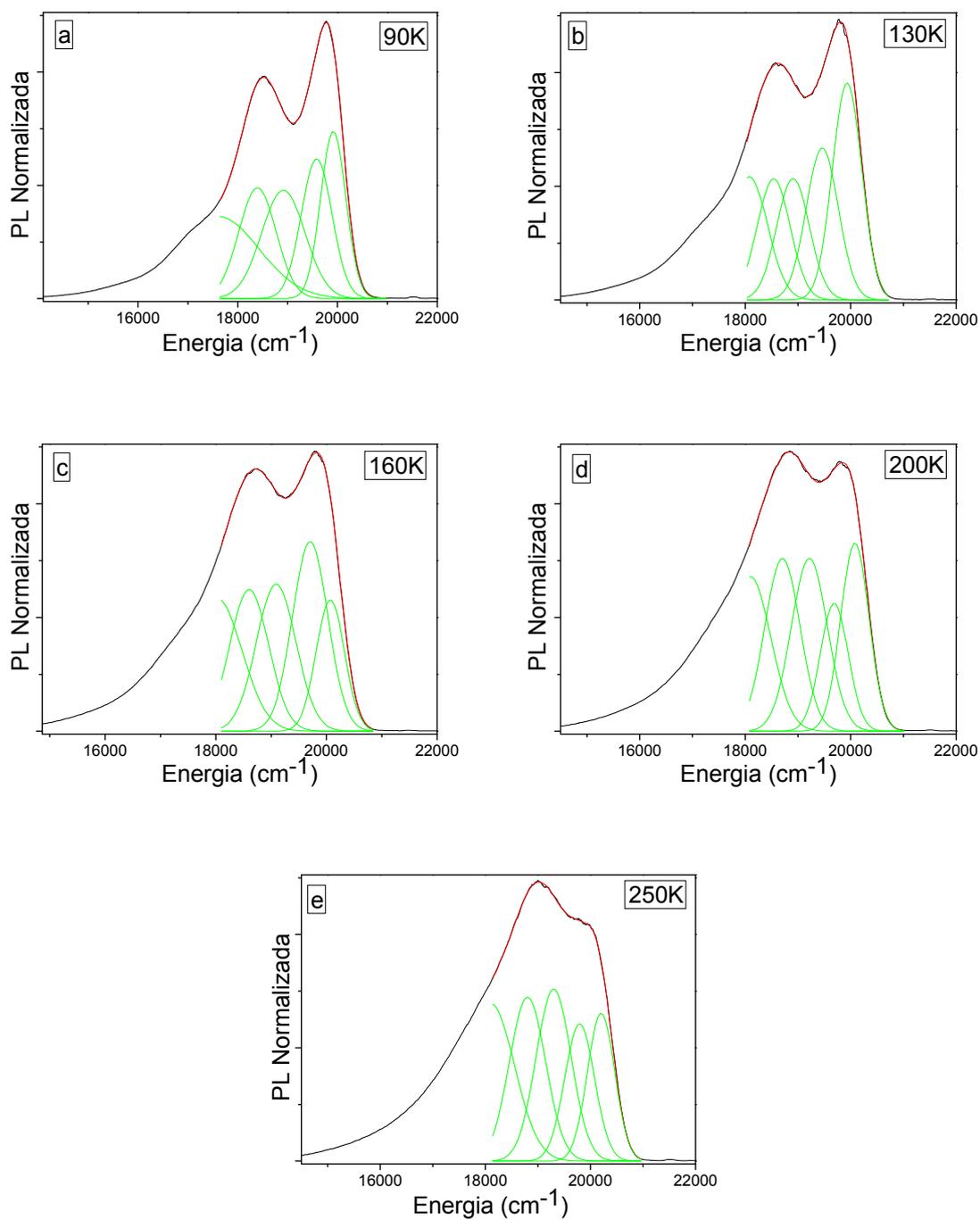


Figura 71: Ajuste teórico da intensidade da fotoluminescência do dispositivo PLED com o LAPPS16 como camada ativa nas temperaturas: (a) 90K, (b) 130K, (c) 160K, (d) 200K e (e) 250K.

### 7.1.2 – Anexo 2 - Análise da espessura pelas imagens de AFM

Análise da espessura dos filmes de FTO e cobre (Cu). Para melhor apreciação utilizamos três amostras de cobre nesta parte.

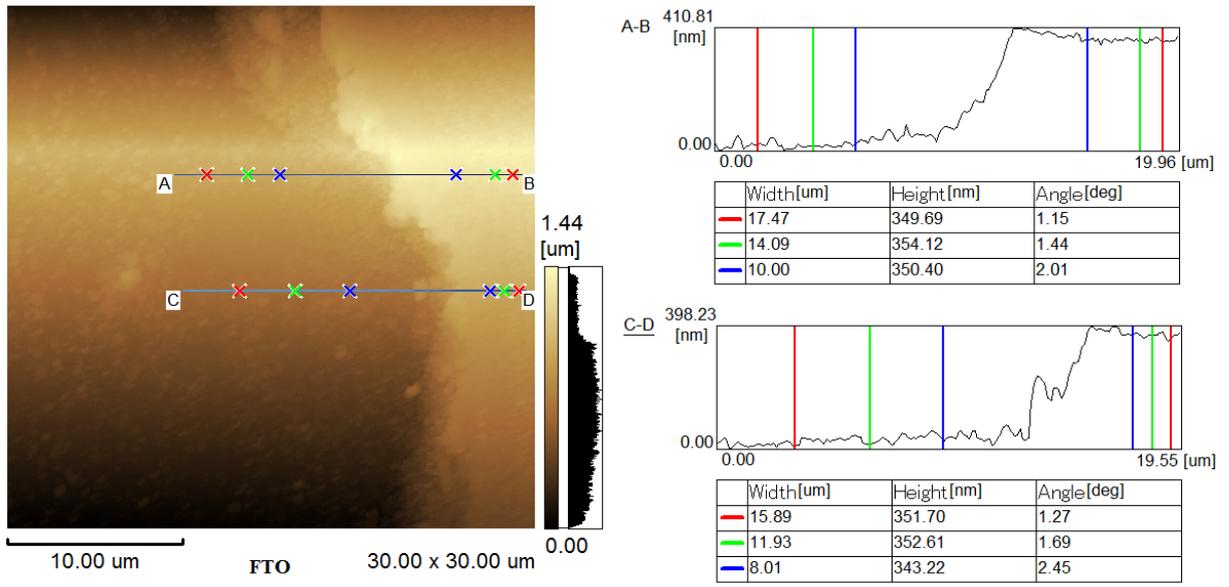


Figura 72: Análise da espessura do filme de FTO.

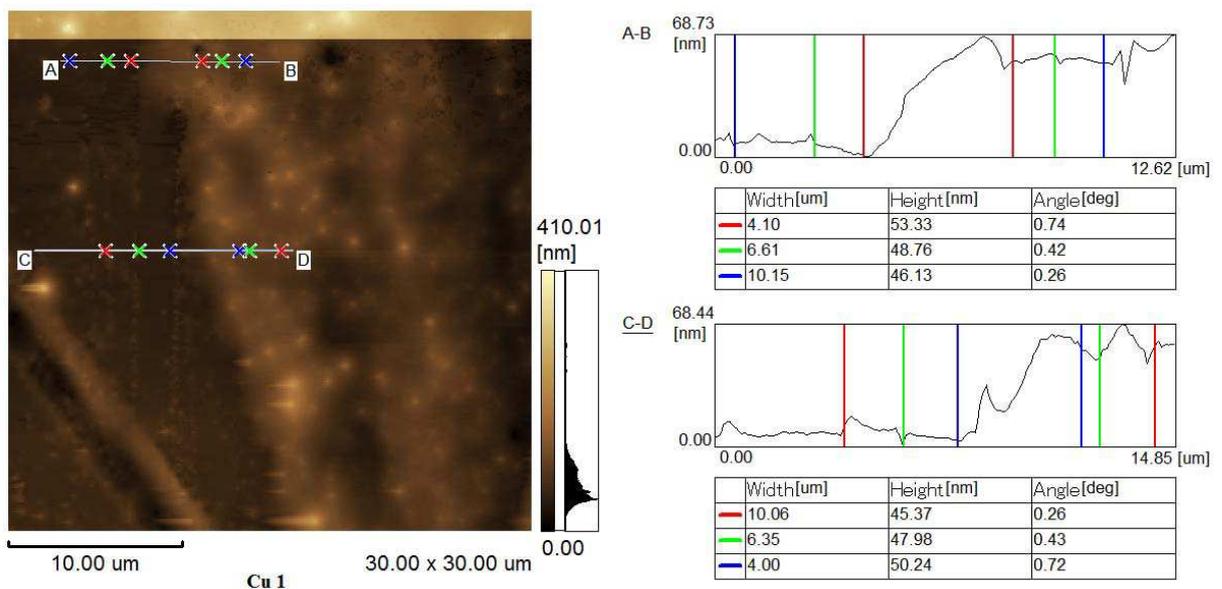


Figura 73: Análise da espessura do filme de cobre Cu 1.

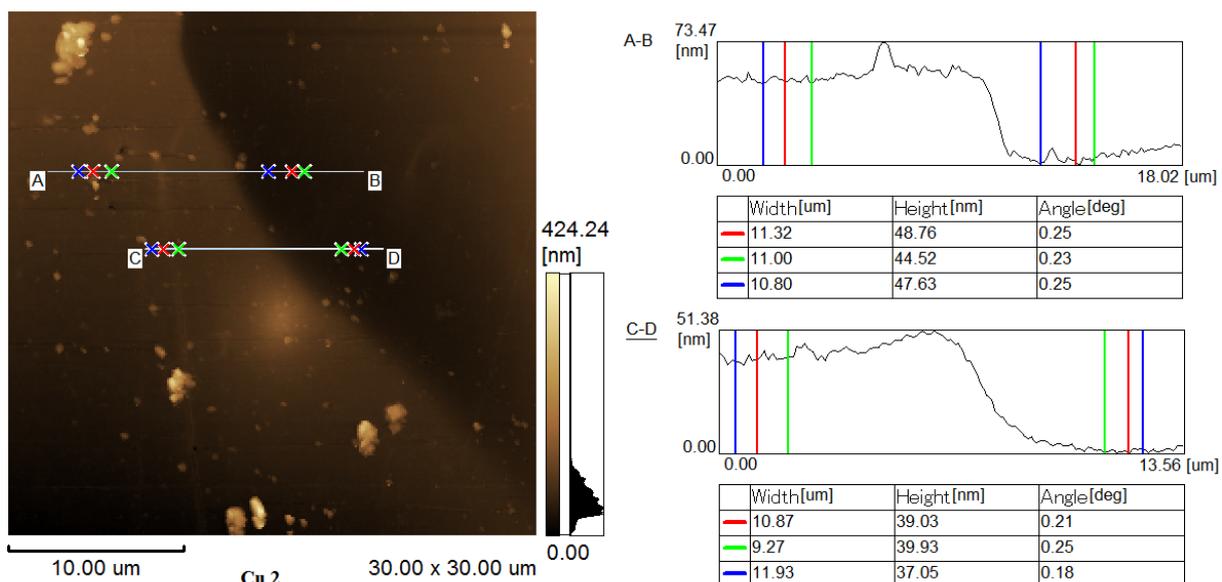


Figura 74: Análise da espessura do filme de cobre Cu 2.

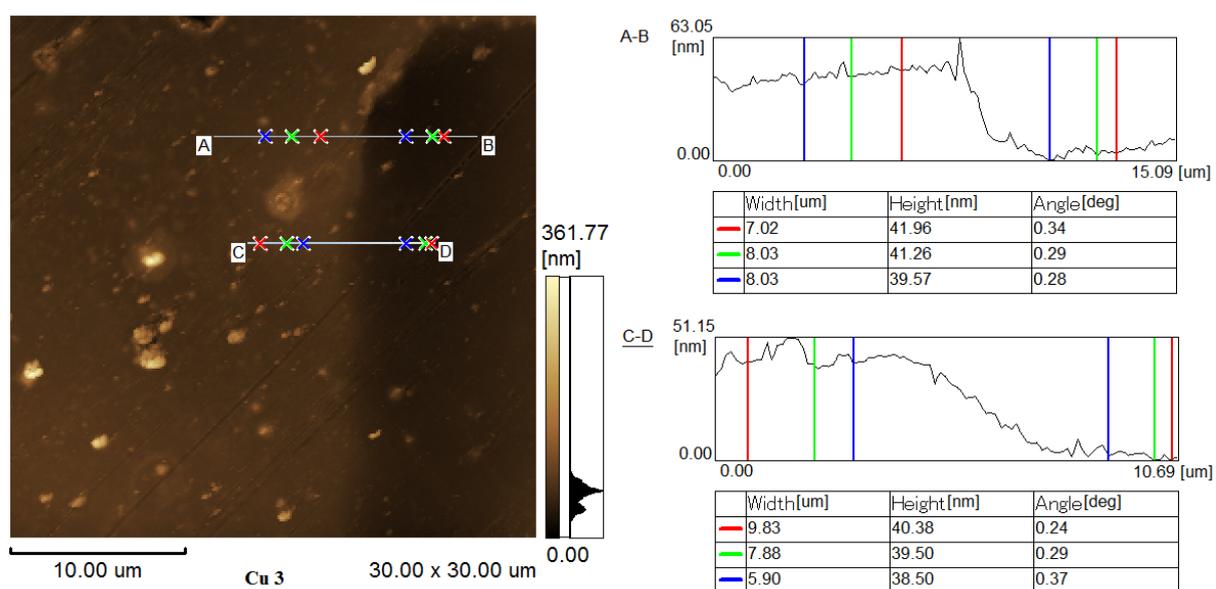


Figura 75: Análise da espessura do filme de cobre Cu 3.

### 7.1.3 – Anexo 3 - Análise da rugosidade pelas imagens de AFM

Análise dos parâmetros de rugosidade dos filmes de FTO, cobre (Cu) e seleneto de cobre ( $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ). Para melhor apreciação utilizamos três amostras de cobre e de seleneto de cobre nesta parte.

Amostras de cobre:

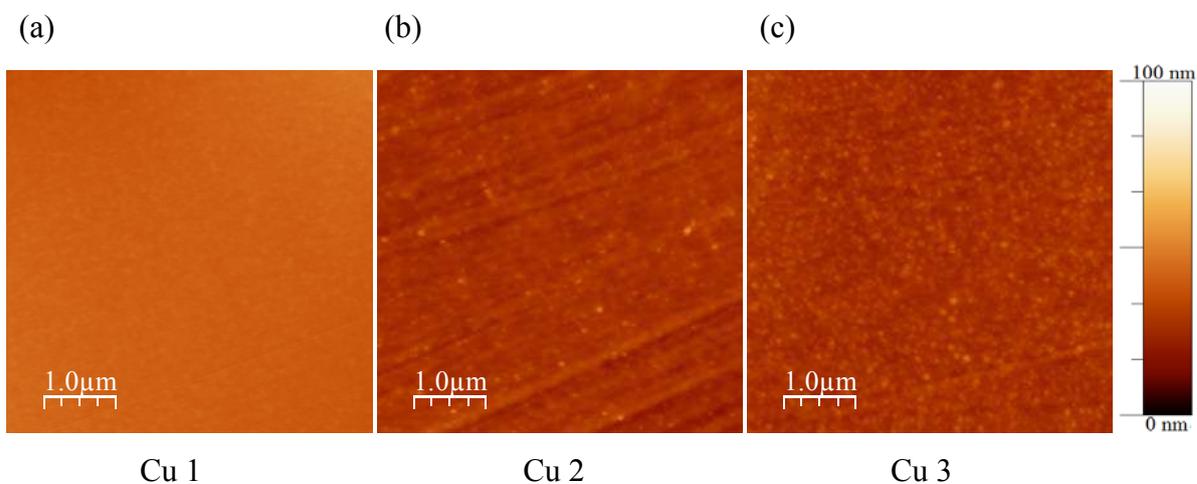


Figura 76: Imagens de AFM das amostras de cobre: (a) Cu 1, (b) Cu 2 e (c) Cu 3.

Tabela 12: Valores da rugosidade quadrática média, espessura, *Skewness* e *Kurtosis* das 3 amostras de cobre.

Amostra	$\sigma_{RMS}$ (nm)	Espessura (nm)	$\sigma_{SK}$	$\sigma_{KU}$
Cu 1	1,7691	$49 \pm 3$	0,1614	2,9944
Cu 2	2,5209	$43 \pm 5$	0,8332	6,8318
Cu 3	2,5687	$40 \pm 1$	1,0183	5,2206

Amostras de seleneto de cobre:

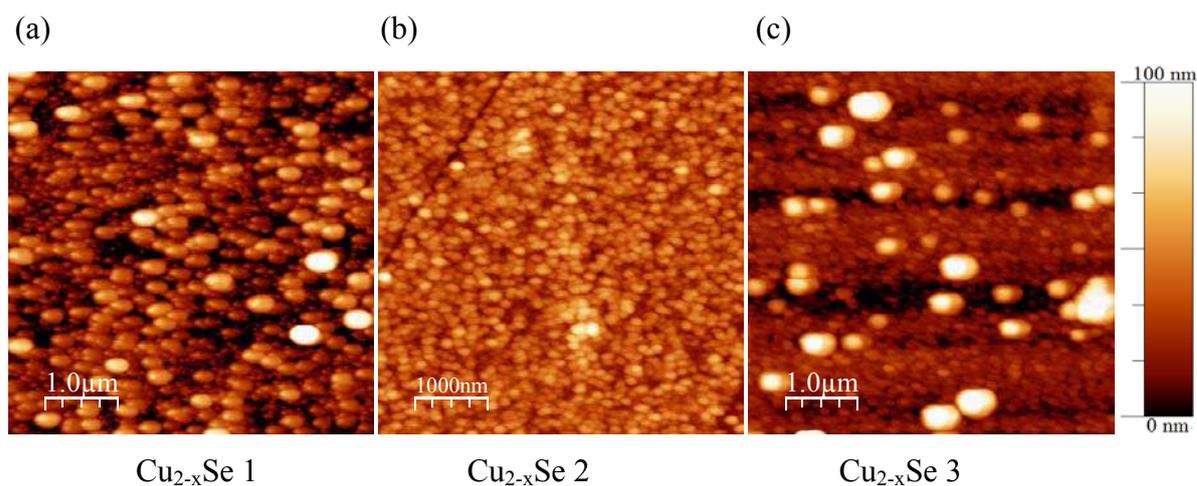


Figura 77: Imagens de AFM das amostras de seleneto de cobre: (a)  $Cu_{2-x}Se$  1, (b)  $Cu_{2-x}Se$  2 e (c)  $Cu_{2-x}Se$  3.

Tabela 13: Valores da rugosidade quadrática média, *Skewness* e *Kurtosis* das 3 amostras de seleneto de cobre.

Amostra	$\sigma_{RMS}$ (nm)	$\sigma_{SK}$	$\sigma_{KU}$
$Cu_{2-x}Se$ 1	18,2136	1,3311	6,3309
$Cu_{2-x}Se$ 2	11,2609	0,3610	3,4979
$Cu_{2-x}Se$ 3	19,1398	2,3771	9,5257

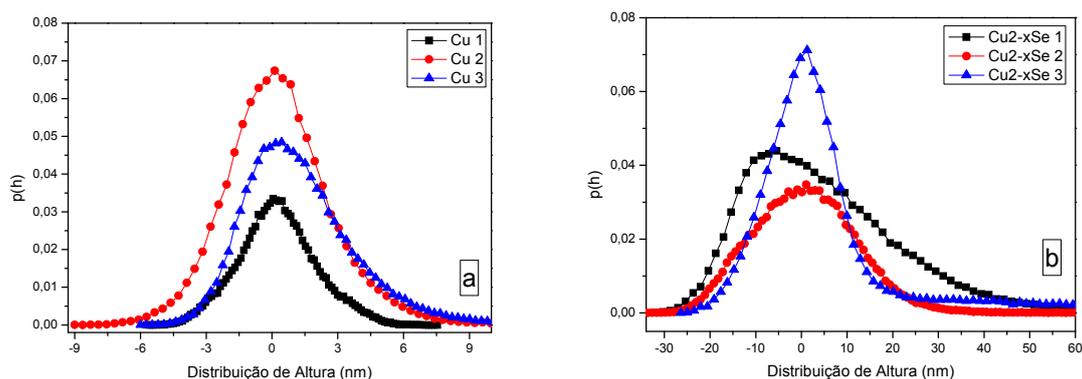


Figura 78: Histograma da distribuição de altura das imagens de AFM dos filmes de (a) cobre e (b) seleneto de cobre.

Tabela 14: Posição do máximo ( $h_c$ ) e largura a meia altura ( $w$ ) da Gaussiana utilizada no ajuste dos histograma para os filmes de cobre e seleneto de cobre.

Amostra	$h_c$ (nm)	$w$ (nm)
<b>Cu 1</b>	0,107	3,268
<b>Cu 2</b>	0,184	4,276
<b>Cu 3</b>	0,719	4,240
$Cu_{2-x}Se$ 1	0,294	29,667
$Cu_{2-x}Se$ 2	0,248	22,820
$Cu_{2-x}Se$ 3	0,230	14,466

### 7.1.4 – Anexo 4 - Dados das medidas de 4 Pontas

Dados e análise utilizados nas medidas de quatro pontas para os filmes de FTO, cobre (Cu) e seleneto de cobre ( $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ). Para melhor apreciação utilizamos três amostras de cobre e de seleneto de cobre nesta parte.

Tabela 15: Valores do fator de correção utilizado, a tensão aplicada e as médias da resistividade elétrica e resistência de folha entre as amostras de Cu e  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ .

Amostra	Espessura $\times 10^{-5}$ (cm)	$d/s$	$a/d$	Fator de correção	Tensão medida (mV)	Resistividade elétrica $\times 10^{-4}$ ( $\Omega/cm$ )	Resistência de Folha ( $\Omega/\square$ )
FTO	3,50	10,42	1,0	4,2209	3,46	5,11	14,60
Cu 1	0,49	1,11	6,7	0,9994	6,40	0,31	6,40
Cu 2	0,43	1,73	4,0	1,7238	3,05	0,23	5,26
Cu 3	0,40	1,60	4,6	1,4893	3,14	0,19	4,68
$\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ 1	1,40	3,99	1,0	3,1137	30,28	13,19	94,28
$\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ 2	1,40	4,42	1,6	3,2246	46,16	20,83	148,84
$\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ 3	1,40	4,60	1,2	3,5098	19,87	9,76	69,74

## 7.2 – Publicações

### 7.2.1 – Artigos Publicados

1. Curcino, S. F. et.al. *Molecular Relaxation Temperature Effects on Emission Efficiency of Organic Light-Emitting Diodes*. *Org. Electron.* 2012, 13, 2935–2939.
2. Marletta, Alexandre; Curcino da Silva, Silésia de Fátima; Piovesan, Erick; Campos, K. R.; Santos Silva, Hugo; De Souza, N. C.; Leticia Vega, Maria; Raposo, Maria; Constantino, Carlos J. L; Silva, Raigna A.; Oliveira, Osvaldo N.. *Structure control of poly(p-phenylene vinylene) in layer-by-layer films by deposition on a charged poly(o-methoxyaniline) cushion*. *Journal of Applied Physics*, v. 113, p. 144509, 2013.
3. Therézio, Eralci M.; da Silva, Silésia F.C.; Dalkiranis, Gustavo G.; Alliprandini Filho, Paulo; Santos, George C.; Ely, Fernando; Bechtold, Ivan H.; Marletta, Alexandre. *Light polarization states of a cholesteric liquid crystal probed with optical ellipsometry*. *Optical Materials (Amsterdam. Print)*, v. 48, p. 7-11, 2015.
4. Foschini, Mauricio; Silva, Silésia Fátima Curcino da; Tozoni, José Roberto; Zadra-Armond, Raigna Augusta Da Silva; Oliveira, Osvaldo N.; Marletta, Alexandre. *Nanomolding the Surface of Polymer Films*. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology (Print)*, v. 15, p. 5987-5992, 2015.
5. Menezes, D. B. Curcino, S.F. et.al. *Effects of the host molecular dynamics on the photoemission temperature dependence of host/guest photoluminescent blends*. *Polymer*. 90 (2016) 132–137.

**7.2.2 – Participações em congressos e *workshops* (com apresentação e/ou resumo publicado):**

1. CURCINO, S.F.; Marletta, A; Foschini, M.; Silva, R.A.; Tozoni, J.R.; Oliveira, O.N. *Symmetry break in poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene-vinylene] amorphous film*. In: XIV Encontro da SBPMat, 2015, Rio de Janeiro-RJ
2. CURCINO, S.F.; Foschini, M.; Silva, R.A.; Marletta, A. *Study of polymeric nanomolds*. XII Encontro da SBPMat , 2013. (Apresentação Oral).
3. Curcino; S.F.; Marletta, A. *Development of News Materials for Application in Organic Memory Devices*. VI Semana de Física da Universidade Federal de Uberlândia. 2013, Uberlândia-MG.
4. DA SILVA, S.F.C.; Silva, R. A.; Hugo Santos Silva; Foschini, M.; Guerra, J.D.S.; Marletta, A. *Development of News Materials for Application in Organic Memory Devices*. In: International Conference of Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM), 2012, Atlanta-GA. p. 349-349.