JOÃO CLAUDIO DE BRITO SANTOS

ESTUDO DE CAMADAS TRANSPORTADORAS DE CARGAS EM
DIODOS EMISSORES DE LUZ POLIMÉRICOS

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em
Engenharia Elétrica.

São Paulo
2007

JOÃO CLAUDIO DE BRITO SANTOS

ESTUDO DE CAMADAS TRANSPORTADORAS DE CARGAS EM
DIODOS EMISSORES DE LUZ POLIMÉRICOS

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em
Engenharia Elétrica.

Área de Concentração:
Microeletrônica

Orientador:
Prof. Dr. Ely Antonio Tadeu Dirani

São Paulo
2007

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 20 de maio de 2007

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Santos, João Claudio de Brito

Estudo de camadas transportadoras de cargas em diodos emissores de luz poliméricos / J.C. de B. Santos. -- São Paulo, 2007.

124 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Dispositivos eletrônicos 2.Medidas elétricas 3.Filmes finos (Propriedades elétricas) 4.Polímeros (Materiais) I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

“Dedico esta dissertação a Deus, ao meu querido avô Raul, a minha família e aos meus amigos, por estarem presentes em todos os momentos da minha vida, fazendo com que a realização deste trabalho fosse possível.

A minha companheira Mariana pelo incentivo, compreensão e paciência durante a execução deste estudo.

A minha mãe Claudia, pelo constante apoio e incentivo em todos os momentos.”

AGRADECIMENTOS

Ao amigo e orientador Prof. Dr. Ely Antonio Tadeu Dirani pelo grande incentivo, pela confiança e pela orientação na realização deste trabalho.

Aos amigos do Grupo de Eletrônica Molecular (GEM) pelas inúmeras discussões científicas, companheirismo e auxílio no dia-a-dia de trabalho.

Aos pesquisadores Valtencir Zucolotto e Lucas F. Santos do Grupo de Polímeros "Prof. Bernhard Gross" do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo pela colaboração com experimentos deste estudo.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi pela co-orientação e pelo grande incentivo na realização desta dissertação.

Ao Dr. Leonardo Paterno pelas colaborações técnicas e científicas durante todo o período deste trabalho.

A todos os técnicos da sala limpa do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pelo apoio na preparação dos dispositivos confeccionados neste trabalho.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na execução deste trabalho.

Este trabalho contou com o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Fundação de Apoio a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

RESUMO

No presente trabalho foi realizado o estudo das propriedades ópticas e elétricas de dispositivos eletroluminescentes poliméricos, conhecidos como diodos emissores de luz poliméricos (PLEDs), e o desenvolvimento de camadas transportadoras de carga (HTL), que visam promover um aumento da eficiência elétrica dos dispositivos.

Para o estudo das propriedades ópticas e elétricas dos PLEDs, foram fabricados dispositivos com estruturas do tipo Ânodo/HTL/Polímero Eletroluminescente/Cátodo. Foram apresentadas todas as etapas de fabricação dos dispositivos, assim como seus processos de caracterização. Para o ânodo, foi utilizado um óxido transparente condutor, óxido de índio-estanho - ITO, com tratamento superficial em plasma de oxigênio. Foram estudados três materiais diferentes para as HTLs. Filmes de PAni:PVS ou PAni:Ni-TS-Pc foram depositados pela técnica de automontagem (*Layer-by-Layer*) e os filmes de PEDOT:PSS foram depositados pelo método de *spin-coating*. O polímero eletroluminescente utilizado neste trabalho foi o MEH-PPV, também depositado pelo método de *spin-coating*. Para o cátodo foi utilizado o alumínio, evaporado termicamente. O encapsulamento dos dispositivos foi realizado em atmosfera inerte de argônio para diminuir os efeitos de degradação através do oxigênio e da luz.

O emprego de camadas transportadoras de buracos (HTLs) resultou numa sensível diminuição no valor da tensão de operação dos dispositivos, quando empregados filmes de PAni:PVS e PAni:Ni-TS-Pc. Os valores das tensões de operação baixaram de 12 V para cerca de 3 V em relação aos dispositivos fabricados sem a utilização de HTLs.

Através da microscopia de força atômica, foi possível determinar a espessura das bicamadas e a rugosidade superficial dos filmes de PAni:PVS para correlacionar estes resultados com a resposta elétrica dos dispositivos. Espessuras de 4nm (para 1 bicamada) resultaram em tensões de operação de 3 V. Foi possível verificar também, por espectroscopia no UV-VIS, que este tipo de filme absorve luz em frequência diferente daquela emitida pelo MEH-PPV.

Medidas elétricas em regime de corrente contínua, curvas de Corrente vs. Tensão e, em regime de corrente alternada, espectroscopia de impedância, foram realizadas em dispositivos para determinar o valor da tensão de operação e estudar

os efeitos de interface nas diferentes camadas que compõe um dispositivo. Através das curvas obtidas pela espectroscopia de impedância, foi possível determinar os valores dos componentes dos circuitos equivalentes (capacitores e resistores). Com isso, é possível simular o comportamento destes dispositivos através de circuitos elétricos antes mesmo de serem fabricados.

Pelos resultados obtidos, todas as HTLs estudadas contribuíram para uma sensível diminuição no valor da tensão de operação dos dispositivos, apontando-os como excelentes materiais a serem utilizados com o objetivo de alcançar uma maior eficiência e um melhor desempenho destes dispositivos.

Palavras-chave: LEDs Poliméricos, Camadas Transportadoras de Buracos, Caracterização Elétrica, Espectroscopia de Impedância.

ABSTRACT

In the present work, the study of the optical and electrical properties of polymeric electroluminescent devices known as Polymer Light-Emitting Diodes (PLEDs) and the development of Hole Transport Layers (HTLs) to promote an increase of the electrical efficiency of the devices was performed.

PLEDs were constructed with structures like Anode/HTL/Electroluminescent Polymer/Cathode in order to study the optical and electrical properties of these devices. All the stages of the devices production were presented, as well as its characterization processes. For the anode a conductive transparent oxide (Indium Tin Oxide – ITO) with a superficial oxygen plasma treatment was used. Three different materials for the HTLs were used. Films of PAni:PVS or PAni:Ni-TS-Pc were deposited by the self-assembly technique (Layer-by-Layer) and the films of PEDOT:PSS were deposited by the spin-coating method. The electroluminescent polymer used in this work was MEH-PPV, also deposited by the spin-coating method. Aluminum was deposited by thermal evaporation for the cathode. The devices encapsulation was performed in Argon inert atmosphere to reduce the degradation effects through oxygen and light.

The use of Hole Transport Layers (HTLs) resulted in a sensitive decrease in the devices operating voltage value when films of PAni:PVS and PAni:Ni-TS-Pc were used. The operating voltage values have decreased from 12 V to 3 V in relation to the devices assembled without the usage of HTLs.

By the use of Atomic Force Microscopy measurements the thickness of the bilayers and the surface roughness of the PAni:PVS films was obtained to correlate these results with the devices electric characteristics. Thicknesses of 3 to 4 nm (for one bilayer) resulted in operating voltage of 3 V. It was possible to verify also, by UV-VIS Spectroscopy, that this type of PAni:PVS films absorbs light in a different frequency than that emitted by MEH-PPV.

Electric measurements in the direct current, Current vs. Voltage curves and, in alternating current, Impedance Spectroscopy, were performed in devices to determine the operating voltage value and to study the interface effects in the different layers used in the devices. Analyzing the curves obtained by the impedance spectroscopy, it was possible to determine the values of the equivalent circuit

components (capacitors and resistors) and, with that, to simulate the behavior of these devices through electric circuits even before they were manufactured.

By the experimental results, all the HTLs studied have contributed to a sensitive decrease in the devices operating voltage, indicating them as excellent materials to be used to reach a higher efficiency and a better performance of these devices.

Keywords: Polymer LEDs, Hole Transport Layers, Electrical Characterization, Impedance Spectroscopy.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	18
1.1 INTRODUÇÃO.....	18
1.2 OBJETIVO	22
1.3 DESCRIÇÃO DO TRABALHO.....	23
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA.....	24
2.1 POLÍMEROS SEMICONDUTIVOS	24
2.2 DIODOS EMISSORES DE LUZ POLIMÉRICOS (PLEDs)	28
2.3 CAMADAS TRANSPORTADORA DE BURACOS (HTLs)	35
2.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	40
CAPÍTULO 3 – MÉTODOS E PROCESSOS.....	42
3.1 PREPARAÇÃO E LIMPEZA DOS SUBSTRATOS	42
3.2 TRATAMENTOS DOS SUBSTRATOS.....	43
3.3 PREPARAÇÃO E DEPOSIÇÃO DAS BICAMADAS DE PAni:PVS E PAni:Ni- TS-Pc PELO MÉTODO DE AUTOMONTAGEM	45
3.4 DEPOSIÇÃO DE PEDOT:PSS POR SPIN-COATING COMO CAMADA TRANSPORTADORA DE BURACOS	47
3.5 DEPOSIÇÃO DA CAMADA ATIVA DE MEH-PPV POR SPIN-COATING	48
3.6 METALIZAÇÃO DO CÁTODO POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA.....	49
3.7 ENCAPSULAMENTO	50
3.8 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS DISPOSITIVOS PLEDs.....	52
3.8.1 MEDIDAS DC	52
3.8.2 MEDIDAS AC – ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.....	53
3.9 MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA NO UV-VIS E MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM) DAS CAMADAS DE PAni:PVS.....	57

3.10 RELAÇÃO DAS AMOSTRAS PREPARADAS/FABRICADAS	59
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
4.1 ANÁLISE DA ESPESSURA DO MEH-PPV	63
4.2 MEDIDAS DE AFM E MEDIDAS DE UV-VIS	65
4.2.1 MEDIDAS DE AFM (ATOMIC FORCE MICROSCOPY) DOS FILMES DE PAni:PVS (HTL)	66
4.2.2 ESPECTRO DE UV-VIS DOS FILMES DE PAni:PVS	71
4.3 MEDIDAS ELÉTRICAS	74
4.3.1 MEDIDAS DC (I x V)	74
4.3.1.1 PAni:PVS	74
4.3.1.1 PAni:Ni-TS-Pc	78
4.3.1.3 PEDOT:PSS	80
4.3.2 MEDIDAS AC (Curvas $Z' \times f$, $Z'' \times f$ e $Z' \times Z''$ - Diagramas de Nyquist)	85
4.3.2.1 PAni:PVS	85
4.3.2.2 PAni:Ni-Ts-Pc	95
4.3.2.3 PEDOT:PSS	103
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	111
PARTICIPAÇÃO E SUBMISSÃO EM CONGRESSOS E ARTIGOS SUBMETIDOS	117
BIBLIOGRAFIA	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química do polímero conjugado <i>trans</i> -Poliacetileno.	18
Figura 2: Produtos existentes no mercado cujos <i>displays</i> foram fabricados a partir de materiais eletroluminescentes orgânicos ou poliméricos.	19
Figura 3: Evolução dos investimentos no mercado de <i>displays</i> orgânicos e <i>displays</i> de cristal líquido.	20
Figura 4: Estrutura simples de um diodo emissor de luz polimérico.	21
Figura 5: Estrutura química de polímeros condutores.	26
Figura 6: Estrutura química do polímero condutor MEH-PPV comparada com seu precursor PPV.	28
Figura 7: Estrutura multicamadas de um diodo emissor de luz polimérico.	29
Figura 8: Passos para a geração de fótons (eletroluminescência) em PLEDs. (1) injeção de portadores de carga, (2) transporte de portadores, (3) recombinação de portadores e formação de éxcitons e (4) geração de fótons. ϕ_C : função trabalho do cátodo, ϕ_A : função trabalho do ânodo, Δ_e : barreira energética para injeção de elétrons, Δ_h : barreira energética para injeção de buracos. ^{22,31}	30
Figura 9: Diagrama de bandas para o ânodo dos PLEDs.	32
Figura 10: Diagrama de bandas para o ânodo e cátodo dos PLEDs com a utilização de diferentes materiais como cátodo.	34
Figura 11: Diagrama de bandas para o ânodo e cátodo dos PLEDs com a utilização de PANi como HTL.	37
Figura 12: Etapas envolvidas no processo de fabricação das amostras.	42
Figura 13: Processo de decapagem do ITO.	43
Figura 14: Equipamento de Plasma de Oxigênio.	44
Figura 15: Esquema de deposição de filmes pelo método Layer-by-Layer.	46
Figura 16: Equipamento <i>Spinner</i> utilizado para deposição de filmes poliméricos.	47
Figura 17: Detalhes do equipamento utilizado para evaporação térmica dos eletrodos de Al. a) Bomba Turbo-molecular, b) Medidor de espessura dos filmes, c) Detalhe do interior da câmara de deposição, d) Medidor de pressão do interior da câmara e e) Painel de comando do equipamento.	50
Figura 18: Glove-Box utilizada para fabricações dos dispositivos em atmosfera inerte de Argônio.	51

Figura 19: PLED encapsulado com resina epóxi e uma lâmina de vidro.....	51
Figura 20: Arquitetura final dos dispositivos fabricados e suas dimensões.....	52
Figura 21: Aparato experimental para realização da caracterização I x V dos PLEDs. (a) Detalhe dos contatos elétricos no dispositivo e (b) a conexão dos contatos com o equipamento HP4156A.....	53
Figura 22: Equipamento HP 4192 LF Impedance Analyzer conectado com um microcomputador.	54
Figura 23: Diferentes configurações de circuitos elétricos equivalentes e suas respectivas respostas através dos diagramas de Nyquist ^{62,79}	57
Figura 24: Procedimento para obtenção do valor de espessura dos filmes automontados de PANi:PVS.	59
Figura 25: Gráfico da espessura dos filmes (MEH-PPV) versus a rotação do <i>spinner</i> para substratos de vidro e vidro/ITO.	64
Figura 26: Imagem de AFM do substrato de Vidro/ITO sem HTL. Rugosidade média de 0,3 nm.	66
Figura 27: Imagem AFM para o substrato com 1 bicamada de PANi:PVS. Rugosidade média de 6,2 nm e espessura de 3,2 nm.	67
Figura 28: Imagem AFM para o substrato com 2 bicamadas de PANi:PVS. Rugosidade média de 6,5 nm e espessura de 6,0 nm.	67
Figura 29: Imagem AFM para o substrato com 3 bicamadas de PANi:PVS. Rugosidade média de 7,7 nm e espessura de 11,5 nm.....	68
Figura 30: Imagem AFM para o substrato com 5 bicamadas de PANi:PVS. Rugosidade média de 7,4 nm e espessura de 15,0 nm.....	68
Figura 31: Imagem AFM para o substrato com 7 bicamadas de PANi:PVS. Rugosidade média de 13,8 nm e espessura de 25,4 nm.....	69
Figura 32: Imagem AFM para o substrato com 10 bicamadas de PANi:PVS. Rugosidade média de 11,4 nm e espessura de 35,6 nm.....	69
Figura 33: Imagem AFM para o substrato com 20 bicamadas de PANi:PVS. Rugosidade média de 18,0 nm e espessura de 65,5 nm.....	70
Figura 34: Análise da variação da rugosidade média e da espessura dos filmes de PANi:PVS para diferentes números de bicamadas, (a) graficamente e (b) por meio de tabela.....	71
Figura 35: Espectro de UV-VIS dos filmes de PANi:PVS para diferentes números de bicamadas.....	72

Figura 36: Variação da absorbância em 455nm para diferentes números de bicamadas de PAni:PVS.	74
Figura 37: Curvas I x V dos dispositivos PLEDs com filmes de PAni:PVS como HTL.	75
Figura 38: Valores de tensão da curva I x V para uma corrente de 2,0 mA para cada amostra com diferentes números de bicamadas de PAni:PVS.	76
Figura 39: Imagem de PLEDs em operação utilizando PAni:PVS como HTL.	77
Figura 40: Curvas I x V dos dispositivos de PAni:Ni-TS-Pc	78
Figura 41: Valores de tensão da curva I x V para uma corrente de 2,0 mA para cada amostra com diferentes números de bicamadas de PAni:Ni-TS-Pc.	79
Figura 42: Imagem de PLEDs em operação utilizando PAni:Ni-TS-Pc como HTL. ...	80
Figura 43: Curvas I x V para os dispositivos de PEDOT:PSS.	81
Figura 44: Valores de tensão da curva I x V para uma corrente de 2,0 mA para cada amostra com diferentes espessuras de PEDOT:PSS.	82
Figura 45: Imagem de PLEDs em operação utilizando PEDOT:PSS como HTL.	83
Figura 46: Diagrama de Nyquist para os dispositivos formados com filmes de PAni:PVS como HTL. Detalhe no canto superior esquerdo para os dispositivos com 1 e 10 bicamadas de PAni:PVS.	85
Figura 47: Curvas AC para os dispositivos com PAni:PVS como HTL. a) Sem HTL e b) 1 bicamada.	88
Figura 48: Curvas AC para os dispositivos com PAni:PVS como HTL. a) 2 bicamadas e b) 3 bicamadas.	89
Figura 49: Curvas AC para os dispositivos com PAni:PVS como HTL. a) 5 bicamadas e b) 10 bicamadas.	90
Figura 50: Curvas AC para o dispositivo com 20 bicamadas de PAni:PVS como HTL.	91
Figura 51: Variação dos valores de capacitância e resistência equivalentes para dispositivos de PAni:PVS.	92
Figura 52: Detalhe da existência de um semicírculo referente ao efeito de interface para os dispositivos de PAni:PVS como HTL. a) Sem HTL ($R_s=75,99 \Omega$), b) 1 bicamada ($R_s=62,01 \Omega$), c) 2 bicamadas ($R_s=64,28 \Omega$), d) 3 bicamadas ($R_s=99,83 \Omega$), e) 5 bicamadas ($R_s=74,33 \Omega$), f) 7 bicamadas ($R_s=75,62 \Omega$), g) 10 bicamadas ($R_s=53,49 \Omega$) e h) 20 bicamadas ($R_s=67,42 \Omega$).	94
Figura 53: Circuito equivalente proposto para os dispositivos PLEDs.	94

Figura 54: Diagrama de Nyquist para os dispositivos formados com filmes de PAni:Ni-TS-Pc como HTL.....	96
Figura 55: Curvas AC para os dispositivos com PAni:Ni-TS-Pc como HTL. a) Sem HTL e b) 1 bicamada.....	97
Figura 56: Curvas AC para os dispositivos com PAni:Ni-TS-Pc como HTL. a) 2 bicamadas e b) 5 bicamadas.....	98
Figura 57: Curva AC para o dispositivo com 7 bicamadas de PAni:Ni-TS-Pc como HTL.	99
Figura 58: Valores de resistência e capacitância para os dispositivos de PAni:Ni-TS-Pc	100
Figura 59: Detalhe da existência de um semicírculo devido ao efeito de interface para os dispositivos com PAni:Ni-TS-Pc como HTL. a) Sem HTL ($R_s=75,99 \Omega$), b) 1 bicamada ($R_s=98,92 \Omega$), c) 2 bicamadas ($R_s=65,38 \Omega$), d) 5 bicamadas ($R_s=68,91 \Omega$) e e) 7 bicamadas ($R_s=68,83 \Omega$).	101
Figura 60: Circuito equivalente proposto para os dispositivos PLEDs.	102
Figura 61: Diagrama de Nyquist para os dispositivos formados por filmes de PEDOT:PSS como HTL.....	104
Figura 62: Curvas AC para os dispositivos com PEDOT:PSS como HTL. a) Sem HTL e b) 3000 rpm (R_1).	105
Figura 63: Curvas AC para os dispositivos com PEDOT:PSS como HTL. a) 4000 rpm (R_2) e b) 5000 rpm (R_3).	106
Figura 64: Valores de resistência e capacitância do sistema utilizando HTL de PEDOT:PSS.	107
Figura 65: Detalhe do semicírculo correspondente a interface para os dispositivos com PEDOT:PSS como HTL. a) Sem HTL ($R_s=75,99 \Omega$), b) 3000 rpm (R_1) ($R_s=91,05 \Omega$), c) 4000 rpm (R_2) ($R_s=84,95 \Omega$) e d) 5000 rpm (R_3) ($R_s=75,34 \Omega$).	108
Figura 66: Circuito equivalente proposto para os dispositivos PLEDs com PEDOT:PSS como HTL.....	109
Figura 67: Circuito equivalente proposto para os dispositivos PLEDs deste trabalho.	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Condutividade elétrica de diferentes materiais.	26
Tabela 2: Lote de amostras para análise da espessura das camadas de MEH-PPV. Foram utilizados substratos de Vidro (amostras V) e Vidro/ITO (amostras VI). .	60
Tabela 3: Lote de amostras para análise das bicamadas de PAni:PVS através de medidas de UV-VIS.	61
Tabela 4: Parâmetros comuns utilizados para todos os dispositivos PLEDs fabricados.	62
Tabela 5: Parâmetros variáveis das HTLs dos dispositivos PLEDs fabricados.	62
Tabela 6: Valores de espessura média e desvio padrão médio dos filmes de MEH- PPV depositados sob substratos de vidro (V) e vidro/ITO (VI) para diferentes rotações do <i>Spinner</i>	65
Tabela 7: Espessura dos filmes de PEDOT:PSS em função da rotação do <i>Spinner</i> de 3000, 4000 e 5000 rpm.	82
Tabela 8: Valores do circuito equivalente para os dispositivos de PAni:PVS.	95
Tabela 9: Descrição dos valores dos componentes do circuito equivalente para os dispositivos de PAni:Ni-TS-Pc.	102
Tabela 10: Valores dos componentes do circuito equivalente para o sistema utilizando PEDOT:PSS	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

LED	Light Emitting Diode (Diodo emissor de luz)
OLED	Organic-LED (Diodo emissor de luz orgânico)
ALQ ₃	8-Hidroxidoquinolina de Alumínio
PLED	Polymeric-LED (Diodo emissor de luz polimérico)
PPV	Poli (p-Fenileno-Vinileno)
LCD	Liquid Crystal Display (Mostrador de Cristal Líquido)
MEH-PPV	Poli (Metoxi (Etil-Hexiloxi) Fenileno – Vinileno))
PEDOT	Poli (Etileno – Dioxitiofeno)
PSS	Poli(Estireno Sulfonado)
PAni	Polianilina
Ni-TS-Pc	Ftalocianina Tetrasulfonada de Níquel
ITO	Indium Tin Oxide (Óxido de Índio-Estanho)
SnO ₂	Óxido de Estanho e Índio
FTO	Fluorinated Tin Oxide (Óxido de Estanho Fluorado)
LUMO	Lowest Unocupied Molecular Orbital (Orbital molecular desocupado de mais baixa energia. Estado molecular de menor energia de ligação)
HOMO	Highest Ocupied Molecular Orbital (Orbital molecular ocupado de mais alta energia. Estado molecular de maior energia de ligação)
ITO/MEH/Al	Dispositivo em estrutura PLED a base de MEH-PPV entre eletrodos de ITO e Alumínio
PVS	Polivinilsulfonado
TCO	Transparent Conductive Oxide (Óxido Transparente Condutivo)
ETL	Electron Transport Layer (Camada Transportadora de Elétrons)
HTL	Hole Transport Layer (Camada Transportadora de Buracos)
EIL	Electron Injection Layer (Camada Injetora de Elétrons)
HIL	Hole Injection Layer (Camada Injetora de Buracos)
PTHT	Politetrahidrotiofeno
LbL	Layer-by-Layer (Técnica de deposição de filmes finos)
PAni:PVS	Bicamada de Polianilina com Polivinilsufonado depositado por automontagem (LbL)

PAni:Ni-TS-Pc	Bicamada de Polianilina com Ftalocianina Tetrasulfonada de Níquel depositada por automontagem (LbL)
AFM	Atomic Force Microscopy (Microscopia de Força Atômica)
UV-VIS	Ultra-Violeta Visível (Medida de Espectroscopia)
π	Orbitais Moleculares Ligante
π^*	Orbitais Moleculares anti-Ligante
$\pi - \pi^*$	Banda de Energia dos Estados Eletrônicos
Z'	Impedância Real
Z''	Impedância Complexa

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

O panorama dos materiais poliméricos, que apresentavam características próprias de materiais estritamente isolantes, começou a mudar a partir de meados de 1976, quando no laboratório do professor Shirakawa em Tóquio, um aluno tentando sintetizar o Poliacetileno (um pó preto), produziu uma membrana de coloração prateada com um brilho semelhante a de um metal^{1,2}. Verificou-se neste experimento que o aluno havia utilizado uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que a necessária, resultando em um material de características de condução elétrica muito diferentes daquelas apresentadas pelos polímeros tradicionais. Em 1977, H. Shirakawa, J. Hegger e A. G. MacDiarmid² descobriram e propuseram um modelo de condução para o polímero conjugado *trans*-Poliacetileno (Fig. 1), que pode ter sua condutividade elétrica aumentada em até sete ordens de grandeza, quando dopado com pentafluoreto de arsênio (AsF₅)².

Figura 1: Estrutura química do polímero conjugado *trans*-Poliacetileno.

Em 1987, Tang e VanSlyke³ construíram um novo dispositivo eletroluminescente usando materiais orgânicos como elementos emissores (OLED – *Organic Light Emmiting Diodes*). Este dispositivo utilizava uma dupla camada de filmes finos orgânicos de Diamina Aromática (espessura - 75 nm) e 8-Hidroxidoquinolina Alumínio - Alq₃ (espessura - 60 nm), e atingiu uma intensidade luminosa ao redor de 1000 cd/m² para uma tensão de operação inferior a 10 volts.

Com a descoberta dos polímeros conjugados, que são denominados como macromoléculas orgânicas onde os átomos de carbono da cadeia principal possuem

uma alternância entre ligações simples e duplas, e após o trabalho realizado por Tang *et al.*³, Friend *et al.*⁴, em 1990, propôs o primeiro diodo emissor de luz de polímero conjugado – *Polymer Light Emmiting Diode* - (PLED), construído com o polímero poli(p-fenileno vinileno) (PPV). Este polímero apresentou características favoráveis para obtenção de filmes de boa qualidade e também um valor de fotoluminescência bastante superior ao do poliacetileno⁴, que apresenta uma fotoluminescência muito fraca. O PPV é um dos mais estudados e conhecidos polímeros conjugados eletroluminescentes^{4,5}.

Após surgirem os primeiros produtos fabricados com polímeros eletroluminescentes, comercializados a partir de 2002 e ilustrados na Fig. 2, houve um maciço investimento na pesquisa com estes materiais. Até o ano de 2004, foram investidos cerca de US\$107 milhões diretamente e mais US\$45 milhões em re-investimentos⁶. Uma das grandes aplicações para estes *displays* está no mercado de mostradores de telefones celulares⁷.

Figura 2: Produtos existentes no mercado cujos *displays* foram fabricados a partir de materiais eletroluminescentes orgânicos ou poliméricos.

Os *displays* fabricados com materiais poliméricos apresentam potenciais vantagens sobre a tecnologia dos *displays* de cristal líquido (*Liquid Cristal Display* – LCD)⁸. A expectativa é de que a tecnologia de dispositivos orgânicos e poliméricos forme a base da próxima geração de *displays* de alto desempenho, abrangendo um grande número de aplicações⁸. As principais vantagens⁹ destes dispositivos são o

baixo tempo de resposta, menor consumo de energia se comparado aos LCDs (*displays* emissivos não necessitam de iluminação posterior - *Backlight*), baixo custo de processo (produção), amplo ângulo de visão ($>160^\circ$), telas de visores mais finas comparado aos visores de tubos de raios catódicos e aos LCDs, alto brilho e contraste e por fim, a possibilidade de construção de *displays* flexíveis¹⁰.

Os dispositivos eletroluminescentes utilizando materiais orgânicos dividem-se em duas classes distintas: os poliméricos (moléculas longas – PLEDs) e os formados por moléculas curtas (OLEDs). Uma das principais empresas investidoras na tecnologia de OLEDs é a Eastman Kodak¹¹, enquanto que a pioneira no campo dos dispositivos à base de polímeros é a Cambridge Display Technologies – CDT¹².

O mercado total de OLEDs, segundo a Stanford Resource⁶ - companhia de pesquisa de mercado dos Estados Unidos da América – mostrou uma estimativa de crescimento de minúsculos US\$ 18 milhões em 2000 para mais de US\$ 714 milhões em 2005. Os investimentos na área dos *displays* orgânicos^{13, 14}, englobando os poliméricos ou os de moléculas curtas, vêm crescendo exponencialmente e estima-se que em 2009 (ver Fig. 3) atinja valores acima de US\$ 3,1 bilhões.

Figura 3: Evolução dos investimentos no mercado de *displays* orgânicos e *displays* de cristal líquido.

A estrutura básica de um PLED constitui-se de um substrato transparente (normalmente vidro) recoberto por um filme fino de óxido metálico igualmente

transparente, mas condutivo, fazendo o papel do ânodo, o polímero eletroluminescente e um metal como cátodo (ver Fig. 4).

Figura 4: Estrutura simples de um diodo emissor de luz polimérico.

O óxido transparente condutor (TCO – *Transparent Conductive Oxide*) mais utilizado na fabricação de diodos emissores de luz poliméricos como ânodo é o Óxido de Estanho e Índio (ITO – *Indium Tin Oxide*)^{3,7,9,10}. Existem diversas aplicações para TCOs em dispositivos como: células solares¹⁵, displays de cristal líquido (LCD)⁸, além dos dispositivos eletroluminescentes como PLEDs e OLEDs^{3,4,9}.

Com relação à estabilidade e ao desempenho dos PLEDs, Berntsen *et al.*¹⁶, em 1998, concluíram que a estabilidade (resposta ao longo do tempo) do dispositivo eletroluminescente está relacionada ao ânodo e a um método eficaz de encapsulamento, ou proteção do dispositivo. A estabilidade dos dispositivos está associada a processos de limpeza química dos substratos (ITO, SnO₂ - óxido de estanho ou FTO - óxido de estanho fluorado - por exemplo), enquanto que o desempenho dos dispositivos também pode ser melhorado por modificações na superfície do ânodo através de tratamentos por plasma de oxigênio^{17,18}, água régia¹⁹ e UV-Ozônio^{16, 20}, que levam a alterações no valor da função trabalho e conseqüentemente a um aumento na injeção de portadores de carga na camada ativa do dispositivo.

O principal desafio a ser vencido até o momento para se produzir comercialmente dispositivos poliméricos é aumentar o tempo de vida¹⁶ do material,

que para uso comercial deve atingir pelo menos 10000 horas. Isto só pode ser alcançado com o desenvolvimento de tecnologias de encapsulamento dos dispositivos, que garanta uma adequada estanqueidade em relação ao oxigênio e umidade, que, na presença de luz¹⁶, induzem à degradação (perda da conjugação) do polímero e, conseqüentemente, dos dispositivos confeccionados com este material.

Um outro desafio a ser vencido nos PLEDs é atingir um balanço de cargas adequado para que ocorra uma maior recombinação de portadores, resultando em uma maior eficiência luminosa dos dispositivos. Tanto a quantidade quanto a mobilidade (μ) de buracos injetados na camada ativa do dispositivo é maior que a de elétrons⁹. Devido a isto, são propostas estruturas de dispositivos com multicamadas⁹, contendo camadas transportadoras de elétrons (ETL - *Electron Transport Layer*) e camadas transportadoras de buracos (HTL – *Hole Transport Layer*), que visam cumprir a finalidade de se atingir um balanço de cargas adequado, como citado acima.

Visando atacar parte dos problemas apontados, neste trabalho são estudados os efeitos de diferentes camadas transportadoras de buracos, depositadas entre o ITO e o material eletroluminescente, nas respostas elétricas e ópticas dos dispositivos PLEDs. Outro ponto relevante a ser observado é que todos os dispositivos fabricados e demonstrados neste trabalho foram encapsulados para que o ambiente externo, ou seja, a luz e o oxigênio, não afetassem o funcionamento dos mesmos.

1.2 OBJETIVO

Este trabalho tem como principal objetivo o estudo e desenvolvimento de camadas intermediárias transportadoras de buracos (HTLs) e o seu efeito no desempenho de diodos emissores de luz poliméricos (PLEDs), através da caracterização óptica e elétrica dos dispositivos fabricados.

1.3 DESCRIÇÃO DO TRABALHO

No **CAPÍTULO 2**, são apresentadas as principais características dos materiais poliméricos semicondutores, bem como a sua aplicação em diodos emissores de luz poliméricos (PLEDs). Ainda neste capítulo, são demonstradas as estruturas possíveis para a fabricação de um PLED e os mecanismos envolvidos no processo de eletroluminescência dos dispositivos. A utilização de camadas transportadoras de buracos (HTLs) e o método de caracterização por espectroscopia de impedância nos PLEDs também podem ser encontrados neste capítulo. No **CAPÍTULO 3**, são apresentados todos os processos de preparação e fabricação dos filmes e dos dispositivos PLEDs, assim como as técnicas de medidas elétricas (condutividade DC e AC), medidas ópticas (absorção no ultravioleta-visível – UV-VIS) e os equipamentos utilizados neste trabalho. No **CAPÍTULO 4**, são apresentadas as caracterizações ópticas (UV-VIS) e imagens de AFM dos filmes de PAni:PVS depositados pelo método de automontagem e as caracterizações elétricas (em regime de corrente contínua e alternada) dos dispositivos PLEDs fabricados. Por último, no **CAPÍTULO 5**, são apresentadas as conclusões deste trabalho e as perspectivas para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1 POLÍMEROS SEMICONDUTIVOS

Polímeros são conhecidos como materiais formados por macromoléculas contendo unidades químicas que se repetem, chamadas monômeros. São geralmente hidrocarbonetos ou derivados que formam a cadeia polimérica por meio de um processo de polimerização (adição, condensação, etc.). São materiais com massas molares maiores que 10^3 g/mol e possuem unidade de repetição definida²¹. Alguns exemplos de materiais poliméricos são: fibras, plásticos e borrachas (elastômeros). Com relação à estrutura dos polímeros, eles podem ser: termoplásticos (fusíveis, solúveis e recicláveis), termorrígidos (termofixos), amorfos e parcialmente cristalinos²¹.

Os materiais poliméricos são conhecidos por sua flexibilidade, seu fácil processamento e como bons isolantes elétricos²². Para a aplicação de isolamento elétrica (capeamento e isolamento de cabos elétricos) pode ser usado, por exemplo, o Policloreto de vinila (PVC)²³. Este material tem função de isolamento elétrica e térmica (anti-chamas).

Os polímeros semicondutores possuem ligações conjugadas entre seus carbonos da cadeia polimérica, ou seja, possuem alternância de ligações simples e duplas entre os átomos de carbono da cadeia principal^{22,24,25}. Este arranjo fornece uma deslocalização dos orbitais moleculares (elétrons) das ligações π (pi) e antiligamções π^* ao longo da cadeia polimérica²⁵. A ligação simples na estrutura da conjugação é sempre uma ligação σ (sigma). As ligações duplas consistem de ligações σ e π . No caso das ligações σ , os elétrons que formam a ligação estão unidos aos dois núcleos, portanto, localizados. Normalmente, este também é o caso para os elétrons que formam as ligações π . Porém, devido à estrutura conjugada, os elétrons ganham liberdade para se movimentarem ao longo de toda a cadeia. Os polímeros conjugados podem ser formados também pelo acoplamento de grupos aromáticos. A estrutura eletrônica equivalente a de bandas de energia é resultante das interações de energia de orbitais moleculares, descritos acima, abrindo uma região proibida (*gap*) entre o HOMO (*Highest occupied molecular orbital*) e o LUMO

(*lowest unoccupied molecular orbital*) do polímero. Tipicamente, os valores encontrados para a diferença de energia entre HOMO e LUMO estão entre 1,5 e 4,0 eV²², formando uma banda de valência e uma banda de condução análogas ao que ocorre com os semicondutores inorgânicos. Uma grande vantagem destes polímeros conjugados é que podem ser produzidos na forma de filmes finos a um custo relativamente baixo e combinam propriedades semicondutoras com propriedades mecânicas associadas aos polímeros. Desta forma, diferentes dispositivos poliméricos com estruturas de filmes finos estão sendo estudados, como transistores de efeito de campo²⁶, sensores²⁷ e PLEDs^{4,9}.

Partindo do conhecimento de um polímero que possua características condutoras, o que faz sua condutividade elétrica ser aumentada é o processo de dopagem do polímero. Esta dopagem pode ser feita com diferentes concentrações de dopantes na solução e com diferentes materiais (dopantes) como: HCl e clorofórmio (dependendo do polímero que se deseje dopar), por exemplo, oxidando as cadeias poliméricas.

Para o processo de injeção de portadores para a camada ativa polimérica, os elétrons da cadeia polimérica devem “saltar” de uma cadeia para a outra. A mobilidade dos portadores de carga (elétrons) é associada à facilidade com que os elétrons se movimentam ao longo da cadeia polimérica. O fator limitante para esta mobilidade é a distância entre as cadeias poliméricas. As cadeias poliméricas são normalmente comparadas com “espaguete”. Garantindo um ordenamento destas cadeias e aumentando a pureza do material pode-se reduzir a distância entre as cadeias e conseqüentemente melhorar a mobilidade dos portadores²². Isto, no entanto, afeta o grau de cristalinidade do material e, conseqüentemente, sua processabilidade.

Os valores de condutividade de diferentes materiais estão apresentados na tabela 1. Os maiores valores de condutividade elétrica para polímeros condutores estáveis está entre 100 S/cm e 1000 S/cm. Condutividades acima de 10^5 S/cm já são possíveis, mas os polímeros tornam-se materiais bastante instáveis.

Tabela 1: Condutividade elétrica de diferentes materiais.

Material	Condutividade (S/cm)
Metais	10^5
PAni (filme fino)	0,5-1,0
PPV	10^{-5}
Silício (semicondutor)	10^{-7}
PVC, mica	10^{-16}
Teflon	10^{-22}

A estrutura química de alguns polímeros condutivos está ilustrada na Fig. 5. Entre eles estão o PPV, a Polianilina (PAni) e o Polipirrol (PPy).

Figura 5: Estrutura química de polímeros condutores.

Em sua forma conjugada, o polímero semicondutivo PPV, polímero utilizado como camada ativa em PLEDs, é insolúvel em solventes orgânicos, o que dificulta o seu processamento em forma de filmes. Para solucionar esse problema, foi desenvolvida a rota do precursor solúvel²⁴, que é uma rota de síntese química onde um polímero precursor solúvel do PPV é sintetizado e processado em forma de filme. Este polímero precursor não é conjugado, o que implica na realização de uma segunda etapa de tratamento térmico para convertê-lo em PPV, chamada de conversão térmica. A partir do p-xileno-bis(tetrahidrotiofeno) diluído em metanol a 0°C, a polimerização do polímero precursor se dá pela adição de uma base NaOH, e com isso, a reação é finalizada com a adição de ácido clorídrico - HCl. Depois é

feita uma diálise para eliminação de resíduos químicos. O resultado da síntese será o polímero precursor Politetrahidrotiofeno (PTHT) diluído em água com propriedades de polieletrólito. Um polieletrólito pode ser entendido como um material polimérico carregado de íons positivos (polieletrólito catiônico) ou negativos (polieletrólito aniônico). Após obtido o PTHT, ele é aplicado sobre um substrato que é aquecido então a uma temperatura de aproximadamente 200°C sob vácuo, para permitir a evaporação do solvente e a formação do filme de PPV²⁴.

Com a introdução de diferentes grupos laterais na cadeia do PPV, pode-se fazer com que a luz emitida pelo polímero atinja uma variada gama de comprimentos de onda na região do espectro visível. Por exemplo, a substituição de grupos laterais Alquil (grupos contendo carbono e hidrogênio) e Aril (grupos contendo anel aromático) na cadeia do PPV, deslocam o espectro de emissão para a região do azul do espectro visível.

O polímero poli[2-metóxi 5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno- vinileno] (MEH-PPV) é um polímero semicondutivo derivado do PPV e também muito utilizado para dispositivos eletroluminescentes poliméricos^{10,28}. Sua estrutura química pode ser observada na Fig. 6. Os grupos laterais adicionados à cadeia do PPV para formar o MEH-PPV são grupos alcóxi (grupo contendo carbono, hidrogênio e oxigênio), que resultam em um deslocamento no espectro da luz emitida para a região do vermelho (aproximadamente 600 nm). Estes grupos laterais facilitam o processo de solubilização do polímero, aumentando o espaçamento entre as cadeias e podendo assim, facilitar a absorção do solvente por parte do material. Por isso, o MEH-PPV possui uma grande vantagem com relação ao seu precursor PPV, sendo solúvel em sua forma conjugada em solventes orgânicos²⁸, como por exemplo, o clorofórmio e o 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 eV²⁹. O MEH-PPV possui uma eficiência de conversão de 0,7% – 1,0% fótons/elétrons³⁰.

Figura 6: Estrutura química do polímero condutor MEH-PPV comparada com seu precursor PPV.

2.2 DIODOS EMISSORES DE LUZ POLIMÉRICOS (PLEDs)

O conceito da estrutura dos PLEDs é bastante simples^{3,4,28}. A camada polimérica emissiva é depositada entre um cátodo metálico de baixa função trabalho (Alumínio, Magnésio, Bário ou Cálcio, por exemplo, com funções trabalho de 2,8-4,6 eV) e um ânodo de um óxido transparente condutor (ITO, óxido de estanho - SnO₂ ou FTO – *Óxido de Estanho Fluorado*, por exemplo). Esta estrutura está exemplificada na Fig. 4. Segundo Braun⁹, o contato ITO/MEH-PPV se comporta como um contato ôhmico, e para os diodos fabricados com polímeros conjugados, a injeção de portadores se dá via tunelamento⁹. Ainda segundo Braun^{9,28}, aumentando a altura da barreira dos portadores majoritários (buracos) e reduzindo a altura da barreira dos portadores minoritários (elétrons), ocorre um favorecimento para que haja emissão de luz pelo dispositivo.

De acordo com o trabalho de Braun⁹, dispositivos com estruturas multicamadas também podem ser confeccionados seguindo a estrutura da Fig. 7, contendo camadas transportadoras de elétrons (ETLs – *Electron Transport Layers*) e camadas transportadoras de buracos (HTLs – *Hole Transport Layers*), que fazem com que os níveis de função trabalho dos eletrodos fiquem mais próximos ao HOMO e ao LUMO do material ativo polimérico, otimizando o balanço de injeção, a mobilidade e o confinamento dos portadores recombinados na camada ativa. Com a otimização dos fatores citados, existe a tendência de que haja melhora no desempenho dos dispositivos⁹.

Figura 7: Estrutura multicamadas de um diodo emissor de luz polimérico.

Existem três passos para a geração de fótons nos diodos emissores de luz poliméricos^{22,25,31}, onde o mecanismo que rege a eletroluminescência pode ser observado no esquema da Fig. 8. Em primeiro lugar, portadores negativos (elétrons) são injetados pelo cátodo, e esta injeção depende da diferença de energia Δ_e entre o nível LUMO ϕ_{LUMO} do polímero e o valor de função trabalho do cátodo ϕ_c (passo 1). Portadores positivos (buracos) são injetados pelo ânodo, sendo que esta injeção depende da diferença de energia Δ_h entre o nível HOMO ϕ_{HOMO} do polímero e o valor de função trabalho do ânodo ϕ_A (passo 1). Os portadores negativos e positivos devem ser injetados no polímero eletroluminescente preferencialmente em taxas similares, para que haja uma chance maior de recombinação dos mesmos. A recombinação de buracos e elétrons dá origem aos pólaron positivos e negativos que, através do efeito do campo elétrico aplicado, atravessam o material polimérico e atingem o seu contra-eletródo (passo 2) ou a captura de elétron-buraco resulta na formação de um éxciton singlete (passo 3). E por fim há o decaimento radiativo dos éxcitons, e com isso, a geração de um fóton (passo 4). O problema é que ambos os éxcitons singletos e tripleto podem ser formados. No entanto, como éxcitons em materiais poliméricos são localizados, há três vezes mais chances de ser formado um estado tripleto, que possui menos energia do que um singlete. E apenas os éxcitons singletos são radiativos³². Por esse motivo, a eficiência quântica dos PLEDs é considerada relativamente baixa.

Figura 8: Passos para a geração de fótons (eletroluminescência) em PLEDs. (1) injeção de portadores de carga, (2) transporte de portadores, (3) recombinação de portadores e formação de éxcitons e (4) geração de fótons. ϕ_C : função trabalho do cátodo, ϕ_A : função trabalho do ânodo, Δ_e : barreira energética para injeção de elétrons, Δ_h : barreira energética para injeção de buracos.^{22,31}

Apesar de terem características similares aos diodos convencionais feitos de materiais inorgânicos, os diodos poliméricos diferem em alguns detalhes como, por exemplo, para barreira Schottky ou dispositivos tipo junção p-n, a tensão de operação é igual ou menor que o *bandgap* do semiconductor e para os dispositivos poliméricos, a geração de luz tipicamente começa em tensões maiores que o *bandgap* do material.

Em 1994, I. D. Parker³⁰ constatou em seus experimentos com diodos confeccionados em estruturas para transporte de apenas um tipo de portador, ou seja, somente buracos (para cátodos de In, Al, Ag, Cu e Au, mantendo o ITO como ânodo) e somente elétrons (para ânodos de Ca, Nd e Mg, mantendo o Ca como cátodo), que as características Corrente vs. Tensão ($I \times V$) dos diodos poliméricos dependem não da tensão, mas sim do campo elétrico aplicado. Isto leva a crer que o processo de injeção de portadores pode ser descrito por um modelo de tunelamento para ambas as interfaces eletrodo/polímero. O modelo de tunelamento em diodos prediz que a injeção de carga pode ser significativamente aumentada se a altura da barreira do contato metal/polímero for reduzida. Segundo Heeger *et al.*³³, idealmente, a função trabalho do cátodo e ânodo devem ser perfeitamente alinhadas com as bandas π^* e π , respectivamente. Entretanto, este alinhamento é imperfeito, levando a uma barreira para injeção de portadores, que ocorre por uma combinação

de tunelamento e emissão termo-iônica. Porém, ainda existem incertezas com relação a qual modelo rege a injeção de portadores de cargas em diodos emissores de luz poliméricos. Algumas investigações sobre os processos de recombinação e a física da injeção e transporte de portadores têm revelado a complexa natureza da performance destes dispositivos³².

As características das curvas $I \times V$ para os diodos emissores de luz poliméricos são determinadas pelos portadores majoritários³⁰, que são determinados pela menor das duas barreiras energéticas que, no caso dos diodos poliméricos, os portadores são buracos. Já a eficiência dos dispositivos é determinada pelos portadores minoritários injetados pela maior barreira energética, portanto, os elétrons³⁰. Por esse motivo, existe uma preocupação em atingir um balanceamento de cargas, utilizando estruturas multicamadas para diminuir a altura da barreira para a injeção de elétrons, e, por sua vez, aumentar a eficiência dos PLEDs.

A eficiência quântica, a tensão de operação e o tempo de vida dos dispositivos eletroluminescentes poliméricos dependem fortemente das propriedades de injeção e transporte de cargas nas interfaces entre os polímeros eletroluminescentes e os eletrodos de contato. A interface pode ser encarada, pelos portadores de cargas, como uma barreira ou um *gap* de energia. Quanto mais alta esta barreira (*gap*), mais difícil se torna a injeção de carga na camada ativa polimérica do dispositivo. Por esse motivo, o estudo de diferentes estruturas (multicamadas) de dispositivos PLEDs deve ser aplicado variando-se os eletrodos inferiores e superiores (ânodo e cátodo respectivamente) a fim de se atingir o objetivo de minimizar a energia necessária para que um portador “salte” do eletrodo para a camada polimérica, recombina com o seu par (elétron-buraco), e assim gerar luz.

Para os PLEDs, uma injeção de cargas eficiente requer o uso de um condutor de alta função trabalho para injetar buracos, como por exemplo, o Ouro e o ITO, e um metal de baixa função trabalho para injetar elétrons, como por exemplo, o Cálcio e o Alumínio. Resultados³⁴ anteriores sugerem que o Cálcio atua como um dopante, aumentando a concentração de elétrons nas primeiras monocamadas do polímero eletroluminescente, mas ainda há incertezas quanto à relação entre o baixo valor de função trabalho do Cálcio e a injeção de elétrons. Acredita-se também³⁴ que a Polianilina (PAni) e o Poli(etileno dioxitiofeno)-poli(estirenosulfonado) (PEDOT-PSS) também podem atuar como dopantes, potencializando o polímero com portadores

positivos (buracos) nas monocamadas do polímero eletroluminescente mais próximas à interface, isto devido ao ácido forte contido na PANi e no PEDOT, por exemplo, o PSS.

O Óxido de Estanho e Índio (ITO) é o ânodo mais utilizado em diodos emissores de luz poliméricos devido a sua propriedade de boa transparência, possuir uma baixa resistência de folha ($10 - 90 \Omega/\square$) e ainda por possuir uma função trabalho próxima ao nível HOMO do polímero PPV e seus derivados. O ITO é um semiconductor tipo-n, degenerado, e com um valor de função trabalho de aproximadamente $4,7 \text{ eV}^{29}$. Com isso, a estrutura de um dispositivo com ITO como substrato e MEH-PPV como camada ativa polimérica, teria seu diagrama de energia da forma ilustrada na Fig. 9.

Figura 9: Diagrama de bandas para o ânodo dos PLEDs.

Os dispositivos PLEDs construídos somente com ITO como ânodo, ou seja, sem a utilização de HTL, degradam mais rapidamente devido à foto-oxidação do polímero emissor de luz através do oxigênio presente no ITO.

Outro óxido com grande perspectiva de aplicação como um material alternativo ao ITO para construção de LCDs e PLEDs é o SnO_2^{35} . Seu processo de deposição é mais simples e seu custo é inferior em relação ao ITO. Entretanto, os

PLEDs são guiados por corrente (*current driven*) e a alta resistividade do SnO_2 pode ser um problema.

Um óxido alternativo ao ITO e ao SnO_2 é o Óxido de Estanho Fluorado (FTO – *Fluorited Tin Oxide*), que possui características similares ao ITO. As principais características³⁶ são: função trabalho de 4,4 eV, boa transparência (transmitância maior que 80% na região visível do espectro), fácil corrosão, baixa resistividade elétrica (resistência de folha de aproximadamente $12 \Omega/\square$) e boa aderência aos substratos. Estas características são fundamentais para contribuir para uma boa operação dos PLEDs.

Resultados da literatura^{17,18} indicam que com um tratamento de plasma de oxigênio adequadamente realizado sobre a superfície de ITO, a espessura do filme de ITO diminui, a resistência de folha aumenta devido ao decréscimo na densidade de portadores livres no filme provenientes do decréscimo da concentração de estanho de 60% para 48,9%, enquanto que o oxigênio aumenta de 18,4% para 37,5% e a função trabalho do filme de ITO aumenta^{17,18}. Aumentando a função trabalho do ITO, a barreira de energia na interface ITO/Polímero é reduzida. Segundo Cacialli *et al.*¹⁸, o ITO atinge seu maior valor de função trabalho, que é um atrativo para construção de PLEDs, pois estreita a altura da barreira para injeção de buracos, com 10 minutos de tratamento de plasma de oxigênio e atinge também a superfície com menor rugosidade e resistência de folha¹⁸.

Uma outra forma para se tentar controlar parâmetros como rugosidade, função trabalho, espessura e condutividade elétrica é a utilização de tratamentos químicos com água régia¹⁹. Neste caso as amostras são imersas em uma solução de $1 \text{ HNO}_3 + 3 \text{ HCl} + 20 \text{ H}_2\text{O}$ (destilada) em banho de ultra-som durante os tempos desejados para o tratamento.

Já o eletrodo cátodo dos PLEDs deve possuir uma baixa função trabalho para permitir uma boa injeção de elétrons na camada ativa polimérica a uma baixa tensão de operação. Para um metal, isso implica em uma maior reatividade com oxigênio e água¹⁶, portanto, se torna necessário um bom encapsulamento para evitar a oxidação do cátodo, fator limitante para um bom funcionamento dos PLEDs. Alguns dos materiais utilizados como eletrodos negativos são: alumínio (Al), cálcio (Ca), Magnésio (Mg), Fluoreto de Lítio (LiF), entre outros. A Fig.10 ilustra o diagrama de bandas com os níveis de função trabalho para diferentes materiais utilizados como cátodos, facilitando a visualização da altura da barreira a ser vencida pelos

portadores de carga negativa (elétrons) para que sejam injetados na camada ativa polimérica.

Figura 10: Diagrama de bandas para o ânodo e cátodo dos PLEDs com a utilização de diferentes materiais como cátodo.

O alumínio (Al) é amplamente utilizado como cátodo em dispositivos emissores de luz poliméricos³⁷, sendo um metal que possui um valor de função trabalho de aproximadamente 4,6 eV. Este valor de função trabalho é alto, não sendo um valor muito adequado para a injeção de portadores negativos (elétrons) através do nível LUMO do polímero emissivo, que, para o caso do MEH-PPV, possui um valor de aproximadamente 2,8 eV. Porém, o Al, ao contrário do Ca, por exemplo, possui um melhor comportamento quando exposto ao oxigênio, ou seja, mais estável em relação aos outros metais. Este material (Al) pode ser obtido comercialmente em formato de filetes e com uma pureza de 99,99%.

Como camada transportadora de elétrons, um material bastante citado na literatura é o LiF - Fluoreto de Lítio. Resultados da literatura^{38,39} mostram que o uso de um eletrodo de LiF/Al, depositado por evaporação térmica, melhora significativamente a eficiência de injeção e transporte de elétrons do cátodo para o material ativo em dispositivos eletroluminescentes orgânicos. Este mesmo estudo utilizando o LiF/Al mostra melhores características I x V e o LiF/Al atua reduzindo a

altura da barreira de energia para a injeção de portadores negativos^{38,39}. Um outro material bastante utilizado como camada transportadora de elétrons é o Bário (Ba)⁴⁰.

Para melhorar o desempenho dos PLEDs, no que se refere ao aumento na quantidade de portadores de carga injetados na camada polimérica eletroluminescente, foram reportados na literatura a utilização de polímeros condutores⁴⁰ como camadas transportadoras de buracos (HTLs) entre o ITO e o MEH-PPV. Dentre esses materiais, os mais conhecidos são a PAni e o PEDOT-PSS.

2.3 CAMADAS TRANSPORTADORA DE BURACOS (HTLs)

Materiais poliméricos condutivos, como por exemplo, a Polianilina^{29,40}, as Ftalocianinas de Níquel (NiPc) e Cobre (CuPc)⁴¹ e o PEDOT:PSS⁴⁰, vêm sendo estudados para a utilização em diodos emissores de luz poliméricos (PLEDs) como camadas transportadoras de buracos (HTLs) devido às suas propriedades condutoras e seus níveis de função trabalho. A inserção de uma camada polimérica condutiva entre o ITO e o polímero eletroluminescente reduz os efeitos de degradação e, portanto, aumenta o tempo de vida de operação dos dispositivos, além de aumentar a eficiência através da diminuição da tensão de operação dos PLEDs^{29,42}.

Os principais critérios para se escolher uma HTL são: (1) A camada transportadora precisa formar um filme de alta qualidade que não seja solúvel no solvente utilizado pelo polímero semicondutivo eletroluminescente. (2) O nível HOMO da camada transportadora precisa possuir um valor de energia próximo, ou mesmo abaixo, do nível HOMO (banda- π) do polímero semicondutivo⁴³.

Em alguns casos, o eletrodo transparente condutor, que usualmente é utilizado o ITO, deteriora-se devido à alta densidade de corrente e/ou a difusão de íons do dopante do polímero condutor, podendo atuar como uma fonte de oxidação para o polímero condutor⁴⁴.

A interface ânodo/polímero é de importância crítica na determinação do tempo de vida e do desempenho dos dispositivos. Uma adesão pobre do polímero eletroluminescente sobre o ânodo pode ser uma causa de falha dos PLEDs⁴⁵. Por essa razão, é de fundamental importância a utilização de HTLs em dispositivos PLEDs.

A inclusão de uma camada de transporte de portadores intencionalmente dopada pode influenciar no fluxo de corrente de várias formas⁴⁶. É evidente que a resistência do dispositivo é consideravelmente reduzida devido à boa condutividade das camadas transportadoras de buracos ou um melhor efeito de interface entre ânodo e polímero eletroluminescente. Um efeito adicional é que uma dopagem destas camadas leva a uma fina camada de carga espacial, a qual poderia permitir uma eficiente injeção de buracos pelo efeito de tunelamento a partir do ITO, similar a um contato ôhmico formado em um contato Schottky altamente dopado em uma superfície semicondutora inorgânica⁴⁶. Além disso, a utilização de uma camada transportadora de cargas ainda pode atuar positivamente no decréscimo do efeito de carga imagem entre a interface eletrodo/polímero⁴⁷. Um portador de carga, ao ser injetado de um eletrodo para a camada ativa polimérica, deixa no eletrodo de origem uma carga de sinal contrário ao do portador injetado. Através de forças de Coulomb, este portador injetado sofre uma força eletrostática para retornar ao eletrodo de origem, fazendo com que a injeção dos portadores na camada ativa polimérica seja prejudicada. Este efeito pode ser entendido como Efeito de Carga Imagem e pode ser diminuído utilizando-se finas camadas de material isolante entre o eletrodo e a camada ativa polimérica. Zuppiroli *et al*⁴⁷ mostraram que uma fina camada de LiF, que é um material isolante, entre o eletrodo negativo e o material orgânico pode levar a um efeito benéfico na redução da altura da barreira para a injeção e transporte de portadores. Para camadas mais espessas de LiF, o efeito negativo do material isolante (LiF) se torna dominante, mostrando que até um certo ponto, materiais isolantes favorecem a diminuição do efeito de carga imagem, fazendo com que os portadores não retornem ao eletrodo de origem após serem injetados na camada ativa do dispositivo.

A polianilina é considerada como um dos polímeros condutivos mais promissores, tecnologicamente, devido a sua facilidade de síntese, ao seu baixo custo, sua versatilidade de processamento e a sua condutividade elétrica relativamente estável.

O desempenho²⁹ dos dispositivos eletroluminescentes poliméricos é significativamente melhorado com a utilização do polímero condutor Polianilina (PAni) sobre o substrato de vidro/ITO como camada transportadora de buracos (HTLs). Hegger e Yang²⁹ em 1994 mostraram que a tensão de operação dos PLEDs fabricados com MEH-PPV pode ser reduzida de 30% a 50% e a eficiência quântica

pode ser aumentada, aproximadamente, de 30% a 40%, quando se utiliza a PANi como eletrodo injetor de buracos, e demonstraram também que não há nenhum tipo de degradação do MEH-PPV causada pelo uso da Polianilina.

O nível HOMO do MEH-PPV é de 4,9 eV, enquanto que o ITO possui um valor de função trabalho de 4,7 eV, implicando em uma altura de barreira para injeção de cargas positivas (buracos) de 0,2 eV. A PANi possui um valor de função trabalho de 4,8 eV aproximadamente²⁹. Esta redução no valor da tensão de operação e o aumento da eficiência provavelmente ocorrem, pois a altura da barreira da interface entre a PANi e o MEH-PPV é aproximadamente a metade do valor em relação à altura da barreira da interface entre o ITO e o MEH-PPV, facilitando assim a injeção e o transporte, através do filme de PANi, das cargas positivas do ITO para o polímero eletroluminescente. Esta idéia está ilustrada no diagrama esquemático da Fig. 11.

Figura 11: Diagrama de bandas para o ânodo e cátodo dos PLEDs com a utilização de PANi como HTL.

Karg *et al*⁴⁸, em 1997, constataram que a PANi dopada com Poli(estirenosulfonado) (PSS), utilizada como ânodo em PLEDs, atua como uma barreira de reação de oxidação para o MEH-PPV e como uma camada de planarização, ou seja, melhora a homogeneidade dos filmes para evitar curtos-circuitos e aumentar o tempo de vida dos dispositivos, e ainda aumentar o brilho e a

eficiência dos PLEDs⁴⁸. Os pesquisadores⁴⁸ indicam também que a principal função deste material polimérico é criar uma superfície limpa, livre de oxidação e de água, na qual o MEH-PPV pode aderir mais eficientemente. A PAni pode ainda dopar parcialmente com cargas positivas a interface entre o polímero eletroluminescente e o ânodo, provendo contatos ôhmicos e melhorando o transporte e a injeção de portadores de cargas⁴⁸. Segundo a literatura⁴⁹, de acordo com o conceito de oxidação pela transferência dos átomos de oxigênio da superfície do ITO para o polímero conjugado, a utilização da PAni reduz drasticamente a taxa de degradação dos dispositivos eletroluminescentes e ainda planariza a superfície do substrato para uma melhor adesão das camadas de polímeros eletroluminescentes^{48,49}.

Para a deposição da PAni, uma das técnicas possíveis é a *Layer-by-Layer* (LBL) ou automontagem^{50, 51, 52}. Essa técnica é capaz de depositar filmes homogêneos ultrafinos em substratos sólidos baseado na atração eletrostática entre cargas opostas, ou seja, alternando a adsorção de polieletrólitos catiônicos e aniônicos através de suas soluções aquosas, formando deposições multicamadas⁵⁰. A técnica de *Layer-by-Layer* foi primeiramente desenvolvida por Decher^{50, 53} e posteriormente por Rubner^{54,55}, que foi um dos primeiros a relatar a utilização desta técnica para a deposição de polímeros conjugados. A vantagem mais substancial desta técnica de deposição - LBL - é a precisão no controle das espessuras médias das camadas dos polieletrólitos, já que as propriedades macroscópicas dos filmes são controladas pela estrutura microscópica⁵¹.

Um parâmetro de deposição importante nesta técnica é o pH da solução polimérica. Segundo Ram⁵¹, o pH das soluções de PAni (Polication) para deposição dos filmes por automontagem devem estar entre 2,7 e 3,5. Para valores de pH entre 5 e 6, não é possível controlar a deposição do filme porque o polímero não está suficientemente carregado para ser depositado na superfície do poliânion.

Outro possível material para utilização como camada transportadora de buracos é o PEDOT:PSS^{40,43}, sendo o polímero mais utilizado como HTL em PLEDs. Este material possui um valor de função trabalho de 5,2 eV⁴³, sendo bastante próximo ao nível HOMO dos polímeros eletroluminescentes derivados do PPV. Ele atua como um metal em termos de alinhamento de barreira na interface e possui uma alta condutividade para um polímero⁴⁰. O PEDOT:PSS como camada transportadora de buracos pode atuar deixando a superfície do ITO mais

homogênea (menor rugosidade), reduzindo a probabilidade de curtos-circuitos, diminuindo a tensão de operação e aumentando o tempo de vida dos dispositivos.

Mais recentemente, Metalofalocianinas [M(Pc)]^{56, 57, 58} também têm sido usadas com o propósito de formarem camadas transportadoras de buracos (HTLs). M(Pc) podem ser definidas como compostos conjugados que exibem características de semicondutores do tipo-*p* com níveis de energia HOMO por volta de 4,8 eV⁵⁹. Este valor está bastante próximo ao nível de função trabalho do ITO (4,7 eV), portanto, este material pode ser utilizado como HTL em PLEDs atuando na diminuição da altura da barreira de energia para a injeção de buracos. Seu uso em PLEDs tem sido especialmente investigado para dispositivos que emitem no azul⁵⁸, porque a maioria dos M(Pc) possuem uma fraca absorção na região azul do espectro.

Ftalocianinas de Cobre (CuPc) tem sido amplamente usadas como camada transportadora de buracos em LEDs orgânicos e poliméricos^{41,44,56,58,60}. A idéia de que a CuPc pode ser uma boa candidata a uma camada transportadora de buracos está associada ao fato de o nível de energia HOMO estar a 0,1 – 0,2 eV abaixo do valor de função trabalho do ITO, ou seja, possui um nível de função trabalho de 4,8 a 4,9 eV, no qual resulta em uma menor barreira de energia para injeção de buracos. Além disso, como material orgânico, a CuPc pode ter uma maior afinidade com os polímeros conjugados do que o ITO, um material inorgânico. Yong Cao *et al*⁵⁸, relata que o decréscimo na tensão de operação dos dispositivos que utilizam CuPc como HTL não é simplesmente atribuído a redução de aproximadamente 0,1 a 0,2 eV na barreira de injeção, mas sim o importante papel desempenhado pelas propriedades da interface de contato, que é significativamente melhorada com a utilização da CuPc entre o ITO e a camada eletroluminescente.

A Ftalocianina Tetrasulfonada de Níquel (Ni-TS-Pc) é um composto conjugado com muitas aplicações tecnológicas como, por exemplo, sensores⁶¹. Devido à presença de um grupo sulfonado na Ftalocianina metálica (Ni-TS-Pc), este composto pode ser depositado pelo método de Layer-by-Layer, sendo um polieletrólito aniônico. Neste trabalho, a Ni-TS-Pc foi utilizada, através de filmes intercalados com PANi, como camada transportadora de buracos nos PLEDs. Segundo resultado obtido por Zucolotto⁶¹, o espectro de absorção de filmes de PANi:Ni-TS-Pc mostraram uma fraca absorbância na região próxima a 600 nm, que é a região de emissão do polímero eletroluminescente MEH-PPV. Portanto, este fato citado acima

mostra que a Ni-TS-Pc pode ser utilizada como HTL em PLEDs de MEH-PPV praticamente sem alterar o nível de emissão do polímero, ou seja, possui uma baixa absorção da emissão de luz proporcionada pelo MEH-PPV.

2.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A Espectroscopia de Impedância é um método poderoso de caracterização das propriedades elétricas dos materiais e suas interfaces com eletrodos eletronicamente condutores^{33,62,63,64,65}. A técnica pode ser usada para investigar a dinâmica da mobilidade de cargas nas regiões de interface e volume (*bulk*) de qualquer tipo de sólido ou material líquido: iônico, semicondutor, mistura de eletrônico-iônico, e até isolantes (dielétricos). A Espectroscopia de Impedância tem provado ser uma poderosa ferramenta para o estudo dos processos de relaxação e configuração dos materiais e dispositivos orgânicos⁶⁶. A técnica permite também investigar os parâmetros intrínsecos dos materiais, assim como a dependência da frequência na condutividade, a parte real e imaginária da impedância e também as estruturas internas de dispositivos⁶⁶. Além disso, a técnica de Espectroscopia de Impedância nos permite isolar as propriedades de volume (*bulk*) e de interface, e analisá-las individualmente⁶⁷. A qualidade da interface de um dispositivo eletroluminescente polimérico é de extrema importância para a fabricação de dispositivos viáveis comercialmente e, segundo a literatura⁶⁸, o desempenho de dispositivos eletroluminescentes poliméricos está diretamente relacionado à formação da interface entre as camadas do dispositivo.

Os parâmetros obtidos através de um espectro de impedância caem geralmente em torno de duas categorias: os pertinentes somente ao próprio material, assim como condutividade, constante dielétrica e mobilidade de cargas; e os pertinentes a uma interface eletrodo-material, assim como constantes de taxa de reação-adsorção e capacitância da região de interface.

Uma revolução na automação desta técnica de caracterização tem movido a espectroscopia de impedância para fora dos laboratórios acadêmicos e tornou-se uma técnica de importância significativa na área de controle de qualidade industrial

de pinturas, tecnologia de filmes finos, fabricação de materiais, performance mecânica de motores, corrosão, entre outros.

A Espectroscopia de Impedância está se tornando uma ferramenta analítica popular na pesquisa e desenvolvimento de materiais, pois envolve uma medida elétrica relativamente simples que pode ser automatizada e os resultados podem ser relacionados com muitas variáveis complexas de materiais como: transporte de massa, taxas de reações químicas, corrosão, propriedades dielétricas, defeitos, microestruturas⁶² e também a dependência da frequência na condutividade do material⁶⁹. Pode ainda contribuir para a interpretação de processos fundamentais de eletroquímica e eletrônica. Ressalta-se ainda que a medida de impedância é não destrutiva, reproduzível, fácil de ser implementada e possui uma elevada precisão.

O conceito de impedância elétrica foi primeiramente introduzido por Oliver Heaviside no ano de 1880 e foi logo depois desenvolvido em termos de diagramas vetoriais e representação complexa por A. E. Kennelly e C. P. Steinmetz⁶². Impedância é um conceito mais geral que resistência, pois leva em consideração diferença de fase, e isso se tornou um conceito fundamental e essencial na engenharia elétrica.

A capacitância de um diodo polimérico como função de uma tensão DC é qualitativamente diferente de um diodo Schottky ou de junção $p-n$ ⁶⁴. A baixas tensões, armadilhas são carregadas próximo aos contatos metálicos e a capacitância do dispositivo aumenta, fazendo com que o comportamento do dispositivo PLED seja comparado a um capacitor puro³³. Para tensões mais altas, com uma injeção de elétrons e buracos significativos, as armadilhas são neutralizadas e a capacitância do sistema decresce⁶⁴.

CAPÍTULO 3 – MÉTODOS E PROCESSOS

Nesta etapa do trabalho serão expostos os procedimentos utilizados para a construção dos dispositivos PLEDs, desde sua condição de substrato até a montagem de sua arquitetura final, e por fim, sua caracterização elétrica. Estes procedimentos estão inicialmente descritos no diagrama da Fig. 12.

Figura 12: Etapas envolvidas no processo de fabricação das amostras.

3.1 PREPARAÇÃO E LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

A lâmina de vidro recoberta com um filme fino de óxido transparente condutor (ITO) é submetida primeiramente a uma decapagem para a definição da geometria dos dispositivos. Estes filmes de ITO possuem um valor de resistência de folha de aproximadamente $90 \Omega/\square$, obtido pelo equipamento FPP-100 da Veeco Instruments pelo método de quatro pontas. Esta decapagem é realizada com ácido clorídrico (HCl) e pó de zinco (Zn). Com o auxílio de uma fita adesiva, cobre-se a região onde se queira manter o óxido. Usando uma haste flexível de algodão com a ponta umedecida no HCl e no pó de zinco, essa ponta é friccionada na região do filme de óxido que se encontra exposta. Com isso, o óxido é removido do substrato de vidro (ver Fig. 13). Retira-se a fita adesiva e o processo de decapagem está terminado.

Figura 13: Processo de decapagem do ITO.

Após a decapagem do Óxido, a próxima etapa é a limpeza dos substratos para a remoção de qualquer resíduo de zinco, HCl e outras partículas orgânicas que possam estar presentes na superfície do substrato.

O processo de limpeza foi realizado com um suporte para lâminas imerso primeiramente em um béquer contendo uma solução de detergente neutro diluído, aquecido a uma temperatura de 80°C por dez minutos. Terminado este tempo, o béquer e as lâminas são enxaguadas com água destilada por 10 minutos. Depois as lâminas são levadas para um banho de ultra-som por dez minutos. Logo após as lâminas são mergulhadas em solução de álcool isopropílico a uma temperatura de 80°C por dez minutos. Por fim, seca-se a lâmina com nitrogênio e a mesma está pronta para a próxima etapa do processo.

Após a limpeza dos substratos é realizado um aquecimento nas amostras à uma temperatura de 100°C por 45 minutos em uma estufa a vácuo com o objetivo de remover a umidade presente após a limpeza.

3.2 TRATAMENTOS DOS SUBSTRATOS

Neste estágio, os substratos já estão em condições para receber o polímero eletroluminescente, porém é possível também realizar tratamentos úmidos ou secos, como por exemplo: Água-Régia e Plasma de Oxigênio, respectivamente. No caso deste trabalho foi realizado o tratamento seco de Plasma de Oxigênio. Como citado anteriormente no item 2.2 deste trabalho, com um tratamento superficial de 10 minutos de Plasma de Oxigênio, os substratos de ITO atingem o maior valor de

função trabalho, que é um atrativo para a construção dos PLEDs, e atinge também a superfície com a menor rugosidade e resistência de folha.

Para o tratamento de plasma de oxigênio⁷⁰, foi utilizado um reator do tipo RIE (Reactive Ion Etch). O equipamento, de fabricação Plasma Technology, foi utilizado no Laboratório de Microeletrônica (LME) da Escola Politécnica da USP (EPUSP) e está ilustrado na Fig. 14. Os parâmetros para esse tratamento são:

- Pressão de 100 mtorr de O₂;
- Tempo de Processo: 10 minutos para todas as amostras;
- Vazão do gás (O₂) de 50 mL/min;
- Potência de RF de 100 W;
- Temperatura da câmara de 20°C.

Figura 14: Equipamento de Plasma de Oxigênio.

3.3 PREPARAÇÃO E DEPOSIÇÃO DAS BICAMADAS DE PANi:PVS E PANi:Ni-TS-Pc PELO MÉTODO DE AUTOMONTAGEM

A próxima etapa para confecção dos PLEDs é a deposição de bicamadas de PANi:PVS e PANi:NI-TS-Pc pelo método de auto-montagem^{71,72,73}, utilizadas como HTLs, assim como demonstrado anteriormente no item 2.3 deste trabalho.

No presente trabalho foram utilizadas a PANi, o Polivinilsulfonado (PVS) e a Ftalocianina Tetrasulfonada de Níquel (Ni-TS-Pc) como camadas transportadoras de buracos depositadas pelo método de automontagem. A síntese química da Polianilina⁷⁴ foi realizada no Laboratório do Grupo de Polímeros do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, resultando em uma PANi na forma de base esmeraldina, que caracteriza-se por ser um pó azul escuro com brilho metálico.

A preparação da solução para a deposição de PANi pelo método de automontagem foi realizada seguindo os seguintes passos descritos abaixo:

- 1°. Preparação de uma solução de HCl a 0,1 N;
- 2°. Foi dissolvido 25mg de PANi em 50 mL de DMAc (dimetilacetamina), tornando a PANi solúvel em água. A solução foi deixada em agitação para a melhor dissolução do polímero;
- 3°. Foi controlado o pH da solução em 2,7 com a solução de HCl 0,1N;
- 4°. Esta solução formada acima foi diluída em 200mL de água ultra pura com o pH controlado em 2,7;
- 5°. Para a preparação da solução de limpeza foi adicionado HCl 0,1 N em água ultra-pura até que atinja um pH de aproximadamente 2,7;

A concentração de PANi obtida no final deste processo foi de 0,1g/L.

Todo o processo deve ser realizado com um valor de pH entre 2,7 e 3,0, pois a PANi pode sofrer uma degradação para valores abaixo de um pH 2,7, ocorrendo uma instabilidade, onde o que era solúvel se torna insolúvel, podendo ocorrer a formação de precipitados, situação esta irreversível, o que não é desejável para a deposição dos filmes pelo método de automontagem.

Para a solução de PVS, foi diluído 14,2 µL de PVS (obtido comercialmente através da Aldrich) em 250 mL de água ultra-pura com pH 2,7.

Para a solução de Ni-TS-Pc foi diluído 10mg do polímero em 100 mL de água ultra-pura com pH 2,7, obtendo-se uma concentração do polímero de 0,1 g/L.

No presente trabalho, os filmes automontados de PAni:PVS e PAni:Ni-TS-Pc foram depositados manualmente, conforme as etapas descritas abaixo e ilustradas no diagrama da Fig. 15.

- 1º. Imersão do substrato de vidro/ânodo, previamente limpo pelos processos citados anteriormente, na solução de PAni (Polieletrólito Catiônico) por 3 minutos (processo 1 do esquema da Fig. 15);
- 2º. Lavagem da lâmina na solução de limpeza para a remoção de materiais não adsorvidos (processo 2 do esquema da Fig. 15);
- 3º. Eliminação do excesso de solução de lavagem contida na lâmina;
- 4º. Imersão da lâmina/filme na solução de PVS (Polieletrólito Aniônico) para a estrutura PAni:PVS e Ni-TS-Pc (Polieletrólito Aniônico) para a estrutura de PAni:Ni-TS-Pc por 3 minutos (processo 3 do esquema da Fig. 15);
- 5º. Lavagem do filme na solução de água de limpeza para a remoção de materiais não adsorvidos (processo 4 do esquema da Fig. 15);
- 6º. Eliminação do excesso de solução de lavagem contida na lâmina.

Figura 15: Esquema de deposição de filmes pelo método Layer-by-Layer⁷⁵.

A realização destas seis etapas do processo são necessárias para a produção de uma bicamada de PAni:PVS ou de PAni:Ni-TS-Pc depositada sobre o substrato

de vidro/ânodo. Para se obter um número maior de bicamadas, basta repetir o processo. Por exemplo, para depositar 10 bicamadas de PANi:PVS, repete-se o processo acima por 10 vezes.

Após a deposição das bicamadas de PANi:PVS, as amostras foram aquecidas a uma temperatura de 60°C em uma estufa a vácuo por 45 minutos para secagem dos filmes.

3.4 DEPOSIÇÃO DE PEDOT:PSS POR SPIN-COATING COMO CAMADA TRANSPORTADORA DE BURACOS

Para a deposição de PEDOT:PSS como camada transportadora de buracos (HTL), de acordo com o discutido anteriormente no item 2.3 deste trabalho, foi utilizada a técnica de spin-coating. O PEDOT:PSS foi obtido comercialmente da Bayer (Baytron-p). Os parâmetros de deposição no equipamento *spinner* (ver Fig. 16), de fabricação *Specialty Coating Systems Inc.* e modelo P6204, localizado no LME da EPUSP, foram de 3000 rpm (R1), 4000 rpm (R2) e 5000 rpm (R3) por 30 segundos de rotação. Após a deposição as amostras foram aquecidas a 90°C por uma hora em uma estufa a vácuo.

Figura 16: Equipamento *Spinner* utilizado para deposição de filmes poliméricos.

3.5 DEPOSIÇÃO DA CAMADA ATIVA DE MEH-PPV POR SPIN-COATING

Com a deposição dos filmes de PAni:PVS, de PAni:Ni-TS-Pc ou de PEDOT:PSS, já é possível partir para a próxima etapa da construção dos PLEDs, que é a deposição do polímero eletroluminescente. No caso deste trabalho foi utilizado o MEH-PPV como camada ativa em todos os dispositivos.

A solução do polímero eletroluminescente a ser depositada foi preparada com o MEH-PPV da Aldrich em fibra, diluído em Clorofórmio de nível espectroscópico. Nos PLEDs preparados, foi utilizada uma concentração de 5 mg/mL. A deposição do polímero eletroluminescente foi realizada pelo método de *spin-coating* através do equipamento mostrado anteriormente (ver Fig. 16) com parâmetros de processo de 3000 rpm por 60 segundos. Estes valores foram pré-definidos por testes em lâminas de vidro e vidro/ITO realizados antes das deposições definitivas, e encontrou-se uma espessura mais próxima de 100 nm para estes parâmetros. Um gráfico da espessura em função da rotação do *Spinner* foi levantado para obter o desvio padrão das espessuras de MEH-PPV sobre substratos de vidro e vidro/ITO, com o intuito de definir parâmetros otimizados de deposição. Este gráfico está exposto na seção de Resultados e Discussões no presente trabalho.

Após a deposição do MEH-PPV foi realizado um tratamento térmico, recozimento ou *annealing*, nas lâminas a uma temperatura de 50 °C sob vácuo durante uma hora. Este tratamento é específico para cada camada do dispositivo, porém ele deve estar focado na camada que obtiver a menor temperatura de transição vítrea (T_g), para que nenhuma camada seja danificada ou degradada pelo efeito da alta temperatura.

Todos os tratamentos térmicos utilizados neste trabalho foram realizados em uma estufa a vácuo VACUCELL de fabricação *MMM – Medcenter Einrichtungen GmbH*, que atinge uma temperatura de até 200 °C e um vácuo de até 0,05 bar.

Tanto este tratamento térmico quanto os outros realizados após a limpeza dos substratos com óxido e após a deposição da PAni:PVS, PAni:Ni-TS-Pc e PEDOT:PSS têm como objetivo principal a remoção de solventes, orgânicos ou não. Solventes como o clorofórmio para o MEH-PPV e a água com HCl da polianilina, provenientes da deposição por *spin-coating* (MEH-PPV) e automontagem (PAni:PVS

e PANi:Ni-TS-Pc) dos polímeros, respectivamente, podem ser citados como exemplo. J. Kim *et al*⁷⁶, mostraram que um tratamento térmico apropriado de um PLED leva a uma melhora de mais de uma ordem de grandeza no tempo de meia-vida dos dispositivos apesar de um decréscimo na eficiência dos mesmos quando esta temperatura de aquecimento é aumentada.

3.6 METALIZAÇÃO DO CÁTODO POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA

Com o processo de deposição do MEH-PPV terminado, as lâminas estão prontas para a próxima etapa de confecção dos PLEDs: a metalização do cátodo por evaporação térmica.

O processo realizado neste trabalho para a deposição do alumínio ocorre em uma câmara fechada, a um vácuo de aproximadamente $7,0 \times 10^{-6}$ mbar, onde o alumínio é evaporado e agregado na superfície da amostra, no qual resultará um filme de alumínio com uma forma definida por meio de uma máscara mecânica com o formato do eletrodo desejado.

O sistema de metalização é composto por duas bombas de vácuo (mecânica e turbo molecular), e fazem com que as etapas do processo de metalização sejam divididas em duas etapas:

A) Pré-vácuo e alto-vácuo

B) Metalização

Na etapa de pré-vácuo é necessário acionar a bomba mecânica até que o mostrador atinja valores de pressão abaixo de 5×10^{-1} mbar. O alto-vácuo é atingido com o auxílio de uma bomba turbo-molecular que garante pressões da ordem de 10^{-6} mbar. A importância de se atingir um alto-vácuo para o processo de metalização é aumentar o livre caminho médio das espécies que estão sendo depositadas, contribuindo para a deposição do material sob as amostras.

Por fim, a etapa de metalização é realizada através dos controles de fusão e evaporação do painel de controle da evaporadora. Os ajustes nestes controles são realizados de acordo com o tipo de cadinho, material a ser evaporado e a espessura desejada do metal. A Fig. 17 ilustra os detalhes do equipamento utilizado para deposição dos eletrodos de alumínio. Este equipamento faz parte de uma *Glove-Box* do Grupo de Eletrônica Molecular (GEM) da EPUSP. A evaporadora se encontra no

interior da *Glove-Box*, fazendo com que as amostras, após a etapa de metalização do cátodo, possam ser mantidas em uma atmosfera inerte, livre de oxigênio e impurezas.

Figura 17: Detalhes do equipamento utilizado para evaporação térmica dos eletrodos de Al. a) Bomba Turbo-molecular, b) Medidor de espessura dos filmes, c) Detalhe do interior da câmara de deposição, d) Medidor de pressão do interior da câmara e e) Painel de comando do equipamento.

O equipamento permite a evaporação de diferentes metais dependendo da arquitetura do dispositivo idealizado. No presente estudo foi utilizado o alumínio em todos os dispositivos.

3.7 ENCAPSULAMENTO

Após a deposição do cátodo de alumínio por evaporação térmica, o dispositivo foi retirado da evaporadora diretamente para o interior da câmara (*Glove-Box*) de atmosfera controlada de Argônio sem nenhum contato com o ambiente externo (oxigênio), uma vez que a evaporadora está fisicamente no interior da *Glove-Box*. Esta *Glove-Box* está ilustrada na Fig. 18.

Figura 18: Glove-Box utilizada para fabricações dos dispositivos em atmosfera inerte de Argônio.

Nesta câmara, o dispositivo foi encapsulado com uma resina epóxi e uma lâmina de vidro. Os eletrodos ficaram expostos para que fosse possível realizar caracterizações elétricas nos dispositivos PLEDs. O amostra final encapsulada, contendo dois dispositivos PLEDs, está ilustrado na Fig. 19.

Figura 19: PLED encapsulado com resina epóxi e uma lâmina de vidro.

3.8 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS DISPOSITIVOS PLEDs

Após essas etapas de processo, os dispositivos PLEDs estão prontos para a realização da caracterização de suas propriedades elétricas.

A Fig.20 mostra a estrutura final dos dispositivos fabricados, destacando as dimensões do substrato (11x13mm). Esta estrutura é referente a uma amostra e cada amostra corresponde a dois dispositivos.

Figura 20: Arquitetura final dos dispositivos fabricados e suas dimensões.

3.8.1 MEDIDAS DC

As curvas de tensão vs. corrente ($I \times V$) foram obtidas utilizando-se o equipamento HP-4156A – *Precision Semiconductor Parameter Analyser*. O aparato para efetuar as caracterizações $I \times V$ em regime de corrente contínua (DC) dos PLEDs está mostrado na Fig. 21.

O valor da tensão de operação dos dispositivos PLEDs foram estimados traçando uma reta tangente nos pontos mais altos de corrente (entre 5 mA e 6 mA) da curva $I \times V$ para cada dispositivo fabricado. O ponto onde esta reta tangente cruza o eixo da tensão do gráfico de $I \times V$ foi utilizado para estimar o valor de tensão de operação para cada dispositivo.

Figura 21: Aparato experimental para realização da caracterização I x V dos PLEDs. (a) Detalhe dos contatos elétricos no dispositivo e (b) a conexão dos contatos com o equipamento HP4156A.

3.8.2 MEDIDAS AC – ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

O método usual para se obter espectros de impedância é a medição da impedância de um sistema diretamente em função da frequência do sinal elétrico, aplicando uma tensão de frequência única entre os eletrodos e medindo a fase e a amplitude, real ou imaginária, da corrente resultante. Este processo pode ser repetido ao longo de um espectro de frequência dependendo do intervalo disponível no equipamento. Estes equipamentos^{77,78} estão disponíveis para a realização de medidas de impedância em função da frequência no intervalo de frequência de 1mHz a 1MHz e são facilmente interfaceados com microcomputadores.

As curvas AC relacionadas com a Espectroscopia de Impedância foram obtidas através do equipamento HP 4192 *LF Impedance Analyzer*. O aparato utilizado para acessar os eletrodos dos PLEDs foi o mesmo utilizado para as medidas I x V descrito anteriormente na Fig. 21(a) incluindo o equipamento HP 4192 que está ilustrado na Fig. 22. As medidas foram realizadas com um sinal de frequência de 5 Hz a 4 MHz, sem nível DC e com uma amplitude de 0,5 V. O equipamento é conectado a um microcomputador onde as informações de módulo e fase da impedância em função da varredura de frequência são armazenadas em um arquivo de formado texto (.txt), que pode ser utilizado para obtenção das curvas AC, mostradas adiante neste trabalho através de um microcomputador para processar os dados e transformá-los em gráficos de Diagramas de Nyquist e curvas de Impedância Real (Z') x Frequência e Impedância Imaginária (Z'') x Frequência.

Figura 22: Equipamento HP 4192 LF Impedance Analyzer conectado com um microcomputador.

A técnica de Espectroscopia de Impedância baseia-se na resistência (Z) que os materiais apresentam à passagem de uma corrente (I) quando submetidos a um determinado potencial (V), aplicado em uma faixa de frequência que pode variar entre 10^{-2} Hz e 10^7 Hz.

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

$$V = |Z| * I \quad (1)$$

Para a técnica de Espectroscopia de Impedância, a impedância é caracterizada através de uma tensão senoidal. Desta forma, garante-se que a corrente obtida terá a mesma frequência do sinal de excitação ($\omega=2\pi f$), porém defasada de uma fase ϕ ⁷⁹. Com isso a Impedância (Z) pode ser representada por um número complexo como demonstrado na equação 2:

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

onde:

$|Z|$ - é o módulo da impedância;

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

Uma das formas possíveis de se representar graficamente a equação 2 demonstrada acima é através do Diagrama de Nyquist. Este diagrama é obtido ao representar-se graficamente a parte imaginária de Z (eixo y), denominado Z'' , em função da parte real de Z (eixo x), denominado Z' . Nestes diagramas, o eixo x ou Z' corresponde a componente resistiva do sistema, enquanto que o eixo y ou Z'' corresponde a componente capacitiva ou indutiva do sistema⁷⁹. Através destas caracterizações das impedâncias, é possível modelar o sistema a circuitos elétricos equivalentes, utilizando componentes discretos como resistores e capacitores. A Fig. 23 ilustra vários exemplos de circuitos equivalentes de acordo com a forma dos diagramas de Nyquist.

Pode-se observar na Fig. 23 que, a cada semicírculo do diagrama de Nyquist é atribuído um circuito R e C em paralelo com um tempo de relaxação (τ) característico⁷⁹, de acordo com a expressão 3:

$$\tau = R.C \quad (3)$$

sendo o ponto máximo de cada semicírculo do diagrama de Nyquist dado pela equação 4:

$$\omega_0 \cdot \tau = \omega_0 \cdot R.C = 1 \quad (4)$$

onde:

ω_0 - é a frequência angular de relaxação, expressa por $\omega_0 = 2 \cdot \pi \cdot f_0$;

f_0 - é a frequência de relaxação característica do semicírculo analisado, ou também conhecida como frequência crítica.

De acordo com a literatura⁶⁸, as componentes real e imaginária da impedância podem ser calculadas através das equações abaixo:

$$Z' = R_0 + \frac{R_b}{1 + \omega^2 R_b^2 C_b^2} \quad \text{e} \quad Z'' = \frac{\omega R_b^2 C_b}{1 + \omega^2 R_b^2 C_b^2} \quad (5)$$

onde:

R_b - é a resistência de volume do sistema;

R_0 - é a resistência do substrato;

C_b - é a capacitância de volume do sistema.

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 6:

$$Z'' = \frac{1}{\omega C_b} = \frac{1}{2\pi f C_b} \quad (6)$$

A frequência Crítica (f_0) de um sistema, caso ela exista, é a frequência onde as componentes 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. Estes componentes (R-C) podem ser calculados através da Equação 5 descrita acima.

Portanto, a capacitância de volume do circuito equivalente para uma dada frequência crítica onde Z' é igual a Z'' é determinada pela equação 7 abaixo:

$$C_b = \frac{1}{2\pi \cdot f_0 \cdot R_b} \quad (7)$$

Figura 23: Diferentes configurações de circuitos elétricos equivalentes e suas respectivas respostas através dos diagramas de Nyquist^{62,79}.

3.9 MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA NO UV-VIS E MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM) DAS CAMADAS DE PANi:PVS

A espectroscopia na faixa do UV-VIS foi utilizada para caracterizar a absorvância em função do número de bicamadas de PANi:PVS. O equipamento

utilizado foi o espectrofotômetro modelo HP-8453 de fabricação HP disponibilizado pelo Instituto de Química da USP que pode efetuar leituras de absorbância ou transmitância em uma região de comprimento de onda entre 190 e 1100 nm. Foi realizada uma medida para linha de base somente com a lâmina de Vidro/ITO para obter somente o efeito dos filmes de PAni:PVS no resultado do estudo. O intervalo de comprimento de onda da medida foi de 300 – 1000 nm.

A Microscopia de Força Atômica (AFM) foi utilizada para caracterizar a topologia dos filmes em função do número de bicamadas depositadas de PAni:PVS. Esta técnica baseia-se na geração de imagens através das medidas das forças de atração e repulsão entre a superfície da amostra e uma agulha utilizada na varredura superficial. Estas medidas foram realizadas no microscópio de força atômica Nanoscope E de fabricação Veeco Digital, que se encontra no Laboratório de Sistemas integrados (LSI) da EPUSP. As imagens geradas pelo microscópio foram obtidas através do modo contato, no qual a agulha varre a amostra mantendo a menor distância possível (alguns Angstroms).

Neste técnica de AFM⁸⁰, uma agulha do microscópio varre a superfície de uma amostra através da movimentação de um sistema piezo-elétrico, que pode se deslocar nos eixos X, Y e Z, com uma precisão de décimos de Angstroms. Este deslocamento da agulha presa a uma haste (Cantilêver) pode ser medida através de um sistema óptico composto de um *laser* incidindo sobre a haste e de um fotodetector. Através das informações obtidas, um software faz o processamento da imagem. Esta técnica de AFM tem sido amplamente utilizada para caracterização de filmes ultrafinos de polímeros condutores devido à sua boa resolução vertical, à obtenção de um perfil topográfico, à quantificação do tamanho dos grãos e à possibilidade de avaliar a rugosidade dos filmes depositados⁸⁰.

As amostras de PAni:PVS foram riscadas para se obter um “degrau”, de modo que fosse possível medir o valor de espessura dos filmes de PAni:PVS através da técnica de AFM. A Fig. 24 mostra a análise da superfície da amostra riscada.

Figura 24: Procedimento para obtenção do valor de espessura dos filmes automontados de PAni:PVS.

3.10 RELAÇÃO DAS AMOSTRAS PREPARADAS/FABRICADAS

As informações do primeiro lote de amostras preparadas neste trabalho e os parâmetros de deposição das camadas de MEH-PPV depositadas por *Spin-coating* para substratos de Vidro (V) e Vidro/ITO (VI) estão mostrados na tabela 2. Estas amostras foram confeccionadas para a caracterização da espessura das camadas de MEH-PPV para diferentes substratos e diferentes rotações do *Spinner*. As lâminas foram limpas e sofreram um processo de tratamento superficial seguindo os procedimentos descritos nos itens 3.1 e 3.2 deste trabalho respectivamente. Os valores de espessura dos filmes de MEH-PPV foram obtidos pelo método de profilometria e os valores de rugosidade foram estimados pelo valor do desvio padrão médio dos 8 valores de espessuras dos filmes obtidos para cada rotação do *spinner*.

Tabela 2: Lote de amostras para análise da espessura das camadas de MEH-PPV. Foram utilizados substratos de Vidro (amostras V) e Vidro/ITO (amostras VI).

Concentração do MEH-PPV (mg/mL)	Tipo de Substrato	Número de Amostras	Número Total de Medidas	Parâmetros do <i>Spinner</i>	
				Rotação (rpm)	Tempo (seg)
5	V	2	8	1000	60
		2	8	2000	
		2	8	3000	
	VI	2	8	1000	
		2	8	2000	
		2	8	3000	

Para a análise dos filmes de PAni:PVS através de medidas de espectroscopia no UV-VIS, foi fabricado um outro lote de amostras, descritos na tabela 3, variando também o número de bicamadas de PAni:PVS depositadas sobre os substratos de Vidro/ITO, utilizando os processos de limpeza e tratamento de plasma de O₂ descritos anteriormente, totalizando 19 amostras.

Tabela 3: Lote de amostras para análise das bicamadas de PANi:PVS através de medidas de UV-VIS.

Número de Amostras	Amostra	Número de Bicamadas de PANi:PVS
1	Sem HTL	0
3	1b01	1
	1b02	
	1b03	
3	2b01	2
	2b02	
	2b03	
3	3b01	3
	3b02	
	3b03	
3	5b01	5
	5b02	
	5b03	
3	7b01	7
	7b02	
	7b03	
3	10b01	10
	10b02	
	10b03	

Para as medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM), foram utilizadas as amostras sem HTL, 1b02, 2b02, 3b02, 5b02, 7b02 e 10b02 do lote de amostras descritos na tabela 3 acima e uma amostra adicional de 20 bicamadas de PANi:PVS para análise da rugosidade, topologia e espessura dos filmes. Ou seja, as amostras utilizadas para análise de AFM foram as mesmas utilizadas para a análise de UV-VIS, porém uma única amostra para cada número de bicamadas e uma amostra adicional de 20 bicamadas que não foi realizada a medida de espectroscopia no UV-VIS. Portanto, para a caracterização de AFM, foram utilizadas amostras com 1, 2, 3, 5, 7, 10 e 20 bicamadas de PANi:PVS e sem HTL para comparação, sendo apenas uma amostra de cada tipo e somando 8 amostras no total.

A tabela 4 mostra os parâmetros comuns utilizados em todos os dispositivos PLEDs que foram fabricados neste trabalho.

Tabela 4: Parâmetros comuns utilizados para todos os dispositivos PLEDs fabricados.

Substrato	Limpeza	Tratamento superficial	Deposição da camada eletroluminescente						Deposição do cátodo	
			Método	Material	Concentração	Velocidade	Tempo	Espessura	Método	Espessura
Substrato de vidro recoberto com ITO	Detergente neutro aquecido seguido de álcool isopropílico aquecido	Plasma de oxigênio durante 10 minutos	Spin-coating	MEH-PPV	5 mg/mL Solvente Clorofórmio	3000 rpm	60 segundos	≈120 nm	Evaporação Térmica	≈50 nm

Os parâmetros que sofreram variações na fabricação dos dispositivos PLEDs foram as diferentes camadas transportadoras de buracos, ou seja, os filmes de PAni:Ni-TS-Pc e PAni:PVS e os filmes de PEDOT:PSS. Com isso foi fabricado um lote de dispositivos PLEDs para realização das caracterizações elétricas em regime DC e AC. A quantidade de bicamadas (PAni:Ni-TS-Pc e PAni:PVS) e a rotação do *spinner* (PEDOT:PSS) foram as variáveis durante a fabricação deste lote e, através da tabela 5, pode-se observar os parâmetros de todos os dispositivos PLEDs construídos neste trabalho.

Tabela 5: Parâmetros variáveis das HTLs dos dispositivos PLEDs fabricados.

Família	Técnica de Deposição da HTL	Número de Bicamadas	Rotação do Spinner (rpm)	Número de Dispositivos	Total de Dispositivos por Família
Sem HTL				6	6
PAni:PVS	Automontagem	1		6	42
		2		6	
		3		6	
		5		6	
		7		6	
		10		6	
		20		6	
PAni:Ni-TS-Pc	Automontagem	1		2	8
		2		2	
		5		2	
		7		2	
PEDOT:PSS	Spin-Coating		3000	6	18
			4000	6	
			5000	6	

Através da tabela 5, pode-se observar que um número maior de amostras foram fabricadas para os dispositivos com PAni:PVS como HTL. No início do trabalho, os dispositivos com PAni:PVS como HTL seriam o foco principal para análise de camadas transportadoras de buracos no desempenho elétrico dos PLEDs. Porém, ao longo do desenvolvimento do estudo, outras HTLs surgiram como alternativas promissoras com o mesmo objetivo, sendo as bicamadas de PAni:PVS e os filmes de PEDOT:PSS.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho e as discussões inerentes a esta análise. Os sub-itens estão divididos em: Análise da espessura do MEH-PPV, Medidas de AFM e Espectros de UV-VIS, Medidas em corrente contínua (DC) e Medidas em corrente alternada (AC).

4.1 ANÁLISE DA ESPESSURA DO MEH-PPV

Após observar a necessidade de se verificar a variação da espessura do polímero eletroluminescente MEH-PPV, foi realizado um estudo variando a rotação do *spinner* (1000, 2000 e 3000 rpm) e fixando o tempo (60 segundos), bem como a concentração do polímero (5 mg/mL). Foram utilizadas as amostras do primeiro lote descritas na tabela 2 do item 3.10. Segundo a literatura⁴², a duração (tempo) do processo de *spin-coating* não afeta de uma maneira significativa a tensão de operação dos dispositivos, portanto, não há necessidade de se variar o tempo de rotação do *spinner*. A necessidade deste estudo surgiu após ser verificada uma dispersão nas curvas $I \times V$ de dois dispositivos processados em uma mesma lâmina com os mesmos parâmetros de limpeza, tratamento, deposição dos polímeros e do cátodo (Al). Esta análise foi realizada utilizando-se os resultados apresentados no gráfico da Fig. 25. As medidas de espessura foram realizadas pelo método de profilometria.

Figura 25: Gráfico da espessura dos filmes (MEH-PPV) versus a rotação do *spinner* para substratos de vidro e vidro/ITO.

O gráfico da Fig. 25 mostra a média dos valores de espessura dos filmes de MEH-PPV e o desvio padrão médio destas espessuras (mostrado através das barras de erro) decrescentes com o aumento da velocidade de rotação do *spinner*. Este resultado revela que filmes de MEH-PPV depositados por *spin-coating* em rotações mais baixas (~1000 rpm) apresentam maior desuniformidade superficial tanto para os substratos de vidro (V) quanto para os substratos de vidro/ITO (VI). Esta desuniformidade dos filmes não é desejada, pois aumenta a possibilidade de existirem perfurações nos filmes que acarretam em curtos-circuitos entre ânodo e cátodo. Os valores de espessuras médias dos filmes de MEH-PPV e o desvio padrão das mesmas para cada tipo de substrato (V e VI) e para as diferentes rotações do *spinner* (1000, 2000 e 3000 rpm) estão ilustrados na tabela 6.

Tabela 6: Valores de espessura média e desvio padrão médio dos filmes de MEH-PPV depositados sob substratos de vidro (V) e vidro/ITO (VI) para diferentes rotações do *Spinner*.

Substrato	Rotação (rpm)	Espessura Média (nm)	Desvio Padrão Médio (σ)
VIDRO (V)	1000	293,8	42,8
	2000	188,4	29,5
	3000	124,3	12,7
VIDRO/ITO (VI)	1000	281,9	44,4
	2000	193,2	17,8
	3000	122,2	12,2

Através do gráfico da Fig. 25 e da tabela 6 pode-se observar que a menor variação (desvio padrão) da espessura é encontrada para uma rotação de 3000 rpm, obtendo-se espessuras para o filme de MEH-PPV entre 110 e 134 nm aproximadamente. A partir destes resultados, a rotação de 3000 rpm foi adotada como parâmetro fixo para todas as deposições subseqüentes, visando obter um filme mais homogêneo. Pode-se considerar que, para a rotação de 3000 rpm sob substrato de Vidro/ITO, foi atingido um controle adequado do processo, onde a espessura dos filmes de MEH-PPV mostraram valores de espessura de $122,2 \pm 12,2$ nm, ou seja, 10% de erro para mais ou para menos. Por esse motivo não foram realizadas análises para rotações maiores que 3000 rpm.

4.2 MEDIDAS DE AFM E MEDIDAS DE UV-VIS

Neste tópico serão discutidos resultados de microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM) e Espectros de UV-VIS de substratos de vidro/ITO, recobertos com diferentes números de bicamadas de PANi:PVS depositadas por automontagem. Apenas as bicamadas de PANi:PVS foram caracterizadas por AF e UV-VIS pois, como citado no item 3.10 deste trabalho, as bicamadas de PANi:PVS seriam o foco principal para análise do desempenho elétrico utilizando este material como HTL no PLEDs.

4.2.1 MEDIDAS DE AFM (ATOMIC FORCE MICROSCOPY) DOS FILMES DE PAni:PVS (HTL)

As medidas de AFM foram realizadas com o objetivo de ilustrar o perfil (rugosidade, espessura e topologia) dos filmes de PAni:PVS depositadas sobre os substratos de vidro/ITO. A topologia dos filmes de PAni:PVS mostraram uma forma granular, tal qual foi observado também em trabalhos anteriores da literatura^{80,81}. Esta morfologia granular dos filmes, típico das Polianilinas, tem origem em um processo de nucleação, onde a taxa de crescimento do grão é maior na direção radial em relação à direção vertical.

Um outro lote de amostras descritas no item 3.10 deste trabalho foi utilizado para a realização deste estudo de AFM. A amostra do substrato de vidro/ITO (ver Fig. 26) sem bicamada de PAni:PVS mostrou uma superfície com uma rugosidade bastante inferior em relação às amostras com os filmes de PAni:PVS. Com a deposição das bicamadas de PAni:PVS (1, 2, 3, 5, 7, 10 e 20 bicamadas) é possível observar o crescimento dos filmes e a forma granular como os filmes são aderidos ao substrato (ver Fig. 27 até Fig. 33), como citado anteriormente.

Figura 26: Imagem de AFM do substrato de Vidro/ITO sem HTL. Rugosidade média de 0,3 nm.

Figura 27: Imagem AFM para o substrato com 1 bicamada de PANi:PVS. Rugosidade média de 6,2 nm e espessura de 3,2 nm.

A partir da primeira bicamada de PANi:PVS em diante (ver Fig. 27 até Fig. 33), pode-se observar o crescimento dos filmes através da formação de pequenos grãos por toda a superfície do filme de aproximadamente 100 nm de diâmetro, valor também encontrado e reportado na literatura^{80,82,83}.

Figura 28: Imagem AFM para o substrato com 2 bicamadas de PANi:PVS. Rugosidade média de 6,5 nm e espessura de 6,0 nm.

Figura 29: Imagem AFM para o substrato com 3 bicamadas de PANi:PVS. Rugosidade média de 7,7 nm e espessura de 11,5 nm.

Figura 30: Imagem AFM para o substrato com 5 bicamadas de PANi:PVS. Rugosidade média de 7,4 nm e espessura de 15,0 nm.

Figura 31: Imagem AFM para o substrato com 7 bicamadas de PANi:PVS. Rugosidade média de 13,8 nm e espessura de 25,4 nm.

Figura 32: Imagem AFM para o substrato com 10 bicamadas de PANi:PVS. Rugosidade média de 11,4 nm e espessura de 35,6 nm.

Figura 33: Imagem AFM para o substrato com 20 bicamadas de PANi:PVS. Rugosidade média de 18,0 nm e espessura de 65,5 nm.

Através das imagens de AFM pode-se observar que para as primeiras bicamadas depositadas (1 e 2 bicamadas) existem alguns “vales”, ou seja, alguns pontos do substrato sem a presença de filme onde a interface eletrodo/HTL não é inteiramente preenchida. Com o aumento do número de bicamadas (3, 5, 7, 10 e 20 bicamadas) toda a superfície do substrato é preenchida com material, chegando a uma espessura final de 65,5 nm para 20 bicamadas.

O gráfico da Fig. 34(a) e a tabela da Fig. 34(b) mostram a variação da rugosidade média (Rms) e da espessura dos filmes de PANi:PVS variando o número de bicamadas. Observa-se que o crescimento da espessura dos filmes de PANi:PVS segue um comportamento linear, corroborando com a literatura⁵⁵ e indicando que, para cada bicamada depositada, uma mesma quantidade de material é adsorvida. Observa-se que cada bicamada de PANi:PVS possui, em média, 3 a 4 nm de espessura. A rugosidade média dos filmes também cresce com o aumento do número de bicamadas de PANi:PVS seguindo um comportamento linear. O valor de rugosidade média pode chegar a 18 nm para 20 bicamadas de PANi:PVS. Portanto, um aumento na espessura dos filmes de PANi:PVS, ou seja, um aumento do número de bicamadas leva a um aumento da rugosidade dos filmes.

Figura 34: Análise da variação da rugosidade média e da espessura dos filmes de PANi:PVS para diferentes números de bicamadas, (a) graficamente e (b) por meio de tabela.

4.2.2 ESPECTRO DE UV-VIS DOS FILMES DE PANi:PVS

Para a caracterização da absorção na faixa do UV-VIS, foram utilizadas as amostras do lote descrito na tabela 3 do item 3.10. O gráfico da Fig. 35 mostra o espectro óptico de UV-VIS das amostras de PANi:PVS em função do número de bicamadas depositadas sobre os substratos de vidro/ITO. Foram observados dois picos de absorção: em 400 nm e em 860 nm, aproximadamente, para os filmes depositados com um pH de 2,7. De acordo com a literatura⁵¹, o pico observado em 400 nm pode ser atribuído a transição $\pi - \pi^*$ centrada no anel benzóico (transição interbanda) e o pico observado em 860 nm pode ser atribuído ao dopante incorporado, quando as soluções foram preparadas com pH igual a 2,7 (estado parcialmente dopado da polianilina)⁶¹. A forma da curva encontrada para este experimento corrobora com as curvas encontradas na literatura^{51,61} para filmes de Polianilina.

Figura 35: Espectro de UV-VIS dos filmes de PAni:PVS para diferentes números de bicamadas.

Através da Fig. 35, pode-se observar que o intervalo de comprimento de onda entre 500-600 nm mostra os menores níveis de absorbância dos filmes de PAni:PVS para cada número de bicamadas. Uma vez que o comprimento de onda de emissão do MEH-PPV é de aproximadamente 600 nm, é fundamental que uma HTL tenha uma baixa absorção na faixa de comprimento de onda próximo a 600 nm. Com isso, os filmes de PAni:PVS se mostram, de um ponto de vista óptico, potenciais candidatas à camadas transportadoras de buracos em PLEDs.

O gráfico da Fig. 36 mostra o comportamento da absorbância em 455 nm das amostras de PAni:PVS em relação ao aumento do número de bicamadas (1, 2, 3, 5, 7 e 10 bicamadas). Dependendo do dopante e do grau de dopagem da solução de Polianilina, o pico de absorção pode ser deslocado. Para comprimentos de onda em 455 nm, os efeitos de dopagem e tipo de dopante não possuem influência na absorbância dos filmes, no caso das Polianilinas⁸⁰. Por esse motivo, a análise foi realizada para o comprimento de onda de 455 nm, onde através do gráfico da Fig. 35 e das barras de erro da absorbância para diferentes números de bicamadas da Fig. 36, pode-se observar que para um determinado número de bicamadas, a absorbância dos filmes em 455 nm para cada amostra é praticamente a mesma. Este ponto em 455 nm é chamado de ponto isosbético. Observa-se que existe um

comportamento linear da absorbância com o aumento da espessura dos filmes de PAni:PVS. Segundo a literatura⁸⁰, os valores de absorbância podem ser convertidos para quantidade de material adsorvido através de uma curva de calibração com diferentes concentrações de solução e aplicando-se a lei de Lambert-Beer. A lei de Lambert-Beer prediz que para uma dada substância em um dado comprimento de onda, a absorbância é diretamente proporcional a concentração da espécie absorvente. A lei de Lambert-Beer pode ser aplicada através da equação 8:

$$A = a.b.c \quad (8)$$

Onde:

A - Absorbância ou densidade óptica dada em unidades arbitrárias;

a - é a absortividade dada em m^2/g ;

b - é o caminho ótico da cubeta;

c - é a concentração da solução dada em g/L .

Portanto, através dos gráficos de absorbância vs. número de bicamadas, pode-se observar que a quantidade de material depositado cresce linearmente em função do número de bicamadas depositadas, indicando que cada bicamada depositada contribui com uma quantidade praticamente igual de material. Estes resultados corroboram com os resultados encontrados por Rubner^{54,55}, Zucolotto⁶¹, entre outros^{80,84,85}, e também estão de acordo com os resultados encontrados nos estudos de AFM no item 4.2.1 deste trabalho, onde a Fig. 34 (a) mostra um crescimento linear da espessura dos filmes de PAni:PVS em função do número de bicamadas e cada bicamada depositada possui uma média de 3 a 4 nm de espessura, ou seja, cada bicamada contribui com uma quantidade praticamente igual de material.

Figura 36: Variação da absorbância em 455nm para diferentes números de bicamadas de PANi:PVS.

4.3 MEDIDAS ELÉTRICAS

Neste tópico serão discutidos resultados de medidas elétricas de corrente contínua (DC) e de corrente alternada (AC) dos dispositivos PLEDs fabricados neste trabalho descritos na tabela 5 do item 3.10. As medidas DC correspondem à curvas $I \times V$. As medidas AC correspondem a diagramas de Nyquist e curvas de $Z' \times \text{Freq}$ e $Z'' \times \text{Freq}$.

4.3.1 MEDIDAS DC ($I \times V$)

4.3.1.1 PANi:PVS

De acordo com o gráfico da Fig. 37, que apresenta as curvas $I \times V$ de dispositivos do tipo vidro/ITO/PAni:PVS/MEH-PPV/Al descritos na tabela 5 do item 3.10, pode-se observar que os filmes automontados de PANi:PVS atuam significativamente na redução da tensão de operação dos dispositivos, reduzindo seu valor de 12 para até 3 volts aproximadamente para a amostra com 1 bicamada de PANi:PVS, ou seja, uma queda de até 75% no valor da tensão de operação. Este

efeito também foi observado por Heeger²⁹ e Karg⁴⁹, onde a PANi contribuiu no decréscimo do valor da tensão de operação. No entanto, Heeger²⁹ e Karg⁴⁹ utilizaram o método de *spin-casting*²⁹ e *spin-coating*⁴⁹, respectivamente, para deposição da PANi. Heeger²⁹ atingiu um decréscimo no valor da tensão de operação dos dispositivos de 30-50% com camadas de PANi de espessuras entre 60 e 80 nm. Comparativamente, no presente trabalho foi atingida uma redução de 75% no valor de tensão de operação com apenas 1 bicamada de PANi:PVS, ou seja, um filme de aproximadamente 3 nm de espessura.

Figura 37: Curvas I x V dos dispositivos PLEDs com filmes de PANi:PVS como HTL.

Pode-se observar através da Fig.37 que, independentemente do número de bicamadas utilizadas, a tensão de operação do dispositivo é consideravelmente menor com a utilização de filmes de PANi:PVS como HTL. Isto ressalta a importância de se utilizar uma HTL nos PLEDs e mostra que a PANi:PVS pode ser uma forte candidata para esta aplicação.

O gráfico da Fig. 38 mostra a variação da tensão fixando um valor de corrente de 2 mA dos dispositivos PLEDs em função do número de bicamadas de PANi:PVS, considerando uma barra de erro fixa de $\pm 10\%$ provenientes da deposição de MEH-PPV por *spin-coating* a 3000rpm, de acordo com o resultado encontrado no estudo de espessuras do MEH-PPV da Fig. 25 e da tabela 6 do item 4.1 deste trabalho. Foi definido o erro proveniente do MEH-PPV devido a baixa variação de absorbância para um mesmo número de bicamadas encontrados no estudo de espectroscopia no

UV-VIS dos filmes de PAni:PVS ilustrado na Fig.35 e Fig. 36 do item 4.2.2 deste trabalho. É observado que existe um valor ótimo do número de bicamadas, que neste caso é para o dispositivo com 1 bicamada de PAni:PVS.

Figura 38: Valores de tensão da curva $I \times V$ para uma corrente de 2,0 mA para cada amostra com diferentes números de bicamadas de PAni:PVS.

A hipótese encontrada para explicar estes efeitos causados pela presença dos filmes de PAni:PVS é a de que o transporte de buracos na camada ativa polimérica seja melhorada pela condutividade razoável dos filmes de PAni, enquanto que o PVS, um dielétrico, seria responsável pelo bloqueio ou redução das chances destes portadores, uma vez injetados na camada ativa polimérica (MEH-PPV), retornarem ao eletrodo devido ao efeito de carga imagem gerado pela carga de sinal oposto deixada pelo portador quando injetado na camada ativa polimérica. Van Slyke⁵⁶ obteve resultados semelhantes com a Ftalocianina de Cobre (CuPc). Com o aumento do número de bicamadas, o efeito do PVS provavelmente se sobrepõe ao efeito da PAni, fazendo com que os portadores positivos sejam injetados em menor número, porém ainda com maior eficiência do que os dispositivos sem os filmes de PAni:PVS. Pode ser observado também, na Fig. 38, que para 1 bicamada de PAni:PVS existe uma forte queda no valor da tensão para atingir 2,0 mA em relação ao dispositivo sem HTL. Para 2 e 3 bicamadas existe um aumento no valor da tensão, e para 5, 7 e 10 bicamadas o valor da tensão volta a cair. Valores acima de 20 bicamadas de PAni:PVS não foram fabricados neste trabalho, uma vez que quanto maior o número de bicamadas, maior será o valor de absorbância do filme,

piorando a eficiência luminosa do PLED de MEH-PPV. Esta afirmação corrobora com o resultado obtido no estudo de espectroscopia no UV-VIS ilustrado na Fig. 35 do item 4.4.2 deste trabalho. Além disso, para 1 bicamada de PAni:PVS foi obtido um decréscimo na tensão de operação de 75%, o que já é um resultado significativo, com uma vantagem de possuir um menor tempo de processo, visto que é utilizada apenas 1 bicamada de PAni:PVS.

Os dispositivos em funcionamento podem ser observados na Fig. 39, que mostra a luminescência de dispositivos fabricados com filmes de PAni:PVS como HTL. Os dispositivos mostraram uma luminescência considerável, porém, observa-se uma certa desuniformidade na emissão de luz, ou seja, observam-se alguns pontos pretos com ausência de emissão. A presença destes *Dark-Spots*, ou ausência de eletroluminescência, pode estar relacionada aos “vales”, ou ausência de filme, encontrados nas imagens de AFM dos filmes de PAni:PVS mostrados no item 4.2.1 deste trabalho.

Figura 39: Imagem de PLEDs em operação utilizando PAni:PVS como HTL.

4.3.1.1 PAni:Ni-TS-Pc

A exemplo dos resultados obtidos com PAni:PVS, também houve uma sensível redução no valor da tensão de operação dos dispositivos com o emprego de PAni:Ni-TS-Pc como HTL. Na Fig. 40 abaixo são apresentadas curvas $I \times V$ obtidas para PLEDs contendo diferentes números de bicamadas de PAni:Ni-TS-Pc depositadas como HTL por automontagem. O resultado obtido para o dispositivo sem HTL também é mostrado para comparação. Como pode-se observar, a presença da HTL de PAni:Ni-TS-Pc diminui a tensão de operação do PLED, de 12 V para o dispositivo sem HTL, para até 3 V para os dispositivos contendo 5 bicamadas de PAni:Ni-TS-Pc. Portanto, uma redução de até 75% da tensão de operação. Resultados semelhantes foram apresentados na literatura^{44,56,58,60}, porém para Ftalocianinas de Cobre como camada transportadora de buracos em dispositivos eletroluminescentes (PLEDs e OLEDs), mostrando também uma redução superior a 50% do valor da tensão de operação dos dispositivos⁵⁸ e um aumento na intensidade luminosa de 10%⁵⁶.

Figura 40: Curvas $I \times V$ dos dispositivos de PAni:Ni-TS-Pc

A influência da HTL no comportamento elétrico dos dispositivos é também observada na Fig. 41. Para um valor de corrente fixado em 2 mA, existe um decréscimo no valor da tensão para se atingir 2 mA até a quantidade de 5 bicamadas de PAni:Ni-TS-Pc, a partir da qual se observa que existe uma tendência

de se aumentar o valor desta tensão. Assim como para os estudos de PAni:PVS, foi considerado uma barra de erro de $\pm 10\%$ no valor de tensão para cada número de bicamadas de PAni:Ni-TS-Pc. Este resultado corrobora com o resultado obtido por Yong Cao *et al.*⁵⁸, porém para Ftalocianinas de Cobre (CuPc).

Figura 41: Valores de tensão da curva $I \times V$ para uma corrente de 2,0 mA para cada amostra com diferentes números de bicamadas de PAni:Ni-TS-Pc.

Na Fig. 42 é mostrado um dispositivo aceso que utilizou PAni:Ni-TS-Pc como camada transportadora de buracos. Observa-se, para este caso, uma luminosidade homogênea, ou seja, toda a área do *pixel* está iluminada sem a presença de *Dark-Spots*. Este resultado significativo pode estar relacionado com a utilização dos filmes de PAni:Ni-TS-Pc, formando uma boa interface entre o ITO e o MEH-PPV, preparando a superfície do ITO para uma melhor aderência do MEH-PPV e aumentando a eficiência de transporte de portadores positivos do ITO para a camada ativa polimérica⁵⁸.

Figura 42: Imagem de PLEDs em operação utilizando PAni:Ni-TS-Pc como HTL.

4.3.1.3 PEDOT:PSS

As curvas da Fig. 43 mostram a resposta de dispositivos PLEDs com a utilização do PEDOT:PSS como HTL depositado por *spin-coating* e sem HTL para comparação. Diferentes rotações do *spinner*, 3000, 4000 e 5000 rpm foram utilizadas para se observar o efeito da espessura dos filmes de PEDOT:PSS nas características $I \times V$ dos dispositivos, visto que, no método de deposição de *spin-coating*, a velocidade de rotação do *spinner* é inversamente proporcional à espessura do filme depositado.

Figura 43: Curvas $I \times V$ para os dispositivos de PEDOT:PSS.

Na Fig. 43, observa-se que os filmes de PEDOT:PSS contribuem para o decréscimo do valor da tensão de operação dos dispositivos quando comparado com o dispositivo sem HTL. O valor de tensão de operação cai de aproximadamente 12 V (dispositivo sem HTL) para 6 a 8 V (dispositivos com PEDOT:PSS), ou seja, cerca de 33-50 % de redução da tensão de operação do dispositivo. Este decréscimo na tensão de operação não é tão significativo quanto para os dispositivos utilizando PAni:PVS e PAni:Ni-TS-Pc como HTLs, porém, a utilização de PEDOT:PSS demonstrou um alto potencial para o aumento da eficiência dos dispositivos e, além disso, o método de *spin-coating* possui um processamento mais simples e rápido que o método de automontagem, porém, é mais caro devido ao equipamento.

Através de medidas de espessura dos filmes de PEDOT:PSS, obtidos pelo método de profilometria, foi observado que a espessura dos filmes de PEDOT:PSS é inversamente proporcional à velocidade de rotação do *Spinner*. Os valores de espessura dos filmes de PEDOT:PSS para as diferentes rotações do *Spinner* utilizadas neste trabalho (3000, 4000 e 5000 rpm) podem ser observadas através da tabela 7.

Tabela 7: Espessura dos filmes de PEDOT:PSS em função da rotação do Spinner de 3000, 4000 e 5000 rpm.

Rotação (rpm)	Espessura (nm)
3000	84,9
4000	53,6
5000	35,7

O gráfico da Fig. 44 mostra a variação da tensão fixando um valor de corrente de 2 mA dos dispositivos PLEDs em função da espessura dos filmes de PEDOT:PSS. É observado que, com a utilização dos filmes de PEDOT:PSS, o valor da tensão dos dispositivos para se atingir um nível de corrente de 2 mA cai consideravelmente para valores baixos de espessura e tende a aumentar com a utilização de espessuras maiores de PEDOT:PSS, ou seja, a potência (energia consumida) do dispositivo para se atingir um mesmo nível de corrente (2 mA) aumenta com o aumento da espessura dos filmes de PEDOT:PSS. Assim como para os estudos de PAni:PVS e PAni:Ni-TS-Pc, foi considerado uma barra de erro de $\pm 10\%$ no valor de tensão para cada espessura dos filmes de PEDOT:PSS.

Figura 44: Valores de tensão da curva $I \times V$ para uma corrente de 2,0 mA para cada amostra com diferentes espessuras de PEDOT:PSS.

O PEDOT é considerado um polímero condutor, e o PSS um material dielétrico. Para a rotação R1 (3000rpm), mais material é depositado (maior espessura) em relação às rotações R2 (4000rpm) e R3 (5000rpm) devido a sua menor rotação. É observado que quanto menor a espessura dos filmes, menor a

tensão necessária para se atingir um nível de corrente de 2 mA. Portanto, o PSS pode estar atuando mais fortemente no efeito de transporte dos portadores na camada polimérica do que o próprio PEDOT. Com isso, quanto menor a espessura dos filmes de PEDOT:PSS, melhor o efeito no transporte dos portadores positivos para a camada ativa polimérica. O efeito de carga imagem também pode ser encontrado neste caso, onde os portadores são injetados mais facilmente devido à presença de um material condutor, neste caso o PEDOT, e são relativamente impedidos de retornarem ao seu eletrodo de origem devido à presença de um material dielétrico, neste caso o PSS. Se as espessuras dos filmes de PEDOT:PSS forem muito reduzidas, é possível acreditar que o valor da tensão de operação dos dispositivos volte a aumentar.

A Fig. 45 mostra a luminescência de dispositivos fabricados com PEDOT:PSS como HTL. Novamente, diferente dos dispositivos com PANi:Ni-TS-Pc, os dispositivos com PEDOT:PSS mostraram muitos pontos pretos, ou seja, pontos sem emissão de luz, mostrando que tanto os filmes de PANi:PVS quanto o filme de PEDOT:PSS possuem uma desuniformidade maior que os filmes de PANi:Ni-TS-Pc, podendo indicar a existência de alguns pontos com ausência de filme sobre o ITO.

Figura 45: Imagem de PLEDs em operação utilizando PEDOT:PSS como HTL.

Analisando os resultados obtidos até o momento em regime de corrente contínua (DC), o decréscimo na tensão de operação devido a deposição das HTLs de PAni:PVS, PAni:Ni-TS-Pc e PEDOT:PSS pode estar relacionado ao decréscimo na altura da barreira para o transporte de cargas na interface entre o ITO e o MEH-PPV e pelo efeito de carga imagem gerado pelos materiais dielétricos PVS (PAni:PVS) e PSS (PEDOT:PSS) e pela Ftalocianina de Níquel (Ni-TS-Pc), que é um material que possui uma condutividade inferior à Polianilina. Como o ITO possui um valor de função trabalho de aproximadamente 4,7 eV e o nível de energia HOMO do MEH-PPV está por volta de 4,9 eV, a barreira de energia na interface ITO/MEH-PPV é de 0,2 eV. O valor de função trabalho da PAni (considerando a PAni na sua forma dopada) é de 4,8 eV²⁹, similar ao valor encontrado para as Ftalocianinas (4,8 eV)^{56,57,58}. Portanto, pode-se esperar que a barreira de potencial entre o ITO e o MEH-PPV seja diminuída em 50% depois da deposição dos filmes de PAni:PVS e PAni:Ni-TS-Pc. De fato, foi observado em resultados anteriores por Yang e Heeger²⁹ uma redução na barreira de energia entre o ITO e o MEH-PPV depois de uma deposição por “*spin-casting*” de um filme de PAni entre eles. Além disso, aspectos das propriedades do contato na interface também devem ser considerados⁵⁸. Além disso, os filmes de PAni:Ni-TS-Pc são orgânicos de natureza, e é possível que após sua deposição, a superfície do ITO exiba uma melhor afinidade com o filme de MEH-PPV, podendo ser responsável pela homogeneidade da luminosidade dos dispositivos com HTL de PAni:Ni-TS-Pc ilustrados na Fig. 42.

Todas as HTLs utilizadas neste trabalho mostraram um decréscimo no valor da tensão de operação dos dispositivos, favorável para a operação dos mesmos, diminuindo a potência necessária para se atingir um mesmo nível de corrente nos PLEDs. Observando as características das respostas em corrente contínua (DC) (valores mais baixos de tensão de operação) e os resultados de homogeneidade de luminosidade dos dispositivos (menor número de *Dark-Spots*), os PLEDs fabricados com 5 bicamadas de PAni:Ni-TS-Pc como camada transportadora de buracos mostraram os melhores resultados.

4.3.2 MEDIDAS AC (Curvas $Z' \times f$, $Z'' \times f$ e $Z' \times Z''$ - Diagramas de Nyquist)

4.3.2.1 PAni:PVS

A resposta em regime de corrente alternada dos dispositivos PLEDs fabricados com filmes de PAni:PVS como camada transportadora de buracos pode ser observada através do diagrama de Nyquist ilustrado na Fig. 46.

Figura 46: Diagrama de Nyquist para os dispositivos formados com filmes de PAni:PVS como HTL. Detalhe no canto superior esquerdo para os dispositivos com 1 e 10 bicamadas de PAni:PVS.

Observa-se que existe uma forte variação do diâmetro dos semicírculos correspondentes a cada número de bicamadas. Os menores diâmetros dos semicírculos, ou seja, as menores resistências, foram encontrados para os dispositivos com 1 e 10 bicamadas de PAni:PVS, em conformidade com os resultados obtidos nas curvas $I \times V$ dos dispositivos, onde foram registradas os

menores valores de tensões de operação para 1 e 10 bicamadas de PAni:PVS. Porém, observa-se também que o dispositivo sem HTL não mostrou o maior diâmetro de semicírculo entre os demais dispositivos, o que não era esperado, uma vez que todos os dispositivos PLEDs com PAni:PVS como HTL mostraram curvas $I \times V$ com valores de tensão de operação sempre inferiores com relação aos dispositivos sem HTL, como pode ser observado na Fig. 37 no item 4.3.1.1. Porém, isto pode ter ocorrido devido ao fato de que as medidas de impedância foram realizadas com um sinal de frequência variando de 5Hz a 4 MHz, com uma amplitude de 0,5 V e sem nível DC. Com isso, a resposta obtida pela medida de Espectroscopia de Impedância não demonstra a resposta dos dispositivos na sua chamada “condição de operação”, ou seja, este nível de 0,5 V de amplitude do sinal não é suficiente para levar os dispositivos para uma situação acima do nível da tensão de operação de cada dispositivo, que neste caso da PAni:PVS é acima de 3 V no caso de 1 bicamada. Através dos trabalhos realizados por Kim⁶³ *et al.* e por Rhee *et al.*⁶⁵, esta suposição acima pode ser fundamentada, uma vez que os pesquisadores fazem um estudo dos diagramas de Nyquist de dispositivos de PPV (Kim) e PVK (Rhee), como camadas eletroluminescentes, variando o nível DC do sinal AC aplicado para obtenção dos valores de impedância dos dispositivos. Kim *et al.*⁶³ observou que, para valores de nível DC do sinal AC abaixo do nível de tensão de operação do dispositivo, as curvas de Nyquist não sofrem alteração. A partir dos valores de nível DC do sinal AC acima da tensão de operação, observa-se uma diminuição do diâmetro dos semicírculos dos diagramas de Nyquist. Por isso, para o caso dos dispositivos com PAni:PVS como HTL fabricados no presente trabalho, existem semicírculos (3, 5 e 7 bicamadas) que possuem valores de diâmetro, ou seja, resistências, maiores em relação ao dispositivo sem filme de PAni:PVS, mostrando uma não conformidade com as curvas $I \times V$ obtidas para os dispositivos de PAni:PVS, que mostram valores de tensão de operação dos dispositivos com filmes de PAni:PVS sempre menores em relação ao dispositivo sem filme de PAni:PVS. As medidas de Espectroscopia de Impedância com aplicação de sinal com nível DC não foram realizadas neste trabalho devido às limitações do equipamento utilizado.

Nas curvas dos Diagramas de Nyquist da Fig. 46 observa-se também que os semicírculos no plano da impedância não são semicírculos totalmente perfeitos, principalmente para as regiões de frequências mais baixas, refletindo a dependência

da frequência na condutividade e na constante dielétrica, assim como a não homogeneidade da espessura e da concentração de dopante dos dispositivos, corroborando com resultados semelhantes encontrados na literatura⁶⁶.

As curvas da Fig. 47 até a Fig. 50 mostram, de uma outra maneira, a resposta em regime de corrente alternada dos dispositivos PLEDs utilizando filmes de PAni:PVS como camada transportadora de buracos. Observa-se que há um deslocamento da frequência crítica (f_0), ou seja, onde a curva Z' se encontra com a curva Z'' , com a utilização dos filmes de PAni:PVS como HTL. Os valores de frequência crítica (f_0) partem de 223,3 Hz para o dispositivo sem HTL para valores máximos de 1,41 KHz e 6,29 KHz para dispositivos de 10 e 1 bicamada de PAni:PVS respectivamente, os quais mostraram, além dos menores valores de resistência (Diagrama de Nyquist), os menores valores de tensão de operação (Curvas $I \times V$). Isto mostra que a frequência crítica do sistema pode estar relacionada com o desempenho elétrico dos dispositivos PLEDs.

Para a região de frequências mais baixas das curvas da Fig. 47 até a Fig. 50, pode-se extrair o valor de resistência de volume ("*bulk*") do sistema. Desde que f_0 seja conhecido (intersecção das curvas Z' e Z'' , obtido graficamente) e R_b sendo o valor do diâmetro do semicírculo mostrado no diagrama de Nyquist, o valor de capacitância de volume ("*bulk*") pode ser calculado através da equação 10 abaixo, demonstrado anteriormente no item 3.8.2 deste trabalho:

$$C_b = \frac{1}{2\pi f_0 R_b} \quad (10)$$

Figura 47: Curvas AC para os dispositivos com PANi:PVS como HTL. a) Sem HTL e b) 1 bicamada.

Figura 48: Curvas AC para os dispositivos com PANi:PVS como HTL. a) 2 bicamadas e b) 3 bicamadas.

Figura 49: Curvas AC para os dispositivos com PANi:PVS como HTL. a) 5 bicamadas e b) 10 bicamadas.

Figura 50: Curvas AC para o dispositivo com 20 bicamadas de PAni:PVS como HTL.

O gráfico da Fig. 51 mostra os valores de resistência e capacitância equivalente do sistema PLED para os diferentes números de bicamadas de PAni:PVS. É observado que existe uma oscilação nos valores tanto de resistência quanto de capacitância. É também observado que quando a resistência cai, a capacitância do sistema aumenta, e quando a capacitância cai, a resistência do sistema aumenta. Provavelmente, os efeitos condutores da PAni e dielétricos do PVS estão se sobrepondo quanto mais bicamadas são depositadas, fazendo com que exista essa oscilação dos valores de resistência e capacitância do sistema. Pode ser observado também, que os dispositivos com 1 e 10 bicamadas de PAni:PVS mostraram os menores valores de resistência de *bulk*, como discutido anteriormente. Além disso, os valores de capacitância sofrem uma variação entre 3 – 11 nF aproximadamente, provavelmente provenientes do material dielétrico (PVS) encontrado nos filmes de PAni:PVS.

Figura 51: Variação dos valores de capacitância e resistência equivalentes para dispositivos de PANi:PVS.

Uma análise mais precisa na região de frequências mais altas (4 MHz) do diagrama de Nyquist, para os dispositivos de PANi:PVS como HTL, revelou a presença de um segundo semicírculo, que pode ser atribuído ao efeito de interface entre ITO/PAni:PVS/MEH-PPV, ou seja, o efeito das HTLs no dispositivo, representando outra combinação R-C em paralelo, em série com o outro semicírculo de maior diâmetro, corroborando com resultados semelhantes observados na literatura^{63,67,69}. Após a observação deste semicírculo, na região de frequências mais altas, foi utilizado o software ZVIEW[®]⁸⁶, de distribuição gratuita, para que o semicírculo fosse estimado (extrapolado). Esta estimativa pode ser observada através dos semicírculos não pontilhados da Fig. 52. O programa ZVIEW[®] executa o ajuste dos dados experimentais à equação básica que descreve uma circunferência. Estes semicírculos obtidos nos resultados em regime AC são então ajustados através de ajuste geométrico^{79,86}. Os gráficos da Fig. 52 mostram estes semicírculos de menor diâmetro encontrados na região de frequências mais altas (4 MHz). Os valores de capacitância e resistência equivalentes para esse efeito de interface se encontram no canto superior direito (*Estimated R/C*). Observa-se que, com exceção do dispositivo com 2 bicamadas de PANi:PVS, os dispositivos utilizando os filmes de PANi:PVS mostraram um diâmetro de semicírculo, referente ao efeito de interface, menor com relação ao dispositivo sem filmes de PANi:PVS. Isso mostra que os filmes de PANi:PVS atuam significativamente no aumento da eficiência de injeção e

transporte de portadores, uma vez que o efeito de interface do sistema é melhorado pela diminuição da sua impedância.

Figura 52: Detalhe da existência de um semicírculo referente ao efeito de interface para os dispositivos de PANi:PVS como HTL. a) Sem HTL ($R_s=75,99 \Omega$), b) 1 bicamada ($R_s=62,01 \Omega$), c) 2 bicamadas ($R_s=64,28 \Omega$), d) 3 bicamadas ($R_s=99,83 \Omega$), e) 5 bicamadas ($R_s=74,33 \Omega$), f) 7 bicamadas ($R_s=75,62 \Omega$), g) 10 bicamadas ($R_s=53,49 \Omega$) e h) 20 bicamadas ($R_s=67,42 \Omega$).

A Fig. 53 ilustra como poderia ser demonstrado, com componentes eletrônicos, o sistema equivalente de um diodo emissor de luz polimérico, considerando sua resistência do substrato de ITO (R_s), o efeito de interface (C_i em paralelo com R_i) e o efeito de volume do sistema (C_b em paralelo com R_b)^{33,67}.

Figura 53: Circuito equivalente proposto para os dispositivos PLEDs.

Através da tabela 8, pode-se observar, por valores numéricos, como é o comportamento de cada componente equivalente do sistema para cada número específico de bicamadas de PANi:PVS. O valor de R_s não sofre grandes variações, uma vez que os substratos utilizados para confecção dos dispositivos foram retirados de um mesmo lote de ITO. Os valores de R_i sofrem uma forte queda quando são utilizados os filmes de PANi:PVS, partindo de aproximadamente 490 Ω para o dispositivo sem HTL para aproximadamente 97 Ω para o dispositivo com 20 bicamadas de PANi:PVS, mostrando que quanto mais bicamadas de PANi:PVS são depositadas sobre o ITO, menor a resistividade da interface dos PLEDs. Os valores de C_i oscilam entre 10-70 nF. Os valores de R_b sofrem uma forte queda para os

dispositivos com 1 e 10 bicamadas de PAni:PVS e os valores de C_b , como já comentados nos gráficos da Fig. 51, sofrem uma oscilação, não possuindo uma determinada tendência.

Tabela 8: Valores do circuito equivalente para os dispositivos de PAni:PVS.

	R_s (Ω)	R_i (Ω)	C_i (F)	R_b (Ω)	C_b (F)
Sem bicamada	75,993	492,32	1,35E-10	154914,784	4,60E-09
1 bicamada	62,016	133,59	5,08E-10	4361,98698	5,80E-09
2 bicamadas	64,289	717,66	9,56E-11	74620,9965	5,37E-09
3 bicamadas	99,83	362,26	1,88E-10	259732,348	3,45E-09
5 bicamadas	74,33	160,95	4,26E-10	180827,728	5,57E-09
7 bicamadas	75,628	122,69	5,53E-10	sem medida	sem medida
10 bicamadas	53,494	95,728	7,08E-10	10679,8229	1,06E-08
20 bicamadas	67,424	97,626	6,72E-10	140721,769	9,00E-09

4.3.2.2 PAni:Ni-Ts-Pc

A influência da HTL de PAni:Ni-TS-Pc depositada por LbL na performance elétrica dos dispositivos PLEDs foi também investigada através da Espectroscopia de Impedância, como apresentado nos Diagrama de Nyquist da Fig. 54.

Figura 54: Diagrama de Nyquist para os dispositivos formados com filmes de PAni:Ni-TS-Pc como HTL.

Os semicírculos da Fig. 54 representam um circuito R-C em paralelo típico. O diâmetro dos semicírculos, que indica o valor da impedância real do sistema, sofre uma forte redução com a deposição dos filmes de PAni:Ni-TS-Pc (comparando com o semicírculo do dispositivo sem HTL mostrado no canto superior esquerdo do gráfico). Pode-se observar que a impedância do sistema decresce com a utilização dos filmes e atinge um valor mínimo de 5,63 KΩ para o dispositivo com 2 bicamadas de PAni:Ni-TS-Pc depositadas. Para 5 e 7 bicamadas o valor de impedância do PLED aumenta, porém ainda menor que a impedância para o dispositivo sem os filmes de PAni:Ni-TS-Pc.

Uma outra maneira de apresentar os dados da espectroscopia de impedância está ilustrada nos gráficos da Fig. 55, Fig. 56 e Fig. 57. Pode-se observar que, além do decréscimo na impedância dos PLEDs depois da deposição da HTL de PAni:Ni-TS-Pc, a frequência crítica (f_0), onde ocorre a intersecção das curvas Z' e Z'' , é deslocada para valores de frequência mais elevados quando as primeiras bicamadas de PAni:Ni-TS-Pc são depositadas, alcançando um máximo de 5,61 KHz para o dispositivo com 2 bicamadas de PAni:Ni-TS-Pc, dispositivo que apresentou o

semicírculo com menor diâmetro no diagrama de Nyquist da Fig. 54. Depois disso, o valor de f_0 volta a subir até a quantidade de 7 bicamadas de PAni:Ni-TS-Pc. Assim como observado para os dispositivos com PAni:PVS, os valores de frequência crítica (f_0) partem de 223,3 Hz para o dispositivo sem HTL para valores máximos de 2,51 KHz e 5,61 KHz para dispositivos de 5 e 2 bicamadas de PAni:Ni-TS-Pc respectivamente, onde estes dispositivos mostraram, além dos menores valores de resistência (Diagrama de Nyquist), os menores valores de tensão de operação (Curvas $I \times V$). Isto mostra novamente, que a frequência crítica do sistema pode estar relacionada com o desempenho elétrico dos dispositivos PLEDs. Para valores acima de 7 bicamadas, não é possível estimar o que pode acontecer com os valores de f_0 .

Figura 55: Curvas AC para os dispositivos com PAni:Ni-TS-Pc como HTL. a) Sem HTL e b) 1 bicamada.

Figura 56: Curvas AC para os dispositivos com PANi:Ni-TS-Pc como HTL. a) 2 bicamadas e b) 5 bicamadas.

Figura 57: Curva AC para o dispositivo com 7 bicamadas de PANi:Ni-TS-Pc como HTL.

Os valores de Resistência e Capacitância obtidos graficamente (R_b) e calculados através da equação 10 do item 4.3.2.1 (C_b) estão ilustrados no gráfico da Fig. 58 para os diferentes números de bicamadas de PANi:Ni-TS-Pc. Observa-se que com o aumento do número de bicamadas, a resistência do sistema diminui e a capacitância aumenta, tendo como base o dispositivo sem HTL. Isto ocorre até 5 bicamadas. A capacitância é proporcional à distância entre as placas que separam um meio dielétrico. Com isso, ao se adicionar mais bicamadas de PANi:Ni-TS-Pc, a distância entre os eletrodos (ITO e Al) está aumentando, conseqüentemente o valor de capacitância aumenta. Os valores de resistência decaem provavelmente pela boa condutividade da PANi e pela diminuição do efeito de carga imagem, uma vez que os valores de capacitância aumentam devido a Ni-TS-Pc ser um material que possui uma condutividade elétrica baixa. Porém, observa-se que a variação dos valores de capacitância é baixa ($\sim 4,4 - 6,4$ nF) se comparados com a variação dos dispositivos de PANi:PVS ($\sim 3 - 11$ nF) devido ao efeito do PVS, que é um material dielétrico.

Figura 58: Valores de resistência e capacitância para os dispositivos de PANi:Ni-TS-Pc

Assim como observado para os dispositivos de PANi:PVS como HTL, o diagrama de Nyquist revelou a presença de um segundo semicírculo para a região de frequências mais altas, que pode ser atribuído ao efeito de interface entre ITO/PANi:Ni-TS-Pc/MEH-PPV, ou seja, o efeito das HTLs nos dispositivos, representando outra combinação R-C em paralelo, em série com o outro semicírculo de maior diâmetro, corroborando com resultados semelhantes observados na literatura^{63,67,69}. Este fenômeno pode ser observado nos gráficos da Fig. 59, para diferentes números de bicamadas. Também foi utilizado o software ZVIEW[®] para fazer o ajuste do semicírculo referente ao efeito de interface. Os valores de capacitância e resistência deste semicírculo de menor diâmetro estão mostrados no canto superior direito de cada gráfico. Nestes mesmos gráficos da Fig. 59, pode-se observar que os semicírculos (curvas de impedância) não partem da origem dos eixos (0Ω), portanto, isso leva a concluir que uma resistência em série com os circuitos R-C também esteja presente no circuito equivalente do sistema, corroborando com resultados encontrados na literatura⁶⁴ e com os resultados também encontrados para os dispositivos de PANi:PVS como HTL fabricados neste trabalho. Este valor da resistência série está mostrado no canto inferior esquerdo de cada gráfico para os diferentes números de bicamadas de PANi:Ni-TS-Pc.

Figura 59: Detalhe da existência de um semicírculo devido ao efeito de interface para os dispositivos com PANi:Ni-TS-Pc como HTL. a) Sem HTL ($R_s=75,99 \Omega$), b) 1 bicamada ($R_s=98,92 \Omega$), c) 2 bicamadas ($R_s=65,38 \Omega$), d) 5 bicamadas ($R_s=68,91 \Omega$) e e) 7 bicamadas ($R_s=68,83 \Omega$).

Através de todos estes resultados obtidos através da espectroscopia de impedância, foi possível estimar um possível circuito equivalente que simule a estrutura de um PLED e apresente uma resposta elétrica equivalente ao sistema real. Este circuito está ilustrado na Fig. 60 como um resistor em série com dois circuitos R-C em paralelo, corroborando com resultados encontrados na literatura^{33,67}. Os componentes R_s , R_i e R_b representam as resistências do substrato (ITO), a resistência de interface (ITO/HTL/MEH-PPV) e a resistência de volume (“bulk”), respectivamente. Os componentes C_i e C_b representam as capacitâncias de interface e de volume (“bulk”), respectivamente.

Figura 60: Circuito equivalente proposto para os dispositivos PLEDs.

Na tabela 9 mostrada abaixo estão listados todos os valores dos elementos dos circuitos equivalentes para cada número de bicamadas (0, 1, 2, 5 e 7 bicamadas) de PAni:Ni-TS-Pc.

Tabela 9: Descrição dos valores dos componentes do circuito equivalente para os dispositivos de PAni:Ni-TS-Pc.

	R_s (Ω)	R_i (Ω)	C_i (F)	R_b (Ω)	C_b (F)
Sem bicamada	75,993	492,32	1,35E-10	154914,8	4,60E-09
1 bicamada	98,92	181,24	3,63E-10	53026,3	4,77E-09
2 bicamadas	65,386	229,85	2,96E-10	5629	5,04E-09
5 bicamadas	68,912	123,46	5,47E-10	10020	6,34E-09
7 bicamadas	68,831	144,01	4,58E-10	90373,4	5,58E-09

A região das frequências mais baixas da impedância nos PLEDs é dominada pelos componentes de volume (“bulk”) R_b e C_b , incluindo o filme de MEH-PPV. Já a região de frequências mais altas é dominada pelos componentes de interface. Considerando que o MEH-PPV é utilizado na sua forma desdopada, era esperado um alto valor de impedância para a estrutura do PLED. Assim que os filmes de

PAni:Ni-TS-Pc são depositados, os valores de R_i e R_b decrescem. A R_i decresce com o número de bicamadas de PAni:Ni-TS-Pc porque mais material condutor é acrescentado após cada bicamada depositada. Uma vez que a resistência de interface formada entre o ITO e o MEH-PPV seja diminuída, o transporte de cargas positivas, ou buracos, do ITO para o MEH-PPV é favorecida, e, como uma consequência disso, o valor de resistência de volume (“*bulk*”) R_b também é diminuído. Como discutido anteriormente, um melhor ajuste entre o valor de função trabalho do ITO e o nível de energia HOMO do MEH-PPV é alcançado com a utilização de HTLs. A interface de contato entre o ITO e o MEH-PPV também é melhorada com a utilização dos filmes de PAni:Ni-TS-Pc. Finalmente, R_s pode ser atribuído à resistência de folha do ITO, com seu valor não tendo variação significativa com a utilização das bicamadas de PAni:Ni-TS-Pc.

4.3.2.3 PEDOT:PSS

O gráfico da Fig. 61 mostra o diagrama de Nyquist para os dispositivos fabricados com PEDOT:PSS como camada transportadora de buracos. Três diferentes rotações foram empregadas para se observar a variação da resposta em regime de corrente alternada dos dispositivos. Em primeiro lugar, observa-se que os dispositivos com a camada de PEDOT:PSS mostram um diâmetro de semicírculo, no diagrama de Nyquist, maior (~750 K Ω para uma rotação de 4000 rpm, por exemplo), se comparado ao dispositivo sem a camada de PEDOT:PSS (150 K Ω). Em segundo lugar, observa-se que quanto menor a rotação do *spinner*, maior o diâmetro do semicírculo, ou seja, maior a resistência do sistema. Estas duas observações podem ser explicadas pelo fato de que mesmo o PEDOT sendo um polímero condutor, a presença do PSS, que é um dielétrico, faz com que o sistema fique mais resistivo, diferente do que foi observado no item 4.3.1.3 para as medidas I x V dos dispositivos com PEDOT:PSS como HTL, onde os dispositivos com a HTL se mostraram menos resistivos que os dispositivos sem HTL. Porém, vale lembrar que a medida AC é realizada sem nível DC, ou seja, em uma região de não-operação do dispositivo (abaixo da tensão de operação)⁶³.

Figura 61: Diagrama de Nyquist para os dispositivos formados por filmes de PEDOT:PSS como HTL.

Os gráficos da Fig. 62 e Fig. 63 mostram, de uma outra forma, a resposta dos dispositivos PLEDs em regime AC utilizando o PEDOT:PSS como HTL. Pode ser observado através das curvas que o valor de frequência crítica (f_0) é deslocado para valores mais baixos quanto menor a rotação do *spinner*, ou seja, maior a espessura do filme de PEDOT:PSS e maior a resistência do sistema. O maior valor de frequência crítica (223,3 Hz) aconteceu para o dispositivo sem HTL, que mostrou a menor resistência entre as curvas do Diagrama de Nyquist da Fig. 61. Porém, não foi o dispositivo que mostrou o menor valor de tensão de operação dentre os dispositivos com PEDOT:PSS como HTL.

Figura 62: Curvas AC para os dispositivos com PEDOT:PSS como HTL. a) Sem HTL e b) 3000 rpm (R1).

Figura 63: Curvas AC para os dispositivos com PEDOT:PSS como HTL. a) 4000 rpm (R2) e b) 5000 rpm (R3).

A Fig. 64 mostra o comportamento dos valores de resistência e capacitância equivalente do sistema utilizando o PEDOT:PSS como HTL. Observa-se que o valor de resistência do sistema aumenta consideravelmente quando o PEDOT:PSS é depositado a 3000 rpm. Para 4000 rpm e 5000 rpm o valor de resistência decresce para um nível próximo ao dispositivo sem PEDOT:PSS. Isso pode ser explicado pelo fato de o PSS ser um material dielétrico, ou seja, para 3000 rpm uma camada mais espessa de PEDOT:PSS é depositada, portanto mais material dielétrico está bloqueando a injeção de portadores do ITO para a camada ativa polimérica. Com o

aumento da rotação de deposição até 5000 rpm, a espessura do filme depositado de PEDOT:PSS decresce, e com isso, a resistência do sistema decai por possuir menos material dielétrico depositado, facilitando o transporte de portadores e contribuindo para a diminuição do efeito de carga imagem.

Figura 64: Valores de resistência e capacitância do sistema utilizando HTL de PEDOT:PSS.

A Fig. 65 mostra, como ocorrido para os outros dispositivos fabricados com PAni:PVS e PAni:Ni-TS-Pc, a presença de um semicírculo de menor diâmetro na região de altas frequências (4 MHz) do diagrama de Nyquist dos dispositivos com PEDOT:PSS como HTL depositado por *spin-coating*, corroborando com resultados encontrados na literatura^{63,67,69}. O diâmetro do semicírculo referente à interface sofre um leve aumento para o dispositivo com PEDOT:PSS depositado a uma rotação de 3000 rpm em relação ao dispositivo sem HTL. Para os dispositivos com PEDOT:PSS depositados a 4000 rpm e com PEDOT:PSS depositado a 5000 rpm, o diâmetro do semicírculo sofre uma diminuição a níveis menores que o dispositivo sem HTL. Visto que este semicírculo encontrado na região de altas frequências corresponde ao efeito de interface ânodo/polímero condutor, observa-se que o uso do PEDOT:PSS pode ser também considerado importante para aumentar a eficiência de injeção de portadores na camada ativa polimérica, uma vez que estas camadas podem estar diminuindo a altura da barreira energética para injeção de portadores e também diminuindo o efeito de carga imagem na interface ITO/MEH-PPV.

Figura 65: Detalhe do semicírculo correspondente a interface para os dispositivos com PEDOT:PSS como HTL. a) Sem HTL ($R_s=75,99 \Omega$), b) 3000 rpm (R1) ($R_s=91,05 \Omega$), c) 4000 rpm (R2) ($R_s=84,95 \Omega$) e d) 5000 rpm (R3) ($R_s=75,34 \Omega$).

A Fig. 66 ilustra um possível circuito equivalente utilizando componentes discretos, como capacitores e resistores^{33,67}. Novamente, existe a presença de um resistor R_s correspondente a uma resistência do substrato de ITO, devido aos semicírculos do diagrama de Nyquist não partirem da origem dos eixos⁶⁴. Um resistor R_i e um capacitor C_i paralelos entre si e em série com o resistor R_s , decorrentes do efeito de interface observado na presença de um semicírculo de menor diâmetro para altas frequências (4 MHz). Por fim, um resistor R_b e um capacitor C_b paralelos entre si, em série com o resistor R_s e em série com o paralelo de R_i e C_i , decorrente do semicírculo de maior diâmetro, ou seja, o efeito de volume (*bulk*) do sistema.

Figura 66: Circuito equivalente proposto para os dispositivos PLEDs com PEDOT:PSS como HTL.

A tabela 10 mostra os valores de cada componente discreto do circuito equivalente da Fig. 66, dependendo da rotação utilizada para a deposição da camada de PEDOT:PSS. Observa-se novamente que os valores de R_s não variam significativamente, o que era esperado, uma vez que todos os dispositivos foram fabricados com o mesmo lote de substrato de ITO. O valor de R_i aumenta para uma rotação do *spinner* de 3000 rpm em relação ao dispositivo sem PEDOT:PSS e aumentando a rotação, ou seja, diminuindo a espessura do filme, o valor de R_i diminui consideravelmente, o que é bastante interessante para o aumento da eficiência de injeção e transporte de portadores na camada polimérica. Os valores de C_i não sofreram variação, a não ser para o dispositivo com PEDOT:PSS depositado a uma rotação de 5000 rpm, que sofreu um forte aumento do valor de C_i . O valor de R_b sofreu um forte aumento para o dispositivo com PEDOT:PSS depositado a uma rotação de 3000 rpm atingindo um valor próximo a 928 K Ω . Com o aumento da rotação do *spinner*, ou seja, a diminuição da espessura dos filmes de PEDOT:PSS, os valores de R_b diminuem para aproximadamente 735 K Ω para o dispositivo com PEDOT:PSS depositado a uma rotação de 4000 rpm e 300 K Ω para o dispositivo com uma rotação de 5000 rpm, comparando com o valor bastante inferior de 155 K Ω para o dispositivo sem HTL. Isto provavelmente ocorreu devido ao efeito dielétrico do PSS na interface ITO/HTL/MEH-PPV do dispositivo PLED.

Tabela 10: Valores dos componentes do circuito equivalente para o sistema utilizando PEDOT:PSS

	R_s (Ω)	R_i (Ω)	C_i (F)	R_b (Ω)	C_b (F)
Sem PEDOT:PSS	75,993	492,32	1,35E-10	154914,784	4,60E-09
3000 rpm(R1)	91,057	577,36	1,19E-10	928303,225	5,43E-09
4000 rpm(R2)	84,955	383,38	1,77E-10	735948,531	4,33E-09
5000 rpm(R3)	75,348	159,77	4,27E-10	300112,879	5,96E-09

Os resultados da espectroscopia de impedância para os dispositivos com PANi:PVS como HTL mostraram que, para 1 e 10 bicamadas, houve um forte decréscimo na resistência do sistema, observado pelo diagrama de Nyquist e corroborado com o resultado das curvas $I \times V$ mostrando os menores valores de tensão de operação. O mesmo ocorreu para os dispositivos com PANi:Ni-TS-Pc, onde, para 2 e 5 bicamadas, houve um decréscimo na resistência do sistema, observado pelo diagrama de Nyquist e corroborado com o resultado das curvas $I \times V$ que mostraram os menores valores de tensão de operação. Ao se utilizar estas HTLs, estes efeitos podem ser atribuídos tanto ao decréscimo na altura da barreira de energia entre o valor de função trabalho do ITO e o nível HOMO do MEH-PPV quanto à diminuição do efeito de carga imagem gerado pela presença de um material dielétrico (PVS) ou menos condutivo que a PANi (Ni-TS-Pc) entre o ITO e o MEH-PPV.

No caso do PEDOT:PSS, apesar do resultado obtido através do diagrama de Nyquist mostrar valores de resistências maiores que os dispositivos sem HTL, os resultados das curvas $I \times V$ e a imagem do dispositivo aceso mostradas nos resultados das medias DC mostram que o PEDOT:PSS pode ser utilizado como HTL em dispositivos PLEDs para se atingir uma melhor eficiência de transporte de portadores do ITO para o MEH-PPV.

A espectroscopia de impedância se mostrou uma poderosa ferramenta para analisar o comportamento, em regime de corrente alternada (AC), dos dispositivos fabricados neste trabalho, sendo possível estimar um circuito equivalente que possa representar, através de componentes discretos, o comportamento elétrico dos dispositivos PLEDs. Porém, é importante ressaltar que a interpretação dos dados de impedância são hipóteses, e precisam de um estudo mais aprofundado posteriormente, pois os dados provenientes da espectroscopia de impedância são muito complexos para serem avaliados e a literatura apresenta poucas especulações neste sentido, em específico utilizando-se os derivados de PPV ou qualquer outro polímero semicondutor.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

Desde a apresentação do primeiro diodo emissor de luz polimérico (PLED) em 1990, a eletroluminescência em polímeros tem sido amplamente estudada por diversos institutos de pesquisas e universidades e vem mostrando grandes avanços que permitem pressupor que a tecnologia ligada ao desenvolvimento de LEDs poliméricos possa não estar longe de ser inserida no mercado de mostradores de informação. Problemas tecnológicos como tempo de vida dos dispositivos e os fenômenos relacionados à eficiência de injeção de portadores dos eletrodos para o material ativo ainda devem ser mais bem estudados e resolvidos, mas não impediram algumas iniciativas de aplicações comerciais destes dispositivos recentemente.

Neste trabalho, foram estudados diodos emissores de luz poliméricos (PLEDs) com foco específico na questão da injeção de portadores positivos, ou buracos, na camada ativa polimérica do dispositivo. Haja vista que quanto maior a quantidade de portadores injetados, maior é a probabilidade de recombinação radiativa e, portanto, maior a eficiência luminosa do dispositivo.

Para conduzir o estudo dos dispositivos fabricados, foram realizadas medidas de espessura e rugosidade superficial dos filmes através da microscopia de força atômica (AFM). A absorvância dos filmes de Pani:PVS foi obtida através de medidas por espectroscopia de UV-VIS para verificar a absorção dos filmes na região de emissão do MEH-PPV. Através de medidas elétricas em corrente contínua, curvas $I \times V$, buscou-se determinar a tensão de operação dos dispositivos, enquanto que as medidas em corrente alternada, obtidas por espectroscopia de impedância, permitiram avaliar efeitos de interface e volume na condução elétrica pelo dispositivo.

A espessura e a rugosidade das camadas de MEH-PPV, depositadas por *spin-coating*, mostraram uma forte relação com a velocidade de rotação do *Spinner*. Quanto maior a velocidade, menor a espessura e a rugosidade dos filmes. Estas são características importantes para um bom funcionamento dos dispositivos, uma vez que uma menor rugosidade diminui consideravelmente a chance de formação de “vales” ou de ocasionar a perfuração dos filmes, diminuindo também a chance de curtos-circuitos entre os eletrodos dos dispositivos. Outro ponto que merece atenção

é que quanto menor a espessura do filme, menor é o campo elétrico necessário para que os portadores ultrapassem a barreira de potencial entre os eletrodos e os níveis HOMO e LUMO dos materiais poliméricos eletroluminescentes.

Através de medidas de espessura por AFM foi possível estimar o valor médio da espessura de cada bicamada dos filmes automontados de PAni:PVS. Este valor oscilou entre 3 e 4 nm de espessura, mantendo um comportamento linear ao longo das deposições das bicamadas, atingindo uma espessura de 65 nm para um filme com 20 bicamadas de PAni:PVS.

Os resultados da espectroscopia de UV-VIS para os filmes de PAni:PVS mostraram dois picos de absorção: um em 400 nm e outro em 860 nm. Estes valores não coincidem com o pico de emissão luminosa do MEH-PPV que se encontra, aproximadamente, em 600 nm. Numa primeira avaliação, pode-se concluir que os filmes de PAni:PVS não interferem de modo decisivo na redução da emissão de luz do polímero MEH-PPV, para as espessuras empregadas neste trabalho, ou seja, as bicamadas não irão absorver a emissão luminosa do MEH-PPV, podendo ser utilizadas como HTL.

PLEDs utilizando filmes de PAni:PVS como HTL apresentaram uma redução de 75 % no valor da tensão de operação, atingindo 3 V para os dispositivos com apenas 1 bicamada de PAni:PVS, ante os 12 V obtidos para os dispositivos sem HTL.

Para os PLEDs fabricados com bicamadas de PAni:Ni-TS-Pc, a redução no valor da tensão de operação foi aproximadamente o mesmo obtido para dispositivos que utilizavam PAni:PVS, ou seja, 75 %. O valor da tensão de operação para um dispositivo com 5 bicamadas de PAni:Ni-TS-Pc foi também de 3 V. Isto mostrou que a presença da HTL foi determinante para a redução dos valores de tensão de operação dos dispositivos, comprovando sua eficácia como camada de injeção de buracos em dispositivos emissores de luz poliméricos.

Um outro ponto observado para os dispositivos com HTL de PAni:Ni-TS-Pc foi uma maior homogeneidade da emissão de luz ao longo de toda a área útil do PLED.

Comparando o desempenho elétrico dos dispositivos utilizando HTL de PAni:PVS e PAni:Ni-TS-Pc, observa-se que o melhor caso, ou seja, a maior redução no valor de tensão de operação, ocorreu para diferentes espessuras ou quantidades de bicamadas. Para a HTL formada por filmes de PAni:PVS o melhor resultado foi alcançado para apenas 1 bicamada, enquanto que para os filmes de PAni:Ni-TS-Pc,

foram necessárias 5 bicamadas, implicando num maior dispêndio de tempo de processo. Contudo, os dispositivos com PAni:PVS mostraram uma eletroluminescência com algumas falhas de emissão, os chamados “*Dark-spots*”.

No caso dos dispositivos construídos com PEDOT:PSS, depositados por *spin-coating*, filmes mais espessos foram obtidos para velocidades de rotação menores, como era esperado. Um dos resultados observados foi a relação direta entre os valores da espessura da HTL e da tensão de operação do PLED. O valor da tensão de operação dos PLEDs é diretamente proporcional à espessura dos filmes de PEDOT:PSS. Observou-se um decréscimo no valor da tensão de operação de até 50 % quando comparado com dispositivos sem HTL. Porém, mais até do que o que foi observado para os PLEDs com PAni:PVS, estes dispositivos apresentaram muitas falhas ou ausência de luminescência em toda a região ativa do dispositivo.

O papel desempenhado pela HTL é o de transportar portadores de carga, buracos, do ânodo para a região ativa do dispositivo. No caso da utilização dos filmes depositados por automontagem, compostos por bicamadas de PAni:Ni-TS-Pc ou PAni:PVS, a redução na tensão de operação dos PLEDs pode estar fortemente relacionada ao decréscimo na altura da barreira entre o ITO e o nível HOMO do MEH-PPV. Este decréscimo pode atingir um valor de 50 %, considerando que a barreira de potencial de 0,2 eV, sem as HTLs, seja reduzida para cerca de 0,1 eV com a utilização destas bicamadas de PAni:Ni-TS-Pc ou PAni:PVS. A hipótese é a de que ocorra um aumento na população de buracos na camada ativa polimérica ocasionado pela contribuição de dois fatores simultâneos, próprios destes filmes compostos por duas camadas. O primeiro deles estaria ligado à maior condutividade elétrica dos filmes de PAni, quando comparado ao MEH-PPV, contribuindo para o aumento no número de portadores injetado na camada ativa, enquanto que o PVS e a Ni-TS-Pc, respectivamente um dielétrico e um polímero menos condutivo do que a PAni, seriam responsáveis pelo bloqueio ou redução das chances destes portadores injetados retornarem ao eletrodo, devido ao efeito de carga imagem. Esta carga imagem é gerada pela carga de sinal oposto deixada pelo portador quando injetado na camada ativa polimérica.

No caso da HTL composta por filmes de PAni:PVS, verificou-se que o aumento da espessura, para um número maior de bicamadas, levou a um pior desempenho dos dispositivos. Uma hipótese para explicar este resultado pode estar relacionada à baixa condutividade do PVS que provavelmente se sobrepõe ao efeito

da PANi, fazendo com que os portadores positivos sejam injetados em menor número, porém, ainda com mais eficiência que os dispositivos sem as bicamadas de PANi:PVS.

Outro fator que pode estar contribuindo para a redução da tensão de operação dos dispositivos é o fato destes filmes de PANi:PVS apresentarem uma melhor propriedade de interface entre o ITO e o MEH-PPV.

Para os filmes de PEDOT:PSS, depositados por *spin-coating*, as características apresentadas são diferentes daquelas obtidas para os filmes de PANi:PVS e PANi: Ni-TS-Pc. Foi observado que quanto menor a espessura dos filmes, menor a tensão necessária para se atingir um nível de corrente de 2 mA. Como a condutividade elétrica do PEDOT é muito maior do que a do PSS, a hipótese é a de que o efeito preponderante possa ser o do PSS, responsável pela redução do efeito da carga imagem, bloqueando o retorno dos portadores injetados na camada ativa polimérica. O efeito de carga imagem também pode ser encontrado neste caso, onde os portadores são injetados mais facilmente devido à presença de um material condutor, neste caso o PEDOT, e são relativamente impedidos de retornarem ao seu eletrodo de origem devido à presença de um material dielétrico, neste caso o PSS.

Para analisar os efeitos de interface devidos à utilização dos filmes de HTL, foram realizadas medidas elétricas em corrente alternada. Através dos Diagramas de Nyquist (curvas Z' vs. Z''), curvas de Frequência vs. Z' e Frequência vs. Z'' para os diferentes números de bicamadas de PANi:Ni-TS-Pc e PANi:PVS e para as diferentes espessuras dos filmes de PEDOT:PSS, foram obtidos valores de resistências elétricas e capacitâncias que permitiram elaborar um circuito elétrico equivalente (ver Fig. 67) que facilitasse a compreensão dos fenômenos envolvidos no transporte de cargas.

Este circuito é constituído de um resistor R_s (que representa a resistência elétrica do substrato de ITO) em série com um circuito R_i - C_i em paralelo (representando a resistência elétrica e a capacitância na interface entre o ITO e o MEH-PPV) e em série com um circuito R_b - C_b em paralelo (que corresponde aos valores de resistência elétrica e capacitância do volume total do dispositivo). Observou-se que o efeito da interface, componentes C_i e R_i , e o efeito de *bulk*, componentes C_b e R_b , são fortemente influenciados pela utilização das camadas transportadoras de buracos, indicando que as HTLs atuam nas propriedades de

interface e de volume (*bulk*) do dispositivo, facilitando a injeção de portadores do ânodo para o MEH-PPV.

Figura 67: Circuito equivalente proposto para os dispositivos PLEDs deste trabalho.

O resistor R_s representa a resistência elétrica do ITO e não sofre praticamente nenhuma alteração com a utilização das HTLs, já que todos os substratos de ITO utilizados nos dispositivos deste trabalho foram retirados de um mesmo lote.

Os valores de R_i para os três tipos de HTLs (PAni:Ni-TS-Pc, PAni:PVS e PEDOT:PSS) utilizadas foram reduzidas em 40 a 80 % em relação aos valores encontrados para R_i nos dispositivos sem HTL, indicando que a interface dos dispositivos com HTL se torna muito menos resistiva.

Os valores de C_i para as diferentes HTLs sofrem um aumento de 2 a 3 vezes com relação aos valores de C_i para o dispositivo sem HTL. Isto ocorre devido à presença de materiais dielétricos como o PVS e o PSS e materiais menos condutivos do que a PAni como a Ni-TS-Pc, presentes nas camadas transportadoras de buracos dos dispositivos fabricados neste trabalho. Isto indica que existe um efeito capacitivo na interface dos dispositivos com a utilização destas camadas, favorecendo a redução do efeito de carga imagem para injeção dos portadores do ânodo para a camada ativa polimérica, como discutido anteriormente. Analisando agora a parcela de volume (*bulk*) dos dispositivos, os valores de R_b sofrem uma grande redução quando são utilizadas as bicamadas de PAni:Ni-TS-Pc e PAni:PVS como HTL nos PLEDs em relação ao dispositivo sem HTL.

Para o dispositivo com PEDOT:PSS, o valor de R_b aumenta consideravelmente para o filme mais espesso, comparado ao dispositivo sem esta HTL, mas seu valor decresce de forma diretamente proporcional com a redução da espessura do filme.

Os valores de C_b não sofreram variações significativas. Supõe-se que para a parcela de *bulk* dos dispositivos, o efeito capacitivo não sofre grandes variações,

porém o efeito resistivo é bastante favorecido, comprovando a eficácia destas camadas transportadoras de buracos na eficiência de injeção de portadores, facilitando a injeção das cargas positivas (buracos) do ânodo para a camada ativa polimérica, além de preparar a superfície do ânodo para que a camada ativa polimérica (MEH-PPV) apresente um contato elétrico mais eficiente, visto que estes materiais (HTLs) são de origem orgânica.

Como resultado desta dissertação, cinco trabalhos foram submetidos e apresentados em congressos nacionais e internacionais e um trabalho foi submetido para publicação em revista internacional.

Para trabalhos futuros, é de fundamental importância a utilização de técnicas de medição de eletroluminescência, haja vista que há a necessidade de se quantificar a emissão luminosa dos dispositivos, fabricados de acordo com as diferentes camadas intermediárias utilizadas. Outro estudo que deve ser considerado é a utilização de camadas transportadoras de elétrons (ETLs), como por exemplo o Bário (Ba) e o Fluoreto de Lítio (LiF), entre outras. Estas camadas são importantes para atingir um melhor balanceamento de cargas positivas e negativas dentro da camada ativa polimérica. E, por fim, um método de encapsulamento mais eficiente deve ser estudado para garantir um menor efeito de degradação dos dispositivos causados pela presença de luz, umidade e oxigênio.

PARTICIPAÇÃO E SUBMISSÃO EM CONGRESSOS E ARTIGOS SUBMETIDOS

E. R. Santos, J. C. B. Santos, G. Santos, E. A. T. Dirani, F. J. Fonseca, A. M. Andrade. *Treatments with Oxygen Plasma on Fluorinated Tin Oxide Surface for Construction of Polymer Light Emmiting Diodes*. FBPOL 2005 – French-Brazilian Meeting on Polymers, Florianópolis, Brazil, April/2005.

E. R. Santos, J. C. B. Santos, G. Santos, A. M. Nardes, E. A. T. Dirani, F. J. Fonseca, A. M. Andrade. *Comparison between Oxygen Plasma and Aquaregia Treatments on Indium Tin Oxide Films for Electroluminescent Devices*. 8Th ECME – European Conference on Molecular Electronics, Bologna, Italy, June/2005.

J. C. B. Santos, G. Santos, E. R. Santos, E. A. T. Dirani, F. J. Fonseca, A. M. Andrade. *Polyaniline Deposited by Self-Assembly as a Hole Transport Layer for Polymer Light-Emitting Diodes*. SBPMAT 2005 – Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Recife, Brazil, October/2005.

E. R. Santos, J. C. B. Santos, G. Santos, E. A. T. Dirani, F. J. Fonseca, A. M. Andrade. *Oxygen Plasma and Aquaregia Treatments on Indium Tin Oxide Films used in Polymer Light-Emitting Diodes*. SBPMAT 2005 – Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Recife, Brazil, October/2005.

J. C. B. Santos, G. Santos, L. G. Paterno, E. A. T. Dirani, F. J. Fonseca, A. M. Andrade. *Influence of layer-by-layer films of polyaniline and nickel-tetrasulfonated phthalocyanine on the electrical performance of polymeric light-emitting diodes*. World Polymer Congress – Macro 2006 – 41^o Simpósio Internacional de Macromoléculas, Rio de Janeiro, Brazil, Julho/2006.

J. C. B. Santos, L. G. Paterno, E. A. T. Dirani, F. J. Fonseca, A. M. Andrade. *Influence of layer-by-layer films of polyaniline and nickel-tetrasulfonated phthalocyanine on the electrical performance of polymeric light-emitting diodes*. Artigo submetido para a revista Thin Solid Films em Outubro de 2006.

BIBLIOGRAFIA

-
- [1] R. FAEZ, C. REIS *et al.*, *Polímeros condutores*, Química nova na escola **11**, 13 (2000).
 - [2] CHIANG C.K.; FINGER C.R.; PARK Y.W.; HEEGER A.J.; SHIRAKAWA H.; LOUIS E.J.; GRAU S.C. & MACDIARMID A.G., *Electrical conductivity in doped polyacetylene*, Phys. Rev. Let. **39**, 1098 (1977).
 - [3] C.W. TANG & S.A. VANSLYKE, *Organic electroluminescent diodes*, Appl. Phys. Lett. **51** (12), 913 (1987).
 - [4] J. H. BURROUGHES, D.D.C. BRADLEY, A.R. BROWN, R.N. MARKS, K. MACKAY, R.H. FRIEND, P.L. BURNS & A.B. HOLMES, *Light-Emitting diodes based on conjugated polymers*, Nature **347**, 539 (1990).
 - [5] S. KARG, W. RIESS, V. DYAKONOV, M. SCHWOERER, *Electrical and optical characterization of poly(phnylene-vinylene) light emitting diodes*, Synthetic Metals **54**, 427 (1993).
 - [6] Market Report: Organic Growth. Disponível em: <http://optics.org/articles/ole/6/1/5/1>. Acesso em: Junho de 2005.
 - [7] S. W. KIM, B. H. HWANG, J. H. LEE, J. I. KANG, K. W. MIN, W. Y. KIM, *2,4-in monochrome small molecular OLED display for mobile application*, Current Applied Physics **2**, 335 (2002).
 - [8] S. CHANG, *The TFT–LCD industry in Taiwan: competitive advantages and future developments*, Technology in Society **27**, 199 (2005).
 - [9] D. BRAUN, *Semiconducting polymer LEDs*, Materials Today june, 32 (2002).
 - [10] S. H. KWON, S. Y. PAIK, J. S. YOO, *Electroluminescent properties of MEH-PPV light-emitting diodes fabricated on the flexible substrate*, Synthetic Metals **130**, 55 (2002).
 - [11] Eastman Kodak. Disponível em: www.kodak.com/go/oled. Acesso em: Agosto de 2005.
 - [12] CDT – Cambridge Display Technology. Disponível em: www.cdtltd.co.uk. Acesso em: Agosto de 2005.
 - [13] Display efforts yield new prospects. Disponível em: <http://news.com.com/2100-1040-889839.html?tag=prntfr>. Acesso em: Junho de 2005.
 - [14] Organic displays enter consumer electronics. Disponível em: <http://optics.org/articles/ole/8/6/6/1>. Acesso em: Junho de 2005.

-
- [15] M. FUKAWA *et al.*, *Development of tempered-glass substrates with TCO films for a-Si solar cells*, Solar Energy and Solar Cells **49**, 107 (1997).
- [16] A. BERNTSEN, Y. CROONEN, C. LIEDENBAUM, H. SCHOO, R. VISSER, J. VLEGGAAR, P. WEIJER, *Stability of polymer LEDs*, Optical Materials **9**, 125 (1998).
- [17] G. Y. KIM, J. S. OH, E. H. CHOI, G. S. CHO, S. O. KANG, J. CHO, *Work function change on O-plasma treated indium-tin-oxide*, Materials Science and Engineering B **100**, 275 (2003).
- [18] F. CACIALLI, J. S. KIM *et al.*, *Surface and bulk phenomena in conjugated polymers devices*, Synthetic Metals **109**, 7 (2000).
- [19] R. F. BIANCHI, A. J. F. CARVALHO, *et al.*, *Characterization of indium-tin-oxide films treated by different procedures: effect of treatment time in aqua regia solution*, Materials Science And Engineering B-Solid State Materials For Advanced Technology **24**, 595 (2004).
- [20] C. W. TANG, S. A. VANSLYKE, C. H. CHEN, *Electroluminescence of doped organic thin films*, J. Appl. Phys. **65**, 3610 (1989).
- [21] E. B. MANO, L. C. MEND, *Introdução a Polímeros*. 2ª Edição (Revisada), Editora Edgard Blucher, 2001, 191 páginas.
- [22] R. F. BIANCHI, *Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos*. 2002. 141p. Tese (doutorado), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2002.
- [23] Pirelli Cabos e Sistemas. Disponível em: http://www.br.pirelli.com/pt_BR/cables_systems/energy/index_en_br.html. Acesso em: Julho de 2005.
- [24] G. HADZIIOANNOU, P. F. VAN HUTTEN, *Semiconducting Polymers – Chemistry, Physics and Engineering*. Weinheim (Germany). WILEY-VCH (2000). 631p.
- [25] R. FRIEND, D. BRADLEY & A. HOLMES, *Polymer LEDs*, Physics World, 42 (1992).
- [26] T. G. BÄCKLUND *et al.*, *Towards all-polymer field-effect transistors with solution processable materials*, Synthetic Metals **148**, 87 (2005).
- [27] G. K. PRASAD *et al.*, *Ammonia sensing characteristics of thin film based on polyelectrolyte templated polyaniline*, Sensors and Actuators B **106**, 626 (2005).

-
- [28] D. BRAUN, A.J. HEEGER, *Visible light emission from semiconducting polymer diodes*, Appl. Phys. Lett. **58**, 1982 (1991).
- [29] Y. YANG & J. HEEGER, *Polyaniline as a transparent electrode for polymer light-emitting diodes: Lower operating voltage and higher efficiency*, Appl. Phys. Lett. **64** (10), 1245 (1994).
- [30] I. D. PARKER, *Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes*, J. Appl. Phys. **75** (3), 1656 (1994).
- [31] W. BRÜTTING, S. BERLEB, A. G. MÜCKL, *Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials*, Organic Electronics **2**, 1 (2001).
- [32] S. KARG, M. MEIER, W. RIESS, *Light-Emitting Diodes Based on poly-p-phenylene-vinylene: I. Charge-Carrier Injection and Transport*, J. Appl. Phys. **82** (4), 1951 (1997).
- [33] Y. LI, J. GAO, G. YU, Y. CAO, A. J. HEEGER, *AC Impedance of Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells and Light-Emitting Diodes: a Comparative Study*, Chemical Physics Letters **287**, 83 (1998).
- [34] J. M. BHARATHAN, Y. YANG, *Polymer/metal interface and the performance of polymer light-emitting diodes*, J. Appl. Phys. **84** (6), 3207 (1998).
- [35] A. P. MAMMANA – Telecomunicações Brasileiras S/A. "Obtenção de filmes transparentes condutores". Patente depositada no INPI, sob o nº PI8002761-0, em 30/4/1980.
- [36] L. RUDOLF, I. A. HÜMMELGEN, *Thin copolymer-cased light-emitting display made with fluorine-doped tin oxide substrates*, Materials Research **7** (3), 467 (2004).
- [37] Y. CAO, G. YU, A. J. HEEGER, *Efficient, low operating voltage polymer light-emitting diodes with aluminum as the cathode material*, Synthetic Metals **102**, 881 (1999).
- [38] L. S. HUNG, C. W. TANG, M. G. MASON, *Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode*, Appl. Phys. Lett. **70** (2), 152 (1997).
- [39] L. S. HUNG, C. W. TANG *et al.*, *Application of an ultrathin LiF/Al bilayer in organic surface-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **78** (4), 544 (2001).
- [40] C. TENGSTEDT, A. CRISPIN, C. -H. HSU, C. ZHANG, I. D. PARKER, W. R. SALANECK, M. FAHLMAN, *Study and comparison of conducting polymer hole injection layers in light emitting devices*, Organic Electronics **6**, 21 (2005).

-
- [41] F. NUESCH, M. CARRARA, M. SCHAER, D. B. ROMERO, L. ZUPPIROLI, *The Role of Copper Phthalocyanine for Charge Injection Into Organic Light Emitting Devices*, Chemical Physics Letters **347**, 311 (2001).
 - [42] A. VAZ, K.S. de QUEIROZ, G. B. CAVALCANTI JR., R. V. LINS, C. G. DOS SANTOS, M. P. NASCIMENTO, C. P. DE MELO, *Study of the Interface Effects of a Free-Grown Polypyrrole Layer in PPV OLEDs*, Synthetic Metals **121**, 1727 (2001).
 - [43] X. GONG, D. MOSES, J. HEEGER, S. LIU and K.-Y. JEN, *High-performance polymer light-emitting diodes fabricated with a polymer hole injection layer*, Appl. Phys. Lett. **83** (1), 183 (2003).
 - [44] S. RADHAKRISHNAN, S. UNDE, *Effect of Substrate Preconditioning on Charge Transport at the Phthalocyanine-Conducting Polymer Film Interface*, Thin Solid Films **347**, 229 (1999).
 - [45] J. E. MALINSKY, G. E. JABBOUR, S. E. SHAHEEN, J. D. ANDERSON, A. G. RICHTER, T. J. MARKS, N. R. ARMSTRONG, B. KIPPELEN, P. DUTTA and N. PEYGHAMBARIAN, *Self-assembly processes for Organic LED electrode passivation and charge injection balance*, Advanced Materials **11**, 227 (1999).
 - [46] J. BLOCHWITZ, M. PFEIFFER, T. FRITZ and K. LEO, *Low Voltage Organic Emitting Diodes Featuring Doped Phthalocyanine as Hole Transport Material*, Appl. Phys. Lett. **73** (6), 729 (1998).
 - [47] B. MASENELLI, D. BERNER, M. N. BUSSAC, F. NÜESCH, L. ZUPPIROLI, *Simulation of Charge Injection Enhancements in Organic Light-Emitting Diodes*, Appl. Phys. Lett. **79** (26), 4438 (2001).
 - [48] S. A. CARTER, M. ANGELOPOULOS, S. KARG, P. J. BROCK, and J. C. SCOTT, *Polymeric anodes for improved polymer light-emitting diode performance*, Appl. Phys. Lett. **70** (16), 2067 (1997).
 - [49] S. KARG, J. C. SCOTT, J. R. SALEM, M. ANGELOPOULOS, *Increased Brightness and Lifetime of Polymer Light-Emitting Diodes with Polyaniline Anodes*, Synthetic Metals **80**, 111 (1996).
 - [50] Y. LVOV, G. DECHER, H. MÖHWALD, *Assembly, Structural Characterization, and Thermal Behavior of Layer-by-Layer Deposited Ultrathin Films of Poly(vinyl sulfate) and Poly(allylamine)*, Langmuir **9**, 481 (1993).
 - [51] M. K. RAM, M. SALERNO, M. ADAMI, P. FARACI, C. NICOLINI, *Physical Properties of Polyaniline Films: Assembled by the Layer-by-Layer Technique*, Langmuir **15**, 1252 (1999).
 - [52] L. G. PATERNO, L. H. C. MATTOSO, O. N. OLIVEIRA JR., *Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações*, Química Nova **24** (2), 228 (2001).

-
- [53] G. DECHER, *Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites*, Science **277**, 1232 (1997).
- [54] M. FERREIRA, M.F. RUBNER *et al.*, *Molecular-Level Processing of Conjugated Polymers. 1. Layer-by-Layer Manipulation of Conjugated Polyions*, Macromolecules **28**, 7107 (1995).
- [55] J. H. CHEUNG, W. B. STOCKTON, M.F. RUBNER *et al.*, *Molecular-Level Processing of Conjugated Polymers. 3. Layer-by-Layer Manipulation of Polyaniline via Electrostatic Interactions*, Macromolecules **30**, 2712 (1997).
- [56] S.A. VAN SLYKE, C.H. CHEN and C.W. TANG, *Organic electroluminescent devices with improved stability*, Appl. Phys. Lett. **69** (15), 2160 (1996).
- [57] G. PARTHASARATHY, P.E. BURROWS, V. KHALFIN, V.G. KOZLOV and S.R. FORREST, *A metal-free cathode for organic semiconductor devices*, Appl. Phys. Lett. **72**(17), 2138 (1998).
- [58] W. L. YU, J. PEI, Y. CAO and W. HUANG, *Hole-injection enhancement by copper phthalocyanine (CuPc) in blue polymer light-emitting diodes*, J. Appl. Phys. **89**(4), 2343 (2001).
- [59] A.W. SNOW, W.L. BARGER, *em: Phthalocyanines: Properties and Applications*, VCH, New York, 1993, pp. 341–392 (Chapter 5), vol. 1.
- [60] E. TUTIS, D. BERNER, L. ZUPPIROLI, *Internal Electric Field and Charge Distribution in Multilayer Organic Light-Emitting Diodes*, J. Appl. Phys. **93**(8), 4594 (2003).
- [61] V. ZUCOLOTTI, M. FERREIRA, M. R. CORDEIRO, C. J. L. CONSTANTINO, W. C. MOREIRA, O. N. OLIVEIRA JR., *Nanoscale processing of polyaniline and phthalocyanines for sensing applications*, Sensors and Actuators B **113**, 809 (2005).
- [62] J. R. MACDONALD, *Impedance Spectroscopy – Emphasizing Solid Materials and Systems*, New York, Wiley-Interscience Publication, 1987, 346 páginas.
- [63] S. H. KIM, J. W. JANG, K. W. LEE, C. E. LEE, S. W. KIM, *Impedance Spectroscopy of a poly(p-phenylenevinylene)-based Light-Emitting Diode Device*, Solid State Communications **128**, 143 (2003).
- [64] I. H. CAMPBELL, D. L. SMITH and J. P. FERRARIS, *Electrical Impedance Measurements of Polymer Light-Emitting Diodes*, Appl. Phys. Lett. **66** (22), 3030 (1995).
- [65] H. W. RHEE, K. S. CHIN, S. Y. OH, J. W. CHOI, *Application of Impedance Technique to OLED*, Thin Solid Films **363**, 236 (2000).

-
- [66] G. D. SHARMA, D. SAXENA, M. S. ROY, *Electrical and Impedance Spectral Characterisation of ITO/DAG/In Device*, *Synthetic Metals* **123**, 189 (2001).
- [67] M. ESTEGHAMATIAN, G. XU, *Carrier Transport in poly(p-phenylenevinylene) (PPV) and at a PPV/Al Interface from Impedance Spectroscopy*, *Synthetic Metals* **75**, 149 (1995).
- [68] T. F. GUO, G. He, S. PYO, Y. YANG, *Investigation of the Interfacial Properties of Laminated Polymer Diodes*, *Appl. Phys. Lett.* **80** (21), 4042 (2002).
- [69] M. MEIER, S. KARG, W. RIESS, *Light-Emitting Diodes Based on poly-phenylene-vinylene: II. Impedance Spectroscopy*, *J. Appl. Phys.* **82** (4), 1961 (1997).
- [70] C. C. WU, C. I. WU, J. C. STURM, A. KAHN, *Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices*, *Appl. Phys. Lett.* **70** (11), 1348 (1997).
- [71] A. C. FOU, O. ONITSUKA, M. FERREIRA, M.F. RUBNER, *Fabrication and properties of light-emitting diodes based on self-assembled multilayers of poly(phenylene vinylene)*, *J. Appl. Phys.* **79** (10), 7501 (1996).
- [72] O. ONITSUKA, A. C. FOU, M. FERREIRA, B. R. HSIEH, M.F. RUBNER, *Enhancement of light emitting diodes on self-assembled heterostructures of poly(phenylene vinylene)*, *J. Appl. Phys.* **80** (7), 4067 (1996).
- [73] M. K. RAM *et al.*, *Physical Properties of Polyaniline Films : Assembled by the Layer-by-Layer Technique*, American Chemical Society – *Langmuir* **15**, 1252 (1999).
- [74] R. F. BIANCHI, *Aplicações do Modelo de Distribuição Aleatória de Barreiras de Energia Livre em Mecanismos de Condução Iônico ou Eletrônico em Sistemas Desordenados: Polianilinas, ormolytes e Peroviskitas tipo $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$* . 1997. 79p. Dissertação (Mestrado), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1997.
- [75] Polyelectrolyte Multilayers Home Page. Disponível em: <http://www.chem.fsu.edu/multilayers/>. Acesso em: Agosto de 2005.
- [76] J. KIM, J. LEE, C. W. HAN, N. Y. LEE & IN-JAE CHUNG, *Effect of thermal annealing on the lifetime of polymer light-emitting diodes*, *Appl. Phys. Lett.* **82** (24), 4238 (2003).
- [77] Agilent Home Page. Disponível em: <http://www.agilent.com>. Acesso em: Dezembro de 2006.
- [78] Solartron Analytical Home Page. Disponível em: <http://www.solartronanalytical.com>. Acesso em: Dezembro de 2006.

-
- [79] G. DOS SANTOS, *Aplicação de Silício Poroso em Sensores de Gás*. 2003. 156p. Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica – Engenharia Elétrica, Universidade de São Paulo, 2003.
- [80] L. G. PATERNO, *Fabricação e Caracterização de Filmes Ultrafinos de Poli(o-etoxianilina) Visando a Aplicação em Sensores de Gases*. 2002. 113p. Dissertação (Mestrado), Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
- [81] F. L. LEITE, L. G. PATERNO, C. E. BORATO, P. S. P. HERRMANN, O. N. OLIVEIRA, L. H. C. MATTOSO, *Study on the adsorption of poly(o-ethoxyaniline) nanostructured films using atomic force microscopy*, *Polymer* **46** (26), 12503 (2005).
- [82] J. K. AVLYANOV, J. Y. JOSEFOWICK, A. G. MACDIARMID, *Atomic force microscopy surface morphology studies of in situ deposited polyaniline thin films*, *Synthetic Metals* **73**, 205 (1995).
- [83] T. L. PORTER, *Surface morphology of evaporated polyaniline thin films*, *Surface Science* **293**, 81 (1993).
- [84] D. WAKIZAKA, T. FUSHIMI, H. OHKITA, S. ITO, *Hole Transport in Conducting Ultrathin Films of PEDOT/PSS Prepared by Layer-by-Layer Deposition Technique*, *Polymer* **45**, 8561 (2004).
- [85] L. G. PATERNO, C. J. L. CONSTANTINO, O. N. OLIVEIRA, L. H. C. MATTOSO, *Self-assembled films of poly(o-ethoxyaniline) complexed with sulfonated lignin*, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **23** (4), 257 (2002).
- [86] Scribner Associates Home Page. Disponível em: <http://scribner.com/products/zplot/>. Acesso em: Dezembro de 2006.