LEONARDO DIAS CAGNANI

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS POLIMÉRICOS EMISSORES DE LUZ.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola de Engenharia de São Carlos, da
Universidade de São Paulo

Curso de Engenharia Elétrica
com ênfase em Eletrônica

ORIENTADOR: Prof. Edson Gesualdo

São Carlos
2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

C131f

Cagnani, Leonardo Dias
Fabricação e caracterização de dispositivos poliméricos emissores de luz / Leonardo Dias Cagnani ; orientador Edson Gesualdo. -- São Carlos, 2010.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Elétrica com ênfase em Eletrônica) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2010.

1. Dispositivos ópticos. 2. Displays. 3. Encapsulamento eletrônico. 4. LEC. 5. Eletrônica orgânica. I. Título.

Dedicatória

Dedico este trabalho de conclusão de curso especialmente a meus pais por toda a dedicação e esforço que dedicaram a minha educação, sempre me incentivando a superar as dificuldades e buscar meus limites.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a meus pais, Alexandre e Inês, pelo apoio e incentivo por toda minha trajetória acadêmica e pelos conselhos e experiências passados, sem os quais certamente as escolhas tomadas seriam muito mais difíceis. Agradeço também a meus irmãos, Felipe e Arthur, por todos os momentos de desabafos, alegrias e em que me aguentaram falando sobre este trabalho e “os *displays* do futuro”.

Agradeço imensamente ao professor e orientador Edson Gesualdo por toda sua paciência e suporte no decorrer de todo este trabalho, e ao professor Roberto Faria por me acolher no Grupo de Polímeros "Prof. Bernhard Gross" disponibilizando toda a infraestrutura necessária para que este trabalho fosse possível. Aproveito para agradecer a todos os técnicos e secretárias do Grupo de Polímeros pela imensa ajuda que foi prestada e pelos momentos de boa conversa.

Para finalizar agradeço principalmente ao grande amigo e mentor deste projeto Giovani Gozzi (Gigi) por todo o conhecimento e ajuda durante todo o desenvolvimento do trabalho, me apresentando ao mundo da ciência. A todos os moradores da república Chico Lopes, por todos esses anos de convívio, representando para mim mais que amigos, mas uma família. E a todos/as moradores do Parla que tanto me apoiaram durante a escrita deste trabalho.

Sumário

Dedicatória i
Agradecimentos iii
Lista de figuras vii
Lista de siglas ix
Resumo xi
Abstract xiii

Capítulo 1 – Introdução 1
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica 5
2.1 – Estrutura Eletrônica de Polímeros 5
2.2 – Funcionamento do PLED 7
2.3 – Eletrólitos Poliméricos 8
2.4 – Propriedades da LEC 10
2.5 – Aplicação em Displays 12
Capítulo 3 – Materiais e Métodos 15
3.1 – Blenda: Eletrólito Polimérico 15
3.2 – Deposição de Filmes Finos 16
3.3 – Caracterização das LECs 17
Capítulo 4 – Resultados 19
4.1 – Preparação de Amostras 19
4.2 – Caracterização Morfológica 20
4.3 – Dinâmica de Operação 22
4.4 – Caracterização DC para Diversas Espessuras 24
4.5 – Caracterização DC para Diversas Concentrações de Sal 26
4.6 – Fabricação de Dispositivos Encapsulados com Emissão Azul, Verde e Vermelha (RGB: Red – Green – Blue). 30
4.6.1 – Encapsulamento 30
4.6.2 – Tensão de Operação para Dispositivos com Emissão Azul, Verde e Vermelha. 32
Capítulo 5 – Conclusão 35
Proposta para Trabalhos Futuros 35
Referências Bibliográficas 37

Lista de figuras

Figura 1: Diagrama esquemático das energias do orbital atômico e de moléculas compostas por 2, 3 e infinitos átomos do mesmo elemento. 5
Figura 2: Representação esquemática dos orbitais numa ligação dupla C=C. (23) 6
Figura 3: Diagrama esquemático dos níveis energéticos do orbital pz do carbono, da dupla ligação do acetileno e do poliacetileno. (24) 6
Figura 4: (esquerda) Arquitetura de um PLED; (direita) esquema energético de um PLED. 7
Figura 5: Vista da estrutura na coordenada c. Grupos CF3SO3 estão sombreados e as coordenações em torno de um Li+ são mostradas em linha tracejada. 8
Figura 6: Curvas de defasagem REDOR para amostras de PEO contendo triflato de lítio na proporção em massa de 20:1 respectivamente. (38) 9
Figura 7: (esquerda) Potencial de ligação do átomo de Li ao TriLi perturbado por diversos campos elétricos; (direita) Diagrama de Ahrrenius para VOP de LECs compostas por PEO/TriLi/polímero semicondutor na proporção em massa (45/45/10). (37) 9
Figura 8: Distribuição de lítio (quadrados), flúor (círculos) e carbono (triângulos) no filme sobre ITO com eletrodos de alumínio evaporado. (39) 10
Figura 9: Diagrama de níveis de energia para uma LEC sobre tensão. (acima) Para tensão abaixo da necessária para formação da junção e (abaixo) para tensão acima da necessária para formação da junção. (40) 11
Figura 10: Imagens de SKPM para uma LEC de MDMO-PPV dopada com TriLi; (a) imediatamente após aplicada tensão, (b) 5 minutos de aplicação de tensão, (c) com Os dois contatos aterrados. (d-f) tensão sobre a região, (g-i) campo elétrico. (41) 12
Figura 11: Esquemático de matriz passiva (direita) e matriz ativa (esquerda) 13
Figura 12: Circuito simples de um pixel em matriz ativa. 13
Figura 13: a – Fórmula química do polímero ADS_GE 108; b – do poli óxido de etileno; c – do triflato de lítio. 15
Figura 14: Representação da técnica de spin-coating. 16
Figura 15: Porta-amostra utilizado durante as medidas elétricas. 18
Figura 16: Ânodo de ITO sobre vidro. 19
Figura 17: Arquitetura das LECs fabricadas. 20
Figura 18: Imagens microscópicas de amostras preparadas a diferentes frequências de centrifugação. 21
Figura 19: Perfilômetria de impurezas de um filme de eletrólito polimérico. 21
Figura 20: (a) Perfilômetria em degraus feitos para medir a espessura de filmes de eletrólito polimérico depositados a diferentes frequências de centrifugação; (b) espessura dos filmes como função da frequência de centrifugação. 22

Figura 21: Curva 1 (superior) – pulso gerado pelo PWM com frequência de 5 Hz, Curva 2 (inferior) – resposta luminosa da LEC ao sinal. 23
Figura 22: Curva 1 (superior) – pulso gerado pelo PWM com frequência de 10Hz, Curva 2 (inferior) – resposta luminosa da LEC ao sinal 23
Figura 23: Resposta luminosa das LECs para excitação de 100 Hz (a) e 1 MHz (b). .. 24
Figura 24: Tensão x luminância para diferentes espessuras. 24
Figura 25: Comprimento de onda absorvida e emitida pelo polímero, medida (a) e informada pelo fabricante (b). 25
Figura 26: Corrente x tensão para diferentes concentrações de sal. 26
Figura 27: Fator de retificação x tensão para diferentes concentrações de sal. 27
Figura 28: Luminância x corrente para diferentes concentrações de sal. 28
Figura 29: Concentração x eficiência para diversas concentrações de sal. 29
Figura 30: (a) Tensão x luminância para diversas concentrações de sal; (b) Concentração x tensão de operação 29
Figura 31: Arquitetura do dispositivo LEC encapsulado. 31
Figura 32: Espectroscopia de emissão UV-Vis da lâmpada ultravioleta. 31
Figura 33: Tensão x luminância obtidas de 9 LECs azuis (a); Tensão x luminância obtidas de 9 LECs vermelhas (b). 32
Figura 34: Relação entre energia de gap e tensão de operação dos dispositivos. 33
Figura 35: Tempo de vida medido por 4 dias e projeções de decaimento luminoso. ... 34
Figura 36: (a) Dispositivos encapsulados, com emissão verde, azul e vermelho; (b) LEC azul em operação. 34

Lista de siglas

LEC	Célula eletroquímica emissora de luz
CRT	Tubo de raios catódicos
LCD	Display de cristal líquido
PVDF	poli(fluoreto de vinileno)
PLED	Diodo emissor de luz polimérico
PPV	poli(p-fenilenovinileno)
CES	*Consumers Electronics Show*
EUA	Estados Unidos da América
CDT	*Cambridge Display Technology*
PEO	polióxido de etileno
HOMO	*High Occupied Molecular Orbital*
LUMO	*Low Unoccupied Molecular Orbital*
LED	Diodo emissor de luz
ITO	Óxido de estanho e índio
MEH-PPV	poli(metóxi, metil-hexilóxi-*p*-fenileno vinileno)
NMR	*Nuclear Magnetic Resonance*
SIMS	*Secondary ion mass spectroscopy*
SKPM	*Scanning Kelvin Probe Microscopy*
OLED	Diodo emissor de luz orgânico
AMOLED	Matriz-ativa de diodos emissores de luz orgânicos
PWM	*Pulse-Width Modulation*
PPP	poly (para phenylene)
UV-Vis	Ultravioleta - visível
UV	Ultravioleta
RGB	*Red – Green - Blue*

Resumo

Atualmente a eletrônica orgânica já está presente em *displays* de celulares e *gadgets* e tem grandes chances de entrar em breve na disputa pelo mercado de televisores apresentando vantagens em relação ao consumo de energia, contraste e ângulo de visão, além de criar novos mercados com a confecção de *displays* maleáveis, descartáveis e fabricados inteiramente com material orgânico, que pode ser processado em solução. Um dos fatores limitantes à utilização desta tecnologia é a baixa reprodutibilidade, já que para garantir uma baixa tensão de operação e um bom tempo de vida os dispositivos são produzidos pela impressão de diversas camadas. Neste trabalho fabricamos LECs (*Light Emitting Eletrochemical Cells)* por estas apresentarem baixa tensão de operação e uma baixa influência da espessura e dos eletrodos em suas propriedades optoeletrônicas. Neste trabalho demonstramos que dispositivos com concentração do sal acima de 2% em massa se comportam como LECs demonstrando que a resposta luminosa das amostras é indiferente a variações da espessura do filme depositado e da natureza dos contatos. Contudo a maior eficiência energética se deu para a concentração de 1% de sal apresentando luminância superior a 50 cd/m^2 para tensão de 8 V. Estes dispositivos tiveram um tempo de vida estimado em 10.000 h, podendo ultrapassar este valor. Por fim foram fabricadas LECs nas cores azul, verde e vermelha operando com tensões de 4,2, 3,7 e 3,3 V respectivamente, e realizado o encapsulamento destes dispositivos para que os mesmos pudessem operar em atmosfera ambiente sem sofrer degradação pelo contato com o oxigênio.

Palavras Chave: Eletrônica orgânica, *display*, LEC, encapsulamento.

Abstract

Currently organic electronics is already present in displays of mobile phones and gadgets and is likely to come soon in contention for the TV market with advantages in relation to energy consumption, contrast and viewing angle, and create new markets with the production of flexible displays, disposable and manufactured entirely with organic material, which can be processed in solution. One factor limiting the use of this technology is the low reproducibility, since to ensure a low operating voltage and a good lifetime devices are produced by printing multiple layers. In this paper we manufactured LECs (Light Emitting Electrochemical Cells) by these present low operating voltages and a low influence of thickness and electrodes in optoelectronic properties. In this work we demonstrate that devices with salt concentration above 2% behave as LECs showing that luminous response of the samples are indifferent to variation in thickness of the deposited film and the nature of the contacts. However the most energy efficient is given for the concentration of 1% salt featuring more than 50 cd/m2 luminance to 8 V voltage. These devices have an estimated lifetime of 1000 h and may exceed this value. Finally LECs were manufactured in blue, green and red with operating voltages of 4.2, 3.7 and 3.3 V respectively, and performed the encapsulation of these devices so that they could operate in air without degradation by contact with oxygen.

Key word: Organic electronic, display, LEC, encapsulation.

Capítulo 1 – Introdução

No ano de 1925 John Logie Baird [1] desenvolveu a primeira tela de projeção de imagens, que consistia em um tubo de néon com um disco giratório mecânico. Este dispositivo produzia uma imagem vermelha do tamanho de um selo postal. Anos mais tarde Karl Ferdinand Braun projetou imagens em uma tela cátodo-luminescente com tubos de raios catódicos (*Cathodic Ray Tubes* - CRT's) [2]. Recentemente esta tecnologia foi substituída por telas de cristal líquido (*Liquid Crystal Displays* - LCD's) que apresentam menor espessura, melhores definições e taxas de contraste [3]. Porém essas telas necessitam de iluminação constante, *backlight*, que resulta em um alto consumo de energia. Devido ao fato dessa tecnologia apresentar uma matriz de cristal liquido em frente ao *backlight* também há prejuízo quanto ao ângulo de visão destas telas.

Atualmente as telas de LCD dominam o mercado mundial em vendas, ultrapassando o número de telas com raios catódicos [4]. Porém a exigência pelo consumo de energia cada vez menor tem limitado novas aplicações desta tecnologia, que atualmente tem resolvido esse problema diminuindo o consumo de suas *backlights*, onde há o maior consumo de energia dos aparelhos.

Como alternativa, os dispositivos de eletrônica orgânica, principalmente aplicados na área de telas de projeção de imagens, têm mostrado diversas vantagens em relação ao consumo energético, ângulo de visão, custo, e aplicabilidades quando comparados a materiais inorgânicos. Desse modo, o novo foco de estudos na busca por melhor eficiência energética tem se voltado para o uso de materiais e dispositivos poliméricos. Estes materiais, a principio usados em elétrica e eletrônica como isolantes, devido à sua alta resistividade elétrica e facilidade de processamento, começaram a mudar esse quadro no início dos anos 70 quando se descobriu que o poli(fluoreto de vinileno) (PVDF) apresentava ferroeletricidade intrínseca e consequentemente alta atividade piro e piezoelétrica [5].

Outro marco no estudo dos materiais poliméricos ocorreu acidentalmente no laboratório do Prof. H. Shirakawa no ano de 1977 quando filmes de poliacetileno dopado apresentaram um brilho metálico e alta condutividade elétrica, características muito diferentes das já vistas até então para tais materiais [6]. Esta descoberta fez com que os professores A. G. MacDiarmid e A. J. Heeger se juntassem a Shirakawa para investigar as propriedades desse material polimérico levando-os ao Nobel da Química de 2000 devido aos avanços científicos provenientes desse estudo. Inicialmente os três pesquisadores doparam o polímero com iodo e obtiveram filmes dourados e com condutividade elétrica bilhões de vezes maior que a obtida com o material sem dopagem. Isso alavancou o estudo de diversos outros materiais poliméricos na década de 80 que tinham sua condutividade aumentada quando dopados quimicamente [7], [8].

No início dos anos 90, na Universidade de Cambridge - UK, o grupo do Prof. R. Friend fabrica os primeiros diodos emissores de luz poliméricos (*polymer light-emiting diodes* – PLEDs*)* usando poli(p-fenilenovinileno) (PPV) como camada emissiva [(9)]. Consolidando os polímeros conjugados como materiais ativos na eletrônica e optoeletrônica e intensificando as pesquisas na síntese de novos polímeros e no estudo de suas características condutoras e luminescentes [(10) (11) (12)]. Estes estudos colocaram os PLEDs como fortes candidatos a substituir as tecnologias anteriores de semicondutores em telas de projeção de imagens devido à sua alta eficiência, baixa tensão de operação, amplo ângulo de visão e emissão em vários comprimentos de onda do espectro visível (correspondendo ao amarelo, laranja, vermelho, verde, azul e violeta) [(13)].

Desde então grandes empresas de eletrônica como Samsung, Sony, Kodak, Philips, DuPont, entre outras, iniciaram altos investimentos neste setor, e atualmente já oferecem no mercado diversos produtos com o uso de tal tecnologia. Apresentadas originalmente como protótipos em grandes feiras mundiais de eletrônica, telas utilizadas em aparelhos celulares e *gadgets* já são uma realidade em diversos produtos hoje [(14), (15), (16)]. No último ano, durante a CES (Consumers Electronics Show) 2009 em Las Vegas-EUA, foram apresentados novos protótipos, principalmente por parte das gigantes asiáticas, Samsung e Sony, evidenciando o potencial da eletrônica orgânica como telas coloridas flexíveis [(17)], que abrem um leque de possibilidades que abrange *notebooks* com tela transparente [(18)]. Atualmente já se pensa em telas adesivas para superfícies irregulares, telas transparentes (dupla-face) para aplicação em janelas, displays e em para-brisas, além de novos tipos de lâmpadas [(19)] para arquitetura e decoração.

Porém, todas estas vantagens dos materiais orgânicos sobre as atuais tecnologias esbarram em uma desvantagem até agora limitante ao seu uso comercial. Devido a seus mecanismos de injeção de carga os PLEDs com uma única camada polimérica e eletrodos pouco reativos (mal casados), sofrem forte degradação levando a um tempo de vida muito reduzido. Para se obter um melhor mecanismo de injeção, é necessário que o nível de Fermi dos eletrodos tenha energia próxima à dos orbitais do material polimérico. Seguindo este pensamento o material mais adequado a ser usado como cátodo (eletrodo emissor de elétrons) seria o cálcio (Ca), porém este é altamente reativo ao oxigênio e demanda sofisticada tecnologias de deposição e encapsulamento devido a sua alta reatividade. Alternativamente utiliza-se o Al como cátodo, já que este apresenta baixa reatividade. Contudo este metal confere uma barreira de potencial para a injeção de elétrons de aproximadamente 1 eV. Assim, com o uso de eletrodos de alumínio ocorre um desbalanceamento entre elétrons e lacunas injetados, comprometendo a eficiência e durabilidade do dispositivo. Em materiais poliméricos, os portadores de carga negativa apresentam menor mobilidade que os que carregam carga elétrica positiva. Desta forma a recombinação de carga e emissão de luz ocorre próxima ao cátodo metálico, promovendo um super aquecimento na região catalisando a degradação deste eletrodo. Este problema foi

resolvido pela (*Cambridge Display Technology*) CDT com a deposição de uma fina (~80 nm) camada de óxido de bário entre as camadas, injetora de lacunas e semicondutora. Esta camada isolante faz com que a recombinação de carga seja promovida em seu arredor preservando a integridade dos eletrodos. Contudo a deposição de várias camadas torna o processo de fabricação dos dispositivos custoso e pouco reprodutível. Além disso, PLEDs sofrem forte influência do campo elétrico, deste modo de sua espessura, exigindo extremo controle deste parâmetro para que se garanta uniformidade. Estas características dos PLEDs ainda inviabilizam sua comercialização em larga escala e a baixo custo.

Como alternativa à solução do problema do tempo de vida e eficiência de dispositivos poliméricos emissores de luz com cátodo pouco reativo (Al) utilizamos a tecnologia de LEC (*ligth emitting electrochemical cell*) polimérica. Estes dispositivos apresentam baixa tensão de operação e pouca dependência entre suas propriedades eletro-óticas e a espessura dos dispositivos, além de apresentarem indiferença aos eletrodos [(20)]. As LECs foram fabricadas a partir de uma blenda emissora de luz em solução. Esta blenda se comporta como um eletrólito polimérico de matéria condensada e é composta por um polímero semicondutor (ADS_GE – polifluoreno-derivado emissor de luz verde) e por um eletrólito polimérico de PEO (polióxido de etileno) e TriLi (triflato de lítio). Nas LECs os portadores iônicos promovem a dopagem eletroquímica do material semicondutor resultando em uma configuração PIN (*p*-dopado/Intrínseco/*n*-dopado), onde as regiões dopadas são condutoras e não apresentam barreira de potencial com os eletrodos. Além disso, a camada intrínseca, onde ocorre a emissão de luz, se situa distante dos eletrodos inibindo a degradação dos dispositivos.

Neste trabalho foram fabricados dispositivos com diversas espessuras e concentrações de sal, mostrando que entre 1 e 2% TriLi os dispositivos já operam independentemente dos eletrodos e espessura, além de apresentar boa luminância (~ 50 cd/m^2 a 8 V). A durabilidade destes dispositivos foi estimada como superior a 10.000 h podendo ultrapassar este valor. Deste modo, o dispositivo orgânico proposto apresenta potencial para aplicação comercial (boa durabilidade e luminância), podendo ser fabricado por técnicas elementares como deposição por *spray*, já que contam apenas com uma camada polimérica para a qual não se exige alto rigor quanto a espessura nem especificidade quanto ao material dos eletrodos, podendo estes serem fabricados com outros materiais poliméricos dopados ou nano colóides que podem ser depositados pela técnica de deposição por *spray*. Considerando que os pilares para a fabricação de dispositivos de baixo custo são: processamento simples, pouco desperdício de material e baixo custo de matéria prima, pode-se dizer que a menos do alto custo dos substratos de ITO, que pode ser substituído por grafeno [(21)], as LECs apresentam um grande potencial para compor dispositivos de eletrônica descartável.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

Para explicar as variações das características apresentadas pelos dispositivos precisa-se compreender os mecanismos que explicam seu funcionamento. Neste sentido será descrito nas próximas páginas deste trabalho, as propriedades semicondutoras dos polímeros luminescentes (**Seção 2.1**), sua aplicabilidade em dispositivos emissores de luz (PLED) (**Seção 2.2**), as propriedades do polímero condutor iônico (PEO + TriLi) que será misturado ao polímero luminescente (**Seção 2.3**) e como pode-se descrever a operação das células eletroquímicas emissoras de luz poliméricas (LECs), além da influência de fatores como espessura e natureza dos contatos na sua operação (**Seção 2.4**). Também será discutido as aplicações destes dispositivos em *displays* comerciais, abrangendo matrizes passiva e ativa (**Seção 2.5**).

2.1 – Estrutura Eletrônica de Polímeros

Conforme descrito por Feynman em seu livro intitulado "Física III: Mecánica cuántica" [22] a ligação entre dois átomos resulta em dois estados moleculares que recebem o nome de orbitais ligante (σ) e antiligante (σ*) da molécula. O número de orbitais gerados nas ligações é igual ao número de átomos ligados como mostra a **figura 1.** Então para ligações com grande número de átomos, estes orbitais se encontram com energia muito próxima, formando uma banda de energia.

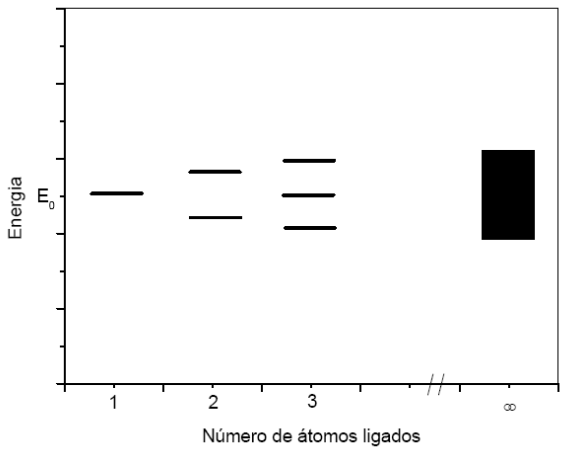

Figura 1: Diagrama esquemático das energias do orbital atômico e de moléculas compostas por 2, 3 e infinitos átomos do mesmo elemento.

No caso de polímeros conjugados os átomos de carbono apresentam ligações duplas e simples se alternando, gerando com isso um total de duas ligações σ e uma ligação π, oriunda dos orbitais p_z. A representação esquemática desta ligação dupla C=C pode ser observada na **figura 2.**

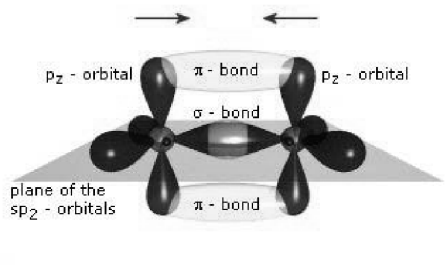

Figura 2: Representação esquemática dos orbitais numa ligação dupla C=C. [23]

Como as ligações σ e π apresentam diferentes tamanhos, as bandas oriundas dos orbitais π e π*, resultado da abertura da degenerescência dos orbitais p_z, são: uma completamente preenchida e a outra completamente vazia e não se interceptam, resultando em um novo *gap* de energia. Com a ligação de diversas dessas moléculas temos a formação de bandas de energia nos orbitais π ligante (HOMO – *High Occupied Molecular Orbital*) e π* antiligante (LUMO – *Low Unoccupied Molecular Orbital*) e um *gap* entre elas de alguns elétrons volts, como pode ser observado na **figura 3**.

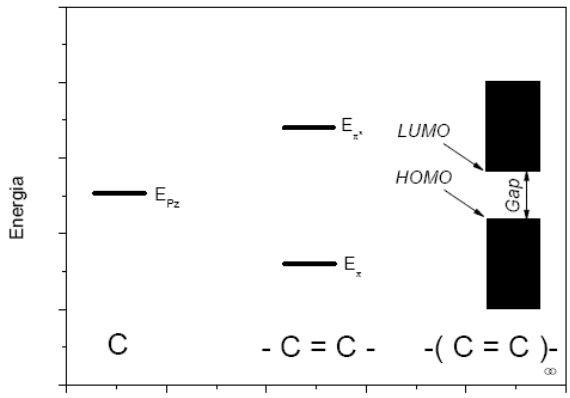

Figura 3: Diagrama esquemático dos níveis energéticos do orbital pz do carbono, da dupla ligação do acetileno e do poliacetileno. [24]

Estas moléculas individualmente são semicondutores lineares apresentando processos de excitação e recombinação análogos ao de semicondutores inorgânicos. No processo de excitação um elétron é removido do nível energético HOMO para um estado da banda de condução. Na emissão, esse elétron decai do LUMO ao seu estado inicial, perdendo parte de sua energia em forma de luz e

parte vibração das cadeias poliméricas (fônons). Deste modo, quando a transição entre bandas ocorre, a energia emitida é, em princípio, a energia de *gap* do material [25].

2.2 – Funcionamento do PLED

As propriedades dos semicondutores poliméricos possibilitam a fabricação de LEDs de hetero-junção utilizando estas moléculas [26]. A arquitetura básica de PLED assim como seu esquema energético estão apresentados na **figura 4**.

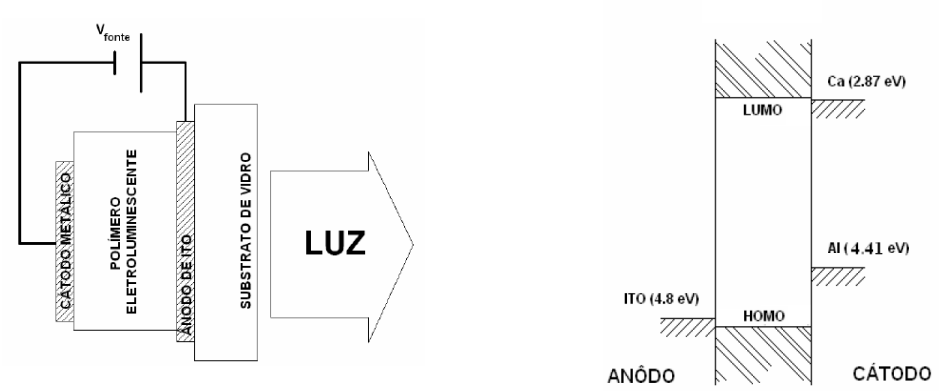

Figura 4: (esquerda) Arquitetura de um PLED; (direita) esquema energético de um PLED.

Para que haja eletroluminescência em um PLED é necessária a injeção de lacunas por parte do ânodo e de elétrons por parte do cátodo no HOMO e LUMO da camada polimérica, respectivamente. A emissão de luz decorre da recombinação destes portadores e tem comprimento de onda relacionado à energia do *gap* das moléculas. Para que haja injeção dos portadores de carga, estes devem transpor as barreiras de potencial de interface dada pela diferença de energia entre o nível de Fermi do eletrodo e o orbital molecular (HOMO para lacunas e LUMO para elétrons). Em geral os mecanismos de injeção de carga a temperatura próxima da ambiente e pequena barreira de potencial de interface é promovido por *hopping* e para baixas temperaturas e elevadas barreiras de potencial de interface por tunelamento, deste modo a injeção será sempre menor quanto mais elevada for a barreira de potencial de interface, tanto para o tunelamento quanto para o *hopping*.

O eletrodo transparente de um PLED é comumente fabricado com óxido de estanho e índio (ITO) que apresenta barreira de potencial de ~0,4eV com o nível HOMO do MEH-PPV (poli(metóxi, metil-hexilóxi-*p*-fenileno vinileno)), por exemplo, e ~1,8eV com o LUMO do mesmo material e por este motivo é um bom injetor de lacunas. Da mesma forma procura-se um cátodo com energia de Fermi que mais se aproxima do nível LUMO dos polímeros luminescentes. Os materiais mais indicados para se utilizar são, o cálcio e o magnésio, mas em contrapartida são materiais altamente reativos ao oxigênio, dando lugar a outros compostos metálicos como: ligas de Mg/Ag [27], Al combinado com metais alcalinos [28], camadas de LiF [29], [30], [31], CsF [32], MgO, Al_2O_3 [33] e NaCl [34] .

Porém o alumínio apresenta barreira de potencial de interface de ~0,8eV e 1,4eV com o HOMO e LUMO do MEH-PPV, respectivamente. Por este motivo a injeção de lacunas é muito mais intensa que a de elétrons causando um desbalanceamento entre os tipos de portadores injetados que compromete tanto a eficiência quanto durabilidade do dispositivo. Como solução a este problema propõe-se o uso de camadas injetoras de elétrons que apresentam nível LUMO ou estados localizados com energias entre a do nível de Fermi do ânodo e do LUMO do polímero emissor de luz, facilitando deste modo a injeção de carga que é promovida por efeito tipo escada [35]. Além disso, a injeção pode ser facilitada devido à atenuação da barreira de potencial de interface quando a camada injetora é composta por um material polar [36].

2.3 – Eletrólitos Poliméricos

Os polímeros condutores iônicos são foco de diversos estudos devido a suas aplicabilidades em *displays*, células de energia e baterias de estado sólido de lítio. Devido a possibilidade de se preparar com estes materiais, filmes finos, flexíveis e bons condutores iônicos, o interesse se foca no desenvolvimento de dispositivos completos, que poderiam ser fabricados por processos automatizados de deposição de filmes como *spray*. Uma alternativa utilizada hoje como eletrólito polimérico consiste na complexação do sal triflato de lítio em polióxido de etileno (PEO). No artigo publicado por Lightfoot e colaboradores [37] eles descrevem a estrutura cristalina formada da ligação do íon de lítio e do ânion do triflato ao PEO, através de experimentos de difração de raios-X onde demonstra que esses eletrólitos são complexos de coordenação colunar com cadeias de íons Li^+ sendo coordenadas por oxigênios de éter (C-O-C) e ânions do triflato ($-CF_3$), conforme **figura 5**.

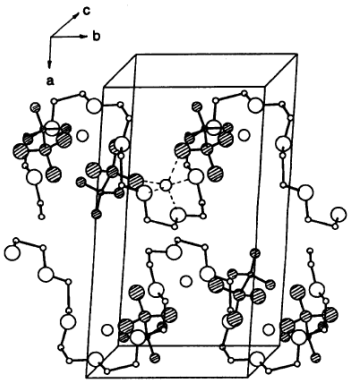

Figura 5: Vista da estrutura na coordenada c. Grupos CF_3SO_3 estão sombreados e as coordenações em torno de um Li^+ são mostradas em linha tracejada.

Experimentos de ressonância nuclear magnética (NMR) [38] demonstram, que quando complexados por PEO, os átomos de Li estão a 3,25 Å da molécula, como mostra a **figura 6**.

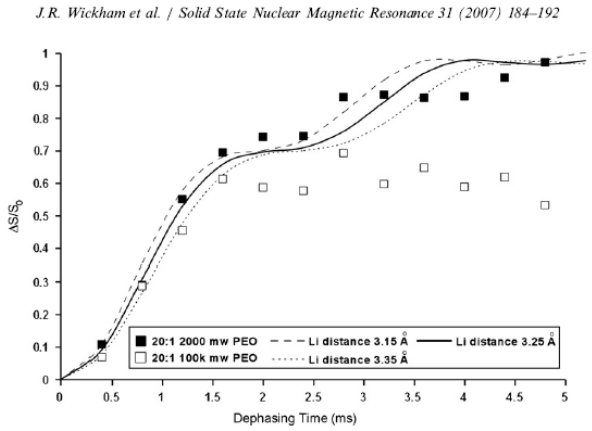

Figura 6: Curvas de defasagem REDOR para amostras de PEO contendo triflato de lítio na proporção em massa de 20:1 respectivamente. [38]

Na **figura 7**, são apresentadas simulações do potencial de ligação do átomo Li ao TriLi, além de curvas da tensão de operação obtidas de dispositivos baseados em eletrólitos poliméricos, que comprovam as medidas de NMR correlacionando a distância de ligação do átomo de lítio com sua energia de ligação e consequentemente a de ativação da dissociação iônica (tensão de operação).

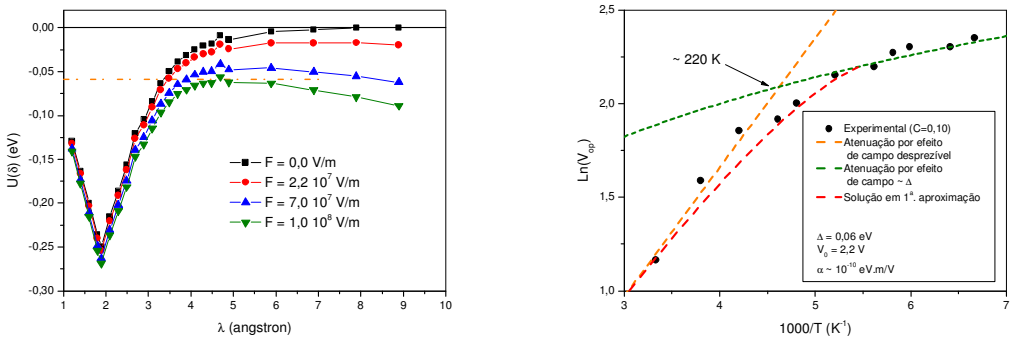

Figura 7: (esquerda) Potencial de ligação do átomo de Li ao TriLi perturbado por diversos campos elétricos; (direita) Diagrama de Ahrrenius para VOP de LECs compostas por PEO/TriLi/polímero semicondutor na proporção em massa (45/45/10). [39]

Para provar essa dissociação iônica no eletrólito polimérico e sua influência sobre a operação de dispositivos fabricados com a solução deste com polímero luminescente um grupo de pesquisadores austríacos mediu a distribuição dos íons no interior do filme por espectroscopia de massa iônica secundária (SIMS) [39]. Na **figura 8** podemos observar esta dissociação, constatando que os íons Li^+ se situam predominantemente nas proximidades do ITO e que os ânions do triflato ($-CF_3$) estão em torno do eletrodo de alumínio.

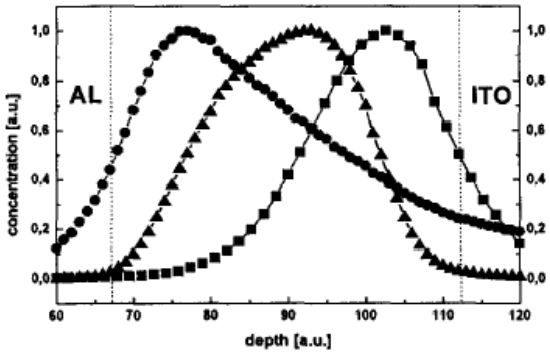

Figura 8: Distribuição de lítio (quadrados), flúor (círculos) e carbono (triângulos) no filme sobre ITO com eletrodos de alumínio evaporado. [39]

2.4 – Propriedades da LEC

A principal dificuldade na fabricação de PLEDs se encontra em utilizar eletrodos com função trabalho próxima dos níveis de energia do material polimérico (HOMO para catodo e LUMO para anodo), de modo a atingir baixas tensões de operação e maior eficiência. As células eletroquímicas emissoras de luz (LECs) se apresentam como uma alternativa aos PLEDs, principalmente por possuir um eletrólito polimérico dissolvido junto ao polímero semicondutor luminescente, que como visto na seção anterior (**2.3**), perante a um campo elétrico acumula grandes concentrações de íons (Li^+) e cátions ($-CF^3$) junto dos eletrodos do dispositivo. Desta forma há dopagem eletroquímica do polímero semicondutor por interação com os íons [40] gerando uma junção PIN (*p*-dopado/Intrínseco/*n*-dopado), que é formada no interior do filme. Estas regiões dopadas são consideradas condutoras assumindo o mesmo potencial elétrico do eletrodos em contato, contribuindo assim para um deslocamento da região de emissão de luz para o centro do filme. Devido a esta característica as LECs não dependem fortemente dos eletrodos utilizados em sua fabricação, nem de sua espessura, operando a baixas tensões e com boa durabilidade mesmo para dispositivos de uma única camada, em contraposição aos PLEDs. Estas características afirmam que processos de fabricação industrial simples, como *spray deposition*, podem ser empregados na fabricação de dispositivos poliméricos emissores de luz de baixo custo, assegurando características como flexibilidade.

Em seu artigo, Smith [20] apresenta um modelo teórico para descrever o funcionamento das LECs baseado em cinco espécies de interesse: elétrons, buracos, anions, cátions e moléculas associadas do sal. Também são considerados que os contatos são ôhmicos para elétrons e buracos, e bloqueantes para anions e cátions. Este modelo foi obtido em duas etapas, primeiramente foram determinadas as equações de equilíbrio do dispositivo sem a aplicação de tensão sobre o mesmo, e posteriormente foram determinadas as equações provenientes da operação do dispositivo com aplicação de tensão estacionária. Desta forma foi demonstrado que

quando aplicada uma pequena tensão sobre a LEC a queda de tensão sobre os contatos aumenta e o centro do dispositivo permanece com carga neutra e sem campo, porém quando a tensão aplicada se torna grande o suficiente há a formação de uma junção no centro do dispositivo como mostra a **figura 9**.

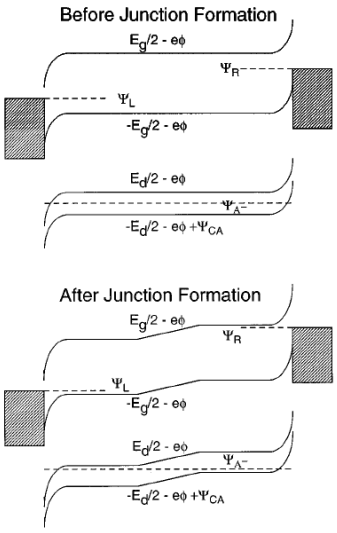

Figura 9: Diagrama de níveis de energia para uma LEC sobre tensão. (acima) Para tensão abaixo da necessária para formação da junção e (abaixo) para tensão acima da necessária para formação da junção. [40]

Nesta figura observa-se também que a energia de *gap* do polímero (E_g) é significativamente maior que as demais grandezas (energia de dissociação do sal (E_d) = 0,6 eV) desta forma a tensão crítica para a formação da junção é próxima a ela ($eV_{OP} \sim E_{gap}$). A parcela de tensão aplicada que não decai sobre a região da junção é decorrente da região dos contatos e necessária ao estabelecimento da dopagem eletroquímica. Este modelo considera uma estrutura onde a função trabalho dos dois contatos é simétrica, porém quando isto não ocorre o modelo prevê que elétrons do eletrodo de menor função trabalho são transferidos para o eletrodo de maior função trabalho equilibrando suas energias de Fermi, porém a carga gerada nesta transferência desloca a região intrínseca do centro do dispositivo e gera um aumento da tensão de operação. Este deslocamento pode ser observado na **figura 10** onde uma tensão de 4 V é aplicada a um dispositivo de MDMO-PPV dopado com TriLi e é medida a variação de tensão no interior do filme [41]. Esta medida foi feita através de escaneamento de microscopia de probabilidade de Kelvin (SKPM), e foi realizada imediatamente a após a aplicação da tensão (**figura 10.a**), com 5 minutos de aplicação de tensão (**figura 10.b**), e para uma amostra com os dois eletrodos aterrados (**figura 10.c**). As duas primeiras medidas mostram que a completa formação da junção no interior do dispositivo se dá instantaneamente após a aplicação da tensão e assume assim um valor estacionário próximo do catodo. Na terceira medida (note-se que a

escala *z* é 7x menor) temos o descarregamento do dispositivo e a energia de dissociação do sal na parte inferior.

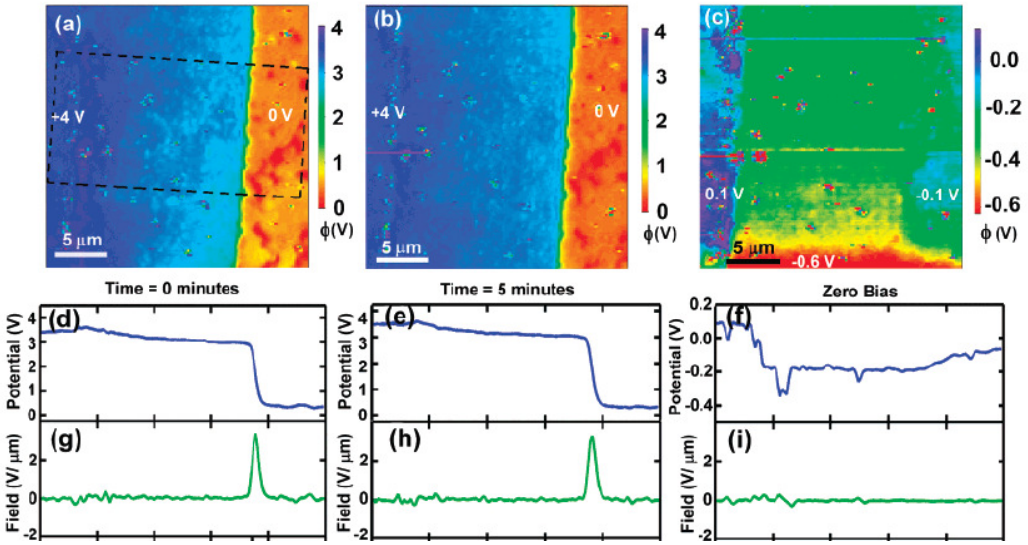

Figura 10: Imagens de SKPM para uma LEC de MDMO-PPV dopada com TriLi; (a) imediatamente após aplicada tensão, (b) 5 minutos de aplicação de tensão, (c) com os dois contatos aterrados. (d-f) tensão sobre a região, (g-i) campo elétrico. [41]

2.5 – Aplicação em Displays

Para aplicação dos OLEDs (*Organic Light Emitting Diodes*) em *displays* tem se duas configurações possíveis e completamente diferentes com relação à complexidade dos dispositivos como um todo, forma de endereçamento de bits, tempo que o LED permanece aceso e métodos de fabricação. Estas configurações são conhecidas como OLED de matriz passiva e OLED de matriz ativa (AMOLED) e estão expressas na **figura 11**. A mais simples de ser fabricada, porém com limitações de aplicação é a matriz passiva, onde os pixels são dispostos entre os contatos em linhas e colunas, e sua operação depende da aplicação de tensão entre estes contatos. Porém esta configuração impossibilita que pixels de linhas diferentes operem ao mesmo tempo podendo assim acender pixels indesejados. Para resolver este problema é feito o endereçamento de bits para que cada linha seja operada de uma vez, acendendo os pixels entre as colunas e a linha em questão. Então a chave desta linha abre, e a da próxima linha fecha permitindo que os pixels desta sejam operados. Este raciocínio se baseia no fato de a visão humana possuir sensibilidade menor que a taxa de atualização de todas as linhas da tela, em torno de 60 Hz, portanto a tela aparece ao observador com uma imagem contínua.

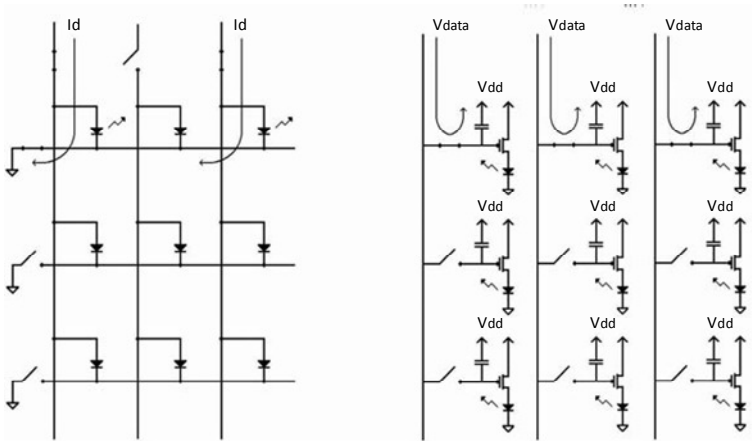

Figura 11: Esquemático de matriz passiva (direita) e matriz ativa (esquerda)

Já nas matrizes ativas cada pixel é um dispositivo isolado e a operação individual deles se dá pela tensão aplicada sobre um transistor que permite o acendimento do pixel, mantendo este aceso por todo o ciclo. Porém esta tecnologia exige métodos de fabricação muito mais complexos, visto que temos necessariamente transistores acoplados a cada pixel, além de capacitores.

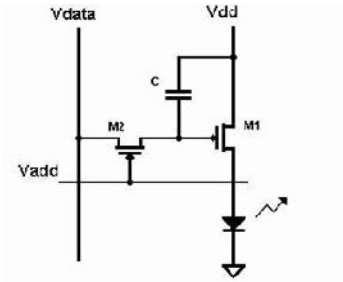

Figura 12: Circuito simples de um pixel em matriz ativa.

Na **figura 12** podemos observar a complexidade que envolve os pixels em uma matriz ativa, onde o transistor M2 trabalha como uma chave de controle, o transistor M1 como uma fonte de corrente e o capacitor C como elemento de armazenamento de bit, que irá controlar o gate de M1 conforme a tensão armazenada. Embora mais complexa que a configuração de matriz passiva, os dispositivos que possuem matrizes ativas apresentam vantagens em eficiência energética, tempo de vida e definição de cores quando comparados aos demais e portanto são os mais cobiçados pela indústria.

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

Os dispositivos emissores de luz foram fabricados a partir de filmes finos poliméricos depositados pela técnica de *spin-coating* em uma câmara de atmosfera de N_2 controlada *Intertec AG*, com concentrações de O_2 e H_2O inferiores a 50 ppm. Neste capítulo serão detalhados os processos envolvidos na solução da blenda eletroluminescente (**Seção 3.1**), técnica utilizada para deposição dos filmes finos (**Seção 3.2**) e equipamentos utilizados para sua caracterização (**Seção 3.3**).

3.1 – Blenda: Eletrólito Polimérico

Os materiais utilizados para a composição das blendas poliméricas foram:

- Eletroluminescente: Polifluoreno ADS_GE 108, fornecido pela *American Dye Source* (**Figura 13-a**);

- Eletrólito polimérico: Poli óxido de etileno com diversas concentrações do sal triflato de lítio (**figura 13-b, 13-c**);

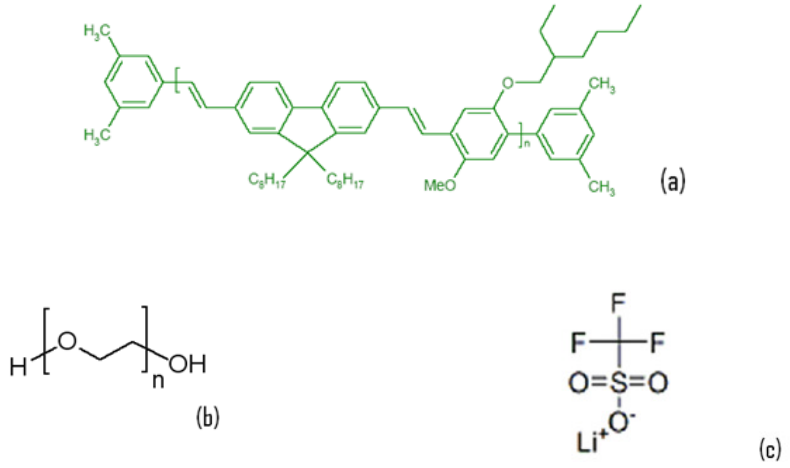

Figura 13: a – Fórmula química do polímero ADS_GE 108; b – do poli óxido de etileno; c – do triflato de lítio.

Os materiais poliméricos foram dissolvidos em clorofórmio a concentrações de 15 mg/ml e 10 mg/ml (ADS_GE e PEO, respectivamente) e foram misturados na proporção de 1:1 em massa. O TriLi foi dissolvido em acetonitrila a concentração de 40 mg/ml. Esta solução foi adicionada a de PEO,

antes de esta ser adicionada ao semicondutor. As relações de volume foram estabelecidas de forma a garantir concentrações de sal 0,2%, 0,5%, 1%, 2%, 5%, 10% e 20% em massa de TriLi em relação a massa polimérica total (PEO + ADS_GE). Todas as soluções foram mantidas em constante agitação através de agitador magnético por tempos superiores à 12h.

Todas as soluções foram preparadas em uma câmara de atmosfera de N_2 controlada *Intertec AG*. Tal equipamento, também conhecido como *Glove-Box*, consiste em uma câmara selada ao ambiente externo que permite o controle e monitoração da quantidade de oxigênio, umidade e pressão da atmosfera interna. Desta forma temos no interior da *Glove-Box* uma atmosfera que propicia condições de processamento dos materiais poliméricos de forma segura, aumentando sua eficiência e reprodutibilidade.

3.2 – Deposição de Filmes Finos

Spin-coating: Nesta técnica o substrato onde se deseja fazer a deposição do filme é fixado sobre uma plataforma giratória através de um *o-ring* pela sucção de uma bomba mecânica de vácuo ligada ao eixo central do equipamento. São ajustados então a frequência e o tempo de rotação, que de acordo com o polímero utilizado determinam espessura do filme desejado e homogeneidade esperada. Após os ajustes necessários a solução polimérica é então depositada sobre o substrato com a utilização de uma pipeta, após o substrato estar coberto por solução o *spinner* (Centrífuga utilizada na técnica de *spin-coating)* inicia a centrifugação do substrato de forma a retirar todos os excessos de polímero e formar um filme fino e homogêneo. Após o tempo pré-determinado de centrifugação os dispositivos são retirados do *spinner* e passam por um tratamento térmico (a 120 ^{o}C) para evaporação do solvente utilizado na solução, como representado na **figura 14**.

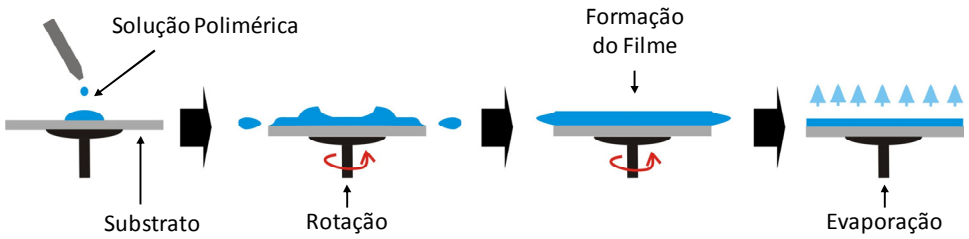

Figura 14: Representação da técnica de *spin-coating*.

3.3 – Caracterização das LECs

Para a caracterização dos filmes e dispositivos contamos com:

- Um gerador de pulso PWM (*Pulse-Width Modulation*) e um osciloscópio (500 MHz), ambos HP, foram utilizados na determinação do tempo de resposta do dispositivo a uma excitação periódica. O equipamento pode ser ajustado para gerar pulsos com tensão e frequência estipuladas no intervalo de mHz a MHz.
- Um perfilômetro *Dektak* que nos permite a medida da altura de degraus feitos nos filmes finos. Este equipamento é capaz de medir espessuras da ordem de 10Å assim como rugosidade e ondulações superficiais em escala também nanométrica.
- Um impedanciômetro *Solartron 1260* associado a uma interface dielétrica fabricada pela mesma empresa, capaz de medir a impedância elétrica real e imaginária de uma amostra (Até TΩ) excitada a diferentes frequências, em um intervalo de 10 mHz a 100 MHz.
- Uma fonte de tensão/corrente elétrica com multímetro acoplado, fabricada pela *Keitlhey*, modelo 2400 e um eletrômetro fabricado pela mesma empresa, modelo 617, associado a um fotodiodo comercial foram utilizados para as medidas de corrente elétrica e eletroluminescência como função do potencial elétrico estacionário aplicado. Este potencial foi variado a uma taxa de 100 e 500 mV/s, para um tempo fixado 1s e após as LECS serem polarizadas a tensão acima da de stress. Estas condições são necessárias para que as LECs operem em estados estacionários.
- Um UV-Vis *Hitashi* e um espectrômetro *Oceanoptics* foram utilizados para medidas de absorção e do espectro de eletroluminescência, respectivamente.

Para a realização das medidas foi utilizado um porta-amostra desenvolvido, onde o dispositivo é fixado e é estabelecido contato elétrico entre os eletrodos da amostra e contatos de Au do porta-amostra. Na **figura 15** podemos ver um esquema do dispositivo alojado no porta-amostra.

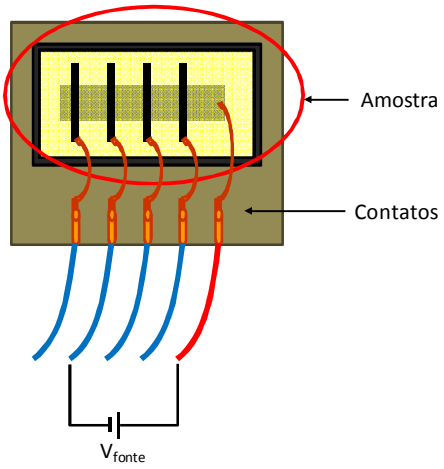

Figura 15: Porta-amostra utilizado durante as medidas elétricas.

Todas as medidas realizadas neste trabalho foram feitas no interior de um criostato blindado que permite manutenção de uma atmosfera de nitrogênio a baixa pressão (~10^{-2} atm). Para se obter esta atmosfera desejada são realizados ciclos de vácuo e de preenchimento com nitrogênio. Esta operação é realizada diversas vezes, para se garantir a menor quantidade de oxigênio e água possível no interior da câmara antes de se iniciar as amostragens.

Capítulo 4 – Resultados

Foram estudadas neste trabalho as propriedades de LECs com eletrodos de ITO (*Indiun Thin Oxide*) e Al, com diversas espessuras e concentrações de sal. Neste capítulo serão descritos os passos envolvidos na fabricação dos dispositivos (Seção 4.1), as características morfológicas dos filmes poliméricos depositados (Seção 4.2), e a resposta das amostras a excitações elétricas (Seção 4.3). Também será descrito o comportamento de operação para diferentes espessuras do filme (Seção 4.4) e concentrações de sal (Seção 4.5). Por fim foram fabricadas matrizes de 3 x 3 pixels nas cores verde, vermelho e azul encapsuladas para estudo de suas tensões de operação em função da energia de *gap* associada a cada cor (Seção 4.6).

4.1 – Preparação de Amostras

As LECs confeccionadas neste trabalho utilizam um ânodo de ITO, adquirido comercialmente, já depositado em finas camadas sobre lâminas de vidro. Para a utilização deste material como substrato para nossos dispositivos é necessário fazer a litografia da área do substrato que permanecerá com ITO para servir de eletrodo. Para isso, é removido o óxido da parte indesejável da lâmina. Neste sentido foram impressas tiras de 5 x 20 mm em folha de papel "couchè" (a mesma utilizada para transferência de circuitos impressos) com o uso de impressora a laser. Estas tiras foram transferidas para o substrato de vidro/ITO com o uso de uma prensa aquecida. Posteriormente fez-se o decapamento do ITO desprotegido com o uso de ácido clorídrico (~2 M) e uma suspensão de Zinco em água, que quando juntos reagem gerando cloreto de Zinco que reage com o ITO desprotegido formando sais de estanho e índio, que por sua vez são solúveis em água [42]. A remoção completa é feita com o auxilio de um “cotonete”. Através desta técnica foi criado o ânodo do dispositivo e seu futuro contato para aplicação de tensão na LEC, como pode ser observado na **figura 16**.

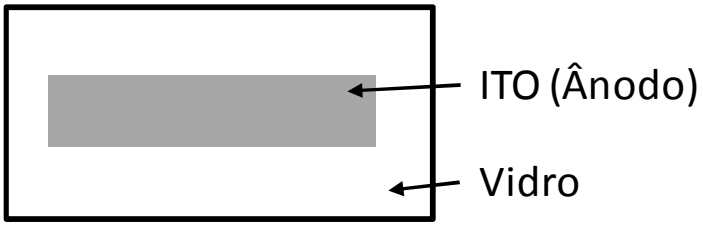

Figura 16: Ânodo de ITO sobre vidro.

A partir do substrato já litografado é feita sua limpeza. Esta se inicia pela imersão dos substratos em solução (1/4 em volume) de água e detergente neutro *Extran* a ~ 80 ^{o}C. A remoção do detergente foi feita por cinco lavagens consecutivas e banho ultrassônico (10 min.) em água ultra pura

(*mili-Q*). Finalmente o resíduo de água é removido por banho em acetona fervente e a secagem é uniformizada com o uso de banho de isopropanol fervente e fluxo de N_2. Com o substrato preparado, foi feita a deposição da camada fina de polímero através da técnica de *spin-coating*. Para finalização dos dispositivos foram depositados os cátodos de Al através da técnica de evaporação à vácuo, que exige treinamento especial para utilização dos equipamentos, e portanto foi desenvolvida pelo técnico responsável do laboratório, José Roberto Bertho, ao qual agradecemos pela colaboração.

Foi escolhido se fazer a deposição de quatro cátodos de 2 x10 mm por dispositivo, de modo a conferir quatro dispositivos com área ativa de 10 mm^2 para futura caracterização das mesmas e testes de reprodutibilidade, como pode ser visto na **figura 17**.

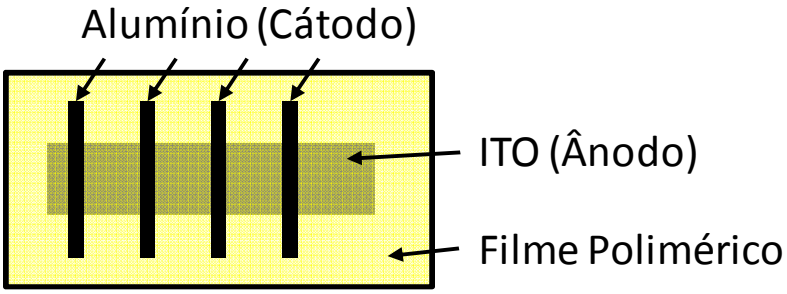

Figura 17: Arquitetura das LECs fabricadas.

4.2 – Caracterização Morfológica

A técnica de *spin-coating* escolhida para a deposição do filme polimérico nos permite variar a espessura deste filme através da velocidade de rotação do spinner. Para este estudo foram fabricadas LECs com filmes de um eletrólito polimérico composto por 49 %, em massa, do polímero semicondutor ADS_GE 108 (**figura 13-a**), 49 % de poli-óxido de etileno (PEO) (**figura 13-b**) e 2 % de triflato de lítio (TriLi) (**figura 13-c**), de modo a garantir sua operação como LEC, depositadas sobre o substrato vidro/ITO a diferentes frequências de rotação ajustadas no *spinner*. As imagens microscópicas destes filmes estão apresentadas na **figura 18**, onde os pontos escuros são impurezas cujos diâmetros foram medidos por perfilometria com 0,2 - 4,0 µm, como mostra a **figura 19**.

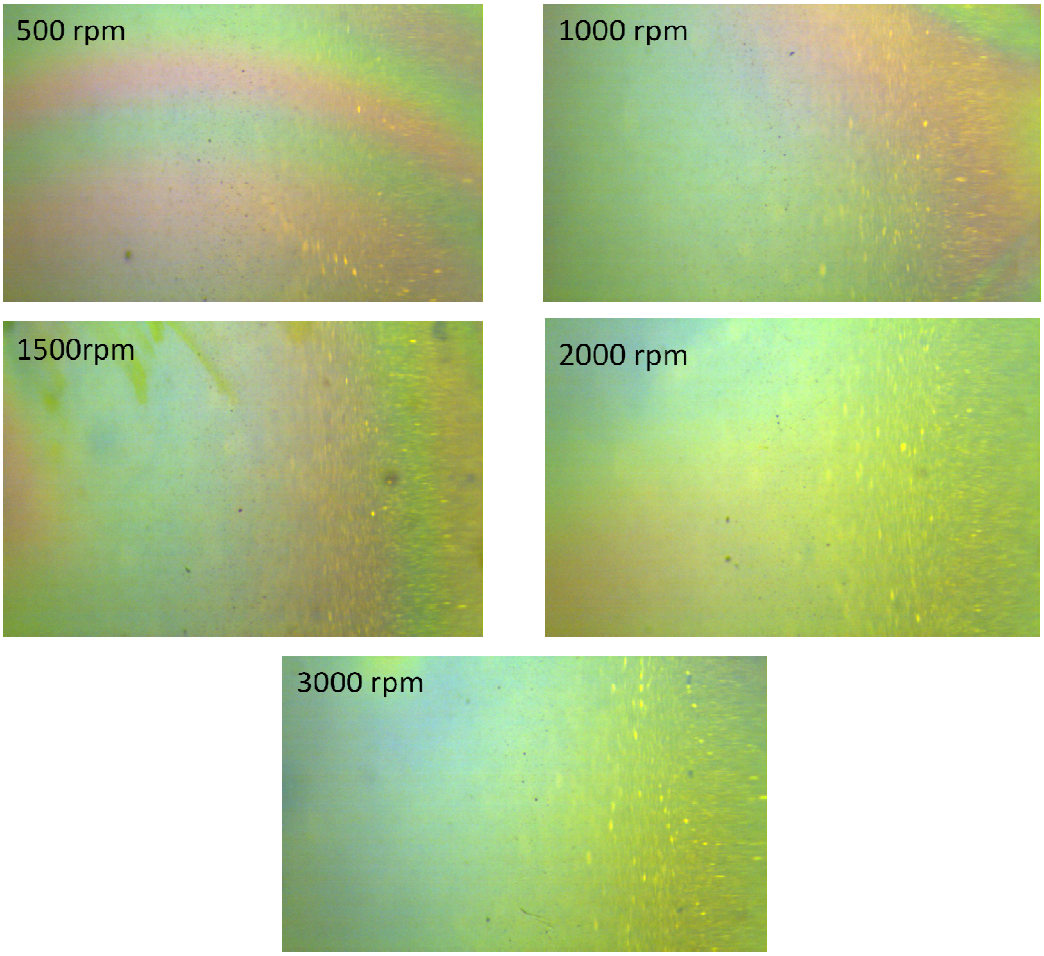

Figura 18: Imagens microscópicas de amostras preparadas a diferentes frequências de centrifugação.

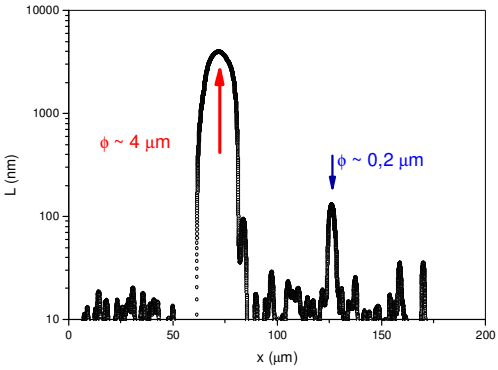

Figura 19: Perfilômetria de impurezas de um filme de eletrólito polimérico.

A partir de um risco feito na amostra com o uso de um bisturi mediu-se as espessuras dos filmes com o uso do perfilômetro, como mostra a **figura 20**, confirmando que a espessura do filme pode ser controlada pela frequência de deposição.

(a) (b)

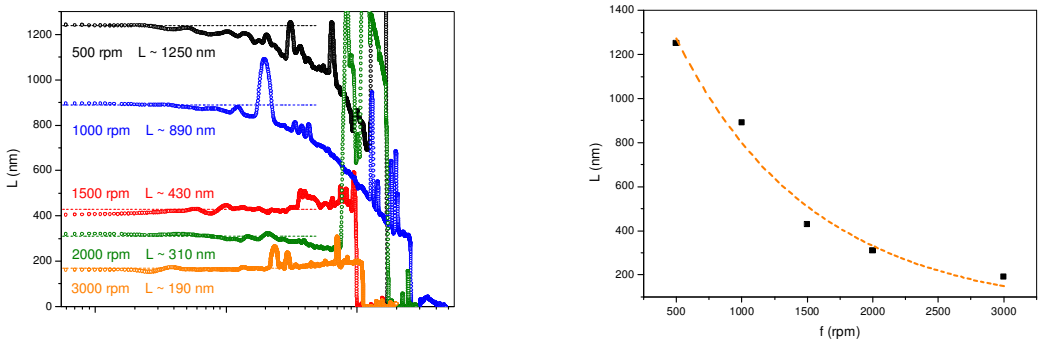

Figura 20: (a) Perfilômetria em degraus feitos para medir a espessura de filmes de eletrólito polimérico depositados a diferentes frequências de centrifugação; (b) espessura dos filmes como função da frequência de centrifugação.

4.3 – Dinâmica de Operação

Para a realização das medidas elétricas dos dispositivos é imprescindível conhecer o tempo de resposta das amostras a uma excitação, de modo a garantirmos um estado estacionário de medida (onde a luminância não varia no tempo). Para determinarmos este tempo foram fabricadas LECs com concentração de 10% em massa de TriLi que foram excitadas por um PWM. Foi medida, com o uso do fotodetector conectado a um eletrômetro Keithley 617 cuja saída analógica foi lida com um osciloscópio HP (500 MHz) com alta impedância de entrada. O equipamento foi ajustado para gerar pulsos de 4 Volts a uma frequência de 5 e 10 Hz e as curvas do sinal gerado pelo PWM e a resposta do dispositivo podem ser observadas na **figura 21 e 22**, onde podemos ver que o acendimento completo da amostra se dá em torno de 30 ms. Este tempo de resposta foi obtido a partir da pré-polarização da amostra acima da tensão de *stress* (acima de 4 V).

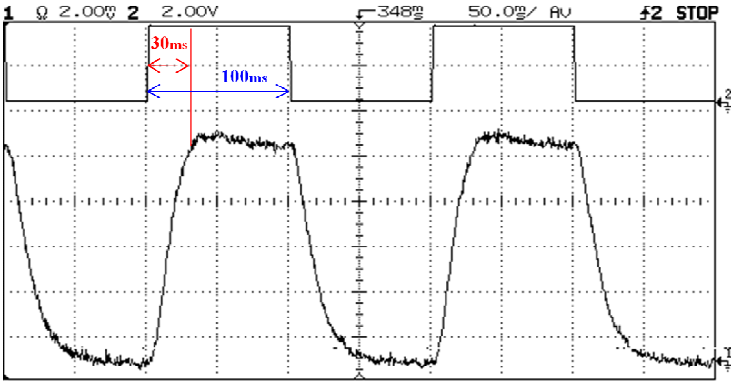

Figura 21: Curva 1 (superior) – pulso gerado pelo PWM com frequência de 5 Hz, Curva 2 (inferior) – resposta luminosa da LEC ao sinal.

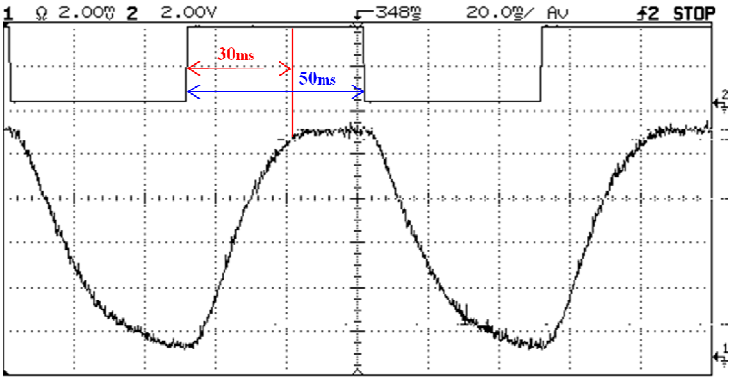

Figura 22: Curva 1 (superior) – pulso gerado pelo PWM com frequência de 10Hz, Curva 2 (inferior) – resposta luminosa da LEC ao sinal.

Desta forma foi utilizado como tempo de espera para a amostragem das medidas um tempo de 1 segundo, 33 vezes superior ao tempo de resposta para garantirmos um estado estacionário de funcionamento dos dispositivos. Outra informação importante que podemos retirar deste experimento diz respeito à frequência máxima na qual pode ser operado, em torno de 30 Hz. Para a fabricação de *displays* comerciais de matriz passiva esta frequência ainda precisa ser dobrada (60 Hz) para que o olho humano não tenha percepção das mudanças de estado do pixel. Em um trabalho lançado em 1999, com participação de cientistas da Áustria, EUA, Austrália, Itália e Alemanha foram estudadas LECs com tempo de resposta da ordem de microssegundos, conseguidas minimizando a separação de fases na camada ativa. Para isso, otimizaram a morfologia de fases da blenda com a adição de uma camada condutora de PPP (poly(para phenylene)) [43].

De modo a estudar a resposta do dispositivo a altas frequências, acima da frequência máxima de operação, o experimento foi refeito para 100 Hz e 1 MHz. Como esperado, a velocidade de transição de estados do dispositivo a estas frequências não permite que a sua resposta seja fiel à excitação aplicada, porém um efeito interessante observado é que a luz emitida pelo dispositivo diminui com o aumento da frequência, porém é mantida mesmo quando o dispositivo está desligado.

Isto se deve ao menor tempo de carregamento da LEC para altas frequências, e pode ser um mecanismo muito útil em aplicações destes dispositivos em *displays*, pois permite um controle da intensidade luminosa pela variação da frequência. Os resultados obtidos estão expressos na **figura 23**, onde os gráficos estão expressos na mesma escala de luminância.

(a) (b)

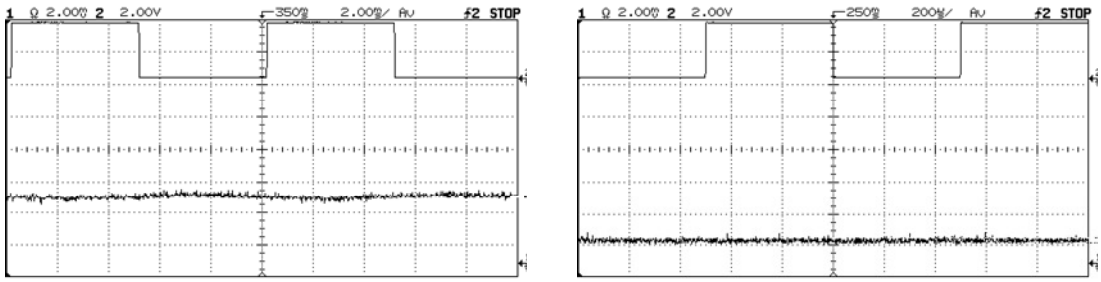

Figura 23: Resposta luminosa das LECs para excitação de 100 Hz (a) e 1 MHz (b).

4.4 – Caracterização DC para Diversas Espessuras

Para estudar a influência da espessura dos filmes na tensão de operação dos dispositivos realizaram-se medidas da luminância gerada pela amostra em função da tensão aplicada sobre a mesma. Para a realização destas medidas utilizamos uma fonte controlada, aumentando-se gradativamente (100 e 500 mV/s) a tensão aplicada ao dispositivo enquanto a luminância é coletada pelo fotodetector, o qual apresenta resposta inferior a µs. Os resultados deste experimento estão demonstrados na **figura 24**, onde podemos observar que a tensão de operação dos dispositivos não depende fortemente da espessura do filme.

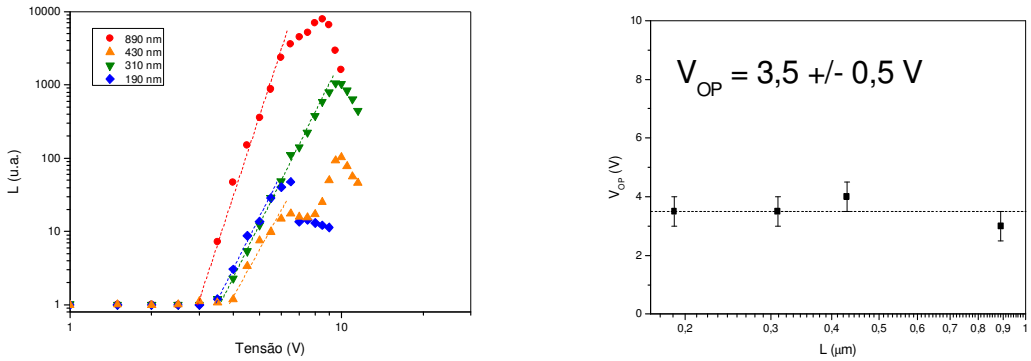

Figura 24: Tensão x luminância para diferentes espessuras.

A tensão de operação foi obtida a partir do ponto onde a LEC inicia a emissão de luz em resposta à tensão. Na **figura 24(b)** podemos ver que a tensão dos dispositivos apresentou valores

considerados baixos, em torno de 3,5 ± 0,5 V independente da espessura do dispositivo. Este comportamento de independência é explicado por D. L. Smith [20], considerando como condutoras as regiões dopadas (P e N). Com isso as variações na espessura do filme não alteram de forma significativa as recombinações no interior do polímero. Como toda a diferença de potencial aplicada ao dispositivo deve variar nesta região intrínseca da LEC, o fator mais relevante no estudo das tensões de operação destes dispositivos é a energia de *gap* do polímero utilizado, que influencia diretamente a tensão necessária conforme explicado no capítulo 2 deste trabalho. A energia de *gap* do polímero pode ser calculada segundo o espectro em que este absorve luz de acordo com a relação de Planck:

$$E = h * v = \frac{h * c}{\lambda}$$

Onde E: energia de *gap*, h: constante de Planck (h = $4{,}136.10^{-15}\ eV.s$), v: frequência da radiação, c: velocidade da luz no vácuo, e λ: comprimento de onda da luz absorvida.

(a) (b)

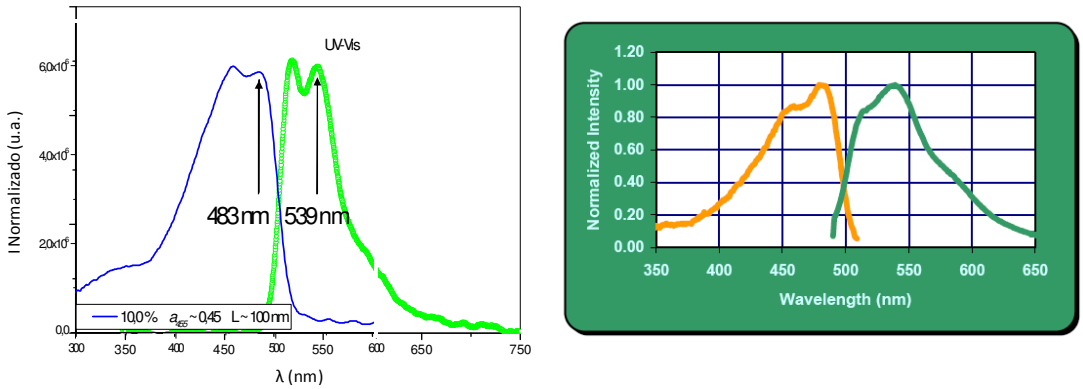

Figura 25: Comprimento de onda absorvida e emitida pelo polímero, medida (a) e informada pelo fabricante (b).

Foram medidos os espectros de emissão e absorção da LEC e comparados aos espectros de emissão e absorção fornecidos pelo fabricante do polímero luminescente, conforme pode ser observado na **figura 25**. As curvas são similares e nos dão o comprimento de onda central de maior emissão como sendo 539 nm, correspondendo à verde. Além disso, a máxima absorção ocorre em 483nm, com isso pode-se calcular a energia de *gap* para este polímero como sendo em torno de 2,6 eV.

4.5 - Caracterização DC para Diversas Concentrações de Sal

De acordo com o modelo de Smith a concentração do sal influencia diretamente a constante dielétrica do eletrólito polimérico e a corrente que flui pelo dispositivo. Para estudar esta influência foram fabricados dispositivos variando-se a concentração de TriLi: 0,2%, 0,5%, 1%, 2%, 5%, 10% e 20% em massa, de modo a se definir o valor em que o dispositivo começa a apresentar propriedades de LEC e portanto sua operação se torna independente dos contatos e da espessura. As medidas em polarização direta e reversa foram obtidas de dois dispositivos idênticos de modo a garantir que a polarização de *stress* positiva (negativa) fosse aplicada a amostra cuja caracterização seria feita em polarização direta (reversa). Na **figura 26** temos a resposta dos dispositivos de diversas concentrações caracterizados em polarização direta e reversa e podemos observar que acima de 1% de sal as amostras já operam como LECs para altas tensões (acima de 10V). Acima de 2% os dispositivos apresentam simetria para tensões acima da operação e apresentam praticamente a mesma corrente para baixas tensões (próximas a operação).

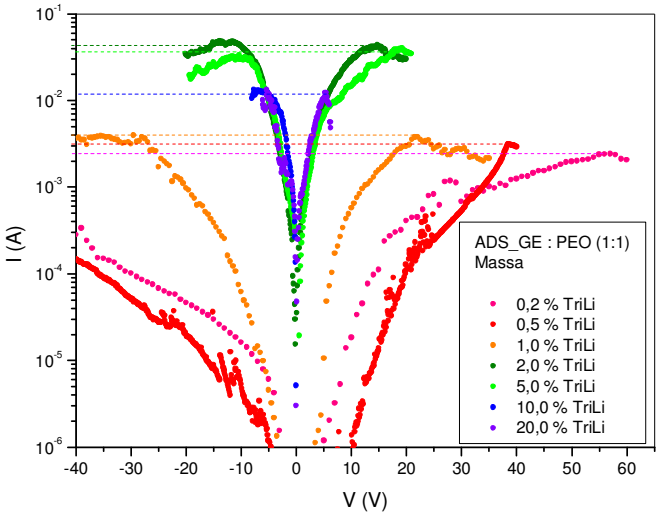

Figura 26: Corrente x tensão para diferentes concentrações de sal.

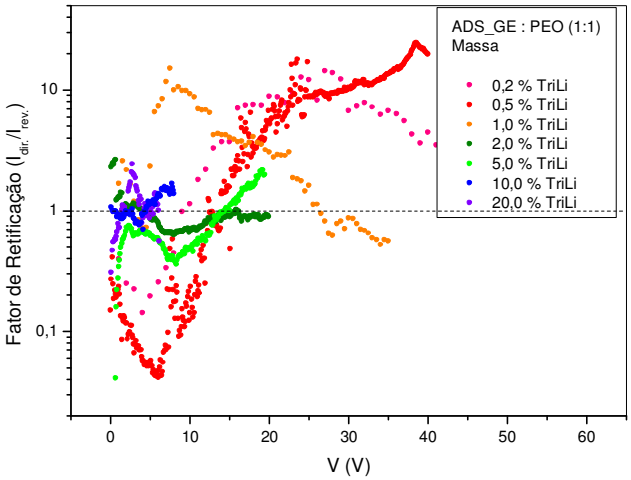

Figura 27: Fator de retificação x tensão para diferentes concentrações de sal.

Para demonstrar melhor a independência das LECs aos contatos utilizados no dispositivo, expomos na **figura 27** o fator de retificação das correntes em função da tensão, que nada mais é do que a divisão entre a corrente para tensão direta e a corrente para tensão reversa. Assim podemos observar que para baixas concentrações do sal (menor que 1%) o dispositivo opera como LED e é muito dependente do contato variando mais de dez vezes a corrente direta e reversa para uma mesma tensão. Isto não ocorre para as amostras acima de 2%, onde as correntes, direta e reversa, são praticamente iguais para qualquer tensão, demonstrando que estas operam como LECs e são independentes dos contatos utilizados. Conhecendo-se a corrente que flui pelos dispositivos a diferentes concentrações e medindo-se sua luminância como resposta a esta corrente geramos o gráfico da **figura 28**, que nos mostra que quando operando como LECs os dispositivos exercem menor resistência à passagem de elétrons.

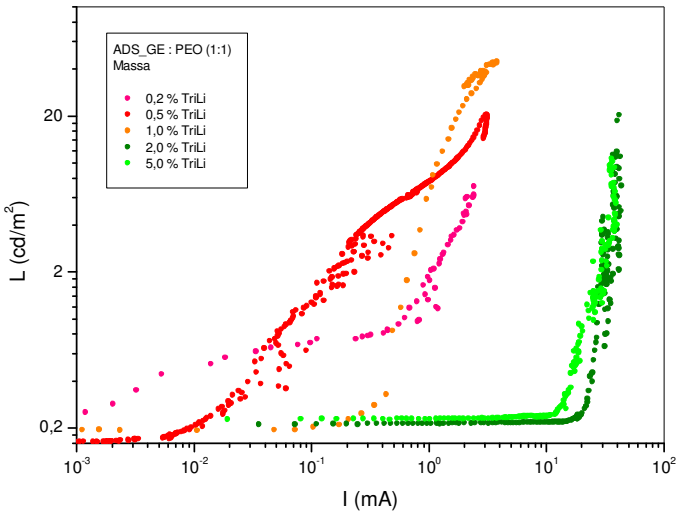

Figura 28: Luminância x corrente para diferentes concentrações de sal.

Tendo que a potência elétrica consumida pelo dispositivo é dada pela fórmula:

$$P_{Eletr} = I * V$$

Sendo ***I*** a corrente elétrica e ***V*** a tensão aplicada à amostra, e assumindo que a potência da luz emitida pelo dispositivo é dada por:

$$P_{Luz} = \frac{4\pi}{\Omega} * \int_{-\infty}^{\infty} EL(\lambda) * Responsividade(\lambda) d\lambda \sim 155 \left[\frac{W}{A}\right] * I\ [A]$$

Sendo **Ω** o ângulo sólido formado entre a amostra e o fotodiodo (~ 0,085 Sr), EL(***λ***) o espectro de eletroluminescência normalizado e Responsividade(λ) é fornecida pelo fabricante do fotodiodo em [W/A]. Podemos, assim, calcular a eficiência energética externa dos dispositivos como sendo:

$$EE = 100 * \frac{P_{Luz}}{P_{Eletr}}\ [\%]$$

Os resultados da eficiência para diferentes concentrações do sal se encontram na **figura 29,** onde podemos ver que os dispositivos com baixas concentrações apresentam melhor eficiência, visto que operam com menores valores de corrente, e a melhor eficiência se deu para o dispositivo dopado com 1% de TriLi, que une as vantagens das LECs e dos PLEDs. Após este

valor as amostras apresentaram a mesma eficiência, ressaltando que acima de 2% os dispositivos já operem puramente como LECs e são indiferentes aos contatos utilizados.

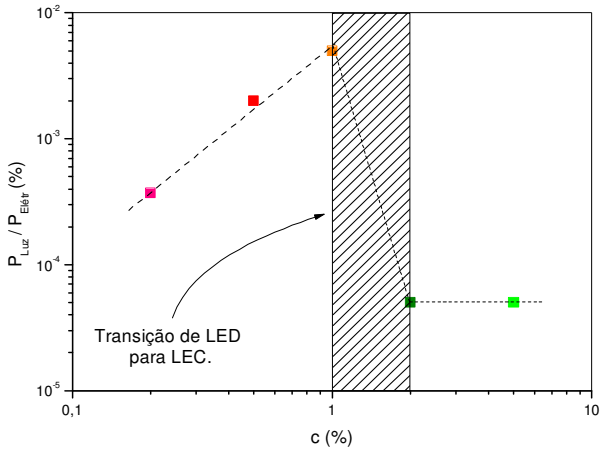

Figura 29: Concentração x eficiência para diversas concentrações de sal.

Para finalizar o estudo sobre as características de operação dos dispositivos foi comparada a tensão de operação para diferentes concentrações, assim como foi feito para a espessura. Assumiu a tensão de operação como a tensão necessária para iniciar a emissão de luz pelo dispositivo e tomamos estes pontos na **figura 30(a),** ou de forma mais quantitativa no gráfico da **figura 30(b).**

(a) (b)

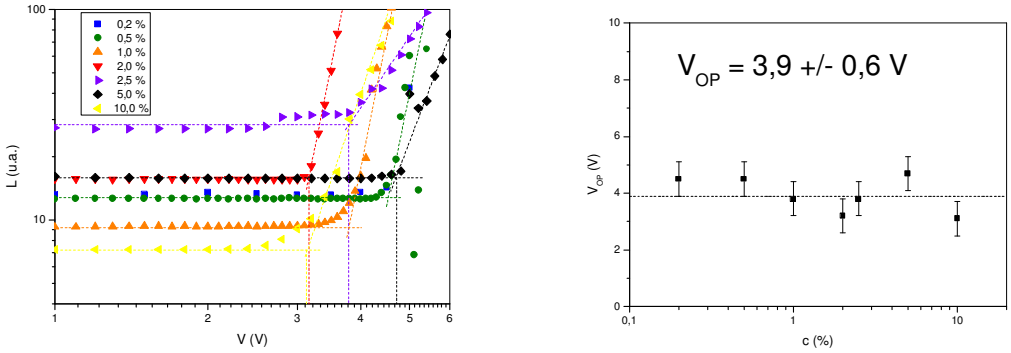

Figura 30: (a) Tensão x luminância para diversas concentrações de sal; (b) Concentração x tensão de operação.

Através destes gráficos observa-se que a tensão de operação para corrente direta nestes dispositivos não se altera de forma considerável com a concentração do sal, tendo todas as amostras operado em torno de 3,9 ± 0,6 V. Considerando as tensões de operação para as

amostras de diversas espessuras e concentrações tempos que os dispositivos fabricados com o semicondutor ADS_GE operam a 3,7 ± 0,6 V, 1,1 ± 0,6 V acima da energia de *gap* ~ 2,6 eV.

4.6 – Fabricação de Dispositivos Encapsulados com Emissão Azul, Verde e Vermelha (RGB: *Red – Green – Blue*).

Como dito anteriormente os dispositivos poliméricos apresentam alta intolerância ao oxigênio, de modo que para sua utilização comercial precisam ser encapsulados antes de serem removidos da câmara de atmosfera de N_2 controlada. Os dispositivos finais deste trabalho foram fabricados em uma nova configuração mais robusta e que facilita o processo de encapsulamento, além de melhor se assemelharem a *displays*, com uma matriz de 3 x 3 pixels. A empresa *American Dye Source* que fornece o polímero com emissão de luz verde utilizado em todos os outros experimentos (ADS_GE), também possui em sua gama de produtos polímeros com emissão de luz em vermelho (ADS_RE) e em azul (ADS_BE), que foram utilizados para a fabricação de dispositivos nas principais cores para a formação de imagens coloridas: vermelho, verde e azul (RGB). Como convencionado anteriormente foi utilizada uma concentração de 10% em massa de sal de modo a garantir a operação dos dispositivos como LECs. Nesta seção será descrito o método de encapsulamento utilizado e as características básicas de operação para as diferentes cores de emissão.

4.6.1 – Encapsulamento

No processo de encapsulamento foi utilizada uma lâmina de vidro (cápsula) com menores proporções que o substrato, aplicada sobre o dispositivo pronto, de modo a manter os contatos acessíveis posteriormente e isolar a região ativa das LECs do ambiente externo. Esta configuração está demonstrada na **figura 31.**

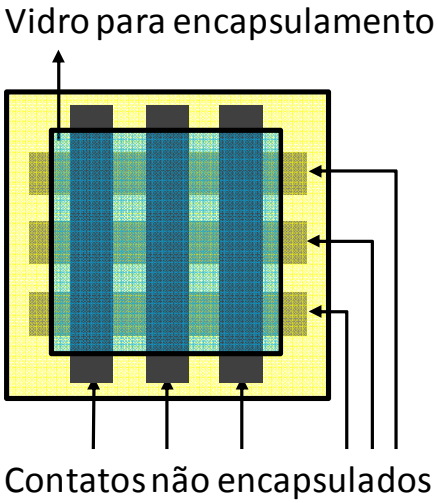

Figura 31: Arquitetura do dispositivo LEC encapsulado.

Neste processo de encapsulamento foi utilizada a resina *Loxeal 30-21*, que tem sua cura ativada por luz ultravioleta com comprimento de onde entre 365 nm e 420 nm. Para garantir a cura da resina sem comprometer outras amostras nas proximidades foi desenvolvido um sistema composto por uma câmara escura contendo uma lâmpada ultravioleta comercial e seu circuito elétrico de acionamento. A lâmpada foi escolhida por emitir luz no comprimento de onda necessário para a cura da resina, como pode ser observado no espectro de emissão da mesma na **figura 32**, medido através de espectroscopia UV-Vis previamente no laboratório.

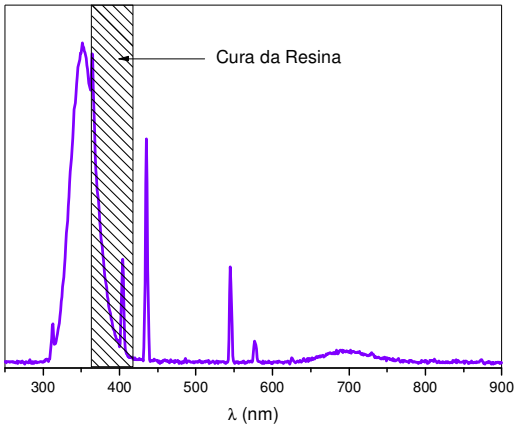

Figura 32: Espectroscopia de emissão UV-Vis da lâmpada ultravioleta.

A aplicação de luz ultravioleta, energética o suficiente para reticular a resina, causa um efeito degradante sobre o material polimérico semicondutor, portanto foram tomadas medidas para diminuir a incidência direta de luz sobre as LECs com o desenvolvimento de uma máscara para bloquear a luz situada no centro do dispositivo, protegendo a área ativa das LECs. Verificamos que a exposição a luz UV por 3 min. é suficiente para a cura da resina em nosso sistema. Entretanto, utilizamos 5 min. Como tempo de exposição, de modo a garantir a completa cura da resina e o isolamento interno do dispositivo.

4.6.2 – Tensão de Operação para Dispositivos com Emissão Azul, Verde e Vermelha.

Conforme descrito anteriormente neste trabalho a tensão de operação dos dispositivos está associada diretamente à energia de *gap* do polímero, que por sua vez está associada ao comprimento de onda em que este absorve luz. Tendo isso em vista foi feito o experimento de variação da tensão e medida da luminância emitida pelo dispositivo para as diversas LECs coloridas, de modo a se estabelecer as tensões de operação dos diferentes dispositivos. Na **figura 33** temos as respostas luminosas dos dispositivos, azul e vermelho respectivamente, à tensão aplicada.

(a) (b)

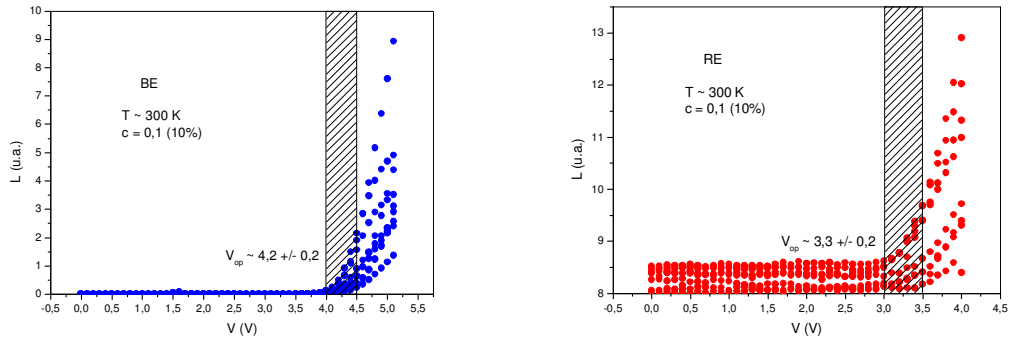

Figura 33: Tensão x luminância obtidas de 9 LECs azuis (a); Tensão x luminância obtidas de 9 LECs vermelhas (b).

Compilando os dados de tensão de operação para as LECs azul e vermelha com os resultados obtidos para LECs verde durante este trabalho, demonstrou-se a relação entre estas tensões e a energia de *gap* para cada polímero. O comprimento de onda de absorção dos polímeros (λ) foi recolhido do site do fabricante como sendo [44]:

$$\lambda_{Azul} = 385\ nm$$

Então,

$$E_{Azul} = 3{,}2\ eV$$

Assim como:

$$\lambda_{Vermelho} = 509\ nm$$

Então,

$$E_{Vermelho} = 2{,}4\ eV$$

Com estes resultados foi montado o gráfico da **figura 34** onde relacionamos a tensão de operação dos dispositivos com a energia de *gap* dos polímeros utilizados. Como esperado a tensão de operação aumenta linearmente conforme a energia de *gap*, comprovando que estas grandezas estão diretamente relacionadas.

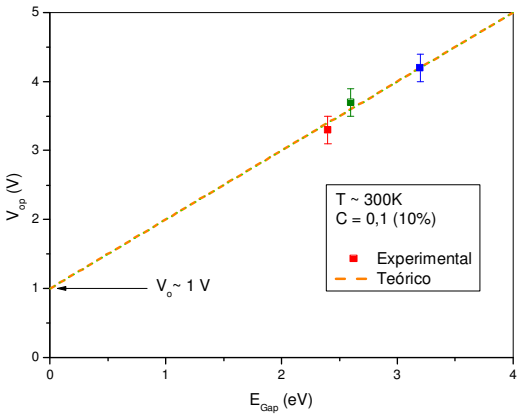

Figura 34: Relação entre energia de *gap* e tensão de operação dos dispositivos.

A tensão de ~1V excedente na subtração entre tensão de operação e a energia de *gap*, para LEC com qualquer emissão está associada a anti-simetria dos eletrodos. No modelo de Smith [20] a tensão de operação é aproximadamente igual a energia de *gap* pois os eletrodos estão simetricamente posicionados ao redor do nível de Fermi do polímero semicondutor. Em nosso caso tanto o ITO quanto o Al apresentam função trabalho maior que o nível de Fermi dos polímeros, podendo conferir aumento na tensão de operação.

Foram operadas LECs verdes (C_{sal} = 10%) com 4 V em polarização direta observando uma luminância inicial de ~ 4,5 Cd/m^2 com tempo de vida estimado em torno de 10.000 horas de operação, como pode ser observado na **figura 35,** também podemos observar que o dispositivo

pode ultrapassar este tempo de operação em ordens de grandeza, conforme o decaimento que sofrer a amostra para medidas mais extensas de tempo.

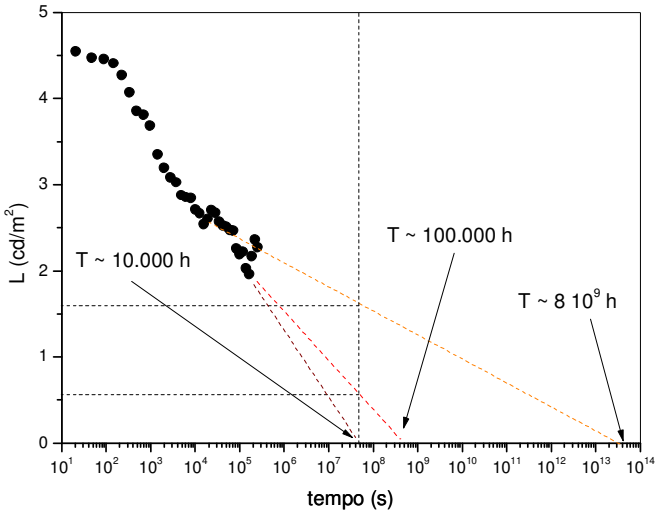

Figura 35: Tempo de vida medido por 4 dias e projeções de decaimento luminoso.

Para ilustrar melhor os dispositivos fabricados neste trabalho são apresentadas algumas fotos dos dispositivos finais prontos na **figura 36(a)** e de uma LEC azul em operação na **figura 36(b)**.

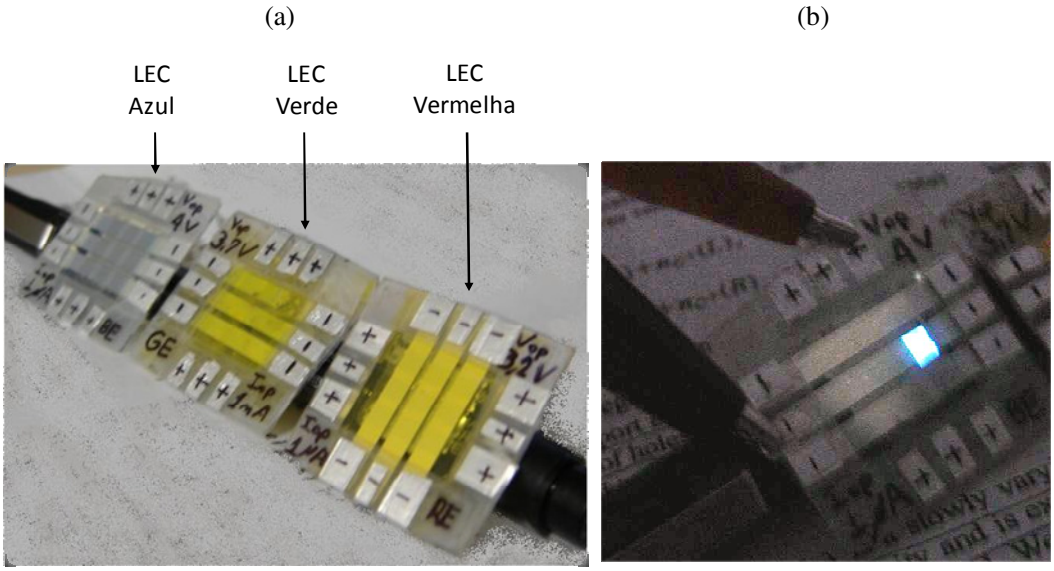

Figura 36: (a) Dispositivos encapsulados, com emissão verde, azul e vermelho; (b) LEC azul em operação.

Capítulo 5 – Conclusão

Atualmente os dispositivos poliméricos tem sido alvo de inúmeras pesquisas e já podem ser considerados uma realidade como aposta à nova geração de *displays* de baixo consumo. Para sua entrada definitiva no mercado de televisores e monitores, no entanto estes dispositivos ainda necessitam de padrões de reprodutibilidade e custo que superem ou ao menos se igualem às atuais tecnologias. Com isto, tem-se observado nos últimos anos uma intensa pesquisa em métodos de fabricação e configurações destes dispositivos de modo a diminuir a degradação dos materiais poliméricos, baixar a tensão de operação e consequentemente aumentar seu tempo de vida; contudo a sofisticação destes processos comprometem fortemente a reprodutibilidade e o custo dos dispositivos.

De modo a contribuir com as pesquisas nesta área, este trabalho visou a fabricação e estudo das propriedades de dispositivos poliméricos utilizando a tecnologia de LECs *(ligth emitting electrochemical cell)*, que possuem como principal característica a adição de um eletrólito polimérico ao polímero emissor de luz. Foi possível demonstrar que dispositivos com esta característica operam a baixas tensões (~ 3,3 / 3,7 / 4,2 V vermelho / verde / azul) independentemente da espessura dos filmes ou dos eletrodos utilizados quando a concentração do sal é superior a 2%. Durante esses experimentos foram utilizadas técnicas para a fabricação dos dispositivos que melhor atendiam às nossas necessidades, de acordo com os instrumentos disponíveis no laboratório. Entretanto estas técnicas vêm sendo utilizadas nos mais importantes laboratórios de pesquisa em EO para a deposição de filmes finos e encapsulamento, conferindo um caráter multidisciplinar (física, química, engenharia) a este trabalho.

Os resultados obtidos experimentalmente para nossos dispositivos apresentaram um tempo de resposta a impulsos de 30 ms, o que nos permite opera-los a até 30 Hz, que é considerada uma frequência baixa para sua aplicação em *displays* complexos (grande matriz de pixels), mas não interfere em sua operação como dispositivo luminoso simples, que pode ser fabricado pela técnica de *spray* que é simples e com pouco desperdício do material polimérico, representando uma real alternativa na busca da eletrônica flexível e descartável.

Proposta para Trabalhos Futuros

Acredita-se que o próximo passo a esse trabalho seja o desenvolvimento e otimização de processos automatizados de deposição de soluções poliméricas por spray, focando no controle de bicos injetores, pratos aquecedores, atmosfera de gás inerte. Além de métodos de encapsulamento por cura por luz UV, permitindo a fabricação de dispositivos flexíveis e descartáveis.

Referências Bibliográficas

1. **BURNS, R. W**. Television: An International History of the Formative Years. London : s.n., 1998, pp. 143-308.
2. **Keller, Peter A.** *The cathode-ray tube: technology, history, and applications.* New York : Palisades Press, 1991.
3. **H., Kawamoto.** The History of Liquid-Crystal Displays. *Proceedings of the IEEE.* 2002, Vol. 90, 460–500.
4. Worldwide LCD TV shipments surpass CRTs for first time ever. *engadgetHD.* [Online] [Cited: 08 11, 2010.] http://www.engadgethd.com/2008/02/19/worldwide-lcd-tv-shipments-surpass-crts-for-first-time-ever/.
5. **SESSLER, G. M.** Topics in Applied Physics. *Topics in Applied Physics.* 1987, Vol. 33, Ch 5 e 7.
6. **CHIANG, C. K.** Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letter.* 1977, Vol. 39, n.17, p.1098-1101.
7. **SKOTHEIN, T. A.** *Handbook of conducting polymers.* New York : Marcel Dekker Inc., 1986.
8. **NALWA, H. S.** *Organic conductive molecules and polymers.* New Jersey : John Wiley & Sons, 1997.
9. **BURROUGHES, J. H.** Light-emitting-diodes based on conjugated polymers. *Nature.* 1990, Vol. 347, p. 539-541.
10. **GUSTAFSSON G., CAO Y., TREACY G. M., KLAVETTER F., COLANERI N., HEEGER A. H.** Flexible light-emittingdiodes made from solubre conducting polymers. *Nature.* 1992, Vol. 357, p. 477.
11. **BAIGENT D. R., GREENHAM N. C., GRUNER N. C., MARKS R. N., FRIEND R. H., MORATTI S. C., HOLMES A. B.** Light-emitting diodes fabricated with conjugated polymers – recent progress. *Synth. Met.* 1994, Vol. 67, p. 3.
12. **POPE M., SWENBERG C. E.** Electronic process in organic crystals and polymers. *Clarenfon press, Oxford press.* 1999.
13. **FRIEND, R., BURROUGHES, J. and SHIMODA, T.** Polymer diodes. *Physics Word.* 6, 1999, Vol. 12, p. 35-40.
14. OLED SONY. [Online] SONY. [Cited: 08 11, 2010.] http://www.sony.pt/article/oled.
15. OLED Displays. [Online] [Cited: 08 11, 2010.] http://www.oled-display.net/.
16. OLED TV and displays information and news. [Online] [Cited: 08 11, 2010.] http://www.oled-info.com/.
17. Sony's Flexible OLED is Thinner Than a Strand of Hair. *Gizmodo.* [Online] 05 26, 2010. [Cited: 08 11, 2010.] http://gizmodo.com/5547946/sonys-flexible-oled-is-thinner-than-a-strand-of-hair.
18. Samsung's 14-inch transparent OLED laptop. *Engadget.* [Online] 01 07, 2010. [Cited: 08 11, 2010.] http://www.engadget.com/2010/01/07/samsungs-14-inch-transparent-oled-laptop-video/.
19. OLED lighting – OLED light bulb. *OLED-info.* [Online] [Cited: 08 11, 2010.] http://www.oled-info.com/oled-light.
20. **L., Smith D.** Steady state model for polymer light-emitting electrochemical cells. *J. Appl. Phys.* March 15, 1997, pp. 2869-2880.
21. *Nature.* 2010.
22. **FEYNMAN, R. P.** La molécula de hidrógeno. . *Física III: Mecánica cuántica.* México : Addison Wesley Iberoamericana, 1987.

23. **Hümmelgen, Ivo A.** Dispositivos Eletrônicos e Optoeletrônicos Orgânicos. *texto introdutório.*
24. **Gozzi, Giovani.** Fabricação e caracterização de dispositivos poliméricos emissores de luz com camada ativa de poli(2-metóxi, 5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno) (MEH-PPV). s.l. : Universidade de São Paulo, 2008.
25. **Su, P. W., Schrieffer, J. R. and Heeger, A. J.** *Physical Review Letters.* 40, 1979, Vol. 25, 1698-1701.
26. **Burroughes, J. H., Jones, C. A. and Friend, R. H.** *Nature.* 335, 1988, Vol. 8, p. 137-141.
27. **TANG, C. W., VAN SLYKE, S. A. and CHEN, C. H.** Electroluminescence of organic thin-film. *Journal of Applied Physics.* 9, 1989, Vol. 65, p. 3610-3616.
28. **WAKIMOTO, T.** Organic EL cells using alkaline metal compounds as electron injection materials. *IEEE - Transactions on Electron Devices.* 8, 1997, Vol. 44, p. 1245-1248.
29. **JIN, Y. D.** Role of LiF in polymer light-emitting diodes with LiF-modified cathodes. *Organic Electronic.* 6, 2004, Vol. 5, p. 271-281.
30. **HUNG, L. S., TANG, C. W. and MASON, M. G.** Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode. *Applied Physics Letter.* 2, 1997, Vol. 70, p. 152-154.
31. **HEIL, H.** Mechanisms of injection enhancement in organic light-emitting diodes through an Al/LiF electrode. *Journal of Applied Physics.* 1, 2001, Vol. 89, p. 420-424.
32. **JABBOUR, G. E.** Aluminum based cathode structure for enhanced electron injection in electroluminescent organic devices. *Applied Physics Letter.* 9, 1998, Vol. 73, p. 1185-1187.
33. **LI, F.** Fabrication and electroluminescence of double-layered organic light-emitting diodes with the AlO/Al cathode23. *Applied Physics Letter.* 10, 1997, Vol. 70, p. 1233-1235.
34. **KANG, S. J.** Enhancing the electroluminescent properties of organic light-emitting devices using a thin NaCl layer. *Applied Physics Letter.* 14, 2002, Vol. 8, p. 2581-2583.
35. **Queiróz, E., L.** Tese de Doutoramento em Ciências. s.l. : IFSC – USP, 2008.
36. **Kim, Y. E., Park, H. and Kim, J. J.** *Applied Physics Letters.* 1996, Vol. 69, p. 599-601.
37. *Crystal Structure of the Polymer Electrolyte Poly(ethylene oxide)3:LiCF3SO3.* **P. Lightfoot, M. A. Mehta, P. G. Bruce.** 1993, Science, pp. 883-885.
38. **Jason R. Wickham, Rachel N. Mason, Charles V. Rice.** Solid-state NMR studies of the crystalline and amorphous domains within PEO and PEO: LiTf systems. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance.* 31, 2007, 184–192.
39. **L.Holzer, F.P. Wenzl, R.Sotgiu, M. Gritsch, STasch, H. Hutte, M. Sampietro, G. Leising.** CHARGE DISTRIBUTION IN LIGHT EMITTING ELECTROCHEMICAL CELLS. *Synthetic Metals.* 102, 1999, 1022-1023.
40. **Yongfang Li, Yong Cao, Jun Gao, Deli Wang, Gang Yu, Alan J. Heeger.** Electrochemical properties of luminescent polymers and polymer light-emitting electrochemical cells. *Synthetic Metals.* 1999, Vol. 99, p.243–248.
41. **Liam S. C. Pingree, Deanna B. Rodovsky, David C. Coffey, Glenn P. Bartholomew, and David S. Ginger.** Scanning Kelvin Probe Imaging of the Potential Profiles in Fixed and Dynamic Planar LECs. *American Chemical Society.* 2007, Vol. 129, p. 15903-15910.
42. **C.A, SASSAKI.** Dissertação de Mestrado. s.l. : Escola Politécnica, USP, 1989.
43. **S. Tasch1, L. Holzer1, F.P. Wenzl1, J. Gao2, B. Winkler3, L. Dai3, A.W.H. Mau3, R. Sotgiu4, M. Sampietro4, U. Scherf5, K. Müllen5, A.J. Heeger2 and G. Leising1.** Light-emitting electrochemical cells with microsecond response times based on PPPs and novel PPVs. *Synthetic Metals.* 1999, Vol. 102, p. 1046-1049.
44. Materials for OLED & PLED. [Online] American Dye Source. [Cited: 08 11, 2010.] http://www.adsdyes.com/oled.htm.
45. **Gozzi, Giovani.** Tese de Doutoramento. s.l. : IFSC - USP. (ainda não publicado).