

Lucas Innarelli Ferreira

**Estudo e Caracterização de Dispositivos Poliméricos
Eletroluminescentes**

São Paulo
2007

Lucas Innarelli Ferreira

**Estudo e Caracterização de Dispositivos Poliméricos
Eletroluminescentes**

Trabalho de formatura apresentado
à Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo para obtenção do
Título de Engenheiro de Materiais

Área de concentração:
Engenharia de Materiais

Orientador:
Wang Shu Hui

São Paulo
2007

Agradecimentos

À professora Wang Shu Hui pela dedicação, apoio e paciência.

Ao doutorando Gerson Santos, do Laboratório de Microeletrônica, que me auxiliou na confecção e caracterização dos dispositivos.

Aos meus colegas e professores da Poli, por tornar inesquecível meu período de faculdade.

Resumo

O intuito deste trabalho foi realizar um estudo dos polímeros eletroluminescentes, desde seu funcionamento básico até as mais recentes descobertas no que diz respeito ao processamento destes materiais.

Os polímeros utilizados como camada emissiva foi o OC1C10 – PPV, já utilizado pelo Laboratório de Microeletrônica da EPUSP e constantemente implementado em dispositivos e o PTHT (poli(cloreto de tetrahidrotiofeno de xililideno)), precursor do PPV (poli(p-fenileno vinileno)).

Basicamente utilizou-se o OC1C10 – PPV para a caracterização eletro-óptica de um dispositivo eletroluminescente com base polimérica enquanto que o PTHT foi utilizado de forma a otimizar a rota de Wessling e obtenção do PPV já com suas ligações conjugadas.

Abstract

This work is aimed to study and develop electroluminescence polymeric devices, known as polymer light emitting diodes (PLEDs), from its basic functionality to the cutting edge in processing and uses of new materials.

The polymers used as emissive layer were the OC1C10 – PPV, that was already used in Laboratory of Microelectronics of EPUSP and the PTHT (poly(xylylidene tetrahydrothiophenium chloride)), precursor of the PPV (poly(p-phenylene vinylene)).

Basically, the characterization of a polymer light emitting diodes was made using OC1C10 – PPV whereas the PTHT polymer was used to optimize the Wessling route and process the PPV.

Lista de Figuras

Figura 1: Representação da molécula de acetileno e suas ligações.....	3
Figura 2: Distribuição de probabilidade eletrônica do butadieno. (a) orbitais σ localizados (b) orbitais π não localizados.....	5
Figura 3 - Condutividade de polímeros condutores, comparada com a condutividade de outros materiais. Percebe-se que a condutividade dos polímeros pode ser comparada à de semi-condutores.....	8
Figura 4: diferença entre as energias de gap para diferentes tipos de materiais....	9
Figura 5: Representação das bandas de energia de um material semiconductor isolado.....	11
Figura 6: Representação de um PLED como base polimérica sobre um substrato.....	12
Figura 7: Estruturas de alguns polímeros semicondutores utilizados em PLEDs.....	20
Figura 8: Estruturas moleculares dos polímeros eletroluminescentes utilizados no presente trabalho.....	21
Figura 9: Rota de Wessling.....	22
Figura 10: substrato de vidro com a região de ITO já definida.....	25
Figura 11: Equipamento utilizado no spin-coating.....	26
Figura 12: substrato com filme polimérico e TCO gravado.....	27
Figura 13: Glovebox do laboratório de Microeletrônica – EPUSP.....	30
Figura 14: Esquema do PLED com OC1C10-PPV como camada emissiva montado no LME.....	31
Figura 15: Perfilometria em substrato com camada polimérica	33
Figura 16: sourcemeter.....	34
Figura 17: Diagrama de cromaticidade da CIE de 1931. Os valores em azul correspondem aos comprimentos de onda em nm.....	35
Figura 18: Curvas J-V-L para os pixels L1L1 e L1L2.....	39
Figura 19: Curvas J-V-L para os pixels L2L1 e L2L2.....	40

Figura 20: Gráficos J X L para os pixels L1L1 e L1L2.....	43
Figura 21: Gráficos de J X L para os pixels L2L1 e L2L2.....	44
Figura 22: Gráficos de Tensão X Eficiência Luminosa para os PLEDs L1L1 e L1L2.....	46
Figura 23: Gráficos de Tensão X Eficiência Luminosa para os PLEDs L2L1 e L2L2.....	47
Figura 24: Espectros de eletroluminescência dos PLEDs utilizando o sourcemeter com 12V e 10mA.....	49
Figura 25: Espectros de eletroluminescência dos PLEDs utilizando o sourcemeter com 7V e 10mA.....	49
Figura 26: PLEDs com polímero emissor OC1C10 – PPV.....	50
Figura 27: Espectros de fotoluminescência de solução de PTHT após tratamento térmico.....	51
Figura 28: Picos dos espectros de fotoluminescência de solução PTHT após tratamento térmico (comprimento de onda: 520nm).....	52
Figura 29: PLEDs dom PTHT, deposição casting e spin coating, respectivamente.....	53
Figura 30: Curvas de Tensão x Corrente para os PLEDs de PPV.....	54

Lista de Tabelas

Tabela 1: Alguns polímeros conjugados e suas bandas proibidas (gap).....	6
Tabela 2: Parâmetros de deposição.....	27
Tabela 3: Valores de tensão em que ocorre a eletroluminescência (Von).....	41
Tabela 4: Eficiências Luminosas.....	45
Tabela 5: Eficiências de Potência Luminosa.....	48

Sumário

Capítulo 1 – Introdução.....	1
Capítulo 2 – Polímeros e Moléculas Orgânicas Conjugadas.....	3
2.1 Moléculas ou sistemas- π conjugados.....	4
Capítulo 3 - Polímeros condutores.....	7
3.1 Bandas de valência – energia de gap.....	9
Capítulo 4 - Diodos de emissão de luz à base de polímeros.....	10
4.1 Estrutura eletrônica de energia.....	14
4.2 Eletrodos.....	15
4.3 Filmes finos dos polímeros eletroluminescentes.....	16
4.4 Dispositivos Multicamadas.....	17
4.4.1 Camadas bloqueadoras.....	18
4.4.2 Camadas Transportadoras.....	19
Capítulo 5 - Polímeros eletroluminescentes utilizados no trabalho.....	21
Capítulo 6 - Métodos e Processos.....	23
6.1 - Obtenção de substratos e máscaras.....	23
6.2 - Limpeza dos substratos.....	23
6.3 - Tratamento da superfície do ITO / gravação.....	25
6.4 - Preparação das soluções poliméricas.....	25
6.5 - Obtenção dos filmes poliméricos.....	26
6.6 - Evaporação Térmica.....	28
6.7 - Encapsulamento dos dispositivos.....	31
6.8 - Montagem dos dispositivos.....	31
Capítulo 7 - Técnicas de caracterização.....	32
7.1 – Espessura.....	32
7.2 - Curvas de densidade de corrente versus tensão (J x V).....	34
7.3 – Colorimetria.....	35
7.4 - Espectometria – PLED com polímero emissor OC1C10.....	36
Capítulo 8 - Tratamento dos dados.....	36

8.1 - Cálculo da Eficiência Luminosa (η_l).....	37
8.2 - Cálculo da Eficiência Luminosa de Potência (η_p).....	37
Capítulo 9 - Resultados e discussão.....	38
9.1 - OC1C10 – PPV.....	38
9.2 – PPV.....	51
Capítulo 10 – Conclusões.....	56

Capítulo 1 – Introdução

Os LEDs (diodos emissores de luz) à base de polímeros são promissores em aplicações como mostradores de informações (displays), elementos ativos em mostradores alfanuméricos (existentes em calculadoras e relógios, assim como em mostradores de alta definição (matrizes ativas e passivas) utilizados em telas de computadores portáteis. A atração tecnológica advinda da utilização destes materiais está na possibilidade de emissão em praticamente todo o espectro visível. Isto é possível a partir de polímeros modificados quimicamente, gerando materiais com valores diferentes de gap (correspondente à diferença entre as bandas de condução e de valência). A facilidade de processamento, em relação à tecnologia envolvida nos materiais inorgânicos tradicionais, que permite a deposição em grandes áreas com baixo custo de fabricação, baixo consumo de potência e alta intensidade luminosa.[1,2]

Eletroluminescência – geração de luz a partir de excitação elétrica – é um fenômeno já visto numa ampla faixa de semicondutores, sendo que os primeiros estudos sobre a eletroluminescência em compostos orgânicos ocorreram no início dos anos 60, quando se observou a emissão de luz em uma estrutura formada por cristais de antraceno. Estes estudos estabeleceram que o processo responsável pela eletroluminescência requeria a injeção de elétrons de um eletrodo e injeção de buracos do outro, sendo que a recombinação das cargas opostas num estado excitado e seu respectivo decaimento radiativo gerava luz. Os problemas encontrados na época foram a baixa eficiência e a necessidade de aplicação de campos elétricos muito elevados, inviabilizando o emprego deste material em LEDs.[3]

Em 1977 houve então um grande avanço na pesquisa com polímeros conjugados a partir dos trabalhos de Shirakawa, Heeger e MacDiarmid quando obtiveram altos valores de condutividade para o poliacetileno (primeiro polímero conjugado). Foram consagrados com o Prêmio Nobel em Química do ano de 2000.[4]

Em 1990 foi relatado o primeiro LED com camada ativa completamente

polimérica marcando definitivamente o futuro dos dispositivos eletrônicos emissores de luz poliméricos. O polímero utilizado foi o poli(p-fenileno vinileno), o PPV, que apresentava valores bem inferiores de tensão de operação (baixo consumo de energia).[5]

Os LEDs à base de polímeros têm mostrado alta eficiência na geração de luz, com intensidade luminosa em torno de 4 a 5 lm/W e brilho de até 100 cd/m², valores superiores aos apresentados em telas de monitores de cristal líquido(LCD) (respectivamente de 1,5lm/W e 60 cd/m²).

O potencial para comercialização é alto para estes dispositivos semicondutores, devido ao fato deles serem vistos como materiais que competem em diversas áreas onde o mercado suporta o investimento em pesquisa e desenvolvimento, sendo que o principal interesse no uso de polímeros é no processamento de LEDs a partir de polímeros em solução, formadores de filme.

Visando a conquista de um mercado bilionário, grandes empresas como Sony, Du Pont, Philips, Pioneer, entre outras vêm investindo na pesquisa e desenvolvimentos de polímeros modificados e dispositivos de emissão de luz à base destes materiais.[6]

Capítulo 2 – Polímeros e Moléculas Orgânicas Conjugadas

Polímeros são compostos orgânicos macromoleculares cuja estrutura é resultado de um processo de polimerização que acontece através das reações de grupos funcionais de monômeros.

Uma classe de moléculas orgânicas de especial interesse são os compostos orgânicos conjugados, visto que eles apresentam propriedades elétricas, ópticas e mecânicas de interesse.

Excluindo aqueles elétrons mais internos que não participam das ligações, pode-se distinguir os chamados elétrons σ dos elétrons π . As ligações σ são aquelas em que a sobreposição dos orbitais se dá segundo o eixo de ligação dos átomos enquanto que as ligações π a sobreposição se dá fora do eixo de ligação dos átomos.

Os elétrons dos orbitais σ são responsáveis pela rigidez das ligações covalentes e são localizados entre os dois núcleos adjacentes. Os elétrons π também envolvidos na ligação tendem a formar ligações fracas e não localizadas.

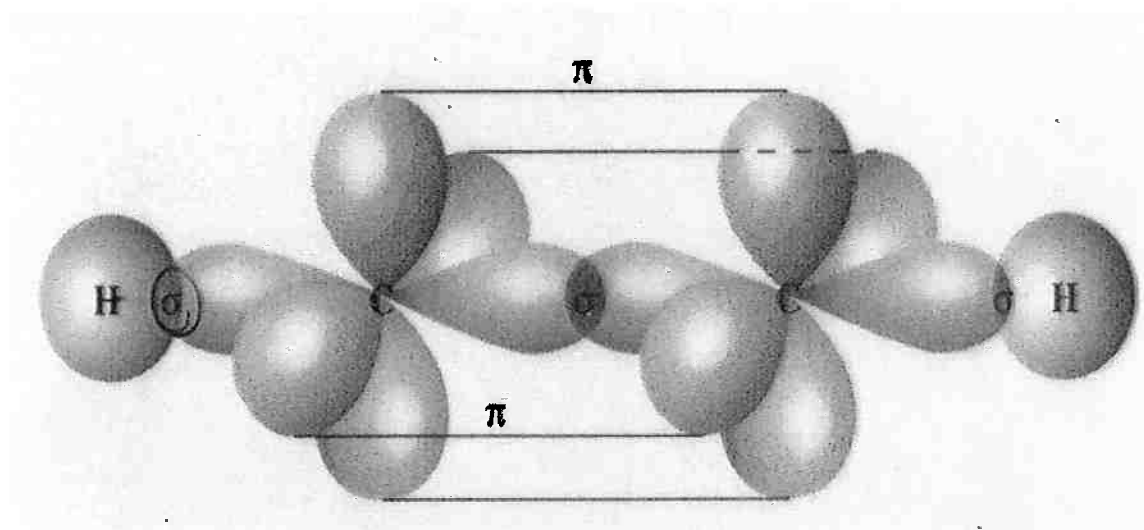


Figura 1: Representação da molécula de acetileno e suas ligações

2.1 Moléculas ou sistemas- π conjugados

A configuração eletrônica resultando nas ligações σ e π em polímeros orgânicos são responsáveis pela alternância de ligações simples e duplas ao longo da molécula. A ocorrência de ligações simples e duplas alternadamente é denominada conjugação pelos químicos e dimerização pelos físicos.

O conceito de comprimento de conjugação de uma molécula tem uma enorme influência no estudo de moléculas e polímeros conjugados. O comprimento de conjugação ou tamanho de um segmento conjugado “n” é adequadamente definido como o número de repetições não interrompidas de ligações simples e duplas alternadas ao longo da molécula.

Um sistema polimérico é composto de cadeias conjugadas de diferentes comprimentos de conjugação. O comprimento efetivo de conjugação é um valor médio de uma distribuição aleatória de segmentos conjugados com diferentes tamanhos de conjugação. Esta distribuição é determinada por defeitos químicos na cadeia principal (impurezas, inclusão de segmentos saturados ou não conjugados) ou por torções conformacionais da molécula conjugada. O hidrocarboneto butadieno (C_4H_6) é um exemplo de sistema- π conjugado e sua estrutura eletrônica é indicada na **figura 2**. Os átomos de carbono na molécula de butadieno formam uma cadeia principal de átomos unidos pelos orbitais moleculares σ (**figura 2a**). O orbital pz de cada átomo de carbono, dispendo apenas de um elétron por átomo de carbono, se superpõe aos orbitais pz dos átomos de carbono adjacentes, formando os orbitais moleculares de simetria π (**figura 2b**).

Nos polímeros conjugados os elétrons- π dos orbitais se comportam de um modo especial. Este elétrons são fracamente ligados e podem se mover ao longo do segmento conjugado da molécula ao invés de serem localizados numa região particular da molécula, como são os elétrons da ligação σ . Uma nuvem eletrônica correspondente se distribui perpendicularmente ao plano dos átomos de carbono consecutivos, como é indicado na **figura 2b**. pela sua distribuição de

probabilidade. Desta forma, sistemas- π conjugados apresentam seus elétrons π não localizados ao longo do segmento conjugado. Isto permite uma mobilidade da carga, de modo que a mesma não possa ser identificada como fazendo parte de uma ligação particular entre um par de átomos.

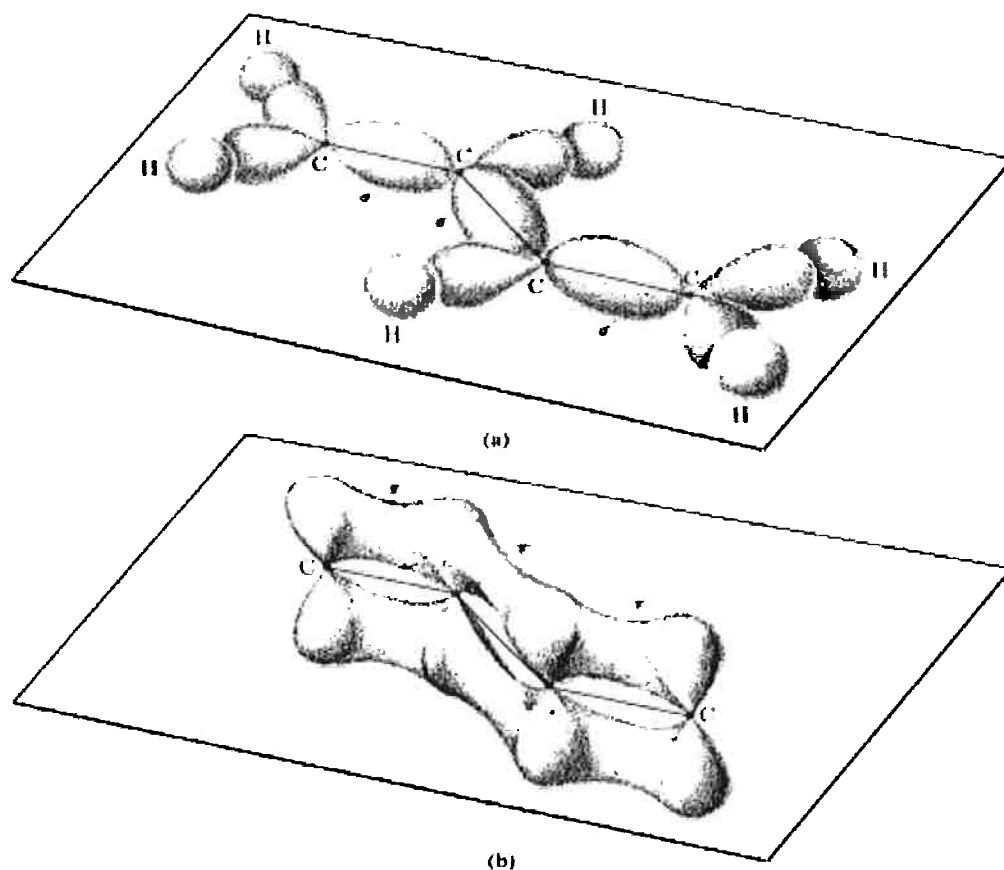
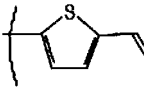
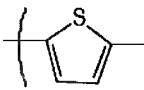
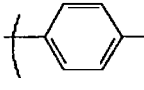
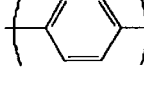
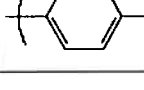


Figura 2: Distribuição de probabilidade eletrônica do butadieno. (a) orbitais σ localizados (b) orbitais π não localizados

As propriedades ópticas e elétricas de polímeros surgem da natureza conjugada destas macromoléculas. A forma como os orbitais de uma molécula se arranjam determina a sua estrutura eletrônica.

Na **tabela 1** abaixo estão alguns exemplos de polímeros conjugados e sua energia de banda proibida (gap).

Tabela 1: Alguns polímeros conjugados e suas bandas proibidas (gap) [4]

Polímero	Nome químico	Fórmula	"gap"* (~eV)
PA	<i>Trans</i> -poliacetileno		1,5
PTV	poli(2,5-tiofenovinileno)		1,8
PT	Politiofeno		2,0
PPV	poli(<i>p</i> -fenileno vinileno)		2,5
PPP	poli(<i>p</i> -fenileno)		3,0
Pani	Polianilina		3,2

Capítulo 3 - Polímeros condutores

Nós estamos acostumados a pensar em polímeros como isolantes, capazes apenas de isolar e não conduzir eletricidade. Assim, fios elétricos são encapados com materiais poliméricos de forma a evitar curto-circuitos.

Uma propriedade chave de um polímero condutor é a presença de ligações duplas conjugadas situadas na cadeia principal do polímero. As ligações entre os carbonos da cadeia principal se alternam em simples e duplas. Cada ligação contém uma ligação “sigma” caracterizada por ser uma ligação química forte, enquanto que as ligações duplas possuem uma ligação “sigma” e uma “pi” que é mais fraca. Entretanto, esta característica não é suficiente para fazer com que um polímero conduza eletricidade. Dependendo do polímero utilizado deve ser introduzido um dopante, que introduz cargas no material, na forma de elétrons ou “buracos”. Um buraco é uma posição onde um elétron está faltando. Quando ele é preenchido por um elétron vizinho, um novo buraco é criado e assim por diante, fazendo com que a carga migre por longas distâncias.

Hoje plásticos capazes de conduzir eletricidade têm sido desenvolvidos para muitas utilidades, inibidores de corrosão, cobertura anti-estática, proteção eletromagnética em computadores, janelas capazes de variar a quantidade de luz que elas permitem passar (smart-windows), transistores, diodos de emissão de luz entre outras. Dentre as vantagens encontradas nos polímeros estão o baixo custo e a capacidade de processamento na forma de filmes, por exemplo.

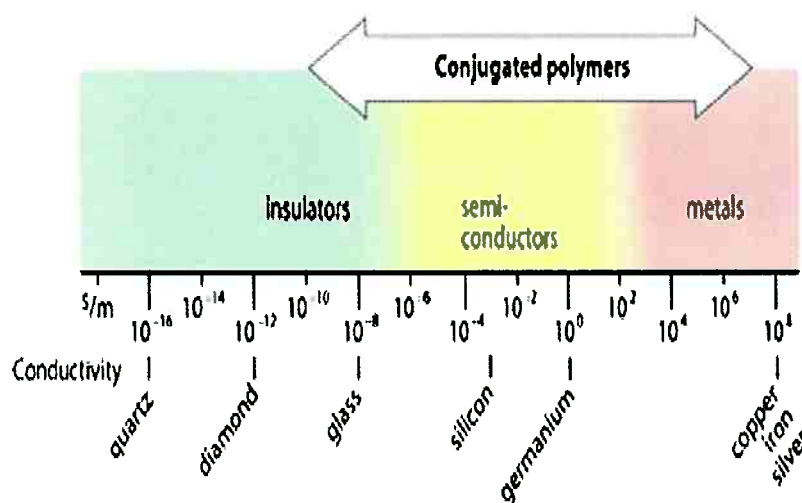


Figura 3 - Condutividade de polímeros condutores, comparada com a condutividade de outros materiais. Percebe-se que a condutividade dos polímeros pode ser comparada à de semi-condutores. [4]

A condutividade depende da densidade de transportadores de carga (número de elétrons) e de sua mobilidade no material (μ). No caso de semi-condutores e soluções eletrolíticas deve-se considerar o efeito dos transportadores de cargas positivas ("buracos"). No que diz respeito à influência da temperatura sobre a condutividade, pode-se dizer que a condutividade geralmente aumenta com a diminuição da temperatura no caso de materiais metálicos, enquanto que, no caso de semi-condutores e isolantes, o aumento da temperatura acarreta num aumento da condutividade do material.

3.1 Bandas de valência – energia de gap

As propriedades elétricas de um material são determinadas por sua estrutura eletrônica. Em metais, os orbitais dos átomos se estendem até os orbitais dos átomos vizinhos em todas as direções. Considerando que nestes materiais existem cerca de 10^{22} orbitais atômicos interagindo, eles formam uma contínua banda de energia. Considere agora a energia espaçada entre a banda mais alta, ocupada, e a banda mais baixa, desocupada, este intervalo é chamado energia de gap ou banda proibida. A banda de maior energia (LUMO – lowest unoccupied molecular orbital) é chamada banda de condução, enquanto que a banda de menor energia (HOMO – highest occupied molecular orbital) é chamada de banda de valência. Assim, a condutividade do metal ocorre devido às bandas de valências parcialmente preenchidas e a energia de gap quase nula, fazendo com que qualquer campo elétrico seja facilmente redistribuído.

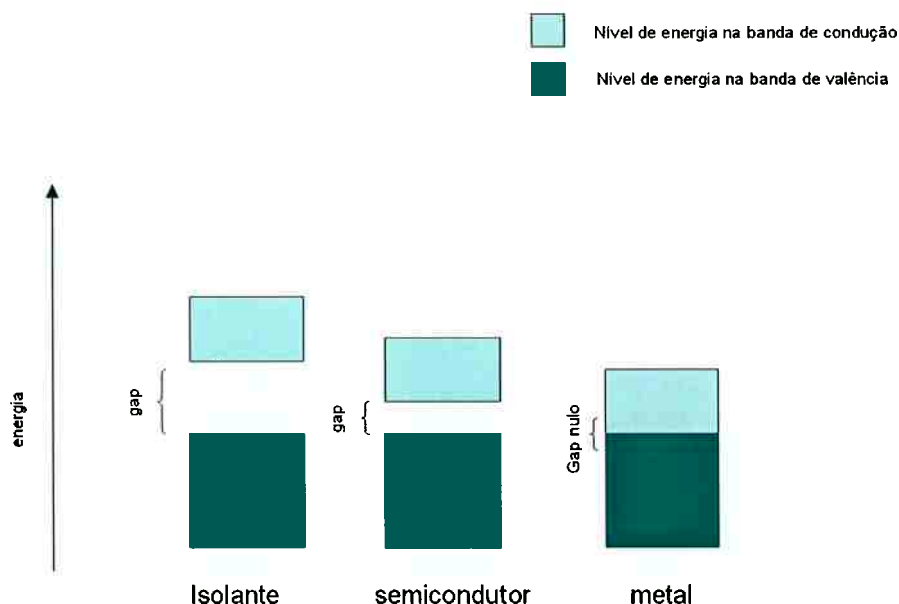


Figura 4: diferença entre as energias de gap para diferentes tipos de materiais.

Capítulo 4 - Diodos de emissão de luz à base de polímeros

Os materiais utilizados na confecção de LEDs à base de polímeros dependem fundamentalmente da camada polimérica emissiva que determina a escolha dos eletrodos ideais para que a injeção de portadores seja a máxima possível. No entanto existem os PLEDs (poliméricos) e OLEDs (orgânicos). O termo OLED é empregado para LEDs com camada emissiva de ligas entre materiais orgânicos e materiais orgânicos não poliméricos. As camadas emissivas em OLEDs são obtidas através de evaporação térmica de compostos como a hidroxiquinolína de alumínio (Alq3), o difenil metilfenil bifenil diamina, utilizados como camadas emissivas. Embora os polímeros eletroluminescentes sejam materiais orgânicos, o termo PLED é geralmente utilizado para LEDs com camada emissiva polimérica (cadeias longas). Dentre as vantagens encontradas nestes em relação aos OLEDs está a facilidade no processamento dos polímeros e custo menor na fabricação, maior espectro de cores, maiores áreas de dispositivos, possibilitando alcançar outras aplicações, como mercados de iluminação, sinalização e mostradores.

A partir dos trabalhos com PPV em 1990 houve um significativo avanço nos estudos das propriedades eletroluminescentes dos polímeros. Desde então, polímeros derivados do PPV vêm sendo sintetizados para serem utilizados na fabricação de PLEDs.

O material que constitui a camada emissiva é chamado de polímero conjugado que tem como principal característica a alternância de ligações duplas e simples entre os carbonos ao longo da cadeia principal.

De forma a tornar o material mais condutivo utiliza-se da dopagem que consiste na inserção de átomos estranhos à rede polimérica. A introdução de átomos estranhos aumenta a quantidade de elétrons ou lacunas livres no material.

Em LEDs à base de semicondutores inorgânicos, a geração e recombinação de portadores ocorrem a partir da tensão direta aplicada num dispositivo formado por dois materiais semicondutores extrínsecos (p e n), diferentemente do LED à base de polímero que apresenta como material base um

polímero semicondutor como visto na **figura 5**. A tensão aplicada à junção PN é equivalente à altura da barreira de potencial o que permite a emissão luminosa. No entanto, em dispositivos à base de semicondutores inorgânicos a potência consumida é relativamente alta, comparada à possibilidade de um baixo consumo nos LEDs à base de polímeros. Na figura 5 ainda é possível notar as bandas de energia de um material semicondutor isolado, onde χ é a afinidade eletrônica do material, IP é o potencial de ionização (equivalente a função trabalho do semicondutor inorgânico), E_g é a energia de gap (correspondente à diferença entre as bandas de energia LUMO e HOMO) e E_{fs} é a energia de Fermi do semicondutor, que em um material intrínseco é localizada no meio da banda proibida.

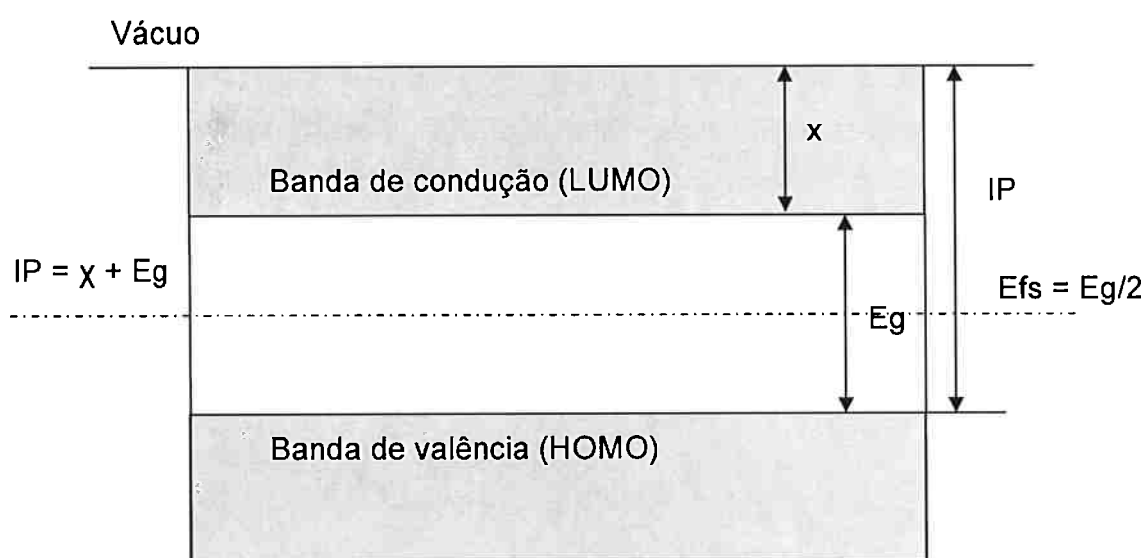


Figura 5: Representação das bandas de energia de um material semicondutor.

Basicamente, a emissão de luz nos polímeros está relacionada aos mecanismos de transporte de portadores de cargas ao longo da cadeia polimérica conjugada. Através da injeção de elétrons e "buracos" a partir dos eletrodos negativo e positivo, respectivamente, há a movimentação destas cargas pelo material polimérico (devido aos elétrons π não localizados do polímero conjugado) havendo encontro destas cargas no meio do polímero. Elétrons e buracos se encontram e se recombina formando um estado excitado chamado éxciton. O

éxciton pode ser um singleto ou um tripleto, dependendo do valor alcançado da combinação dos spins dos elétrons envolvidos (S). Se $S=1$ há a formação de um tripleto, enquanto se $S=0$ há formação de um singleto. Os éxcitons singletos são os responsáveis pela emissão radiativa (fluorescência) e consequentemente, pelas propriedades luminescentes dos polímeros conjugados. Já os éxcitons tripletos não produzem emissão de luz, a não ser por processos de aniquilação tripletos-tripletos ou por fosforescência.[7][8][10][11].

Um LED à base de polímero pode ser entendido como uma estrutura sanduíche no qual o polímero fica entre dois eletrodos metálicos diferentes. De acordo com as funções trabalho destes dois eletrodos é aplicado um campo elétrico havendo a injeção de elétrons de um lado e lacunas (ou buracos) do outro. Ocorre o transporte e recombinação de elétrons e lacunas dentro da camada emissiva, seguido pelo decaimento radiativo e emissão de luz com comprimentos de onda equivalente a energia do gap. [9]. A seguir na **figura 6** é mostrado um diagrama esquemático de um PLED.

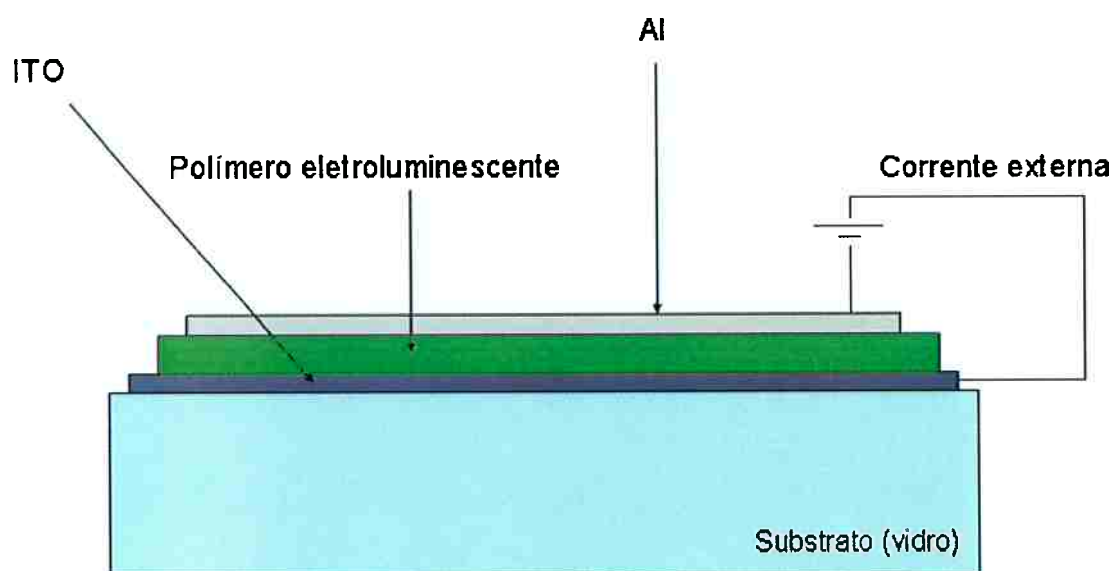


Figura 6: Representação de um PLED como base polimérica sobre um substrato.

A maior eficiência de emissão luminosa está diretamente relacionada com a injeção de portadores e o transporte dos mesmos através da camada polimérica. A injeção de cargas através das interfaces do LED implica na escolha apropriada de materiais com funções trabalho que minimizem a barreira de potencial entre as interfaces polímero/cátodo e ânodo/polímero. Da mesma maneira, deve haver equilíbrio entre o número de elétrons injetados e buracos, de forma a aumentar a eficiência externa.

4.1 Estrutura eletrônica de energia

Um dos processos fundamentais que ocorre nos LEDs à base de polímeros é a injeção de carga a partir dos metais de contato para o filme polimérico eletroluminescente. Esta injeção de carga pode ser qualitativamente entendida considerando a estrutura eletrônica de energia do filme polimérico. O potencial de ionização (E_v) do PPV, isto é, a energia requerida para remover um elétron do estado mais alto ocupado para o vácuo, é aproximadamente 5,2eV. A afinidade eletrônica (E_c), isto é, a energia recebida quando adiciona-se um elétron para o estado de menos energia desocupado a partir do vácuo, é aproximadamente 2,5 eV. A energia de gap, $E_v - E_c$, é aproximadamente 2,7 eV. Para injetar elétrons o contato deve ser capaz de doar elétrons para o estado mais baixo de elétrons desocupado 2,5 eV menos do que o vácuo. Analogamente, para injetar buracos (pode-se dizer remover elétrons) o contato deve ser capaz de aceitar elétrons a partir de um valor de 5,2 eV abaixo do vácuo. Considerando o limite em que não há interação entre o metal e o polímero, suas energias relativas são determinadas pela função trabalho do metal e a afinidade eletrônica e potencial de ionização do polímero. Este limite é o modelo ideal de Schottky. Neste modelo, a barreira de energia para que haja injeção de elétrons é dada por:

$$\Phi_e = |E_c - W| \quad (1)$$

Onde W é a função trabalho do metal de contato. Este modelo de Schottsky se aplica a polímeros baseados no PPV. Portanto, para injetar elétrons no PPV, o metal de contato deve ter uma função de trabalho perto ou menor do que 2,5eV e, para injetar buracos, o TCO (óxido transparente condutor) deve ter uma função trabalho perto ou maior que 5,2eV. Esta é a base para o uso de metais com funções trabalho alta como anodos e baixa função trabalho como catodo. [9].

4.2 Eletrodos

Os materiais utilizados como eletrodos injetores de elétrons e buracos têm papel fundamental no desempenho do dispositivo e, portanto devem ser muito bem escolhidos. Inicialmente, deve-se considerar o valor da função trabalho: a função trabalho do cátodo deve ser suficientemente baixa enquanto a do ânodo suficientemente alta, de forma a possibilitar uma boa injeção de elétrons e buracos, respectivamente. Além disso, um dos eletrodos deve ser transparente para permitir a saída da luz.

O material mais utilizado como ânodo é o ITO (óxido de índio-estanho), que apresenta função trabalho relativamente alta (4,5 – 5,1 eV) e é transparente à luz visível.

No caso do cátodo, visto que o objetivo funcional é a injeção de elétrons, a escolha óbvia do material é um metal alcalino. Assim, metais como Al, Mg e Ca devem ser utilizados, entretanto por serem muito eletronegativos acabam oxidando ou corroendo muito rapidamente em ar. Desta forma, há muito esforço para desenvolver cátodos mais estáveis.

4.3 Filmes finos dos polímeros eletroluminescentes

Pode-se dizer que os filmes finos de polímeros eletroluminescentes utilizados em LEDs são tipicamente formados a partir de técnicas de spin coating. Os polímeros que são solúveis em solventes orgânicos são formados utilizando o spin casting diretamente de soluções contendo aproximadamente 1% em peso do polímero. No caso do OC1C10 utilizado no trabalho, a concentração foi de 7mg/ml. O poli(p-fenileno vinileno) e outros polímeros insolúveis são tipicamente preparados utilizando os polímeros precursores ao polímero desejado.

Um filme fino é produzido através do spin coating do polímero inicial e posterior conversão do filme fino no polímero desejado. As duas técnicas produzem filmes poliméricos com propriedades similares. [9]

4.4 Dispositivos Multicamadas

Um diodo de emissão de luz eficiente deve possuir duas características:

- a maior parte das cargas injetadas devem sofrer recombinação no dispositivo;
- a tensão deve ser a mais baixa possível;

De forma a produzir luz eficientemente, toda a corrente deve então conduzir a recombinação. Isto requer que as correntes de elétrons e de buracos sejam iguais. Pode ser uma tarefa difícil balancear a injeção de carga em uma estrutura com apenas uma camada polimérica devido às barreiras de Schottky para injeção de cargas e à dificuldade de controle dos portadores no que diz respeito à mobilidade dos mesmos. Os portadores injetados no polímero podem ou se recombinar no filme ou atravessar a estrutura até o outro contato sem haver a recombinação. Um portador que atravessa o dispositivo sem se recombinar é desperdiçado sendo necessária a construção de estruturas que minimizem esta possibilidade. Para produzir LEDs com alta eficiência a voltagem de operação deve ser a mais baixa possível. Para reduzir a tensão de operação em um dispositivo de uma camada polimérica deve-se a menor espessura possível do filme polimérico. A partir destas considerações, a camada polimérica deve possuir uma espessura mínima que possibilite a completa recombinação dos portadores injetados. Se os dois contatos injetarem portadores eficientemente é possível conseguir um grau de recombinação eficiente a baixas voltagens. Na prática isto é freqüentemente difícil de alcançar. De forma a alcançar estes objetivos foram desenvolvidos LEDs multi-camadas que empregam duas ou mais camadas poliméricas com diferentes estruturas eletrônicas de energia e diferentes mobilidades de portadores de carga.

Dispositivos multi-camadas são normalmente desenvolvidos de forma que a recombinação radiativa aconteça principalmente em uma das camadas poliméricas. As funções principais que as camadas adicionais devem exercer são as seguintes:

- bloquear portadores injetados de atravessarem a estrutura e alcançarem o outro contato sem se recombinarem;

- melhorar o fluxo da corrente na camada luminescente servindo como camada transportadora;

Os níveis de energia relativa e mobilidade dos elétrons e buracos nas camadas poliméricas são importantes parâmetros de desenvolvimento destes dispositivos.

4.4.1 Camadas bloqueadoras

É possível que portadores injetados atravessem a estrutura do LED e alcance o outro contato sem se recombinar. Este é um processo que temos o interesse em evitar. O uso de uma camada bloqueadora, que fornece uma barreira de energia que os portadores de carga devem superar para alcançar o outro contato, é um método de prevenir a ocorrência deste processo indesejável. Em dispositivos com fluxo de corrente desbalanceado, a eficiência pode ser significativamente melhorada fornecendo uma barreira de energia ao portador dominante.

4.4.2 Camadas Transportadoras

Uma camada polimérica em um contato pode melhorar o fluxo de corrente, servindo como uma camada transportadora. Esta camada teria uma mobilidade dos portadores maior ou uma barreira de Schottky reduzida. Por exemplo, pode-se aumentar a mobilidade dos elétrons na camada próxima ao contato que injeta elétrons, aumentando proporcionalmente a densidade de portadores. Pode ser que a corrente não mude exatamente a mesma quantidade que a mobilidade eletrônica é aumentada, mas a densidade de elétrons injetados será grande o suficiente para mudar a distribuição do campo elétrico.

Sabe-se ainda que a mobilidade eletrônica muda bruscamente na interface entre as camadas poliméricas. Assim, a densidade eletrônica é maior no polímero com menor mobilidade eletrônica. Portanto, aumentando a mobilidade eletrônica ajuda a concentrar os elétrons na região onde a densidade de buracos é alta, favorecendo a recombinação dos portadores.

O ITO é o TCO óxido transparente condutor mais utilizado na fabricação de PLEDs. Pode ser encontrado comercialmente sobre substratos de vidro ou plásticos de engenharia como o poli (tereftalato de etileno), o PET. O tratamento da superfície de ITO visa aumentar a eficiência de injeção de portadores em ânodo de PLED, seja pelo aumento da área do dispositivo devido ao aumento da rugosidade do material, seja pela alteração no valor da função trabalho do eletrodo, com a conseqüente redução da barreira de potencial com o polímero. Este tratamento pode ser realizado de duas formas: via seca (plasma de oxigênio e argônio) ou úmida que consiste em banhos em soluções conhecidas por água régia (HNO_3 e HCl diluídos em H_2O) e RCA (NH_3 e H_2O_2 diluídos em H_2O), impactando diretamente no aumento de área da superfície adequando a função trabalho do ânodo e melhorando a injeção de portadores e a eficiência da eletroluminescência do dispositivo.

Dentre as camadas poliméricas adicionais estão o PEDOT (polietileno-

dioxítiofeno), o TPD, o PSS e a PANI (polianilina), que podem ser depositados no ITO e servem como camada injetora de lacunas (buracos) e o PBD e o Alq3 que servem como camadas injetoras de elétrons.

Para utilizarmos como cátodo nos PLEDs, podem ser utilizados metais como alumínio, magnésio, fluoreto de lítio, ouro ou cálcio. No caso do cálcio deve ser manipulado em ambiente inerte devido sua rápida oxidação. Todos estes metais são normalmente obtidos por evaporação térmica.

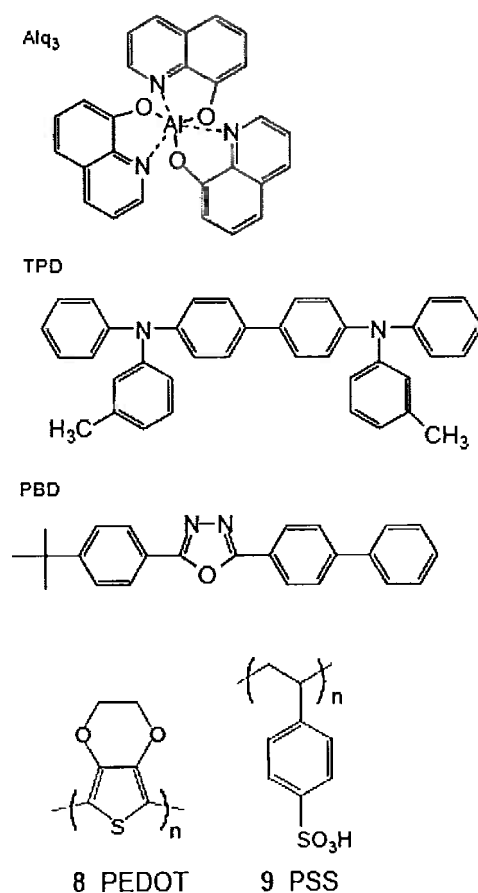


Figura 7: Estruturas de alguns polímeros semicondutores utilizados em PLEDs.

Capítulo 5 - Polímeros eletroluminescentes utilizados no trabalho

De forma a alcançar o objetivo proposto no início do trabalho dois polímeros eletroluminescentes foram estudados: O PPV (Poli p-fenileno-vinileno) e o "OC1C10" PPV. Suas estruturas moleculares são apresentadas na **figura 8**.

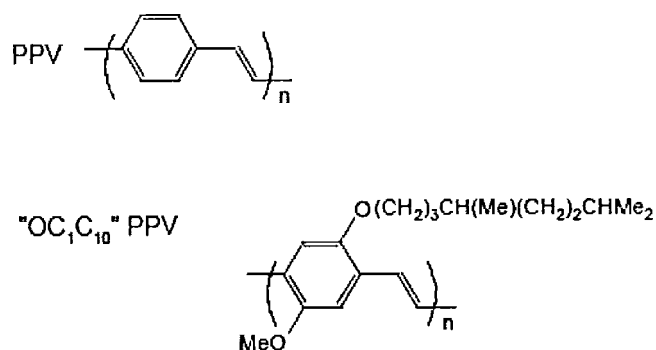


Figura 8: Estruturas moleculares dos polímeros eletroluminescentes utilizados no presente trabalho.

O PPV utilizado no trabalho foi processado a partir do PTHT (poli(cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno)) sendo que sua conversão é feita pela rota de Wessling em que é feito um tratamento térmico do PTHT eliminando o grupo lateral do PTHT.

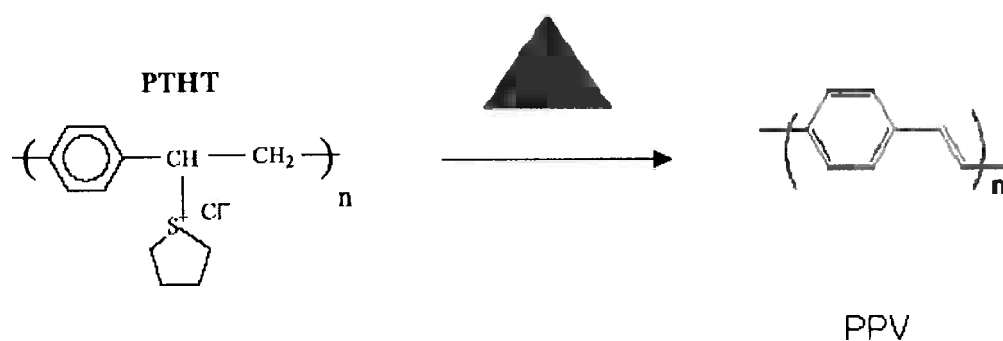


Figura 9: Rota de Wessling

Já a solução de OC1C10 foi obtida a partir da diluição do polímero em clorofórmio de forma que a concentração da solução foi de 7mg/ml.

Capítulo 6 - Métodos e Processos

Neste capítulo será descrita toda a metodologia de trabalho para o desenvolvimento dos dispositivos eletroluminescentes estudados, englobando a preparação dos substratos, deposição da camada polimérica e metalização.

Os polímeros utilizados como camadas emissivas do dispositivo foi o OC1C10 PPV e o processo de deposição da solução líquida foi o de espalhamento por rotação (spin coating) sobre substratos com filme de ITO. O metal utilizado para o eletrodo injetor de elétrons foi o alumínio e o encapsulamento do dispositivo foi realizado através do confinamento de sua estrutura entre duas placas de vidro.

6.1 - Obtenção de substratos e máscaras

Nesta seção são descritas todas as etapas utilizadas para a obtenção de substratos, desde o corte, até o tratamento da superfície do ITO para as devidas caracterizações.

O substrato utilizado neste trabalho foi vidro com recobrimento da superfície com filmes ITO. Para permitir a caracterização óptica do polímero depositado também foram utilizadas lâminas de vidro sem recobrimento.

Os substratos foram cortados em dimensões apropriadas para a confecção dos conjuntos de dispositivos. A seguir são apresentadas as etapas de obtenção.

6.2 - Limpeza dos substratos

Após a obtenção dos TCOs (óxidos transparentes condutivos), no nosso caso ITO, os substratos são submetidos a um processo de pré-limpeza conhecido

como desengorduramento. As etapas de limpeza são as seguintes: As amostras são mergulhadas em tricloroetileno a 80°C por 10 minutos. Na seqüência, são mergulhadas em acetona também a 80°C por mais 10 minutos. É feito o enxágüe em água deionizada por 10 minutos, um banho em ultra-som com água deionizada por 10 minutos e finalmente um banho de álcool isopropílico a 80°C por 10 minutos para secagem.

6.3 - Tratamento da superfície do ITO / gravação

Os substratos utilizados para confecção dos PLEDs já vêm com o ITO gravado em toda a superfície. Assim, deve-se fazer a corrosão do ITO nas regiões que não serão utilizadas como contatos do PLED também chamada de decapagem.

No presente trabalho utilizou-se uma solução concentrada de HCl e pó de zinco para a remoção do ITO, além de fitas adesivas que serviram como protetores das regiões em que o ITO não deveria ser removido. A figura representa o substrato com os contatos já definidos.

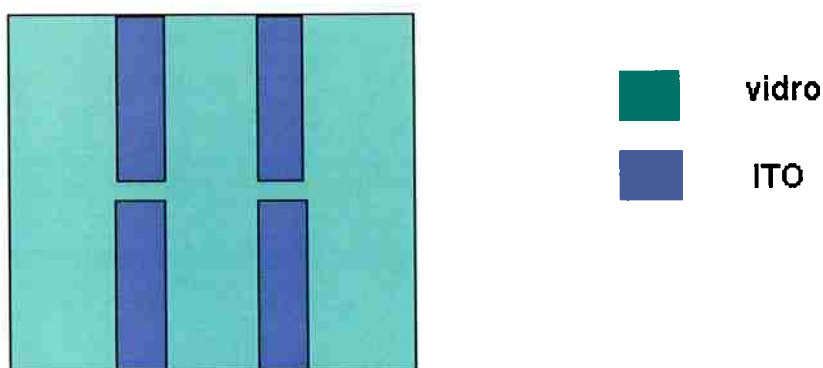


Figura 10: substrato de vidro com a região de ITO já definida

6.4 - Preparação das soluções poliméricas

Como já foi dito anteriormente a solução de OC1C10 PPV foi preparada a partir da diluição do polímero em clorofórmio, de forma que a concentração da solução ficou em torno de 7mg/ml.

6.5 - Obtenção dos filmes poliméricos

Os filmes poliméricos foram depositados pelo método de espalhamento rotativo (spin-coating) sobre os substratos com ITO.

Cada lâmina é presa a vácuo no chuck (cabeça rotativa) do spinner, onde são pré-determinados o tempo e velocidade de rotação.



Figura 11: Equipamento utilizado no spin-coating

A seguir é descrita a seqüência adotada para a deposição do polímero:

- prender substrato no chuck a vácuo.
- retirar solução com pipeta/pipetador ou seringa graduada acoplada a agulha longa com cateter fino. Deve-se assegurar o preenchimento de toda a área do substrato e então aciona-se o spinner.
- aplicar a solução no centro do substrato, sendo que o espalhamento ocorre durante a aplicação em menos de 5 segundos até o acionamento imediato do spinner.
- ligar o spinner já programado com o tempo e velocidade de rotação para que haja a homogeneização da solução na superfície do substrato.

- transferir o substrato para sinterização e obtenção do filme em estufa.

No presente trabalho foram feitas deposições de PEDOT e OC1C10 para composição do dispositivo. Os parâmetros de deposição estão especificados na tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros de deposição

Camada Polimérica	Spin Coating	Tratamento Térmico		
	RPM	t	T	t
PEDOT	3000	30 s	100°C	10 min
OC1C10	3000	60 s	50°C	60 min

Ao final do processamento descrito os substratos devem ser mantidos em porta substratos protegidos da luz e armazenados em dessecador a vácuo, com umidade controlada (sílica gel ou cloreto de cálcio desidratado) até a etapa de metalização.

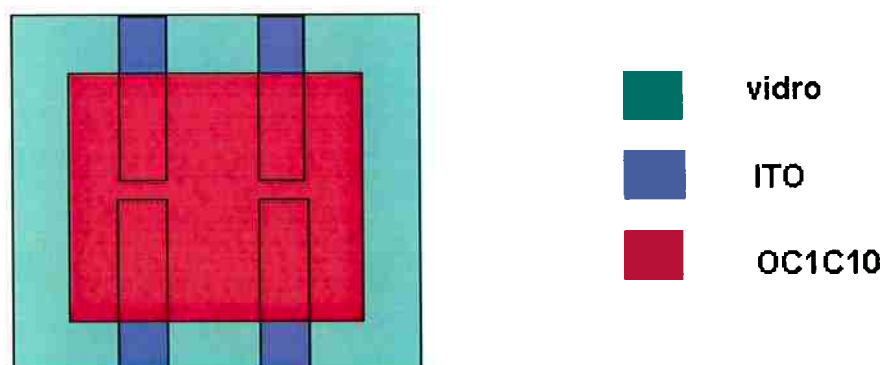


Figura 12: substrato com filme polimérico e TCO gravado

6.6 - Evaporação Térmica

A evaporação térmica do alumínio foi obtida através da evaporadora do Laboratório de Microeletrônica do Departamento de Engenharia Elétrica da Escola Politécnica da USP que faz parte da estação de processamento de LEDs que engloba a evaporadora, um spinner e uma glovebox para encapsulamento dos dispositivos. A pressão de deposição do alumínio foi em torno de $1,0 \times 10^{-5}$ mbar, o vácuo necessário para que haja a evaporação é conseguido através de 90 minutos de acionamento de um sistema a vácuo formado por uma bomba mecânica para obtenção de um vácuo primário e posteriormente é acionada a turbomolecular, que proporciona um alto vácuo da ordem de $1,5 \times 10^{-5}$ mbar. É aconselhável que a evaporação térmica dos metais seja realizada o mais breve após a deposição do polímero, assim evitando a exposição à umidade e oxigênio. Todos os PLEDs deste trabalho foram metalizados após, no máximo, 48 horas depois da deposição do polímero.

Neste sistema de evaporação o controle de temperatura do cadinho ou filamento é efetuado através de variação de tensão (por Variac) e medida de corrente em filamento, pela qual é estimada a temperatura atingida no porta-substratos. O controle da espessura do alvo é estimado através de um cristal de quartzo existente no interior da evaporadora. Após o aquecimento deste material é medida a espessura através do sensor piezo-elétrico Inficon modelo XTM/2. Os cadinhos utilizados são de Molibdênio.

Conjuntamente com a evaporação do alumínio é feita a evaporação do Butil-PBD que exerce a função de camada transportadora de elétrons. Assim, existem dois cadinhos na evaporadora, um carregado com butyl-PBD e outro com alumínio. O butyl-PBD evapora antes do alumínio, conseqüentemente, a camada deste material é formada primeiro sobre o substrato.

A taxa de deposição do Butyl-PBD é de cerca de $2 \text{ \AA/s}$, formando uma camada de 10nm, enquanto que a taxa de deposição do alumínio é de cerca de $4 \text{ \AA/s}$, formando uma camada de 50nm.

A seguir são descritos os passos para a evaporação térmica de metais:

- limpeza do suporte de porta-substratos, cadinho/filamento de tungstênio em tricloroetileno, acetona e álcool isopropílico aquecidos a 80°C; limpeza das peças internas à câmara em álcool isopropílico;
- corte, pesagem do material (no nosso caso alumínio);
- preparação do porta-substratos e material de evaporação em cadinho.;
- retirada dos substratos e máscaras do dessecador e colocação aos pares (substrato e máscara alinhados), cobre os porta-substratos, juntamente com a colocação de uma amostra de referência para medida de espessura após evaporação térmica;
- fechamento da câmara de evaporação;
- Abastecimento com nitrogênio da bomba difusora e evacuação da câmara até atingir pressão em torno de $1,0 \times 10^{-5}$ mbar;
- evaporação do material no alvo requerido;
- retirada das lâminas (substratos, máscaras) da câmara de evaporação para a glovebox onde é feito o encapsulamento dos dispositivos;

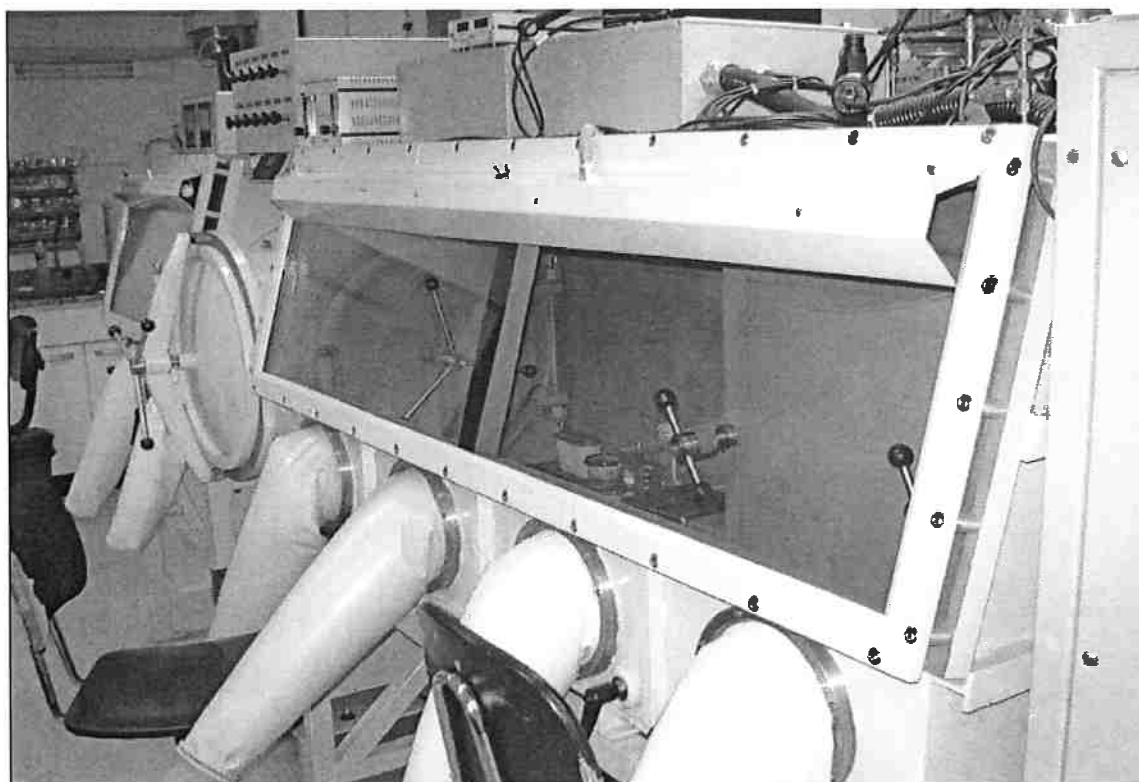


Figura 13: Glovebox do laboratório de Microeletrônica - EPUSP

Neste trabalho foi utilizada a evaporação de alumínio em cadinho de molibdênio à temperatura ambiente. Após esta etapa, os substratos seguem para etapa de encapsulamento.

6.7 - Encapsulamento dos dispositivos

A etapa final na confecção dos dispositivos é a do encapsulamento. O objetivo é evitar o fenômeno da foto-oxidação do polímero que reduz o tempo de vida dos dispositivos.

A técnica empregada foi a inserção da matriz de PLEDs numa estrutura do tipo sanduíche, com uma placa de vidro colocada sobre o dispositivo e selada com epoxy.

6.8 - Montagem dos dispositivos

Na figura abaixo podemos ilustra a estrutura final de uma matriz de PLED utilizando como estrutura ITO/PEDOT/OC1C10/Butil-PBD/Al. As matrizes obtidas neste trabalho apresentam 4 pixels de 9 mm².

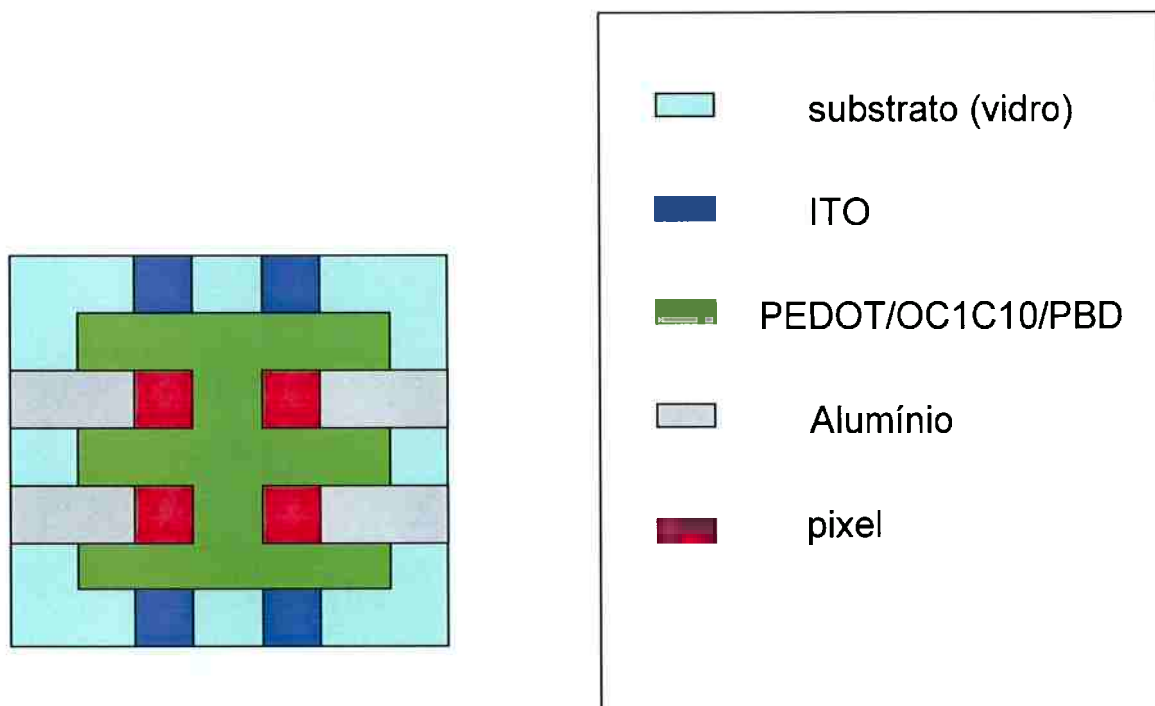


Figura 14: Esquema do PLED com OC1C10-PPV como camada emissiva montado no LME

Capítulo 7 - Técnicas de caracterização

7.1 - Espessura

A medida de espessura pode ser obtida através da técnica de perfilometria. Esta técnica é utilizada para a análise topográfica de superfícies sólidas de filmes finos.

O perfilômetro é um instrumento eletromecânico que mede o perfil da superfície de materiais sólidos. Este instrumento possui uma agulha acoplada mecanicamente ao núcleo de um transformador. O deslocamento desta agulha ao longo de uma superfície proporciona translações verticais e horizontais havendo variações de campo magnético no núcleo do transformador (proporcionais à superfície varrida). Estas variações recebem o tratamento analógico/digital de sinais elétricos que são então armazenados e utilizados para a conversão em tabelas e gráficos. Na figura 15 é possível observar como é feita a medida: A agulha se desloca no sentido do filme para o substrato, passando pelo degrau e obtendo assim a espessura do filme.

Neste trabalho não foi feita a medida da espessura dos filmes depositados por spin-coating e os valores mencionados dizem respeito às medidas de outros dispositivos montados utilizando os mesmos parâmetros de deposição e tratamentos térmicos.

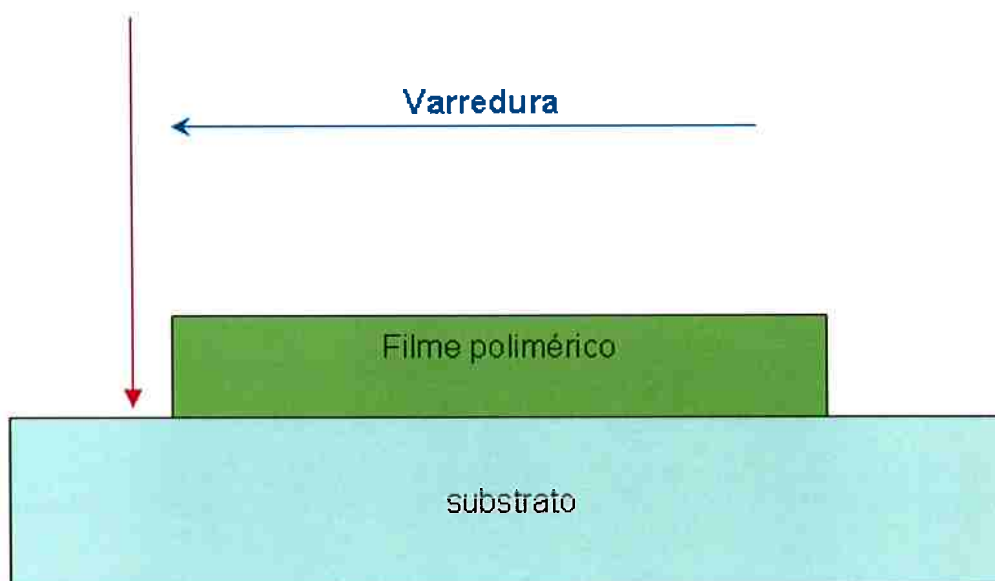


Figura 15: Perfilometria em substrato com camada polimérica

7.2 - Curvas de densidade de corrente versus tensão ($J \times V$)

Para a caracterização elétrica do dispositivo PLED utilizamos o sourcemeter Keithley modelo 2420-C associado ao programa Labtracer 2.0. Este equipamento permite controle manual da aplicação de tensão com análise simultânea de corrente, obtendo assim a curva de densidade de corrente versus tensão e, conseqüentemente, a estimativa da tensão de operação que equivale ao instante em que se inicia a eletroluminescência de dispositivos com base polimérica, podendo ser observada.

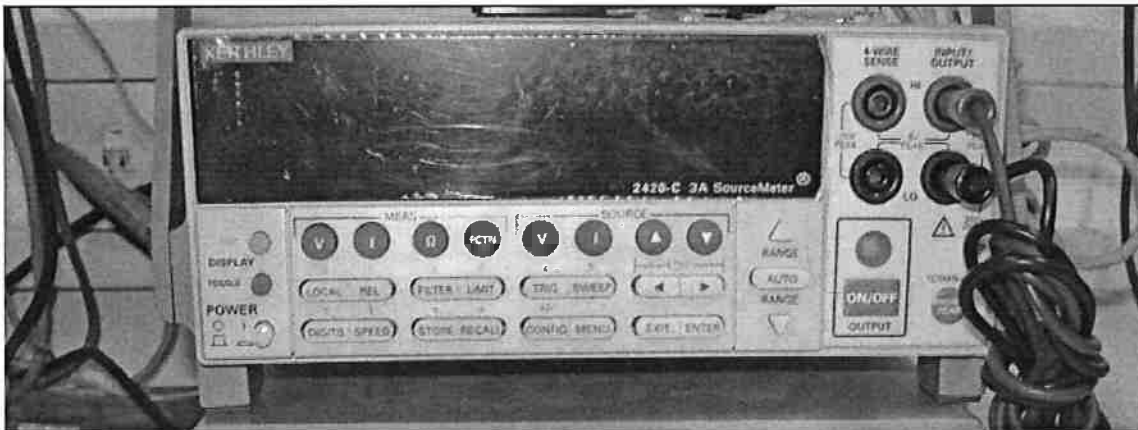


Figura 16: sourcemeter, responsável pela caracterização elétrica das amostras fabricadas

7.3 - Colorimetria

Para complementar os dados extraídos pelo sourcemeter utilizou-se um colorímetro Konica Minolta, modelo CS100A.

Basicamente, o colorímetro fornece as coordenadas da cor emitida e o brilho em cd/m^2 , de acordo com sistema CIE – Comissão Internationale de l'Eclairage (Comissão Internacional de Iluminação) de 1931. São fornecidas as coordenadas X e Y do diagrama de cromaticidade e a luminância em cd/m^2 .

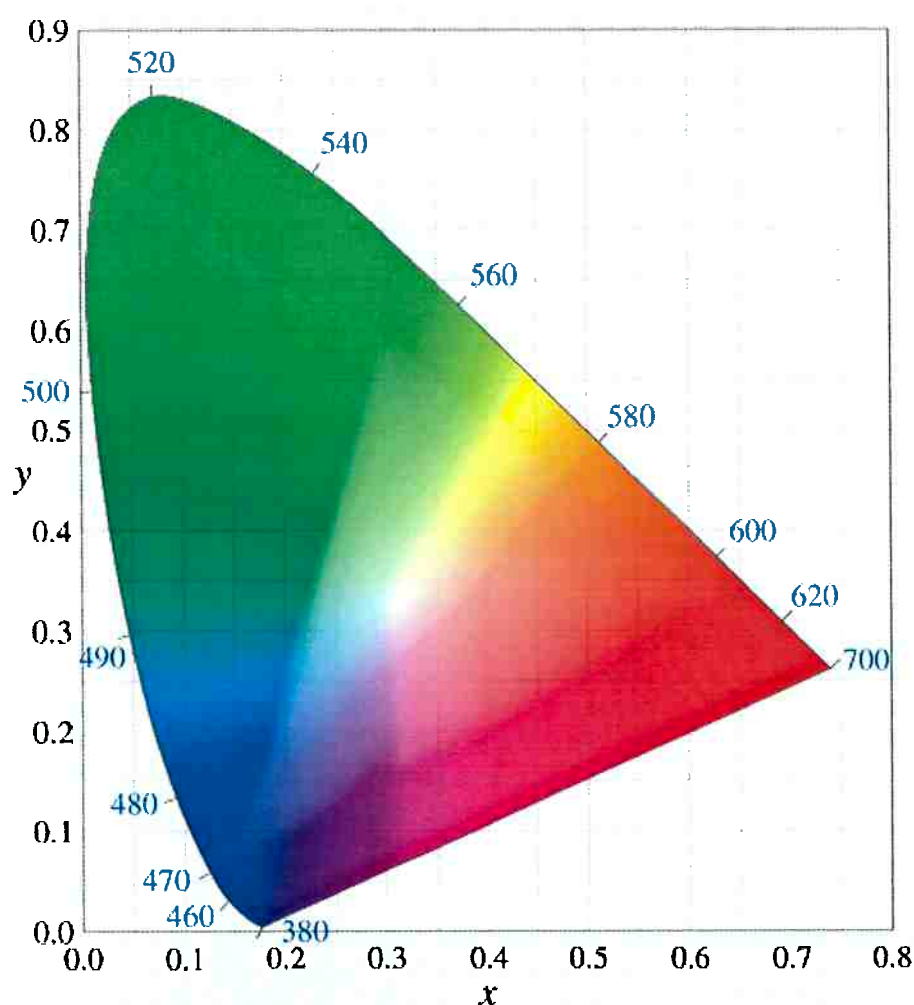


Figura 17: Diagrama de cromaticidade da CIE de 1931. Os valores em azul correspondem aos comprimentos de onda em nm.

7.4 - Espectometria – PLED com polímero emissor OC1C10

Além das caracterizações anteriores, foi feita uma espectometria utilizando o espectofotômetro da Ocean Optics, modelo HR2000+. O software utilizado para captar o espectro foi o OOIbase 32 v. 2.0.1.4.

Capítulo 8 - Tratamento dos dados

Para o tratamento dos dados fornecidos utilizou-se o software de análise gráfica Microcal Origin v.7. Os parâmetros obtidos e calculados foram os seguintes:

- 1) Curvas J – V – L**
- 2) Eficiência Luminosa (η_I)**
- 3) Eficiência Luminosa de Potência (η_p)**
- 4) Espectros de fotoluminescência**

Obs: Existe outra eficiência que também pode ser calculada, a eficiência quântica externa.

8.1 - Cálculo da Eficiência Luminosa (η_l):

Define-se a eficiência luminosa como sendo a razão entre a densidade de corrente e a luminância do PLED medida numa corrente específica. Pode ser calculada pela tangente da curva dada pela densidade de corrente (J) X Luminosidade (cd/m^2). Esta medida é conveniente para quantificar as propriedades de um PLED para aplicação em displays. A Eficiência Luminosa é dada em cd/A .

8.2 - Cálculo da Eficiência de Potência Luminosa (η_p):

Uma das unidades mais utilizadas de eficiência em displays é a tangente da curva dada pela tensão (V) X Eficiência Luminosa (η_l).

Como a eficiência de potência luminosa é dada em lm/W , enquanto a tangente encontrada da curva é dada em cd/W , é necessário multiplicar o valor da tangente por π , visto que estamos considerando que a fonte de emissão de luz é lambertiana (pela Lei de Emissão de Lambert, a fonte observada não tem variação de radiância, independente do ângulo de observação, acarretando num mesmo brilho perceptivo por um olho humano) e neste caso podemos considerar que $1\text{lm} = \pi(\text{cd})$.

Capítulo 9 - Resultados e discussão

Aqui serão descritos os resultados da caracterização elétrica dos dispositivos PLEDs confeccionados.

9.1 - OC1C10 - PPV

Foram montados e caracterizados no laboratório de Micro-Eletrônica da Escola Politécnica duas amostras à base de OC1C10. Cada amostra continha quatro PLEDs, sendo que dois PLEDs de cada amostra foram caracterizados eletro-opticamente. Para facilitar o entendimento das diversas curvas que serão apresentadas deve-se considerar L1L1 e L1L2 como sendo os PLEDs caracterizados da amostra nº1 e L2L1 e L2L2 como sendo os PLEDs caracterizados da amostra nº2.

Curvas J-V-L

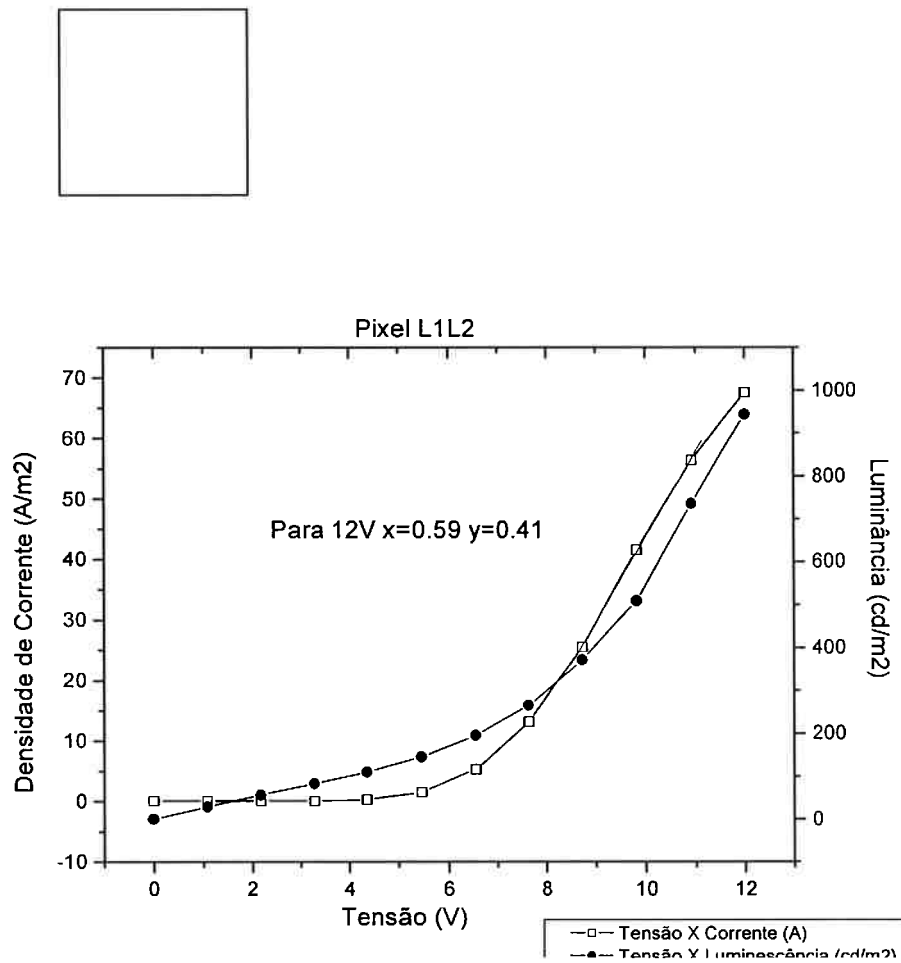


Figura 18: Curvas J-V-L para os pixels L1L1 e L1L2

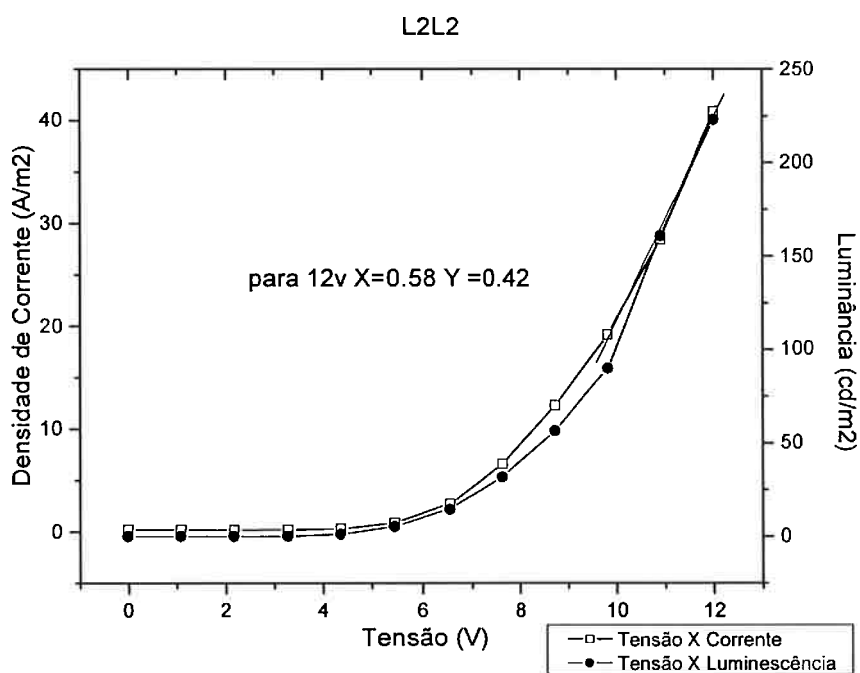
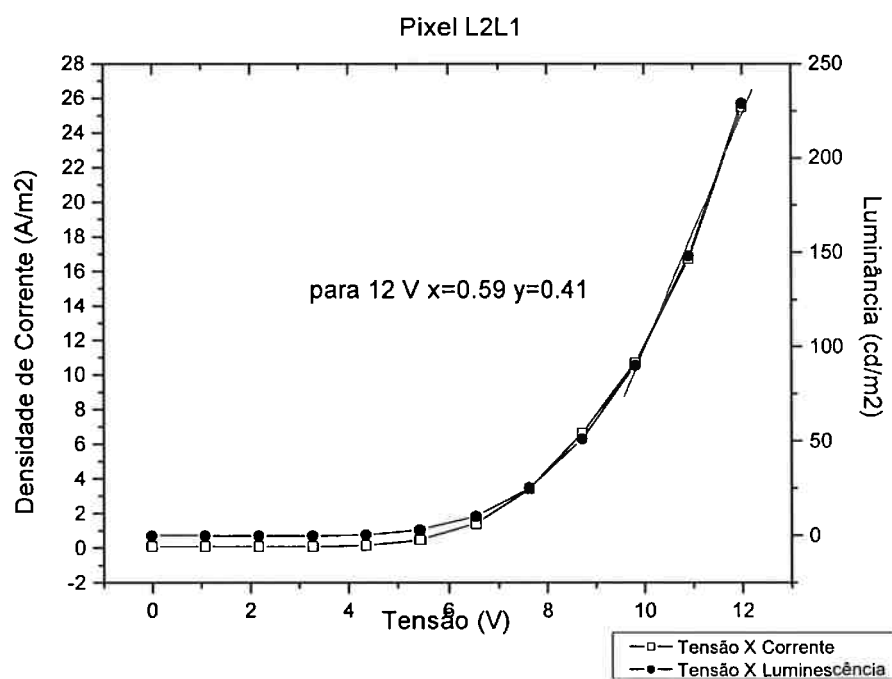


Figura 19: Curvas J-V-L para os pixels L2L1 e L2L2

Através das curvas $J - V - L$ é possível identificar o valor da tensão de operação (V_{on}) necessária para que ocorra a emissão luminosa do dispositivo (eletroluminescência). Para tanto devemos identificar nos gráficos acima (na curva $V \times J$) o trecho linear e então extrapolá-lo até o eixo da tensão.

Tabela 3: Valores de tensão em que ocorre a eletroluminescência (V_{on})

Pixel	V_{on} (V)
L1L1	6,8
L1L2	6,9
L2L1	8,3
L2L2	8,3

Eficiência Luminosa (η_l)

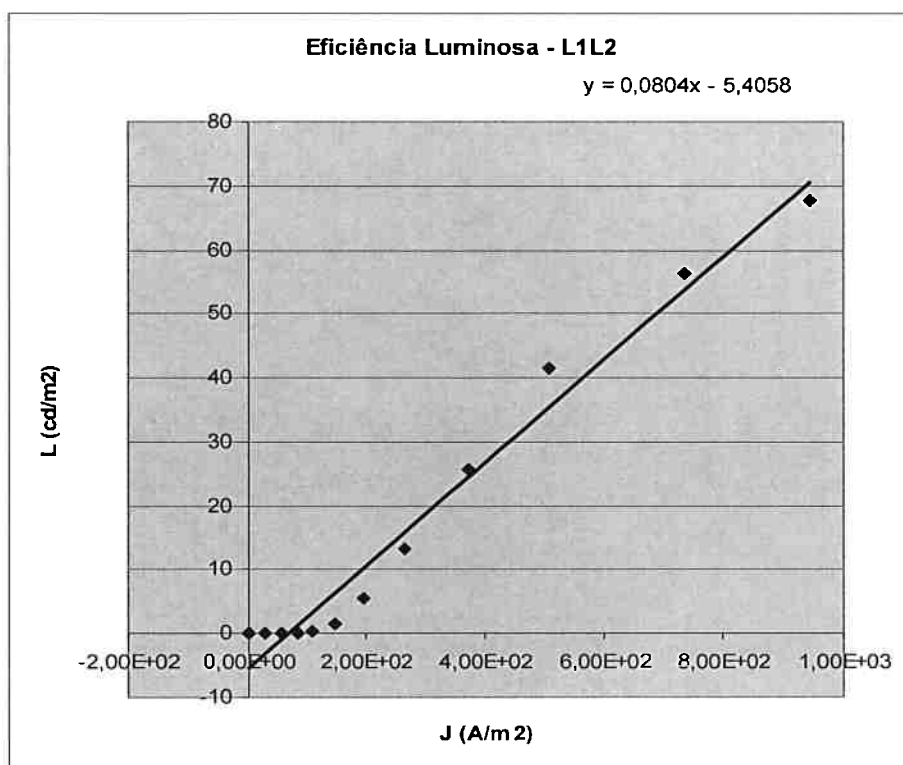
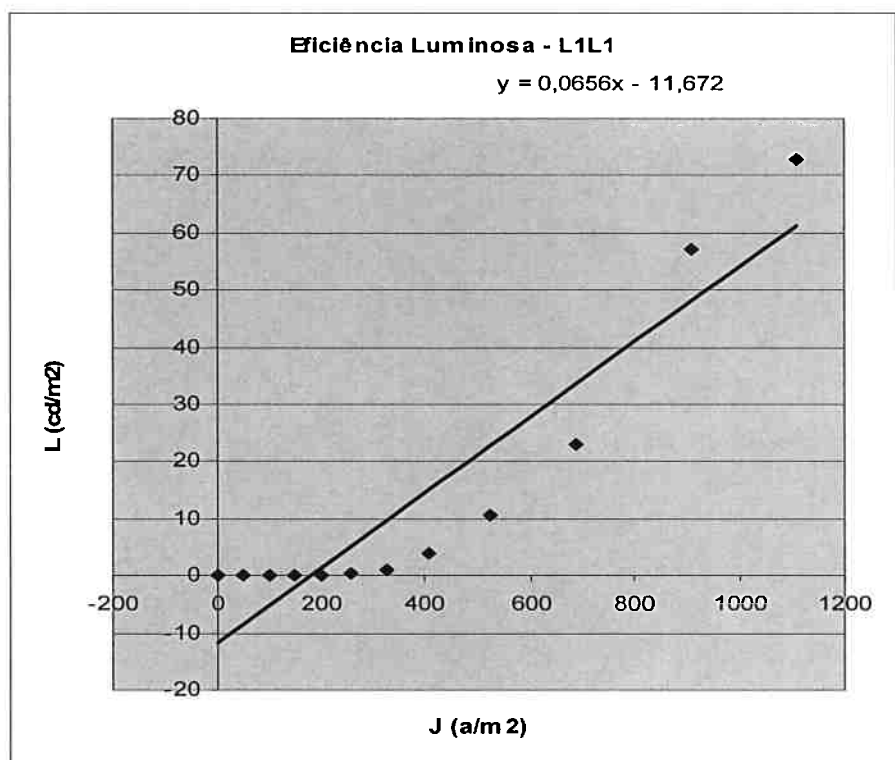


Figura 20: Gráficos J X L para os pixels L1L1 e L1L2

A Eficiência Luminosa é dada pela seguinte fórmula:

$$\eta_l = (A \times L) / I; \quad (2)$$

A = área ativa de emissão do PLED (em m²)
 L = brilho emitido (em cd/m²)
 I = corrente (A)

De forma a assegurar maior coerência e menor desvio no cálculo da eficiência luminosa, foram feitos gráficos da densidade de corrente pela luminescência e, a partir deles, foi extraído o valor da tangente da curva.

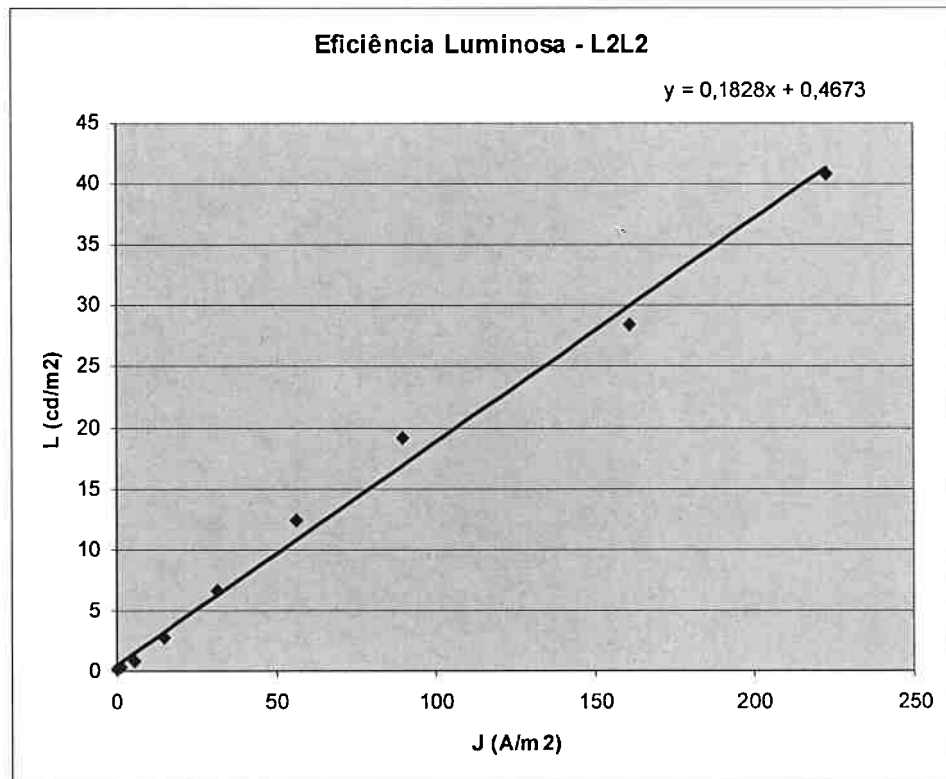
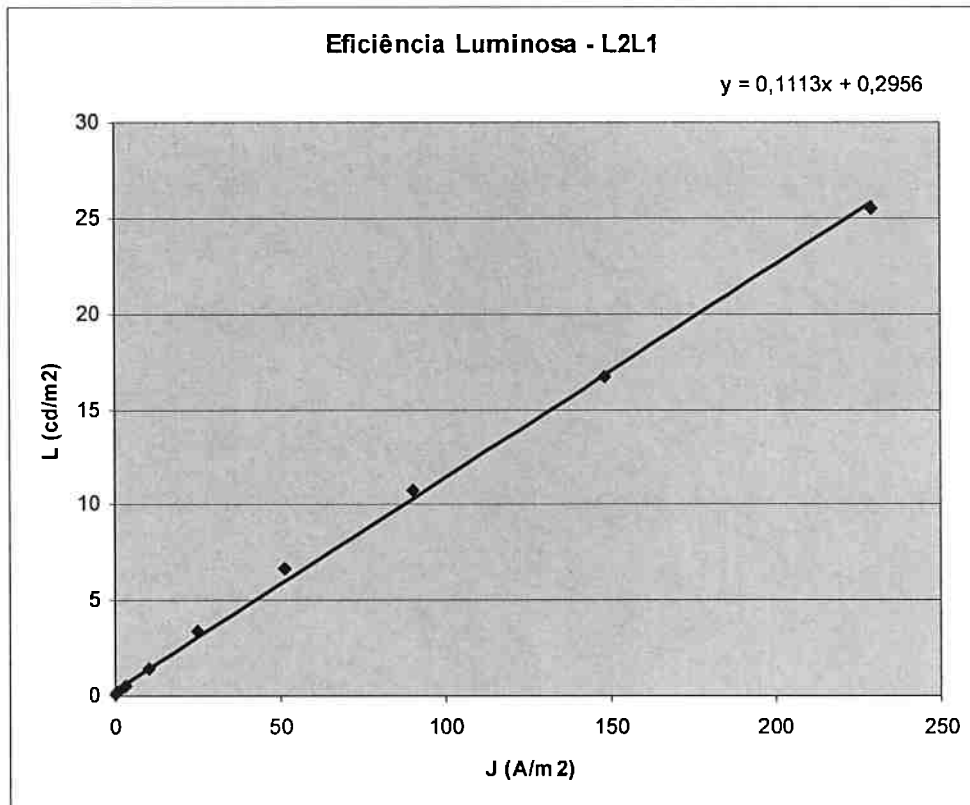


Figura 21: Gráficos de J X L para os pixels L2L1 e L2L2

A seguir é mostrada a tabela 2 referente às eficiências luminosas encontradas:

Tabela 4: Eficiências Luminosas

Pixel	Eficiência Luminosa (η_l) em cd/A
L1L1	0,07
L1L2	0,08
L2L1	0,11
L2L2	0,18

Apesar dos dois PLEDs terem sido preparados com as mesmas técnicas de deposição e soluções poliméricas é possível notar que os PLEDs da amostra nº 2 apresentaram maiores valores de Eficiência Luminosa. Isto pode ser explicado pela falta de homogeneidade dos filmes depositados na amostra nº 2 acarretando num menor valor de corrente de operação (I) nos intervalos de tensão de trabalho. Os menores valores de corrente fazem com que os valores de eficiência luminosa sejam maiores.

Eficiência de Potência Luminosa (η_p):

A Eficiência de Potência Luminosa é dada pela equação:

$$\eta_p = (L \times A) / (I \times V) ; \quad (3)$$

L = brilho emitido (em cd/m²)

I = corrente (A)

V = tensão (em V)

Foram feitos gráficos da Tensão pela Eficiência Luminosa e, a partir deles, foi extraído o valor da tangente da curva. Como explicado anteriormente, o valor da tangente deve ser multiplicado por π para que a eficiência luminosa de potência seja dado em lm/W.

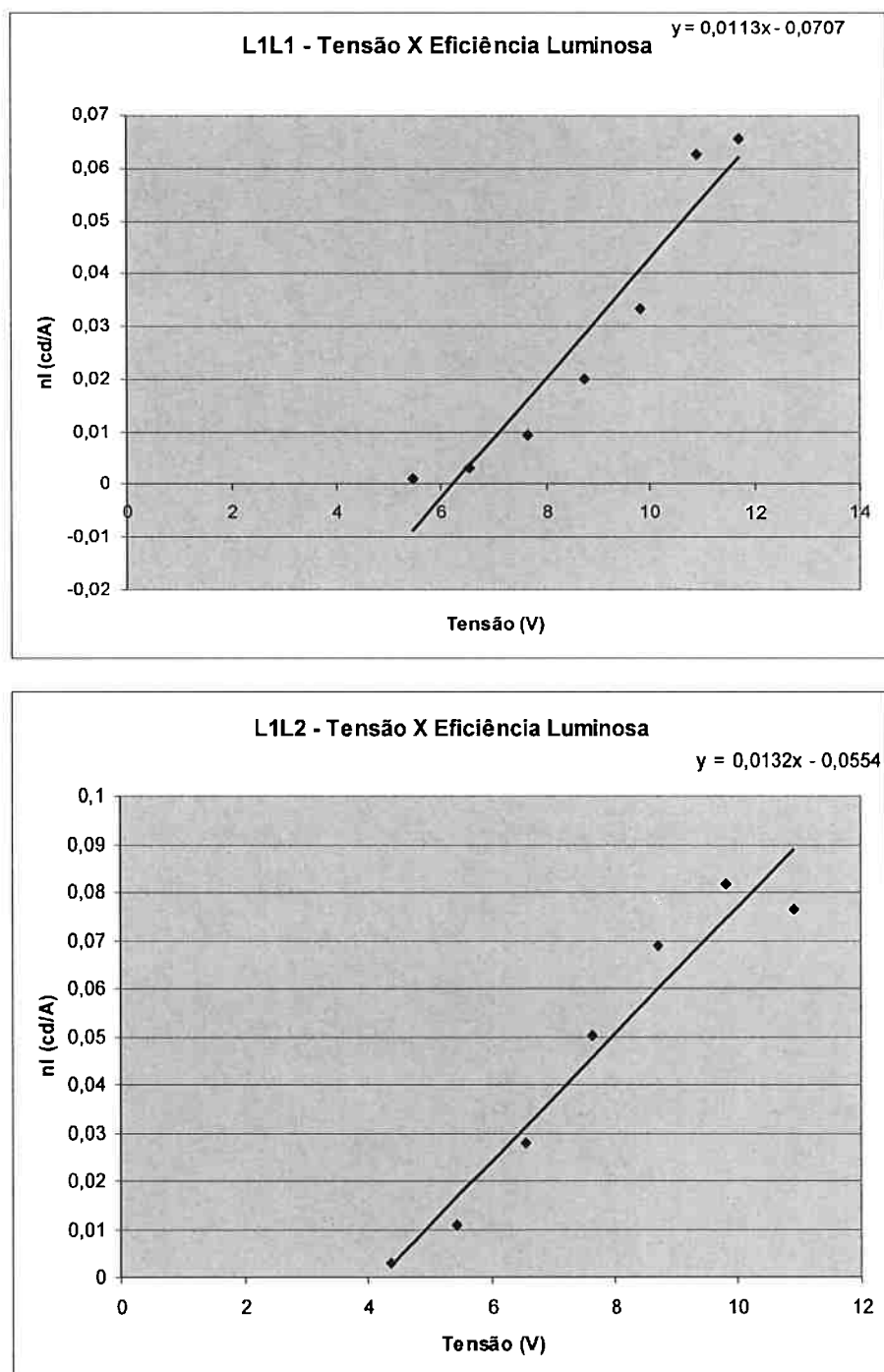


Figura 22: Gráficos de Tensão X Eficiência Luminosa para os PLEDs L1L1 e L1L2

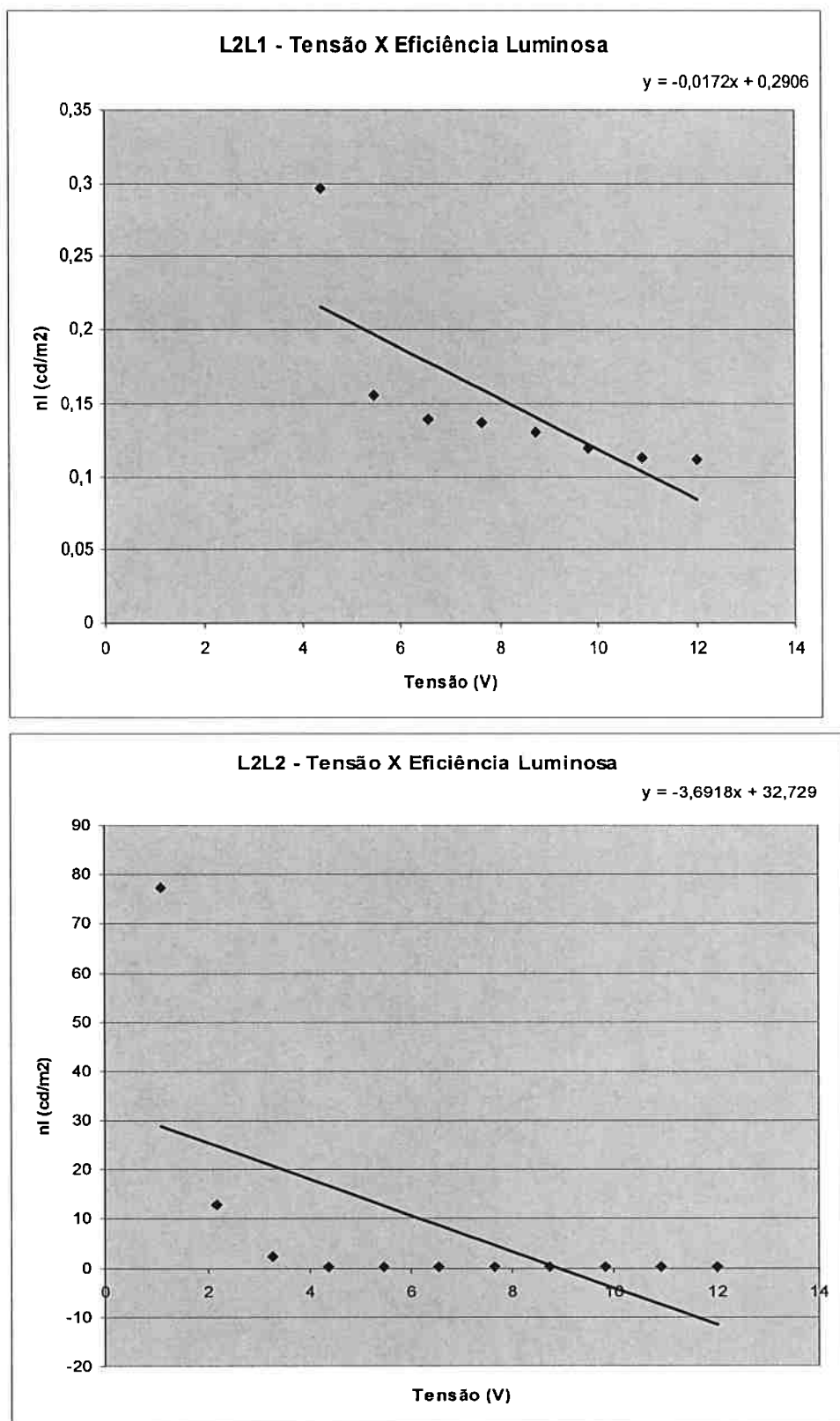


Figura 23: Gráficos de Tensão X Eficiência Luminosa para os PLEDs L2L1 e L2L2

A seguir é mostrada a tabela 5 referente às eficiências de potência luminosa encontradas:

Tabela 5: Eficiências de Potência Luminosa

Pixel	Eficiência Luminosa de potência (η_p) em lm/W
L1L1	0,035
L1L2	0,041
L2L1	0,029
L2L2	0,048

As eficiências luminosas de potência para os PLEDs da amostra n° 1 foram encontrados baseados na teoria explicada anteriormente. Já para os PLEDs da amostra n°2 não foi possível utilizar a tangente dos gráficos de Tensão X Eficiência Luminosa devido ao fato dos valores da eficiência luminosa diminuírem com o aumento da tensão. Assim, a eficiência luminosa de potência para estes dois PLEDs foi calculada a partir dos valores de eficiência luminosa e tensão do ponto em que o mesmo apresentou maior luminescência.

Desta maneira não é possível compararmos as eficiências luminosas de potência entre si e relacionarmos com os outros dados.

Espectros de Eletroluminescência

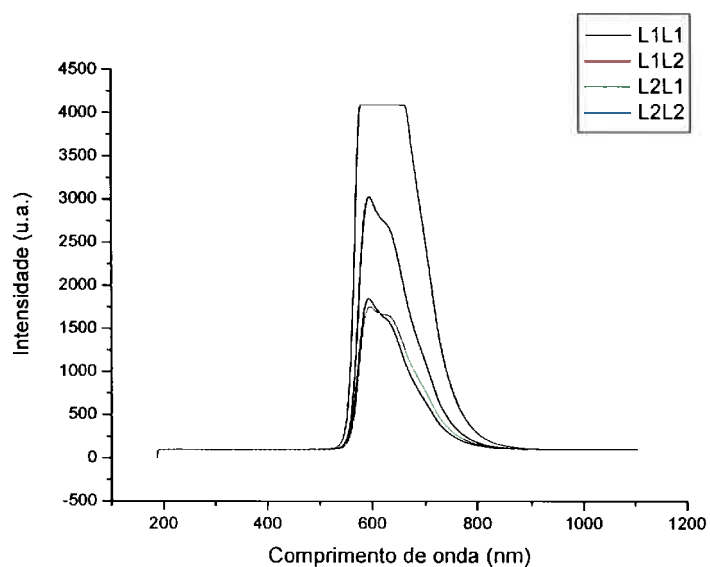


Figura 24: Espectros de eletroluminescência dos PLEDs utilizando o sourcemeter com 12V e 10mA.

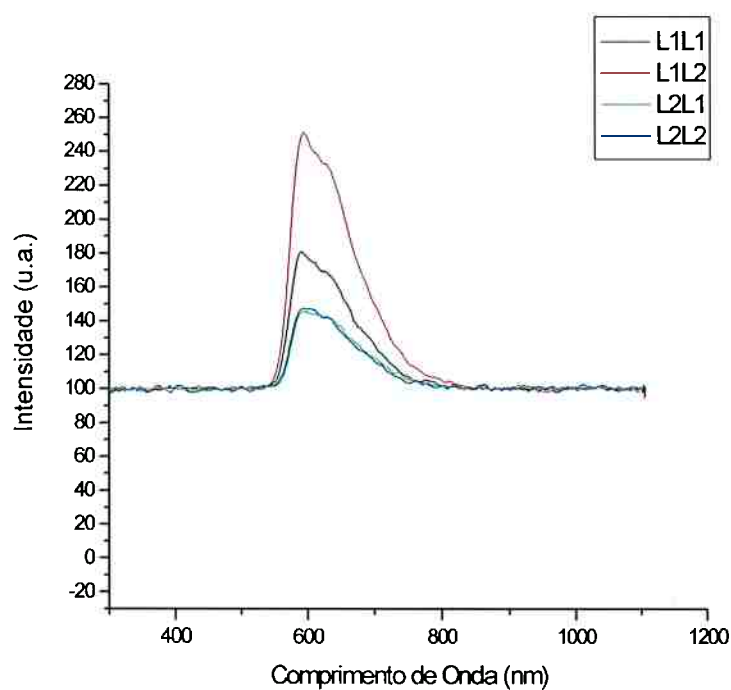


Figura 25: Espectros de eletroluminescência dos PLEDs utilizando o sourcemeter

com 7V e 10mA.

Foi necessário diminuir a tensão de trabalho para que não houvesse saturação do espectrofotômetro e pudéssemos observar todos os picos.

Conforme os espectros acima é possível concluir que os PLEDs da amostra nº1 alcançaram picos maiores que os PLEDs da amostra nº2.

Abaixo estão as figuras referentes aos PLEDs em funcionamento.

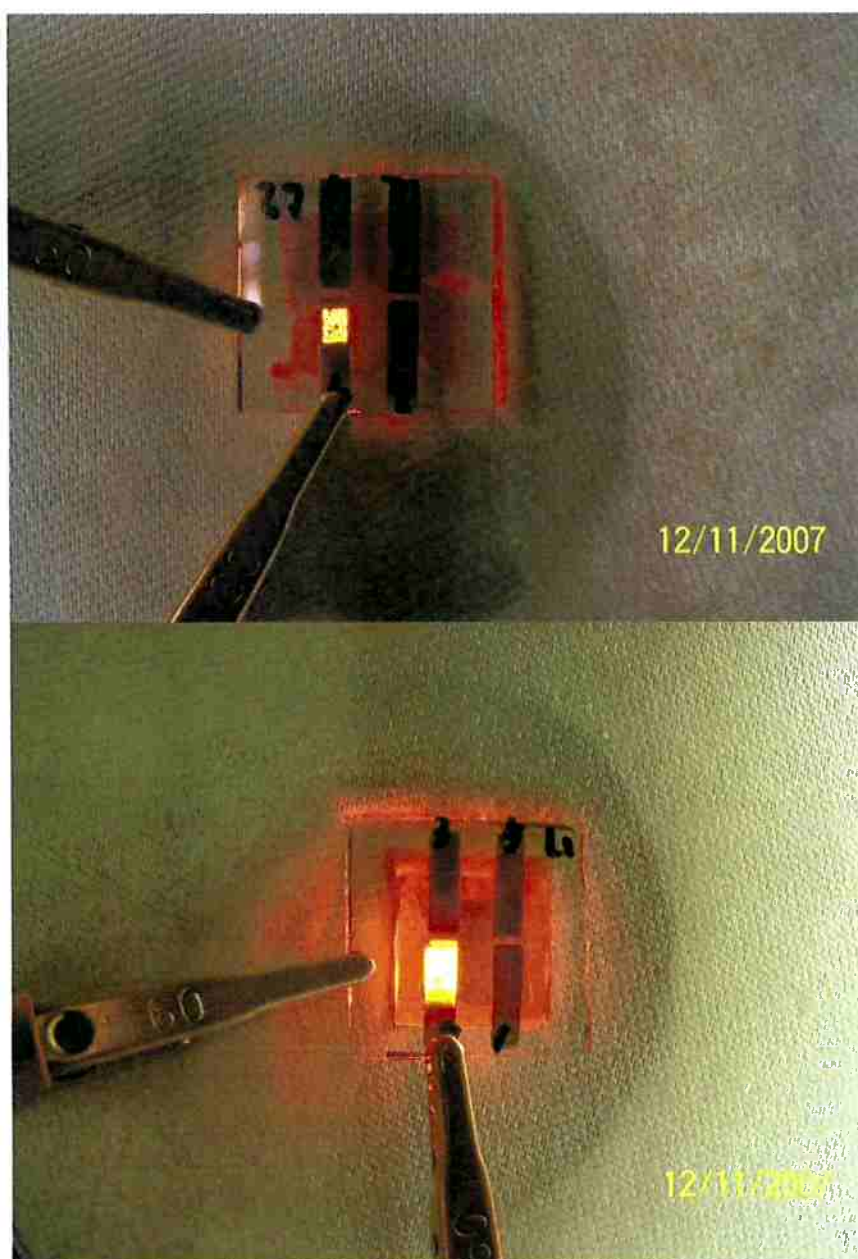


Figura 26: PLEDs com polímero emissor OC1C10 - PPV

9.2 - PPV

Como já foi dito anteriormente, o PPV utilizado no trabalho foi processado a partir do PTHT (poli(cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno)) (na concentração de 2,5% em peso em solução aquosa) sendo que sua conversão é feita pela rota de Wessling em que é feito um tratamento térmico do PTHT eliminando o grupo lateral do PTHT.

Assim, visando otimizar o processo, amostras de PTHT foram submetidas a temperatura de 80°C em ambiente inerte (atmosfera N₂) por tempos diferentes e, em seguida, submetidas à espectrometria de fotoluminescência. A figura 27 contém todos os espectros.

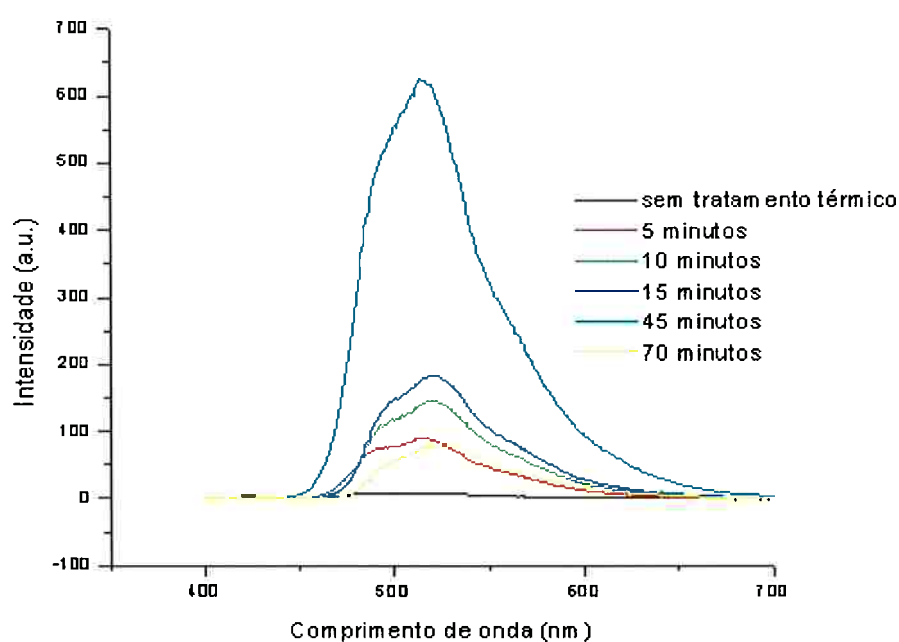


Figura 27: Espectros de fotoluminescência de solução de PTHT após tratamento térmico

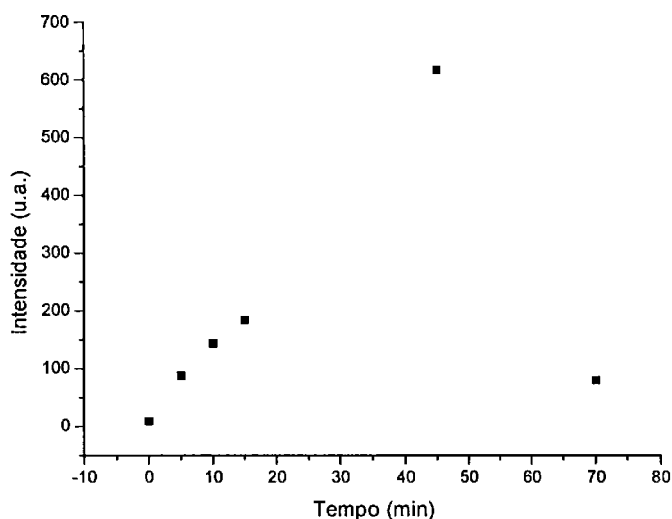


Figura 28: Picos dos espectros de fotoluminescência de solução PTHT após tratamento térmico (comprimento de onda: 520nm)

De acordo com a figura acima conclui-se que o período ideal de tratamento térmico no qual a amostra apresenta maior eletroluminescência devido a formação das cadeias conjugadas do PPV é 45 minutos.

Com base nestes dados foram construídos duas amostras, com quatro PLEDs cada, com o PTHT, uma através de spin-coating e a outra através de casting como forma de iniciar um trabalho com este material. O casting consiste na deposição da solução com o polímero utilizando uma pipeta sem a utilização de um spinner.

No spinner utilizou-se velocidade de rotação de 3000 RPM por 30 seg enquanto que no casting foi depositada na amostra uma quantidade da ordem de 0,2 ml. Estes dois métodos utilizados são bem contrastantes, visto que o PTHT não tinha sido estudado.

Os PLEDs foram montados respeitando as mesmas etapas do PLED à base de OC1C10 – PPV, a não ser pelo fato de não haver camada de PEDOT e no lugar do PBD foi depositado o Alq3.

Após toda a montagem dos dispositivos não houve emissões de luz em ambas amostras. No caso da amostra depositada por spin-coating notou-se que a camada depositada foi muito fina, já no caso do casting a camada depositada de PTHT foi muito espessa. (Figura 28)



Figura 29: PLEDs com PTHT, deposição casting e spin coating, respectivamente

Na caracterização eletro-óptica não houve emissão de luz nas tensões aplicadas em ambos os LEDs. A razão disso está no fato da não formação de uma espessura média na qual fosse possível a passagem de corrente elétrica para que então ocorresse o fenômeno da eletroluminescência.

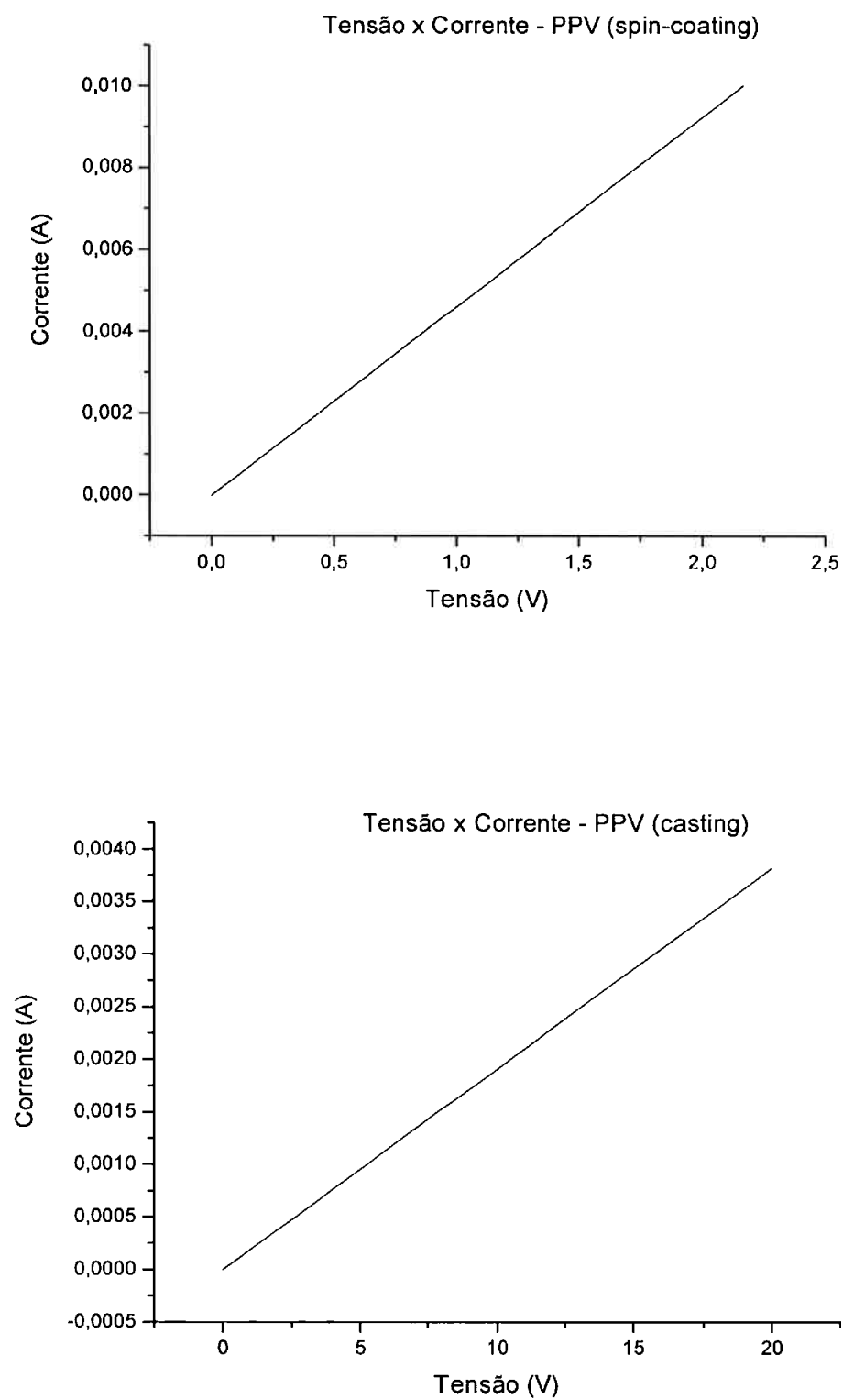


Figura 30: Curvas de Tensão x Corrente para os PLEDs de PPV

O aspecto das curvas de Tensão x Corrente dos PLEDs à base de PPV é de um resistor. Para o caso do PLED com deposição por spin coating, a resistência encontrada é praticamente das superfícies do ITO e do Alumínio. Já no caso do PLED com deposição por casting, a maior espessura do filme formado caracteriza a resistência encontrada.

Capítulo 10 - Conclusões

Os dispositivos poliméricos eletroluminescentes a base de polímeros semicondutores têm sido estudados desde a década de 90 e são o futuro dos LEDs devido ao baixo custo de fabricação, baixo consumo, possibilidade de processamento sobre grandes áreas, em substratos rígidos ou flexíveis, amplo espectro de emissão aplicáveis e alta luminescência.

Já é possível observar a possibilidade de utilização de diversos materiais como ânodo e cátodo, além da significativa melhora na injeção de portadores no dispositivo com a adição de camadas injetoras.

Este trabalho explica o mecanismo de funcionamento de PLEDs, além de caracterizar eletro-opticamente os PLEDs desenvolvidos pelo Laboratório de Microeletrônica da EPUSP (OC1C10-PPV).

No que diz respeito à utilização do PTHT como precursor do PPV na montagem de PLEDs, o presente trabalho teve o intuito de iniciar o estudo deste material. Desta maneira, a não emissão de luz do PLED com PTHT deve-se às poucas experiências feitas e ao curto espaço de tempo para a implementação do processo.

Referências

- [1] B.H. Cumpston & K.F. Jensen. Photooxidate stability of substituted poly (phenylene vinylene) and poly (phenylene acetylene). *Journal of Applied Polymer Science*, V.69, n.12, p.2451, 1998.
- [2] T. P. Ngyuen, A. Garnier, L. C. Chen, M. De Kok, D. Vanderzande & V. H. Tran. Stability PPV based light emitting diodes. *Synthetic Metals*, v.102, p.1097, 1999.
- [3] M. Pope, H. Kallmann & P. Maganante. Electroluminescence in organic crystals. *J. Chem. Phys*, v.38, p. 2042, 1963.
- [4] A. J. Heeger, A. Macdiarmid & H. Shirakawa. The 2000 Nobel Prize in chemistry: Discovery and development of conductive polymers, 2000. Disponível em : <<http://www.nobel.se/chemistry/laureates/2000/>>. Acesso em 20 de julho de 2007.
- [5] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackey, R. H. Friend, P. L. Burns & A. B. Holmes. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, v.347, p.539, 1990.
- [6] Polymer Electronics, 1998. Em <http://www.research.philips.com> Acesso em 21 de julho de 2007.
- [7] R.F. Bianchi. Estudo de propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos. Tese de Doutorado, IFUSP, São Carlos, 2002.
- [8] Skothein T. A. Handbook of conducting polymers Vol I, Ch. 21, 22 e 24, 1st Ed. Marcel Dekker Inc., 1986.
- [9] H. Campbell e D. L. Smith. Physics of Polymer Light-Emitting Diodes. *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering*, Ch. 11, p. 631, Ed. Wiley-VCH, 2000. Eds J. Hadziioannou e P.F. Vanhутten.
- [10] J. C. Scott e G. G. Malliaras. The Chemistry, Physics and Engineering of Organic Light-Emitting Diodes. *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering*, Ch. 13, p. 631, Ed. Wiley-VCH, 2000. Eds J. Hadziioannou e P.F. Vanhутten.

- [11] Marletta, A. Rapid Conversion of poly(p-phenylene vinylene) films at low temperatures, *Advanced Materials*, vol 12, p.69, 2000.
- [12] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Logdlund e W. R. Salaneck. Electroluminescence in conjugated polymers, *Nature*, vol 397, 1999.
- [13] S. R. Forrest, D. D. C. Bradley, e M. E. Thompson. Measuring the Efficiency of Organic Light-Emitting Devices, *Advanced Materials*, vol 13, 2003.