

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**  
**INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

**Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas  
de filmes e dispositivos poliméricos**

**RODRIGO FERNANDO BIANCHI**

Tese apresentada à Área de Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. ROBERTO MENDONÇA FARIA

**São Carlos**  
**2002**

Bianchi, Rodrigo Fernando

B577e      Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos / Rodrigo F. Bianchi. – São Carlos, 2002.

Tese (Doutorado) -- Escola de Engenharia de São Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, 2002

Área: Ciência e Engenharia de Materiais.

Dedico essa tese à minha esposa *Andrea* e aos meus pais *Luiz* e *Marylanda* pelo apoio e compreensão em todos os momentos desse trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Com certeza, esse trabalho não teria sido o mesmo sem o apoio da *Fapesp* e de algumas pessoas que tornaram esses últimos 4 anos *menos difíceis*. Gostaria de agradecer:

- Ao Prof. Roberto M. Faria pela orientação e confiança que depositou no meu trabalho. Em 1997, ano de início desse projeto, o tema proposto era um desafio científico e tecnológico. Hoje, 4 anos depois, vejo que conseguimos, pelo menos, avançar o primeiro degrau. Gostaria também de expressar meus agradecimentos a minha *co-orientadora não oficial* Dra. Débora T. Balogh que, juntamente com o Prof. Faria, teve um papel importantíssimo no desenvolvimento de todas as etapas desse trabalho. A esses dois profissionais meus sinceros agradecimentos.

- Aos Profs. Roberto K. Onmori, Haroldo N. Nagashima e a Profa. Débora Gonçalves pelas valiosas discussões científicas que muito contribuíram à minha formação profissional.

- Aos Profs. Carlos Graeff, Guilherme Ferreira, Tito Bonagamba e Francisco Guimarães pelas valiosas colaborações dadas a esse trabalho, sejam pelas discussões nos corredores do IFSC ou da FFCLRP, ou seja no acompanhamento do desenvolvimento dos modelos teóricos aqui apresentados.

- Ao Prof. Eugene A. Irene e aos colegas do *Department of Chemistry, Chapel Hill – USA*, pelo excelente ambiente de trabalho e pela oportunidade de utilização e aprendizagem da técnica de elipsometria.

- Aos amigos do Grupo de Polímeros: Carla, Célio, Clarissa, Cristina, Dante, David, Josmary, Karen, Letícia, Luciana, Luis, Marcelo, Maristela, Nara, Sarita, Silmar Valtencir (Xuxa), e Walterlei pelo excelente ambiente de trabalho. Em especial, meus agradecimentos à Flávia, ao Thiago, ao Marletta e ao Lucas pelas inúmeras discussões que fortaleceram a minha formação profissional.

- Aos professores do Grupo de Polímeros: Giacometti, Osvaldo (Chú) e Mariângela pelas inúmeras e valiosas discussões.

- Aos amigos do Laboratório de Microeletrônica da POLI: Rita, Cristina, Marcos, Ely, Carlos e Prof. Adnei pelo apoio e pela infraestrutura necessária para a confecção dos transistores poliméricos.

- Aos amigos Bertho, Níbio, Ademir e Rosângela pelo apoio técnico e pelo ótimo convívio no grupo.

- As famílias Bianchi, Baeta, Campos, Moreira e Santos; a minha esposa Andrea e aos meus pais Luiz e Marylanda pela compreensão, carinho e amor oferecidos.

- A FAPESP pelo apoio financeiro (processo número 97/06083-0).

# Índice

<b>ÍNDICE.....</b>	<b>V</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XIII</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>XIV</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>XV</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XVI</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>XVII</b>
<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 OBJETIVOS.....	5
1.2 DESCRIÇÃO DO TRABALHO.....	5
<b>POLÍMEROS E DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS.....</b>	<b>7</b>
2.1 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS POLÍMEROS CONJUGADOS.....	7
2.2 DIODOS E TRANSISTORES POLIMÉRICOS.....	12
2.3 DIODOS EMISSORES DE LUZ POLIMÉRICOS.....	15
<b>SÍNTESE DOS POLÍMEROS, MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE FILMES E PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTRATOS.....</b>	<b>18</b>
3.1 SÍNTESE QUÍMICA DOS POLÍMEROS.....	19
3.1.1 Polianilina – (PANI).....	19
3.1.2 Poli(o-metoxianilina) – (POMA).....	21
3.1.3 Poli(p-fenilenovinileno) – (PPV).....	21
3.1.4 Poli[(2-metóxi-5-hexilóxi)-p-fenilenovinileno] – (MH-PPV).....	23
3.1.5 Poli[(2-metóxi-5-dodecóxi)-p-fenilenovinileno] – (MD-PPV).....	25
3.1.6 Resultados das sínteses.....	25
3.2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS FILMES.....	25
3.2.1 Limpeza dos Substratos.....	27
3.2.2 Procedimentos para a obtenção dos filmes poliméricos.....	28
3.3 CONFECÇÃO DOS SUBSTRATOS DOS DISPOSITIVOS.....	32
3.3.1 ITO (indium-tin oxide).....	32

3.3.2 Al/Si/SiO <sub>2</sub> /(eletrodos interdigitais).....	35
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS DE VIDRO/ITO .....	40
3.4.1 Caracterização dos eletrodos de alumínio.....	45
3.5 SUMÁRIO DO CAPÍTULO.....	46
<b>EQUIPAMENTOS E MÉTODOS DE MEDIDAS .....</b>	<b>47</b>
4.1 MEDIDAS ELÉTRICAS.....	47
4.1.1 Corrente vs. Tensão ( <i>I vs V</i> ).....	48
4.1.2 Condutividade em campo alternado ( <i>ac</i> ).....	48
4.1.3 Controle da temperatura e da umidade .....	49
4.2 MEDIDAS ÓPTICAS .....	49
4.2.1 Absorção UV-VIS.....	49
4.2.2 Absorção Infravermelho – FTIR.....	50
4.2.3 Fotoluminescência e Eletroluminescência.....	50
4.2.4 Elipsometria.....	51
<b>CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS E ELÉTRICAS DOS FILMES POLIMÉRICOS .....</b>	<b>53</b>
5.1 CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS DOS FILMES DE PPV, MH-PPV E MD-PPV .....	53
5.1.1 Elipsometria.....	58
5.2 CONDUTIVIDADE AC EM FILMES DE PANI.....	60
5.3 MODELO PARA A CONDUTIVIDADE COMPLEXA .....	65
5.3.1 Modelo de Barreiras de Energias Livres Aleatórias - RFEB.....	66
5.3.2 Modelo para a Condutividade complexa da PANI.....	68
5.3.3 Ajustes dos Resultados Experimentais .....	69
5.4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	71
<b>FOTODEGRADAÇÃO DO MH-PPV .....</b>	<b>73</b>
6.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....	74
6.1.1 Elipsometria.....	77
6.2 MODELO DO OSCILADOR DE LORENTZ.....	80
6.3 MODELO DE LORENZ-LORENTZ.....	83
6.4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	87
<b>DIODOS ELETROLUMINESCENTES POLIMÉRICOS.....</b>	<b>88</b>
7.1 MEDIDAS DENSIDADE DE CORRENTE VS. TENSÃO ( <i>J vs. V</i> ).....	88
7.2 MODELO PARA <i>J vs V</i> .....	93
7.3 ESPECTROS DE ELETROLUMINESCÊNCIA.....	95
7.4 MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA COMPLEXA .....	96
7.5 MODELO PARA A IMPEDÂNCIA.....	103
7.6 RESULTADOS DOS AJUSTES .....	106
7.7 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	110

<b>TRANSISTORES DE EFEITO DE CAMPO DE POMA.....</b>	<b>113</b>
8.1 O SUBSTRATO AL/SI/SiO <sub>2</sub> /(ELETRODOS INTERDIGITAIS) .....	113
8.2 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	114
8.3 MODELO TEÓRICO.....	117
8.4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	122
<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>124</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>128</b>
<b>APÊNDICE .....</b>	<b>133</b>
A. PRINCÍPIOS DA TÉCNICA DE ELIPSOMETRIA .....	133
A.1 O cálculo de ( $\Delta$ ) e da amplitude ( $\Psi$ ).....	134
A.2 Usando $\rho(\Delta, \Psi)$ para determinar as propriedades ópticas.....	135
B. MODELO DO OSCILADOR HARMÔNICO DE LORENTZ.....	137

# Lista de Figuras

<b>Figura 1.1:</b> Avanço tecnológico dos dispositivos sinalizadores poliméricos obtidos nos últimos anos. ....	3
<b>Figura 1.2:</b> Desempenho dos LEDs orgânicos e inorgânicos ao longo dos últimos 40 anos .....	3
<b>Figura 2.1:</b> Nomes, fórmulas estruturais e <i>gaps</i> (lacunas de energia) de alguns polímeros conjugados <sup>[9]</sup> . ....	7
<b>Figura 2.2:</b> Estrutura de bandas do <i>t</i> -PA, onde $k$ é o vetor de onda e $\epsilon_k$ é a energia. (a) respeitando a instabilidade de <i>Peierls</i> e (b) caso o sistema não respeitasse essa instabilidade.....	8
<b>Figura 2.3:</b> Possível cadeia do <i>t</i> -PA. ....	9
<b>Figura 2.4:</b> Níveis de energia dos sólitons em um estado polimérico degenerado ( <i>t</i> -PA). LU e HO são abreviações de, respectivamente, LUMO e HOMO. ....	9
<b>Figura 2.5:</b> Níveis de energia dos pólarons, dos bipólarons e do éxciton singleto em um estado polimérico não degenerado. ....	10
<b>Figura 2.6:</b> (a) e (b) estruturas não-degeneradas do PPP e (c) pólaron positivo.....	10
<b>Figura 2.7:</b> Processos de absorção e emissão entre os estados eletrônicos fundamental ( $S_0$ ) e excitado ( $S_1$ ) de uma molécula orgânica. ....	11
<b>Figura 2.8:</b> Esquema representativo da PL. (a) fotoexcitação, (b) éxciton singleto e (c) emissão. ....	12
<b>Figura 2.9:</b> Estrutura e curva característica $I$ vs. $V$ de um diodo polimérico. ....	13
<b>Figura 2.10:</b> MIS-FET (metal-isolante-semicondutor) usando polímero como camada ativa. Vista lateral do dispositivo (a) e (b), e (c) curvas $I_{SD}$ vs. $V_{SD}$ obtidas variando-se $V_G$ . ....	14
<b>Figura 2.11:</b> Estrutura típica de um PLED. ....	15
<b>Figura 2.12:</b> Diagrama de energias (função trabalho, HOMO e LUMO) entre o ITO, o PPV e diversos ânodos metálicos .....	16
<b>Figura 2.13:</b> Passos básicos da eletroluminescência: (1) injeção dos portadores, (2) transporte dos portadores, (3) formação do éxciton e (4) processo de decaimento radiativo. $\phi_A$ : função trabalho do ânodo, $\phi_C$ : função trabalho do cátodo, $\Delta_e$ : barreira energética para a injeção de elétrons, $\Delta_h$ : barreira energética para a injeção de buracos .....	17
<b>Figura 3.1:</b> Fórmulas estruturais dos polímeros utilizados. Os círculos, ao lado das estruturas dos polímeros luminescentes, representam as cores referentes aos máximos dos seus espectros de emissão. ....	18
<b>Figura 3.2:</b> Fórmula estrutural da PANI.....	20
<b>Figura 3.3:</b> Reações químicas envolvidas para a obtenção do PPV. ....	22
<b>Figura 3.4:</b> Reações químicas envolvidas na síntese do MH-PPV.....	23
<b>Figura 3.6:</b> Aparato experimental usado para a obtenção de filmes poliméricos pelo método <i>casting</i> . ....	26
<b>Figura 3.7:</b> Aparato experimental e procedimentos do método <i>spin coating</i> . ....	27
<b>Figura 3.8:</b> Imagens de microscopia óptica de filmes de PPV obtidos com a deposição da solução <i>PTHT/Água</i> sobre substratos de vidro/ITO por: (a) <i>casting</i> e (b) <i>spin coating</i> . As setas vermelhas indicam a presença de impurezas ou manchas nas superfícies dos filmes.....	30



<b>Figura 3.9:</b> Imagens de microscopia óptica de um filme de PPV obtido com a deposição da solução <i>PTHT/MeOH</i> sobre substratos de vidro/ITO.....	30
<b>Figura 3.10:</b> Imagens de microscopia óptica de filmes de PPV obtidos com a deposição da solução <i>PTHT/MeOH/Lenta</i> sobre substratos vidro/ITO por (a) <i>casting</i> e (b) <i>spin coating</i> . As setas vermelhas indicam a presença de impurezas ou manchas nas superfícies dos filmes.....	30
<b>Figura 3.11:</b> Imagens de microscopia óptica obtidas com filmes de MH-PPV obtidos com a solução desse polímero em clorofórmio por (a) <i>casting</i> e (b) <i>spin coating</i> . As setas vermelhas indicam a presença de impurezas nas superfícies dos filmes.....	31
<b>Figura 3.12:</b> Imagens de microscopia óptica (6 x 5) mm <sup>2</sup> obtidas com o filme de MH-PPV obtido com a solução filtrada desse polímero em clorofórmio pelo método <i>casting</i> . .....	32
<b>Figura 3.13:</b> Procedimento para a obtenção de padrões de ITO sobre uma lâmina de vidro (letra L).....	33
<b>Figura 3.14:</b> Detalhes do método de decapagem do ITO apresentados na Fig. 3.13. A Figura inclui o tratamento químico em solução de água-régia diluída e a secagem das lâminas.....	34
<b>Figura 3.15:</b> Imagem de microscopia óptica da superfície de uma lâmina de vidro com faixas de ITO obtidas pelo processo de decapagem.....	35
<b>Figura 3.16:</b> Etapas de preparação de um PFET. ....	36
<b>Figura 3.17:</b> Processo de litografia para a obtenção dos eletrodos interdigitais. Exemplo com a letra L. ....	37
<b>Figura 3.18:</b> Medidas $I_{SD}$ vs. $V_{SD}$ obtidas com a estrutura Al/Si/SiO <sub>2</sub> (eletrodos interdigitais): antes (a) e depois (b) de aplicar $V_{SD} = 10$ V.....	38
<b>Figura 3.19:</b> Imagens de microscopia óptica de uma amostra Al/Si/SiO <sub>2</sub> (eletrodos interdigitais) obtidas (a) antes e (b)/(c) depois de $V_{SD}$ atingir 10 V. ....	39
<b>Figura 3.20:</b> Esquema usado para a confecção dos PLED. (a) decapagem do ITO, deposição do polímero, (c) metalização e (d) contatos elétricos. ....	41
<b>Figura 3.21:</b> Microscopia óptica de reflexão de substratos vidro/ITO após o processo de decapagem: (a) sem tratamento, e tratado por (b) 15 min, (c) 30 min e (d) 60 min em água-régia.....	41
<b>Figura 3.22:</b> Imagens de microscopia de força atômica obtida com os substratos vidro/ITO decapados. (a) e (b) sem o tratamento de limpeza, (c) e (d) com tratamento por imersão em água-régia por 15 min e (d) e (f) com tratamento por imersão em água-régia por 60 min. ....	42
<b>Figura 3.23:</b> Espectros de EDX obtidos com filmes de ITO (a) antes e (b) depois de terem sido decapados. ....	44
<b>Figura 3.24:</b> Imagens de microscopia óptica obtidas com PLEDs (a) ITO/MH-PPV/Al e (b) ITO/PPV/Al. de MH-PPV em atmosfera ambiente e após acender o dispositivo. ....	45
<b>Figura 4.1:</b> Esquema utilizado para a realização das medidas elétricas e aquisição de dados.....	47
<b>Figura 4.2:</b> Detalhes do sistema de micromanipuladores e do PFET com eletrodos interdigitais.....	48
<b>Figura 4.3:</b> Sistema de medidas de fotoluminescência e eletroluminescência. ....	50
<b>Figura 4.4:</b> Configuração óptica do elipsômetro. ....	51
<b>Figura 4.5:</b> Sistema substrato-filme-ar. ....	52
<b>Figura 5.1:</b> (a) Espectros de absorção UV-VIS e (b) de emissão de filmes de PTHT convertidos em 22 , 80, 140 e 200 °C, por duas horas e sob vácuo. As medidas de absorção foram realizadas a temperatura e atmosfera ambientes, e as medidas de fotoluminescência em 73 K ( - 200 °C) sob vácuo.....	54

- Figura 5.2:** Espectros de (a) absorção UV-VIS e (b) emissão PL obtidos com filmes MH-PPV tratados em 22 e 50 °C por 30 min, sob vácuo. Medidas de UV-VIS realizadas em 27 °C e de PL em 73 K (-200 °C). 56
- Figura 5.3:** Espectros de (a) absorção UV-VIS e (b) emissão PL obtidos com filmes MD-PPV tratados em 22 e 50 °C por 30 min., sob vácuo e em 27 °C. .... 56
- Figura 5.4:** Espectros de absorção UV-VIS e de emissão PL obtidos com os filmes de (a) PPV ( $T_c = 200$  °C), (b) MH-PPV e (c) MD-PPV, tratados a 50 °C sob vácuo. Medidas realizadas em 27 °C e atmosfera ambiente. .... 57
- Figura 5.5:** Componentes real -  $\epsilon_1$  e imaginária -  $\epsilon_2$  da função pseudo-dielétrica complexa  $\langle \epsilon \rangle$  obtidas com os filmes de PPV, MH-PPV e MD-PPV, e a linha contínua (-) o ajuste obtido com a equação do oscilador de Lorentz, Eq. (5.1). .... 58
- Figura 5.6:** Componentes reais,  $\sigma'(f)$ , e imaginária,  $\sigma''(f)$ , obtidos com a amostra PANI<sub>ND</sub> nas temperaturas: (a) - 48, (b) - 23, (c) 0, (d) 27 e (e) 57 °C. (f) apresenta o comportamento de  $\sigma'(f)$  para as diversas temperaturas estudadas. As linha contínuas (-) são os ajustes obtidos com a Eq. (5.12)..... 62
- Figura 5.7:** Componentes reais,  $\sigma'(f)$ , e imaginárias,  $\sigma''(f)$ , de  $\sigma^*(f)$ , obtidas com a amostra PANI<sub>0,1M</sub> nas temperaturas: (a) -189, (b) -148 (c) -73 e (d) 27 °C. (e) apresenta o comportamento de  $\sigma'(f)$  para as diversas temperaturas estudadas. As linhas contínuas (-) são os ajustes obtidos com a Eq. (5.12)..... 63
- Figura 5.8:** Componentes reais,  $\sigma'(f)$ , e imaginárias,  $\sigma''(f)$ , da condutividade complexa obtidas para a amostra PANI<sub>0,2M</sub> nas temperaturas: (a) -223, (b) -200, (c) -173, (d) -148 e (e) -123 °C. (f) apresenta o comportamento de  $\sigma'(f)$  para as diversas temperaturas estudadas. As linha contínuas (-) são os ajustes obtidos com a Eq. (5.12)..... 64
- Figura 5.9:** Comportamento típico do componente real da condutividade complexa obtida com sistemas sólidos desordenados. .... 68
- Figura 5.10:**  $\ln \gamma'_{\min}$  vs.  $T^{-1}$  ajustados pela Eq. (5.4) utilizando-se os resultados obtidos com as amostras PANI<sub>ND</sub>, PANI<sub>0,1M</sub> E PANI<sub>0,2M</sub>. A curva mostrada para a amostra PANI<sub>0,1M</sub> apresenta todos os parâmetros obtidas na ref [74]. .... 70
- Figura 6.1:** Esquema utilizado para a iluminação de filmes e soluções de MH-PPV..... 74
- Figura 6.2:** Espectros de absorção UV-VIS obtidos com filmes de MH-PPV exposto: (a) no ar e no escuro, (b) iluminado em atmosfera de nitrogênio (c) iluminado em atmosfera de ar e (d) mostra os espectros de absorção UV-VIS obtidos com uma solução de MH-PPV em clorofórmio iluminada por 370 horas. .... 75
- Figura 6.3:** Espectros de absorção FTIR obtidos com um filme de MH-PPV como função do tempo de exposição do MH-PPV à iluminação com uma lâmpada branca de 250 mW/cm<sup>2</sup>. .... 77
- Figura 6.4:** Esquema utilizado para as medidas com a técnica de elipsometria: (a) iluminação da amostra, (b) realização da medida. (c) apresenta o espectro de intensidade vs. comprimento de onda da lâmpada utilizada. .... 78
- Figura 6.5:** Componentes (a) real e (b) imaginário da função pseudo-dielétrica obtidas com um filme de MH-PPV exposto ao ar e iluminado com uma lâmpada de 25 W por 275 horas..... 78
- Figura 6.6:** Componentes (a) real -  $n$  e (b) imaginário -  $k$  do índice de refração complexo ( $N^*$ ) obtidos com um filme de MH-PPV exposto ao ar e iluminado com um lâmpada de 25 W por 275 horas. .... 79
- Figura 6.7:** Índice de refração obtido com o MH-PPV como função do tempo de exposição do material com a lâmpada de 25 W. Resultados obtidos com a energia de 3,5 eV..... 80

## Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

