UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

GIOVANI GOZZI

Fabricação e caracterização de dispositivos
poliméricos emissores de luz com camada ativa de
poli(2-metóxi, 5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno)
(MEH-PPV).

São Carlos
2008

GIOVANI GOZZI

Fabricação e caracterização de dispositivos
poliméricos emissores de luz com camada ativa de
poli(2-metóxi, 5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno)
(MEH-PPV).

Dissertação apresentada ao Instituto de
Física de São Carlos, da Universidade de
São Paulo, para obtenção do título de
mestre em Física Aplicada.

Área de Concentração: Física Aplicada.
Orientador: Prof. Dr. Valtencir Zucolotto

São Carlos
2008

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

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Gozzi, Giovanni.

Fabricação e caracterização de dispositivos poliméricos emissores de luz com camada ativa de poli(2-metóxi, 5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno) (MEH-PPV)./Giovanni Gozzi; orientador Valtencir Zucolotto.-- São Carlos, 2008.

113p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Área de concentração: Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. PLED 2. Eletrônica molecular 3. Fenômenos de injeção. 4. Camadas intermediárias. I. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Diva Pereira Gozzi e Oduvaldo Gozzi pelo empenho e dedicação a minha formação educacional, assim como no suporte a mim conferido em todas as ocasiões às quais necessitei. Ao meu orientador, Prof. Dr. Valtencir Zucolotto, e ao Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria, pelo suporte intelectual sempre presente durante este trabalho. Ao meu amigo Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia a quem devo meus primeiros passos na arte de se fazer ciência.

Dedico também a todos os funcionários do grupo de polímeros Bernard Gross, em especial aos técnicos: Ademir Soares, Níbio José Mangerona, José Roberto Bertho e a secretária Rosangela M. Marcondes de Oliveira, sem os quais este trabalho seria, sem dúvida, muito mais árduo. Aos colegas de trabalho e amigos, Edivaldo Leal Queiroz (Isopor), Rafael Henríquez Longaresi (KLB) e Gregório Couto Faria (Bochecha).

Aos meus irmãos Giuliano Gozzi e Eneida Gozzi e aos irmãos de escolha, Daniel (BOI), Henrique (GABIROBA), Felipe (RISADA), Jackson (PAGODERO), Luis (PALMITO), Pedro (RÔIA), Rômulo (ROMIN) e Yves (KIBIN) pela paciência com que me ouviram reclamar dos momentos difíceis, pelos sábios conselhos e pelos inúmeros momentos de alegria os quais me foram partilhados. E finalmente a minha namorada, Alana de Paiva Nogueira Fornereto, que esteve pacientemente presente em todos os momentos (incluindo os mais difíceis), partilhando das tristezas e alegrias advindas deste trabalho.

“Nós que aqui estamos
por vós esperamos.”

RESUMO

Dispositivos poliméricos emissores de luz (*Polymer Light Emitting Diodes* - PLEDs) têm sido amplamente investigados devido à sua possibilidade de aplicação na fabricação de telas de projeção e *displays*. As principais vantagens dos materiais poliméricos, nesses casos, são o baixo custo e a possibilidade de processamento em superfícies de grande área, ao contrário do que ocorre para dispositivos contendo cristais líquidos (*Liquid Crystal Display* - LCD's). Apesar de amplamente investigados nos últimos anos, alguns aspectos fundamentais acerca dos mecanismos de injeção de carga nos PLEDs ainda não estão completamente elucidados. Nesta dissertação estudamos as propriedades ópticas, morfológicas e elétricas de dispositivos poliméricos emissores de luz contendo poli(2-metóxi, 5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno) (MEH-PPV) como camada ativa. Inicialmente foi investigada a influência de camadas transportadoras de lacunas (*Hole Transport Layer* - HTL) e/ou elétrons (*Electron Transport Layer* - ETL) na eficiência dos dispositivos. As camadas HTL e ETL foram compostas de poli(3,4-etilenodioxithiofeno):poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS), e poli(estireno-co-*p*-estireno sulfonado-co-metaacrilato de metila) (PS-co-SS-co-MMA), respectivamente. Os filmes de PEDOT:PSS foram depositados por centrifugação. Devido ao seu caráter isolante (condutividade elétrica $\approx 10^{-5}$ S/cm), e por ter nível energético HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) próximo ao nível de Fermi do ITO (*Indium Thin Oxide*), a utilização do PEDOT:PSS como camada reguladora da injeção de lacunas resultou num aumento do tempo de meia vida do dispositivo em cerca de 10 vezes. No caso de dispositivos contendo a camada de ETL, foi identificada a formação de estados localizados gerados pela sulfonação do poliestireno. Estes estados auxiliam no processo de tunelamento através da camada polimérica. Na segunda parte do trabalho, apresentada no capítulo 4, desenvolvemos um modelo teórico para descrever as regiões das curvas da densidade de

corrente elétrica (J) vs. campo elétrico aplicado (F) (dependentes e independentes da temperatura). Este modelo é uma extensão do modelo de Arkhipov, onde inserimos um termo de injeção de carga via tunelamento Fowler-Nordheim através de uma distribuição gaussiana de barreiras de potencial de interface, além do termo de injeção via *hopping*, já tratado por Arkhipov. O modelo proposto ajustou satisfatoriamente as curvas de J vs. F tanto nos modo de polarização direta, quanto reversa.

Palavras Chave: 1. PLED; 2. Eletrônica molecular; 3. Fenômenos de injeção; 4. Camadas intermediárias.

ABSTRACT

Polymer light emitting diodes (PLEDs) have been widely investigated as candidate materials for display fabrication. The main advantages exhibited by PLEDs are the low-cost processing and possibility of large-area display fabrication, in comparison to the conventional liquid crystal displays (LCD's). Although the engineering aspects concerning device fabrication and characterization are well understood, some specific points regarding the electrical transport in the bulk and at the interfaces of the devices are not fully explained. In this study, we present a morphological, optical and electrical characterization of PLEDs containing poly(2-methoxy, 5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene) (MEH-PPV) as the emissive layer. We investigated the influence of hole transport layers (HTL) and/or electron transport layers (ETL) on the efficiency of the devices. The HTL and ETL comprised thin polymeric films of poly(3,4-etylenedioxythiophene):sulfonated polystyrene (PEDOT:PSS) and poly(estyrene-co-*p*-sulfonated styrene-co-metyl metacrylate) (PS-co-SS-co-MMA), respectively. Devices containing the PEDOT:PSS exhibited a life-time 10 times higher than the devices not containing the HTL material, which is probably due to the controlled hole injection that may be achieved in former devices. In the second set of devices, in which an ETL was incorporated, we observed the formation of localized states in the polymeric ETL layer, which was responsible for improving the tunneling process of charges injected from cathode. A theoretical model concerning the charge injection mechanisms in the PLEDs containing MEH-PPV is presented in chapter 4. The final device architecture was ITO/MEH-PPV/Al, and the J vs. F measurements were taken at temperatures between 120 K and 270 K. The model proposed here is a combination of the Arkhipov's and Fowler-Nordheim tunneling models, considering a Gaussian distribution of triangular potential barriers. The model takes into account the charge carrier/image charge recombination probability at the interface of the

electrode, being very appropriate to explain the dependence of the electric current on the temperature and applied electric field.

Key word: 1. PLEDs; 2. Molecular electronics; 3. injection process; 4. Transport layers.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1.	Diagrama esquemático das energias do orbital atômico e de moléculas compostas por 2, 3 e infinitos átomos do mesmo elemento.	30
Figura 2.2.	Diagrama esquemático dos níveis energéticos do orbital p_z do carbono, da dupla ligação do acetileno e do poliacetileno.	32
Figura 2.3.	Duas configurações de uma cadeia de poliacetileno divididas por um sóliton.	33
Figura 2.4.	Esquema de um pólaron negativo em uma cadeia de poli(<i>p</i> -fenileno vinileno) (PPV) ²⁸ .	34
Figura 2.5.	Estrutura básica de um PLED.	35
Figura 2.6.	Diagrama esquemático das bandas de energia para um contato injetor em equilíbrio térmico com um isolante que não apresenta armadilhas profundas.	42
Figura 2.7.	Diagrama esquemático das bandas de energia para um contato injetor em equilíbrio térmico com um isolante que apresenta armadilhas profundas para injeção eletrônica.	43
Figura 2.8.	Diagrama de energias de um dispositivo polimérico sob um campo elétrico externo.	46
Figura 3.1.	Imagens de AFM obtidas para filmes de PEDOT depositados por centrifugação com rotação de 2000 rpm com 2 (a), 5 (b) e 10 gotas (c).	53
Figura 3.2.	Espessura (a) e rugosidade RMS (b) dos filmes de PEDOT em função da frequência de rotação para deposição de 2, 5 e 10 gotas.	54
Figura 3.3.	Imagem de AFM de um substrato de ITO tratado, sem recobrimento de PEDOT:PSS.	54
Figura 3.4.	Medidas do ângulo de contato nos sistemas: (a) ITO/MEH-PPV/ar e (b) ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/ar.	55
Figura 3.5.	(a) Espectro de foto-emissão do MEH-PPV; (b) Transmissão quantitativa da luz incidente por um substrato composto por PEDOT:PSS depositado sobre um substrato de ITO sobre vidro.	56
Figura 3.6.	Impedância real e imaginária vs. frequência do campo elétrico de excitação (a) e impedância imaginária vs. impedância real (b) para as medidas de espectroscopia de impedância efetuadas em um dispositivo do tipo ITO/PEDOT:PSS/Al (c).	57
Figura 3.7.	g vs. T (a) e k vs. T (b) obtidos do ajuste das curvas de espectroscopia de impedância.	59
Figura 3.8.	Diagrama de Arrhenius dos resultados obtido para o PEDOT:PSS.	59
Figura 3.9.	(a) Diagrama I vs. V para PLEDs com HTL de diferentes espessuras e sem HTL; (b) Curvas de L vs. I ; (c) L vs. t para os mesmos dispositivos; (d) Diagrama esquemático do dispositivo contendo HTL.	61
Figura 3.10.	Estrutura química do poli(estireno-co- <i>p</i> -estireno sulfonado).	63

Figura 3.11.	Imagens de AFM das superfícies de ionômeros.	65
Figura 3.12.	(a) Curvas da impedância real e imaginária vs. Frequência; Impedância imaginária vs. Impedância real e ajustes teóricos para; (c) dispositivos com camada do ionômero poli(estireno-co- <i>p</i> -estireno sulfonado) com 3, 6 e 8% de sulfonação.	66
Figura 3.13.	Variação da resistividade e da constante dielétrica do sistema ionômero/alumínio para diferentes graus de sulfonação do ionômero.	68
Figura 3.14.	Curvas da corrente de despolarização elétrica (TSDC) para um dispositivo do tipo ITO/ionômero (P(S-co-SS) 6% de sulfonação)/Al aquecido até 200°C e polarizado com um campo elétrico de 500 kV/m a diferentes taxas de aquecimento.	68
Figura 3.15.	Variação da resistência do dispositivo ITO/ionômero/Al para diferentes graus de sulfonação do ionômero e para diferentes temperaturas.	70
Figura 3.16.	(a) Corrente elétrica no limite DC ajustada pelo modelo de Khoeler; (b) magnitude do produto massa do portador de carga barreira de potencial obtida deste ajuste.	71
Figura 3.17.	Diagrama de energias de PLED não polarizado (a) e do dispositivo fabricado para a caracterização do ionômero (b).	72
Figura 4.1.	Esquema das principais etapas para litografia na camada de ITO.	74
Figura 4.2.	Diagrama esquemático dos níveis energéticos dos possíveis eletrodos e do MEH-PPV ⁶⁹ (a) e sua estrutura química (b).	76
Figura 4.3.	Imagem fotográfica do PLED situado no porta amostra (a), e em operação (15V) (b).	77
Figura 4.4.	Resultados de medidas de AFM: (a) topografia da superfície do filme de MEH-PPV; (b) imagem da cavidade; (c) medida de espessura.	77
Figura 4.5.	Espectros de absorção e fotoluminescência (PL) de um PLED com camada emissiva de MEH-PPV excitado com luz de 475 nm; (b) derivada dos espectros em relação à energia da luz incidente (para a absorção) e emitida (para a foto-excitação).	78
Figura 4.6.	Curvas de J vs. V do dispositivo ITO/MEH-PPV/Al a diferentes temperaturas.	80
Figura 4.7.	Curvas de J vs. F obtidas para o PLED (ITO/MEH-PPV/Al) excitados em polarização direta ajustados pelo modelo de Arkhipov.	82
Figura 4.8.	Curvas experimentais da densidade de corrente como funções discretas do campo elétrico aplicado em polarização reversa.	84
Figura 4.9.	(a) $J_{FNT}(F)$ vs. F e (b) $\ln\left[\frac{J_{FNT}(F)}{F^2}\right]$ vs. $\frac{1}{F}$ para diversos valores de Δ .	85
Figura 4.10.	(a) $J_{FNT}(F)$ vs. F e (b) $\ln\left[\frac{J_{FNT}(F)}{F^2}\right]$ vs. $\frac{1}{F}$ para diversos valores de σ .	86
Figura 4.11.	(a) J_{FNT} vs. Δ e (b) $\ln[J_{FNT}]$ vs. $\Delta^{\frac{3}{2}}$ para diversos valores de σ .	86

Figura 4.12.	Ajuste teórico experimental para temperaturas de 120K (a), 180K (b) e 210 K (c). $\beta = 3,1 \cdot 10^{-11} \text{ A.eV.V}^{-2}$ e $\alpha = 1,36 \cdot 10^9 \text{ V/(m.eV}^{3/2})$.	87
Figura 4.13.	(a) Diagrama $\ln(J/F^2)$ vs. $1/F$, obtidos dos resultados experimentais obtidos em $T = 150 \text{ K}$; (b) Esquema de dependência dos mecanismos de injeção de carga com o campo elétrico aplicado..	87
Figura 4.14.	Dependência de F_0 com a temperatura, ajustada pelo modelo proposto.	89
Figura 4.15.	Curva experimental da densidade de corrente vs. campo elétrico aplicado, obtida do experimento executado a 180 K em polarização direta e reversa, ajustada pelo modelo desenvolvido neste trabalho.	90
Figura A.1.	Circuito RC paralelo sob tensão alternada.	104
Figura A.2.	Impedância real e imaginaria de um circuito RC paralelo vs. Frequência angular.	106
Figura A.3.	Gráfico de $Z'' \times Z'$ e equação de circunferência de raio $\frac{R}{2}$.	107
Figura A.4.	Distribuição simétrica de tempos característicos.	108
Figura A.5.	Distribuição dispersiva (assimétrica) de tempos característicos.	109
Figura A.6.	Plano complexo das impedâncias segundo os modelos de Debye, Cole-Cole, Cole-Davidson e Havriliak-Negami.	110
Figura A.7.	Comportamento $g'(\omega)$ vs. ω observado em materiais desordenados.	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Rugosidade RMS e espessura dos filmes de PEDOT depositados a partir de 2, 5 e 10 gotas em um substrato de ITO girando a 2000, 5000 e 8000 rpm.	53
Tabela 3.2	Parâmetros obtidos do ajuste teórico dos resultados de espectroscopia de impedância pela equação (3.1).	58
Tabela 3.3	Parâmetros obtidos a partir da aproximação teórica dos resultados obtidos de impedanciometria.	67
Tabela 4.1	Parâmetros utilizados no ajuste teórico experimental das curvas J vs. F para o PLED ITO/MEH-PPV/Al em polarização direta utilizando $\nu_0 = 10^{12}$ Hz.	83

LISTA DE ABREVIACES

CRT's	Tubo de raios catódicos
LCD's	Displays de cristal liquido.
PVDF	poli(fluoreto de vinileno)
FET	Transistor de efeito de campo.
PLEDs	Diodos poliméricos emissores de luz.
PPV	poli(<i>p</i> -fenileno vinileno)
XPS	Foto-espectroscopia excitada por raio-x.
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital.</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital.</i>
OLED	<i>Organic Light Emmiting Diode.</i>
SM-OLED	<i>Small Molecule Organic Light Emitting Diode.</i>
ITO	xido de estanho e ndio.
MEH-PPV	poli(2-metóxi, 5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno) (MEH-PPV).
SCLC	Corrente Limitada por Carga Espacial.
RS	Modelo de Richardson-Schottky.
FN	Modelo de Fowler-Nordhein.
SM	Modelo de Scott e Malliaras.
HTL	Camada transportadora de lacunas.
PEDOT:PSS	poli(3,4-etilenodioxithiofeno) : poliestireno sulfonado
ETL	Camada transportadora de elétrons.
PSS	poliestireno sulfonado
AFM	Microscopia de força atômica.

RMS	Rugosidade média quadrática.
PMMA	poli(metacrilato de metila).
PS	poliestireno.
MEK	Metiletilcetona.
PS-co-SS	poli(estireno-co- <i>p</i> -estireno sulfonado)
PS-co-SS-co-MMA	poli(estireno-co- <i>p</i> -estireno sulfonado-co-metaacrilato de metila
AC	Corrente Alternada.
DC	Corrente Contínua.
TSDC	Corrente de despolarização termicamente estimulada.
PL	Fotoluminescência.
RFEB	Distribuição aleatória de barreira de energia.
CTRW	Passeio aleatório continuo no tempo.

LISTA DE SÍMBOLOS

σ	Orbital ligante de uma ligação química simples frontal.
σ^*	Orbital antiligante de uma ligação química simples frontal.
π	Orbital ligante de uma ligação química dupla.
π^*	Orbital anti-ligante de uma ligação química dupla.
L	Espessura da amostra.
A	Área de intersecção dos eletrodos.
C	Capacitância.
ε	Permissividade elétrica.
k	Constante dielétrica.
R	Resistência elétrica.
ρ	Resistividade elétrica.
g	Condutividade elétrica.
μ	Mobilidade do portador de carga.
Z^*	Impedância elétrica complexa.
Z'	Impedância elétrica real.
Z''	Impedância elétrica imaginária.
ρ^*	Resistividade elétrica complexa.
ρ'	Resistividade elétrica real.
ρ''	Resistividade elétrica imaginária.
Y^*	Admitância complexa.
Y'	Admitância real.
Y''	Admitância imaginária.

g^*	Condutividade elétrica complexa.
g'	Condutividade elétrica real.
g''	Condutividade elétrica imaginária.
C^*	Capacitância complexa.
C'	Capacitância real.
C''	Capacitância imaginária.
ε^*	Permissividade elétrica complexa.
ε'	Permissividade elétrica real.
ε''	Permissividade elétrica imaginária.
X_c	Reatância capacitiva.
τ_c	Tempo característico.
φ	Energia de ativação térmica.
Δ	Barreira de potencial de interface.
n	Numero de portadores com mesma mobilidade.
τ	Tempo médio de colisões.
ν	Razão de saltos (modelo <i>hopping</i>).
u	Parâmetro de <i>hopping</i> (modelo <i>hopping</i>).
r	Distância de salto (modelo <i>hopping</i>).
ν_0	Frequência de salto (modelo <i>hopping</i>).
E_s	Estado inicial de energia (modelo <i>hopping</i>).
E_t	Estado final de energia (modelo <i>hopping</i>).
Δ_s	Energia de ativação de estados localizados (modelo <i>hopping</i>).
E_t	Energia característica da distribuição de armadilhas (modelo SCLC).
T_C	Constante característica dada pela distribuição de energias das armadilhas (modelo SCLC).

H	Constante empírica (modelo RS).
B	Constante empírica (modelo FN).
a	Menor distancia de salto (modelo de Arkhipov).
β	Constante empírica (novo modelo).
α	Constante de relação campo energia (modelo FN).
ϕ	Função trabalho.
α_{cc}	Parâmetro de desordem de Cole-Cole (modelos de Cole-Cole e Havriliak-Negami).
β_{dc}	Parâmetro de desordem de Davidson-Cole (modelos de Davidson-Cole e Havriliak-Negami).
g_{min}	Condutividade mínima (modelo RFEB).
g_{max}	Condutividade máxima (modelo RFEB).
γ_{min}	Mínima frequência de salto (modelo RFEB).
γ_{max}	Máxima frequência de salto (modelo RFEB).
η	Coefficiente de absorção de luz.
R_{ITO}	Resistência elétrica do ITO.
ω	Frequência angular.
E	Energia.
T	Temperatura.
k_B	Constante de Boltzmann.
V	Tensão elétrica.
F	Campo elétrico.
I	Corrente elétrica.
J	Densidade de corrente elétrica.
V_D	Tensão de operação.
N_S	Densidade superficial de estados ou de carga.
N_V	Densidade volumétrica de estados ou de carga

h	Constante de Plank.
γ	Comprimento de correlação eletrônica.
m^*	Massa efetiva de um portador de carga.
m	Massa do elétron.
e	Carga do elétron.
ε_0	Permissividade elétrica do vácuo.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO.	25
Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.	29
2.1 – Polímeros Conjugados.	29
2.2 – Propriedades Opto – Eletrônicas de Dispositivos Poliméricos Emissores de Luz com Camada Ativa de poli(<i>p</i> -fenileno vinileno) (PPV) e Derivados.	34
2.3 – Aspectos Teóricos da Caracterização Elétrica de Dispositivos Poliméricos em Campos Estacionários.	40
Capítulo 3 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ELÉTRICA DE CAMADAS POLIMÉRICAS UTILIZADAS COMO <i>TRANSPORT LAYERS</i>.	51
3.1 – Utilização do Sistema PEDOT:PSS como Camada Transportadora de Lacunas (HTL).	51
3.1.1 – Fabricação, Caracterização Morfológica e Ótica de Filmes de PEDOT:PSS Depositados Sobre ITO.	51
3.1.2 – Caracterização Elétrica de um Filme de PEDOT:PSS e de um PLED ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al.	56
3.2 – Utilização de Filmes de Poli(estireno-co- <i>p</i> -estireno sulfonado) PS-co-SS e Derivados como Camada Transportadora de Elétrons (ETL).	61
3.2.1 – Caracterização Morfológica e Elétrica dos Ionômeros.	64
Capítulo 4 – ESTUDO DA INJEÇÃO DE CARGA EM DISPOSITIVO DO TIPO ITO/MEH-PPV/Al.	73
4.1 – Fabricação do Dispositivo ITO/MEH-PPV/Al.	73
4.2 – Caracterização Ótica do Dispositivo ITO/MEH-PPV/Al.	78
4.3 – Caracterização Elétrica do Dispositivo ITO/MEH-PPV/Al.	79
Capítulo 5 – CONCLUSÕES.	91
Capítulo 6 – PERSPECTIVA PARA TRABALHOS FUTUROS.	95

REFERÊNCIAS	97
--------------------	-----------

Apêndice	A	–	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA (AC).	103
-----------------	----------	----------	---	------------

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO

Pesquisas na área de dispositivos eletrônicos, em especial na área de dispositivos de semicondutores e de telas para projeção de imagens, têm sido incentivadas nas últimas décadas, visando-se obter produtos com baixo consumo energético, baixo custo e alta eficiência.

Os materiais semicondutores inorgânicos foram descobertos no final do século XIX, e mais tarde utilizados na fabricação dos primeiros diodos, inicialmente empregados como sensores para detecção de luz. O maior avanço na área de semicondutores se deu com o invento do transistor em 1947, tendo suas propriedades estudadas a partir 1948^{1,2} por Bardeen, Brattain e Shockley nos laboratórios da *Bell Telephone*, o que conferiu a estes pesquisadores o prêmio Nobel de física do ano de 1952. O maior avanço tecnológico alavancado pelo invento destes dispositivos ocorreu na década de 70, com sua aplicação na construção de microcomputadores, onde substituíram as válvulas, pois os transistores apresentam menores dimensões e consumo de energia.

As telas de projeção de imagens foram desenvolvidas inicialmente por John Logie Baird³ em 1925 e consistiam em dispositivos compostos por um tubo de néon com um disco giratório mecânico que produzia uma imagem vermelha do tamanho de um selo postal. Mais tarde, tubos de raios catódicos (*Cathodic Ray Tubes* - CRT's) foram utilizados por Karl Ferdinand Braun para projetar imagens em uma tela cátodo-luminescente. Atualmente, esta tecnologia está sendo substituída por telas do tipo display de cristal liquido (*Liquid Crystal Displays* - LCD's) e de plasma, que são menos espessas e apresentam alta definição de imagem. Os dispositivos baseados em LCD's necessitam de iluminação, *backlight*, que resulta em grande consumo de energia. Outra desvantagem dos dispositivos LCD e de plasma é que ambos os tipos apresentam baixo ângulo de visão.

O próximo passo rumo ao desenvolvimento de dispositivos dessa natureza, tanto os semicondutores, quanto os de projeção de imagens, é relacionado com o desenvolvimento de materiais e dispositivos poliméricos. Tradicionalmente, os materiais poliméricos tinham suas aplicações na área elétrica e eletrônica como materiais de isolamento elétrica, pois apresentavam elevada resistividade elétrica combinada com facilidade de processamento. No início dos anos 70 descobriu-se que o poli(fluoreto de vinileno) (PVDF) apresentava ferroeletricidade intrínseca, conseqüentemente alta atividade piro e piezelétrica. Esta descoberta possibilitou a aplicação destes materiais em transdutores eletroacústicos e detectores piroelétricos.

Uma grande revolução no estudo dos materiais poliméricos ocorreu em 1977 quando acidentalmente, no laboratório do Prof. H. Shirakawa, foram produzidos filmes de poliacetileno dopado que apresentavam um brilho metálico e outras características diferentes das até então conhecidas, por exemplo, alta condutividade elétrica⁴. Esse fato chamou a atenção do Prof. MacDiarmid que, junto com o Prof. Shirakawa e o Prof. Heeger investigaram diversas propriedades desse novo material polimérico, levando a um grande impacto científico, resultando na concessão do prêmio Nobel de química aos três pesquisadores no ano de 2000. Em seus primeiros estudos, Heeger, MacDiarmid e Shirakawa doparam o poliacetileno com iodo e obtiveram filmes dourados e com valor de condutividade elétrica bilhões de vezes maior que a obtida com o material não dopado. Desde então, despertou-se o interesse por polímeros que têm a sua condutividade muitas vezes aumentada sob dopagem química^{5,6}, de maneira que no início da década de 1980 vários outros polímeros condutores foram sintetizados e estudados.

O emprego do poliacetileno semicondutor em diodos e transistores do tipo FET (*Field Effect Transistor*), no final da década de 1980, abriu novas perspectivas para a utilização desses materiais como elementos ativos em dispositivos eletrônicos⁷. No entanto, a dificuldade em se obter filmes finos e homogêneos, a baixa mobilidade dos portadores de

carga e a instabilidade dos dispositivos, impossibilitaram sua imediata aplicação comercial. Em 1990 outro grande avanço no desenvolvimento de dispositivos poliméricos ocorreu com a confecção de diodos poliméricos emissores de luz, do Inglês, *Polymer Light Emmiting Diodes*, (PLEDs), que foram fabricados pela primeira vez no grupo do Prof. Friend, na Universidade de Cambridge – UK, usando poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV) como camada emissiva⁸. Esse fato consolidou os polímeros conjugados como materiais ativos na eletrônica e opto-eletrônica molecular.

Com o avanço das pesquisas na área, os PLEDs têm apresentado alta eficiência, baixa tensão de operação e emissão em vários comprimentos de onda do espectro visível (correspondendo ao amarelo, laranja, vermelho, verde, azul e violeta)⁹. Esses fatos colocam os dispositivos poliméricos como fortes candidatos a substituir as tecnologias atuais de semicondutores, telas de projeção de imagens e/ou pequenos sinalizadores.

Estima-se que os dispositivos poliméricos irão movimentar em 2008 um montante da ordem de US\$ 8 bilhões só para *displays* e PLEDs sinalizadores. Essa perspectiva tem feito com que grandes companhias como *Kodak*, *Pionner* e *Philips* iniciassem altos investimentos nesse setor. Os principais desafios para a inserção desses novos materiais como elementos de dispositivos componentes de bens de consumo são o aumento da eficiência e do tempo de vida. Para alcançar tal nível de desenvolvimento, muitos trabalhos têm sido publicados tendo em vista a compreensão dos mecanismos de injeção de carga através da interface metal/polímero¹²⁻¹⁷, no desenvolvimento de camadas transportadoras de elétrons e/ou lacunas¹⁶, e compreensão dos mecanismos de injeção de carga entre essas camadas e a camada emissiva polimérica¹⁷⁻²³. O trabalho apresentado nessa dissertação teve como objetivo investigar os mecanismos de injeção de carga nas interfaces de um dispositivo do tipo ITO/polímero luminescente/metal com o desenvolvimento de um modelo teórico onde considera-se a natureza desordenada do material assim como as possibilidades de injeção de

carga via *hopping* e tunelamento. Foram estudados também os efeitos na eficiência e tempo de vida desse tipo de dispositivo, com a adição de camadas transportadoras de lacunas, além da investigação dos processos de transporte de carga através de uma camada transportadora de elétrons. Foi estabelecido relação entre as propriedades do material que compõe a camada transportadora e o aumento da eficiência do dispositivo.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo apresentamos uma revisão sobre os trabalhos desenvolvidos nas áreas de polímeros conjugados (subseção 2.1), PLEDs (subseção 2.2) e sobre os métodos de caracterização elétrica de dispositivos (subseção 2.3). Incluímos neste último, os modelos teóricos que vêm sendo utilizados na interpretação dos mecanismos de injeção de carga em dispositivos polimérico emissores de luz, o que constitui um dos focos de estudo deste trabalho de mestrado.

2.1 – Polímeros Conjugados

Em seu livro intitulado física III: *Mecânica cuántica*²³, Feynman descreve um modelo simplificado, baseado no formalismo dependente do tempo, para uma ligação química entre dois átomos de hidrogênio e para um arranjo unidimensional de átomos do mesmo elemento. O modelo proposto, que pode ser estendido para ligações químicas entre outros átomos (mesmo no caso de ligações entre átomos distintos), há uma abertura da degenerescência quando ocorre a ligação entre dois átomos. Aos estados moleculares oriundos desta abertura da degenerescência dá-se o nome de orbitais ligante (σ) e anti-ligante (σ^*) da molécula. O nome tem origem na natureza estável do primeiro e instável do segundo. Para um arranjo com maior número de átomos, o número de novos orbitais é o mesmo que o de átomos ligados, como mostra a **figura 2.1**. Para uma ligação química de muitos átomos arranjados unidimensionalmente, o número de estados é tão grande, que a diferença de energia entre níveis seqüentes pode ser desprezível. Sendo assim há, neste caso, uma banda de energia.

Figura 2.1. Diagrama esquemático das energias do orbital atômico e de moléculas compostas por 2, 3 e infinitos átomos do mesmo elemento.

Nos anos de 1976 e 1977, Piroux e colaboradores publicaram dois trabalhos onde usando a técnica de *X-ray Photo-Electron Spectroscopy* (XPS), determinaram a energia dos orbitais ligantes das ligações σ dos carbonos de alcanos contendo entre 2 e 36 átomos de carbono ligados^{24,25}. Com estes trabalhos, pôde-se observar a existência da abertura da degenerescência dos níveis energéticos dos orbitais atômicos, e também inferir que estas aberturas são tão numerosas quanto o número de átomos ligados. Além disso, determinou-se que para um número de 36 átomos de carbono ligados já se obtém uma banda de energia muito próxima da determinada teoricamente para infinitos átomos, indicando que mesmo para polímeros de baixo peso molecular há formação de bandas de energia.

Sabe-se de longa data que foi através do modelo de bandas de energia que se alcançou a explicação unificada sobre as naturezas isolante, condutora e semicondutora elétrica dos materiais²⁶. No caso dos materiais poliméricos, a propriedade de isolamento elétrico tem origem na completa saturação dos carbonos da cadeia polimérica, ou seja, cada um dos átomos está ligado a quatro outros átomos. Como consequência da saturação dos átomos de

carbono, as ligações químicas são do tipo σ (frontal). Isso implica em uma banda de valência completamente preenchida e em uma banda de condução completamente vazia com um *gap* de energia (*energy gap*) entre estas bandas da molécula superior a 6 eV²⁷ (muito elevado), o que caracteriza tais materiais como isolantes. Para que ocorra uma transição eletrônica entre estas bandas, seria necessária uma grande energia, o que resultaria em uma permanente degradação das moléculas, aniquilando irreversivelmente as ligações que garantem sua coesão.

Nos polímeros conjugados, por sua vez, os átomos de carbonos apresentam ligações que se alternam em duplas e simples²⁸, resultando, para cada carbono, num total de duas ligações σ e uma ligação π , oriunda dos orbitais p_z . Para um arranjo de muitos átomos com tais ligações, a banda de energia oriunda do orbital p_z estaria semi-preenchida caso as ligações σ e π tivessem o mesmo tamanho, fato que conferiria ao polímero propriedades condutoras. Entretanto, as ligações σ e π apresentam diferentes tamanhos, e sendo assim, devemos considerar células unitárias contendo dois átomos de carbono. Neste caso, as bandas oriundas dos orbitais π e π^* , que resultam da abertura da degenerescência dos orbitais p_z , são: uma completamente preenchida e a outra completamente vazia, que não se interceptam, resultando em um novo *gap* de energia com energia em torno de 1,5 eV, o que confere a esses materiais propriedades semicondutoras. Neste caso, há a possibilidade de excitação de elétrons de uma banda de energia à outra, sem que haja destruição das moléculas. O diagrama esquemático apresentado na **figura 2.2** mostra o desdobramento do orbital p_z do carbono para uma ligação π , assim como as bandas de energias que se formam a partir desses orbitais pela repetição dos meros acetileno.

Figura 2.2. Diagrama esquemático dos níveis energéticos do orbital p_z do carbono, da dupla ligação do acetileno e do poliacetileno.

Podemos observar também na **figura 2.2** dois estados das bandas de energia que recebem os nomes de HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Estes estados representam, respectivamente, o estado de mais alta energia da banda de valência e o estado de menor energia da banda de condução. No processo de excitação, de maneira simplificada, um elétron é excitado do nível energético HOMO a um estado da banda de condução. Na emissão, esse elétron decai do LUMO ao seu estado inicial, perdendo parte de sua energia em forma de luz e/ou vibração das cadeias poliméricas (fônons). Como o estado quântico que será ocupado por um elétron excitado depende da energia da fonte de excitação, este pode ser um estado de maior energia que o LUMO do material. Neste caso, antes de decair a seu estado inicial (HOMO) o elétron excitado perde energia através de decaimentos entre estados da banda de condução do material para se estabilizar no LUMO. Deste modo, quando a transição entre bandas ocorre, a energia emitida é, em princípio, a energia de *gap* do material.

Quando um éxciton - par elétron-lacuna ligados por atração eletrostática - é gerado, é assegurada a nulidade da carga elétrica total da cadeia. Fica implícito na afirmação anterior que a ocupação (desocupação) parcial de um orbital π^* (π) não caracteriza a geração de

portadores deslocalizados como ocorre no caso de um semicondutor inorgânico, mas sim a geração de defeitos na cadeia polimérica, com certa localização (localizado entre 5 e 10 átomos^{29,30}), e energia no meio do *band gap*. No caso do trans-poliacetileno, há geração de um sóliton (defeito bastante localizado) que resulta de uma cadeia com duas configurações distintas, mas de mesma energia, separadas pelo defeito, como mostra a **figura 2.3**.

Figura 2.3. Duas configurações de uma cadeia de poliacetileno divididas por um sóliton.

A geração de um sóliton, em polímeros onde não é possível a estabilidade energética como no trans-poliacetileno, implica na geração de um anti-sóliton. Nestes polímeros conjugados, com muitos carbonos por célula unitária, onde não é possível uma mudança estrutural que se estenda simetricamente por toda a cadeia, a mudança estrutural oriunda da geração de um éxciton deve estar confinada em uma região do espaço menos limitada que a de um sóliton o que significa que esta região deve ser habitada tanto pelo sóliton quanto pelo anti-sóliton, como mostra a **figura 2.4**. A esse defeito “localizado” dá-se o nome de pólaron que pode ser neutro, carregado positivamente ou negativamente, assim como pode apresentar spin nulo, *up* ou *down*. Além disso, devido à pequena largura das bandas em materiais poliméricos, a transição eletrônica é mais lenta que a reorganização estrutural intra e intermolecular, e deste modo os pólarons apresentam energia situada no interior do *band gap*. O processo pelo qual se obtém pólarons eletricamente carregados é a ocupação (desocupação) parcial do orbital π^* (π) por dopagem química sob ação de agentes oxidantes ou redutores.

Figura 2.4. Esquema de um pólaron negativo em uma cadeia de poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV).

Os polímeros conjugados, como a maioria dos materiais poliméricos, não são 100% cristalinos. Devido a esta desordem estrutural, a compreensão dos fenômenos físicos observados em sistemas constituídos por tais materiais através de orbitais moleculares e diagramas de bandas, é apenas uma aproximação. Apesar de tal aproximação ter obtido sucesso na interpretação de resultados experimentais e compreensão de fenômenos físicos em materiais poliméricos, é mais realista construir modelos a partir de distribuições de níveis energéticos que levem em consideração a expressiva desordem destes materiais.

2.2 - Propriedades Opto - eletrônicas de Dispositivos Poliméricos Emissores de Luz com Camada Ativa de poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV) e Derivados.

Em 1987 Tang e Slyke fabricaram nos laboratórios de pesquisa da *Kodak*, o primeiro dispositivo orgânico emissor de luz³¹. Esse dispositivo, baseado em moléculas orgânicas de baixo peso molecular, apresentava alta eficiência e baixa tensão de operação. Em 1990, com a descoberta da eletroluminescência em materiais poliméricos nos laboratórios da universidade de *Cambridge* – UK, esses materiais foram inseridos no grupo dos materiais promissores à fabricação de telas planas de projeção de imagens. O grande impacto científico dos dispositivos emissores de luz orgânicos se deve ao fato destes materiais apresentarem emissão

própria, alta eficiência luminosa, alto ângulo de visão, grande contraste, baixo consumo, e possibilidade de composição de telas policromáticas flexíveis de grande área e pequena espessura³². Tais características são expressivas vantagens sobre os dispositivos convencionais de projeção de imagens (LCD's e CRT's).

A partir da criação dos primeiros dispositivos poliméricos emissores de luz, muitos outros trabalhos foram desenvolvidos, abrindo possibilidade de aplicação destes materiais em outros segmentos da área de dispositivos eletrônicos poliméricos, como na construção de sensores químicos³³, células fotovoltaicas³⁴ e transistores³⁵.

A estrutura básica de um OLED (*Organic Light Emmiting Diode*), seja ele SM-OLED (*Small Molecule Organic Light Emmiting Diode*) ou PLED (*Polymer Light Emmiting Diode*), consiste em um filme fino de um material orgânico emissor de luz localizado entre dois eletrodos, como mostra a **figura 2.5**. Apesar de apresentarem mesma estrutura, a deposição de camadas poliméricas requer menos etapas de processamento e é menos complexa que a deposição de camadas de moléculas pequenas. Além disso, as moléculas pequenas, por serem depositadas por evaporação, apresentam menor definição de *pixel*, o que as coloca em desvantagem em relação aos materiais poliméricos.

Figura 2.5. Estrutura básica de um PLED.

A conversão de energia elétrica em energia luminosa por um material polimérico tem origem na recombinação de elétrons injetados no orbital molecular π^* da cadeia, com lacunas injetadas no orbital π , que por formação de pólarons apresentam energias no interior do *band gap*. Entretanto o comprimento de onda da luz emitida está relacionado com a diferença de energia entre os orbitais π e π^* , podendo, deste modo, ser controlado através do grau de conjugação da cadeia polimérica.

É comumente citada como uma desvantagem dos materiais poliméricos em relação aos materiais compostos por moléculas pequenas, o fato dos polímeros apresentarem unicamente fluorescência, ou seja, apenas transições de estados singletos³⁶. Já existem, contudo, pesquisas onde foi identificada fosforescência³⁷ (transições entre estados tripleto) nestes materiais, o que mostra que sua eficiência máxima pode ser maior do que 25%, como se acreditava. Atualmente, a eficiência externa dos PLEDs ainda está distante de seu limite máximo.

Para que ocorra uma eficiente injeção de carga nos dispositivos poliméricos e, conseqüentemente, uma eficiente emissão de luz, é necessário que o nível de Fermi do ânodo esteja emparelhado, em energia, como o HOMO do polímero. Além disso, o material que compõe o ânodo deve apresentar transparência para que ocorra a transmissão da luz gerada. Deste modo, o material indicado para utilização como ânodo é o óxido de estanho e índio, ou ITO (*indium tin oxide*) que apresenta boa transparência na região do visível e nível de Fermi próximo ao desejado quando tratado, por exemplo, com plasma de oxigênio^{38,39}. No caso do cátodo busca-se, também, um emparelhamento do nível de Fermi do metal ou composto metálico com o LUMO do polímero. Os materiais mais indicados para tal finalidade são, o cálcio e o magnésio, entretanto estes materiais apresentam alta reatividade, diminuindo seu potencial de aplicação. Uma ampla gama de possibilidades é proposta, como compostos metálicos (ligas de Mg/Ag⁴⁰, Al combinado com metais alcalinos⁴¹, camadas de LiF^{39,42,43}, CsF⁴⁴, MgO, Al₂O₃⁴⁵ e NaCl⁴⁶) e camadas transportadoras de elétrons^{47,48}. As camadas

transportadoras também vêm sendo amplamente empregadas no auxílio à injeção de lacunas^{49,50}. Neste caso, tal camada tem a finalidade de regularizar a superfície do substrato onde se deposita o material emissor de luz, inibir a difusão de índio da camada de ITO para a camada polimérica emissiva, prevenindo sua degradação⁵¹, e auxiliar na injeção de lacunas no nível HOMO da camada emissiva.

O tempo de vida dos PLEDs ainda é um problema para sua aplicação comercial. O baixo tempo de vida é atribuído à degradação intrínseca do material. Melhores valores de tempo de vida podem ser obtidos utilizando-se processamento em *glove box* com atmosfera inerte e controlada, instaladas em salas limpas de alta qualidade, metalização em alto vácuo, e encapsulamento. Outro grande desafio tecnológico à fabricação de telas policromáticas baseadas em materiais poliméricos é sua deposição com grande definição de píxel. Este problema tem sido solucionado utilizando-se deposição por jato de tinta (*ink-jetting*), como desenvolvido pelas empresas CDT (*Cambridge Display Technology*), Seiko e Epson desde 1996 e pela deposição de blendas poliméricas com emissão branca⁵². A luz branca emitida, neste caso, é separada em vermelha, verde e azul por dispositivos do tipo “filtro de cor” utilizados em telas LCD’s. Como última alternativa tem-se a fabricação de telas policromáticas utilizando-se foto-litografia de filmes poliméricos reticuláveis por luz UV⁵³. Os dois últimos processos apresentam maior simplicidade que o método jato de tinta, pois a deposição é feita por centrifugação, que requer um instrumental menos sofisticado.

Na busca de solução aos atuais problemas no desenvolvimento dos PLEDs, torna-se indispensável o entendimento dos fenômenos físicos que regem esta categoria de dispositivos eletrônicos. No trabalho de Burroughes, o autor atribui a propriedade de diodo do dispositivo à diferença de magnitude das barreiras de potencial das diferentes interfaces eletrodo-polímero, que têm origem na disparidade entre os níveis energéticos do polímero e os níveis de Fermi dos eletrodos. A discussão que se segue, de forma inevitável, é a respeito de qual o

processo que leva à injeção de carga através de tais barreiras. O trabalho desenvolvido por Parker no ano de 1994 estabeleceu que para altos valores de campo elétrico aplicado a injeção de portadores de carga em PLEDs com camada emissiva de MEH-PPV através do mecanismo de tunelamento Fowler-Nordheim⁵⁴. Parker determinou também, através da utilização de eletrodos metálicos de diferentes composições, que a característica de diodo realmente tem origem nas barreiras de potencial das junções metal/polímero, observando uma estreita relação entre a eficiência do dispositivo e a intensidade da barreira de potencial da junção metal/polímero.

Para um dispositivo contendo eletrodos de ITO e Au (materiais com níveis de Fermi muito próximos ao nível HOMO do MEH-PPV, Parker mostrou que a corrente elétrica não varia significativamente com a temperatura). Foi verificado também que quando o eletrodo de Au é substituído por um eletrodo de Ca, que apresenta uma barreira de potencial próxima ao nível LUMO do MEH-PPV, observa-se uma tênue dependência entre a corrente elétrica e a temperatura (que foi explicada no ano de 1997 por Koehler e Hummelgen⁵⁵).

De acordo com Santos e colaboradores, para um PLED com alumínio como cátodo metálico, observa-se variação da corrente elétrica com a temperatura apenas para a polarização direta. Nestas condições, os autores propuseram o modelo de barreira Schottky para explicar a injeção de portadores de carga na camada ativa do dispositivo e determinaram, através da aproximação teórica dos resultados, que a barreira de potencial da junção cátodo-polímero é de 0,29 eV.

Meier e colaboradores investigaram as propriedades elétricas de um dispositivo com camada emissiva de PPV contendo eletrodos de ITO e Al, através da técnica de espectroscopia de impedância com varredura em frequência. Os autores determinaram que a injeção de carga na junção metal/polímero se dá por injeção Schottky. Para isso assumiu-se

que para uma barreira Schottky a variação da capacitância com a voltagem DC aplicada segue a lei apresentada na equação (2.1).

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_D - V)}{A^2 e k \varepsilon_0 N_V} \quad (2.1)$$

Onde C é a capacitância do dispositivo quando excitado com campo elétrico de baixa frequência, V é a tensão elétrica aplicada, V_D é a tensão de operação, A é a área do dispositivo, N_V é a densidade volumétrica de estados, e é a carga do elétron, ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo e k é a constante dielétrica da camada emissiva.

Como já mencionado, os polímeros conjugados apresentam grande desordem, o que torna os modelos que tratam de níveis energéticos bem definidos, uma aproximação distante da realidade. No ano de 1988, V. I. Arkhipov desenvolveu um modelo teórico que leva em consideração a atração elétron-carga imagem de interface⁵⁶, além de uma distribuição de níveis energéticos, para descrever os estados localizados da camada ativa polimérica. Arkhipov propõe em seu trabalho que tanto a injeção de carga, como a condução através da camada ativa polimérica são do tipo *hopping*. O trabalho desenvolvido trata da injeção de um único tipo de portador de carga que ocorre através de um único mecanismo de injeção, *hopping* (fortemente dependente da temperatura). Deste modo, tal modelo apresenta uma interpretação satisfatória dos resultados apenas para polarização direta.

Neste trabalho de mestrado, propomos um modelo mais geral onde a injeção de um único tipo de portador de carga em um sistema desordenado ocorre através de dois diferentes mecanismos, *hopping* e tunelamento. Este modelo é mais realista, pois pode ajustar as curvas J vs. F (densidade de corrente vs. campo elétrico) para os casos de polarização direta e reversa. Os resultados referentes a esse novo modelo são apresentados e discutidos no capítulo 4.

2.3 – Aspectos Teóricos de Caracterização Elétrica de Dispositivos Poliméricos em Campos Estacionários.

Um dos mais elementares modelos teóricos para a condutividade elétrica de materiais é expresso nas equações (2.2) e (2.3)⁵⁷, que descreve bem a condução de elétrons em materiais onde haja uma pequena interação entre estes portadores de carga e os núcleos atômicos. Por este motivo, este modelo é uma excelente aproximação para a condução eletrônica em materiais onde há uma grande densidade de elétrons “livres[†]” (metais). Na expressão matemática que descreve este modelo, equações (2.2) e (2.3), τ é o tempo médio entre colisões eletrônicas, μ_0 e n_0 são, respectivamente, a mobilidade eletrônica e a densidade de elétrons com mesma mobilidade e m^* é a massa efetiva do elétron, que consiste em uma aparente mudança de massa devido a interação (mesmo quando fraca) destes com os núcleos atômicos.

$$g = en_0\mu_0 \quad (2.2)$$

$$\mu_0 = \frac{e}{m^*} \tau \quad (2.3)$$

Para um material amorfo, um modelo mais realista e geral consideraria portadores de carga seguindo uma distribuição de valores de mobilidades, como descrito na equação (2.4). É importante ressaltar que nessa equação, por ter sido considerado um número N_V de grupos de portadores de carga com densidade n_i e mobilidade μ_i , pode-se descrever a condução não

[†] O termo elétrons livres é muito utilizado na literatura, entretanto não condiz com as propriedades físicas de um material e/ou dispositivo eletrônico. Mesmo em modelos onde é considerada uma grande densidade volumétrica de elétrons de alta mobilidade, é levada em consideração uma massa efetiva destes portadores de carga. O termo massa efetiva é uma consideração teórica que entende como mais massivos os portadores de carga que estão vinculados a um potencial atrativo (por exemplo, o potencial coulombiano existente em uma interação elétron – núcleo). Por este fato se esclarece que, em casos não-ideais (portadores de carga em espaço livre), não há portadores de carga não interagentes (livres).

somente em um único material, como também em um dispositivo onde a condutividade total se dá através da superposição (arranjo em paralelo) dos mecanismos de transporte e/ou injeção de carga das diversas camadas e interfaces do mesmo.

$$g = e \sum_{i=0}^{N_V} \mu_i n_i \quad (2.4)$$

A expressão para a mobilidade elétrica apresentada na equação (2.4) não é, necessariamente, descrita por um modelo de elétrons livres. Em materiais desordenados é muito comum ocorrer condução por mecanismo *hopping*⁵⁸, que consiste no salto dos portadores de carga de um estado localizado a outro estado localizado vizinho, com auxílio de uma ativação térmica (do tipo Boltzmann). A razão de saltos, ν , de portadores de um sítio de energia E_s a um estado de energia E_t é definida como uma função da frequência de salto, ν_0 , multiplicada pela função exponencial do parâmetro de *hopping*, u , como segue[‡]:

$$\begin{aligned} \nu &= \nu_0 \exp(-u) \\ u &= 2 \frac{1}{\gamma} r + \frac{E_t - E_s}{k_B T} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Onde, r é a distância de salto, γ é o comprimento de correlação eletrônica, T é a temperatura e k_B é a constante de Boltzmann.

Na prática, medidas da condutividade elétrica são efetuadas através da aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos, cátodo e ânodo, que são depositados sobre a

[‡] É importante ressaltar que a equação (2.5) se aplica apenas ao caso mais simples onde não há estados localizados promovidos por meio de dopagem, por exemplo. No caso onde há a presença desses estados é considerado mais um termo do tipo $+\frac{\Delta_S}{k_B T}$ somado ao parâmetro de *hopping* onde Δ_S representa a energia de ativação térmica dos estados localizados, causando uma variação na energia de ativação total do material.

amostra. Em amostras metálicas os contatos elétricos são ôhmicos. Em semicondutores inorgânicos ou polímeros conjugados, estes contatos podem ou não ser ôhmicos, dependendo do quão próximo são os níveis energéticos da amostra e os níveis de Fermi dos eletrodos metálicos⁵⁹. Para materiais isolantes, estes contatos não são ôhmicos⁶⁰.

No caso de isolantes perfeitos não há portadores de carga “livres”, entretanto pode haver condução de portadores de carga que são injetados através dos eletrodos metálicos. Contudo, quando há uma alta concentração destes portadores, estes geram um campo elétrico capaz de influenciar a injeção de portadores seqüentes. O modelo que descreve este mecanismo é o modelo da corrente limitada por carga espacial (SCLC - *Space Charge Limited Current*) que pode ser aplicado na interpretação das propriedades elétricas de dispositivos poliméricos, onde há injeção de carga através de um eletrodo metálico com nível de Fermi desemparelhado com os níveis energéticos do polímero, como mostra a figura 2.6.

Figura 2.6. Diagrama esquemático das bandas de energia para um contato injetor em equilíbrio térmico com um isolante que não apresenta armadilhas profundas.

A equação (2.6) representa matematicamente o modelo SCLC, entretanto, este modelo não é muito realista, já que leva em consideração a existência de apenas um tipo de portador de carga e um material isento de armadilhas profundas.

$$J = \frac{9}{8} k \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (2.6)$$

Onde, V é a tensão elétrica aplicada, L é a espessura da amostra, k é a constante dielétrica do material e μ é a mobilidade dos portadores de carga injetados.

Em um material com estados localizados com energia no *band gap* o diagrama esquemático do arranjo de energias é semelhante ao apresentado na figura 2.7, onde os pontos representam as armadilhas ocupadas.

Figura 2.7. Diagrama esquemático das bandas de energia para um contato injetor em equilíbrio térmico com um isolante que apresenta armadilhas profundas para injeção eletrônica.

Com origem em uma distribuição de estados localizados tem-se a relação entre a densidade de corrente e a diferença de potencial externa como mostra a equação (2.7).

$$J = N_V e \mu \left(\frac{k \epsilon_0}{e N_V} \right)^z \frac{V^{z+1}}{L^{2z+1}} C(z) \quad (2.7)$$

$$C(r) = z^z (2z + 1)^{z+1} (z + 1)^{-(2z+1)}$$

onde $z = \frac{T}{T_C}$. T_C é uma constante característica dada pela distribuição de energias das armadilhas; $N_0 = N_V \exp\left(\frac{\epsilon_t}{k_B T}\right)$, é a densidade de portadores armadilhados, sendo ϵ_t a energia característica da distribuição de armadilhas; N_V é a densidade volumétrica de estados desocupados do material. Vale a observação de que quando $\epsilon_t = 0$ e $T = T_C$, ou seja, ausência de armadilhas, a equação (2.7) se reduz a equação (2.6).

De forma geral, o modelo SCLC não oferece um bom ajuste dos resultados obtidos para dispositivos de semicondutores orgânicos, devido a sua não tão alta densidade de estados ocupados. O modelo teórico utilizado na compreensão dos mecanismos de injeção de carga, em especial em junções metal semicondutor (barreiras de potencial tênues), é o modelo de emissão termiônica de Richardson-Schottky¹⁰ (RS). Em muitos casos a este modelo associa-se a atenuação da barreira de potencial da interface por efeito de campo análogo[‡] ao efeito Poole-Frenkel⁶¹ onde a energia de ativação, ϕ , de uma injeção termicamente ativada decai com a aplicação de um campo elétrico segundo a função:

$$\phi = \Delta - \left(\frac{e^3 F}{4\pi k \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

Onde, Δ é a magnitude da barreira de potencial a campo nulo e F é o campo elétrico aplicado.

A forma funcional da densidade de corrente obtida no modelo RS quando considerada tal atenuação da barreira de potencial é a descrita na equação (2.9).

[‡] O efeito de atenuação de barreiras de potencial por efeito de um campo elétrico externo foi desenvolvido por Frenkel para explicar a atenuação das barreiras de potencial no volume de um material. Entretanto, tal efeito é observado em interfaces e sua expressão matemática é deduzida sob as mesmas considerações físicas e, conseqüentemente, apresenta a mesma forma funcional. Sendo assim, o termo Poole-Frenkel vem sendo amplamente utilizado para descrever tal atenuação, mesmo não tendo sido originalmente deduzido para interpretação de problemas de interface.

$$J_{RS} = H.T^2 \exp \left[- \frac{\left(\Delta - \left(\frac{e^3 F}{4\pi k \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \right)}{k_B T} \right] \quad (2.9)$$

Como pode ser observado na equação (2.9), além da relação do tipo Arrhenius entre a densidade de corrente elétrica e a temperatura, há um pré-fator com dependência T^2 . Essa dependência tem origem no momento dos portadores de carga quando estão inseridos em estados estendidos de energia. Entretanto, em sistemas com estados localizados, observados em materiais desordenados, a dependência do tipo T^2 , do pré-fator, é negligenciável, de forma que neste caso tal pré-fator é descrito apenas por um termo constante, H .

Em relação, ainda, ao estudo da injeção de portadores de carga através de uma barreira de potencial de interface, podemos citar o modelo de tunelamento Fowler-Nordheim (FN). Neste modelo é considerada uma barreira de potencial triangular, como mostra a **figura 2.8**, já que com a aplicação de um campo elétrico externo, é esta a forma que os níveis energéticos dos dispositivos assumem. Quando se considera o efeito de carga imagem neste sistema, a barreira de potencial não apresenta mais a forma triangular, porém este efeito não é assumido no modelo de Fowler-Nordheim, pois sob tal consideração o problema não apresenta solução analítica^{62,63}.

Figura 2.8. Diagrama de energias de um dispositivo polimérico sob um campo elétrico externo.

A relação matemática entre a densidade de corrente de tunelamento e o campo elétrico aplicado segundo o modelo de Fowler-Nordheim está expressa na equação (2.10).

$$J_{FN}(E) = BF^2 \exp\left(\frac{-4\sqrt{2m^*}\Delta^{\frac{3}{2}}}{3\hbar eF}\right) \quad (2.10)$$

Onde B é uma constante empírica.

Na busca do entendimento dos processos pelos quais ocorrem a injeção de carga na camada emissiva polimérica e como essa carga é conduzida no volume de um PLED, utiliza-se a superposição destes modelos já conhecidos: SCLC, RS e FN. Entretanto, não existe um modelo teórico que explique satisfatoriamente o comportamento J vs. F (I vs. V) de um PLED para um grande intervalo de campo e temperatura, e em ambos os modos de polarização. Neste caso, as curvas experimentais apresentam regiões dependentes e regiões independentes da temperatura.

Scott e Malliaras desenvolveram, em 1999, um modelo que chamaremos de SM, onde considera-se efeitos de interface associados aos efeitos de volume. Nesse modelo, a densidade de corrente de injeção é dada pela equação (2.11).

$$J_{inj} = 4\psi^2 N_V e \mu F \exp\left[\frac{-\Delta}{k_B T}\right] \exp\left[f^{\frac{1}{2}}\right] \quad (2.11)$$

Onde ψ é uma função que depende fracamente do campo elétrico⁶⁴ e traz implícita a variação da mobilidade dos portadores de carga com o campo elétrico aplicado. N_V é a densidade de estados ocupáveis no polímero e Δ a altura da barreira Schottky da interface. O fator $f = \frac{e^3 F}{4\pi k \epsilon_0 (k_B T)^2}$ é a representação matemática da diminuição da barreira Schottky devido à aplicação de um campo elétrico externo. Uma das principais vantagens desse modelo é de ajustar melhor os valores da mobilidade dos portadores de carga, comparando-se com valores obtidos pela técnica de tempo de voo, pois neste caso considera-se que há a possibilidade de um portador de carga injetado se recombinar com a sua carga imagem (situada no eletrodo).

Outro modelo que explica os mecanismos de injeção de carga em uma barreira metal/polímero, considerando a probabilidade de recombinação (portador injetado – carga imagem), é o modelo de Arkhipov. Neste modelo considera-se a injeção dos portadores de carga do nível de Fermi do eletrodo para um estado localizado que dista de x_0 da superfície polimérica, levando em consideração a possibilidade de haver um retorno deste portador à carga imagem gerada no metal. O potencial ao qual um portador de carga está submetido, segundo o modelo de Arkhipov, é o descrito pela equação (2.12), onde a intensidade da barreira de potencial (Δ) é acrescida de mais dois termos. O primeiro termo tem origem na atração entre o elétron (lacuna) injetado no polímero, e a lacuna (elétron) resultante da evasão

destes portadores de carga do metal que compõe o eletrodo; o segundo termo é devido à variação do potencial ao longo da amostra (devido a aplicação de um campo elétrico externo); e o termo E' representa a energia termodinâmica do sistema. Neste caso F é a intensidade do campo elétrico externo e ε a permissividade do material polimérico.

$$U(x, E') = \Delta - \frac{e^2}{16\pi\varepsilon x} - eFx + E' \quad (2.12)$$

É proposto neste modelo que devido à desordem dos materiais poliméricos haja uma distribuição gaussiana de níveis HOMO e LUMO⁶⁵. Conseqüentemente, as barreiras de potencial nas interfaces também seguem tal distribuição com variância σ (equação (2.13)), onde o nível de Fermi do eletrodo está a uma distância Δ do centro desta distribuição gaussiana.

$$g(E) = \frac{N_s}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(\Delta - E)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (2.13)$$

Onde N_s é a densidade superficial de estados, σ é a dispersão da distribuição e E é a energia.

No caso da injeção *hopping* através de uma barreira de potencial, a razão de saltos de portadores de um sítio de energia E_s a um estado de energia E_t é proporcional à frequência de salto, ν_0 , e definida como uma função exponencial do parâmetro de *hopping*, u , como segue:

$$\nu = \nu_0 \exp(-u)$$

$$u = 2\gamma r + \begin{cases} 0, & E_t < E_s \\ \frac{E_t - E_s}{kT}, & E_t > E_s \end{cases} \quad (2.14)$$

A corrente elétrica de injeção via *hopping* fica definida por.

$$J = eN_s \nu_0 \int_a^\infty dx_o \exp\left(-2\frac{1}{\gamma}x_o\right) w_{esc}(x_o) \int_{-\infty}^\infty dE' Bol(E') g[U_o(x_o) - E'] \quad (2.15)$$

onde a é o menor valor de x_o , w_{esc} é a probabilidade de escape (de um portador não se recombinar com sua carga imagem) e a função $Bol(E)$ é a equação de Boltzmann matematicamente definida como:

$$Bol(E) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) & \text{para } E > 0 \\ 1 & \text{para } E < 0 \end{cases} \quad (2.16)$$

Para calcular a probabilidade de escape utiliza-se a equação de Fokker-Planck associada à lei de difusão de Einstein, resultando na equação (2.17) para a densidade de corrente.

$$J = eN_s \nu_0 \left\{ \int_a^\infty dx \exp\left[-\frac{e}{k_B T} \left(Fx + \frac{e}{16\pi\epsilon x}\right)\right] \right\}^{-1} \times$$

$$\int_a^\infty dx_o \left\{ \exp\left(-2\frac{1}{\gamma}x_o\right) \int_a^{x_o} dx \exp\left[-\frac{e}{k_B T} \left(Fx + \frac{e}{16\pi\epsilon x}\right)\right] \right\} \int_{-\infty}^\infty dE' Bol(E') g[U(x_o) - E'] \quad (2.17)$$

Nos atuais modelos para a injeção de carga em PLEDs, é desprezada, em alguns casos, a natureza desordenada dos materiais poliméricos, e em outros, a possibilidade de que haja injeção de carga por tunelamento. Esse fato é importantíssimo para o trabalho aqui desenvolvido (capítulo 4), pois isto representa uma lacuna a ser preenchida no estudo da física dos dispositivos eletrônicos orgânicos.

No capítulo 3 são apresentados os estudos de caracterização elétrica de camadas transportadoras em PLEDs, através de medidas de espectroscopia de impedância. Para maior clareza, os conceitos teóricos referentes à caracterização AC são apresentados em detalhes no apêndice A.

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ELÉTRICA DE CAMADAS POLIMÉRICAS UTILIZADAS COMO *TRANSPORT LAYER*

Com o objetivo de aumentar a eficiência dos dispositivos eletrônicos poliméricos, vários materiais têm sido utilizados como camada de transporte* (*Transport Layers*) entre os eletrodos e a camada emissiva dos PLEDs. Neste capítulo, apresentamos um estudo acerca de dois materiais utilizados como *transport layers*: o poli(3,4-etilenodioxithiofeno) : poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS), que tem sido utilizado como camada transportadora de lacunas, ou *Hole Transport Layer* (HTL), e derivados do poliestireno sulfonado, o qual utiliza-se como camada transportadora de elétrons, ou *Electron Transport Layer* (ETL).

3.1 – Utilização do Sistema PEDOT:PSS Como Camada Transportadora de Lacunas (HTL)

3.1.1 – Fabricação, Caracterização Morfológica e Ótica de Filmes de PEDOT:PSS Depositados Sobre ITO.

De maneira geral, o interesse comercial por dispositivos poliméricos emissores de luz se deve ao seu baixo custo e fácil processamento. Entretanto, dispositivos dessa natureza não apresentam grande desempenho e durabilidade, o que tem motivado muitos grupos de pesquisa em busca de soluções para estes problemas. Do ponto de vista das distribuições de níveis energéticos destes dispositivos, não há grande disparidade entre o nível de Fermi do

* A pesar destas camadas auxiliarem a injeção de carga nos PLEDs estas não são camadas ricas em portadores como os eletrodos. Devido a isto tais camadas são chamadas de transportadoras e não injetoras.

eletrodo de ITO e o nível HOMO dos principais polímeros utilizados como camada emissiva, principalmente quando o ITO é tratado como proposto por Kim e colaboradores⁶⁶. Esse fato torna dispensável a utilização de uma camada intermediária entre o eletrodo de ITO e a camada ativa polimérica. Contudo, átomos de índio que compõem o ITO difundem na camada emissiva polimérica, comprometendo o desempenho do dispositivo⁶⁷. Além disso, a irregularidade da superfície do substrato de ITO também prejudica a eficiência do PLED. Para solucionar tais problemas propõe-se a deposição de uma camada polimérica transportadora de lacunas (HTL) de PEDOT:PSS entre o eletrodo de ITO e a camada emissiva. O objetivo é impedir a degradação do polímero luminescente e aumentar a regularidade da superfície de ITO, aumentando-se o tempo de vida do dispositivo.

O PEDOT:PSS utilizado neste trabalho foi fornecido pela *Σ-Aldrich*. Um estudo sistemático foi inicialmente realizado para otimizar o processo de deposição deste material sobre ITO. As deposições foram feitas por centrifugação em diferentes frequências de rotação (2000, 5000 e 8000 rpm). Na **figura 3.1** apresentamos as imagens de AFM (*Atomic Force Microscopy*) das amostras confeccionadas a 2000 rpm. As imagens das superfícies dos filmes de PEDOT:PSS fabricados a 5000 rpm e 8000 rpm foram suprimidas, pois são análogas às apresentadas na **figura 3.1**. Através das imagens dos filmes de PEDOT:PSS determinou-se a rugosidade e espessura para deposições de 2, 5 e 10 gotas de solução padrão do fornecedor. Esses resultados, além dos obtidos para as amostras fabricadas utilizando as demais frequências de rotação, estão apresentados na **tabela 3.1**, e graficamente nas **figuras 3.2(a)** e **(b)**.

Figura 3.1. Imagens de AFM obtidas para filmes de PEDOT depositados por *centrifugação* com rotação de 2000 rpm com 2 (a), 5 (b) e 10 gotas (c).

A rugosidade do substrato de ITO sobre o qual depositamos os filmes de PEDOT:PSS também foi estimada pelas imagens de AFM, sendo de 7,9 nm., como mostrado na **figura 3.3**.

Tabela 3.1 - Rugosidade RMS e espessura dos filmes de PEDOT depositados a partir de 2, 5 e 10 gotas em um substrato de ITO girando a 2000, 5000 e 8000 rpm.

Rotação		2000 rpm		5000 rpm		8000rpm	
Gotas		Rug. (nm)	L (nm)	Rug. (nm)	L (nm)	Rug. (nm)	L (nm)
2		2,9	134	1,2	54	1,0	52
5		1,4	101	1,1	66	4,4	27
10		1,2	113	1,1	71	3,3	30

Figura 3.2. Espessura (a) e rugosidade RMS (b) dos filmes de PEDOT em função da frequência de rotação para deposição de 2, 5 e 10 gotas.

Como podemos observar, a superfície do substrato é suavizada com a deposição dos filmes de PEDOT:PSS. Entretanto, para filmes muito finos (abaixo de 50 nm), a rugosidade da superfície apresenta menor suavização devido ao PEDOT:PSS não recobrir completamente o substrato de ITO, deixando sem recobrimento suas maiores protuberâncias.

Figura 3.3. Imagem de AFM de um substrato de ITO tratado, sem recobrimento de PEDOT:PSS.

Na **figura 3.4(a)** apresentamos os resultados da análise do ângulo de contato em um sistema ITO/MEH-PPV/ar, e na **figura 3.4(b)** o sistema ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/ar. Esse estudo foi efetuado com a deposição de uma gota de aproximadamente 1 μ l da solução de MEH-PPV em clorofórmio (8 mg/ml) sobre os diferentes substratos. O ângulo de contato foi calculado utilizando-se o *software surf tens*, e o resultado foi de 44,56° para o sistema sem a

camada de PEDOT:PSS, e $75,98^\circ$ para o sistema contendo a camada de PEDOT:PSS. Tal fato sugere que a adesão do MEH-PPV é dificultada pela adição desta camada intermediária.

Figura 3.4. Medidas do ângulo de contato nos sistemas: (a) ITO/MEH-PPV/ar e (b) ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/ar.

Na **figura 3.5** (a) apresentamos o espectro de foto-emissão do MEH-PPV e o espectro quantitativo da transmissão[▲] dos substratos compostos por vidro/ITO/PEDOT:PSS, onde a espessura da última camada foi variada. A transmissão da luz em 590 nm (valor próximo ao máximo de emissão do MEH-PPV em 594 nm, **figura 3.5** (a)) para o substrato com camada de PEDOT:PSS foi de 86,9% para espessura de 100 nm, 92,5% para 66 nm e 93,1% para 27 nm.

[▲] O termo transmissão aqui utilizado refere-se a parcela da luz que atravessa o dispositivo. A parcela de luz não transmitida não é necessariamente absorvida, podendo também ter sido refletida.

Figura 3.5. (a) Espectro de foto-emissão do MEH-PPV; (b) Transmissão quantitativa da luz incidente por um substrato composto por PEDOT:PSS depositado sobre um substrato de ITO sobre vidro.

Os valores da transmissão da luz através dos substratos são satisfatórios, principalmente quando se utiliza uma frequência de rotação de 5000 rpm ou maior, na fabricação dos filmes. Além disso, sabe-se que os filmes que melhor recobrem o substrato de ITO são os fabricados com frequência de rotação menor ou igual a 5000 rpm. Destes resultados, conclui-se que a deposição mais indicada à fabricação de PLEDs com camada emissiva de MEH-PPV ocorre em frequência de rotação de 5000 rpm.

3.1.2 – Caracterização Elétrica de um Filme de PEDOT:PSS e de um PLED ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al

A deposição do PEDOT:PSS foi feita pelo método centrifugação utilizando a frequência de rotação de 2000 rpm. Apesar de não ser a melhor frequência para deposição, há necessidade de metalização de eletrodos (sem haver curto-circuito), que só foi possível em filmes mais espessos, fabricados a 2000 rpm.

Na **figura 3.6(a)** apresentamos os gráficos da impedância real e imaginária vs. a frequência do campo elétrico de excitação e na **figura 3.6(b)** apresentamos o gráfico da impedância imaginária vs. impedância real para as medidas de espectroscopia de impedância efetuadas em um dispositivo do tipo ITO/PEDOT:PSS/Al (**figura 3.6 (c)**), através das quais determinamos a condutividade elétrica e a constante dielétrica do dispositivo para diversas temperaturas, como é mostrado na **figura 3.7 (a) e (b)** respectivamente.

(a)

(b)

(c)

Figura 3.6. Impedância real e imaginária vs. frequência do campo elétrico de excitação (a) e impedância imaginária vs. impedância real (b) para as medidas de espectroscopia de impedância efetuadas em um dispositivo do tipo ITO/PEDOT:PSS/Al (c).

Considerando a arquitetura do dispositivo e a natureza dos materiais que o compõem, propomos um modelo teórico para a impedância complexa, composto por uma resistência que

corresponde à resistência elétrica de *bulk* (do eletrodo de ITO) para altas frequências de excitação, R_{Bulk} , em série com um circuito RC paralelo que corresponde à interface (equação 3.1).

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{1 + i\omega RC} + R_{Bulk} \quad (3.1)$$

Na equação (3.1) $i = \sqrt{-1}$, R é a resistência elétrica, e C é a capacitância da interface, ω é a frequência do campo elétrico de excitação. Os parâmetros dos ajustes dos resultados para diversas temperaturas estão apresentados na **tabela 3.2**.

Tabela 3.2 - Parâmetros obtidos do ajuste teórico dos resultados de espectroscopia de impedância pela equação (3.1).

T (K)	R_{Bulk} (Ω)	R (k Ω)	C (nF)
100	82	42,7	4.8
150	61	35,6	5.2
200	51	28,4	5.9
250	39	20,0	6.6
300	33	20,5	8.1

Conhecida a espessura do filme polimérico (≈ 100 nm) e a área de intersecção dos eletrodos (16×10^{-2} cm²), pôde-se calcular a condutividade elétrica e a constante dielétrica do material. Esses resultados estão apresentados graficamente na **figura 3.7**.

Figura 3.7. g vs. T (a) e k vs. T (b) obtidos do ajuste das curvas de espectroscopia de impedância.

Na **figura 3.8** apresentamos o diagrama de Arrhenius, através do qual foi possível determinar que a energia de ativação para o mecanismo de interface é da ordem de 0,01 eV. Este resultado é coerente com o esperado para um material polimérico e embasa a hipótese de que a barreira de potencial de interface para dispositivos contendo PEDOT:PSS é desprezível.

Figura 3.8. Diagrama de Arrhenius dos resultados obtido para o PEDOT:PSS.

Apesar da camada de PEDOT:PSS absorver parte da luz emitida pela camada polimérica eletroluminescente, e de ser mais hidrofóbico que o ITO, a adição de uma camada deste material traz benefícios significativos ao desempenho dos PLEDs. Três PLEDs com camada ativa de MEH-PPV e HTL composta por PEDOT:PSS (**figura 3.9 (d)**) foram fabricados e tiveram suas propriedades comparadas com um dispositivo que não continha HTL. Na **figura 3.9(a)** podemos verificar que por a camada de PEDOT:PSS apresentar um caráter isolante ($g \approx 10^{-5}$ S/cm), há uma redução de cerca de duas ordens de grandeza na corrente elétrica do dispositivo com relação ao que não contém a camada de PEDOT:PSS. Essa redução da corrente elétrica do dispositivo se deve a uma redução da injeção de lacunas (portador majoritário) na camada emissiva do dispositivo eletroluminescente, resultando em um melhor balanceamento dos portadores de carga injetados (elétrons e lacunas). Esse fato confere ao dispositivo maior eletroluminescência para menores valores de corrente elétrica, em toda a região não hachurada do gráfico mostrado na **figura 3.9(b)**. Por atingir uma boa luminosidade a menores valores de corrente elétrica, há um ganho no tempo de vida do dispositivo, como mostra a **figura 3.9(c)**, pois neste caso há um menor acúmulo de carga nas interfaces. Este fato faz com que ocorra uniformização do campo elétrico ao longo do dispositivo, evitando a geração de campos intensos nas interfaces que causam degradação, tanto do polímero eletroluminescente, quanto do eletrodo metálico.

O tempo de meia vida da amostra contendo PEDOT:PSS como HTL foi estimado em torno de 17 h, enquanto que para a amostra que não contém tal camada não foi possível determinar seu tempo de meia vida, já que esta parou de operar em menos de duas horas.

Figura 3.9. (a) Diagrama I vs. V para PLEDs com HTL de diferentes espessuras e sem HTL; (b) Curvas de L vs. I ; (c) L vs. t para os mesmos dispositivos; (d) Diagrama esquemático do dispositivo contendo HTL.

3.2 – Utilização de Filmes de Poli(estireno-co-*p*-estireno sulfonado) PS-co-SS e Derivados Como Camada Transportadora de Elétrons (ETL)

Um dos principais problemas apresentados pelos PLEDs é a dificuldade da injeção de portadores de carga negativa (elétrons) através da interface cátodo/camada emissiva, quando o dispositivo está sob polarização direta. Esse problema é devido à dificuldade dos elétrons

vencerem a barreira de potencial entre o nível de Fermi do metal que compõe o cátodo e o nível energético LUMO do polímero que compõe a camada emissiva, uma vez que esta barreira é da ordem de 1 eV quando utiliza-se metais de baixa reatividade como o alumínio. Além disso, a corrente de injeção eletrônica, neste caso, tem magnitude inferior à de lacunas, pois além de os portadores deste tipo serem menos numerosos, sua mobilidade, em materiais poliméricos, é muito menor que a de lacunas. Para o MEH-PPV a mobilidade eletrônica é cerca de uma ordem de grandeza menor que a de lacunas⁶⁸. Essa diferença de mobilidade assegura que a recombinação de portadores ocorra predominantemente nas proximidades do eletrodo metálico, o que, reduz a eficiência luminosa externa dos dispositivos. Além disso, por efeito de intensificação do campo elétrico nessa região, há uma diminuição no tempo de vida dos dispositivos devido à degradação, tanto da camada emissiva quanto do cátodo metálico, nas redondezas deste eletrodo. Como solução para este problema, têm-se utilizado uma camada transportadora de elétrons entre o cátodo e a camada emissiva do dispositivo. Em primeira instância utilizou-se como ETM (*Electron Transport Material*) o polímero isolante poli(metacrilato de metila), (PMMA)⁴⁷. Devido a um acúmulo de carga positiva na interface camada emissiva/ETM, e negativa na interface ETM/cátodo, há uma deflexão dos níveis energéticos da camada ativa polimérica no sentido de aproximar o nível LUMO desta camada ao nível de Fermi do metal.

O aumento da eficiência dos dispositivos, devido à deflexão dos níveis energéticos com a espessura da camada transportadora de elétrons, e da constante dielétrica dos materiais que as compõe, foram verificadas experimentalmente por Kim e colaboradores e Park e colaboradores⁶⁹, respectivamente. Em ambos os trabalhos, os materiais utilizados como ETM são isolantes. Dentre os materiais estudados por Park destaca-se o poliestireno (PS), com o qual pode-se, através de uma reação de sulfonação, introduzir grupos ionizáveis, obtendo-se um ionômero. Os ionômeros são polímeros com cadeia principal apolar que contêm uma

quantidade relativamente pequena (abaixo de 15%) de grupos ionizáveis. Este material tem sido utilizado como ETM em dispositivos eletroluminescentes e apresenta boas propriedades de transporte de elétrons, tornando os dispositivos eletroluminescentes ainda mais eficientes⁷⁰.

Em um outro estudo envolvendo ionômeros de poliestireno sulfonado (PSS) (**figura 3.10**) (ITO/MEH-PPV/PSS/Al), Kim e colaboradores concluíram que embora esses polímeros contenham íons ($-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$), a corrente elétrica é majoritariamente eletrônica. Contudo, muitas dúvidas ainda existem quanto aos mecanismos pelos quais os ionômeros e outros compostos iônicos podem aumentar a eficiência dos PLEDs. Em estudos recentes, verificou-se que a eficiência dos dispositivos depende fundamentalmente da quantidade de grupos iônicos presentes no ionômero, e da mobilidade das cargas. Por exemplo, um dispositivo típico ITO/MEH-PPV/Al com eficiência de 10^{-3} % pode ter sua eficiência aumentado para 1 % quando adicionada uma camada de ionômero de poliestireno sulfonado contendo 6,7 mol% de grupos sulfônicos (neutralizados com LiOH) entre o polímero eletroluminescente e o eletrodo de alumínio.

Figura 3.10. Estrutura química do poli(estireno-co-*p*-estireno sulfonado).

O ponto de máximo em 6,7 % de sulfonação pode ter origem na atração entre os grupos iônicos. A sulfonação das moléculas ionoméricas induz estados localizados que atuam como armadilhas com energia de ativação em torno de 1 eV⁷¹. Excedida a concentração crítica de grupos ionizáveis, há a formação de agregados apolares que reduzem o acúmulo de

carga nas interfaces camada emissiva/ionômero e ionômero/metal e, conseqüentemente, a injeção de portadores de carga.

Outro aspecto relevante sobre a influência dos ionômeros na eficiência de PLEDs é que polímeros com grupos polares podem também aumentar a adesão dos substratos metálicos⁷² (por exemplo, Al), provocando uma melhora na injeção de carga.

3.2.1 – Caracterização Morfológica e Elétrica dos Ionômeros

Como descrito na subseção anterior, os ionômeros vêm sendo amplamente utilizados como camada transportadora de elétrons em PLEDs, contudo, os mecanismos pelos quais se promove tal injeção são pouco conhecidos. Apresentamos aqui a caracterização elétrica e morfológica de filmes ultrafinos de ionômeros com a finalidade de verificar a influência destas propriedades na melhora do desempenho de PLEDs.

Para possibilitar sua caracterização elétrica e morfológica, fabricamos dispositivos compostos por uma camada de ionômero depositado sobre ITO pelo método de centrifugação (*spin-coating*), à frequência de rotação de 3000 rpm por 90 s. A solução utilizada neste processo tem como solvente metiletilcetona (MEK), e concentração de 0,5 mg/ml. Após a deposição do material polimérico o dispositivo é colocado em vácuo para remoção do solvente. Posteriormente, sobre o filme polimérico, foram depositados os eletrodos de Al por metalização a vácuo.

A partir de uma pequena fenda ($\approx 1 \mu\text{m}$ de largura) feito com um microscópio de força atômica, foi possível determinar a espessura aproximada dos filmes de poli(estireno-co-*p*-estireno sulfonado) e poli(estireno-co-*p*-estireno sulfonado-co-metaacrilato de metila) com 3,

6 e 8 % de meros sulfonados com relação ao total de meros da cadeia (**figura 3.11**[†]). De maneira geral, os filmes recobriram todo o substrato e não apresentaram cavidades. A espessura foi estimada em torno de 10 nm.

Figura 3.11. Imagens de AFM das superfícies de ionômeros.

Medidas de espectroscopia de impedância com varredura em frequência foram efetuadas nos dispositivos construídos a partir da deposição de eletrodos de alumínio, por metalização a vácuo, sobre os filmes de ionômero. A frequência foi variada de 10^6 a 10^{-1} Hz com aquisição de 10 pontos experimentais por década. A amplitude do sinal de tensão AC foi de 50 mV e não foi aplicado nível DC. Na **figura 3.12** apresentamos as curvas das partes real

[†] As imagens obtidas para os ionômeros contendo meros metacrilato de metila não foram apresentadas, pois são análogas as apresentadas na **figura 3.11**.

e imaginária da impedância complexa como função da frequência (a), assim como a parte imaginária como função da parte real da impedância complexa (b) para os diferentes graus de sulfonação do ionômero poli(estireno-co-*p*-estireno sulfonado). Nos gráficos de $\text{Re}[Z^*]$ e $-\text{Im}[Z^*]$ vs. frequência plotamos (em linha contínua) o ajuste dos resultados pelo modelo descrito na equação (3.1), que nada mais é que a resposta complexa da impedância de um circuito RC como o utilizado para modelar as curvas obtidas para o PEDOT:PSS apresentadas na subseção 3.1.2.

Figura 3.12. (a) Curvas da impedância real e imaginária vs. Frequência; Impedância imaginária vs. Impedância real e ajustes teóricos para; (c) dispositivos com camada do ionômero poli(estireno-co-*p*-estireno sulfonado) com 3, 6 e 8% de sulfonação.

A mesma análise foi efetuada para amostras com camada do ionômero poli(estireno-co-*p*-estireno sulfonado-co-metacrilato de metila) com 3, 6 e 8% de grupos sulfonados. A

partir da aproximação teórica dos resultados experimentais pelo modelo proposto obtivemos a resistência e a capacitância dos filmes de ionômeros com diferentes concentrações de grupos sulfonados.

Considerando a espessura da amostra (determinada a partir de médias de AFM) e a área de intersecção dos eletrodos (aproximadamente $16 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$), pudemos determinar a resistividade e a constante dielétrica do sistema eletrodos/ionômero. Estes parâmetros estão apresentados na tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Parâmetros obtidos a partir da aproximação teórica dos resultados obtidos de impedanciometria.

Ionômero	ρ (M Ω m)	k	R_{Bulk} (Ω)
P(S/SS) 3%	1,540	6,21	40
P(S/SS) 6%	0,076	2,82	38
P(S/SS) 8%	0,096	3,11	42
P(S/SS/MMA) 3%	87,00	4,30	62
P(S/SS/MMA) 6%	0,600	4,52	32
P(S/SS/MMA) 8%	0,240	3,67	34

As variações da resistividade elétrica e da constante dielétrica do ionômero com a variação da concentração de meros sulfonados estão apresentadas na **figura 3.13**. Em alguns trabalhos, esse aumento na condutividade dos ionômeros com o aumento de sua sulfonação tem sido atribuído à formação de estados localizados com energia situada no *band gap* das moléculas. A existência de tais estados localizados foi confirmada por Gauber através de medidas de corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC, do inglês, *Thermo Stimulated Depolarization Current*). Contudo, não é obvio que para filmes ultrafinos (com espessura da ordem de nanômetros) exista a formação de tais estados localizados. Com a

finalidade de averiguar a existência de tais estados, efetuamos medidas de TSDC nas amostras contendo ionômeros, que mostram a existência dos mesmos picos de corrente elétrica relatados anteriormente. Os resultados são mostrados na **figura 3.14**. O primeiro pico ($T \approx 104^\circ \text{C}$) corresponde à transição vítrea do material polimérico, e o segundo pico ($T \approx 198^\circ \text{C}$) corresponde à ativação térmica dos estados localizados em concordância com os resultados de Gauber, em filmes mais espessos do mesmo ionômeros.

Figura 3.13. Variação da resistividade e da constante dielétrica do sistema ionômero/alumínio para diferentes graus de sulfonação do ionômero.

Figura 3.14. Curvas da corrente de despolarização elétrica (TSDC) para um dispositivo do tipo ITO/ionômero (P(S-co-SS) 6% de sulfonação)/Al aquecido até 200°C e polarizado com um campo elétrico de 500 kV/m a diferentes taxas de aquecimento.

Com o aumento da concentração de grupos sulfônicos têm-se um aumento da condutividade do dispositivo, entretanto para concentrações acima de 6% de meros sulfonados o poli(estireno-co-*p*-estirenosulfonado) (P(S-co-SS)) apresenta uma pequena queda em sua condutividade. Os recentes (e ainda poucos) estudos dos mecanismos de transporte de carga em ionômeros atribuem esta queda na condutividade para concentrações acima da concentração crítica, à formação de agregados^{17,70}. Nossos resultados indicam que devido à maior constante dielétrica do PMMA, a formação de agregados é dificultada, garantindo que a condutividade do poli(estireno-co-*p*-estireno sulfonado-co-metaacrilato de metila) aumente, mesmo para concentrações acima de 6%.

É evidente na **figura 3.13** que a relação entre a condutividade do dispositivo e o grau de sulfonação do ionômero apresentam-se semelhantes à variação da performance do PLED, como já estudado anteriormente. Esse fato evidencia que quando utiliza-se um ionômero como ETL em um PLED, os efeitos de polarização das interfaces dão lugar aos efeitos de transporte de carga, na explicação do aumento da eficiência de tais dispositivos. Por isso, é de grande valia a compreensão do mecanismo pelo qual tal corrente de condução é gerada nos dispositivos. Efetuamos medidas de espectroscopia de impedância nas amostras do tipo ITO/poli(estireno-co-*p*-estireno sulfonado)/Al para varias temperaturas com a finalidade de determinar a energia de ativação do processo de injeção de carga. A resistência elétrica e o diagrama de Arrhenius desses dispositivos como função do grau de sulfonação para as diversas temperaturas estão apresentados na **figura 3.15**.

Figura 3.15. Variação da resistência do dispositivo ITO/ionômero/Al para diferentes graus de sulfonação do ionômero e para diferentes temperaturas.

Para todas as amostras, a energia de ativação do mecanismo de injeção de carga foi baixa (da ordem de meV). Essa baixa energia indica que o mecanismo responsável pela corrente elétrica do sistema é tunelamento. Esse fato é bastante coerente já que a camada de material isolante da amostra tem espessura da ordem de 10 nm e, neste caso, a probabilidade de tunelamento é bastante alta. A corrente de tunelamento neste sistema foi estudada por Simmons^{62,63} e posteriormente por Koehler e Hümmelgem no desenvolvimento de um modelo para explicar a dependência da corrente de tunelamento com a temperatura, para o caso de alto campo elétrico aplicado. Nestes estudos é apontado que a resistência elétrica do dispositivo aumenta com a altura da barreira de potencial. Pode-se concluir então que a amostra com 6% de sulfonação apresenta maior condutividade elétrica devido à existência de um maior número de estados localizados com energia no *band gap* da molécula, o que atenua a barreira de potencial a ser vencida pelo elétron, resultando em mais baixa energia de ativação. Além disso, ajustamos as curvas da corrente elétrica no limite DC ($I = (0,05 \text{ V})/R$) pela equação de Koehler (equação 3.2) e determinamos o valor do produto entre a massa efetiva do portador de carga e a magnitude barreira de potencial, que está apresentada como função do grau de sulfonação na **figura 3.16 (b)**.

$$I = I_0 T [\text{sen}(\lambda T)]^{-1}$$

$$\lambda = \frac{2(2m)^{\frac{1}{2}} \Delta^{\frac{1}{2}}}{F e \hbar} \pi k_B \quad (3.2)$$

Onde I é a corrente elétrica de injeção como função da temperatura, m é a massa do portador de carga, F é o campo elétrico aplicado, Δ é a magnitude da barreira de potencial de interface e T é a temperatura.

Figura 3.16. (a) Corrente elétrica no limite DC ajustada pelo modelo de Khoeler; (b) magnitude do produto massa do portador de carga barreira de potencial obtida deste ajuste.

Finalmente, ressaltamos a similaridade entre o diagrama de energias do dispositivo aqui estudado e do sistema polímero luminescente/ETL/Al através da **figura 3.17**.

Figura 3.17. Diagrama de energias de PLED não polarizado (a) e do dispositivo fabricado para a caracterização do ionômero (b).

Como pode ser questionado, o dispositivo mais indicado à aproximação simplificada de tal sistema seria o dispositivo Ca/ETL/Al, entretanto, devido à alta reatividade do Ca, não foi possível a fabricação deste tipo de dispositivo. Contudo, em um PLED, o tunelamento eletrônico é promovido no sentido cátodo-ânodo, sendo assim, é plausível utilizar o dispositivo ITO/ETL/Al no estudo de tal processo, já que é preservada a configuração da barreira de potencial de maior energia.

CAPÍTULO 4 – ESTUDO DA INJEÇÃO DE CARGA EM DISPOSITIVOS DO TIPO ITO/MEH-PPV/Al.

Este capítulo descreve as etapas de fabricação de um dispositivo ITO/MEH-PPV/Al, juntamente com sua caracterização elétrica e os respectivos ajustes teóricos. Um novo modelo teórico foi proposto para descrever os processos de injeção de carga.

4.1 – Fabricação do Dispositivo ITO/MEH-PPV/Al

O MEH-PPV utilizado neste trabalho foi obtido comercialmente da *Σ-Aldrich*. A escolha desse polímero se deve ao fato de que polímeros da família do PPV apresentam propriedades físicas bastante favoráveis à sua aplicação em camadas emissivas de PLEDs, incluindo o fácil processamento na forma de filmes finos, excelente estabilidade química e alta eficiência da luminescência.

Os dispositivos do tipo ITO/MEH-PPV/Al consistem de um substrato de vidro recoberto com uma fina camada de ITO, sobre a qual é depositada a camada ativa de MEH-PPV que é, por sua vez recoberta por evaporação a vácuo com eletrodos de alumínio. Uma representação esquemática desse dispositivo é mostrado na **figura 2.5**.

Para se obter dispositivos do tipo PLED com boas condições de reprodutibilidade, eficiência luminosa e estabilidade, uma série de cuidados devem ser tomados e alguns procedimentos devem ser adotados, como segue: os substratos utilizados são constituídos por uma fina camada (150 nm) de ITO depositada sobre uma lâmina de vidro de 1,1 mm de espessura. Devido à morfologia tipo “sanduíche” de nossos dispositivos, para que não haja curto-circuito entre os eletrodos durante a etapa de estabelecimento de contato externo,

efetuamos um processo de litografia do ITO. Esse processo consiste na corrosão controlada do ITO através de um ataque ácido seletivo, a partir de uma suspensão aquosa de zinco (Zn), que é depositada sobre a lâmina devidamente preparada com uma proteção que evita a corrosão desordenada. A camada protetora é depositada a partir de um impresso (em impressora laser) sobre papel *transfer*, que é transferido com o uso de uma prensa térmica para a superfície dos substratos. O resultado deste processo é mostrado na etapa (1) da **figura 4.1**. A etapa seguinte do processo de litografia, **figura 4.1** (2), consiste na deposição de uma camada de suspensão aquosa de Zn, e é seguida da imersão das lâminas em uma solução de HCl 2 M, **figura 4.1** etapa (3), que resulta na remoção do ITO da região não protegida. Após a reação química, as lâminas são lavadas com água ultra pura para que se remova os resíduos de HCl, e por fim, seguem para um banho ultra-sônico em acetona para remoção da proteção.

Figura 4.1. Esquema das principais etapas para litografia na camada de ITO.

A manipulação das lâminas de ITO antes da deposição do material polimérico inclui os processos de litografia, limpeza e tratamento químico e são fundamentais para uma boa

adesão do material polimérico a ser depositado, e desempenho do dispositivo. Agentes contaminantes não somente podem gerar defeitos como também causar significativas mudanças nas propriedades químicas das substâncias com que entram em contato. O processo de limpeza e de tratamento da superfície do ITO por nós utilizado, foi proposto por Kim e colaboradores e consiste na limpeza das lâminas com uma solução de água régia ($20 \text{ H}_2\text{O} : 1 \text{ HCl} : 1 \text{ HNO}_3$) em banho ultrasônico por 15 min, seguida de um banho em água ultra-pura. Em seguida é feito um processo de secagem que consiste na imersão dessas lâminas em álcool isopropílico aquecido a 70°C por 10 min, seguida de secagem com nitrogênio gasoso.

Kim e colaboradores demonstraram que este procedimento melhora a adesão do polímero sobre a superfície de ITO devido a um aumento em sua rugosidade. Além disso, este procedimento faz com que a condutividade do ITO aumente, atingindo valores da ordem de $8,3 \times 10^3 \text{ S/cm}$ para uma lâmina imersa por 15 min. em água régia, como reportado por Bianchi⁷³.

A deposição do MEH-PPV sobre o substrato de ITO, devidamente tratado, foi feita pelo processo de centrifugação, pois com este processo obtêm-se filmes mais uniformes. Esse método de deposição consiste em recobrir, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, todo o substrato (em repouso) com a solução de MEH-PPV. Após a cobertura de toda a superfície, o substrato é submetido a um giro de 1500 rpm por 160 s. Concluída a deposição, as amostras são colocadas em estufa à vácuo (0,27 mm Hg) a 70°C por 4 h. Esse processo tem por objetivo a evaporação do solvente, neste caso, clorofórmio.

Os eletrodos metálicos foram depositados sobre a superfície polimérica por evaporação a vácuo de alumínio. A evaporação foi realizada em uma metalizadora *Edwards* modelo FL 400 à pressão de 10^{-5} mbar . Escolhemos como material para confecção do cátodo metálico o alumínio, por apresentar boa estabilidade química. Entretanto, este eletrodo não é o que apresenta a função trabalho mais adequada. Como se pode ver na **figura 4.2** o eletrodo

que mais se aproxima do nível LUMO do MEH-PPV é o cálcio (Ca), entretanto este material, assim como a prata (Ag) e o índio (In), apresentam alta propensão à oxidação e alto custo.

Figura 4.2. Diagrama esquemático dos níveis energéticos dos possíveis eletrodos e do MEH-PPV⁶⁸ (a) e sua estrutura química (b).

Os contatos externos servem para possibilitar a conexão dos dispositivos com elementos externos, como fontes e demais instrumentos, para caracterização elétrica. Para tanto utilizamos porta amostras com hastes flexíveis de ouro que possibilitam o contato elétrico entre instrumentos de medida e os eletrodos do dispositivo. Na **figura 4.3(a)** apresentamos a imagem fotográfica do dispositivo inserido no porta-amostra e na **figura 4.3(b)** o dispositivo em operação.

Figura 4.3. Imagem fotográfica do PLED situado no porta amostra (a), e em operação (15V) (b).

A espessura do filme polimérico é um importante parâmetro no estudo das propriedades elétricas do dispositivo. A técnica de AFM é bastante eficaz na determinação da estrutura topográfica de filmes finos e ultra-finos (**figura 4.4(a)**). Utilizamos um microscópio *Nanoscope 120 - 3a* em modo contato para executar a usinagem de uma cavidade de aproximadamente 1 μm de largura no filme de MEH-PPV, sem danificar a superfície do ITO, como mostra a **figura 4.4 (b)**. Após obtida a cavidade efetuamos medidas da topografia do filme polimérico sendo possível determinar sua espessura, **figura 4.4 (c)**. A espessura média determinada para o filme polimérico foi de aproximadamente 340 nm.

Figura 4.4. Resultados de medidas de AFM: (a) topografia da superfície do filme de MEH-PPV; (b) imagem da cavidade; (c) medida de espessura.

4.2 – Caracterização ótica do Dispositivo ITO/MEH-PPV/Al

A caracterização ótica do dispositivo ITO/MEH-PPV/Al teve por objetivo determinar seus espectros de absorção e de emissão. Neste caso, a emissão ocorre pelo decaimento de éxcitons foto-gerados por luz com comprimento de onda em 475 nm. Ambas as medidas tiveram a finalidade de evidenciar a natureza desordenada do material polimérico, responsável pelo alargamento das bandas de foto-emissão e absorção do material, como mostra a **figura 4.5 (a)**.

A medida de absorção foi efetuada em um espectrômetro UV-Vis *Hitachi* na região de 190 nm a 1100 nm. A medida de fotoluminescência (PL) foi efetuada usando um espectrômetro *SHIMADZU RF-5301PC* para uma amostra excitada por um feixe de luz monocromático com comprimento de onda próximo ao máximo de absorção da amostra.

Figura 4.5. Espectros de absorção e fotoluminescência (PL) de um PLED com camada emissiva de MEH-PPV excitado com luz de 475 nm; (b) derivada dos espectros em relação à energia da luz incidente (para a absorção) e emitida (para a foto-excitação).

Na **figura 4.5 (b)** apresentamos as derivadas das intensidades da luz absorvida e foto-gerada (em escala de energia). Pela figura pode-se observar uma perda de 0,47 eV entre a

energia da luz absorvida mais intensamente pelo polímero e a mais intensamente foto-emitida. Isso significa que há transferência de energia entre as moléculas, evidenciando diferentes energias de *band gap*. Além disso, no espectro de emissão há o surgimento de um segundo pico, com energia menor, que corresponde à perdas adicionais de energia por fônons (processo não radiativo).

4.3 – Caracterização Elétrica do Dispositivo ITO/MEH-PPV/Al

Medidas de I vs. V (corrente elétrica vs. tensão aplicada) foram efetuadas no dispositivo ITO/MEH-PPV/Al a temperaturas entre 120 e 300 K. Tais medições foram executadas utilizando uma estação integrada fonte/multímetro *Source Meter 2400, Keithley*. A temperatura foi variada com criostato de ciclo fechado de He fabricado pela *Jannys Cryogenics* e um compressor de He (*APD Instruments*). O controle de temperatura foi feito com um controlador modelo 9600-1, *Scientific Instruments*, acoplado a uma resistência aquecedora de 50 W de potência e a um diodo usado como sensor da temperatura do dedo frio.

Valendo-se de que a densidade de corrente neste tipo de dispositivo pode ser calculada apenas pela razão entre a corrente elétrica gerada e a área de superposição dos eletrodos ($\approx 16 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$) apresentamos, na **figura 4.6**, as curvas da densidade de corrente vs. tensão elétrica aplicada para experimentos executados a diferentes temperaturas.

Figura 4.6. Curvas de J vs. V do dispositivo ITO/MEH-PPV/Al a diferentes temperaturas.

Em regime de polarização direta (positivo no ITO e negativo no Al) o dispositivo apresenta uma grande dependência entre a densidade de corrente elétrica e a temperatura. Já para o modo reverso esta relação é inexistente, como mostra a **figura 4.6**, indicando que os mecanismos que governam a injeção de carga nesses regimes são distintos. Os modelos teóricos utilizados na interpretação das curvas se baseiam em propriedades de injeção de carga em interfaces metal/semi-condutor inorgânico^{10,11}. Contudo, este tipo de interpretação é apenas uma aproximação para o caso da injeção de carga em dispositivos poliméricos, uma vez que os polímeros não apresentam estados estendidos (como discutido na subseção 2.1) e nem níveis energéticos de mesma magnitude em todas as regiões do material polimérico como descrito na subseção 4.2.

Considerando a natureza desordenada dos materiais poliméricos Arkhipov e colaboradores desenvolveram um modelo que supõe que a injeção de carga em um PLED ocorra por *hopping* através de uma distribuição gaussiana de barreiras de potencial. Na **figura 4.5 (a)** o espectro de absorção do filme de MEH-PPV apresenta uma larga banda com grande semelhança a uma distribuição gaussiana. Este resultado representa uma constatação empírica

de que a distribuição de barreiras de potencial nas interfaces eletrodos/polímero seja semelhante a tal distribuição. Além disso, o modelo de Arkhipov considera também a probabilidade de que haja uma recombinação do portador de carga injetado com sua carga imagem^v. A equação final obtida por Arkhipov é apresentada na equação (4.1) e já foi discutida em detalhes na subseção 2.3.

$$J_{Ark}(F, T) = e\nu_0 \int_a^{\infty} dx_0 \exp\left(2\frac{1}{\gamma}x_0\right) w_{esc}(x_0, F, T) \times \int_{-\infty}^{\infty} dE' Bol(E', T) G[U_0(x_0, F) - E'] \quad (4.1)$$

Onde $w_{esc}(x_0, F, T)$ é a probabilidade de escape como uma função da distância de penetração no material polimérico, do campo aplicado e da temperatura, $Bol(E', T)$ é a função de Boltzmann e $G[U_0(x_0, F) - E']$ é a função distribuição gaussiana de barreiras de potencial. A distância “ a ” é a menor distância de salto, γ é o comprimento de correlação eletrônica e ν_0 é a frequência de salto.

No modelo de Arkhipov, a densidade de corrente é fortemente dependente da temperatura, pois considera que a injeção de carga ocorra via *hopping*. Este fato faz com que este modelo não apresente um bom ajuste das curvas experimentais para o modo de polarização reversa. Contudo, o modelo ajusta as curvas em polarização direta. Os ajustes dos resultados experimentais em modo direto pelo modelo de Arkhipov estão apresentados na **figura 4.7** e os parâmetros utilizados no ajuste estão apresentados na **tabela 4.1**.

^v carga de sinal oposto a injetada que, por ausência desta última, surge e reside no eletro próximo a interface eletrodo/polímero.

Figura 4.7. Curvas de J vs. F obtidas para o PLED (ITO/MEH-PPV/Al) excitados em polarização direta ajustados pelo modelo de Arkhipov.

Na **figura 4.7** observa-se que para campos da ordem de 10^6 V/m o ajuste não é tão bom quanto para campos mais elevados ($10^7 - 10^8$ V/m). Tal incompatibilidade tem origem no fato de que o modelo de Arkhipov não leva em consideração que para baixo campo aplicado, o campo elétrico de um portador de carga injetado pode afetar a injeção seguinte de um portador. Contudo, os parâmetros obtidos no ajuste são satisfatórios, especialmente o parâmetro Δ que apresentou um valor bastante próximo do esperado para uma interface ITO/MEH-PPV.

A análise dos parâmetros obtidos com o ajuste mostra que, para altos valores de campo elétrico tem-se uma corrente elétrica limitada pela injeção de lacunas no nível HOMO do polímero. Esse fato é esperado, pois as barreiras de potencial a serem vencidas pelos portadores de carga nas interfaces são muito mais intensas que aquelas no volume do material. Além disso, a barreira de potencial à injeção eletrônica na interface MEH-PPV/Al é da ordem de 1,2 eV assegurando que a corrente de injeção através desta seja muito menor que a que surge na interface ITO/MEH-PPV.

Tabela 4.1 - Parâmetros utilizados no ajuste teórico experimental das curvas J vs. F para o PLED ITO/MEH-PPV/Al em polarização direta utilizando $\nu_0 = 10^{12}$ Hz.

T (K)	Δ (eV)	σ (eV)	a (nm)	γ (nm)	$N_S \times 10^{21}$ (m ⁻²)
150 K	0,4	0,03	0,6	2,0	1,9
180 K	0,4	0,03	0,6	2,0	1,6
210 K	0,4	0,03	0,6	2,0	1,9
240 K	0,4	0,03	0,6	2,0	1,9
270 K	0,4	0,03	0,6	2,0	3,7
300 K	0,4	0,03	0,6	2,0	3,1

Para a polarização reversa há apenas uma fraca dependência da injeção de elétrons com a temperatura para campos inferiores a $5 \cdot 10^7$ V/m, como mostra a **figura 4.8**. Este resultado indica que a injeção de carga neste modo ocorre através de tunelamento, uma vez que para uma barreira potencial de grande magnitude não há dependência da corrente de injeção elétrica com a temperatura, e para o caso de barreiras de potencial de magnitude reduzida há apenas uma fraca dependência. Outra importante observação a ser feita é que, neste modo de polarização (reversa), a menor barreira de potencial para a injeção de carga é a da interface MEH-PPV/Al ($\Delta \approx 0,8$ eV valor bastante elevado). Por tal motivo desconsidera-se a possibilidade de tunelamento dependente da temperatura. Já a barreira de potencial da interface ITO/MEH-PPV apresenta magnitude da ordem de 2,0 eV o que a coloca como uma interface de injeção desprezível em comparação à interface MEH-PPV/Al.

Figura 4.8. Curvas experimentais da densidade de corrente como funções discretas do campo elétrico aplicado em polarização reversa.

O ajuste das curvas acima por um modelo de tunelamento através de uma única barreira de potencial não é consistente com a natureza do dispositivo estudado. Neste caso, propomos um modelo que considera a natureza desordenada dos materiais poliméricos e dois diferentes mecanismos de injeção de carga. Um dependente da temperatura (*hopping*) e outro independente (tunelamento), que são promovidos paralelamente. Neste caso, a equação geral que descreve a densidade de corrente injetada no dispositivo é:

$$J(F, T) = J_{Ark}(F, T) + J_{FNT}(F, T) \quad (4.2)$$

Onde $J_{Ark}(F, T)$ é a densidade de corrente elétrica descrita pelo modelo de Arkhipov (*hopping*) e $J_{FNT}(F, T)$ é a densidade de corrente de tunelamento através de uma distribuição gaussiana de barreiras de potencial e é dada pela equação (4.3)

$$J_{FNT}(F) = \int_0^{\infty} dx w_{esc}(x, F) \int_{-\infty}^{\infty} dE G(E) \cdot J_{TB}(F, E) \quad (4.3)$$

Onde $J_{TB}(F, E)$ é a corrente de tunelamento através de uma única barreira de potencial triangular⁷⁴ e $w_{esc}(x, F)$ é a probabilidade de escape.

$$J_{TB}(F, E) = \frac{\beta}{E} F^2 \exp\left(-\alpha \frac{E^{\frac{3}{2}}}{F}\right) \quad (4.4)$$

Na equação (4.4) os parâmetros α e β são constantes que dependem da massa efetiva do portador de carga e são independentes do campo elétrico aplicado.

Por ser um novo modelo, simulamos as densidades de corrente de injeção por tunelamento em um material desordenado para diferentes valores de Δ (figura 4.9) e de σ (figura 4.10 e 4.11).

Figura 4.9. (a) $J_{FNT}(F)$ vs. F e (b) $\ln\left[\frac{J_{FNT}(F)}{F^2}\right]$ vs. $\frac{1}{F}$ para diversos valores de Δ .

Figura 4.10. (a) $J_{FNT}(F)$ vs. F e (b) $\ln\left[\frac{J_{FNT}(F)}{F^2}\right]$ vs. $\frac{1}{F}$ para diversos valores de σ .

Figura 4.11. (a) J_{FNT} vs. Δ e (b) $\ln[J_{FNT}]$ vs. $\Delta^{3/2}$ para diversos valores de σ .

Os ajustes dos resultados apresentados na **figura 4.8** aproximados pela equação (4.2) são mostrados nas **figuras 4.12 e 4.13**. Para todos os valores de temperatura foram utilizados os mesmos parâmetros, apresentados nas legendas das figuras.

Figura 4.12. Ajuste teórico experimental para temperaturas de 120 K, 180 K e 210 K. $\beta = 3,4 \cdot 10^{-20} \text{ A.eV.V}^{-2}$ e $\alpha = 3,4 \cdot 10^{18} \text{ V/(m.eV}^{3/2})$.

(a)

(b)

Figura 4.13. (a) Diagrama $\ln(J/F^2)$ vs. $1/F$, obtidos dos resultados experimentais obtidos em $T = 150 \text{ K}$; (b) Esquema de dependência dos mecanismos de injeção de carga com o campo elétrico aplicado.

Na **figura 4.12** fica evidente que para baixos campos (da ordem de 10^6 V/m) as curvas teóricas não se ajustam satisfatoriamente aos resultados experimentais. Tal efeito pode ter origem no acúmulo de cargas negativa na interface Al/polímero durante as medidas de polarização direta, que geram um campo intensificador da injeção de carga durante o experimento em polarização reversa.

Assumindo tal consideração, apresentamos na **figura 4.14** os resultados do campo elétrico interno que gera a corrente elétrica de baixo campo. Esse campo elétrico interno (F_0) foi determinado pela verificação teórica do campo elétrico que gera tal valor de corrente.

Os valores de F_0 apresentaram uma pequena variação com a temperatura, indicando que a carga que gera este campo é injetada por tunelamento. Neste caso, a probabilidade de injeção de um portador de carga por tunelamento a uma distancia “ x ” da interface é dada pela equação (4.5).

$$P(x) = \exp\left(-2\frac{1}{\gamma}x\right) \quad (4.5)$$

O número de portadores de carga injetados a uma distancia “ x ” da interface é dado pela equação (4.6).

$$Num(x) = N_s \int_{-\infty}^{\infty} dE P(x) G(E) \Gamma(E, F) \approx N_s P(x) \quad (4.6)$$

Onde $\Gamma(E, F)$ é a probabilidade de tunelamento dependente do campo elétrico aplicado. Para o caso de altos valores de campo elétrico de polarização, como aqui considerado, esta probabilidade é aproximadamente igual à unidade, independentemente da magnitude da barreira de potencial.

O campo elétrico gerado por essa distribuição de carga é dado pela equação (4.7).

$$F_0 = \int_{x_0}^L dx \frac{e}{4\pi\epsilon x^2} Num(x) \quad (4.7)$$

Onde L é a espessura da amostra, N_s é o número máximo de estados localizados e γ é o comprimento de correlação eletrônica.

A linha tracejada presente na **figura 4.14** é o campo simulado utilizando-se os parâmetros apresentados na legenda.

Figura 4.14. Dependência de F_0 com a temperatura, ajustada pelo modelo proposto.

Finalmente, apresentamos na **figura 4.15** a curva da densidade de corrente vs. campo elétrico para uma medida a 180 K ajustada tanto no modo de polarização direta quanto reversa, pelo modelo proposto neste trabalho (equação 4.2).

Figura 4.15. Curva experimental da densidade de corrente vs. campo elétrico aplicado, obtida do experimento executado a 180 K em polarização direta e reversa, ajustada pelo modelo desenvolvido neste trabalho.

O bom ajuste das curvas experimentais para ambos os modos de polarização (como mostrado na **figura 4.15**) evidencia a próxima relação entre o modelo desenvolvido e a natureza do dispositivo, pois explica as dependências da densidade corrente elétrica de injeção de carga com a temperatura e com o campo elétrico aplicado de forma mais geral que os modelos até então desenvolvidos.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

Estudamos as propriedades morfológicas, óticas e elétricas de dois sistemas distintos. O primeiro refere-se às propriedades de camadas transportadoras de carga, que vêm sendo amplamente utilizadas em PLEDs, com a finalidade de aumentar sua eficiência. O segundo sistema trata da injeção de carga em um PLED com uma única camada polimérica composta por poli(2-metóxi, 5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno) (MEH-PPV).

No primeiro caso tratamos de dois materiais poliméricos. Um injetor de lacunas, poli(3,4-etilenodioxithiofeno) : poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS), e outro injetor de elétrons, poli(estireno-co-*p*-estireno sulfonado-co-metaacrilato de metila) (PS-co-SS-co-MMA), com diferentes concentrações de seus componentes. Os filmes de PEDOT:PSS foram depositados por centrifugação a diferentes frequências de rotação e caracterizados quanto a sua morfologia e transmitância ótica, indicando que a melhor frequência de rotação para sua deposição é a de 5000 rpm. Neste caso os filmes produzidos recobrem todo o substrato de ITO, reduzindo sua rugosidade e apresentam transmissão de 92,5% da luz emitida em maior intensidade pelo MEH-PPV. Além disso, pelo caráter isolante deste material (condutividade elétrica $\approx 10^{-5}$ S/cm), e por este ter seu nível energético HOMO próximo ao nível de Fermi do ITO, a utilização deste material como camada reguladora à injeção de lacunas em um PLED com camada emissiva de MEH-PPV, resultou no aumento de tempo de meia vida em 10 vezes. Este fato foi devido a redução da corrente de injeção de lacunas que resultou em um melhor balanceamento dos portadores de carga (elétron e lacunas) injetados na camada emissiva.

No caso do PS-co-SS-co-MMA verificamos que devido à natureza polar dos meros MMA ($k \approx 4$), ocorre a inibição da formação de agregado em filmes de ionômeros baseados em poliestireno, deslocando a concentração critica de agregação deste material para valores

maiores que 6 %. No caso do PS-co-SS, identificamos, em filmes nanométricos (≈ 10 nm), a formação de estados localizados gerados pela sulfonação do poliestireno usando técnica de TSDC, que auxiliam no processo de tunelamento através da camada polimérica. Utilizando o modelo do tunelamento dependente da temperatura desenvolvido por Koehler e colaboradores, determinamos que os materiais com cerca de 6 % de meros sulfonados são os que apresentam menor produto entre a massa efetiva do portador de carga e a magnitude barreira de potencial ao tunelamento. Concordando, deste modo, com resultados experimentais que indicam este material como o mais eficiente à injeção de elétrons em PLEDs. Este último resultado é inovador, pois apresenta uma nova interpretação das propriedades de injeção nesta categoria de materiais.

Na segunda parte deste trabalho, desenvolvemos um modelo teórico para descrever as regiões, dependentes e independentes da temperatura, das curvas da densidade de corrente elétrica vs. campo elétrico aplicado em um dispositivo do tipo ITO/MEH-PPV/Al. Este modelo trata de uma extensão do modelo de Arkhipov, onde inserimos um termo de injeção de carga via tunelamento Fowler-Nordheim através de uma distribuição gaussiana de barreiras de potencial de interface, além do termo de injeção via *hopping*, já tratado por Arkhipov. Em modo de polarização direta o dispositivo apresentou uma densidade de corrente elétrica de injeção predominantemente promovida por *hopping* de lacunas através de uma distribuição gaussiana de barreiras de potencial centradas em 0,4 eV oriunda da interface ITO/MEH-PPV. Em modo reverso a injeção de carga se deu tanto pelo processo de *hopping*, quanto por tunelamento de elétrons através de uma distribuição gaussiana de barreira de potenciais centrada em 0,8 eV oriunda da interface MEH-PPV/Al. Estes valores indicam a eficiência do modelo proposto ao ajuste dos resultados, pois estabelecem-se o nível HOMO do MEH-PPV em 5,2 eV, como descrito na literatura. Além disso, tal modelo é inovador por explicar as dependências da densidade de corrente elétrica com o campo elétrico aplicado e com a

temperatura, tanto para modo de polarização direta quanto reversa, fato este até então não descrito na literatura.

CAPÍTULO 6 – PERSPECTIVA PARA TRABALHOS FUTUROS

O trabalho aqui desenvolvido dá margem a algumas discussões e novos estudos. É possível identificar que um parâmetro bastante importante nas propriedades elétricas dos dispositivos estudados é a magnitude da barreira de potencial de interface. Tanto no caso do PLED composto por uma única camada polimérica quanto no caso da caracterização elétrica dos ionômeros, não foi estudada a influência do tipo de eletrodo metálico. Tal estudo é de vital importância para verificarem-se todas as dependências dos modelos teóricos propostos. No caso da caracterização dos ionômeros é possível, com o estudo de dispositivos com diferentes eletrodos metálicos, calcular a massa efetiva do portador de carga, parâmetro que é bastante importante na correlação entre as propriedades destes materiais e a eficiência dos PLEDs.

REFERÊNCIAS

- ¹ SHOCKLEY, W.; BARDEEN, J.; BRATTAIN, W. H. The electronic theory of the transistor. **Science**, v. 108, p. 678-679, 1948.
- ² BARDEEN, J.; BRATTAIN, W. H. The transistor: A semi-conductor triode. **Physical Review**, v. 74, p. 230-231, 1948.
- ³ BURNS, R. W. The era of low-definition television 1926 to 1934. In, _____, **Television: An International History of the Formative Years**. London: IEE. 1998. Cap. 1, p. 143-308, ISBN 0-85296-914-7
- ⁴ CHIANG, C. K.; *et al.* Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letter**, v. 39, n.17, p.1098-1101, 1977.
- ⁵ SKOTHEIN, T. A. **Handbook of conducting polymers**. New York, Marcel Dekker Inc., 1986, v. 1.
- ⁶ NALWA, H. S. **Organic conductive molecules and polymers**. New Jersey: John Wiley & Sons. 1997.
- ⁷ BURROUGHES, J. H.; JONES, C. A.; FRIEND, R. H. New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors. **Nature**, v. 335, n. 8, p. 137-141, 1988.
- ⁸ BURROUGHES, J. H.; *et al.* Light-emitting-diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, p. 539-541, 1990.
- ⁹ FRIEND, R.; BURROUGHES, J.; SHIMODA, T. Polymer diodes. **Physics World**, v. 12, n. 6, p. 35-40, 1999.
- ¹⁰ SANTOS, L. F.; BIANCHI, R. F.; FARIA, R. M. Electrical properties of polymeric light-emitting diodes. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, v. 338-339, p. 590-594, 2004.
- ¹¹ PARKER, I. D. Carrier tunneling and device characteristics in polymer light emitting diodes. **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 3, p. 1656-1666, 1994.
- ¹² HÜMMELGEN, I. A.; *et al.* Polymer and polymer/metal interface characterization via Fowler-Nordheim tunneling measurements. **Applied Physics Letter**, v. 68, n. 22, p. 3194-3196, 1996.
- ¹³ DAVIDS, P. S.; CAMPBELL, I. H.; SMITH, D. L. Device model for single carrier organic diodes. **Journal of Applied Physics**, v. 82, n. 12, p. 6319-6325, 1997.
- ¹⁴ ARKIPOV, V. I.; *et al.* Charge injection into light-emitting diodes: Theory and experiment. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 2, p. 848-856, 1998.

-
- ¹⁵ MEIER, M.; KARG, S.; RIESS, W. Light-emitting diodes based on poly-*p*-phenylene-vinylene: I. Impedance spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 82 n. 4, p. 1961-1966, 1997.
 - ¹⁶ LEE, T. W.; *et al.* Hole-injecting conducting-polymer compositions for highly efficient and stable organic light-emitting diodes. **Applied Physics Letter**, v. 87, p. 231106-1-3, 2005.
 - ¹⁷ LEE, H. M.; *et al.* Use of ionomer as an electron injecting and hole blocking material for polymer light-emitting diodes. **Applied Physics Letter**, v. 72, p. 2382-2384, 1998.
 - ¹⁸ KIM, S. H.; *et al.* Impedance spectroscopy of single- and double-layer polymer light-emitting diode. **Journal of Applied Physics**, v. 87, p. 882-888, 2000.
 - ¹⁹ SOHN, S.; *et al.* Characteristics of polymer light emitting diodes with the LiF anode Interfacial Layer. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 45, p. 3733-3736, 2006.
 - ²⁰ ZYUNG T.; *et al.* Increase in quantum efficiency and stability of multilayered polymer light-emitting diode with ionomer. **Synthetic Metals**, v. 102, p. 1143-1144, 1999.
 - ²¹ KIM, T.; *et al.* Enhanced electroluminescence from a conjugated polymer/ionomer blend. **Polymer**, v. 45, p. 8567-8571, 2004.
 - ²² LEE, T.; PARK, O. O. Polymer light-emitting devices using ionomers as an electron injecting an hole blocking layer. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 5, p. 2128-2134, 2001.
 - ²³ FEYNMAN, R. P.; La molécula de hidrógeno. In, _____, **Física III: Mecánica cuántica**, México: Addison Wesley Iberoamericana. 1987. Cap. 10-3, p. 10-11 – 10-14. ISBN 0-201-02976-6.
 - ²⁴ PIREAUX, J. J.; *et al.* Core-electron relaxation energies and valence-band formation of linear alkanes studied in gas-phase by means of electron-spectroscopy. **Physical Review A**, v. 14, p. 2133-2145, 1976.
 - ²⁵ PIREAUX, J. J.; CAUDANO, R. X-ray photoemission study of core-electron relaxation energies and valence-band formation of linear alkenes .2. solid-phase measurements. **Physical Review B**, v. 15, p. 2242-2249, 1977.
 - ²⁶ REZENDE, S. M. Condutores, Isolantes e semicondutores, In, _____, **Física de materiais e dispositivos eletrônicos**, Pernambuco: Editora Universidade Federal de Pernambuco. 1996. Cap. 4.2, p. 99-102. ISBN 85-7315-056-4.
 - ²⁷ SANTOS, L. F. **Estudo de processos de transporte em dispositivos poliméricos emissores de luz**, Tese de Doutorado em Ciências: Física Aplicada, IFSC-USP, São Carlos, 2003.
 - ²⁸ HEEGER, A. J. Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. **Synthetic Metals**, v. 125, p. 23-42, 2002.
 - ²⁹ SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Soliton excitations in polyacetylene.

Physical Review B, v. 22, n. 4, p. 2099-2111, 1980.

- ³⁰ SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Solitons in polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 42, n. 25, p. 1698-1701, 1979.
- ³¹ TANG, C. W.; VAN SLYKE, S. A. Organic electroluminescent device. **Applied Physics Letter**, v. 51, n.12, p. 913-915, 1987.
- ³² GEFFROY, B.; ROY, P. L.; PART, C. Review: Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and displays technologies. **Polymer International**, v. 55, p. 572-582, 2006.
- ³³ LUBENTSOV, B. Z.; TIMOFEEVA, O. N.; KHIDEKEL, M. L. Conducting polymer interaction with gaseous substances .2. PANI-H₂O, PANI-NH₃. **Synthetic Metals**, v. 45, n. 2, p. 235-240, 1991.
- ³⁴ KIM, H.; *et al.* Electroluminescence in polymer-fullerene photovoltaic cells. **Applied Physics Letter**, v. 86, p. 183502, 2005.
- ³⁵ ZAUMSEIL, J.; FRIEND, R. H.; SIRRINGHAUS, H. Spatial control of the recombination zone in an ambipolar light-emitting organic transistor. **Nature Materials**, v. 5, p. 69-74, 2006.
- ³⁶ ROTHBERG, L. J.; LOVINGER, A. J. Status of prospects for organic electroluminescence. **Journal of Materials Research**, v. 11, n.12, 3174-3187, 1996.
- ³⁷ Chen, F. C.; *et al.* Energy transfer and triplet exciton confinement in polymeric electrophosphorescent devices. **Journal of polymer science part B: Polymer physics**, v. 41, n. 21, p. 2681-2690, 2003.
- ³⁸ WU, C. C.; *et al.* Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices. **Applied Physics Letter**, v. 70, n. 11, 1348-1350, 1997.
- ³⁹ JIN, Y. D.; *et al.* Role of LiF in polymer light-emitting diodes with LiF-modified cathodes. **Organic Electronic**, v. 5, n. 6, p. 271-281, 2004.
- ⁴⁰ TANG, C. W.; VAN SLYKE, S. A.; CHEN, C. H. Electroluminescence of organic thin-film. **Journal of Applied Physics**, v. 65, n. 9, p. 3610-3616, 1989.
- ⁴¹ WAKIMOTO, T.; *et al.* Organic EL cells using alkaline metal compounds as electron injection materials. **IEEE - Transactions on Electron Devices**, v. 44, n. 8, p. 1245-1248, 1997.
- ⁴² HUNG, L. S.; TANG, C. W.; MASON, M. G. Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode. **Applied Physics Letter**, v. 70, n. 2, p. 152-154, 1997.

-
- ⁴³ HEIL, H.; *et al.* Mechanisms of injection enhancement in organic light-emitting diodes through an Al/LiF electrode. **Journal of Applied Physics**, v. 89, n. 1, p. 420-424, 2001.
- ⁴⁴ JABBOUR, G. E.; *et al.* Aluminum based cathode structure for enhanced electron injection in electroluminescent organic devices. **Applied Physics Letter**, v. 73, n. 9, p. 1185-1187, 1998.
- ⁴⁵ LI, F.; *et al.* Fabrication and electroluminescence of double-layered organic light-emitting diodes with the Al₂O₃/Al cathode. **Applied Physics Letter**, v. 70, n. 10, p. 1233-1235, 1997.
- ⁴⁶ KANG, S. J.; *et al.* Enhancing the electroluminescent properties of organic light-emitting devices using a thin NaCl layer. **Applied Physics Letter**, v. 8, n. 14, p. 2581-2583, 2002.
- ⁴⁷ KIM, Y. E.; PARK, H.; KIM, J. J. Enhanced quantum efficiency in polymer electroluminescence devices by inserting a tunneling barrier formed by Langmuir-Blodgett films. **Applied Physics Letter**, v. 69, n. 5, p. 599-6001, 1996.
- ⁴⁸ KULKARNI, A. P.; *et al.* Electron transport materials for organic light-emitting diodes. **Chemistry Materials**, v. 16, n. 23, p. 4556-4573, 2004.
- ⁴⁹ SO, F. F.; FORREST, S. R. Evidence for exciton confinement in crystalline organic multiple quantum-wells. **Physics Review Letter**, v. 66, n. 20, p. 2649-2652, 1991.
- ⁵⁰ OHMORI, Y.; *et al.* Observation of spectral narrowing and emission energy shift in organic electroluminescent diode utilizing 8-Hydroxyquinoline aluminum aromatic diamine multilayer structure. **Applied Physics Letter**, v. 63, n. 14, p. 1871-1873, 1993.
- ⁵¹ DE JONG, M. P.; VAN IJZENDOORN, L. J.; DE VOIGT, M. J. A. Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) / poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 14, p. 2255-2257, 2000.
- ⁵² LEE, R. H.; LIN, K. T.; HUANG, C. Y. High red, green, and blue color purity electroluminescence from MEH-PPV and polyalkylfluorenes-based bright white polymer light emitting displays. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 45, n. 3, p. 330-341, 2006.
- ⁵³ GATHER, M. C.; *et al.* Solution-processed full-color polymer organic light-emitting diode displays fabricated by direct photolithography. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 2, p. 191-200, 2007.
- ⁵⁴ FOWLER, R. H.; NORDHEIM, L. Electron emission in intense electric field. **Proceeding of Royal Society London - Ser. A**, v. 119, p. 173-181, 1928.
- ⁵⁵ KOEHLER, M.; HUMMELGEN, I. A. Temperature dependent tunneling current at metal/polymer interfaces - potential barrier height determination. **Applied Physics Letter**, v. 70, n. 24, p. 3254-3256, 1997.

-
- ⁵⁶ SCOTT, J. C.; MALLIARAS, G. G. Charge injection and recombination at the metal-organic interface. **Chemical Physics Letter**, v. 6, n. 2, p. 115-119, 1999.
- ⁵⁷ KITTEL, C. Free electron model for metals. In, _____, **Introduction to solid state physics**, New York: John Wiley & Sons. 1964. Cap. 10, p. 234-269. ISBN 56-9822.
- ⁵⁸ MOTT, N. F. Electrons in disordered structures. **Advances in Physics**, v. 50, n. 7, p. 865-945, 2001.
- ⁵⁹ BIANCHI, R.F.; *at al.* Electrical studies on the doping dependence and electrode effect of metal-PANI-metal structures. **Journal of Applied Physics D: Applied Physics**, v. 38, p. 1737-1443, 2005.
- ⁶⁰ LAMPERT, M. A. Volume controlled current injection on insulators. **New York: Academic Press**, p. 329-364, 1965.
- ⁶¹ FRENKEL, J. On Pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semi-conductors. 1938, **Physical Review**, v. 54, n. 7, 647-648, 1938.
- ⁶² SIMMONS, J. G. Generalized formula for electric tunnel effects between similar electrodes separated by a thin insulating film. **Journal of Applied Physics**, v. 34, n. 6, p. 1793-1803, 1963.
- ⁶³ SIMMONS, J. G. Electric tunnel effect between dissimilar electrodes separated by a thin insulating film. **Journal Applied Physics**, v. 34, n. 9, p. 2581-2590, 1963.
- ⁶⁴ VUILLAUME, D.; DERESMES, D.; STIEVENARD, D. Temperature-dependent study of spin-dependent recombination at silicon dangling bonds. **Applied Physics Letters**, v. 64, n. 13, p. 1690-1692, 1994.
- ⁶⁵ BAO, Z.; LOCKLIN, J. Theoretical aspects of charge transport in organic semiconductors: A molecular Perspective, In, _____, **Organic Field-Effect Transistors**, New York: CRC Press. 2007. Cap 10, p. 1-22, ISBN-13: 978-0-8493-8080-8; ISBN-10: 0-8493-8080-4.
- ⁶⁶ KIM J. S.; *et al.* Indium-tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance. **Journal Applied Physics**, v. 84, n. 12, p. 6859-6870, 1998.
- ⁶⁷ WONG, K. W.; *et al.* Blocking reactions between indium-tin oxide and poly (3,4-ethylene dioxythiophene): poly(styrene sulphonate) with a self-assembly monolayer. **Applied Physics Letter**, v. 80, n. 15, p. 2788-2790, 2002.
- ⁶⁸ CHUA, L.; *et al.* General observation of n-type field-effect behavior in organic semiconductors. **Nature**, v. 434, n. 10, 194-199, 2005.
- ⁶⁹ PARK, H. J.; *et al.* Effect of polymer-insulating nanolayers on electron injection in polymer light-emitting diodes. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 10, p. 1783-1785, 2004.

-
- ⁷⁰ LEE, T.; PARK, O. O. Polymer light-emitting devices using ionomers as an electron injecting an hole blocking layer. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 5, p. 2128-2134, 2001.
- ⁷¹ GAUBER, V. **Estudo de transporte elétrico em filmes finos de ionômeros de poliestireno sulfonado**, Tese de doutoramento, ICEM-USP, São Carlos, 2006.
- ⁷² MEYER, J. F. **Adhesion and Bonding**, **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, v. 1., Editado por Herman F. Mark et al., John Wiley and Sons, New York, 1985, p. 476-577; Werner H. et al., In **Adhesives**, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, v. 1 Editado por W. Gerharts, VCH, Republica Federal da Alemanha (1985).
- ⁷³ BIANCHI, R. F. **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos**, Tese de doutoramento, ICEM – USP, 2002.
- ⁷⁴ BRAUN, D. Electronic injections and conducting process for polymer devices, **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**. v. 41, p. 2622-2629, 2003.

Apêndice A – CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA (AC).

A caracterização elétrica de PLEDs através de medidas de corrente alternada, AC, pode ser efetuada com uma ponte de impedância e resultam na determinação das componentes real ($Re[Z^*]$) e imaginária ($Im[Z^*]$) da impedância complexa como funções discretas da frequência, f , ou frequência angular, ω , $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$. A composição da impedância complexa através destas componentes está descrita matematicamente na equação (A.1), onde i é o número imaginário ($i = \sqrt{-1}$) e representa uma diferença de fase entre a corrente elétrica gerada e o campo elétrico de excitação de $\frac{\pi}{2}$ (o termo que o segue, $Im[Z^*]$, é o termo denominado em quadratura).

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (A.1)$$

Com base no isomorfismo entre as relações básicas das teorias para campos elétricos contínuos (DC) e alternados (AC), onde estas derivam da lei de ohm (equação (A.2)), lançamos mão da relação entre impedância e resistividade complexas, equação (A.3), para que seja possível uma efetiva caracterização de um material ou dispositivo eletrônico.

$$\begin{aligned} V &= RI \rightarrow V(\omega) = Z^*(\omega)I(\omega) \\ J &= gE \rightarrow J(\omega) = g^*(\omega)E(\omega) \end{aligned} \quad (A.2)$$

$$\rho^*(\omega) = \frac{A}{L} Z^*(\omega) = \frac{A}{L} [Z'(\omega) + iZ''(\omega)] = \rho'(\omega) + i\rho''(\omega) \quad (A.3)$$

Onde A representa a área de intersecção dos eletrodos e L a espessura dos dispositivos. A partir das equações (A.2) e (A.3) pode-se obter as expressões para a admitância, $Y^*(\omega)$, e condutividade, $g^*(\omega)$, complexas, respectivamente representadas nas equações (A.4) e (A.5).

$$Y^*(\omega) = \frac{1}{Z^*(\omega)} = Y'(\omega) + iY''(\omega) \quad (\text{A.4})$$

$$g^*(\omega) = \frac{1}{\rho^*(\omega)} = \frac{L}{A} \frac{1}{Z^*(\omega)} = \frac{L}{A} [Y'(\omega) + iY''(\omega)] = g'(\omega) + ig''(\omega) \quad (\text{A.5})$$

Outra importante relação matemática que descreve o comportamento de sistemas elétricos com excitação por campo alternado é a relação entre condutividade e permissividade elétrica apresentada na equação (A.6).

$$\varepsilon^*(\omega) = -i \frac{g^*(\omega)}{\omega} = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (\text{A.6})$$

Para a análise de resultados experimentais obtidos através da aproximação por circuitos equivalentes, costuma-se combinar adequadamente resistores e capacitores como o circuito RC paralelo apresentado na **figura A.1**.

Figura A.1. Circuito RC paralelo sob tensão alternada.

A impedância equivalente desse circuito deve ser escrita como,

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{R} + \frac{1}{Xc} \quad (\text{A.7})$$

$$Z^* = \frac{R.Xc}{R + Xc} \quad (\text{A.8})$$

Onde $Xc(\omega) = -i \frac{1}{\omega C}$ e $R(\omega) = R$, neste caso pode-se obter o valor de $Z^*(\omega)$ como

segue.

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad (\text{A.9})$$

A expressão (A.9) é uma das formas de se escrever a equação de Debyeⁱ. Desta expressão podemos definir uma parte real e uma imaginária da impedância do circuito como:

$$\begin{aligned} Z'(\omega) &= \text{Re}[Z^*(\omega)] = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \\ Z''(\omega) &= -\text{Im}[Z^*(\omega)] = \frac{\omega CR^2}{1 + (\omega RC)^2} \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Neste modelo observa-se apenas uma única frequência angular característica (frequência para a qual $Z'(\omega_c) = Z''(\omega_c)$), como mostra a **figura A.2**. Além de o valor desta estar expressa na equação (A.11).

Figura A.2. Impedância real e imaginária de um circuito RC paralelo vs. Frequência angular.

$$\omega_c = \frac{1}{RC} = \frac{1}{\tau_c} \quad (\text{A.11})$$

onde τ_c é o tempo característico do sistema. Pode-se também parametrizar as expressões (A.10) em ω obtendo-se os resultados apresentados em (A.12) e (A.13).

$$\omega(Z') = \frac{\left(\frac{R}{Z'} - 1\right)^{\frac{1}{2}}}{RC} \quad (\text{A.12})$$

$$Z''(Z') = \left[\left(\frac{R}{2}\right)^2 - \left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.13})$$

Que é uma equação do tipo circunferência, $(X - a)^2 + (Y - b)^2 = r^2$; Onde, $X = Z'$;

$Y = Z''$; $a = \frac{R}{2}$; $b = 0$ e $r = \frac{R}{2}$ como mostra a **figura A.3**.

Figura A.3. Gráfico de $Z'' \times Z'$ e equação de circunferência de raio $\frac{R}{2}$.

Contudo, em materiais amorfos há uma distribuição de tempos de relaxação. A descrição teórica da impedância complexa de materiais com distribuições de tempos de relaxação dielétrica foi proposta por Cole K. S. and Cole R. H.ⁱⁱ em 1941, Davidson D. W. and Cole R. H.ⁱⁱⁱ em 1950 e por Havriliak S. and Negami S.^{iv} em 1966. O modelo de Cole-Cole está embasado em uma distribuição simétrica de tempos característicos como a apresentada na **figura A.4**.

Figura A.4. Distribuição simétrica de tempos característicos.

A expressão final para a impedância complexa de um sistema com uma distribuição simétrica de tempos característicos está apresentada através da equação (A.14).

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{1 + (i\omega RC)^{(1-\alpha_{cc})}} \quad (\text{A.14})$$

Onde α_{cc} é o parâmetro de desordem de Cole-Cole.

O modelo de Davidson-Cole tem por base uma distribuição dispersiva de tempos característicos como a da **figura A.5**.

Figura A.5. Distribuição dispersiva (assimétrica) de tempos característicos.

A função matemática que descreve a impedância complexa segundo este modelo está apresentada na equação (A.15).

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{(1 + i\omega RC)^{(1-\beta_{dc})}} \quad (\text{A.15})$$

Onde β_{dc} é o parâmetro de desordem de Davidson-Cole.

Já o modelo de Havriliak-Negami tem base em uma distribuição de tempos característicos indeterminada, e a expressão para a impedância complexa está representada na equação (A.16).

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{[1 + (i\omega RC)^{(1-\alpha_{cc})}]^{(1-\beta_{dc})}} \quad (\text{A.16})$$

A comparação entre os quatro últimos modelos pode ser verificada na **figura A.6**, onde apresentamos o plano complexo ($-Im[Z^*]$ vs. $Re[Z^*]$).

Figura A.6. Plano complexo das impedâncias segundo os modelos de Debye, Cole-Cole, Cole-Davidson e Havriliak-Negami.

Investigações sobre as origens microscópicas dos resultados obtidos da técnica de espectroscopia de impedância tiveram origem em estudos experimentais realizados na década de 1960 por M. Pollak e T. H. Geballe^v, onde semicondutores de silício dopado mostram uma dependência exponencial entre a condutividade AC real e a frequência angular do campo aplicado, $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$ (com $s = 0,8$ para um amplo espectro de frequência ω). Esta dependência foi atribuída à um mecanismo de transporte *hopping* eletrônico entre sítios localizados próximos às impurezas isoladas. Posteriormente, na década de 70, A. K. Jonscher^{vi} realizou vários estudos de condutividade AC em diferentes materiais desordenados, procurando estabelecer um modelo universal para explicar o comportamento, $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$. Em 1989, G.A. Niklasson^{vii}, estudando polímeros conjugados fracamente dopados, observou que na região de baixas frequências, a componente real da condutividade complexa, $\sigma'(\omega)$, é independente de ω , e que acima de um determinado valor de frequência essa componente aumenta linearmente na escala $\log \sigma'(\omega) \times \log \omega$ ^{viii, ix}, como mostra a figura A.7.

Figura A.7. Comportamento $g'(\omega)$ vs. ω observado em materiais desordenados.

Idealizando um arranjo aleatório de energias, no início da década de 80, o pesquisador J. C. Dyre desenvolveu o modelo RFEB^x (*Random Free Energy Barrier*) para a condutividade AC em materiais desordenados onde a condução ocorre por *hopping*, assistidos por fônons. Este modelo embasa-se na teoria CTRW (*Continuous Time Random Walk*) e caminha no sentido de um modelo universal, já cogitado por A. K. Jonscher^{vi} em 1977. Contudo, no estudo das propriedades de PLEDs, os modelos mais utilizados são os de caráter macroscópicos, devido à arquitetura do dispositivo, que sugere uma associação em série de um resistor e de um circuito RC paralelo que correspondem respectivamente, à resistência elétrica do substrato de ITO e às propriedades elétricas dos mecanismos de injeção de carga na camada emissiva. Em alguns casos, quando há uma significativa resistência de volume em série aos dois já citados componentes da impedância do dispositivo, associa-se um outro circuito RC paralelo, referente às propriedades elétricas de volume do material. Por fim, ressaltamos que para ambos os processos (injeção e transporte volumétrico de carga) pode-se ter uma distribuição de tempos característicos seguinte a algum dos já citados modelos macroscópicos.

REFERÊNCIAS – Apêndice A

- ⁱ BÖTTCHER, C. J. F. **Theory of Electrical Polarization**. Amsterdam: Elsevier, 1973. v.1 e 2.
- ⁱⁱ COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics. **Journal of Chemical Physics**. v. 9, p. 341-351, 1941.
- ⁱⁱⁱ DAVIDSON, D. W.; COLE, R. H. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and *n*-propanol. **Journal of Chemical Physics**, v. 19, n. 12, p. 1484-1490, 1951.
- ^{iv} HAVRILIAK, S.; NEGAMI, S. A complex plane analysis of alpha-dispersions in some polymer. **Journal of Polymer Science C – Polymer Symposium**, v. 14, p. 99, 1966.
- ^v POLLAK, M.; GEBALLE, T. H. Low-frequency conductivity due to hopping process in silicon. **Physical Review**, v. 122, p. 1742-1754, 1961.
- ^{vi} JONSCHER, A. K. The ‘universal’ dielectric response. **Nature**, v. 267, p. 673-679, 1977.
- ^{vii} NICKLASON, G. A. Comparison of dielectric response functions for conducting materials. **Journal of Applied Physics**, v. 66, n. 9, p. 4350-4359, 1989.
- ^{viii} CHIANG, C. K.; *et al.* Electrical –conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098-1101, 1977.
- ^{ix} NOGUEIRA, J. S.; MATTOSO, L. H. C.; FARIA, R. M. Nomadic polarization in doped poly(o-methoxyaniline) films. **Synthetic Metals**, v. 84, n. 1-3, p. 813-814, 1997.
- ^x DYRE, J. C. The random free energy barrier model for ac conduction in disordered solids. **Journal of Applied Physics**, v. 64, n. 5, p. 2456-2468, 1988.