

GUSTAVO DE MELLO CORRÊA MARINHO RODRIGUES

Influência de compostos transportadores de elétron
no desempenho de PLED azul

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais
Escola Politécnica da USP

São Paulo
2018

GUSTAVO DE MELLO CORRÊA MARINHO RODRIGUES

Influência de compostos transportadores de elétron
no desempenho de PLED azul

Trabalho apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para conclusão de curso de graduação.

Área de concentração: Engenharia de Materiais

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Wang Shu Hui

São Paulo
2018

TF-2018

R 618 2

H-2018 L

31800009332

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800009332

Catálogo-na-publicação

Rodrigues, Gustavo de Mello Corrêa Marinho
Influência de compostos transportadores de elétron no desempenho
de PLED azul / G. M. C. M. Rodrigues -- São Paulo, 2018.
32 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.PLED 2.polifluoreno 3.batofenantrolina 4.perilenodicarboximida
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

À Profª Drª Wang Shu Hui, pela orientação, atenção e incentivo ao longo do desenvolvimento do trabalho.

À Profª Drª Ivette Frida Cymbaum Oppenheim e ao Satoru Yoshida, por aceitaram avaliar este trabalho.

Ao Prof Dr Roberto Koji Onmori, pela disponibilidade e atenção para realizar etapas do processo experimental.

À Mariane Yuka Tsubaki Oide, pelo constante apoio e paciência, para ensinar e auxiliar, em todas as etapas do projeto.

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre a influência dos compostos batofenantrolina (BPhen) e N,N'-Dioctil-3,4,9,10-perilenodicarboximida (PTCDI-C8) em PLEDs baseados no polímero poli[9,9-dioctil-2,7-fluoreno] (PFO). Para a construção dos dispositivos, utilizou-se a técnica de deposição de filmes por *spin coating*. Foram realizadas caracterizações elétricas e ópticas, incluindo medidas de polarização, luminância, cromaticidade e eletroluminescência, as quais proporcionaram análises sobre a eficácia dos transportadores de cargas, a eficiência luminosa dos dispositivos e seus espectros de emissão. Os resultados indicaram que não houve influência positiva do BPhen no funcionamento dos dispositivos, e que sua cromaticidade e o espectro de emissão não foram alterados pela presença do PTCDI-C8.

Palavras-chave: PLED, polifluoreno, batofenantrolina, perilenodicarboximida

ABSTRACT

This paper presents a study about the influence of bathophenanthroline (BPhen) and N,N'-Dioctyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide (PTCDI-C8) on poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl) (PFO) based PLEDs. A spin coating deposition technique was used for the manufacturing of the devices. Electrical and optical characterizations were made, including polarization, luminance, chromaticity and electroluminescence measurements, which provided analysis on the charge carriers effectiveness, the luminous efficiency of the devices and their emission spectra. Results suggested that there wasn't a positive influence of BPhen on the devices, and that their chromaticity and emission spectrum weren't influenced by the presence of PTCDI-C8.

Key words: PLED, polyfluorene, bathophenanthroline, perylenedicarboximide

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1.	POLÍMEROS CONJUGADOS	2
2.2.	ELETROLUMINESCÊNCIA EM POLÍMEROS	2
2.3.	DIODOS POLIMÉRICOS EMISSORES DE LUZ (PLEDs)	3
2.4.	LIMITAÇÕES	5
3.	OBJETIVOS	6
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	7
4.1.	PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES	7
4.1.1.	PFO e Bphen	7
4.1.2.	PTCDI-C8 e AZO	8
4.2.	MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS	8
4.2.1.	Corrosão do ITO	9
4.2.2.	Deposição das camadas	9
4.2.3.	Metalização	11
4.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS	13
4.3.1.	Polarização	14
4.3.2.	Luminância e cromaticidade	14
4.3.3.	Eletroluminescência	15
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
5.1.	TESTES PRELIMINARES	16
5.2.	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	19
5.2.1.	Testes subsequentes com PTCDI-C8	21
5.3.	DIAGRAMAS DE ENERGIA	22
5.4.	CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA	23
5.4.1.	Luminância e desempenho	23
5.4.2.	Cromaticidade	25
5.4.3.	Eletroluminescência	28
6.	CONCLUSÕES	30
	REFERÊNCIAS	31

1. INTRODUÇÃO

Como alternativa para os sistemas de iluminação baseados em dispositivos incandescentes, que apresentam baixa eficiência energética, e fluorescentes, relacionados a impactos ambientais negativos, os dispositivos de iluminação em estado sólido apareceram como uma solução promissora (THEJO KALYANI; DHOBLE, 2012).

Essa fonte se consolidou com a aplicação de semicondutores inorgânicos na construção de diodos emissores de luz (LEDs). Visando ampliar as vantagens ligadas ao custo e à sustentabilidade, passou-se a estudar e empregar LEDs cuja emissão é originada de pequenas moléculas orgânicas. Tais dispositivos são conhecidos como OLEDs (THEJO KALYANI; DHOBLE, 2012; WANG et al., 2013).

OLEDs possuem alto potencial de atuação, pois, entre outras características, são fontes de iluminação por área, que podem ser flexíveis, funcionam sob tensões baixas, exibem excelente transparência e controle de cor (THEJOKALYANI; DHOBLE, 2014).

Entretanto, os OLEDs baseados em pequenas moléculas são produzidos sob alto vácuo, por um processo de deposição térmica, o que torna muito elevado o custo de fabricação. Para suprir essa necessidade de redução de custos, viabilizando a produção em larga escala, cresce o interesse no desenvolvimento dos OLEDs baseados em polímeros semicondutores (PLEDs) (CARTER et al., 2016). Eles são fabricados com tecnologias baseadas em soluções, como *ink-jet printing* e *spin coating*, consideravelmente mais baratas que as técnicas de evaporação (THEJO KALYANI; DHOBLE, 2012).

Dentre os principais desafios a serem vencidos para tornar viável a tecnologia de construção destes dispositivos, estão a estabilidade (tempo de vida útil, desempenho constante, entre outros) e a reprodutibilidade, uma vez que são preparados, sequencialmente, a partir da deposição e evaporação de soluções.

Além da complexidade dos compostos orgânicos envolvidos, o processo origina morfologias e interfaces variadas que influem no comportamento elétrico e óptico dos PLEDs.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLÍMEROS CONJUGADOS

Os polímeros conjugados apresentam em sua estrutura ligações simples (σ) e duplas (σ e π) em sequência alternada. As propriedades semicondutoras dos polímeros conjugados são provenientes da presença de elétrons deslocalizados em orbitais π ao longo da cadeia polimérica, decorrentes da hibridização sp^2p_z (FRIEND et al., 1999; HEEGER et al., 1988).

Na longa cadeia carbônica desses polímeros, os orbitais ligantes (π) e anti-ligantes (π^*) formam bandas de energia, com estados eletrônicos ocupados e desocupados, respectivamente. O mais alto nível eletrônico (ou orbital molecular) ocupado (*highest occupied molecular orbital – HOMO*) compõe a banda de valência. O mais baixo orbital molecular não ocupado (*lowest unoccupied molecular orbital – LUMO*) compõe a banda de condução. A largura da banda proibida (lacuna de energia ou *band gap*) entre o *LUMO* e o *HOMO* determina propriedades elétricas intrínsecas do material. (BREDAS; STREET, 1985; HÜMMELGEN; ROMAN; LIMA, 1998).

As estruturas de alguns desses polímeros estão mostradas na Figura 1.

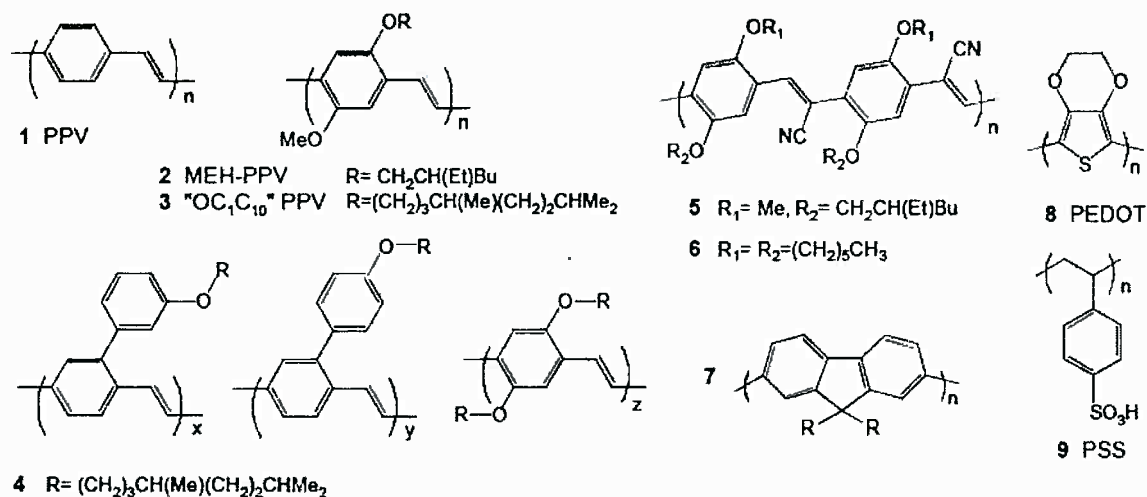


Figura 1. Polímeros utilizados em diodos eletroluminescentes. (FRIEND et al., 1999)

2.2. ELETROLUMINESCÊNCIA EM POLÍMEROS

É chamado de luminescência o fenômeno de absorção de energia por um material com a posterior emissão de luz visível. Quando a energia absorvida é proveniente da própria luz no espectro visível, o fenômeno é nomeado de

fotoluminescência (PL). Já quando a energia absorvida é gerada por uma corrente elétrica, denomina-se o processo de eletroluminescência (EL) (CALLISTER; RETHWISCH, 2010).

Nos polímeros conjugados, diferentemente do que ocorre nos semicondutores inorgânicos, quando um fóton é absorvido, com a transferência de um elétron da banda de valência para a banda de condução, ocorre uma redistribuição da densidade eletrônica. Isso causa uma relaxação da cadeia polimérica, que corresponde a um acoplamento elétron-fônon. Ao retornar à banda de valência, o elétron irá a um nível mais baixo, emitindo um fóton de menor energia do que o absorvido (HÜMMELGEN; ROMAN; LIMA, 1998).

2.3. DIODOS POLIMÉRICOS EMISSORES DE LUZ (PLEDs)

O princípio básico de funcionamento dos PLEDs é dado com a injeção de elétrons e buracos, provenientes de contatos opostos, no interior de camadas orgânicas e transportadas à camada polimérica emissiva. Ocorre a recombinação, levando à formação de estados excitados que em seguida sofrem decaimento (AMMERMAN et al., 1996).

O primeiro diodo emissor de luz à base de um material polimérico foi apresentado em 1990, com a utilização do poli (p-fenilenovinileno) (PPV) como camada ativa de emissão (BURROUGHES et al., 1990). A estrutura deste PLED está representada na Figura 2.

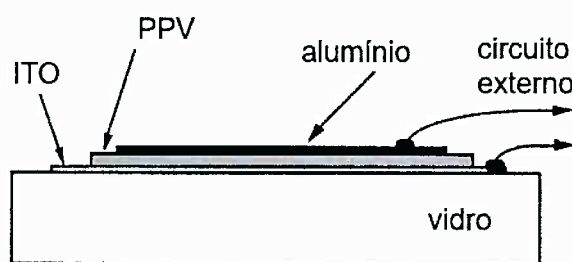


Figura 2. Representação esquemática da estrutura de camadas do primeiro PLED, construído com PPV como polímero eletroluminescente. (FRIEND et al., 1999)

Nesta estrutura básica, o polímero emissivo fica entre dois eletrodos, um dos quais deve ser transparente (*transparent conductive oxide – TCO*). Com a aplicação de uma tensão elétrica, portadores de cargas opostos (elétrons e

buracos) são injetados na camada emissiva a partir dos eletrodos ligados a um circuito externo (KRAFT; GRIMSDALE; HOLMES, 1998).

Os elétrons são injetados no *LUMO* do semiconductor orgânico a partir de um contato metálico com baixa função trabalho, alumínio por exemplo, o qual é o cátodo do sistema. Opostamente, os buracos são injetados no *HOMO*, a partir de um metal com alta função trabalho, o qual é o ânodo do sistema. Na maioria das arquiteturas, é utilizado o condutor transparente óxido de índio estanho (ITO), que permite a saída da luz emitida (AMMERMANN et al., 1996; REINEKE et al., 2013).

Em estruturas apresentadas posteriormente à de Burroughes et al., os portadores de carga não são injetados diretamente na camada polimérica emissiva, mas sim em camadas transportadoras, de elétrons ou buracos, compostas por semicondutores orgânicos. Essa sequência de camadas pode ser vista na representação dos níveis de energia da Figura 3, onde *HTL* (*hole transport layer*) é a camada transportadora de buracos, *EML* (*emissive layer*) é a camada emissiva e *ETL* (*electron transport layer*) é a camada transportadora de elétrons.

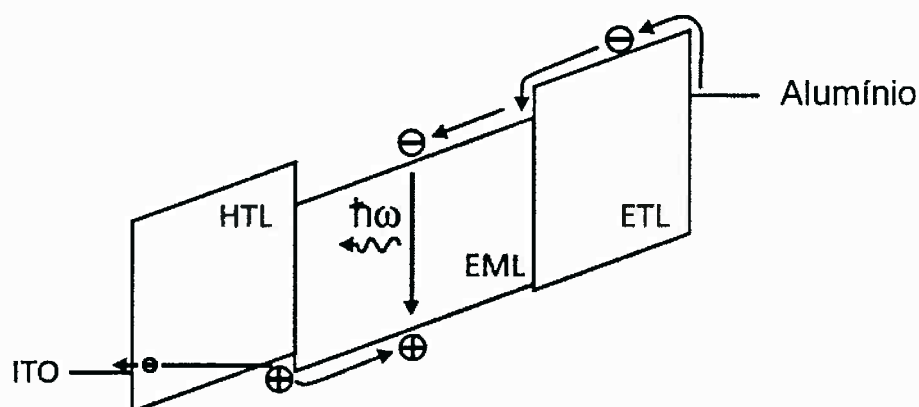


Figura 3. Sequência de camadas e diagramas de níveis de energia para PLEDs com heteroestrutura. (AMMERMANN et al., 1996)

Há ainda outras camadas adicionais, e opcionais, que podem ser empregadas na construção dos PLEDs a fim de diminuir as barreiras energéticas para o transporte e injeção de cargas, proporcionando maiores eficiências. Essas possíveis camadas, além daquelas já expostas anteriormente, estão representadas na Figura 4, onde *HIL* (*hole injection layer*) é a camada injetora de buracos, *EBL* (*electron blocking layer*) é a camada bloqueadora de elétrons, *HBL* (*hole*

blocking layer) é a camada bloqueadora de buracos, e *EIL* (*electron injection layer*) é a camada injetora de elétrons.

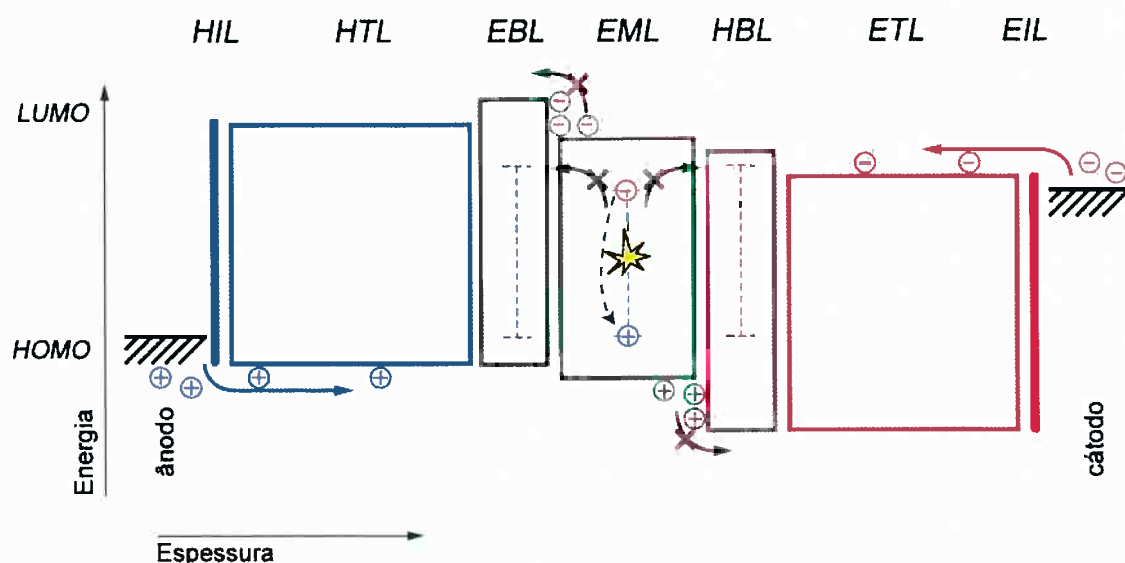


Figura 4. Diagrama de energia para OLEDs multicamadas com sequência de camadas funcionais (REINEKE et al., 2013).

2.4. LIMITAÇÕES

É sabido que polímeros com propriedades semicondutoras são caracterizados pela presença de segmentos conjugados e que a sua condutividade pode ser aumentada pela adição de dopantes, para retirar ou adicionar elétron à cadeia insaturada (NORDÉN; KRUTMEIJER, 2000).

Entretanto, devido a sua estrutura formada essencialmente por átomos de carbono e hidrogênio, os polímeros semicondutores são na sua maioria condutores do tipo *p* e apresentam baixa mobilidade de carga quando comparados aos semicondutores inorgânicos.

Por exemplo, o polifluoreno com mobilidade igual a $3,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para buraco (PRINS et al., 2006) comparado com silício, com $1,4 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $4,0 \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para elétron e buraco, respectivamente (ZEGHBROECK, 1997).

Portanto, para alcançar PLEDs com bom desempenho é necessário que a camada emissora tenha valores maiores de concentração e mobilidade de cargas tanto *p* como *n*, mantendo, além disso, número balanceado para recombinação com emissão de luz.

3. OBJETIVOS

Este trabalho se propõe a estudar a influência da adição de compostos com propriedades de transportador de elétron em PLED azul no seu desempenho. Para isso, foram efetuadas diferentes etapas de trabalho:

1. Limpeza de lâminas de ITO/vidro;
2. Preparação de soluções contendo diferentes semicondutores que formam as camadas dos PLEDs;
3. Construção dos PLEDs multicamadas através de deposição sucessiva de camadas por *spin coating*;
4. Metalização para formação do cátodo e determinação do layout final dos PLEDs;
5. Caracterização elétrica e óptica dos PLEDs.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O projeto foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia de Macromoléculas (LEM) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Poli-USP).

O trabalho experimental consistiu na preparação de soluções dos componentes emissores de luz e transportadores de carga, na montagem de dispositivos de PLED, com a deposição das soluções preparadas para formação de filmes, e na caracterização dos mesmos.

4.1. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

Os compostos utilizados estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Compostos utilizados no trabalho, com suas respectivas propriedades e funções na estrutura do PLED.

Composto	Sigla	Camada no PLED	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Mobilidade ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
Mistura contendo poli[dioxietilenotienileno] e poli[estireno-4-ácido sulfônico] ^[1]	PEDOT:PSS	HIL	4,8 - 5,2	2,4	0,77 (buraco)
Poli[9,9-dioctil-2,7-fluoreno] ^[2]	PFO	EML	5,6	2,2	$3,0 \times 10^{-4}$ (buraco)
N,N'-Dioctil-3,4,9,10-perilenodicarboximida ^[3]	PTCDI-C8	ETL	6,3	4,3	1,7 (elêtron)
Batofenantrolina ^[4]	BPhen	ETL e HBL	6,4	3,0	10^{-4} (elêtron)
Óxido de zinco dopado com alumínio ^[5]	AZO	EIL	7,7	4,3	-

Referências das propriedades: [1] (DUAN et al., 2014); [2] (PRINS et al., 2006); [3] (HIROSHIBA et al., 2011); [4] (NAKA et al., 2000); [5] (CHOI et al., 2015).

O PEDOT:PSS foi adquirido da Sigma-Aldrich como uma suspensão em H₂O com concentração de 1,3% em massa e utilizada diretamente desta forma. Nas subseções a seguir estão descritas as preparações de cada uma das soluções.

4.1.1. PFO e Bphen

O PFO utilizado foi sintetizado por Takimoto a partir de monômeros difuncionais aromáticos boronados e bromados, utilizando a rota de acoplamento de Suzuki (TAKIMOTO, 2013). A BPhen foi adquirida da Sigma-Aldrich.

Soluções de PFO e de PFO:BPhen (com proporção 95:5 em massa) foram ambas preparadas com concentrações de 10 mg/ml e 5 mg/ml em clorofórmio de grau espectrométrico.

4.1.2. PTCDI-C8 e AZO

O PTCDI-C8 utilizado foi preparado por Wang no próprio LEM, utilizando um procedimento adaptado de patente de polimerização de poli(éster-imida).

A concentração inicial buscada para a solução de PTCDI-C8 foi de 5×10^{-5} M (ONER; VARLIKLI; ICLI, 2011), equivalente a 0,03 mg/ml. Foram utilizados os solventes diclorometano (grau espectrométrico) e 2-propanol (com pureza de 99,5%).

Para ambos os solventes, o PTCDI-C8 apresentou problemas de solubilização. Foi feita diluição até 0,06 mg/ml da solução em diclorometano e até 0,043 mg/ml da solução em 2-propanol, à qual foi também adicionado diclorometano (numa proporção 5:2 em volume), para auxiliar na solubilização.

O AZO foi adquirido da Sigma-Aldrich como uma dispersão com concentração de 2,5% em massa (98% ZnO; 2% Al₂O₃) em 2-propanol (equivalente à, aproximadamente, 20 mg/ml). Tanto a dispersão de AZO quanto as soluções de PTCDI-C8 preparadas foram filtradas através de membranas de politetrafluoretileno (PTFE) de porosidade 0,45 µm.

Foram preparadas misturas entre a dispersão de AZO e a solução de PTCDI-C8 em diclorometano (melhor solubilidade apresentada) com proporções de 75:25, 50:50 e 25:75 em volume, e concentração final de, aproximadamente, 10 mg/ml.

A solução 50:50 em volume, a qual foi empregada nas amostras produzidas, corresponde a um teor de 0,3% em massa de PTCDI-C8 no AZO. A partir dela, efetuou-se um processo de evaporação seletiva do diclorometano, com uma etapa de adição de 2-propanol, visando obter uma eliminação completa do diclorometano para que não houvesse dissolução da camada polimérica durante a formação dos filmes dos dispositivos.

4.2. MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS

A montagem dos PLED foi realizada em três etapas: (1) corrosão do ITO, formando a geometria do ânodo do dispositivo; (2) deposição das camadas

ativas por *spin coating*; (3) metalização por evaporação de alumínio para a formação do cátodo.

4.2.1. Corrosão do ITO

O substrato dos dispositivos é uma lâmina de vidro, de 25x25 mm, recoberta por um filme de ITO. A corrosão desse filme foi efetuada para a formação da geometria das áreas ativas e do ânodo. Uma lâmina resulta em quatro PLEDs, cada um com 9 mm² de área ativa.

A região ativa foi protegida com uma máscara de fita adesiva comercial, composta por adesivo acrílico sobre fita de polietileno (Fita Mágica Scotch®, 3M). A corrosão do ITO na região exposta foi feita friccionando pó de zinco e solução de HCl com auxílio de algodão (cotonete). A geometria obtida está representada na Figura 5.

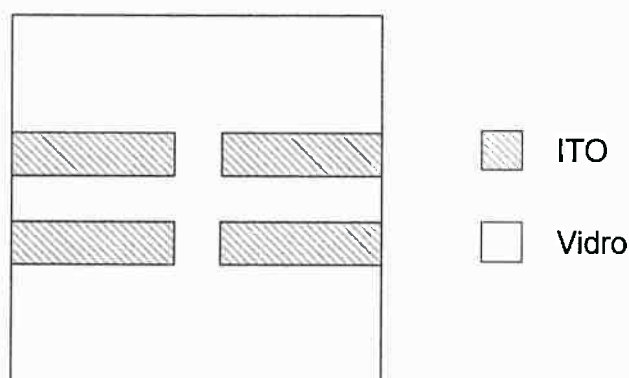


Figura 5. Vista superior da geometria do ânodo de ITO.

4.2.2. Deposição das camadas

Antes de iniciar a deposição das soluções, executou-se a limpeza das lâminas com um produto restaurador de superfícies comercial (AquaBrilho®, Adespec), esfregando-o na superfície com algodão, em 3 repetições.

Todas as camadas foram depositadas pelo método *spin coating* (espalhamento rotativo), a uma rotação de 3000 rpm por 60 segundos. O processo foi realizado dentro de uma *glove-box* isolada em atmosfera inerte de N₂ com umidade abaixo de 25%.

A primeira camada depositada sobre o ITO foi a de PEDOT:PSS. Em cada lâmina, depositou-se duas vezes um volume de 150 µl (em cada repetição) da suspensão. Em seguida as lâminas foram mantidas sobre uma placa

quente à 100°C por 1h, para total evaporação da água. Então, submeteu-se o filme formado a um processo de decapagem, removendo o excesso de material nas extremidades da lâmina, com cotonete e água. A geometria obtida está representada na Figura 6.

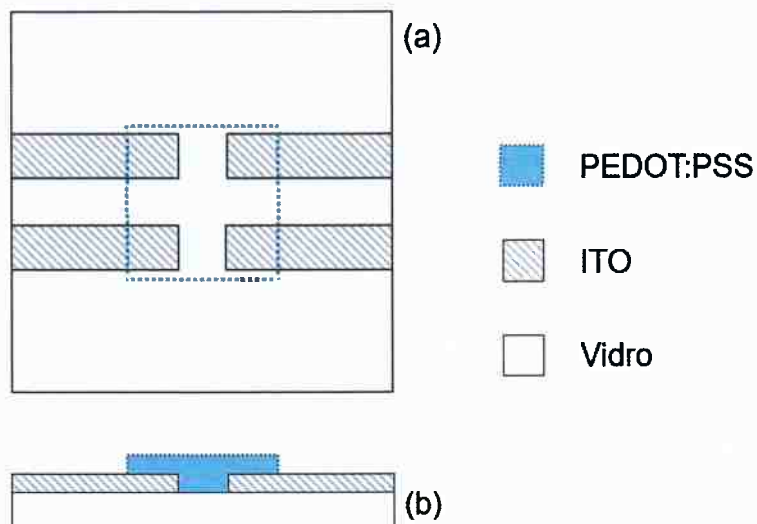


Figura 6. Geometria das camadas após a deposição de PEDOT:PSS e decapagem. (a) Vista superior. (b) Vista lateral.

A segunda camada depositada foi a de PFO (ou PFO:BPhen). Em cada lâmina, depositou-se duas vezes um volume de 150 μl (em cada repetição) da solução. Em seguida, as lâminas foram aquecidas para evaporação do solvente à temperatura aproximada de 60°C durante 5 minutos. Então, submeteu-se o filme formado a um processo de decapagem, removendo o excesso de material nas extremidades da lâmina, com cotonete e CHCl_3 . A geometria obtida está representada na Figura 7.

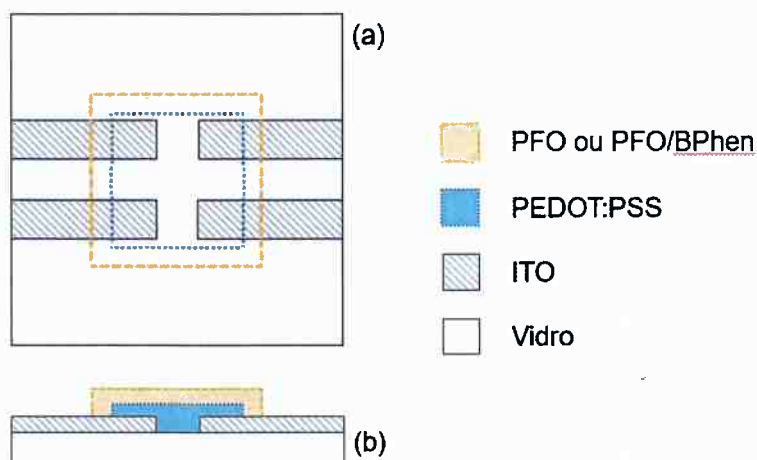


Figura 7. Geometria das camadas após a deposição de PFO/BPhen e decapagem. (a) Vista superior. (b) Vista lateral.

A terceira camada depositada foi a de AZO/PTCDI-C8. Em cada lâmina, depositou-se uma vez um volume de 100 μl da solução. Em seguida, as lâminas foram aquecidas para evaporação do solvente à temperatura aproximada de 60°C durante 5 minutos. Então, submeteu-se o filme formado a um processo de decapagem, removendo o excesso de material nas extremidades da lâmina, com cotonete e CHCl_3 . A geometria obtida está representada na Figura 8.

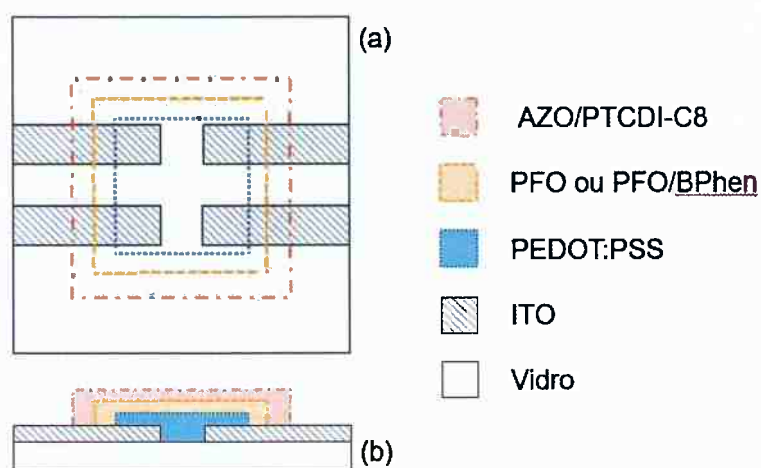


Figura 8. Geometria das camadas após a deposição de AZO/PTCDI-C8 e decapagem. (a) Vista superior. (b) Vista lateral.

4.2.3. Metalização

Esta etapa foi efetuada no laboratório do Grupo de Eletrônica Molecular (GEM) do Laboratório de Microeletrônica (LME) do Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos (PSI) da Poli-USP.

As lâminas foram cobertas com uma máscara de cobre, que determina a geometria do cátodo de alumínio, formando os quatro PLEDs com 9 mm^2 de área ativa (definida pela sobreposição da camada de alumínio sobre a de ITO). As amostras foram levadas a uma metalizadora (Figura 9), onde se carregou filamentos de alumínio enrolados em uma espira de tungstênio, sendo aquecidos, evaporados sob vácuo (pressão interna de 10^{-5} bar) e depositados sobre as máscaras de cobre. A espessura da camada de alumínio formada encontra-se na faixa de 100 a 200nm de espessura, com uma taxa de deposição de aproximados 10nm/s. A geometria obtida está representada na Figura 10.



Figura 9. Câmara de metalização. (SANTOS, 2009)

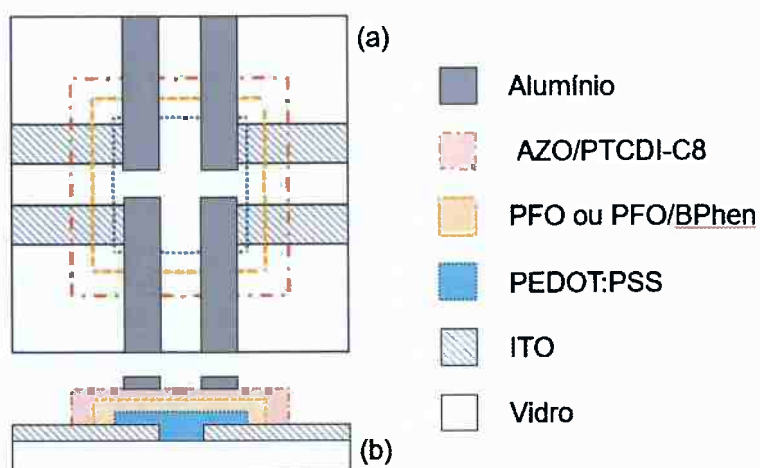


Figura 10. Geometria das camadas após a deposição de alumínio. (a) Vista superior. (b) Vista lateral.

Por fim, foi executada, com um palito de dente, uma separação entre os quatro dispositivos construídos em cada lâmina, a fim de evitar a ocorrência de correntes de fuga durante a caracterização. A Figura 11 evidencia essa divisão, assim como a área ativa de um dos dispositivos.

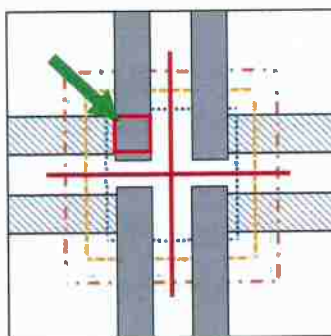


Figura 11. Separação em quadrantes dos PLEDs. Área ativa individual representada pelo quadrado indicado pela seta.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

Os dispositivos montados foram caracterizados elétrica e opticamente, com a polarização dos PLEDs e a realização de medidas de luminância. Durante estas análises, a lâmina permaneceu fixada no interior de um bulbo transparente adaptado para manter uma atmosfera inerte de N_2 (Figura 12).

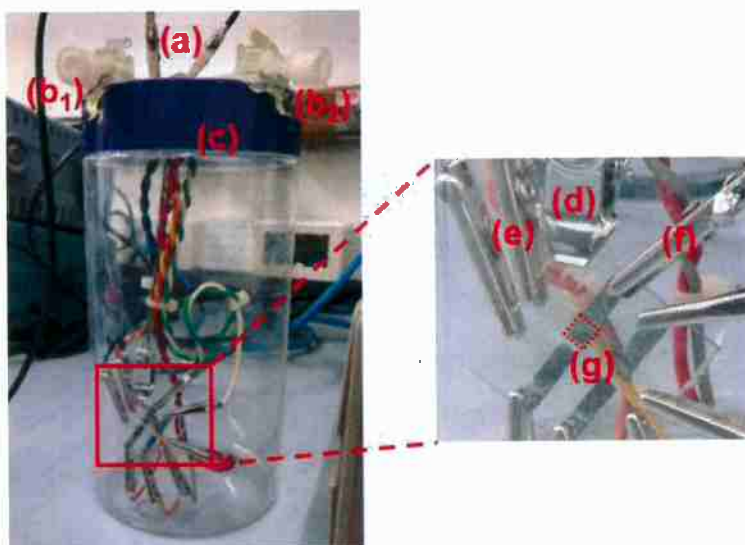


Figura 12. Montagem experimental para funcionamento dos dispositivos em atmosfera inerte. (a) Conectores externos. (b) Entrada e saída de ar. (c) Tampa vedada. (d) Presilha para fixação da lâmina. (e) Conector do ânodo. (f) Conector do cátodo. (g) Dispositivo individual de PLED (delimitado pela linha pontilhada).

A fixação da lâmina e dos conectores internos ocorreu no interior da *glove-box*, em atmosfera de N_2 . Em seguida, na atmosfera ambiente, já com o bulbo vedado, circulou-se N_2 dentro do recipiente por 10 minutos pelas válvulas mostradas na Figura 12b. Com as válvulas fechadas, foram iniciadas as medições.

4.3.1. Polarização

Os conectores internos (Figura 12e,f) são identificados pelas cores de seus respectivos fios, sendo cada um conectado à um eletrodo diferente dos dispositivos. É possível alterar a posição dos conectores externos (Figura 12a) para polarizar um dispositivo específico (Figura 12g) por vez, sempre mantendo atenção de ligar corretamente os eletrodos aos polos da fonte de energia (ânodo no polo positivo e cátodo no polo negativo).

A fonte utilizada foi a *2400 SourceMeter* da *Keithley*, controlada com o auxílio do programa *LabTracer 2.0*, para que as curvas de polarização fossem simultaneamente traçadas. A tensão aplicada foi varrida de 0 até 10 V, com uma corrente limitante de 50 mA e um passo de 0,1 V/s.

Com as curvas de densidade de corrente em função da tensão ($J \times V$), estimou-se as tensões de limiar dos dispositivos por meio do método da extrapolação na região linear (ORTIZ-CONDE et al., 2002).

4.3.2. Luminância e cromaticidade

Para a medida de luminância (intensidade de luz por unidade de área) e das coordenadas de cromaticidade dos dispositivos polarizados, utilizou-se o colorímetro *CS-200* da *Konica-Minolta*. Os valores foram coletados durante o processo de polarização, sendo obtida a luminância e as coordenadas x e y correspondentes ao diagrama de cromaticidade *CIE 1931* (Figura 13). Para otimizar a captação da luz emitida, manteve-se o ambiente escuro.

A cor da emissão foi avaliada a partir da determinação do comprimento de onda dominante e da pureza de excitação, utilizando o iluminante padrão D65 como referência.

Com a extrapolação da reta que liga o iluminante ao ponto medido até intersectar o perímetro do diagrama em dois pontos, define-se o comprimento de onda dominante como aquele mais próximo das coordenadas medidas.

A pureza é calculada como a razão da distância entre o ponto medido e o iluminante de referência sobre a distância entre o iluminante e o comprimento de onda dominante. Essa grandeza pode ser vista como uma representação da saturação da cor observada.

CIE 1931

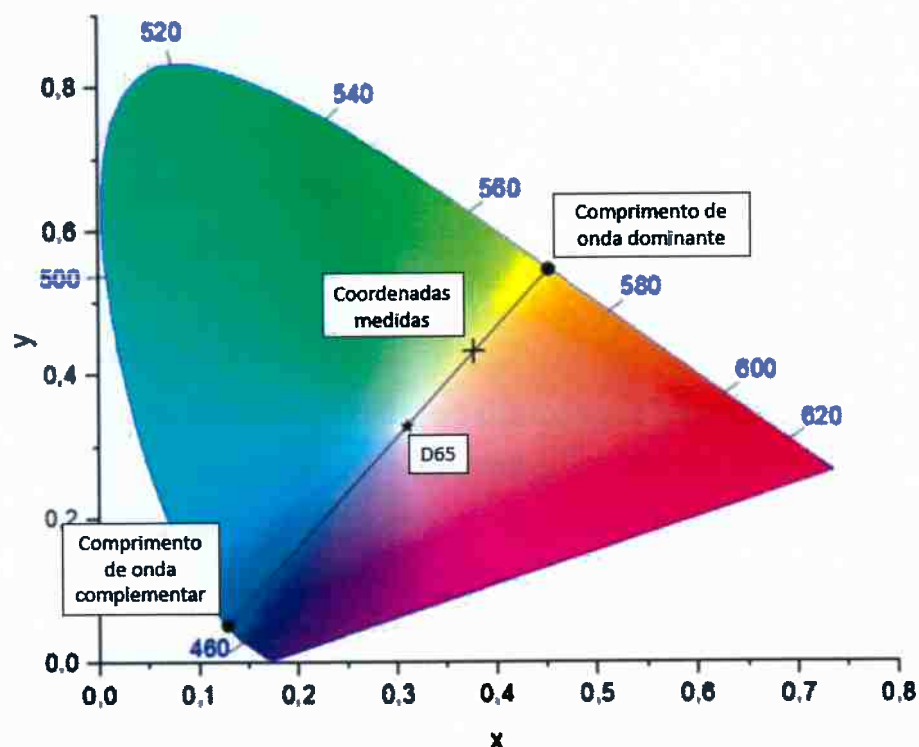


Figura 13. Diagrama de cromaticidade CIE 1931.

Avaliou-se o desempenho dos PLEDs a partir das medidas de luminância, L [cd/m^2], em função da densidade de corrente, J [A/m^2], e da tensão, V [V], com o cálculo da eficiência de corrente, η_c [cd/A], e da eficiência de potência luminosa, η_p [lm/W], onde $\eta_c = L/J$ e $\eta_p = \eta_c * \pi/V$.

A eficiência de corrente pode ser entendida como a razão entre o número de fótons emitidos pelo PLED e o número de elétrons injetados. A eficiência de potência luminosa representa a razão entre a potência luminosa emitida e a potência elétrica necessária para ativar o PLED numa determinada tensão (FORREST; BRADLEY; THOMPSON, 2003).

4.3.3. Eletroluminescência

Foram medidos espectros de luminescência com o auxílio do espectrofotômetro de fluorescência *Cary Eclipse*. A abertura de emissão foi parametrizada em 10 nm. Para cada valor de tensão aplicado ao dispositivo testado, varreu-se o comprimento de onda captado de 350 a 1000nm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram produzidos três sistemas de dispositivos, com as seguintes arquiteturas:

- (I) PFO:BPhen/AZO:PTCDI-C8
- (II) PFO/AZO:PTCDI-C8
- (III) PFO:Bphen/AZO

5.1. TESTES PRELIMINARES

Em um primeiro momento, testou-se dispositivos montados a partir da solução PFO:BPhen de concentração 10 mg/ml e da mistura AZO:PTCDI-C8 antecedente ao processo de evaporação do diclorometano, formando lâminas do sistema PFO:BPhen/AZO:PTCDI-C8.

As deposições iniciais de AZO:PTCDI-C8 exibiram um baixo molhamento, resultando em filmes de aspecto pouco homogêneo, o que prejudicou a caracterização da maioria dos PLEDs deste lote preliminar.

As curvas de polarização obtidas indicam o comportamento de diodo do dispositivo. Entretanto, elas não permaneceram constantes, tendendo para um comportamento resistivo, o qual se evidenciou na quarta polarização (Figura 14).

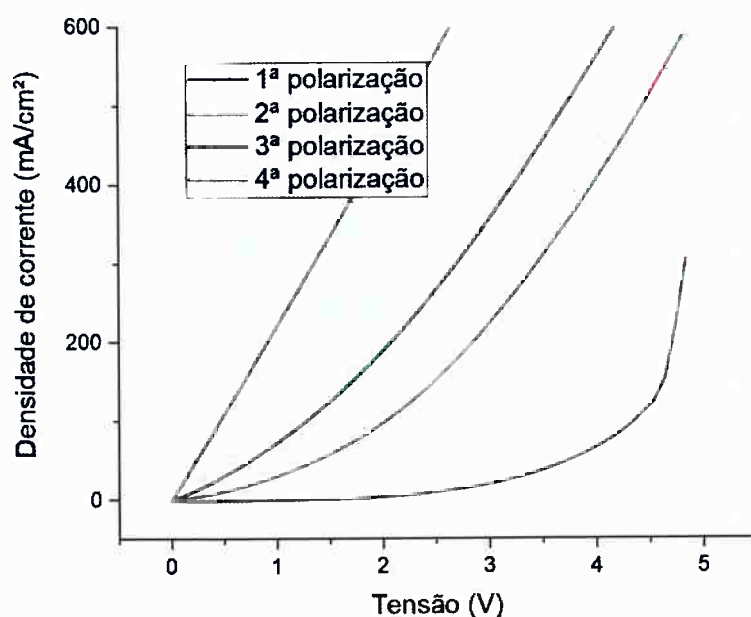


Figura 14. Curvas de polarização ($J \times V$) de um PLED PFO:BPhen/AZO:PTCDI-C8. Solução PFO:BPhen a 10 mg/ml. Mistura AZO:PTCDI-C8 contendo diclorometano.

O mesmo PLED exibiu emissão visivelmente na região do azul. Porém, também se percebeu a não uniformidade do dispositivo, o qual apresentou uma região ativa segmentada (Figura 15).



Figura 15. Emissão de PLED PFO:BPhen/AZO:PTCDI-C8.

A maioria dos dispositivos iniciais testados mostraram-se muito instáveis, apresentaram comportamento resistivo ou não chegaram a emitir. Em um deles ocorreu um fato curioso: a região ativa não foi a esperada, e sim a área em torno do eletrodo de ITO (Figura 16). É possível que uma corrente de fuga tenha se estabelecido, e que a camada de PFO na borda tenha espessura inferior, sendo assim a área emissiva.



Figura 16. Emissão inesperada em PLED.

Em amostras subsequentes, iniciou-se o processo de remoção do diclorometano da mistura AZO:PTCDI-C8, visando melhorar o espalhamento na deposição e inibir o ataque do solvente ao filme polimérico já depositado.

Constatou-se uma evolução mais consistente do diodo ao longo das polarizações para o sistema PFO/AZO:PTCDI-C8 (Figura 17). Contudo, ainda não foi observada uma emissão suficientemente intensa e estável para a realização da caracterização óptica.

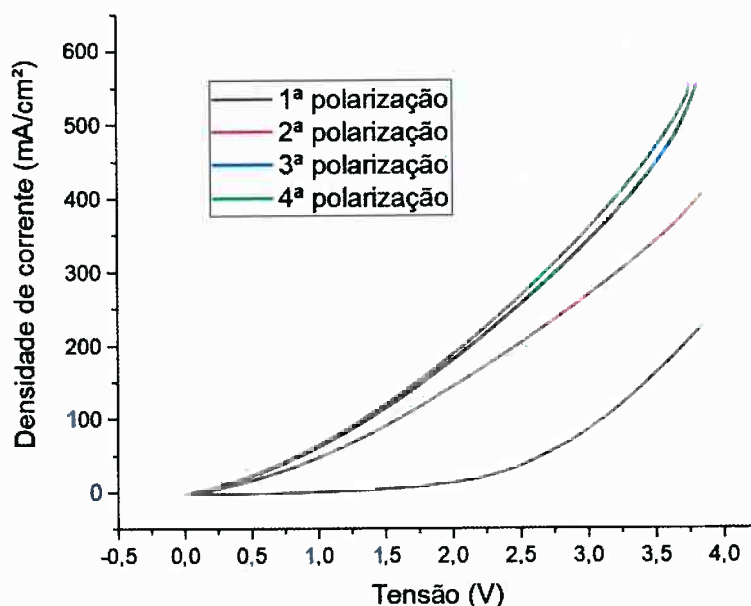


Figura 17. Curvas de polarização ($J \times V$) de um PLED PFO/AZO:PTCDI-C8. Solução PFO a 10 mg/ml.

Neste ponto, a mistura AZO:PTCDI-C8 havia sido evaporada até atingir a metade do volume inicial, assumindo que todo o volume evaporado seria de diclorometano, dada a diferença de pontos de ebulição dos dois solventes. Apenas posteriormente foi realizado o passo de adição de mais 2-propanol ao longo da evaporação, para garantir a completa remoção do diclorometano.

Além disso, passou-se a utilizar a concentração de 5 mg/ml para as soluções de PFO e PFO:BPhen, uma vez que este já era o valor típico utilizado nos filmes produzidos no projeto. Ou seja, a utilização da solução de 10 mg/ml previsivelmente impediria emissão da camada polimérica, pois a maior espessura do filme depositado traz dificuldades à difusão das cargas, diminuindo a probabilidade de sucesso na recombinação das mesmas.

5.2. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Oide observou que o comportamento elétrico do diodo se tornava representativo a partir da terceira polarização do dispositivo, com a obtenção de curvas $J \times V$ sem variação significativa a cada polarização, resultando em tensões de limiar constantes (OIDE, 2018).

Essa influência da polarização pode ser atribuída ao rearranjo das cadeias poliméricas causado pela passagem da corrente, que relaxa as tensões internas dos filmes até certo limite, no qual a estrutura do polímero atinge um equilíbrio e não se altera mais.

A Figura 18 mostra as curvas de polarização obtidas para os sistemas produzidos. Nos testes realizados, levou-se em consideração os dados levantados na quarta polarização.

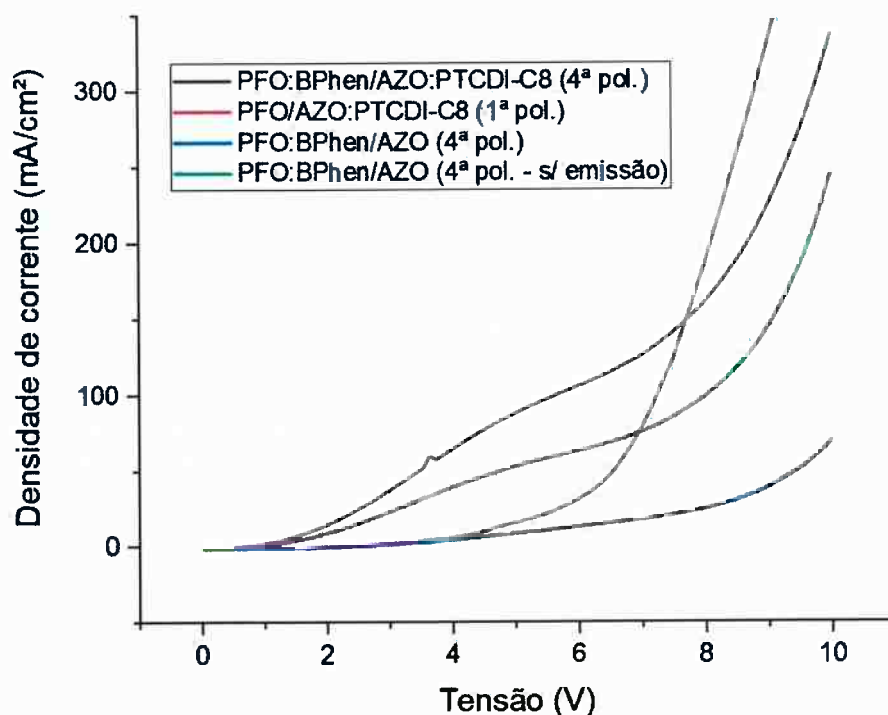


Figura 18. Curvas de polarização ($J \times V$). Soluções de PFO e PFO:BPhen a 5 mg/ml. Diclorometano totalmente removido da mistura AZO:PTCDI-C8.

Para o sistema PFO/AZO:PTCDI-C8, contudo, não foi possível atingir a quarta polarização, devido à instabilidade apresentada pelos dispositivos testados. O PLED que exibiu uma emissão considerável foi reservado para a posterior tentativa de execução dos testes ópticos. A curva traçada durante a primei-

ra polarização foi adicionada à Figura 18 para referência, porém não se pode considerá-la realmente representativa.

Apresentou-se, também, duas curvas para o sistema PFO:BPhen/AZO: uma na qual houve emissão pelo dispositivo, e outra cujo PLED não acendeu.

As tensões de limiar determinadas estão agrupadas na Tabela 2, juntamente com os resultados obtidos por Oide para o sistema “puro” PFO/AZO.

Tabela 2. Tensões de limiar.

Sistema	Tensão de limiar (V)
PFO/AZO	7,8 ^(*)
PFO:BPhen/AZO:PTCDI-C8 (4ª pol.)	7,5
PFO/AZO:PTCDI-C8 (1ª pol.)	6,9
PFO:BPhen/AZO (4ª pol.)	8,3
PFO:BPhen/AZO (4ª pol. - s/ emissão)	8,2

^(*)(OIDE, 2018)

Em relação ao sistema PFO/AZO, houve um aumento da tensão de limiar para o sistema PFO:BPhen e uma redução para os sistemas PFO:BPhen/AZO:PTCDI-C8 e PFO/AZO:PTCDI-C8.

O aumento observado sugere que a inclusão do BPhen no filme polimérico emissor prejudica a movimentação das cargas, o que poderia ser atribuído à baixa mobilidade relativa de elétron deste material em relação às mobilidades de elétron e de buraco dos outros componentes. Já a redução indica que a adição do PTCDI-C8 ao AZO favorece o funcionamento do dispositivo. Neste caso, dentre as substâncias estudadas, PTCDI-C8 apresenta a maior mobilidade de carga, elétron, ($1,7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (HIROSHIBA et al., 2011).

Apesar de a maior diminuição observada ter sido para o sistema PFO/AZO:PTCDI-C8, cuja tensão de limiar foi estimada para a primeira polarização (provavelmente não representativa), o sistema PFO:BPhen/AZO:PTCDI-C8 também exibiu redução da tensão de limiar. Assim, é possível considerar a influência positiva do PTCDI-C8.

5.2.1. Testes subsequentes com PTCDI-C8

Realizou-se uma última tentativa de caracterização do sistema PFO/AZO:PTCDI-C8, para o qual não foi possível determinar um valor representativo da tensão de limiar.

O PFO foi solubilizado em triclorobenzeno no lugar de clorofórmio, a fim de obter filmes mais homogêneos da camada ativa. Além disso, depositou-se o volume de 150 μl apenas uma vez (em vez de duas, como descrito no procedimento), visando a redução da espessura da camada.

Os quatro PLEDs da amostra testada foram submetidos às polarizações, porém atingiram a corrente limitante rapidamente, sob uma tensão de, aproximadamente, apenas 3,5 V, sem que houvesse emissão (Figura 19).

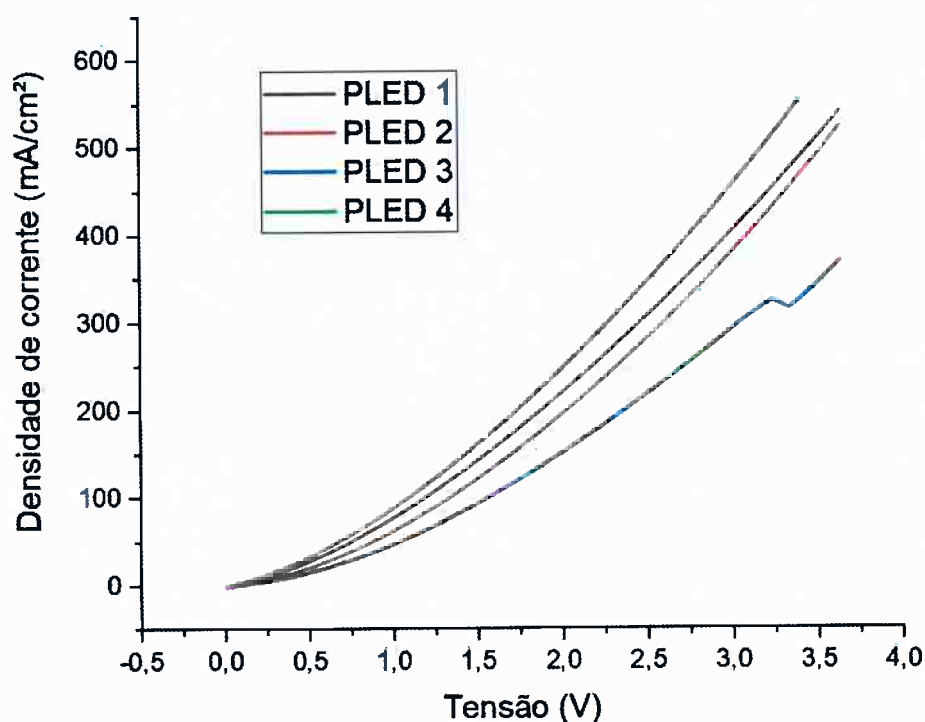


Figura 19. Curvas de polarização ($J \times V$) de dispositivos PFO/AZO:PTCDI-C8. Solução de PFO em triclorobenzeno.

Entendeu-se que este comportamento estaria associado a uma espessura insuficiente da camada ativa, ocasionando uma passagem direta da corrente, sem que houvesse recombinação de cargas.

5.3. DIAGRAMAS DE ENERGIA

Com as representações esquematizadas na Figura 20, é possível realizar comparações entre os níveis de energia das camadas ativas e visualizar as alterações das barreiras energéticas para a movimentação das cargas com a adição dos diferentes compostos estudados.

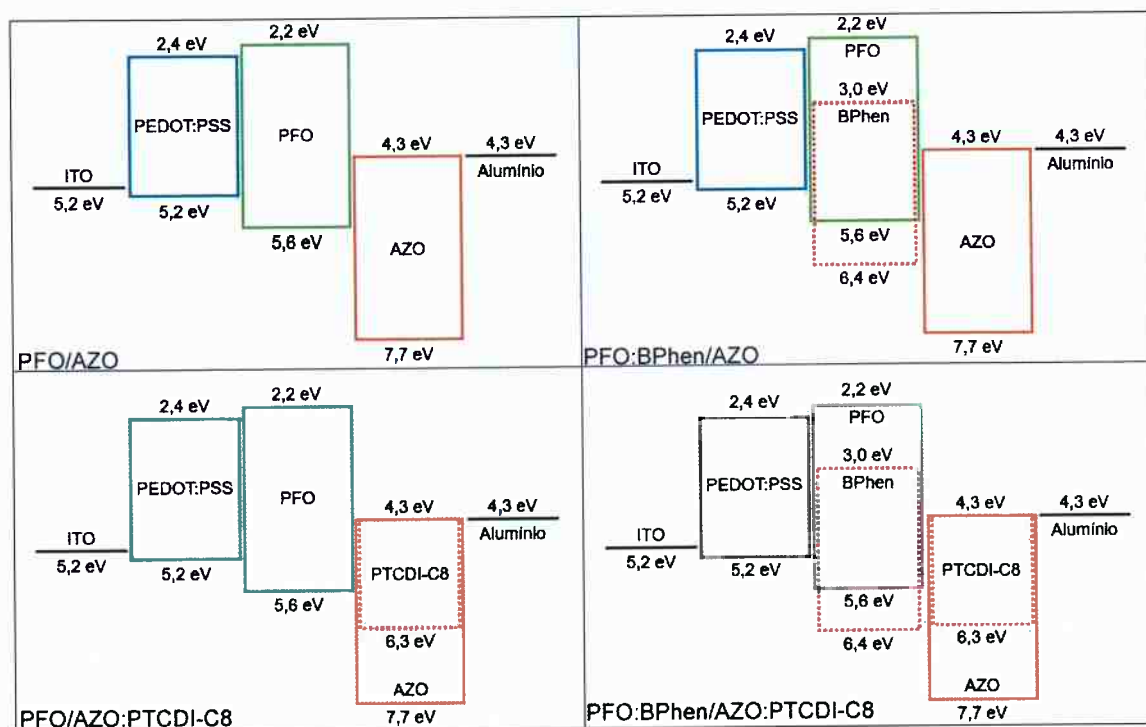


Figura 20. Diagramas de energia dos diferentes sistemas testados.

Em relação ao sistema com PFO puro, a presença do BPhen reduz a barreira de energia em 0,8 eV para os elétrons, e aumenta em 0,8 eV para os buracos, indicando que poderia contribuir na injeção de elétron na *EML* e bloqueando o fluxo de buracos para fora da *EML*.

O PTCDI-C8, por sua vez, exibe uma mudança apenas no *HOMO*, comparado ao AZO. Entretanto, aparece com atuação limitada, uma vez que há diminuição da barreira de energia para bloqueio de buracos em 1,4 eV.

5.4. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

5.4.1. Luminância e desempenho

Medidas de luminância foram realizadas para os sistemas contendo BPhen. O dispositivo PFO/AZO:PTCDI-C8 não manteve uma emissão de intensidade adequada e por tempo suficiente para a coleta de dados.

O cálculo das eficiências de corrente de potência luminosa resultou, respectivamente, nas distribuições apresentadas nas Figuras Figura 21 e Figura 22.

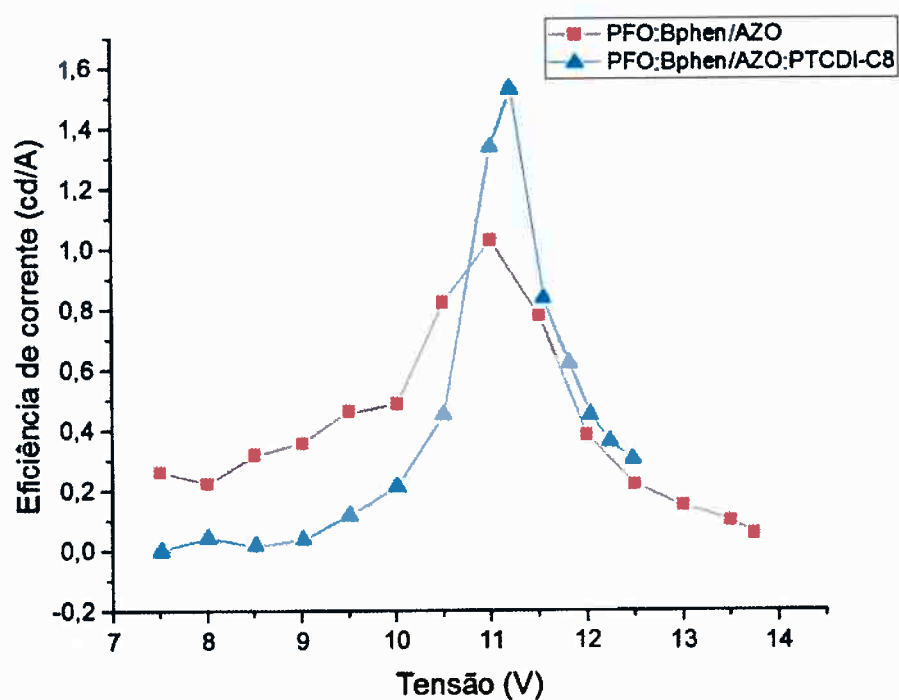


Figura 21. Eficiência de corrente [cd/A] em função da tensão aplicada [V].

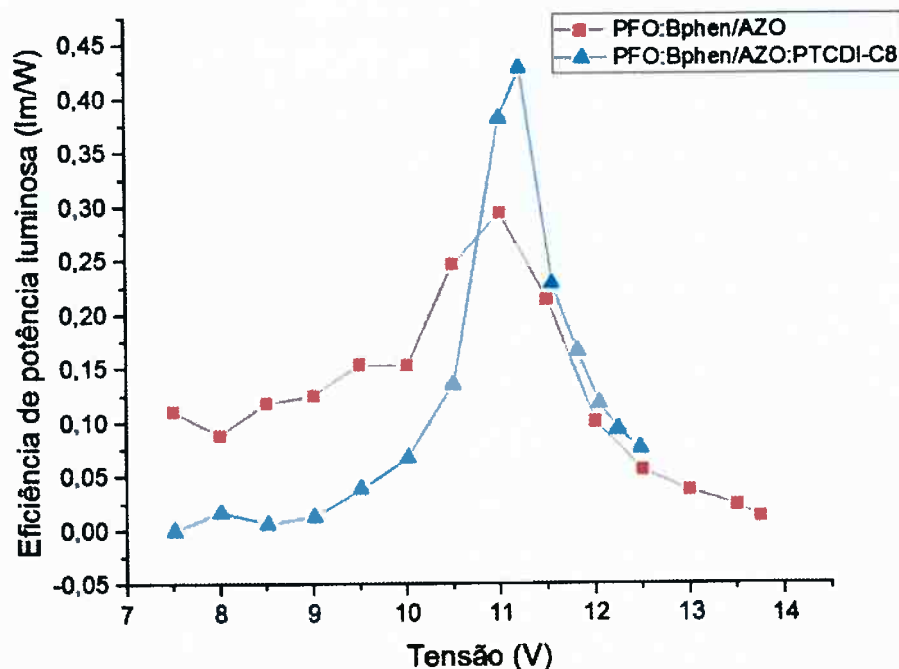


Figura 22. Eficiência de potência luminosa [lm/W] em função da tensão aplicada [V].

A Tabela 3 exibe comparativamente os valores máximos observados nos PLEDs anteriores, assim como no dispositivo PFO/AZO testado por Oide.

Tabela 3. Valores referentes à máxima luminância obtida nos diferentes sistemas testados.

Sistema	Máxima luminância (cd/m ²)	Eficiência de corrente (cd/A)	Eficiência de potência luminosa (lm/W)	Tensão (V)
PFO/AZO	254,92 ^(*)	8,20 ^(*)	2,06 ^(*)	12,5 ^(*)
PFO:BPhen/AZO	43,26	1,03	0,29	11,0
PFO:BPhen/AZO:PTCDI-C8	85,13	1,53	0,43	11,2

^(*)(OIDE, 2018)

A luminância máxima atingida pelos dispositivos contendo BPhen foram amplamente menores do que aquela exibida pelo sistema puro, resultando em baixas eficiências de corrente e de potência luminosa. Esses picos, porém, ocorreram em tensões mais baixas.

A diferença de eficiência evidenciada pode ser, parcialmente, consequência da influência do BPhen na movimentação das cargas elétricas. Mas a qualidade e eficácia na produção das amostras também exercem grande efeito na obtenção destes resultados. Filmes mais homogêneos, melhor depositados, mostram-se mais estáveis durante a caracterização.

É considerável, também, a existência de uma fuga de corrente gerada pelo contato do ânodo de ITO com cada uma das camadas ativas do dispositivo (Figura 10b). Esse problema pode ser mitigado, ou mesmo eliminado, por meio de uma adaptação na etapa de decapagem no processo de deposição das camadas. Fazendo com que os filmes fiquem exatamente sobrepostos, a corrente, necessariamente, atravessaria todas as camadas, como desejado.

Ademais, vale ressaltar a relevância do controle das espessuras das camadas ativas para um bom funcionamento do PLED. Entende-se que existem faixas ótimas de espessuras que permitem uma difusão mais eficiente das cargas, devido à diminuição da probabilidade da existência de barreiras, permitindo sua recombinação e emissão do dispositivo.

5.4.2. Cromaticidade

Visualmente, a cor emitida pelos dispositivos testados aparentou encontrar-se na região do azul, como se percebe na foto tirada durante o funcionamento do PLED (Figura 23).



Figura 23. Emissão de PLED PFO:BPhen/AZO.

As coordenadas x e y coletadas foram plotadas no diagrama de cromaticidade *CIE 1931* (Figura 24). Foram selecionados para análise os pontos referentes a uma faixa de tensões em torno daquela na qual observou-se a máxima luminância. Isto é, os pontos obtidos na faixa de 10 a 12 V.

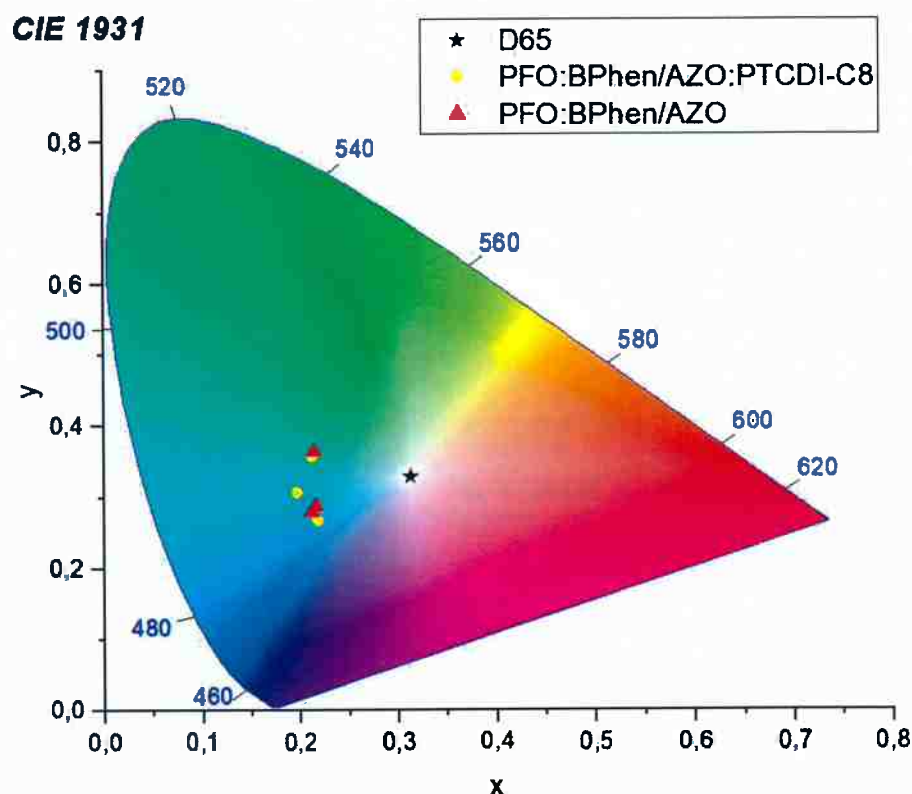


Figura 24. Coordenadas de cromaticidade *CIE 1931* obtidas para diferentes tensões aplicadas nos PLEDs testados.

A distribuição exibida deixa clara a predominância da cor azul nas emissões. A partir desses pontos, foram determinados o comprimento de onda dominante e a pureza de excitação para as diferentes tensões aplicadas.

A Tabela 4 mostra uma comparação dos valores, incluindo aqueles encontrados por Oide para o sistema PFO/AZO. Para melhor visualização da evolução apresentada, construiu-se o gráfico da Figura 25.

Tabela 4. Valores de pureza e comprimento de onda dominante (λ_{dom}) determinados para diferentes valores de tensão aplicada nos PLEDs testados.

Sistema	PFO/AZO(*)			PFO:BPhen/AZO			PFO:BPhen/AZO:PTCDI-C8		
Tensão (V)	7	10	13	10	11	12	10	11	12
Pureza	0,20	0,32	0,32	0,41	0,39	0,34	0,40	0,44	0,35
λ_{dom} (nm)	496	488	488	485	486	496	483	490	495

(*)(OIDE, 2018)

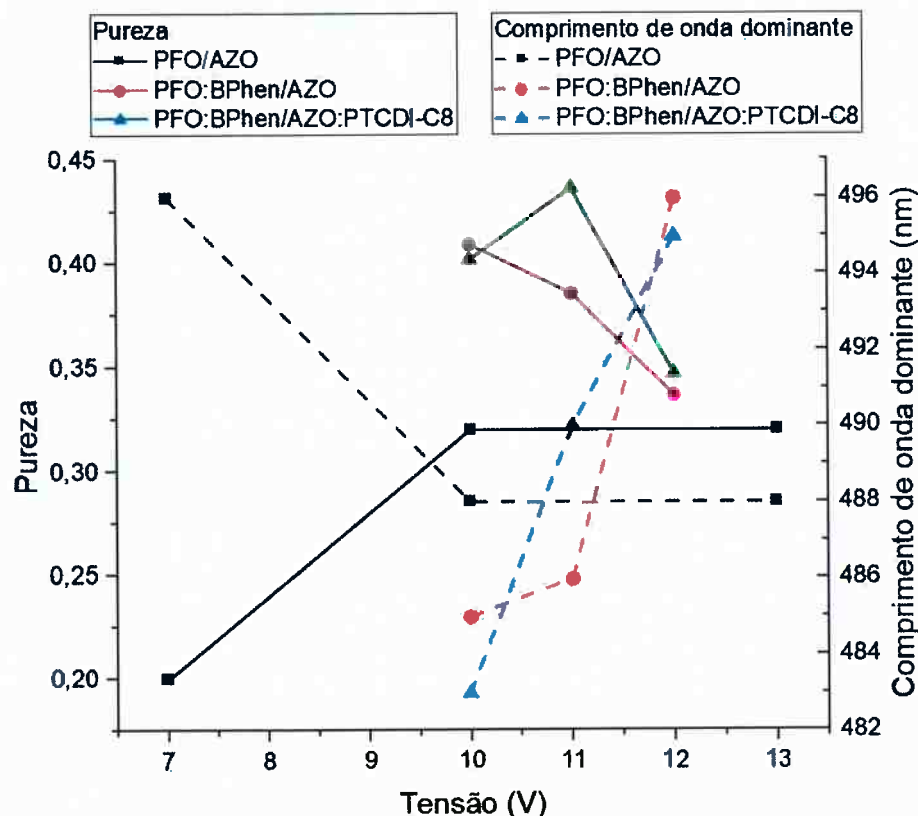


Figura 25. Evolução da pureza e comprimento de onda dominante em função da tensão aplicada nos PLEDs testados.

A faixa de tensões avaliadas por Oide é mais ampla (de 7 a 13 V), porém contém os valores analisados no presente trabalho (de 10 a 12 V), tornando possível a comparação dos dados.

Enquanto o sistema PFO/AZO exibiu valores constantes de pureza e de comprimento de onda dominante a partir de 10 V, os sistemas PFO:BPhen/AZO e PFO:BPhen/AZO:PTCDI-C8 sofreram variações similares entre si com o aumento da tensão aplicada.

Para ambos se notou uma queda da pureza, porém o dispositivo contendo PTCDI-C8 teve um pico de pureza igual a 44% para uma tensão de 11 V. Além disso, as duas amostras atingiram valores de pureza superiores àqueles vistos no PLED de PFO/AZO dentro do intervalo estudado.

Já o comprimento de onda dominante demonstrou um comportamento direto em relação à tensão crescente. Os valores resultantes superaram os 488 nm do dispositivo puro, atingindo, sob tensão de 12 V, comprimentos de onda de 496 e 495 nm para os PLEDs de PFO:BPhen/AZO e PFO:BPhen/AZO:PTCDI-C8, respectivamente.

Os resultados mostraram que a presença de PTCDI-C8, que emite no amarelo, não altera a cromaticidade da emissão do dispositivo, a qual pode ser atribuída essencialmente ao PFO.

5.4.3. Eletroluminescência

Obteve-se os espectros de eletroluminescência para os PLEDs com BPhen e PCTDI-C8, cujos picos evidenciados para ambos os sistemas testados foram similares.

No dispositivo PFO:BPhen/AZO:PTCDI-C8, destacaram-se os picos em 423, 482 e 513 nm. A máxima intensidade foi observada sob uma tensão de 12 V (Figura 26). Já no dispositivo PFO: BPhen/AZO, os picos foram em 427, 484, 512 nm. O máximo foi atingido a 12,5 V (Figura 27), sendo de três a quatro vezes menor que o anterior.

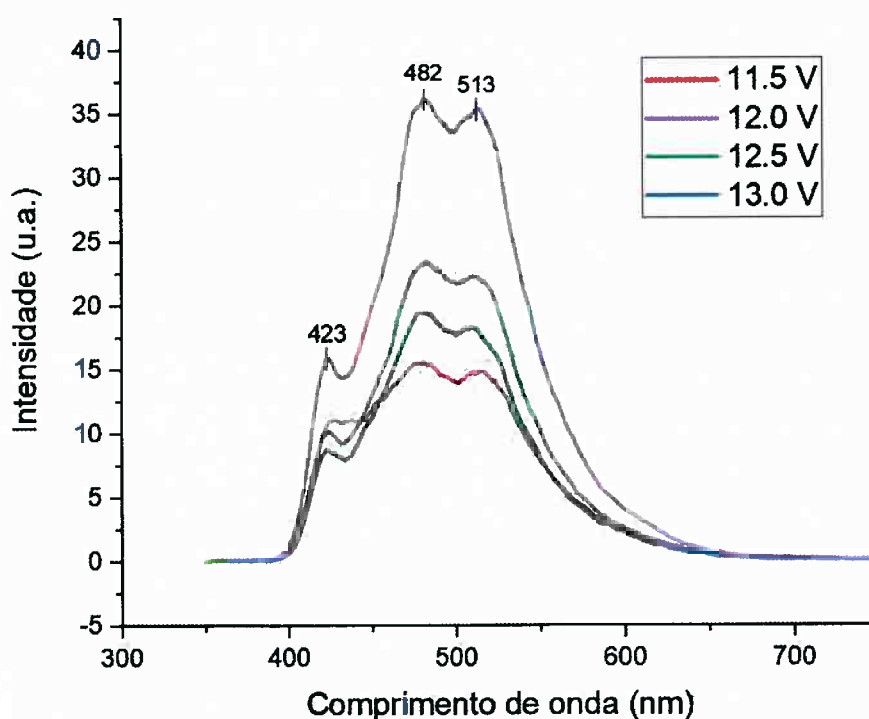


Figura 26. Espectros de eletroluminescência de um PLED PFO:BPhen/AZO:PTCDI-C8 sob diferentes tensões.

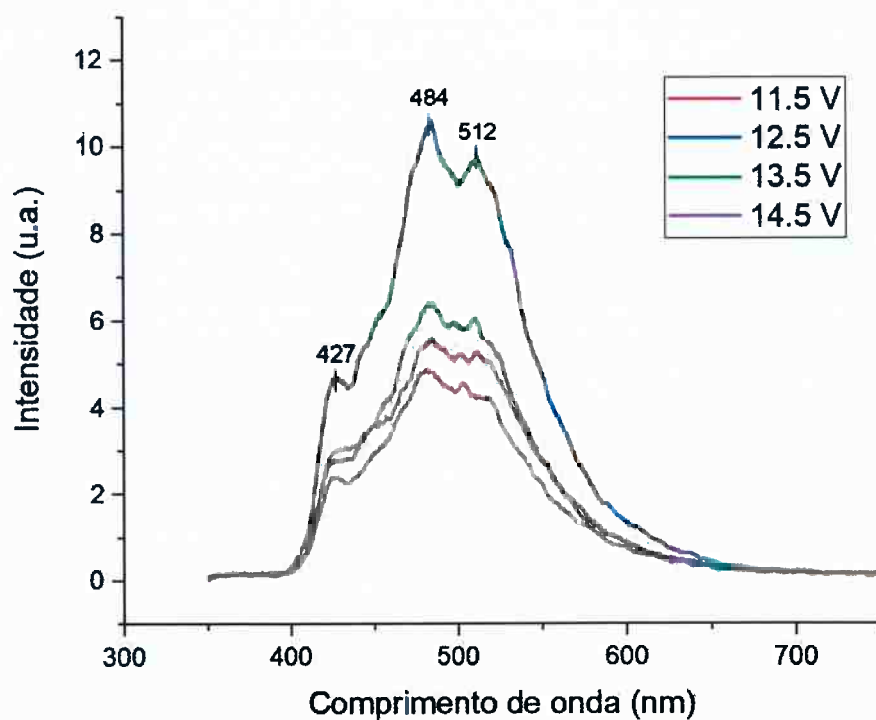


Figura 27. Espectros de eletroluminescência de um PLED PFO:BPhen/AZO sob diferentes tensões.

Na emissão do dispositivo PFO/AZO medida sob uma tensão de 6 V por Oide, observou-se picos em 425, 445, 495 nm referentes à emissão do PFO. A intensidade, por sua vez, chegou a um valor aproximadamente três vezes maior daquele observado para o PLED PFO:BPhen/AZO:PTCDI-C8 (OIDE, 2018).

Os resultados mostraram que a presença de PTCDI-C8, que emite no amarelo, não altera o espectro de eletroluminescência do dispositivo, o qual pode ser atribuído essencialmente ao PFO.

6. CONCLUSÕES

As técnicas utilizadas no processo de construção de dispositivos foram assimiladas com êxito, mostrando-se possível a realização dos testes de caracterização. Porém, executou-se uma série de adaptações e correções ao longo das etapas até que resultados representativos pudessem ser obtidos.

Em relação a um dispositivo com o sistema PFO/AZO puro, observou-se um aumento nos valores de tensão de limiar em PLEDs contendo BPhen (sistema PFO:BPhen/AZO), de 7,8 V para 8,3 V. Já para o PLED contendo BPhen e PTCDI-C8 (sistema PFO:BPhen/AZO:PTCDI-C8), ocorreu uma redução para 7,5 V. O sistema PFO/AZO:PTCDI-C8 não foi caracterizado com sucesso, contudo, houve indicação de que o PTCDI-C8 contribui para a redução da tensão de limiar do dispositivo.

A luminância máxima atingida pelos dispositivos contendo BPhen foram amplamente menores do que aquela exibida pelo sistema puro, resultando em baixas eficiências de corrente e de potência luminosa. Esse comportamento pode ser associado ao fato do BPhen ter a menor mobilidade de cargas entre os compostos empregados.

Os mesmos PLEDs exibiram emissões com comprimentos de onda dominantes na faixa entre 485 e 495 nm, na região do azul, os quais cresceram juntamente com o aumento da tensão aplicada. A pureza de excitação apresentou uma queda com o incremento da tensão, mas atingiu valores maiores do que os observados no sistema puro.

Os espectros de eletroluminescência atingiram baixas intensidades máximas comparadas àsquelas dos PLEDs PFO/AZO. Tanto o espectro quanto a cromaticidade de emissão dos dispositivos não foram alterados pela presença do PTCDI-C8, que emite no amarelo.

REFERÊNCIAS

- AMMERMANN, D. et al. Device Structures and Materials for Organic Light Emitting Diodes. **Institut für Hochfrequenztechnik, TU Braunschweig**, 1996.
- BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, n. 10, p. 309–315, 1985.
- BURROUGHES, J. H. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, n. 6293, p. 539–541, 1990.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: An introduction**. 8th. ed. [s.l.] Wiley & Sons, Inc, 2010.
- CARTER, C. M. et al. Cost, energy and emissions assessment of organic polymer light-emitting device architectures. **Journal of Cleaner Production**, 2016.
- CHOI, S. et al. Electroluminescence from Localized Defects in Zinc Oxide: Toward Electrically Driven Single Photon Sources at Room Temperature. **ACS Applied Materials and Interfaces**, 2015.
- DUAN, L. et al. Electroluminescence of ZnO nanorods embedded in a polymer film. **Solid State Communications**, 2014.
- FORREST, S. R.; BRADLEY, D. D. C.; THOMPSON, M. E. Measuring the efficiency of organic light-emitting devices. **Advanced Materials**, 2003.
- FRIEND, R. H. et al. Electroluminescence in conjugated polymers. **NATURE**, v. 397, n. 6715, p. 121–128, jan. 1999.
- HEEGER, A. J. et al. Solitons in conducting polymers. **Reviews of Modern Physics**, v. 60, n. 3, p. 781–850, 1988.
- HIROSHIBA, N. et al. Energy-level alignments and photo-induced carrier processes at the heteromolecular interface of quaterrylene and N,N'-dioctyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2011.
- HÜMMELGEN, I. A.; ROMAN, L. S.; LIMA, J. R. DE. Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. **Polímeros**, v. 8, n. 3, p. 55–63, 1998.
- KRAFT, A.; GRIMSDALE, A. C.; HOLMES, A. B. Electroluminescent Conjugated Polymers—Seeing Polymers in a New Light. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 37, n. 4, p. 402–428, 1998.
- NAKA, S. et al. High electron mobility in bathophenanthroline. **Applied Physics Letters**, 2000.

NORDÉN, B.; KRUTMEIJER, E. **The Nobel Prize in Chemistry 2000: Conductive Polymers.**

OIDE, M. Y. T. **Sistemas poliméricos semicondutores para aplicação como camada ativa em OLED.** Qualificação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2018.

ONER, I.; VARLIKLI, C.; ICLI, S. The use of a perylenediimide derivative as a dopant in hole transport layer of an organic light emitting device. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 14, p. 6089–6094, 2011.

ORTIZ-CONDE, A. et al. A review of recent MOSFET threshold voltage extraction methods. **Microelectronics Reliability**, 2002.

PRINS, P. et al. Enhanced charge-carrier mobility in β -phase polyfluorene. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, 2006.

REINEKE, S. et al. White organic light-emitting diodes: Status and perspective. **Reviews of Modern Physics**, v. 85, n. 3, p. 1245–1293, 2013.

SANTOS, E. R. **Estudos de tratamentos superficiais em substratos de óxidos transparentes condutivos para a fabricação de dispositivos poliméricos eletroluminescentes.** Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.

TAKIMOTO, H. G. **Estudo de polifluorenos como camada emissora de dispositivos eletroluminescentes eficientes.** Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2013.

THEJO KALYANI, N.; DHOBLE, S. J. Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2012.

THEJOKALYANI, N.; DHOBLE, S. J. Novel approaches for energy efficient solid state lighting by RGB organic light emitting diodes - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2014.

WANG, J. et al. Key issues and recent progress of high efficient organic light-emitting diodes. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 2013.

ZEGHBROECK, B. J. VAN. **Mobility - Resistivity - Sheet Resistance.** Disponível em: <<https://ecee.colorado.edu/~bart/book/mobility.htm>>. Acesso em: 5 jun. 2018.