

Construção de dispositivos poliméricos emissores de luz vermelha empregando como camada transportadora de buracos o poli(9-vinilcarbazol) de altíssima massa molar

Pamela Pamio Ribeiro¹, Elisa Barbosa de Brito¹, Maria de Fátima Vieira Marques², Jilian Nei de Freitas¹

pribeiro@cti.gov.br, ebrito@cti.gov.br, fmarques@ima.ufrj.br e
jnfreitas@cti.gov.br

¹Divisão de Divisão de Nano, Microssistemas e Materiais – DINAM-CTI/MCTI Renato Archer - Campinas/SP

²Laboratório de Materiais para Dispositivos Optoeletrônicos – LMDOE/ IMA-UFRJ – Cidade Universitária/RJ

Resumo

O homopolímero de poli(9-vinilcarbazol) (PVK) é muito empregado como camada de transporte de buracos (HTL) em dispositivos poliméricos emissores de luz (PLEDs). Nesse estudo, PVKs de altíssima massa molar (031 e 1GE) são empregados em dispositivos PLEDs com configuração vidro/ITO | PEDOT:PSS | PVKs | MEH-PPV | Ca | Al, e suas propriedades são comparadas ao do polímero comercial. Foram realizadas análises de AFM, MO, UV-vis, voltametria cíclica e eletroluminescência para verificar a eficiência dos dispositivos e características dos filmes poliméricos. O dispositivo fabricado com PVK-1GE revelou propriedades superiores aos demais dispositivos, demonstrando ser um material promissor como HTL complementar.

Palavras chave: poli(9-vinilcarbazol), diodo emissor de luz vermelha, PLEDs

Abstract

Poly(9-vinylcarbazole) homopolymer (PVK) is widely used as a hole transport layer (HTL) in polymeric light-emitting devices (PLEDs). In this study, very high molar mass PVKs (031 and 1GE) were used in PLED devices with a glass/ITO | PEDOT:PSS | PVKs | MEH-PPV | Ca | Al configuration, and their properties were compared to those of the commercial polymer. AFM, MO, UV-vis, cyclic voltammetry, and electroluminescence analyses were performed to verify the device efficiency and characteristics of the polymer films. The device fabricated with PVK-1GE revealed superior properties compared to other devices, demonstrating its potential as a complementary HTL.

Keywords: poly(9-vinylcarbazole), red light-emitting diode, PLEDs

1. Introdução

O estudo acadêmico de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) está em pauta desde 1980 e, cada vez mais, ganha visibilidade no mercado industrial em função da elevada eficiência de iluminação, principalmente em telas, e a fácil manipulação das substâncias que compõem esses dispositivos. Eles são constituídos por uma ou mais finas camadas envoltas por dois eletrodos para fechar o circuito elétrico e, então, apresentar a emissão de luz. Os dispositivos com camadas poliméricas (PLEDs) são introduzidos como uma alternativa de menor custo e maior flexibilidade, uma vez que se pode usar uma gama de solventes, substratos transparentes e, ainda, é possível atingir ótimas características optoeletrônicas.¹

O Poli(9-vinilcarbazol) (PVK) é um forte candidato para a constituição de PLEDs. Ele pode ser utilizado tanto como hospedeiro na camada emissora, quanto como camada transportadora de buracos (HTL) complementar.² Esse polímero possui amplas aplicações em função de sua fácil síntese, a qual não necessita de um catalisador ou purificação, além da reação ocorrer rapidamente e à baixas temperaturas. O PVK contém cadeias de hidrocarbonetos saturados e ramificações de carbazol aromáticos formando uma estrutura helicoidal, a qual possui comportamento de doação de elétrons. Além disso, ele dispõe de uma baixa distância entre as bandas eletrônicas de condução e valência ($\sim 3,5$ eV) e absorção ampla e intensa nas regiões do espectro visível, o que, também, favorece para a utilização de PVKs como camada transportadora de buracos em PLEDs.³

A performance do PVK comercial como HTL complementar em PLEDs foi comparada entre os seguintes homopolímeros sintetizados: PVK-031 e PVK-1GE. Estes possuem altíssima massa molar ($>1.000.000$ g/mol), o que, possivelmente, auxilia no transporte de buracos entre as camadas que constituem o dispositivo PLED estruturado. Para verificar a eficiência desses compostos, foi desenvolvido filmes finos poliméricos e luminescentes para a aplicação em dispositivos poliméricos emissores de luz vermelha, a partir da utilização do polímero comercial MEH-PPV (*Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]*) na camada ativa. Por meio de análises, tais como espectroscopia de UV-Vis, voltametria cíclica, foi possível obter os valores de energia dos orbitais moleculares HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) dos PVKs. Além disso, para verificar a morfologia e

espessura dos filmes poliméricos, realizou-se análises de microscopia óptica (MO) e microscopia de força atômica (AFM). Por fim, ensaios de eletroluminescência dos PLEDs foram realizados seguindo a configuração vidro/ITO | PEDOT:PSS | PVKs (PVK-c, PVK-031 e PVK-1GE) | MEH-PPV | Ca | Al e os resultados alcançados são discutidos no presente artigo.

2. Materiais e Métodos

2.1 Materiais

O PVK comercial (PVK-c) de Mw ~1.100.000 g/mol foi proveniente da *Sigma Aldrich*. PVK-031 de Mw ~17.000.000 g/mol e PVK-1GE de Mw ~3.000.000 g/mol foram produzidos no Laboratório de Materiais para Dispositivos Optoeletrônicos – LMDOE- UFRJ. Foram utilizados substratos de vidro com uma camada de óxido de índio e estanho (ITO; $7 \Omega/sq$ – *Kintec Company*). Os polímeros empregados foram *poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(4-stylenesulfonate)* (PEDOT:PSS – *Clevios P VP AI 4083*) e MEH-PPV (*H. W. Sands Corp.*). Os solventes utilizados são clorobenzeno e tetraidrofurano (THF), ambos da *Sigma Aldrich*. Para as medidas de voltametria, empregou-se uma solução eletrolítica hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆ – *Sigma Aldrich*) em acetonitrila (VETEC).

2.2 Formação dos filmes de PVK

Foram preparadas três soluções poliméricas baseadas nas amostras dos homopolímeros de PVK – comercial, 031 e 1GE. Pesou-se em balança analítica (OHAUS) 10 mg de cada um dos polímeros, os quais foram então solubilizados com 1 mL de THF.³ Esse volume foi filtrado e adicionado à frascos âmbar com auxílio de uma micropipeta. As soluções preparadas foram colocadas sob agitação à uma velocidade de 1000 rpm *overnight* (IKA MS 3 *digital*).

A fim de se obter um filme uniforme sobre o vidro/ITO, avaliou-se diversas metodologias de deposição das soluções poliméricas. Inicialmente, utilizou-se a metodologia de *spin coating* (G3P *SPINCOAT*) a uma velocidade de rotação de 4000 rpm por 30 segundos com a utilização de 60 μ L da solução para cada deposição. Após esse processo, as amostras passaram por um tratamento térmico de *annealing* a 100 °C por 10 minutos em placa de aquecimento (IKA C-MAG HS 7). Entretanto, foi verificado, a partir

de análises de AFM e MO, que o filme formado sobre o substrato não apresentou uma morfologia homogênea, o que pode interferir na eficiência dos PLEDs desenvolvidos.⁴ Assim, aumentou-se o volume depositado para 100 μL e, seguindo os mesmos procedimentos apresentados, foi obtido um perfil topográfico julgado adequado, o qual será apresentado e discutido no decorrer deste estudo.

2.3 Construção dos dispositivos emissores de luz poliméricos

Para avaliar a eficiência dos PVKs sintetizados como camada HTL foram produzidos dispositivos emissores de luz vermelha empregando o polímero MEH-PPV. O sistema produzido teve a seguinte configuração: vidro/ITO | PEDOT:PSS | PVK (comercial, 031 e 1GE) | MEH-PPV | Ca | Al.

A construção do PLED iniciou com a limpeza do vidro/ITO em sala limpa e, em seguida, posicionou-se uma fita *Kapton* (3 mm) sobre o substrato para cobrir os contatos litrografados na camada de ITO, facilitado o posterior processo de limpeza dos contatos. Em seguida, o PEDOT:PSS foi depositado por *spin coating* a uma velocidade de 4000 rpm por 30 segundos e submetido a tratamento térmico a 120 °C por 10 minutos. Em uma *glovebox* com atmosfera de nitrogênio, os filmes de PVK foram depositados empregando a metodologia mencionada anteriormente, partindo da solução de 10 mg/mL. Posteriormente, foi realizado *annealing* dessas amostras a 100 °C por 10 minutos. Para a camada de polímero emissor pesou-se 5 mg de MEH-PPV e o solubilizou em 1 mL de clorobenzeno. Essa solução foi agitada a 1000 rpm até o dia seguinte, quando procedeu-se com a deposição de 100 μL da solução por *spin coat* a 4000 rpm por 30 segundos formando o filme que, novamente, passou por tratamento térmico a 100 °C por 10 minutos. Enfim, as camadas de cálcio (Ca; ~20 nm) e alumínio (Al; ~80 nm) foram obtidas por evaporação térmica a uma taxa de 1 Å/s. Adicionalmente, foi realizado a selagem dos dispositivos para garantir o funcionamento pleno dos mesmos, uma vez que a exposição ao ar úmido pode comprometer as camadas orgânicas.⁵ Este processo se deu a partir da deposição de uma fina camada de resina UV sobre a amostra e, então, foi alocado um vidro que cobre totalmente a superfície dos *pixels* do PLED. Posteriormente, os dispositivos foram posicionados em uma cabine de cura UV por 30 segundos.

2.4 Caracterizações realizadas

A análise da morfologia de cada filme de PVK depositado sobre o substrato foi realizada a partir de MO, onde utilizou-se a câmera *Nikon ECLIPSE L200* com objetiva de 5x e então, o tratamento das imagens ocorreu no software *NIS Elements 64 bit*. Já as análises de rugosidade média (R_a) e rugosidade média quadrática (RMS) dos filmes poliméricos foram realizadas por AFM no modo não contato em um equipamento *NanoSurf C3000* com cantiléver de 190 mV. As imagens topográficas (10 μm x 10 μm) desse estudo foram apuradas no *software Gwyddion 64 bit*.

Os espectros de absorção e emissão na região de UV-Vis dos filmes de PVK foram determinados por meio de um espectrômetro Duetta-Horiba. Através dessa análise foi possível obter a faixa em que o material absorve luz e calcular o *bandgap* óptico. Para a aquisição dos espectros de absorção, o comprimento de onda foi varrido de 240 a 700 nm. A determinação do *bandgap* óptico (E_g) foi a partir da equação da energia em função do comprimento de onda (Equação 1), e λ_{onset} foi obtido através da análise de absorção.⁶

$$E_g = 1242 / \lambda_{\text{onset}} \text{ (nm)} \quad \textbf{Equação 1}$$

Onde: 1242 refere-se a constante de *Plank* (h) x velocidade da luz (c), e λ_{onset} ao comprimento de onda *onset* obtido pela análise de espectroscopia do UV-vis.

Por fim, as curvas de voltametria cíclica dos PVKs estudados foram obtidas a partir da varredura de -2,0 a +2,6 V em um potenciostato *Autolab*, empregando como eletrodo de referência Ag/AgCl e contra eletrodo um fio de platina. A solução eletrolítica utilizada foi TBAPF₆ na concentração de 0,1 M em acetonitrila. Para calcular o valor de energia dos orbitais moleculares HOMO e LUMO usou-se as Equações 2 e 3.⁷

$$E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{onset,ox}} - E_{1/2(\text{ferroceno})} + 4.8)(\text{eV}) \quad \textbf{Equação 2}$$

$$E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_g^{\text{opt}} (\text{eV}) \quad \textbf{Equação 3}$$

Nas análises dos PLEDs, primeiramente, foram obtidas as curvas de corrente-tensão com um medidor de fonte *Keithley 2410-C*. Em seguida, os espectros de eletroluminescência (EL) foram adquiridos com um fluorímetro portátil *Ocean Optics USB2000+*. Finalmente, a luminância e as coordenadas de cromaticidade (Comissão Internacional de Iluminação – CIE) foram alcançadas com um medidor de cor e luminância CS-100A (*Konica Minolta*).

3. Resultados e Discussões

3.1 Microscopia Óptica dos filmes de PVK

Na Figura 1 são apresentadas as imagens de microscopia óptica, onde é possível observar que, a partir da metodologia de deposição em *spin coating*, foram obtidos filmes homogêneos, em especial para os polímeros comercial e 1GE (Fig. 1(b) e (k)). Além disso, pode-se identificar o caráter de borda das películas poliméricas depositadas no substrato (Fig. 1(c), (f) e (l)). Adicionalmente, nas três amostras verifica-se uma característica de arraste em certas áreas do vidro/ITO, isso é, possivelmente, derivado da aceleração centrípeta proveniente do método de *spin coating* (Fig. 1(a), (e) e (j)).

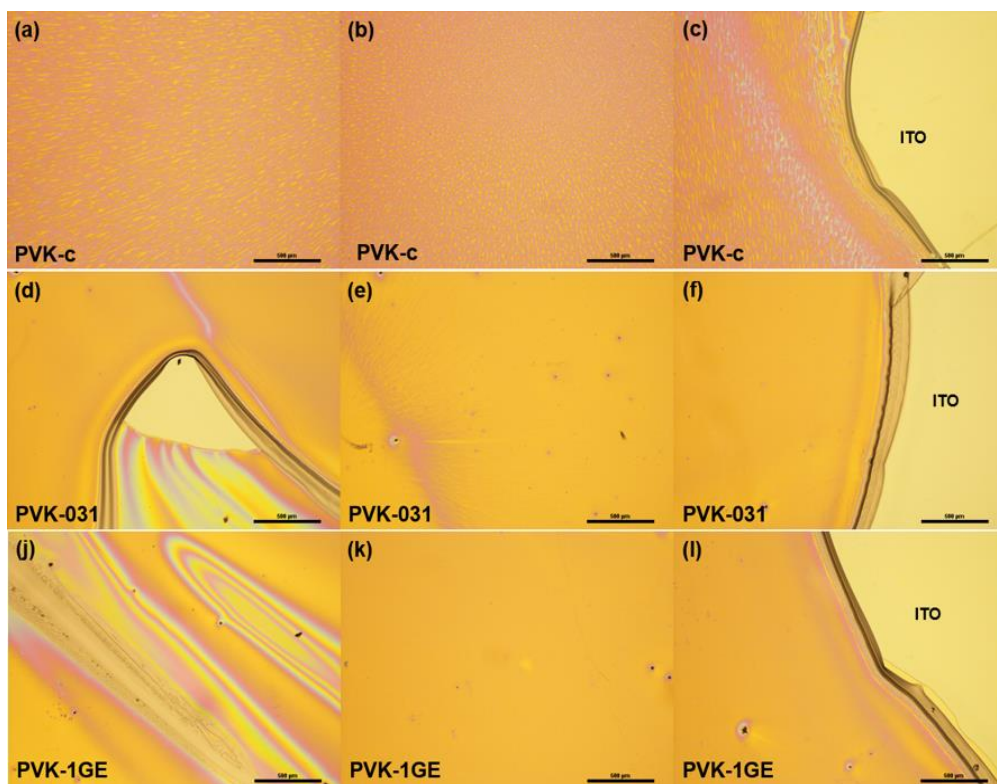


Figura 1: Imagens de MO obtidas para os filmes de PVK depositados sobre vidro/ITO com o método de *spin coating* a 4000 rpm por 30 segundos.

3.2 Absorbância e Emissão dos PVKs

A Figura 2 apresenta os espectros de absorção e emissão dos PVK estudados. Os filmes analisados foram depositados sobre vidro (previamente limpo) empregando uma solução de concentração 10 mg/mL de PVK a uma velocidade de 4000 rpm por 30 segundos. Informações quanto ao *bandgap* óptico e λ_{onset} estão organizadas na Tabela 1.

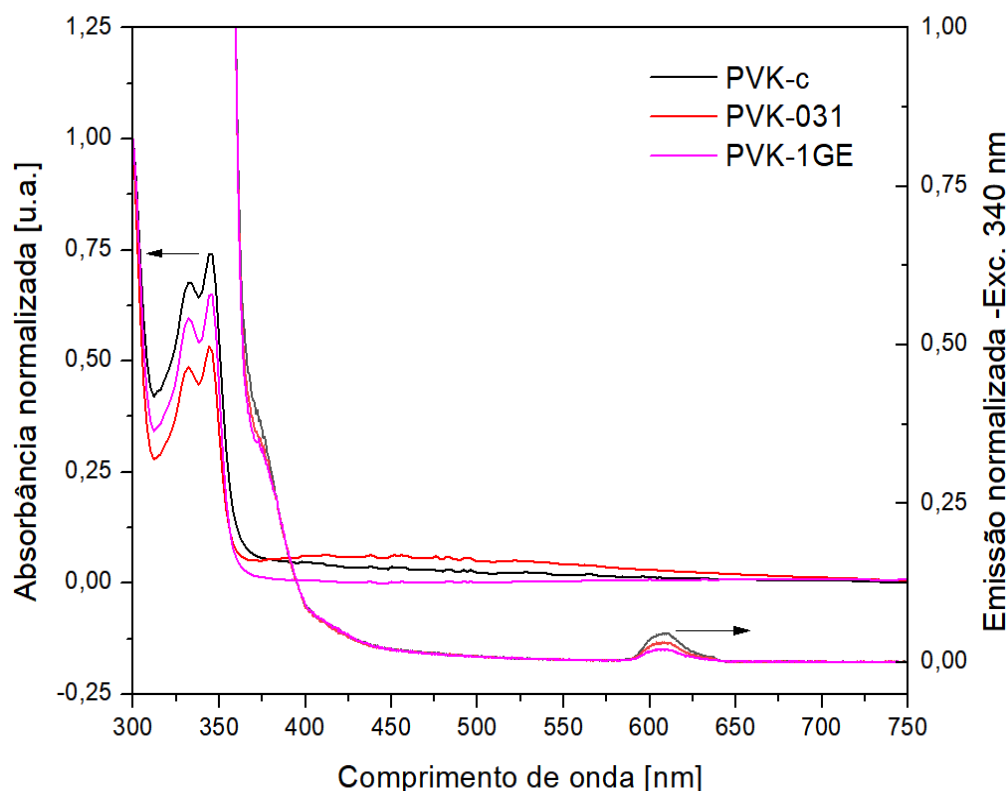


Figura 2: Espectro de absorção e emissão dos homopolímeros de PVKs estudados.

Nota-se que os polímeros sintetizados apresentaram duas bandas de absorção em torno de 330 e 343 nm, que correspondem à excitação de elétrons deslocalizados.⁸ Já as absorções de π - π^* e n - π^* são atribuídas a transições ópticas das unidades carbazol do PVK.^{9,10}

Tabela 1: Dados relativos aos espectros obtidos por UV-vis.

Amostra	$\lambda_{\text{máx}}$ [nm]	Emissão ³⁴⁰ [nm]	λ_{onset} [nm]	E_g^{opt} [eV]
PVK-c	344;346	370; 607	356,92	3,48
PVK-031	344;346	371; 605	355,86	3,49
PVK-1GE	344;346	374; 607	355,53	3,49

Já os *bandgaps* ópticos calculados ficaram em torno de 3,48-3,49 eV. Mbarek et al.¹¹ relatam o valor de 3,6 eV para PVK. Assim, os menores valores das amostras sintetizadas em comparação com aquelas relatadas na literatura foram associados à maior extensão dos segmentos conjugados e à interação intramolecular mais forte entre as cadeias de PVK.

3.3 Voltametria Cíclica dos filmes de PVKs

Através da varredura de -2,0 a +2,6 V no potenciostato Autolab, foram obtidas as curvas de voltametria cíclica dos filmes dos PVKs sobre vidro/FTO (Fig. 3(a), (c), (e) e (g)). Os valores de *onset* de oxidação das curvas foram retirados do recorte do eixo x de -0,2 a 2,6 V (Fig. 3(b), (d), (f) e (h)). Por fim, para se calcular o valor de energia dos orbitais moleculares HOMO e LUMO foram utilizadas as Equações 2 e 3. Os dados obtidos estão resumidos na Tabela 2.

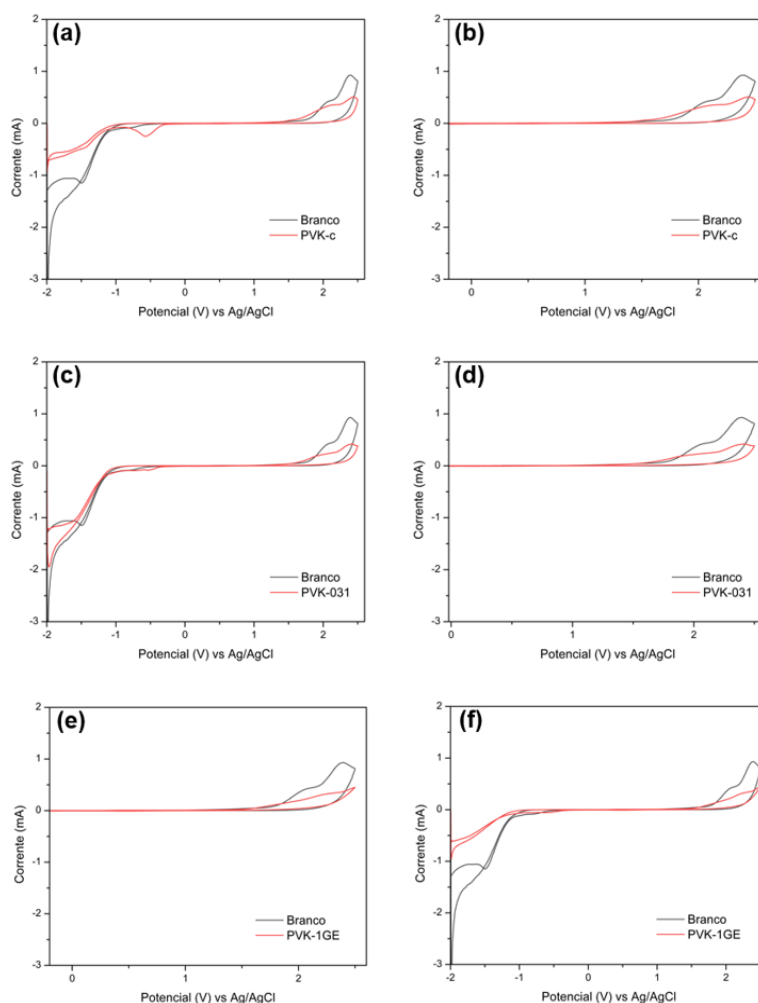


Figura 3: Voltamogramas dos filmes de PVK: (a, c, e, g) de -2,0 a 2,6 V e (b, d, f, h) de -0,2 a 2,6 V.

Na literatura são reportados para o PVK níveis de energia HOMO de -5,60 eV e LUMO de -2,30 eV.^{12,13} Desse modo, percebe-se que os polímeros sintetizados apresentam níveis distintos entre si, mas que o PVK-1GE possui níveis bem similares ao comercial.

Tabela 2: Dados eletroquímicos obtidos para os homopolímeros de PVK estudados.

Amostra	E _{onset} [V]	HOMO [eV]	LUMO [eV]
PVK-c	1,33	-5,62	-2,14
PVK-031	1,19	-5,48	-1,99
PVK-1GE	1,35	-5,64	-2,15

3.4 Microscopia de Força Atômica (AFM) dos filmes de PVK

A Figura 4 apresenta as imagens de AFM dos filmes de PVK (10 mg/mL de THF) e de MEH-PPV (5 mg/mL de clorobenzeno) depositados sobre vidro/ITO. Através dessa análise foram obtidas informações quanto à rugosidade média (Ra) e rugosidade média quadrática (RMS), determinadas pelas representações de topografia de 10 µm x10 µm, conforme exibido na Tabela 3.

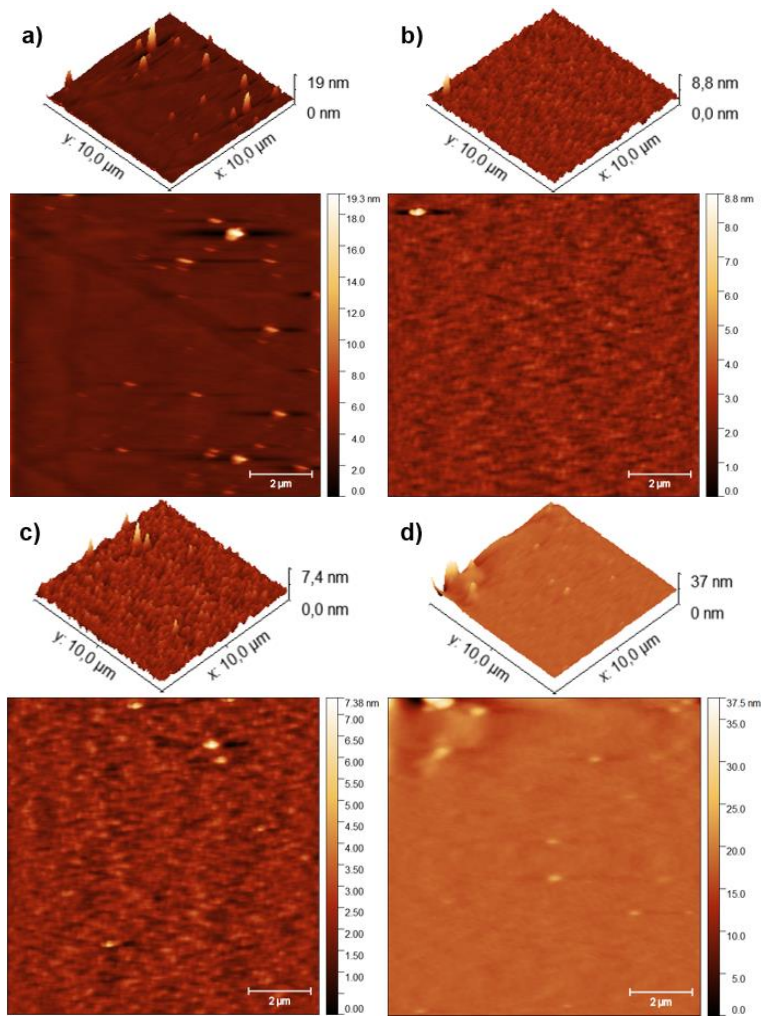


Figura 4: Imagens de AFM obtidas para os filmes poliméricos estudados – a) PVK-c; b) PVK-031; c) PVK-1GE; d) MEH-PPV.

Os filmes de PVK produzidos apresentaram baixas rugosidades, o que é desejado par aplicação de interesse. Os PVKs 031 e 1GE que possuem altíssima massa molar comparado ao comercial, foram os filmes mais uniformes dentre as amostras.

Tabela 3: Informações obtidas para os filmes de poliméricos avaliados.

Amostra	Ra [nm]	RMS [nm]
PVK-c	0,312	0,711
PVK-031	0,292	0,388
PVK-1GE	0,303	0,403
MEH-PPV	0,515	1,146

3.5 Caracterizações dos dispositivos produzidos empregando os PVKs como HTL

Os dispositivos PLED com MEH-PPV, um polímero emissor de luz vermelha, foram produzidos com o arranjo vidro/ITO | PEDOT:PSS | PVKs | MEH-PPV | Ca | Al. Na Figura 5 são apresentadas as curvas de densidade de corrente vs voltagem vs luminância (JxVxL) para cada dispositivo.

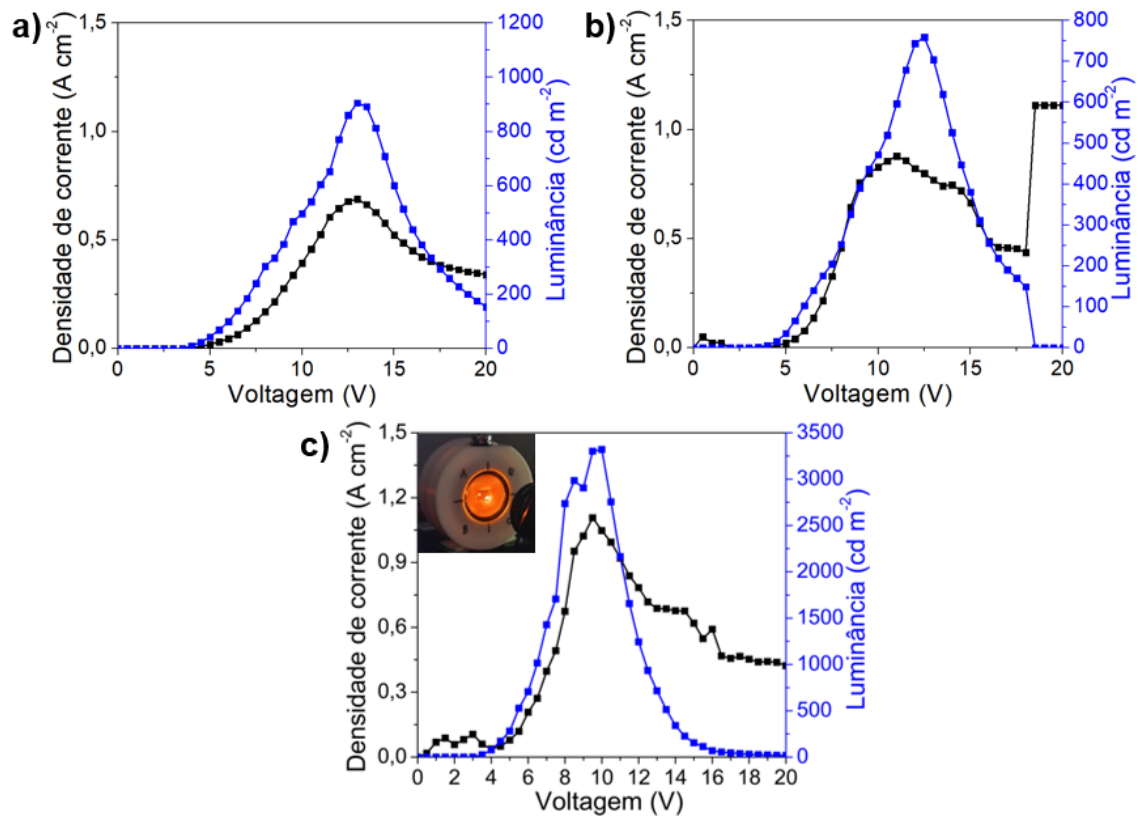


Figura 5: Curvas JxVxL derivadas do dispositivo PLED com MEH-PPV como polímero emissor com os PVKs como HTL– a) PVK-c; b) PVK-031; c) PVK-1GE.

Na tabela 4 são resumidos os dados obtidos a partir das curvas de $J \times V \times L$, CIE, EL e de eficiência de corrente (η_{curr})

Tabela 4: Resultados dos PLEDs com o MEH-PPV como polímero emissor a partir das caracterizações de eletroluminescência.

HTL	V_{on} [V]	$L_{\text{máx}}$ [cd/m ²]	η_{curr} [mcd/A]	$\lambda_{\text{máx}}^{\text{EL}}$ [nm]	CIE (x; y)
PVK-c	4,0	905,30 (13,0 V)	233,36 (4,0 V)	572,94	(0,5783; 0,4194)
PVK-031	4,0	759,10 (12,5 V)	173,59 (4,5 V)	570,23	(0,5346; 0,4554)
PVK-1GE	4,5	3319,00 (10,0 V)	442,02 (5,5 V)	573,61	(0,5235; 0,4747)

Como observado, todos os dispositivos apresentaram voltagem de acionamento em torno de 4V, entretanto, o dispositivo desenvolvido com PVK-1GE como HTL complementar revelou luminância máxima superior a 3000 cd/m² (três vezes maior comparado ao PVK comercial), além disso apresentou também eficiência de corrente elevada, demonstrando ser um candidato promissor em outros dispositivos emissores de luz como HTL complementar.

4. Conclusão

A análise dos dispositivos PLEDs preparados com o homopolímero PVK-1GE como HTL complementar evidenciaram desempenho superior quando comparado com o polímero comercial utilizado como camada transportadora de buracos. Mesmo que este composto polimérico possua massa molar inferior ao outro polímero sintetizado (PVK-031), ele apresentou homogeneidade elevada e menor rugosidade nos filmes depositados conforme o método de *spin coating*, como apresentado nas análises de AFM e MO. Este fator morfológico é, possivelmente, a razão para a performance expressiva de luminância dos diodos emissores de luz vermelha, uma vez que isto pode favorecer o melhor transporte de carga entre as camadas. O PVK-1GE não só apresentou a morfologia mais adequada para uma camada de HTL, mas também foi evidenciado que seu *bandgap* óptico é similar ao PVK comercial (~3,5 eV), o qual é amplamente utilizado na indústria de PLEDs em função de seu comportamento característico de doação de elétrons entre os grupos orgânicos de sua estrutura.

5. Referências

1. Singh, M., Shrivastav, A. K. & Tiwari, S. *Theoretical Approach to ITO/PVK/Dye/Inga Organic Light Emitting Diodes for Different Thickness of PVK Layer*. *www.arcjournals.org International Journal of Advanced Research in Physical Science* vol. 6 *www.arcjournals.org* (2019).
2. D'Angelo, P. *et al.* Electrical transport properties characterization of PVK (poly N-vinylcarbazole) for electroluminescent devices applications. *Solid State Electron* **51**, 123–129 (2007).
3. Barbosa de Brito, E., de Moraes, A., Nei de Freitas, J., Valaski, R. & de Fátima Vieira Marques, M. Improved properties of high molar mass poly(9-vinylcarbazole) and performance as a light emitter compared with the commercial PVK. *Materials Science and Engineering: B* **286**, 116020 (2022).
4. Liu, X., Lv, D., Wang, S., Yu, X. & Han, Y. Improving film uniformity and interface solvent resistance to realize multilayer printing of OLED devices. *J Mater Chem C Mater* **12**, 4070–4084 (2024).
5. Wu, J. *et al.* Efficient multi-barrier thin film encapsulation of OLED using alternating Al₂O₃ and polymer layers. *RSC Adv* **8**, 5721–5727 (2018).
6. Queiroz, J. C. A. *et al.* Medição Do Gap Óptico De Filmes Finos Por Meio Das Propriedades Ópticas. *Holos* **3**, 446–455 (2018).
7. Wang, J. *et al.* Novel hole transporting materials with a linear π -conjugated structure for highly efficient perovskite solar cells. *Chemical Communications* **50**, 5829 (2014).
8. Abd El-kader, F. H., Hakeem, N. A., Elashmawi, I. S. & Menazea, A. A. Synthesis and characterization of PVK/AgNPs nanocomposites prepared by laser ablation. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **138**, 331–339 (2015).
9. Aashish, A., Ramakrishnan, R., Sudha, J. D., Sankaran, M. & Krishnapriya, G. Self-assembled hybrid polyvinylcarbazole–titania nanotubes as an efficient photoanode for solar energy harvesting. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **151**, 169–178 (2016).
10. Ramakrishnan, R., Jinesh, K. B., Devaki, S. J. & Varma, M. R. Facile strategy for the fabrication of efficient nonvolatile bistable memory devices based on polyvinylcarbazole–zinc oxide. *physica status solidi (a)* **213**, 2414–2424 (2016).
11. Mbarek, M., Sagaama, L. & Alimi, K. New copolymer involving PVK and F8BT for organic solar cells applications: Design, synthesis, characterization and theoretical studies. *Opt Mater (Amst)* **91**, 447–454 (2019).
12. Nowacki, B. *et al.* Highly efficient polymer blends from a polyfluorene derivative and PVK for LEDs. *Polymer (Guildf)* **50**, 6057–6064 (2009).
13. Aashish, A., Ramakrishnan, R., Sudha, J. D., Sankaran, M. & Krishnapriya, G. Self-assembled hybrid polyvinylcarbazole–titania nanotubes as an efficient photoanode for solar energy harvesting. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **151**, 169–178 (2016).