

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUI
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E ELETROLUMINESCENTE DE OLEDs
A BASE DE MEH-PPV

José Pereira dos Santos Júnior
Orientador (a): Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior
Co-orientador: Prof. Dr. Ángel Alberto Hidalgo

Teresina - Piauí

2016

José Pereira dos Santos Júnior

**CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E ELETROLUMINESCENTE DE OLEDs A
BASE DE MEH-PPV**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito complementar à obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador (a): Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior

Teresina - Piauí

2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco
Serviço de Processamento Técnico

S237c Santos Júnior, José Pereira dos.
Caracterização elétrica e eletroluminescente de OLEDs a base MEH-PPV / José Pereira dos Santos Júnior – 2016.
82 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) –
Universidade Federal do Piauí, 2016.
“Orientador Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior.”


1. Antioxidantes. 2. OLEDs. I. Título.

CDD 571.2

**CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E ELETROLUMINESCENTE DE OLEDS A
BASE DE MEH-PPV**

Dissertação apresentada ao Curso de
Mestrado em Ciências dos Materiais da
Universidade Federal do Piauí – UFPI,
como requisito parcial à obtenção do
título de Mestre em Ciência dos
Materiais.


Aprovado em: 29/07/2016.




Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior
Universidade Federal do Piauí
Orientador



Prof. Dr. Angel Alberto Hidalgo
Universidade Federal do Piauí
Coorientador



Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima
Universidade Federal do Piauí
Examinador Interno



Prof. Dr. Washington da Silva Sousa
Universidade Federal do Maranhão
Examinador Externo

Teresina-PI

2016

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, meu pai o Sr. José Pereira, minha mãe a Sr^a. Maria Augusta, minha esposa, Kalline.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Dona Maria Augusta e ao meu pai Sr Jose Pereira pelo amor e carinho e profunda dedicação em meus estudos durante toda minha vida.

À minha esposa, Kaline, pelo amor, apoio, ajuda, confiança e motivação que sempre me impulsionaram em direção as vitórias dos meus desafios.

Agradecimento em especial ao Prof. Dr. Angel Alberto Hidalgo pelo apoio, confiança depositada em mim, orientação, ensinamentos, críticas e amizade durante todo este trajeto.

Aos professores Dr. Edivaldo Leal, Dr. João Mariz, Dr^a Maria Letícia e em especial ao meu amigo Dr. Washington pelos ensinamentos, orientações e da significativa contribuição na construção desta pesquisa.

Agradeço a todos os companheiros de pesquisa do grupo: Alisson, Hunos, Maikol, Nefe, Paulo Maia, Lucas, Guilherme e em especial ao Luiz Brito e Janielton pelo trabalho em equipe na confecção dos dispositivos.

Aos amigos, funcionários da UFPI, Kelson, Fabrícia Dourado, Janaira, Dolores e em especial meu amigo Leopoldo Oliveira que sempre demonstrou disponibilidade em ajudar no que fosse preciso.

Ao Dr. Vicente professor do IFPI pelo fornecimento da Norbixina.

Ao colega Figueiredo pelo fornecimento do LCC.

Agradeço a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para o desenvolvimento desta pesquisa e também para meu crescimento profissional e pessoal.

“... O medo faz parte da vida da gente. Algumas pessoas não sabem como enfrentá-lo. Outras, eu acho que estou entre elas, aprendem a conviver com ele e o encaram não de forma negativa, mas como sentimento de auto preservação...”

Ayrton Senna

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE EQUAÇÕES	vii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	viii
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1 INTRODUÇÃO	1
REFERÊNCIAS	3
2 CAPÍTULO I – POLIMÉROS SEMICONDUTORES E DIODOS EMISSORES DE LUZ ORGÂNICOS - OLEDs: UMA REVISÃO	4
RESUMO	6
ABSTRACT	7
1. INTRODUÇÃO	8
2. POLIMÉROS CONJUGADOS	9
3. OLEDs	17
4. MEH-PPV - poli[2-metóxi 5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-p-fenileno-vinileno].....	20
5. DEGRADAÇÃO	21
6. ANTIOXIDANTES	23
6.1. LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA DO CAJU – LCC	24
6.2. NORBIXINA	26
7. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	27
8. CONSIDERAÇÕES SOBRE O CAPÍTULO 1	31

9. REFERÊNCIAS.....	32
3 CAPÍTULO II – EFEITOS DE AGENTES ANTIOXIDANTES NO COMPORTAMENTO DA ELETROLUMINESCÊNCIA DE OLEDs A BASE DE MEH-PPV	36
RESUMO.....	37
ABSTRACT	38
1. INTRODUÇÃO	40
2. PARTE EXPERIMENTAL	44
2.1. MATERIAIS	44
2.2. MÉTODOS	44
2.2.1. DECAPAGEM DO ITO	45
2.2.2. PREPARO DAS SOLUÇÕES	45
2.2.2.a. SOLUÇÃO DE MEH-PPV	45
2.2.2.b. SOLUÇÃO DE LCC	46
2.2.2.c. SOLUÇÃO DE NORBIXINA.....	46
2.2.2.d. SOLUÇÕES A 10% DOS ANTIOXIDANTES	46
2.2.3. LIMPEZA DOS SUBSTRATOS.....	46
2.2.4. DEPOSIÇÃO DOS FILMES	47
2.2.5. SECAGEM DOS FILMES	47
2.2.6. DEPOSIÇÃO DOS CONTATOS.....	47
2.3. CARACTERIZAÇÃO	48
2.3.1. MEDIDAS DE TENSÃO E CORRENTE	48
2.3.2. MEDIDAS IMPEDÂNCIA	48
2.3.3. MEDIDAS DA ELETROLUMINESCÊNCIA	48

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
3.1. TENSÃO VERSUS CORRENTE E ELETROLUMINESCÊNCIA	49
3.2.MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA	53
4. CONCLUSÕES	60
5. REFERÊNCIAS.....	61
CONSIDERAÇÕES FINAIS	63

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I – POLIMÉROS SEMICONDUTORES E DIODOS ORGÂNICOS

EMISSORES DE LUZ – OLEDs UMA REVISÃO

Figura 1 – Polímeros conjugados: (a) Poliacetileno (b) Politiofeno (c) e Poli (p-fenileno vinileno).	10
Figura 2 – Ligação dupla entre dois átomos de carbono. A ligação σ acontece entre os átomos de carbono, formada pela sobreposição de orbitais p_x e p_y , a ligação π é devido à sobreposição de orbitais p_z	12
Figura 3 – Molécula do benzeno. Os elétrons do orbital π são deslocalizados permitindo que a nuvem de densidade de probabilidade eletrônica se distribua por toda a molécula.....	12
Figura 4 – Formação dos orbitais σ (ligante), σ^* (antiligante), π (ligante) e π^* (antiligante).....	13
Figura 5 - Diagrama de bandas de energia para o PPV	14
Figura 6 – (a) Estrutura do <i>trans</i> -poliacetileno; (b) Estrutura degenerada do <i>trans</i> -poliacetileno.	16
Figura 7 – Representação de um sóliton no <i>trans</i> -poliacetileno.....	16
Figura 8 – Arquitetura de um dispositivo monocamada.....	18
Figura 9 – Passos básicos da eletroluminescência	19
Figura 10 – Fórmulas estruturais do PPV (a) e do MEH-PPV (b)	20
Figura 11 – Caju, castanha de caju e LCC.	24
Figura 12 – Estrutura química dos principais constituintes do LCC	25
Figura 13 – Cachopas e sementes de <i>Bixa orellana</i> L	26
Figura 14 – Fórmulas estruturais da Bixina e Norbixina	27
Figura 15 – Diagrama de Nyquist.....	29
Figura 16 – Circuito equivalente RC	31

CAPÍTULO II - EFEITO DE AGENTES ANTIOXIDANTES NO COMPORTAMENTO DA ELETROLUMINESCÊNCIA DE OLEDs A BASE DE MEH-PPV

Figura 1 – Fórmulas Estruturais do PPV (a) e do MEH-PPV (b)	41
Figura 2 – Espectro de eletroluminescência para as amostra de MEH-PPV, MEH-PPV + 10% LCC, MEH-PPV + 10% de Norbixina em função do tempo cumulativo de operação	50
Figura 3 – Eficiência para as amostra de MEH-PPV, MEH-PPV + 10% LCC, MEH-PPV + 10% de Norbixina em função do tempo de funcionamento	52
Figura 4 – Partes Re(Z) <i>versus</i> frequência, obtidos com as amostras MEH-PPV, MEH-PPV + 10% LCC, MEH-PPV + 10% de Norbixina.....	54
Figura 5 – Parte Im(Z) <i>versus</i> frequência, obtidos com as amostras MEH-PPV, MEH-PPV + 10% LCC, MEH-PPV + 10% de Norbixina	56
Figura 6 – Capacitância <i>versus</i> frequência, obtidos com as amostras de MEH-PPV, MEH-PPV + 10% LCC, MEH-PPV + 10% de Norbixina.....	57
Figura 7 – Resistência e Capacitância <i>versus</i> frequência, obtidos com $V_{ac} = 100$ mV	58
Figura 8 – Partes Re(Z) <i>versus</i> Im(Z) das amostras de MEH-PPV, MEH-PPV + 10% LCC, MEH-PPV + 10% de Norbixina, e com $V_{ac} = 100$ mV	59

LISTA DE TABELAS

**CAPÍTULO I – POLIMÉROS SEMICONDUTORES E DIODOS ORGÂNICOS
EMISSORES DE LUZ – OLEDs UMA REVISÃO**

**CAPÍTULO II – EFEITOS DE AGENTES ANTIOXIDANTES NO
COMPORTAMENTO DA ELETROLUMINESCÊNCIA DE OLEDs A BASE DE
MEH-PPV**

LISTA DE EQUAÇÕES

CAPÍTULO I – POLIMÉROS SEMICONDUTORES E DIODOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ – OLEDs UMA REVISÃO

Equação 1 – Equação Tensão Complexa	28
Equação 2 – Equação da Impedância Complexa.....	28
Equação 3 – Equação da componente Real da Impedância.....	29
Equação 4 – Equação da componente Imaginária da Impedância	30
Equação 5 – Equação da componente Imaginária da Impedância em função da frequência e da capacitância	30
Equação 6 – Equação da Capacitância de Volume	30

CAPÍTULO II – EFEITO DE AGENTES ANTIOXIDANTES NO COMPORTAMENTO DA ELETROLUMINESCÊNCIA DE OLEDs A BASE DE MEH-PPV

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

% – porcentagem
Å – Angstrom
AC – corrente alternada
Al – Alumínio
BC – banda de condução
BV – banda de valência
C – capacitância
C – Carbono
CB - clorobenzeno
CB-A – Aceptores de quebra de cadeia
CB-D – Doadores de quebra de cadeia
cm – centímetro
DC – corrente contínua
eV – elétron-volt
 f – frequência
H – Hidrogênio
H₂O – Água
HCl – Ácido Clorídrico
HOMO – orbital ocupado de mais alta energia
I – corrente
IFPI – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí
Im – imaginária
ITO – Óxido de estanho dopado com índio
LCC – líquido da castanha de caju
LG® – luck goldstar – empresa de eletroeletrônicos
LUMO – orbital desocupado de mais baixa energia
mbar – milibar
MEH-PPV – poli[2-metóxi 5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-p-fenileno-vinileno]
mg – miligrama
MHz – mega-hertz
mHz – miliHertz
min – minutos
mL – mililitro

mm – milímetro
MV – megavolt
mV – milivolt
N₂ – gás Nitrogênio
nF – nanofaraday
O₂ – gás oxigênio
°C – graus celcius
OLEDs – Diodos emissores de luz orgânicos
PC – polímeros conjugados
PLEDs – diodos poliméricos emissores de luz
PPV – poli-p-fenileno-vinileno
PTFE – Polietilenotetrafluoretileno
pz – orbital vazio
R – resistência
Re – real
rpm – rotações por minuto
s – segundo
S – siemens
sp² – orbital híbrido da fusão do orbital s com dois orbitais p(px + py)
UFPI – Universidade Federal do Piauí
US\$ – Dólares
UV – Ultravioleta
V – tensão ou voltagem
V_{ac} – tensão alternada
Z' – Impedância Real
Z'' – Impedância Imaginária
Z_{eq} – Impedância equivalente
Zn – zinco
α – largura da distribuição dos tempos de relaxação
λ – comprimento de onda
μg – micrograma
μL – microlitro
μm – micrômetro
π – pi

π^* – pi antiligante

σ – sigma

τ – distribuição de tempos de relaxação

ω – frequência angular

Ω – Ohms (resistência)

RESUMO

Neste trabalho foi realizado o estudo das propriedades elétricas e ópticas de Diodos Emissores de Luz Orgânicos (OLEDs), e o efeito da adição de antioxidantes como LCC (Líquido da Castanha de Caju), e Norbixina na degradação e eletroluminescência desses dispositivos. Para isso, foram fabricados dispositivos com estrutura do tipo Ânodo/Polímero Eletroluminescente/Cátodo. Para o ânodo foi utilizado Óxido de Índio-Estanho – ITO, com tratamento de limpeza por plasma de nitrogênio. No cátodo foi utilizado o alumínio, evaporado termicamente. O polímero eletroluminescente utilizado neste trabalho foi o MEH-PPV, depositado pela técnica de *spin-coating*. As amostras foram submetidas a uma fonte de corrente constante e a eletroluminescência monitorada utilizando um fotodiodo. Medidas de espectroscopia de impedância foram intercaladas para monitorar capacitância e impedância. O aumento na capacitância foi atribuído ao preenchimento das armadilhas existentes, bem como das que apareceram como consequência da degradação do polímero. Os OLEDs com 10% de LCC e 10% de Norbixina na concentração apresentaram uma redução na eletroluminescência de 78% e 67% respectivamente quando comparados aos OLEDs feitos somente com MEH-PPV. No entanto, a vida útil foi aumentada em 9,4% e 24,6% para dispositivos com LCC e Norbixina, respectivamente. O uso de aditivos como estudado deve ser equilibrado pelo desejo de alta luminosidade e longa vida útil.

Palavras-chave: Antioxidantes, Degradação, eletroluminescência, impedância, OLEDs

ABSTRACT

In this work we studied the electrical and optical performance of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs), and the effect of antioxidants, such as CNLS (Cashew Nut Shell Liquid) and Norbixin, added into the active layer. Devices with Anode / Electroluminescent Polymer / Cathode architecture were produced to test the properties. As anode we used a transparent conductive oxide, Indium Tin Oxide - ITO treated with nitrogen plasma. As cathode we used aluminum thermally evaporated. The electroluminescent polymer used in this work was the MEH-PPV, deposited by the spin-coating technique. Samples were characterized using a constant current source and electroluminescence was monitored using a photodiode during the process. Impedance spectroscopy measurements were inserted to monitor capacitance and impedance. The increase in capacitance during operation was attributed to trap filling. New traps are produced and filled as degradation proceeds. OLEDs with 10% LCC and 10% norbixin showed an electroluminescence reduction of 78% and 67% respectively compared to OLEDs produced with pure MEH-PPV. However, the lifetime was increased by 9.4% and 24.6% for devices with CNSL and norbixin respectively. The use of additives as studied must be balanced by the high brightness and long life desire.

Key-words: Antioxidants, degradation, electroluminescence, impedance, OLEDs

1. INTRODUÇÃO

A descoberta de macromoléculas orgânicas (polímeros) capazes de conduzir eletricidade, no final da década de 1970, tornou possível a fabricação de componentes eletrônicos orgânicos, uma evolução em relação à eletrônica convencional, agregando às suas propriedades uma espessura ultrafina, flexibilidade e transparência, além de processamento de maneira mais simples e menos custosa (Gozzi, 2011).

Dentre as muitas aplicações para os polímeros semicondutores, pode-se citar: revestimentos anticorrosivos para metais; produção de peças antiestáticas; capacitores; biossensores; músculos artificiais; baterias ultraleves; Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz - OLED, lasers e fotocélulas; fotodetectores; painéis de grande área entre outros (Ibiapina, 2010). Um OLED é um diodo emissor de luz em que a camada ativa é eletroluminescente e consiste em uma fina película de um composto orgânico que emite luz em resposta a uma corrente elétrica. Esta camada de semicondutor orgânico situa-se entre dois eletrodos (cátodo e ânodo); normalmente, pelo menos, um destes eletrodos é transparente (Geffroy, 2006).

Diodos emissores de luz orgânicos (OLED) tem atraído considerável atenção devido ao seu potencial em aplicações de displays de alta resolução e alta fidelidade de reprodução das cores (Zhang et al, 2014). Além de sua utilização na iluminação de ambientes.

O MEH-PPV - poli[2-metóxi 5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-p-fenileno-vinileno] - é um polímero semicondutor derivado do PPV e muito utilizado como camada ativa em dispositivos eletroluminescentes, tais como os OLEDs. Grupos laterais

alcóxi (grupo contendo carbono, hidrogênio e oxigênio) foram adicionados à cadeia do PPV para formar o MEH-PPV, que resultam em um deslocamento no espectro da luz emitida para a região do vermelho (aproximadamente 600 nm) e facilita o processo de solubilidade do polímero.

Para os OLEDs à base de polímeros semicondutores existem desvantagens que o impede de se tornar uma alternativa definitiva à eletrônica convencional. Durabilidade e eficiência baixa são os principais problemas enfrentados pelos PLED (Polímero LED). A falha ocorre em poucos minutos de operação em condições ambientes. Tem sido observado que estes dispositivos têm tempos de vida significativamente mais longos em atmosferas inertes ou quando devidamente encapsulados (Hosseini-Babaei, 2013). A falha precipitada do dispositivo, quando em condições ambientais isto é sem o encapsulamento é atribuída à degradação da camada emissiva e dos eletrodos.

Foram identificados como as principais fontes de degradação dos OLEDs, o vapor de água (H_2O) e o oxigênio (Buér, 2013). Os efeitos do O_2 causará a oxidação do metal e principalmente da camada ativa, enquanto o H_2O desencadeará uma reação eletroquímica que causa a deslaminagem dos eletrodos (Buér, 2013). O oxigênio também é capaz de causar a oxidação do eletrodo, facilitando ainda mais a sua entrada com a consequente oxidação do material orgânico na zona emissora e nos limites do cátodo, o que leva a uma recristalização ou a uma reorientação das moléculas alteradas quimicamente, alterando a morfologia do material orgânico (Luiz Filho, 2016).

Estes defeitos estruturais causados pela luz e oxigênio, podem ser minimizados com o controle reacional através do uso de moléculas

antioxidantes. Dentre os quais podemos destacar o líquido da casca da castanha de caju-LCC e Norbixina extraída do urucum.

Com base neste contexto, no primeiro capítulo da dissertação foi realizada uma revisão sobre Polímeros Conjugados (Eletroluminescentes) e OLEDs. No segundo capítulo foram reportados resultados da adição de produtos naturais antioxidantes, na camada ativa de OLEDs à base de MEH-PPV, para evitar ou diminuir a degradação e observar o comportamento da eletroluminescência e a vida útil durante o processo de operação nestes dispositivos de camada mista.

2. REFERÊNCIAS

Geffroy, B.; Le Roy; P. & Prat, C. (2006). *Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display Technologies*. **Polymer International**. v. 55, p. 572 e 582.

Gozzi, G. (2011). Estudo das Propriedades Elétricas de Células Eletroquímicas Emissoras de Luz de Derivados de Polifluoreno. Tese em Física (Doutorado). Universidade de São Paulo. São Carlos.

Ibiapina, R. M. (2010). *Controle da degradação do poli([2-metóxi,5-(2-etil-hexiloxi)-p-fenileno vinileno] (MEH-PPV) Através do uso do LCC*. **Dissertação em Física**. Teresina-PI, Universidade Federal do Piauí.

Zhang, X. W.; et al. (2014). Blue organic light-emitting diodes with 2-methyl-9,10 bis(naphthalen-2-yl)anthracene as hole transport and emitting layer and the impedance spectroscopy analysis. **Current Applied Physics** 1460 e 1464, 14.

CAPÍTULO I

POLÍMEROS SEMICONDUTORES E DIODOS EMISSORES DE LUZ ORGÂNICOS - OLEDs: UMA REVISÃO

POLIMÉROS SEMICONDUTORES E DIODOS EMISSORES DE LUZ
ORGÂNICOS - OLEDs: UMA REVISÃO

José Pereira dos Santos Júnior¹, José Ribeiro dos Santos Júnior² Angel Alberto Hidalgo³

¹ Universidade Federal do Piauí – Programa de Pós- Graduação em Ciência dos Materiais, Campus Universitário Ministro Petrônio Portella, Teresina – PI.

² Universidade Federal do Piauí – Curso de Graduação em Química/CCN e Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Campus Universitário Ministro Petrônio Portella, Teresina – PI.

³ Universidade Federal do Piauí – Curso de Graduação em Física/CCN, Campus Universitário Ministro Petrônio Portella, Teresina – PI.

RESUMO

A descoberta de polímeros com propriedades elétricas semelhantes aos metais e semicondutores convencionais, chamados de polímeros conjugados, abriu uma linha de pesquisa nova chamada de eletrônica orgânica. Os polímeros conjugados apresentam alternância de ligações simples (σ) e duplas (σ e π) entre átomos consecutivos de carbono ao longo de toda a cadeia. A possibilidade de fabricação de OLEDs (Diodos Emissores Luz Orgânico) a partir de materiais orgânicos atraiu o interesse da indústria devido ao seu potencial em aplicações de displays de alta resolução e alta fidelidade de reprodução das cores (Zhang et al, 2014). Embora o desenvolvimento da tecnologia orgânica esteja em plena ascensão, como as telas AMOLED (Active Matrix Organic Light Emitting Diode), feitas a base de moléculas pequenas e por evaporação, para os polímeros semicondutores existem desvantagens que impedem a aplicação em larga escala. Durabilidade e eficiência baixa são os principais problemas enfrentados pelos PLED (LED de Polímero). Esses problemas são causados pela fotooxidação da camada ativa que provoca a perda de conjugação e torna o polímero semicondutor em isolante. Por outro lado o vapor de água (H_2O) e O_2 provocam respectivamente a deslaminagem e oxidação dos eletrodos metálicos. Ambos processos reduzem drasticamente o tempo de vida útil dos dispositivos eletr. Uma alternativa proposta na literatura é o encapsulamento dos OLEDs, no entanto, este procedimento ocasiona a perda de duas características importantes, flexibilidade e baixo custo de produção. Em contrapartida essa perda abre um leque de oportunidades para o uso de aditivos antioxidantes com o objetivo de aumentar o tempo de vida útil.

Palavras-chave: OLEDs, degradação, Polímero Conjugado

ABSTRACT

The discovery of polymers with similar electrical properties to conventional metals and semiconductors enabled the fabrication of OLEDs (Organic Light Emitting Diodes). Those polymers, called conjugated polymers, in general show simple (σ) and double (σ and π) bonds between consecutive carbon atoms along the polymer backbone. OLEDs have attracted considerable attention due to potential application on high-resolution displays and high-fidelity color applications (Zhang et al, 2014). Although the development of organic technology is on the rise, such as AMOLED displays (Active Matrix Organic Light Emitting Diode) developed on the basis of small conjugated molecules and deposited by evaporation, for semiconducting polymers there are many disadvantages that prevents it from high scale industrial applications. Durability and low efficiency are the main problems faced by PLED (polymer LED). These problems are caused by photooxidation of the active layer. Photooxidation causes conjugation brake and renders the polymer more insulator. On the other hand water vapor (H_2O) and O_2 cause delamination and oxidation of the metal electrodes. Both processes sharply reduce the useful lifetime of those devices. An alternative, proposed in literature, is encapsulation of OLEDs. However, encapsulation produces rigid devices, ore loose of two important characteristics: flexibility and low production cost.

Key-words: OLEDs, degradation, Polymer Conjugate

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos vem aumentando o interesse em polímeros conjugados devido às suas propriedades semicondutoras e potencial aplicação em uma ampla variedade de dispositivos opto-eletrônicos como, por exemplo, diodos emissores de luz orgânicos (*Organic Light Emitting Diode* - OLED), células fotovoltaicas e transistores de efeito de campo orgânico (*Organic Field Effect Transistors* - OFET) (Amorim, 2010).

Este interesse surgiu quando em 1977 o Prof. H. Shirakawa e seus colaboradores descobriram que o polímero poliacetileno, quando dopado com iodo, passava a conduzir eletricidade (Canestraro, 2001). Este trabalho lhe rendeu o prêmio Nobel em Química em 2000 e iniciou um novo campo em pesquisas científicas: os polímeros semicondutores.

Entretanto somente em 1990 Tang *et al* (1990) e Friend *et al* (1990) propuseram o primeiro diodo emissor de luz de polímero conjugado – *Polymer Light Emmiting Diode* - (PLED), construído com o polímero poli (p-fenileno vinileno) (PPV) como camada emissiva. Fato que proporcionou grande avanço no desenvolvimento de dispositivos emissores de luz, consolidando os polímeros conjugados como materiais ativos na Eletrônica Orgânica e Opto-eletrônica molecular.

A possibilidade de grandes rendimentos com os OLEDs vem chamando a atenção de diversas multinacionais, tais como: *Philips, Sony, Pioneer, Du Pont, Kodak, LG e Samsung*. Essas empresas vêm desenvolvendo pesquisas em OLED, desde celulares, diversos tipos de displays até iluminação residencial (Amorim, 2010).

No entanto há alguns obstáculos a serem superados para que dispositivos a base de materiais orgânicos possam competir em pé de igualdade com os já estabelecidos no mercado consumidor. Dentre eles, um merece destaque, a **Degradação da Cadeia Polimérica**, é o fator que limita a vida útil e a eficiência dos dispositivos orgânicos.

Na presença de oxigênio e luz pode haver reações na cadeia estrutural do polímero que provoca o surgimento de defeitos estruturais na cadeia polimérica. Os defeitos diminuem o comprimento de conjugação tornando o polímero, mais isolante. Este é um processo característico de fotooxidação (Soares, 2013).

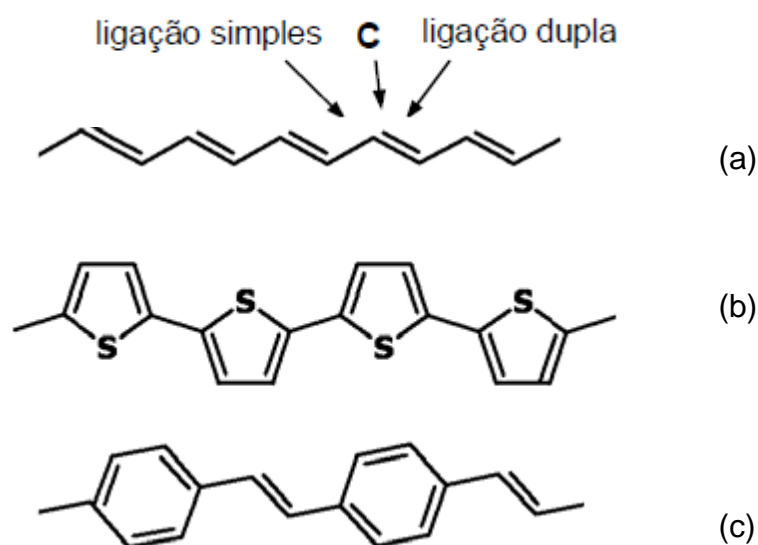
Portanto esse trabalho tem como objetivo estudar a arquitetura, o princípio de funcionamento e a degradação da cadeia polimérica em OLEDs a base de polímeros conjugados.

2. POLIMÉROS CONJUGADOS

Os Polímeros são conhecidos por serem macromoléculas formadas por unidades químicas que se repetem chamados monômeros. Geralmente, se tratam de hidrocarbonetos ou derivados que formam a cadeia polimérica por meio de processo de polimerização (adição ou condensação). São materiais com massas molares maiores que 10^3 g/mol e possuem unidade de repetição definida (Cruz, 2008). Alguns exemplos de matérias poliméricas são: fibras, plásticos e borrachas. Com relação à estrutura dos polímeros, eles podem ser: termoplásticos (fusíveis, solúveis e recicláveis), termorrígidos (termofixos), amorfos e parcialmente cristalinos (Mano e Mend, 2001).

Os polímeros semicondutores pertencem à classe dos polímeros conjugados, onde a principal característica é a alternância de ligações simples (σ) e duplas (σ e π) entre átomos consecutivos de carbono ao longo de toda a cadeia (Canestraro, 2010). Os materiais poliméricos podem substituir ou complementar as atuais tecnologias em eletrônica de dispositivos por conjugar propriedades eletrônicas e mecânicas favoráveis à fabricação de dispositivos flexíveis e de baixo custo. A figura 1 mostra três exemplos de polímeros conjugados.

Figura 1: Poliacetileno (a), Politiofeno (b) e Poli (p-fenileno vinileno) (c). Na figura, “s” simboliza átomos de enxofre.



Fonte: Canestraro, 2010

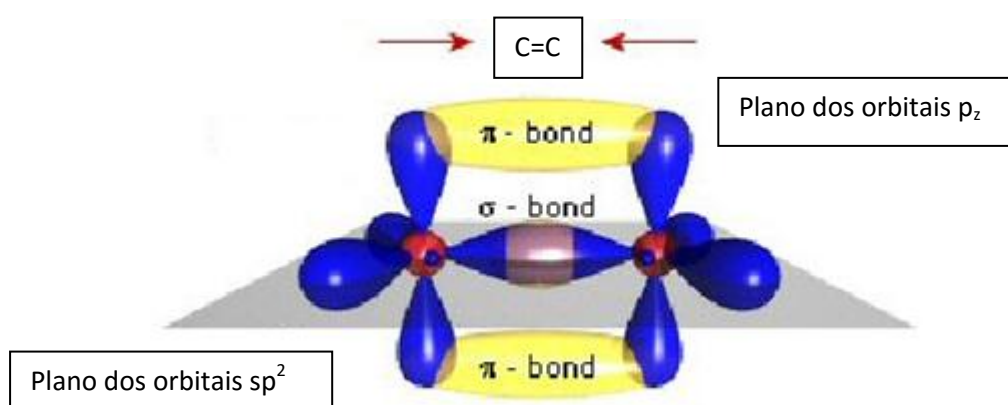
Apesar de originalmente, os polímeros serem isolantes, hoje há uma gama de materiais poliméricos semicondutores e até condutores (Amorim, 2010). Os polímeros com propriedades isolantes, ou polímeros saturados, são denominados assim, pois os quatro elétrons de valência do carbono são utilizados nas ligações covalentes. Nos polímeros conjugados a configuração eletrônica é fundamentalmente diferente. Em polímeros conjugados, as

ligações químicas nos leva, a um elétron desemparelhado (o π -elétron) por átomo de carbono. Além disso, ligações π , onde os orbitais do carbono estão na configuração sp^2p_z e os sucessivos orbitais de átomo de carbono ao longo da superposição da cadeia polimérica nos levam a uma deslocalização ao longo da cadeia do polímero. Esta deslocalização provém o caminho para a mobilidade de cargas ao longo da cadeia polimérica (Heeger, 2002).

O processo de hibridização dos polímeros conjugados é diferente da hibridização dos polímeros saturados. Nos polímeros conjugados o processo de hibridização é do tipo sp^2 , enquanto nos polímeros saturados a hibridização é do tipo sp^3 . Na hibridização sp^3 cada átomo de carbono se liga a outros quatro átomos formando ligações do tipo σ . Já no processo de hibridização sp^2 ocorre a formação da ligação σ pela sobreposição dos orbitais p_x e p_y que estão no plano que contém o núcleo do átomo. A ligação π é formada pela sobreposição dos orbitais p_z . Estes orbitais são perpendiculares ao plano que contém o núcleo do átomo, onde está a ligação σ (Silva *et al*, 2008).

Conseqüentemente, cada átomo de carbono se liga a três outros átomos formando três ligações do tipo σ . O quarto elétron de valência permanece em um orbital do tipo p_z possibilitando a ligação do tipo π (Silva *et al*, 2008). A molécula de eteno com essa configuração é mostrada na Figura 2.

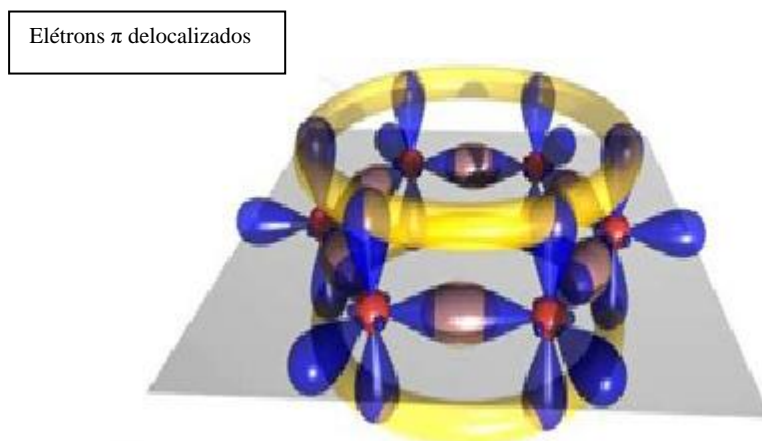
Figura 2: ligação σ e π e p_z (web Organic Semiconductor).



Fonte: Soares, 2013

Os elétrons nos orbitais p_z , Figura 3, do ponto de vista energético, são menos ligados ao átomo, ou seja, são deslocalizados, o que permite que a nuvem de densidade de probabilidade eletrônica esteja distribuída por toda a molécula.

Figura 3: Molécula do benzeno. Os elétrons do orbital π são deslocalizados

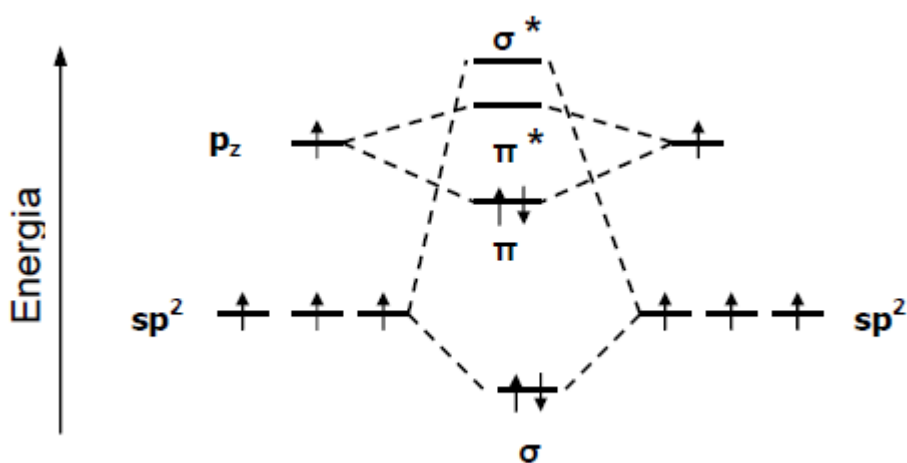


Fonte: Soares, 2013

Com a sobreposição dos orbitais eletrônicos ocorre a degenerescência, resultando na formação de um novo conjunto de orbitais

moleculares que são obtidos através da soma e da subtração das funções de onda dos átomos. As ligações formadas entre os átomos de carbono produzem uma separação dos níveis de energia, formando quatro novos orbitais moleculares: σ (ligante), σ^* (antiligante), π (ligante) e π^* (antiligante). A sobreposição construtiva das funções de onda dos orbitais que participam das ligações químicas produz um orbital molecular “ligante” e a sobreposição destrutiva produz um orbital molecular “anti-ligante”. O orbital ligante Figura 4 no estado fundamental é ocupado por dois elétrons, enquanto o anti-ligante permanece vazio.

Figura 4: Formação dos orbitais σ (ligante), σ^* (antiligante), π (ligante) e π^* (antiligante).

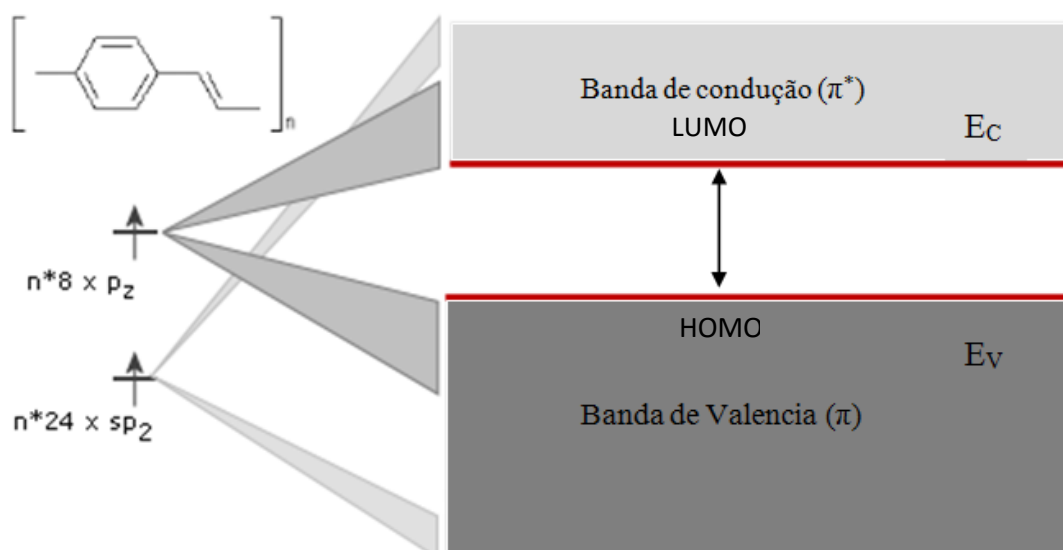


Fonte: Canestraro, 2010

Podemos observar na figura 4 que a diferença de energia entre estados ligante e anti-ligante (*) é menor em uma ligação π comparada a uma ligação σ .

A interação entre orbitais π , figura 5, produz uma distribuição de estados eletrônicos, similares a uma estrutura de banda. Razão pela qual o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO – *highest occupied molecular orbital*) está relacionado ao estado π ligante e o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO – *lowest unoccupied molecular orbital*) está relacionado ao estado anti-ligante π .

Figura 5: Diagrama de bandas de energia para o PPV.



Fonte: Soares, 2013

A diferença entre o HOMO e o LUMO é a banda proibida do material (E_g). Na maioria dos polímeros conjugados esta diferença está entre 1,5 e 3,5 eV e desta forma, estes polímeros são frequentemente chamados de semicondutores orgânicos (Collins, 2000).

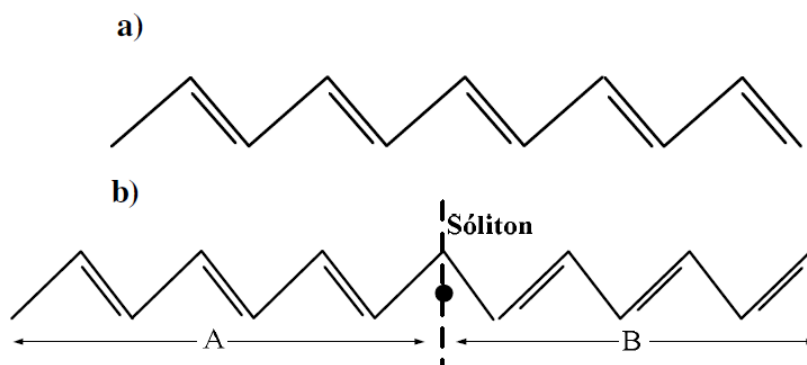
Quando um fóton de luz de energia igual ou maior à energia do E_g incide sobre o polímero conjugado ocorre a absorção desse fóton e um elétron

localizado no HOMO é promovido para o LUMO. Pode ocorrer o processo inverso, ou seja, um elétron localizado no LUMO pode decair para o HOMO desde que haja um estado desocupado, emitindo um fóton de luz igual à energia do gap. No caso de muitos polímeros conjugados, essa energia E_g é tal que corresponde a fótons de luz visível, ou seja, esses polímeros têm a capacidade de absorver ou emitir luz visível, despertando por isso mesmo grande interesse para aplicações em optoeletrônica (Hümmelgen e Lima, 1998).

Alguns estados energéticos poderão aparecer dentro da banda proibida devido a relaxações das cadeias, injeção ou extração de cargas junto a defeitos estruturais, estes recebem o nome de “*quasi-partículas*” (Canestraro, 2010).

Para uma melhor compreensão desses defeitos estruturais e das propriedades semicondutoras de polímeros conjugados tomamos como exemplo o poliacetileno (**-CH-**)_n que é um polímero conjugado que possui a estrutura mais simples possível. Usa-se o *trans*-poliacetileno como protótipo no estudo dos polímeros conjugados devido a sua simplicidade estrutural e por possuir estrutura degenerada no estado fundamental, ou seja, sequências de alternância entre ligações simples e duplas com a mesma energia através da introdução de um defeito. Na Figura 6 (a) temos um esquema da estrutura do *trans*-poliacetileno. Na Figura 6 (b) temos o esquema de sua estrutura degenerada devido a um defeito, chamado de sóliton, que recebe este nome pela sua localização e translação sem perda energética. A presença do sóliton está associada à introdução de um nível de energia situado no meio do *gap* do polímero (Bianchi, 2002).

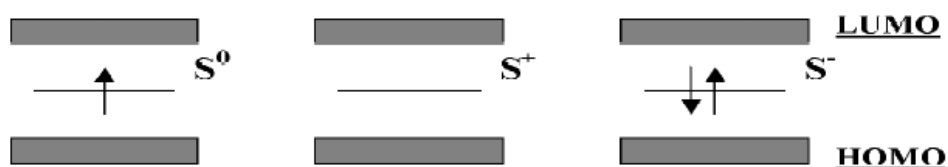
Figura 6: (a) Estrutura do *trans*-poliacetileno; (b) Estrutura degenerada do *trans*-poliacetileno. As sequências de ligações A e B possuem a mesma energia



Fonte: Ibiapina, 2010

O sóliton mostrado na Figura 6 (b) é um sóliton neutro (S_0) com spin eletrônico $\frac{1}{2}$, onde existe um elétron ocupando o nível energético no meio do *gap*, mas este defeito pode existir em dois outros estados, ou com este elétron removido, onde temos um sóliton positivamente carregado (S_+) ou com outro elétron adicionado, resultando num sóliton negativamente carregado (S_-); ambos os defeitos possuem spin eletrônico nulo. A Figura 7 mostra a representação de um sóliton no *trans*-poliacetileno.

Figura 7: Representação de um sóliton no *trans*-poliacetileno; S^0 sóliton neutro, S^+ sóliton positivamente carregado e S^- sóliton negativamente carregado.



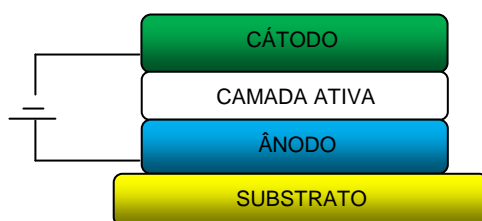
Fonte: Ibiapina, 2010

Um sóliton é caracterizado por um estado no centro da banda proibida e um pólaron é caracterizado por dois estados dentro da banda proibida. Estes dois estados são níveis ligantes e anti-ligantes que resultam da hibridização de dois estados sólitons de um pólaron. Estes pólarons podem ser denominados pólarons positivos (p_+) se forem carregados positivamente ou pólarons negativos (p_-) se forem carregados negativamente (Bianchi, 2002). A recombinação de pólarons positivos e negativos formar um éxciton. Se os *spins* eletrônicos apontar na mesma direção temos um éxciton tripleto ou se apontar em direções opostas éxciton singleto. Entretanto, apenas os estados singletos podem decair para estado fundamental emitindo um fóton, limitando a eficiência da amostra (Bianchi, 2002). Os éxcitons também podem decair de modo não radiativo em estados tripletos, ou ainda serem capturados por defeitos (armadilhas), o que limita a emissão, ou eficiência desse processo (Ibiapina, 2010).

3. OLEDs

Dispositivos OLEDs são construídos com substratos de vidro ou PET, dentre outros e recoberto com uma finíssima camada de um óxido condutor. Os ânodos devem possuir alto valor de função trabalho, isto se faz necessário para facilitar a injeção de buracos (Nowy et al, 2009). Uma fina camada polimérica é depositada entre um eletrodo transparente, normalmente o óxido de estanho dopado com óxido de índio (*ITO*) e um eletrodo metálico, por exemplo, alumínio (*Al*). Um esquema ilustrativo de tal dispositivo é mostrado na Figura 8.

Figura 8: Arquitetura de um dispositivo monocamada.



Fonte: Luiz Filho, 2016

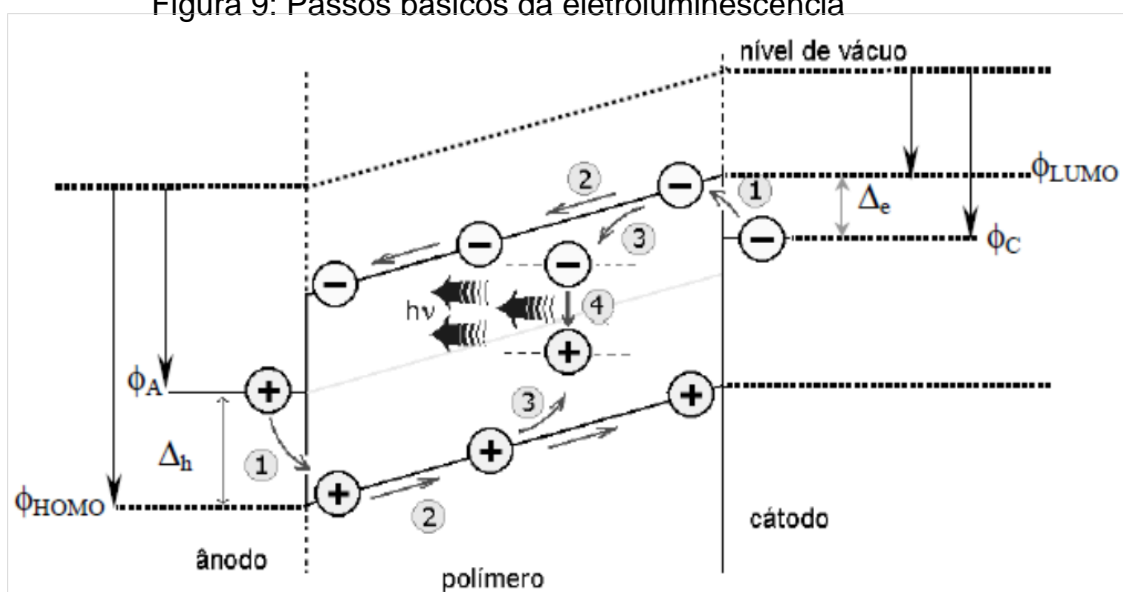
Essa é a configuração mais utilizada na confecção de dispositivos OLEDs, no entanto há algumas variantes como, por exemplo, a utilização de um segundo polímero, que servirá como “facilitador” de injeção de lacunas na camada emissiva polimérica. Este polímero é depositado sobre a camada de *ITO* e diminuirá a altura da barreira de injeção de lacunas entre a interface *ITO/Polímero*.

Os portadores de carga (elétrons e buracos) são injetados no volume do material com o auxílio de campo elétrico entre os dois eletrodos (*ITO* e *Al*). A interação de um par de portadores, conforme as condições locais da estrutura do material, leva à formação de um éxciton. No caso de recombinação desse par, há emissão de luz, dando origem ao fenômeno de eletroluminescência, (Brütting, 2001).

A injeção de portadores é controlada pela escolha dos eletrodos, resultado da diferença dos valores entre a função trabalho do material do eletrodo e das energias *HOMO* e *LUMO* do polímero. Para a injeção de buracos o eletrodo deve possuir alto valor para a função trabalho, enquanto para a injeção de elétrons o valor da função trabalho deve ser baixo, (Amorim, 2010).

Considerando a função trabalho dos metais usados como eletrodos e os processos de injeção e transporte de portadores, o mecanismo de eletroluminescência pode ser explicado seguindo os passos apresentado na Figura 9. Nesse esquema, portadores positivos são injetados pelo ânodo e essa injeção depende, em primeira aproximação, da diferença de energia (Δ_h) entre a função trabalho do ânodo (ϕ_A) e a energia do nível *HOMO* (ϕ_{HOMO}) do polímero. Portadores negativos, por sua vez, são injetados pelo cátodo e dependem da diferença de energia (Δ_e) entre a função trabalho do cátodo (ϕ_C) e a energia do nível *LUMO* (ϕ_{LUMO}), como mostrado no passo (1). Uma vez injetados no material, esses portadores dão origem a polarons positivos e negativos nas cadeias desse material que são transportadores pelo efeito do campo elétrico até atingirem seu contra eletrodo (2), ou relaxarem em um único segmento formando um éxciton singleto (3), ou ainda serem aprisionados nas diferentes fontes de armadilhas dispostas no volume do polímero. No caso dos éxcitons singletos, esses ainda podem decair (4) emitindo luz.

Figura 9: Passos básicos da eletroluminescência



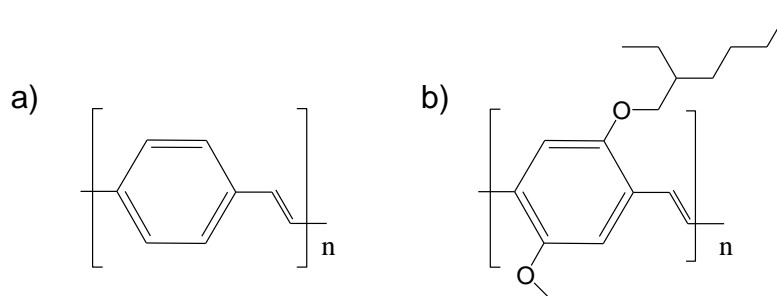
Fonte: Amorim, 2010

Para a obtenção de um dispositivo com alta eficiência é necessário que haja um balanço equilibrado na injeção de elétrons e buracos vindos de eletrodos opostos, juntamente com a mobilidade destas cargas, de modo que não haja excesso de cargas positivas ou de negativas trafegando pelo dispositivo (Akcelrud, 2003). Quando ocorre um desbalanceamento entre o transporte e a injeção de cargas a eficiência do dispositivo diminui, devido à recombinação de cargas em filmes finos ser próxima do eletrodo metálico, pois os elétrons que tem menor mobilidade controlam o processo de recombinação (Salaneck, 1996).

4. O MEH-PPV - poli[2-metóxi 5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-p-fenileno-vinileno]

O MEH-PPV é um polímero semicondutor derivado do PPV e muito utilizado como camada ativa para dispositivos eletroluminescentes (Figura 10).

Figura 10: Fórmulas estruturais do PPV (a) e do MEH-PPV (b)



Fonte: Luiz Filho, 2016

O Poly(*p* - phenylene vinylene) – (PPV), Figura 10(a), foi o primeiro polímero a ser utilizado como camada emissora de luz num diodo emissor de luz, (Burroughes et al, 1900). A eficiência encontrada foi de aproximadamente 0,01% para o dispositivo com uma configuração do tipo sanduíche de

ITO/polímero/Al. Atualmente há trabalhos onde a eficiência do derivado do *PPV* alcançou 5,2%, (Zhang, 2009).

O *MEH-PPV*, Figura 10(a), foi um dos primeiros derivados solúveis do *PPV*, preparado por uma rota via precursor, que resultou em um deslocamento no espectro da luz emitida para a região laranja-avermelhada (aproximadamente 600 nm). Neste polímero, foram introduzidas cadeias laterais longas e flexíveis nos anéis aromáticos da cadeia polimérica, as quais aumentam a solubilidade do material em solventes orgânicos e possibilitam a formação de filmes (Bianchi, 2002).

O *MEH-PPV* possui um *gap* de energia de 2,1 eV. O HOMO do *MEH-PPV* está em 4,9 eV e o LUMO em 2,8 eV. O *MEH-PPV* possui uma eficiência de conversão de 0,7% – 1,0% fótons/elétrons (Braun, 1991; Kwon, 2002; Yang, 1994; Parker, 1994).

Heeger *et al*, (2002) mostraram que as características de operação dos *LEDs* a base de *MEH-PPV* são controladas pela altura da barreira de interface causada por um *offset* das bandas do polímero e a função trabalho dos eletrodos. Para um dispositivo ideal, onde a tensão de operação é minimizada e a eficiência é maximizada, é necessário que a função trabalho dos eletrodos esteja no mesmo nível do *LUMO* e *HOMO* do polímero, de forma que a altura da barreira deles seja zero, (Parker, 1994).

5. Degradação

Atualmente o maior desafio à utilização de *OLEDs* em iluminação e display de grande área é a degradação dos materiais orgânicos que os constituem, tornando-se necessário protegê-los das condições ambientais.

Tipicamente, a degradação manifesta-se com uma perda contínua da eficiência do dispositivo, observado principalmente com a diminuição da luminosidade. Por conseguinte, o principal parâmetro para avaliar o tempo de vida de um OLED é o comportamento da eletroluminescência ao longo do tempo, em um ambiente físico fixo ou pré-definido, como por exemplo: temperatura, densidade de corrente, tensão, e/ou umidade. Esse parâmetro é chamado tempo de vida dos dispositivos (Van Slyke, 1996).

Os mecanismos de degradação nos OLEDs podem ser categorizados em extrínsecos e intrínsecos, dependendo se a degradação é devida a estímulos externos ou internos, respectivamente. O vapor de água (H_2O) e o oxigênio estão identificados como as principais fontes extrínsecas existentes na atmosfera para a degradação dos OLEDs (Buér, 2013).

Os efeitos do O_2 causarão oxidação principalmente da camada ativa, enquanto o H_2O desencadeará uma reação eletroquímica que causa a deslaminação dos eletrodos. O oxigênio também é capaz de causar a oxidação do eletrodo, facilitando ainda mais a sua entrada com a consequente oxidação do material orgânico na zona emissora e nos limites do cátodo, o que leva a uma recristalização ou a uma reorientação das moléculas alteradas quimicamente, alterando a morfologia do material orgânico.

A oxidação e a deslaminação do cátodo são largamente responsáveis pelo aparecimento e crescimento de pontos não emissivos na área emissiva do dispositivo (Buér, 2013).

Já a fotoxidação causa a perda de conjugação tornando um polímero semicondutor em isolante, ou seja, ela reduz drasticamente o tempo de vida útil dos dispositivos eletrônicos (Soares, 2013).

6. Antioxidantes

Antioxidantes são substâncias que, presentes em baixas concentrações, quando comparada a um substrato oxidável, atrasam ou inibem os processos de oxidação de maneira eficaz (Shami, 2004).

O uso de um antioxidante nos OLEDs com matriz ativa de MEH-PPV vai depender de sua compatibilidade com o polímero e a capacidade de capturar os radicais peróxidos e hidroperóxidos (Ismail, 2001).

Os Antioxidantes podem ser classificados de acordo com a interferência no processo de oxidação em: inibidores doadores de quebra de cadeia (*Chain Breaking Donors* – CB-D); inibidores aceptores de quebra de cadeia (*Chain Breaking Acceptors* – CB-A) e os antioxidantes preventivos (Grassie, 1985).

Os antioxidantes inibidores doadores (CB-D) são compostos capazes de competir com o substrato (RH) sobre os alquilperóxidos. Têm os fenóis e as aminas aromáticas seus principais representantes (Grassie, 1985).

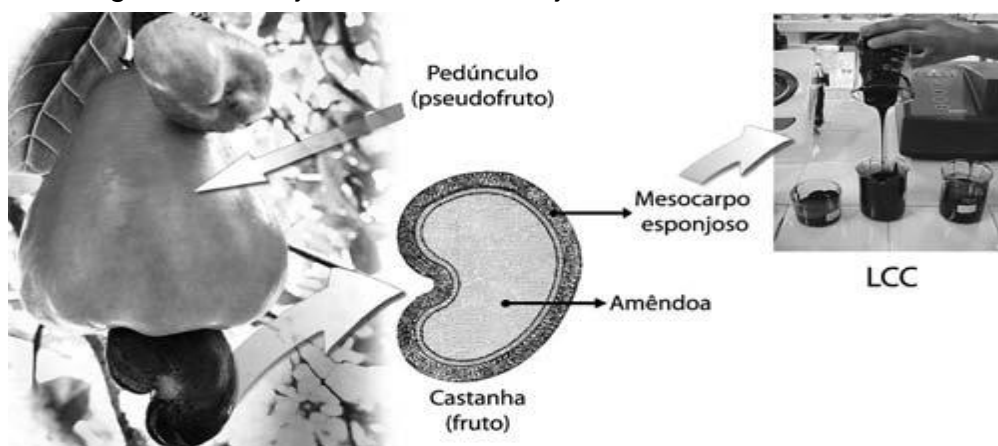
Os antioxidantes inibidores aceptores (CB-A), ou seja, que têm a capacidade de competir com o oxigênio proveniente dos alquilradicais têm como principal representantes as quinonas e os nitrocompostos (Grassie, 1985).

Os antioxidantes preventivos agem no processo de decomposição de hidroperóxidos e não há a formação de radicais livres. Isso permite a estabilização do hidroperóxido, retardando a degradação do polímero. Os fosfitos ésteres e toda a família de compostos sulfurados fazem parte desta classe (Grassie, 1985).

6.1 Líquido da Casca da Castanha do Caju – LCC

O Líquido da Casca da Castanha do Caju (LCC), Figura 11, é um produto natural que é utilizado como antioxidante. Ele é extraído do fruto do *Anacardium occidentale L*, como é cientificamente conhecido o cajueiro; é uma árvore de aparência exótica, troncos tortuosos folhas glabras, masculinas e hermafroditas e fruto reniforme (Mazzetto et al, 2009).

Figura. 11 - Caju, castanha de caju e LCC.



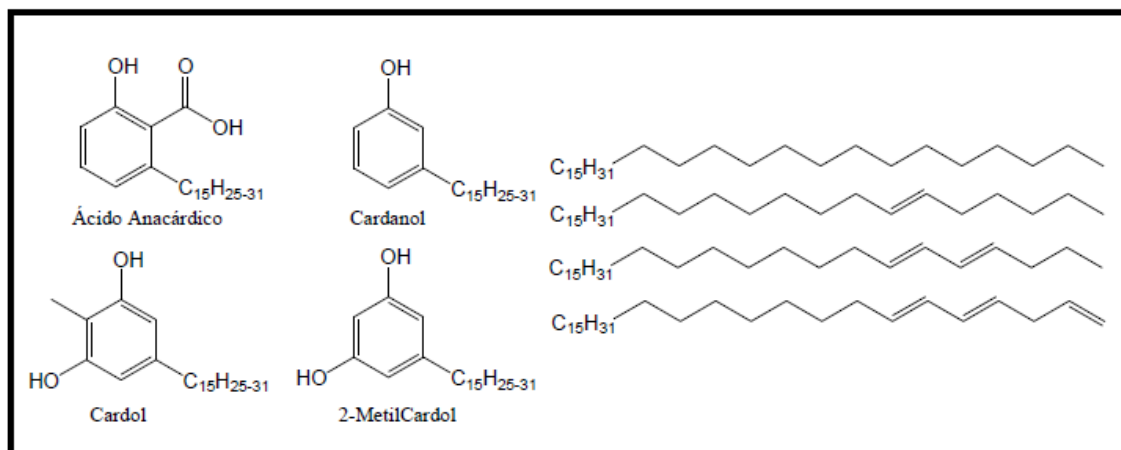
Fonte: Mazzetto, 2009

Na parte mais interna da castanha está localizada a amêndoa, constituída de dois cotilédones carnosos e oleosos, que compõem a parte comestível do fruto, revestida por uma película em tons avermelhados (Figura 11).

O LCC com uma mistura de compostos fenólicos, figura 12, tem como principais constituintes o ácido anacárdico (ácido 3-n-pentadecilsalicílico), um composto aromático com uma cadeia alquílica longa e insaturada presente em 80-90%, o cardol (3-n-pentadecilresorcinol), o cardanol

(3-n-pentadecilfenol) e o metilcardol (2-metil-5-n-pentadecilresorcinol) presentes em menores quantidades.

Figura 12: Estrutura química dos principais constituintes do LCC



Fonte: Luiz Filho, 2016

Os antioxidantes fenólicos têm a capacidade de reter a decomposição de polímeros com grande eficiência, em sua estrutura se destaca sempre a presença de um hidrogênio propenso a reagir e pela maneira na qual um grupo hidróxi é protegido por cadeias, ou grupos funcionais muito volumosos são dispostos em uma ou duas posições orto do anel aromático. A principal característica desses compostos reside na capacidade deles agirem como antioxidantes doadores de hidrogênio (H).

Nesse contexto, os derivados fenólicos encontrados no LCC destacam-se por pertencerem a esse grupo de compostos com propriedades antioxidantes semelhantes. Aliado a isso, se destacam por possuir baixa toxicidade e serem biodegradáveis (Mazzetto et al, 2009).

6.2 Norbixina

O urucum (*Bixa orellana* L.), Figura 13, destaca-se como o corante natural mais consumido pelas indústrias de alimentos (Leonardo, 2007). De suas sementes podem se obter corantes com grande variação de tons, que vão desde o laranja/tangerina ao vermelho alaranjado (Ghiraldini, 1996; Maimon, 2000). Dessas sementes são comercializados dois tipos de corantes: o extrato lipossolúvel, que contém cis e trans-bixina, e o extrato hidrossolúvel, cujo corante é a Norbixina (Guimaraes, 1996).

Figura 13: Cachopas e sementes de *Bixa orellana* L.



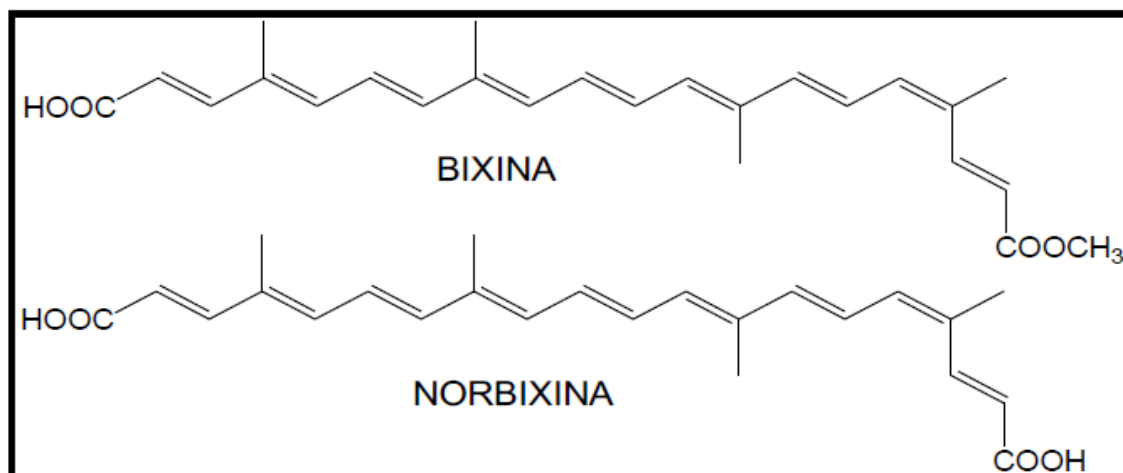
Fonte: Leonardo, 2007

O pigmento vermelho mais importante do urucum, a cis-bixina, também conhecida como α -bixina ou bixina lábil, é um éster monometílico do ácido carboxílico da cis-norbixina, que tem nove ligações olefínicas conjugadas, uma das quais tendo a configuração cis (Rodríguez-Amaya, 1988).

Os corantes bixina e norbixina, Figura 14, apresentam duas configurações estereoquímicas, isto é, cis e trans. A cis-bixina ou a cis-norbixina em solução sob aquecimento são parcialmente transformadas para a

configuração trans, mais estável, conhecidas como isobixina e isonorbixina (Pimentel, 1995).

Figura 14: Fórmulas estruturais da Bixina e Norbixina



Fonte: Luiz Filho, 2016

A bixina e a norbixina são uma particularidade dentre os carotenóides devido à sua molécula conter dois grupamentos fortemente polares. A maioria dos carotenóides na natureza tem a configuração trans. A Norbixina é uma exceção, sendo um carotenóide encontrado naturalmente na forma cis. Entre os carotenóides naturais, a Norbixina se destaca por ser capaz de interceptar e desativar moléculas reativas de oxigênio singleto, atuando na defesa antioxidante (Dimascio, 1989) e protegendo contra efeitos mutagênicos e genotóxicos induzidos (Theresiamma, 1998 & Silva, 2001).

7. Espectroscopia de Impedância

A Espectroscopia de Impedância (EI) é um método poderoso de caracterização das propriedades elétricas dos materiais e suas interfaces com

eletrodos eletronicamente condutores (Kim et al, 2003). Ela pode ser usada para investigar a dinâmica da mobilidade de cargas nas regiões de interface e volume (bulk) de qualquer tipo de material sólido ou líquido. Além disso, a técnica de EI nos permite isolar as propriedades de volume (*bulk*) e de interface, e analisá-las individualmente (Esteghamatian et al, 1995).

O método usual para obter os espectros de impedância é a medição da impedância de um sistema diretamente em função da frequência do sinal elétrico, aplicando uma tensão de frequência variável entre os eletrodos e medindo a fase e a amplitude da corrente resultante. Este processo é repetido ao longo de um espectro de frequência que depende do intervalo disponível no equipamento.

A Impedância (Z) de um sistema é calculada através da equação 1 análoga à lei de Ohm:

$$V = Z * I \quad \text{(Equação 1)}$$

Como a impedância foi caracterizada através de uma tensão senoidal, garante-se que a corrente obtida terá a mesma frequência do sinal de excitação ($\omega=2\pi f$), porém defasada de uma fase φ . Com isso a Impedância (Z) pode ser representada por um número complexo como demonstrado na equação 2:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = |Z|e^{-j\varphi} = |Z| \cos \varphi - j|Z| \sin \varphi \quad \text{(Equação 2)}$$

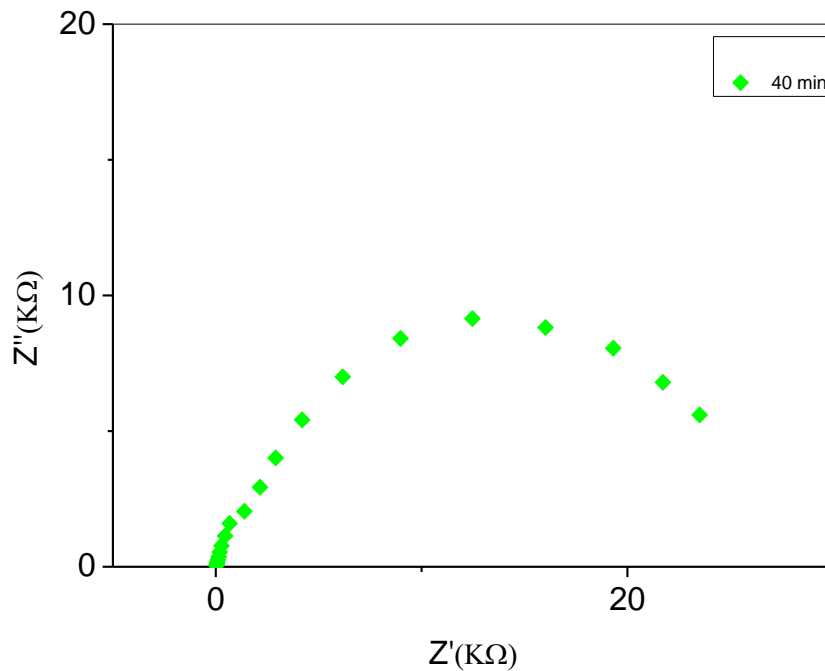
Onde:

$|Z|$ - é o módulo da impedancia;

φ - é a diferença de fase entre a corrente e a tensão no sistema.

Uma das possíveis formas de se representar graficamente a Equação 2 demonstrada acima é plotando os gráficos da impedância real de Z (eixo x), denominado Z' em função da frequência, da impedância imaginária de Z (eixo y), denominado Z'' em função da frequência ou através do Diagrama de Nyquist. Este diagrama é obtido ao representar-se graficamente a parte imaginária Z'', em função da parte real de Z', como na Figura 15.

Figura 15: Diagrama de Nyquist



Fonte: Própria, 2016

Assim, a corrente estará atrasada ou adiantada em relação à voltagem, isso é representado pela fase ϕ . Isto é possível de simular através de circuitos contendo resistências, indutâncias e capacitores (R / L / C). Em nosso sistema, como sempre observamos atrasos, é possível representar através de um circuito RC paralelo. Isso nos leva às equações:

$$Z'(\omega) = \frac{R}{1+\omega^2 R^2 C^2} \quad \text{(Equação 3)}$$

$$Z''(\omega) = \frac{-\omega R^2 C}{1+\omega^2 R^2 C^2} \quad \text{(Equação 4)}$$

Quando a frequência angular, $\omega = 2\pi f$, for alta tal que $\omega R_b C_b \gg 1$, então Z'' pode ser simplificado como mostra a equação 5:

$$Z'' = \frac{1}{\omega C_b} = \frac{1}{2\pi f C_b} \quad \text{(Equação 5)}$$

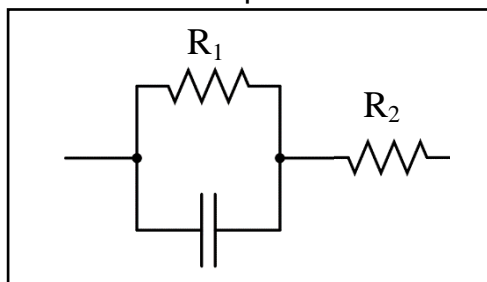
Frequência Crítica (f_0) de um sistema, caso ela exista, é a frequência onde a componente real (Z') e imaginária (Z'') da impedância são iguais. Fisicamente, isso representa que o sistema possui um comportamento resistivo e capacitivo acoplados paralelamente, onde se torna possível modelar este sistema através de circuitos Resistor-Capacitor (R-C) paralelos (Santos, 2007).

Portanto, a capacitância de volume do circuito equivalente para uma dada frequência crítica onde Z' é igual a Z'' é determinada pela equação 6 abaixo:

$$C_b = \frac{1}{2\pi f_0 R_b} \quad \text{(Equação 6)}$$

Portanto o volume do material (polímero), às armadilhas, e a interface metal polímero pode ser representada, de maneira simplificada, por um circuito $R_I C_I$ paralelo Figura 16.

Figura 16: Circuito equivalente RC



C_1
Fonte: Luiz Filho, 2016

R_1 – resistência do volume;

R_2 – resistência dos eletrodos

C_1 – capacitância do volume

Com os espectros de impedância podem-se obter parâmetros que podem ser divididos geralmente em duas categorias: a primeira inclui os parâmetros que são pertinentes ao material, como condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas, concentração de equilíbrio de cargas, taxa de geração/recombinação de cargas; a segunda inclui os parâmetros que são pertinentes a interface entre o material e o eletrodo, como a capacitância da região interfacial, o coeficiente de difusão, a injeção e acumulação de cargas (Chinaglia et al, 2008).

8. CONSIDERAÇÕES SOBRE O CAPÍTULO 1

O grande interesse da eletrônica orgânica reside na possibilidade de fabricação de dispositivos optoeletrônicos com novas características tais como flexibilidade e alto brilho. No entanto, a degradação ainda é o principal desafio para tornar à eletrônica orgânica de grandes moléculas competitiva comercialmente. Neste cenário o uso de aditivos antioxidantes com o objetivo de aumentar o tempo de vida útil dos dispositivos ganha força em virtude desses aditivos não comprometerem a flexibilidade do dispositivo como no caso do encapsulamento.

9. REFERÊNCIAS

Akcelrud, L. (2003). Electroluminescent polymers. **Progress in Polymer Science**, 29, 875-962.

Amorim, C. A. (2010). Fabricação e Caracterização Elétrica de Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz Derivados de polip(fenilene vinilene) (PPV). Dissertação (Mestrado) em Física. Universidade Federal de São Carlos UFSCar. São Carlos.

Bianchi, R. F. (2002). Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos. Área de Interunidades e Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo. São Carlos.

Braun, D.; Heeger, A. J. (1991). *Visible light emission from semiconducting polymer diodes*. **Applied Physics Letters**, p.58.

Brütting, W.; Berleb, S.; Mückl, A. G. (2001). Devices physics of organic light emitting diodes based on molecular materials. *Organic Electronics*, 2, 1-36.

Buér, J. C. R. G. (2013). Desenvolvimento e automação de um sistema de encapsulamento de OLEDs. Dissertação (Mestrado) em Física. Aveiro.

Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R. R.; Marks, N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. (1990). *Light-emitting-diodes based on conjugated polymers*. **Nature**, v. 347, p. 539-54.

Canestraro, C. D. (2010). Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: Estudo de Camadas Ativas e Eletrodos. Tese em Engenharia e Ciência dos Materiais (Doutorado). Universidade Federal do Paraná. Curitiba.

Chinaglia, D. L.; Gozzi, G.; Alfaro, R. A. M.; Hessel, R. (2008). *Espectroscopia no laboratório de Ensino*. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n.4, p.4504-1-4504-9.

Collins, P. G.; Bradley, K.; Ishigami, M.; Zettl, A. (1996). *Science* 287 (2000).

Cor. Nat./Soc. Bras. Cor. Nat. Vitoria da Conquista. v. 2, n. 1, p. 98-110.

Cruz, S. A. et al. (2008). Avaliação das propriedades reológicas de blendas de PEAD Virgem/ PEAD reciclado. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 18.

Dimascio, P. D.; Kaiser, S.; Sies, H. (1989). Lycopene as the most eficiente biological singlet oxygen quencher. *Arch. Biochem. Biophysics*. V. 274, p.532-538.

Esteghamatian, M.; Xu, G. (1995). *Carrier Transport in poly(p-phenylenevinylene) (PPV) and at a PPV/AI Interface from Impedance Spectroscopy*. **Synthetic Metals**, 75, 149.

Grassie, N. & Scott, G. (1985). *Degradation of Polymer mixtures--part 10: The thermal degradation of blends of polyacrylonitrile and poly(methyl methacrylate)* **Polymer Degradation Stability.**, 1st edition, Cambridge University Press, V.1.1, p. 17.

Ghiraldini, E. (1996). Corantes naturais mais Comumente usados na Indústria de Alimentos. *Rev. Bras. Cor. Nat./Soc. Bras. Cor. Nat. Vitoria da Conquista*. v. 2, n. 1, p. 93-97.

Guimaraes, I. S. S. (1996). Corantes naturais: os sucedâneos dos artificiais. *Rev. Bras.*

Heeger, A. J. (2002). Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. *Synthetic Metals*, 125.

Hümmelgen I. A.; Lima, J. R. (1998). Polímeros Conjugados como Camada Ativa de Diodos.

Ibiapina, R. M. (2010). *Controle da degradação do poli([2-metóxi,5-(2-etil-hexiloxi)-p-fenileno vinileno] (MEH-PPV) Através do uso do LCC*. **Dissertação em Física**. Teresina-PI, Universidade Federal do Piauí.

Kim, S. H.; Jang, J. W.; Lee, K. W.; Lee, C. E.; Kim, S. W. (2003). Impedance Spectroscopy of a poly(p-phenylenevinylene)-based Light-Emitting Diode Device. **Solid State Communications**, 128, 143.

Kwon, S. H.; Paik, S. Y.; Yoo, J. S. (2002). *Electroluminescent properties of MEHPPV light-emitting diodes fabricated on the flexible substrate*. **Synthetic Metals**. v. 130, p. 55.

Leonardo, S. B. (2007). Extração de Pigmentos de Urucum e Estabilidade de seus Extratos e de Sementes. São Caetano do Sul.

Luiz Filho, B. S. (2016). Comportamento Elétrico de OLEDs a Base de MEH-PPV. Dissertação (Mestrado) Ciências dos Materiais. Teresina.

Maimon, D. (2000). Corantes naturais: indústria de alimentos e cosméticos. Estudo de Mercado de Matéria Prima: Corantes Naturais (Cosméticos, Indústria de Alimentos), Conservantes e Aromatizantes, Bio-Inseticidas e Óleos vegetais e Essenciais (Cosméticos e Óleo Química) – Relatório final. Acordo SUDAM/Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (PNUD). Belém.

Santos, J. C. B. (2007). Estudo de Camadas Transportadoras de Cargas em Diodos Emissores de Luz Poliméricos. Dissertação em Engenharia Elétrica. Universidade de São Paulo. São Paulo

Mano, E. B. Mend, L. C. (2001). Introdução a Polímeros. 2ª Edição (Revisada), Editora Edgard Blucher, 191 páginas.

Mazzetto, S. E.; Lomonaco, D.; Mele, G. (2009). Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial, Química nova, 32, 732-741.

Nowy, S.; Ren, W.; Eschner, A.; Lovenich, W.; Bruttin, W. (2010). *Impedance spectroscopy as a probe for the degradation of organic light-emitting diodes*. **Journal of Applied Physics**, V.107, p. 54501 mar.

Parker, I. D. (1994). Carrier tunneling and device characteristics in polymer lightemitting diodes. J. Appl. Phys, 75.

Pimentel, F. A. (1995). Avaliação de métodos de obtenção e de estabilidade de pigmentos de sementes de urucum. Viçosa-MG, Universidade Federal de Viçosa, 132 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal de Viçosa (UFV).

Rodriguez-Amaya, D. (1988). *Evaluation of assay procedures for the bixinoid pigments in annatto seeds and their derivatives*. **Interim Report. Natural Resources Institute**, Kent, UK. 31 p.

Salaneck, W. R. A. L. M. (1998). Conjugated Polymer Surfaces and Interfaces in Polymer-based Light-emitting Diodes. *Polym. Adv. Technol.*, 9. 419-428.

Shami, N. J. I. E.; Moreira, E. A. M. (2004). Licopeno como agente antioxidante. *Revista Nutrição*. v.17 p. 227-236.

Silva, C. R.; Antunes, L. M.; Bianchi, M. L. P. (2001). *Antioxidant action of bixin against cisplatin-induced chromosome aberrations and lipid peroxidation in rats. Pharmacological Research*, v. 43, n. 6, p. 561-566.

Silva, M. A. T.; Oliveira, F. A. C.; Dias, I. F. L.; Duarte, J. L.; Laureto, E.; Lourenço, S. A.; Cury, L. A.; Guimarães, P. S. S. (2008). Propriedades ópticas de filmes finos de MEH-PPV preparados por "spin-coating" em diferentes velocidades de rotação. *Semina, Londrina*, 29,15-38.

Soares, A. S. (2013). Degradação da Camada Ativa de Dispositivos Semicondutores Orgânicos a Base de MEH-PPV e Utilização de um Produto Natural como Agente Retardante. Dissertação em Ciência dos Materiais (Mestrado). Teresina-PI, Universidade Federal do Piauí.

Theresiamma, K. C, George, J. (1998). *Protective effect of curcumin, ellagic acid and bixin on radiation induced genotoxicity. Journal of Experimental & Clinical Cancer Research*, v.17. p. 431–4461.

Van Slyke, S. A.; Chen, C. H.; Tang, C. W. (1996). Organic electroluminescent devices with improved stability. *Applied Physics Letters*. v. 69, p. 2160–2162.

Yang, Y.; Heeger, A. J. (1994). *Polyaniline as a transparent electrode for polymer light-emitting diodes: Lower operating voltage and higher efficiency. Applied Physics Letters*. v. 64 (10), p. 1245.

Zhang, X. W.; et al. (2014). Blue organic light-emitting diodes with 2-methyl-9,10 bis(naphthalen-2-yl)anthracene as hole transport and emitting layer and the impedance spectroscopy analysis. *Current Applied Physics* 1460 e 1464, 14.

Zhang, Y.; Hou, Q. A. M. Y. Q. (2009). High-efficiency red polymer light-emitting diodes based on optimizing blend polymer host. *Synthetic Metals*, 159.

CAPÍTULO II

EFEITO DE AGENTES ANTIOXIDANTES NO COMPORTAMENTO DA ELETROLUMINESCÊNCIA DE OLEDs A BASE DE MEH-PPV

**EFEITO DE AGENTES ANTIOXIDANTES NO COMPORTAMENTO DA
ELETROLUMINESCÊNCIA DE OLEDs A BASE DE MEH-PPV**

José Pereira dos Santos Júnior¹, José Ribeiro dos Santos Júnior² Angel Alberto

Hidalgo³

¹ Universidade Federal do Piauí – Programa de Pós- Graduação em Ciência dos Materiais, Campus Universitário Ministro Petrônio Portella, Teresina – PI.

² Universidade Federal do Piauí – Curso de Graduação em Química/CCN e Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Campus Universitário

Ministro Petrônio Portella, Teresina – PI.

³ Universidade Federal do Piauí – Curso de Graduação em Física/CCN, Campus Universitário Ministro Petrônio Portella, Teresina – PI.

RESUMO

Neste trabalho foi realizado o estudo das propriedades elétricas e ópticas de Diodos Emissores de Luz Orgânicos (OLEDs). O efeito da adição de antioxidantes como o LCC (líquido da castanha de caju), e a Norbixina na degradação e luminescência desses dispositivos foi monitorado. Para tanto, foram fabricados dispositivos com estrutura do tipo Anodo/Polímero Eletroluminescentes/Catodo. O ânodo utilizado foi óxido de índio-estanho – ITO, com tratamento de limpeza por plasma de nitrogênio, e no catodo, foi utilizado o alumínio evaporado termicamente. O polímero eletroluminescente foi o MEH-PPV, depositado pela técnica de spin-coating. Os OLEDs com 10% de LCC e 10% de Norbixina apresentaram uma redução na luminescência de 78% e 67%, respectivamente, quando comparados aos OLEDs feitos somente com MEH-PPV. No entanto, o tempo de vida dos dispositivos foi aumentado em 9,4% e 24,6% para os dispositivos com LCC e Norbixina respectivamente. A utilização de aditivos como os estudados, deve estar balanceado pelo desejo da alta eletroluminescência ou longo tempo de vida.

Palavras-chave: Antioxidantes, Degradação, eletroluminescência, impedância, OLEDs

ABSTRACT

In this work we characterize the electrical and optical properties of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs), and the effect of adding antioxidants, such as LCC (net of cashew nuts), and Norbixin, on degradation and electroluminescence of these devices. Devices with architecture Anode / Polymer Electroluminescent / Cathode were mounted and characterized. The anode was indium tin oxide – ITO, treated with nitrogen plasma and the cathode was aluminum thermally evaporated. The electroluminescent polymer used in this work was MEH-PPV, deposited by the spin-coating technique. OLEDs with 10% LCC and 10% norbixin showed a reduction of 78% and 67% in electroluminescence, respectively, when compared to OLEDs of pure MEH-PPV. Lifetime was increased by 9.4% and 24.6% for devices with LCC and Norbixin, respectively. The use of additives must be balanced by the desire for high electroluminescence and long lifespan.

Key-words: antioxidants, electroluminescence, impedance, OLEDs

1. INTRODUÇÃO

Segundo o relatório especial do painel intergovernamental sobre mudanças climáticas (2012) da Organização das Nações Unidas-ONU: Todas as sociedades exigem serviços de energia para satisfazer as necessidades humanas básicas... para que o desenvolvimento seja sustentável, a entrega de serviços de energia precisa ser segura, eficiente e ter baixos impactos ambientais.

Como se observa fontes de energia alternativa vislumbra-se como um caminho cada vez mais promissor para produção de energias limpas, no entanto requer o desenvolvimento de materiais com maior eficiência nas conversões de energia. O desenvolvimento da eletrônica é de suma importância na busca de dispositivos elétricos que façam a captação, a conversão e o consumo da energia com maior eficiência (Toniolo, 2005).

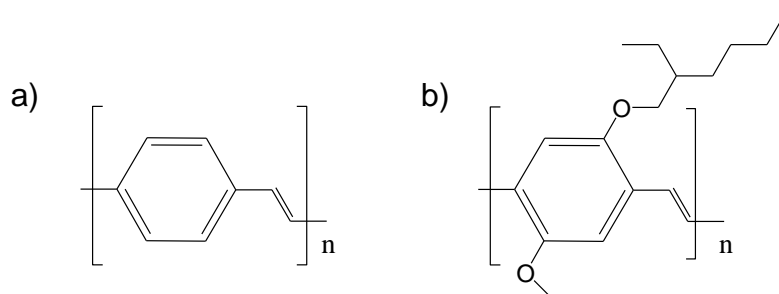
A evolução da eletrônica depende fortemente dos avanços na área da ciência dos materiais. Novos materiais com características eletrônicas próprias levam ao desenvolvimento de novos e melhores dispositivos eletrônicos. Um exemplo são as lâmpadas incandescentes que apresentavam em 1990 uma eficiência em torno de 10 lumens/watts e a perspectiva para 2020 é que os OLEDs alcancem o patamar de 150 lumens/watts (Antoniadis, 2004).

Os polímeros conjugados, que podem apresentar propriedades elétricas semelhantes aos metais e semicondutores convencionais (Toniolo, 2005). São macromoléculas orgânicas onde os átomos de carbono da cadeia principal possuem uma alternância entre ligações simples e duplas. Eles receberam, nos últimos 25 anos, uma grande atenção devido ao seu potencial

para aplicações em dispositivos optoeletrônicos. Em 1990, Tang *et al* (1990) e Friend *et al* (1990) fizeram o primeiro diodo emissor de luz de polímero conjugado – *Polymer Light Emmiting Diode* - (PLED), construído com o polímero poli (p-fenileno vinileno) (PPV) como camada emissiva.

O MEH-PPV - poli [2-metóxi 5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-p-fenileno-vinileno] - é um polímero semicondutor derivado do PPV e muito utilizado como camada ativa para dispositivos eletroluminescentes (Figura 1). Grupos laterais alcóxi (grupo contendo carbono, hidrogênio e oxigênio) foram adicionados à cadeia do PPV para formar o MEH-PPV, que resultam em um deslocamento no espectro da luz emitida para a região do vermelho (aproximadamente 600 nm).

Figura 1 – Fórmulas Estruturais do PPV (a) e do MEH-PPV (b)



Fonte: Luiz Filho, 2016

A introdução desta cadeia lateral facilita o processo de solubilidade do polímero, aumentando o espaçamento entre as cadeias e podendo assim, facilitar a absorção do solvente por parte do material. Assim, com relação ao seu precursor PPV, o MEH-PPV possui uma grande vantagem, sendo solúvel em sua forma conjugada em alguns solventes orgânicos, como por exemplo, clorobenzeno, tetrahidrofurano, clorofórmio e tolueno. O MEH-PPV possui um *gap* de energia de 2,1 eV. O HOMO do MEH-PPV está em 4,9 eV e o LUMO

em 2,8 eV. O MEH-PPV possui uma eficiência de conversão de 0,7% – 1,0% fótons/elétrons injetados (Braun, 1991).

Dentre as muitas aplicações para os polímeros semicondutores, pode-se citar: revestimentos anticorrosivos para metais; produção de peças antiestáticas; capacitores; biossensores; músculos artificiais; baterias ultraleves; Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz - OLED, lasers e fotocélulas; fotodetectores; painéis de grande área entre outros (Ibiapina, 2010).

Diodos emissores de luz orgânicos (OLED) tem atraído considerável atenção devido ao seu potencial em aplicações de displays de alta resolução e alta fidelidade de reprodução das cores (Zhang et al, 2014). Embora o desenvolvimento da tecnologia orgânica esteja em plena ascensão, como as telas AMOLED (Active Matrix Organic Light Emitting Diode), feitas a base de moléculas pequenas e por evaporação, para os polímeros semicondutores existem desvantagens que o impede de se tornar uma alternativa definitiva à eletrônica convencional. Durabilidade e eficiência baixa (0,7% - 1%) são os principais problemas enfrentados pelos PLED (Polímero LED).

Assim o estudo da degradação de tais dispositivos poliméricos é de grande interesse. A fotooxidação dos polímeros é uma das principais causas da degradação. Sabe-se que a foto-oxi-degradação é um dos responsáveis pela redução da eficiência de dispositivos poliméricos (Amorim, 2010).

Tem sido observado que estes dispositivos têm tempos de vida significativamente mais longos em atmosferas inertes ou quando devidamente encapsulados (Hosseini-Babaei, 2013). Esta degradação é atribuída a vários mecanismos, como concentração do polímero e solvente na solução,

deposição do polímero e dos eletrodos, a cristalização dos sólidos orgânicos, temperatura, cargas espaciais, reações eletroquímicas na interface metal-polímero e migração de espécies iônicas (Nowy et al, 2010).

Dentre esses fatores podemos destacar que: solventes com alta volatilidade podem deixar buracos ao evaporar, e se a superfície do polímero depositada não for uniforme ou conter impurezas pode originar manchas escuras não emissivas durante a operação do dispositivo.

Foram identificados como as principais fontes de degradação dos OLEDs, o vapor de água (H_2O) e o oxigênio (Buér, 2013). Os efeitos do O_2 provoca a oxidação de metais e principalmente da camada ativa, enquanto o H_2O desencadeará uma reação eletroquímica que causa a deslaminação dos eletrodos (Buér, 2013). O oxigênio também é capaz de causar a oxidação do eletrodo, facilitando ainda mais a sua entrada com a consequente oxidação do material orgânico na zona emissora e nos limites do cátodo, o que leva a uma recristalização ou a uma reorientação das moléculas alteradas quimicamente, modificando a morfologia do material orgânico (Luiz Filho, 2016). A oxidação e deslaminação do cátodo são amplamente responsáveis pelo aparecimento e crescimento de pontos não emissivos na área ativa do dispositivo (Schaer, *et al.* 2001 e Ke, 2002). A fotooxidação causa a perda de conjugação tornando um polímero semicondutor em isolante, ou seja, ela reduz drasticamente o tempo de vida útil dos dispositivos eletrônicos (Parker et al, 1999; Scott et al, 1996 ; Cumpston et al, 1995; Cumpston et al, 1997).

Muitos trabalhos já propuseram o encapsulamento do dispositivo para evitar a degradação tanto da camada ativa como do catodo, no entanto, apesar de existirem estudos sobre a degradação da camada ativa com adição

dos antioxidantes (LCC e Norbixina), não foi encontrado estudos referentes à adição desses antioxidantes e a análise do comportamento da eletroluminescência e o tempo de operação desses dispositivos. Estes defeitos estruturais causados pela luz e oxigênio, podem ser minimizados com o controle reacional através do uso de moléculas antioxidantes, dentre eles dois produtos naturais regionais, o LCC (líquido da castanha de caju) e a Norbixina extraída da semente do urucum.

Este trabalho teve como objetivo estudar a relação da adição de produtos naturais antioxidantes no controle da degradação e no comportamento da eletroluminescência e a vida útil destes dispositivos de camada mista.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. MATERIAIS

- ✓ O MEH-PPV utilizado neste trabalho foi obtido comercialmente da Sigma-Aldrich® com massa molecular entre 140.000 e 250.000 unidades.
- ✓ O clorobenzeno foi o solvente de dissolução do polímero e antioxidantes utilizados neste trabalho.
- ✓ O ITO foi obtido comercialmente da Delta Technologies® , com resistividade de folha de 15–25 Ω .
- ✓ O Líquido da castanha de caju foi doado pelo Grupo Arrey – Euroalimentos – LTDA.

- ✓ A Norbixina foi adquirida com o grupo de pesquisa do Laboratório Síntese Química – IFPI - Campus Teresina Central. Este material foi extraído e separado com 90% de pureza.
- ✓ Os Microfiltros 0,45µm (PTFE – 45/25) utilizados neste trabalho foram adquiridos da Chromafil® XTRA.

2.2. MÉTODOS

2.2.1. Decapagem do ITO

A primeira etapa é o corte das laminas de ITO nas dimensões de 13 mm x 18 mm após esse processo as laminas estão prontas para decapagem. A decapagem consiste na remoção de regiões do óxido com o objetivo de delinear a área ativa do dispositivo com a geometria desejada e reduzir a incidência de curto circuito nas etapas posteriores de fabricação dos dispositivos.

Com o auxílio de uma fita adesiva, cobriu-se a região nas laminas onde deseja manter o óxido. Depois toda a superfície das laminas foi coberta com uma pasta de pó de zinco (Zn) (Adquirido da Vetec®) diluída com água. Usou-se uma haste flexível de algodão com a ponta umedecida no HCl, essa ponta foi friccionada na região do filme de óxido que se encontrava exposta. Com isso, o óxido foi removido do substrato de vidro. Retirou-se a fita adesiva e o processo de decapagem concluído.

2.2.2. Preparo das soluções

Devido ao fato das soluções utilizadas no trabalho ser de fácil degradação, além do solvente volátil, estas tiveram os frascos protegidos com

papel alumínio contra exposição luminosa, e foram vedadas com parafilme contra a exposição do vapor d'água e oxigênio.

2.2.2a – Solução de MEH-PPV

A camada ativa dos dispositivos foi preparada com o polímero conjugado luminescente MEH-PPV. Com o auxílio de uma balança analítica mediu-se a massa de polímero necessária a ser dissolvida no solvente Clorobenzeno (CB), obtendo-se uma solução de concentração 10 mg de polímero para cada ml de solvente. A fim de deixar a solução mais homogênea, a mesma foi colocada em agitação durante 24 horas.

2.2.2b – Solução de LCC

O líquido da castanha de caju foi filtrado com auxílio de uma seringa e um microfiltro 0,45 µm da Chromafil®. Em seguida recolheu-se uma alíquota de 10 µl deste filtrado, dissolvendo-se em 1 ml de Clorobenzeno. E por fim esta solução foi novamente filtrada em papel de filtro C40 da Unifil®. Para uma maior homogeneidade da solução a mesma foi colocada por 40 minutos sob agitação.

2.2.2c – Solução de Norbixina

Com o auxílio de uma balança analítica mediu-se a massa de pó de Norbixina suficientemente a ser diluída em clorobenzeno, obtendo-se uma solução de concentração de 10 mg do antioxidante para cada 1ml do solvente. Em seguida esta solução sofreu uma dupla filtragem, com papel de filtro C40 da Unifil® e posteriormente com microfiltro da 0,45 µm da Chromafil®. Para uma maior homogeneidade da solução a mesma foi colocada por 40 minutos sob agitação.

2.2.2d – Soluções a 10% dos antioxidantes

Após o preparo das soluções de MEH-PPV, LCC e Norbixina, foram retirada da solução de MEH-PPV duas alíquotas de 0,9 ml e transferidas a dois frascos. Logo em seguida em um dos frascos adicionou-se 0,1 ml de solução de LCC e no outro 0,1ml de solução de Norbixina, obtendo-se assim soluções de MEH-PPV a 10% de antioxidantes (Ibiapina, 2010; Soares, 2013).

2.2.3. Limpeza dos Substratos

As lâminas de ITO e vidro foram previamente lavadas com água e detergente neutro, utilizando-se somente as luvas de látex de procedimento não-cirúrgico. Em seguida colocadas em banho de detergente e aquecidas a 120° C e permaneceram nesta temperatura, durante 10 minutos e novamente enxaguadas com água ultrapura. Depois os substratos foram colocados em banho de Acetona para completa remoção de possíveis impurezas.

Após a limpeza com acetona os substratos foram secos em uma Estufa à vácuo, sob uma rampa de aquecimento de 5°C/min. até 120°C e permaneceu nesta temperatura durante 1 hora com o objetivo de remover a umidade presente após a limpeza.

Após esse procedimento, todos os substratos foram submetidos a limpeza no equipamento de Plasma da Plasmatech com gás Nitrogênio durante 10 minutos.

2.2.4. Deposição dos Filmes

Os filmes de MEH-PPV, MEH-PPV+LCC, MEH-PPV+Norbixina foram depositados por um *Spin Coating* da Spi Supples®.

Para o preenchimento de cada substrato foi necessário cerca de 130µL de solução. Foi ajustado o primeiro estágio em 500rpm e com 18

segundos de duração, ou seja com tempo mais curto e rotação mais lenta, nele é espalhado a solução por toda a superfície do substrato, já o segundo estágio é o responsável pela retirada do excesso da solução, o tempo de duração deste estágio foi de 60 segundos girando a 1500 rotações por minuto, com esse ajustes a espessura do filme fica em torno de 200 nm.

2.2.5. Secagem dos Filmes

Após o preparo dos filmes estes foram secados em uma Estufa à vácuo, sob uma rampa de aquecimento de 5°C/min. até 50°C onde permaneceu durante 2 horas para remoção total do solvente remanescente.

2.2.6. Deposição dos contatos

Após a obtenção dos filmes poliméricos os eletrodos alumínio foram evaporados numa Metalizadora Edwards Auto 306 em uma pressão de 10^{-6} mbar e numa taxa de evaporação de 0,3 nm/s. A espessura média dos eletrodos de alumínio foi de 100 nm. A geometria dos eletrodos foi delimitada pelo uso de máscaras mecânicas durante o processo de evaporação. O uso de tais máscaras permite obter dispositivos distintos num mesmo substrato e ainda delimitar a geometria do dispositivo.

2.3 CARACTERIZAÇÃO

2.3.1. Medidas de Tensão e Corrente

As medidas de densidade de corrente foram realizadas em um eletrômetro Keithley Modelo 6517B configurado como fonte de corrente, os parâmetros de medidas foram: compliance da tensão 40 V, corrente de condução 5 mA e tempos entre medidas 5 e 10 segundos.

2.3.2. Medidas de Impedância

Os espectros de Impedância foram obtidos através de um Impedanciômetro Solartron modelo 1260 Impedance/Gain phase Analyser, interface dielétrica Solartron modelo 1296, num intervalo de frequência de 100 mHz a 1 MHz e amplitude de tensão alternada de 100mV.

2.3.3. Medidas da eletroluminescência

A eletroluminescência das amostras foi aferida com uso de um fotodiodo acoplado a um eletrômetro Keithley, modelo 6517A.

O processo de medidas se deu da seguinte forma: faz uma medida de impedância, antes de se iniciar o funcionamento do dispositivo, depois ele é colocado em operação durante 2 minutos em seguida mede-se novamente a impedância e assim sucessivamente observando os seguintes tempos de operação (8, 10, 20, 30) minutos. Todo o experimento foi realizado nos laboratórios da UFPI.

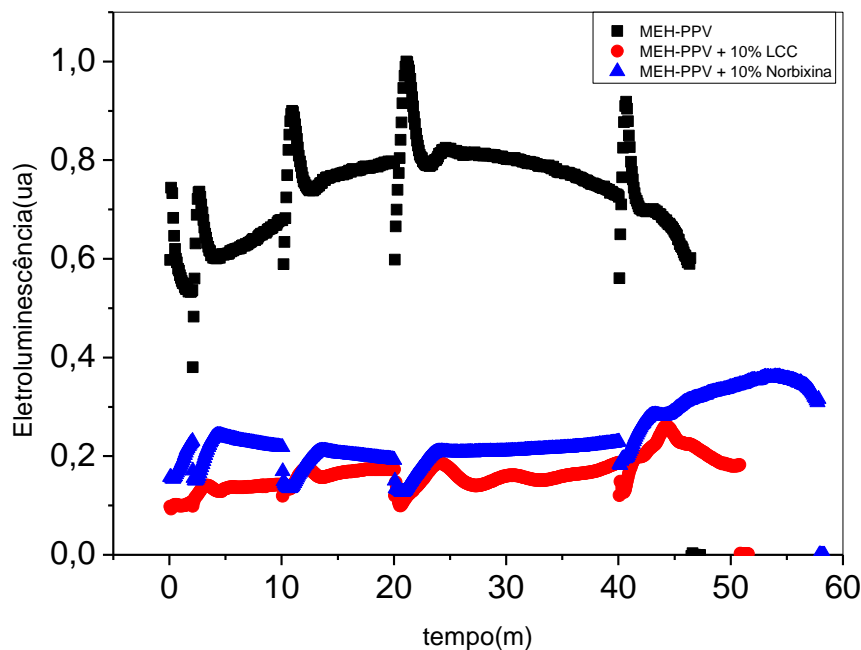
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Tensão versus Corrente e Eletroluminescência

Neste trabalho estudou-se a variação da intensidade da eletroluminescência de filmes de MEH-PPV com e sem antioxidantes, durante o processo de funcionamento desses dispositivos. As amostras foram testadas utilizando um eletrômetro configurado como fonte de corrente constante e a eletroluminescência monitorada utilizando um fotodiodo. Medidas de espectroscopia de impedância foram intercaladas para monitorar capacitância e impedância.

Foi realizada uma medida de impedância inicial, depois o dispositivo foi colocado em funcionamento, submetido a uma fonte de corrente no valor de 5 mA, durante 2 minutos e feito uma nova medida de impedância e assim sucessivamente intercalando uma medida da impedância a cada período de funcionamento, observando os seguintes intervalos de tempos 8, 10, 20 e 30 minutos. A Figura 2 apresenta as curvas dos filmes de MEH-PPV puro e MEH-PPV com os aditivos antioxidantes LCC e Norbixina. Na Figura 2 podemos observar que os transientes acontecem nos momentos em que os dispositivos são ligados e desligados nos seguintes tempos cumulativos 2 minutos, 2 + 8 = 10 minutos, 10 + 10 = 20 minutos, 20 + 20 = 40 minutos e 40 + 30 = 70 minutos. Como podemos observar nenhum dispositivo conseguiu terminar as medidas de 30 minutos, falhando todos nesse intervalo de medida.

Figura 2 – Espectro de eletroluminescência para as amostra de MEH-PPV, MEH-PPV + 10% LCC, MEH-PPV + 10% de Norbixina.



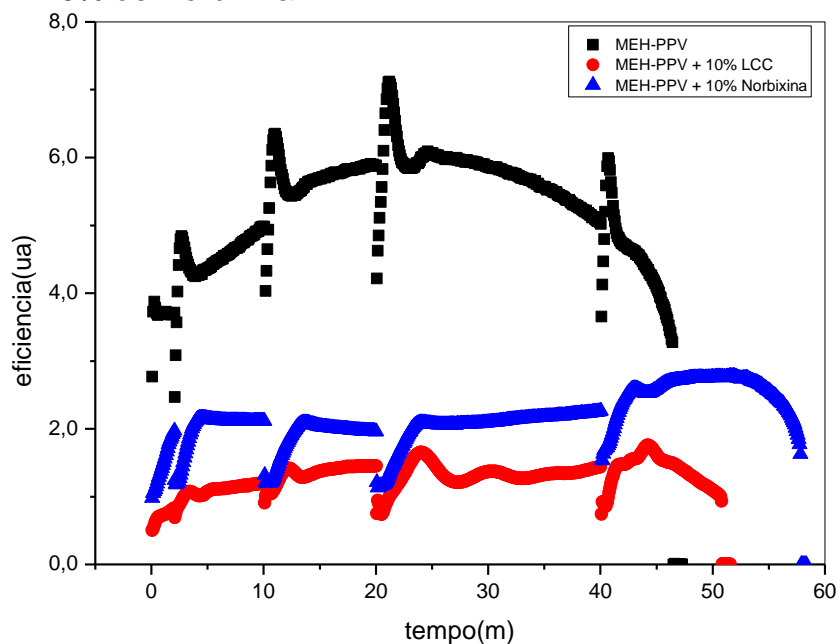
Fonte: Própria, 2016

Na Figura 2 a eletroluminescência foi normalizada para o valor máximo observado no dispositivo somente com MEH-PPV. Os efeitos da adição dos antioxidantes são evidenciados pela diminuição da intensidade.

Na figura 2 os dispositivos com MEH-PPV+10%LCC e MEH-PPV+10%Norbixina, apresentaram eletroluminescência inferiores ao dispositivo somente com MEH-PPV. Os OLEDs com 10% de LCC e 10% de Norbixina na concentração apresentaram uma redução de 78% e 67% respectivamente quando comparados aos OLEDs feitos somente com MEH-PPV. Se a eletroluminescência fosse linear com a concentração do polímero era esperado uma diminuição de 10%.

Se o dispositivo apresenta-se uma eficiência constante, isto é o número de fótons produzidos divididos pela potência entregue ao dispositivo fosse constante, as curvas da luminescência apresentadas na Figura 2 normalizadas por essa potência do circuito deveriam ser retas planas. A Figura 3 mostra essa normalização e evidencia que os dispositivos feitos somente com MEH-PPV não atinge o patamar esperado ao contrário dos que apresenta antioxidantes na sua composição que atingem certa estabilidade. De alguma forma a presença dos antioxidantes estabiliza essa eficiência exceto nos transientes de ligar os dispositivos.

Figura 3 – Eficiência para as amostra de MEH-PPV, MEH-PPV + 10% LCC, MEH-PPV + 10% de Norbixina



Fonte: Própria, 2016

Para que o fenômeno da eletroluminescência ocorra faz-se necessário introduzir elétrons na banda de condução do polímero conjugado e concomitantemente produzir estados desocupados na banda de valência. Isso permitirá que elétrons decaiam da banda de condução para a banda de valência emitindo um fóton.

O decaimento radiativo do estado excitado é produzido pelo processo de recombinação, que ocorre quando um elétron e um buraco se encontram, sendo este par neutro elétron-buraco chamado de éxciton (Assaka, 2006). Para a obtenção de um dispositivo com alta eficiência é necessário que haja um balanço equilibrado na injeção de elétrons e buracos vindos de eletrodos opostos, juntamente com a mobilidade destas cargas, de modo que não haja excesso de cargas positivas ou de negativas trafegando pelo dispositivo (Akcelrud, 2003). Quando ocorre um desbalanceamento entre o transporte e a injeção de cargas a eficiência do dispositivo diminui (Salaneck,

1996). A presença dos antioxidantes de alguma forma suprime a eletroluminescência. Assim a relaxação sem foto-emissão por transferência simples de energia, parece dominar o decaimento.

Como a corrente elétrica gerada pelos diferentes portadores de carga depende da injeção desses e de suas respectivas mobilidades, a corrente elétrica de um OLED é em geral governada pelas lacunas, pois esses portadores são mais moveis e mais facilmente injetados (Parker, 1994). Por outro lado, a intensidade de luz emitida pelo dispositivo será limitada pela corrente elétrica minoritária, no caso de elétrons. A consequência da disparidade entre as mobilidades dos portadores de carga é que a recombinação de portadores se dá nas proximidades do cátodo metálico.

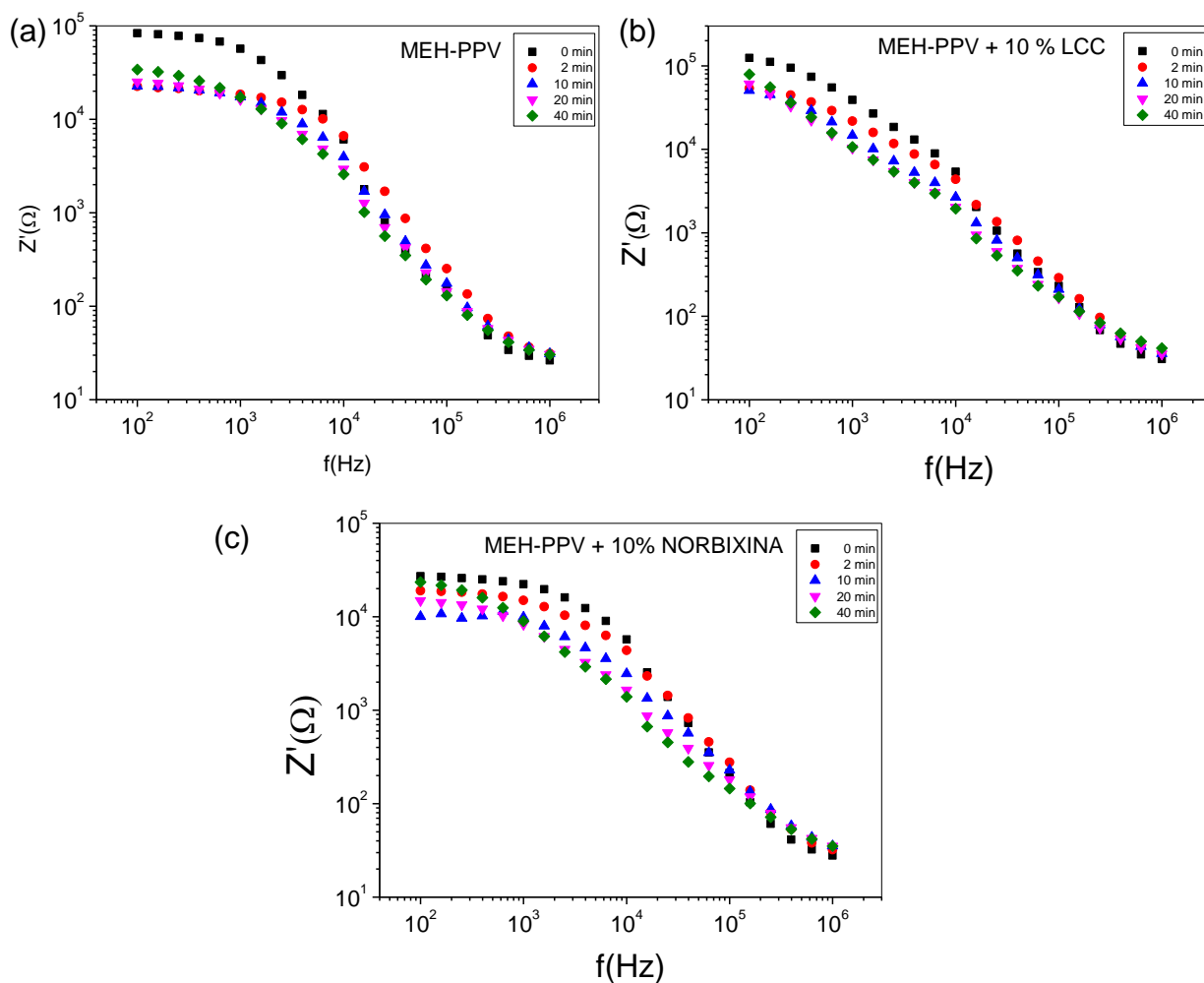
Como ocorre aquecimento na região de recombinação, há aceleração dos processos de degradação do cátodo (Luo, 2005). Como as medidas foram feitas sem nenhuma proteção contra o oxigênio e vapor de água (H_2O), provenientes da atmosfera, os processos de deslaminção e oxidação serão acelerados culminando com a falha do dispositivo, como observado nas figuras 2 e 3. O tempo de operação para as amostras com arquitetura de MEH-PPV, MEH-PPV+10%LCC, MEH-PPV+10%Norbixina foi de 46,4; 50,8 e 57,8 minutos respectivamente. O que corresponde a um aumento no tempo de vida em 9,4% e 24,6% para os dispositivos com LCC e Norbixina respectivamente.

3.2. Medidas de Impedância

Os resultados apresentados na Figura 4 refere-se às medidas das componentes Real (Z') feitas nos dispositivos com MEH-PPV, MEH-PPV+10%

LCC, MEH-PPV+10%Norbixina. Para estas medidas a amplitude V_{ac} foi de 100 mV e com uma frequência variando de 1MHz a 100Hz.

Figura 4 – Partes $\text{Re}(\mathbf{Z})$ versus frequência, obtidos com as amostras MEH-PPV, MEH-PPV + 10% LCC, MEH-PPV + 10% de Norbixina, e com $V_{ac} = 100$ mV.



Fonte: Própria, 2016

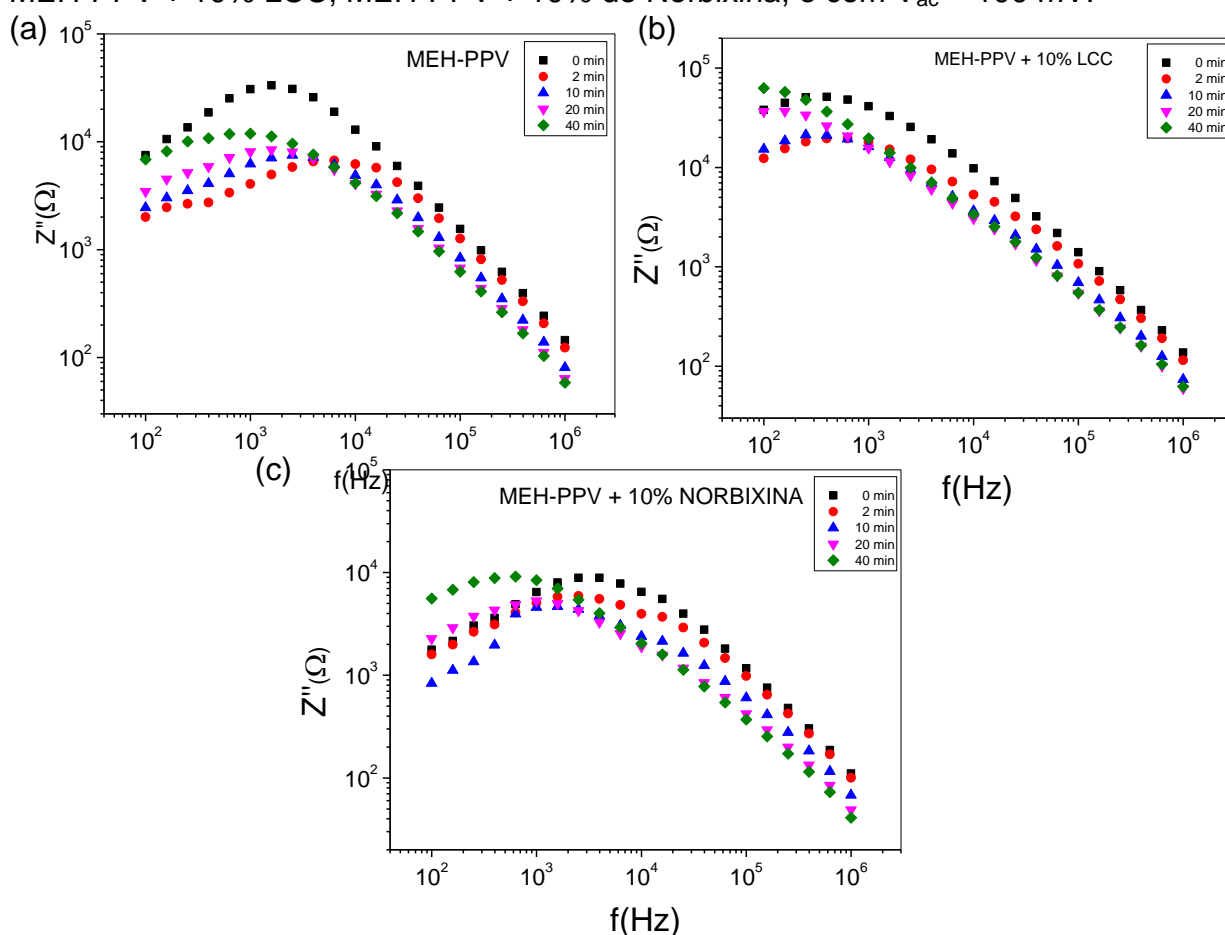
No espectro da componente real da impedância (Z'), Figura 4, nota-se um valor em torno para o qual todas as curvas convergem. 26 Ω , Figura 4(a); 30 Ω , Figura 4(b); 27 Ω , Figura 4(c). Isto é usualmente atribuído à

resistência em série em que os eletrodos (de ITO geralmente) impõem à amostra.

Na Figura 4 em baixas frequências (100 Hz), quando as amostras ainda não foram submetidas ao processo de operação apresentam uma resistência elevada em torno de 83,5 K Ω para o MEH-PPV; 124,5 K Ω para MEH-PPV+10%LCC e 27,1 K Ω para MEH-PPV+10%Norbixina. Em contrapartida a partir de 2 minutos de operação para as amostras de MEH-PPV há uma diminuição de quase 4 vezes no valor dessa resistência (22,6 K Ω), já para as amostras de MEH-PPV+10%LCC e MEH-PPV+10%Norbixina apresentaram o menor valor somente a partir de 10 minutos de operação, atingindo o valor de 50,8 K Ω e 10 K Ω respectivamente. Após esses decréscimos iniciais as amostras apresentam pequenas variações em sua resistência, quando comparado ao decréscimo inicial, porém sempre em ordem crescente, até chegar aos maiores valores em operação. No experimento dos 30 minutos finais, todas as amostras falharam; MEH-PPV aos 46,4 minutos, MEH-PPV+10% LCC aos 50,8 minutos e MEH-PPV+10%Norbixina aos 57,8 minutos de operação.

Portanto há uma redução significativa da impedância real, nos instantes iniciais de operação dos dispositivos, isso ocorre porque nos instantes iniciais as cargas são capturadas pelas armadilhas diminuindo o número de portadores no volume do polímero, e depois os aumentos evidenciam a degradação das amostras.

Figura 5 – Parte $\text{Im}(\mathbf{Z})$ versus frequência, obtidos com as amostras MEH-PPV, MEH-PPV + 10% LCC, MEH-PPV + 10% de Norbixina, e com $V_{ac} = 100$ mV.



Fonte: Própria, 2016

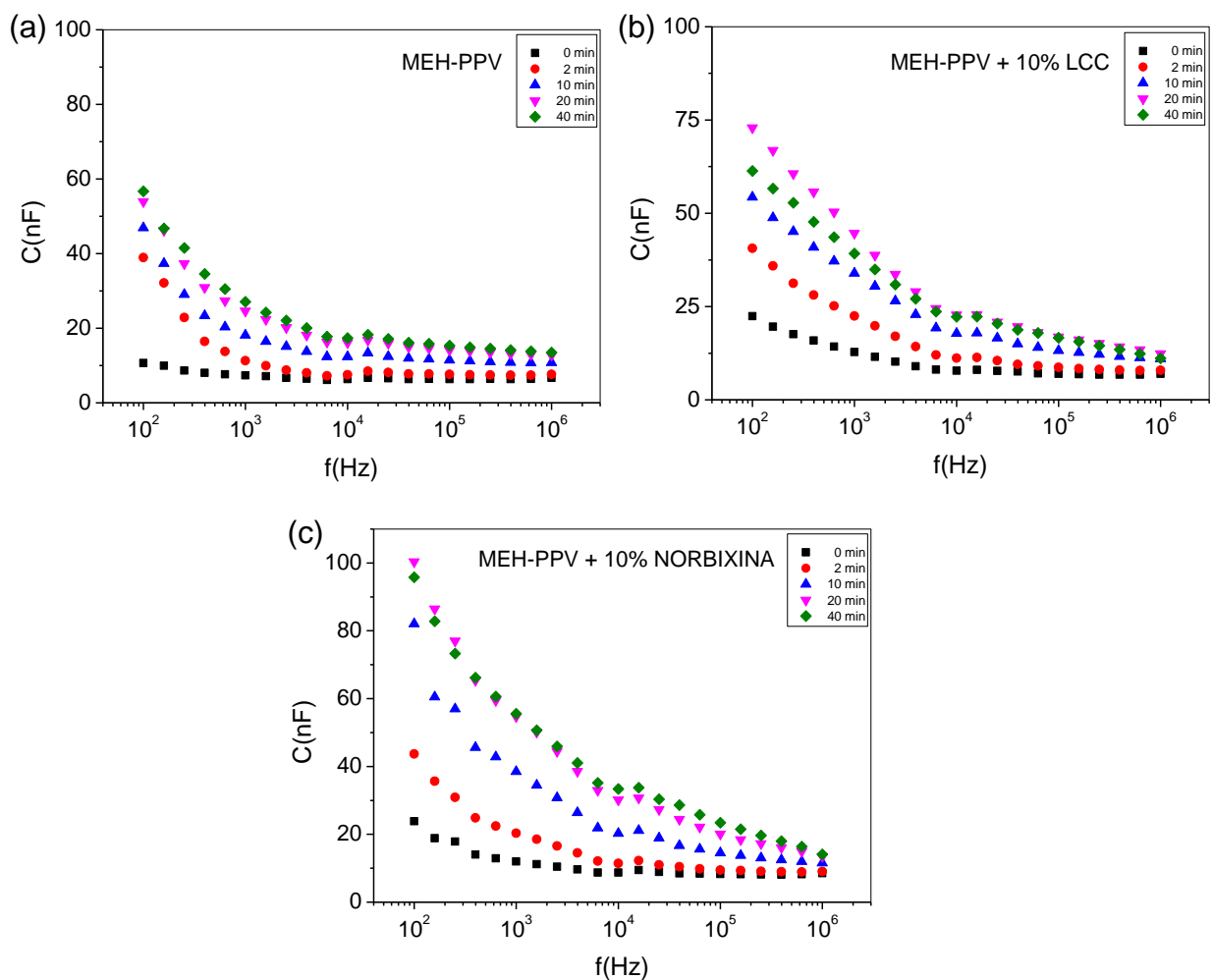
Na Figura 5 o valor da impedância imaginária inicial das amostras, a baixa frequência (100 Hz), apresentou comportamento semelhante ao da impedância real, altos valores antes do início de funcionamento dos dispositivos, um decréscimo significativo nos momentos iniciais e pequenos acréscimos até chegar aos maiores valores em operação.

Na Figura 6 em baixas frequências (100 Hz), quando as amostras ainda não foram submetidas ao processo de operação apresentam um pequeno valor em suas capacitâncias, porém logo após o início de funcionamento há um aumento significativo. 10,7 nF para 38,9 nF para o MEH-

PPV; 22,4 nF para 40,6 nF para o MEH-PPV+10%LCC e 28,8 nF para 43,7 nF para MEH-PPV+10%Norbixina.

O aumento significativo nos 2 minutos iniciais de operação é devido ao acúmulo de cargas nas armadilhas. Durante o processo de degradação são criadas novas armadilhas que ao serem preenchidas levam ao aumento da capacitância.

Figura 6 – Capacitância *versus* frequência, obtidos com as amostras de MEH-PPV, MEH-PPV + 10% LCC, MEH-PPV + 10% de Norbixina, e com $V_{ac} = 100$ mV.

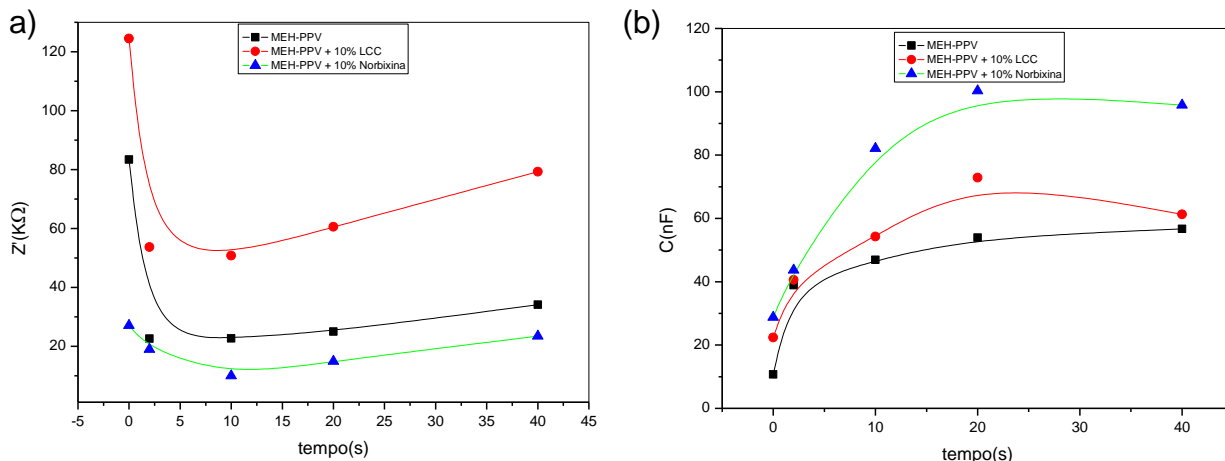


Fonte: Própria, 2016

Na Figura 7(a) a resistência inicial tem um valor elevado para as três amostras, após o início de operação as armadilhas são neutralizadas e a

resistência diminui depois começa a crescer ate chegar ao maior valor aos 40 minutos de operação.

Figura 7 – Resistência e Capacitância *versus* frequência, obtidos com $V_{ac} = 100$ mV.



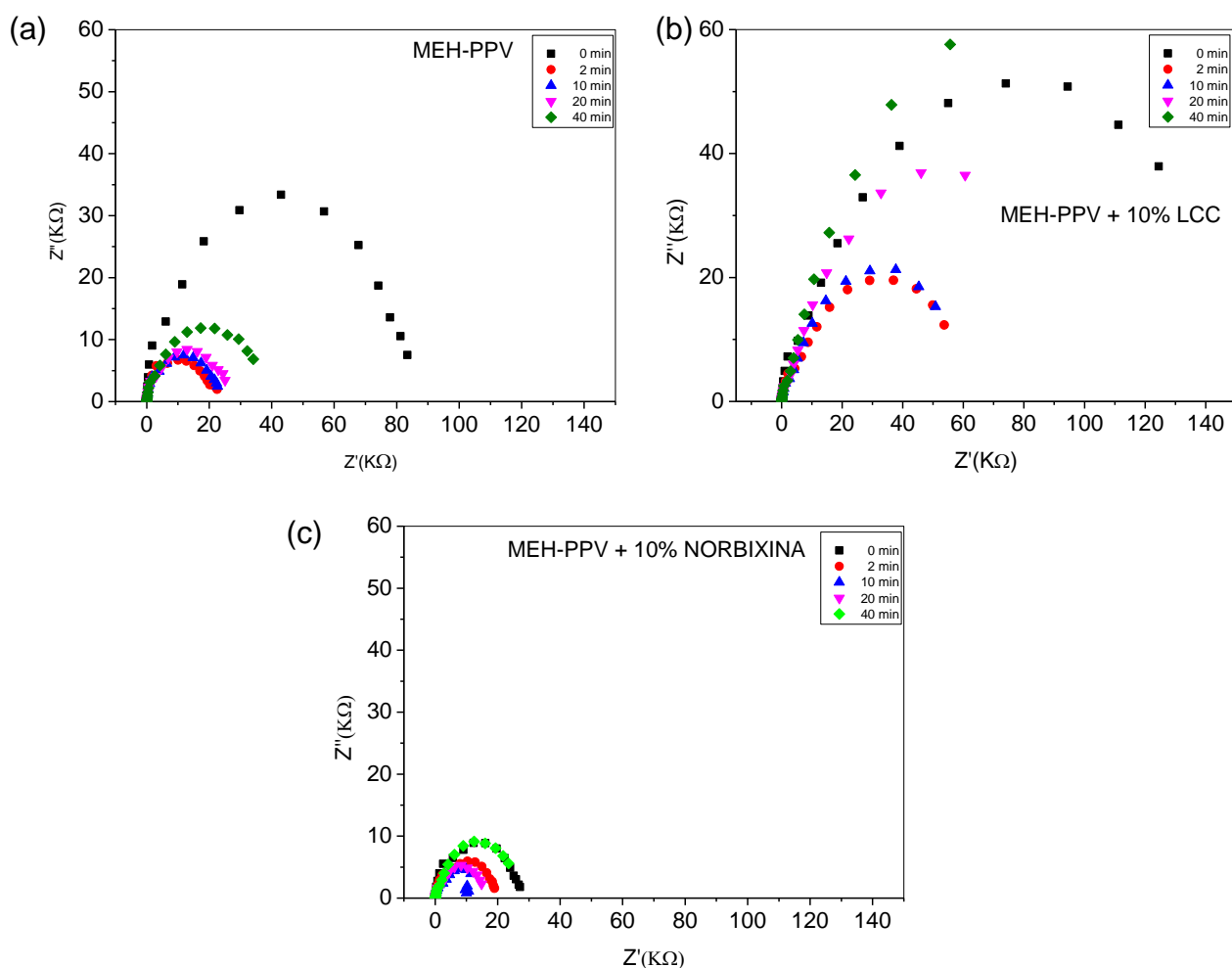
Fonte: Própria, 2016

Na Figura 7(b) a capacitância tem um valor pequeno, após iniciar a condução as cargas são capturadas pelas armadilhas e o valor aumenta significativamente nos 2 primeiros minutos de condução. As amostras em geral apresentam uma tendência a um patamar indicando que as armadilhas iniciais e as criadas, pela degradação, foram preenchidas ocasionando o comportamento observado da capacitância.

Na Figura 8 a impedância inicial, antes da operação do dispositivo tem um valor elevado, depois do início de funcionamento por volta dos 10 minutos há uma redução significativa no valor da impedância, porque com esse tempo de funcionamento do dispositivo boa parte das armadilhas foi neutralizada, a partir desse ponto a impedância começa a aumentar, devido à

degradação da amostra, até chegar ao maior valor em funcionamento, depois de 40 minutos de condução.

Figura 8 – Partes $\text{Re}(\mathbf{Z})$ versus $\text{Im}(\mathbf{Z})$ obtidos das amostras de MEH-PPV, MEH-PPV + 10% LCC, MEH-PPV + 10% de Norbixina, e com $V_{ac} = 100 \text{ mV}$.



Fonte: Própria, 2016

Comparando os gráficos da Figura 8 na mesma escala notamos que os comportamentos foram distintos. Comportamentos bem distintos foram observados também durante o processo de fabricação dos dispositivos. A presença dos antioxidantes modifica a interação da solução com o substrato, a

Norbixina ajudou o espalhamento da solução enquanto o LCC dificultou, em relação as amostras puras. O LCC que dificultou a molhagem na superfície apresentou a maior dispersão de valores, Figura 8(b). Por outro lado, a Norbixina que melhorou a molhabilidade, apresentou a menor dispersão, Figura 8(c).

4. CONCLUSÃO

Através das medidas da eletroluminescência, foi observado que os filmes com 10% de LCC e 10% de Norbixina na concentração apresentaram uma redução de 78% e 67%, respectivamente, na eletroluminescência quando comparados aos OLEDs feitos com MEH-PPV puro. Por outro lado, o tempo de vida dos dispositivos com LCC e Norbixina foi aumentado em 9,4% e 24,6% respectivamente. Assim, a presença dos antioxidantes de alguma forma suprime a eletroluminescência ao tempo que protege da degradação. Desta forma a relaxação sem foto-emissão por transferência simples de energia, parece aumentar o decaimento dos éxcitons em detrimento da eficiência do dispositivo. A utilização de aditivos como os estudados, deve estar balanceada pelo desejo da alta eletroluminescência ou longo tempo de vida.

Foi verificado que a Espectroscopia de Impedância mostrou-se uma excelente ferramenta na avaliação da degradação dos OLEDs aqui construídos. Em particular a capacitância teve aumentos significativos nos primeiros minutos de funcionamento do dispositivo, essa primeira etapa estar relacionadas ao preenchimento de armadilhas presentes antes da operação do dispositivo, nos minutos seguintes onde a degradação já começa a dominar o processo, novas armadilhas são criadas e preenchidas ao mesmo tempo.

Os valores da impedância Z' das amostras pura e com 10% com antioxidantes não apresentam o mesmo comportamento da capacitância, a impedância não atinge patamares. Ela atingiu o mínimo em torno de 2 a 10 minutos de operação e depois é crescente. Contrariamente a eletroluminescência, a menor impedância real observada corresponde a amostra com 10% de Norbixina, sendo que a maior corresponde as amostras com 10% de LCC. No meio, em valores intermediários, temos as amostras puras. Desta forma não é possível relacionar a eficiência do dispositivo com a impedância real e a capacitância.

5. REFERÊNCIAS

Braun, D.; Heeger, A. J. (1991). *Visible light emission from semiconducting polymer diodes*. **Applied Physics Letters**, p.58.

Cumpston, B. H.; Jensen, K. F. (1995). *Photo-oxidation of **polymers** used electroluminescent devices*. **Synthetic Metals**, 73, 195-199.

Cumpston, B. H.; Parker, I. D.; Jensen, K. F. (1997). *In situ characterization of the oxidative degradation of a polymeric light emitting device*. **Journal of Applied Physics**, 81, 3716-3720.

Hosseini-Babaei, F.; Shabani, P.; Azadina, M. (2013). *Air-stable electrical conduction in oxidized poly [2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene] thin films*. **Applied Physics Letters** 103, 223303.

Ibiapina, R. M. (2010). *Controle da degradação do poli([2-metóxi,5-(2-etil-hexiloxi)-p-fenileno vinileno] (MEH-PPV) Através do uso do LCC*. **Dissertação em Física**. Teresina-PI, Universidade Federal do Piauí.

Nowy, S.; Ren, W.; Eschner, A.; Lovenich, W.; Bruttin, W. (2010). *Impedance spectroscopy as a probe for the degradation of organic light-emitting diodes*. **Journal of Applied Physics**, V.107, p. 54501.

Parker, I. D., Cao, Y.; Yang, C. Y. (1999). *Lifetime and degradation effect in Polymers light-emitting diodes*. **Journal of Applied Physics**, 85, 2441 - 2447.

Schaer, M., et al. (2001). *Water Vapor and Oxygen Degradation Mechanisms in OLEDs*. **Advanced Funcional Materials**, p. 116-121.

Scott, J.C.; Kaufman, J.H.; Brock, P.J.; Dipietro, R.; Salem, J.; Goitia, J.A. (1996). *Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes*. **Journal Applied Physics**, 79, 2745.

Toniolo, R. (2005). *Método de encapsulamento de dispositivos orgânicos usando o polímero Poli-isobuteno e dispositivos chaveadores feitos em geometria de contatos co-planares*. **Dissertação em Física**. Curitiba-PR, Universidade Federal do Paraná.

Zhang, X. W.; et al. (2014). Blue organic light-emitting diodes with 2-methyl-9,10 bis(naphthalen-2-yl)anthracene as hole transport and emitting layer and the impedance spectroscopy analysis. **Current Applied Physics** 1460 e 1464, 14.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presente dissertação acrescentou contribuição significativa para entender como a eletroluminescência e a vida útil de um OLED é afetada com a adição de aditivos antioxidantes naturais como LCC e Norbixina. Porém são necessários trabalhos futuros a fim de comparar o experimento em vácuo, investigar como os aditivos modificaram a interação da solução com o substrato através de medidas de ângulo de contato, investigar as falhas dos eletrodos em vácuo e na pressão atmosférica e ratificar esse comportamento com outros antioxidantes.