UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

WASHINGTON DA SILVA SOUSA

**Condução eletrônica e iônica em células eletroquímicas poliméricas
emissoras de luz**

São Carlos
2014

WASHINGTON DA SILVA SOUSA

Condução eletrônica e iônica em células eletroquímicas poliméricas
emissoras de luz

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Física do Instituto de Física de São Carlos da
Universidade de São Paulo, para obtenção do título
de Doutor em Ciência.

Área de concentração: Física Aplicada.
Orientador: Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

Versão Corrigida

(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, 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 do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Sousa, Washington da Silva
Condução eletrônica e iônica em células
eletroquímicas poliméricas emissoras de luz /
Washington da Silva Sousa; orientador Roberto
Mendonça Faria - versão corrigida -- São Carlos, 2014.
106 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, 2014.

1. Célula eletroquímica emissora de luz. 2.
Polieletrólito polimérico. 3. Relaxação dielétrica. 4.
Transporte iônico e eletrônico. I. Faria, Roberto
Mendonça, orient. II. Título.

Aos meus pais, João (in
memorian) e Francisca, e irmãos
André Wallas e Welder.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço primeiramente a DEUS, pois sem ele nada seria possível;
-
- Aos meus pais, João (in memorian) e Francisca, pela compreensão, ensinamentos, apoio incondicional e por ensinar a apreciar aos verdadeiros valores de respeito, confiança e acredito por ter me formado uma pessoa melhor;
-
- Ao professor Roberto Mendonça Faria pela orientação, confiança e discussão científica do processo de formação. Aos professores Helder e Pimentel da UFPI que participaram efetivamente do início de minha formação acadêmica;
-
- Aos meus irmãos, André Wallas e Welder, pela boa convivência e pelos bons momentos que já passamos juntos e apoio nos momentos difíceis. As minhas cunhadas Evelandi e Vanessa por fazerem parte da minha família, a minha sobrinha Anne Caroline por nos fazer recordar da alegria e a inocência de toda criança;
-
- Aos amigos da velha guarda Alexandre, Geovani, Douglas, Rafael, Gregório e aos novos Josiane, Lilian pelos momentos de discussões e por ajudarem no desenvolvimento do trabalho e por vários bons momentos que passamos.
-
- Em especial os meus amigos piauienses por trazer um pouco do calor e da confraternização da nossa terra, trazendo um ambiente familiar e tenho certeza que vou levar como amigos para toda minha vida, dentre casal Adriano e Adriane do qual me deram o prazer de ser padrinho dessa união eterna, Tayro, Elenice, José Wilson, Sumária, Orlando, Ana, Sabrina, Sâmea Eulles, Adriana, Janete, Dilleys, Sâmya Lima, Márcia, Sâmea Eulles, Josemir;
-
- A todos os amigos de IFSC, IQSC e UFSCAR pela boa convivência, momentos de descontração, dentre eles, Lorena, Livia, Jéssika, Jonas, dentre outros;
-
- Aos funcionários: Ademir, Bertho, Níbio, Débora, Simone e Rosângela pela ajuda;
-
- A todos os professores que contribuíram positivamente para minha formação acadêmica e pessoal;
-
- Ao SEFUFPI;

RESUMO

SOUSA, W. S. **Condução eletrônica e iônica em células eletroquímicas poliméricas emissoras de luz**. 2014. 106 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

As células eletroquímicas emissoras de luz (PLECs) pertencem a um novo ramo importante na optoeletrônica orgânica devido ao seu grande potencial para ser usado como ponto - pixels para telas coloridas e também para painéis de iluminação. Diferentemente de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), a tecnologia de OLECs ainda está em estágios iniciais de desenvolvimento, em comparação com a tecnologia de OLED, OLECs tem a vantagem de ser operado em ambas as polaridades de tensão (para a frente ou de polarização reversa), e, além disso, o seu desempenho é menos dependente dos materiais dos eletrodos e a espessura da camada ativa do dispositivo. A camada ativa de um OLEC compreende uma mistura de um polímero eletroluminescente conjugado e um eletrólito de polímero. Consequentemente, o transporte elétrico durante a operação do dispositivo envolve uma combinação de dinâmica iônica e eletrônica e efeitos intrincados nas interfaces com os eletrodos. A literatura apresenta até agora duas abordagens diferentes para descrever o fenômeno de transporte nas OLECs. O modelo de eletrodinâmica, que combina separação iônica com o processo de difusão limitada eletrônica, e o modelo de dopagem eletroquímico que considera uma dopagem eletroquímica do polímero conjugado, dando a formação de uma junção *p-i-n* na camada ativa. Usando as medidas de decaimento da corrente sobre uma voltagem aplicada e espectroscopia de impedância /admissão, investigamos o transporte de portadores de carga em um OLEC tendo como camada ativa uma mistura de poli [(9, 9 - dioctyl - 2, 7 - divinileno - fluorenileno) - alt - co - { 2 - metoxi -5 - (2 - etil- hexiloxi) -1,4 - fenileno }] (PFGE), com poli (óxido de etileno) (PEO) complexado com triflato de lítio (TriLi), na proporção 01:01 : X , onde X foi de 0,10 , 0,05 , 0,01 , 0,00. Foram obtidos dados importantes relacionados com efeito iônico e eletrônico durante a operação deste PLEC, sendo que as medidas de transiente e de impedância mostraram que o movimento iônico auxilia o processo de injeção eletrônica. Outro fato relevante é que o desempenho da PLEC é dependente da formação da dupla camada iônica que tem sua espessura abaixo de 10 nm e que o processo de sua formação depende altamente da condução iônica, que por sua vez vai depender da quantidade de íons e de sua mobilidade, sendo influenciando por fatores como concentração de sal e temperatura do dispositivo. As medidas realizadas mostram que as PLECs com 2,5 e 5% de concentração de sal apresentam o melhor desempenho.

Palavras chave: Célula eletroquímica emissora de luz. Polieletrólito polimérico. Relaxação dielétrica. Transporte iônico e eletrônico.

ABSTRACT

SOUSA, W. S. **Electronic and ionic conduction in polymer light-emitting electrochemical cells**. 2014. 106 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Organic Light-emitting Electrochemical Devices (OLECs) belong to a new important branch in organic optoelectronics due to their great potential to be used as dot-pixels for color displays and also to lighting panels. Differently from organic light-emitting diodes (OLEDs), the technology of OLECs is still in early stages of development. In comparison to OLED technology, OLECs have the advantage in being operated in both voltage polarities (forward or reverse bias), and, in addition, their performance is less dependent on the electrode materials and the device thickness. The active layer of an OLEC comprises a mixture of a conjugated electroluminescent polymer and a polymer electrolyte. Consequently, the electrical transport during the device operation involves a combination of ionic and electronic dynamics and intricate effects at the interfaces with the electrodes. The literature presents so far two different approaches to describe the transport phenomenon in the OLECs. The electrodynamic model, which combines ionic charge separation with electronic diffusion-limited process, and the electrochemical doping model that consider an electrochemical doping of the conjugated polymer, giving and the formation of a *p-i-n* junction in the active layer. Using current decay under an applied voltage measurements and impedance/admittance spectroscopy, we investigate charge carrier transport in an OLEC having as active layer a mixture of poly [(9, 9 - dioctyl - 2, 7 - divinileno - fluorenileno) - alt - co - {2 - methoxy -5 - (2 - ethyl-hexyloxy) -1,4 - phenylene}] (PFGE), with poly (ethylene oxide) (PEO) complexed with lithium triflate (TriLi), in the proportion 1:1:X, where X was 0.10, 0.05, 0.01, 0.00. We have obtained important results related to ionic and electronic effect during this operation PLEC. This measurements of transient current and impedance showed that ionic movement aids the process of electron injection. Another relevant fact is that the performance of PLEC is dependent on the formation of ionic double layer having thickness below 10 nm. The formation of this double layers is highly dependent on the ionic conduction, which in turn will depend on the amount of ions. The ionic mobility is influenced by factors such as salt concentration and temperature of the device. The measurements show that PLECS with 2.5 and 5% salt concentration had the best perform.

.
Keywords: Light emitting electrochemical cell. Polymer electrolyte. Dielectric relaxation. Ionic and electronic transport.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades importantes dos materiais utilizados na confecção dos dispositivos.	44
Tabela 2 – Parâmetros dos dispositivos fabricados.	52
Tabela 3 – Parâmetros dos ajustes para as PLECs em diferentes concentrações de sal.	95
Tabela 4 – Parâmetros utilizados para o ajuste da PLEC com 5% de sal em diferentes temperaturas.	96
Tabela 5 – Parâmetros utilizados para o ajuste da PLEC com 5% em diferentes voltagens bias.	98

LISTA DE ABREVIACÕES

OPV	Dispositivos fotovoltaicos
OTFT	Organic Thin Film Transistor
OLED	Organic Light Emmiting Device
LCD	Liquid-Crystal Display
OLEC	Organic Light-emitting Electrochemical Cell
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
PEDOT	Poli (3,4-etilenodioxitiofeno)
PL	Polímero luminescente
ITO	Indium tin oxide
PLEC	Polymer Light-emitting Electrochemical Cell
PEO	Óxido de polietileno
TriLi	Triflato de lítio
p-i-n	Junção formada por uma região dopada tipo p/polímero intrínseco/região dopada tipo n
AC	Voltagem alternada
DC	Voltagem contínua
PPV	Poli (p-fenilenovinileno)
Tg	Transição vítrea

LISTA DE SÍMBOLOS

K	Constante de Boltzam
T	Temperatura absoluta
p^0	Semicondutor eletricamente neutro
p^-	Semicondutor reduzido
p^+	Semicondutor oxidado
C^+	Cátion
A^-	Ânion,
e^-	Elétron
h^+	Buraco
E_a	Energia de ativação

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura do OLED com a adição da camada injetora de elétrons e buracos.	27
Figura 2 - Gasto nos anos atuais e previsão dos gastos na área da eletrônica orgânica.	28
Figura 3 - Hibridização sp^2 e representação das ligações σ e π do carbono.	31
Figura 4 - Representação de uma cadeia conjugada do carbono seguindo a desigualdade de Peierls e sua representação do diagrama de energia.	32
Figura 5 - Desdobramento dos níveis de energia para o Polifluoreno em função do número de membros da cadeia principal.	33
Figura 6 - Esquema de um pólaron na estrutura química do PPV e seus diagramas de energia, onde q e S representam a carga elétrica e o spin, respectivamente.	34
Figura 7 - Processos de dopagem e diagrama dos níveis para o Poliacetileno.	35
Figura 8 - Esquema do funcionamento de uma PLEC totalmente orgânica.	37
Figura 9 - Diagrama de bandas de energia.	39
Figura 10 - Processos de formação da dopagem eletroquímica: fase inicial (a), atração dos íons para os eletrodos (b) e formação da junção p-i-n (c).	40
Figura 11 - Mostra o perfil de potencial elétrico e luminescência em duas LECs planares, onde a) é sem limitação para a injeção de portadores e em b) com limitação de injeção e seus respectivos potenciais e c) e d) representam a emissão do dispositivo a) e b), respectivamente.	42
Figura 12 - Estruturas químicas do material utilizado na camada ativa dos dispositivos, sendo em a) PFGE, b) PEO e c) TriLi.	44
Figura 13 - Espectro de absorção e emissão do PFGE.	45
Figura 14 - Esquema de preparação do eletrodo de ITO.	46
Figura 15 - Etapas do processo de limpeza dos substratos de ITO.	47
Figura 16 - <i>Glove box</i> Inertec utilizada para a preparação dos dispositivos.	47
Figura 17 - Mostra de forma esquemática todas as etapas do processo de deposição por spin coating.	49
Figura 18 - <i>Glove box</i> da MBraum com metalizadora interna para a evaporação dos contatos elétricos.	50

Figura 19 - Mostra de maneira esquemática todas as etapas do processo de fabricação do dispositivo a ser estudado em a) temos uma lâmina de vidro limpa, b) a lâmina após a metalização do contato metálico inferior, c) após a deposição do polímero a ser estudado e d) finalizando com o contato metálico superior, obtendo a estrutura do tipo vidro/metal/polímero/metal.	51
Figura 20 - Esquema da aquisição dos dados de corrente elétrica e luminescência em função da tensão aplicada.	53
Figura 21 - Esquema de medida com a fonte pulsada de tensão.	55
Figura 22 - Criostato utilizado para as medidas elétricas tanto em temperatura ambiente quanto em temperatura controlada, sendo produzido pela Janis do modelo CCS – 400.	56
Figura 23 - $I, L \times V$ para PLEC a fabricada com 10% de sal.	58
Figura 24 - Medidas de transientes no dispositivo com 0% de sal.	60
Figura 25 - Luminescência em função do tempo em diferentes voltagens para o dispositivo sem sal.	61
Figura 26 - Corrente e luminescência em função da tensão aplicado retirado das medidas de transientes, instante $t=2s$, para o dispositivo sem sal.	62
Figura 27 - Corrente em função do tempo no dispositivo com 5% de sal num regime de pulso de onda quadrada.	63
Figura 28 - Medidas de transiente da luminescência para a PLEC com 5% de sal.	64
Figura 29 - Corrente e luminescência em função da tensão aplicada retirada dos gráficos de transiente em $t=2s$ para a PLEC com 5% de sal.	65
Figura 30 - Apresenta o gráficos de I vs V e L vs V da medidas de transiente, no instante $t=2s$, em diferentes concentrações do sal no dispositivo.	66
Figura 31 - Medidas de transiente da corrente elétrica da PLEC com 5% de sal em função da temperatura de medida.	69
Figura 32 - Gráfico de corrente saturada em função da voltagem retirada do decaimento de corrente em várias isothermas.	70
Figura 33 - Decaimento da corrente elétrica devido a aplicação de 1 V de potencial em diferentes isothermas.	70
Figura 34 - Corrente estacionária retirada do transiente de corrente em $t=2s$ em diferentes temperaturas.	71
Figura 35 - Corrente elétrica e função da voltagem e luminescência em função da voltagem em várias temperaturas de medidas.	72

Figura 36 - Medida AC do PEO puro, PFGE e na blenda PEO:PFGE e suas espessuras são 680 nm, 155 nm e 260 nm, respectivamente.	75
Figura 37 - Diagrama de Nyquist para PEO puro, PFGE e na blenda PEO:PFGE, sendo que a direita é mostrada a ampliação da medida a esquerda.	76
Figura 38 - Medidas AC das PLECs em diferentes concentrações de sal.	78
Figura 39 - Diagrama de Nyquist para os dispositivos com diferentes concentrações de sal, sendo que as figuras b), c) e d) são diferentes ampliações da figura a).	79
Figura 40 - Espectro de impedância/admitância para o dispositivo com 5% de sal em diferentes isotermas.	81
Figura 41 - Diagrama de Nyquist para o dispositivo com 5% de sal em diferentes isotermas, sendo que a figura b) e c) são ampliações da figura a) para uma melhor visualização.	82
Figura 42 - Espectro de impedância/admitância em diferentes voltagens DC.	84
Figura 43 - Diagrama de Nyquist para o dispositivo com 5% de sal em diferentes voltagens bias.	85
Figura 44 - Medida da fase em função da temperatura para a PLEC 5% em diferentes frequências.	90
Figura 45 - Condutividade em função do inverso da temperatura quando a PLECs 5% foi excitada com um pulso quadrado com 1V.	91
Figura 46 - representação do modelo de circuito equivalente utilizado para os ajustes das medidas de impedância das PLECs.	93
Figura 47 - Ajustes do resultado experimental da PLEC em diferentes concentrações de sal.	94
Figura 48 - Ajustes do resultado experimental da PLEC com 5% em diferentes isotermas.	95
Figura 49 - Ajustes das medidas de impedância da PLEC com 5% em diferentes voltagens bias.	97

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	Dispositivos poliméricos	26
1.1.1	Células eletroquímicas emissoras de luz (PLECs)	28
2	POLÍMEROS	31
2.1	Polímeros conjugados.....	31
2.2	Eletrólito poliméricos	35
2.3	Células eletroquímicas poliméricas emissoras de luz (PLECs).....	36
2.3.1	Células eletroquímicas poliméricas emissoras de luz (PLECs).....	38
3	MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAIS	43
3.1	Materiais utilizados	43
3.2	Fabricação das células eletroquímicas emissoras de luz (PLECs)	45
3.2.1	Processo de decapagem e limpeza dos substratos.	45
3.2.2	Preparação das soluções e fabricação dos dispositivos	48
3.3	Caracterização das células eletroquímicas emissoras de luz	52
3.3.1	Medidas de eletroluminescência dos dispositivos.	52
3.3.2	Medidas de corrente alternada	53
3.3.3	Medidas de transiente de eletroluminescência dos dispositivos.....	54
3.3.4	Medidas elétricas com controle de temperatura.	55
4	RESULTADOS DE MEDIDAS EM REGIME DC	57
4.1	Medidas de corrente e Luminescência em função da tensão aplicada.	57
4.2	Medidas de transientes nas PLECs.....	58
4.2.1	Medida de transiente em função da concentração de sal. (Quadrado)	59
4.3	Medida da corrente e luminescências estacionárias (retirada da medida de transiente) em função da voltagem diferentes concentrações de sal.....	65
4.3.1	Medida de transiente em função da temperatura.	67
4.3.2	I vs V e L vs V no regime estacionário em função da temperatura (Degrau) ..	71
5	RESULTADOS DE MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA E DE ADMITÂNCIA..	73
5.1	Medida de AC nos componentes individuais da blenda.....	73
5.2	Medida de AC nas PLECs em função da concentração de sal.	76
5.3	Medida de AC nas PLECs em função da temperatura.	79
5.4	Medida de AC nas PLECs com efeito da polarizações d.c.	82
5.4.1	Medida de AC com tensões DC fixa.	82
6	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	87
6.1	Medidas de regime DC.	87
6.1.1	Medidas de transiente da eletroluminescência.	88
6.2	Medidas de regime AC.	92
7	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	99
	REFERÊNCIAS	103

1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico na área da eletrônica e optoeletrônica, observado nas últimas décadas, mudou completamente o cotidiano das pessoas e hoje é impossível deixar de conviver com os benefícios e as facilidades disponibilizados pelos computadores, televisores, celulares, *tablets*, *ipods*, etc. Em todos esses aparelhos a qualidade da imagem das telas (desde poucos cm² até cerca de 1 m² de área) é crucial e a nitidez, a resolução e o brilho das imagens definem em muitos casos o sucesso ou insucesso comercial do equipamento. Outros fatores muito importantes para a concorrência de mercado são relacionados ao custo e ao tempo de vida de operação do equipamento. Por esse motivo, as pesquisas nessa área de fronteira tecnológica, e também científica, tornam-se cada vez mais relevantes. Hoje o mercado de telas de matriz ativa (*displays*) é dominado pela tecnologia dos cristais líquidos (LCD – *Liquid-Crystal Display*). Os monitores de vídeo de computadores e os televisores foram fabricados, por muitas décadas, usando a tecnologia dos tubos de raios catódicos. Os LCDs substituíram a tecnologia dos raios catódicos tornando as telas bem mais finas (cerca de 4 cm de espessura), mais leves, com maior nitidez e resolução. Apesar do avanço tecnológico oferecido pela tecnologia LCD, ela hoje corre o perigo de desaparecer devido ao sucesso já consagrado das telas de matriz ativa construídas pela tecnologia dos diodos orgânicos emissores de luz (OLED – *Organic Light-Emitting Diode*). Essa tecnologia já coloca no mercado telas pequenas que são usadas em câmeras fotográficas, em celulares, *ipods*, etc. Mais recentemente, algumas empresas colocaram no mercado televisores de OLEDs cuja espessura é de poucos milímetros.

As pesquisas científicas com OLEDs iniciaram-se no final da década de 1980 e início da de 1990, com os trabalhos pioneiros que usaram moléculas orgânicas eletrônicas como elemento ativo do diodo, usando a tecnologia de evaporação (1), e os que usaram polímeros conjugados que inaugurou a tecnologia da Eletrônica Orgânica por solução (2). Esses dois trabalhos seminais vieram a revolucionar a tecnologia de telas aplicadas a inúmeros equipamentos optoeletrônicos, e também à tecnologia de painéis de iluminação. Porém, as pesquisas nessa área continuam em plena efervescência. Uma alternativa aos diodos orgânicos luminescentes para diversas aplicações é a oferecida pela tecnologia das células eletroquímicas orgânicas emissoras de luz (OLEC – *Organic Light-emitting Electrochemical Cell*). A presente tese apresenta estudos sobre transporte elétrico nesses novos dispositivos. A primeira vantagem das OLECs sobre os OLEDs é que elas operam nas duas polaridades, isto

é, tanto em tensão positiva quanto negativa. O diodo por ser um retificador só opera numa polaridade. Outra vantagem é a de que enquanto o OLED necessita ajustar os eletrodos à camada ativa, visto que a função trabalho do ânodo tem de se aproximar ao valor energético do HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e a função trabalho do cátodo à do LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), essa exigência é dispensada na OLEC.

1.1 Dispositivos poliméricos

Os polímeros são tradicionalmente conhecidos por suas excelentes propriedades isolantes com relação à condutividade elétrica. Por isso sua aplicação convencional tem sido no isolamento de condutores metálicos, tanto em fiação de baixa voltagem quanto em cobertura de cabos de alta voltagem, esses últimos aplicados principalmente à rede de distribuição de energia elétrica. Mas a surpreendente descoberta da elevada condutividade do poliacetileno, quando dopado (3), fez nascer uma nova classe de materiais, conhecidos como “*polímeros condutores*”. Porém, sob controle de dopagem, ou mesmo por sua estrutura química intrínseca, muitos polímeros conjugados apresentam propriedades de semicondutores. Com essa descoberta foram laureados com o prêmio Nobel de Química em 2000 os pesquisadores, prof. A. G. MacDiarmid, prof. A. J. Heeger e prof. H. Shirakawa.

Essa nova característica dos polímeros rapidamente chamou a atenção da indústria e de pesquisadores, pelas novas aplicações tecnológicas que se mostraram possíveis por um lado, e pelos estudos relacionados a fenômenos de transporte em materiais desordenados, por outro lado. Dentre as novas propriedades desses polímeros, destacam-se, entre outras, sua facilidade e versatilidade de processamento de filmes finos. Além disso, outra vantagem desses materiais orgânicos reside no fato de que sua deposição pode ser feita em temperatura ambiente e sem a necessidade de ambiente a vácuo. Isso permite, por exemplo, a formação de filmes finos para a construção de *displays* e circuitos integrados sobre substratos plásticos flexíveis, mercado inacessível para os materiais inorgânicos.

Os polímeros semicondutores despertam, portanto, grande interesse na área de aplicação tecnológica, tais como dispositivos fotovoltaicos (OPVs) (4-5), dispositivos eletroluminescentes (6-7) e transistores de filmes finos (OTFTs) (8-9). Vários estudos teóricos e experimentais têm sido realizados para explicar os mecanismos de condução envolvidos no transporte de portadores de cargas neste tipo de material (10-13).

No caso dos dispositivos luminescentes vem sendo bastante estudados os dispositivos emissores de luz (OLEDs), que como citado acima, têm lançado no mercado aparelhos derivados dessa tecnologia. As células emissoras eletroquímicas (OLECs) surgem como uma alternativa aos OLEDs. As OLECs diferem dos OLEDs pela presença de íons que são adicionados à camada ativa do dispositivo que é sanduichada entre dois eletrodos. Dentre as vantagens desses dispositivos destacam-se a baixa tensão de operação e a pouca sensibilidade à função trabalho dos eletrodos. Esta última característica possibilita a utilização de eletrodos orgânicos, onde o dispositivo pode ser totalmente fabricado com técnicas de deposição mais utilizadas na escala industrial, tal como roll-to-roll, ink-jet, possibilitando o processamento de produtos luminescentes tanto de grandes dimensões como de miniaturizados.

No caso dos OLEDs, sua estrutura básica é formada por uma fina camada de um polímero eletroluminescente entre dois contatos metálicos que facilitam a injeção de elétrons e buracos em extremidades opostas. Geralmente é utilizado o alumínio e o ITO como injetores de elétrons e buracos, respectivamente. Vários trabalhos mostram que a presença de uma camada intermediária entre o polímero luminescente (PL) e o respectivo eletrodo aumenta a eficiência do dispositivo, esta estrutura é mostrada na Figura 1. Na maioria dos OLEDs estudados utiliza-se o PEDOT, Poli (3,4-etilenodioxitiofeno), entre o PL e o ITO (óxido de estanho e índio), pois esta camada atua como um injetor de buracos.

Figura 1- Estrutura do OLED com a adição da camada injetora de elétrons e buracos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O mercado de dispositivos luminescentes na área de Displays tem movimentado montantes que giram em torno de 300 milhões de dólares em 2012, sendo que o desenvolvimento principal foi no segmento de celulares, como mostra a Figura 2. As projeções para os anos subsequentes preveem que esse mercado atinja o montante de 3,4

bilhões de dólares em 2017. Esses dados mostram que a área da Eletrônica Orgânica vai ser muito importante nas próximas décadas, sendo uma grande oportunidade para países em desenvolvimento.

Figura 2 - Gasto nos anos atuais e previsão dos gastos na área da eletrônica orgânica.

Fonte: OLED-info(11).

1.1.1 Células eletroquímicas emissoras de luz (PLECs)

Em 1995 surgiram os primeiros trabalhos sobre as chamadas células eletroquímicas poliméricas emissoras de luz (PLECs), que são dispositivos eletroluminescentes que possuem um eletrólito polimérico misturado ao polímero luminescente. Este eletrólito polimérico possui em sua constituição moléculas de um sal dissolvido no polímero, o qual possibilita a presença de uma condutividade iônica devido à movimentação dos íons através da matriz polimérica. Esses íons proporcionam novas características ao dispositivo, sendo que as principais são a baixa sensibilidade aos eletrodos e a espessura do dispositivo. A primeira característica abre a possibilidade da fabricação de um dispositivo completamente orgânico, inclusive os eletrodos. Assim poderia diminuir os custos e o tempo de fabricação dos mesmos, pois não precisaria da etapa de vácuo para a evaporação dos eletrodos metálicos.

Apesar das PLECs apresentarem características interessantes em relação aos OLEDs, os fenômenos físicos e químicos relacionados ao seu funcionamento ainda não são totalmente

compreendidos, fato que dificulta a melhora do desempenho desses dispositivos. Esta tese tem como objetivo descrever os avanços alcançados no estudo da fabricação de PLECs, desde a obtenção da matéria prima (polímeros) envolvidos, sua caracterização, e a construção e caracterização dos dispositivos em várias condições de concentração de íons e temperatura de medida, além de propor um modelo fenomenológico baseado em circuitos equivalentes para descrever o funcionamento dos dispositivos. O segundo capítulo dessa tese apresenta uma revisão da literatura sobre as PLECs; no capítulo 3 são descritos os materiais e os métodos de fabricação usados nesse trabalho, além dos processos de caracterização dos dispositivos. Os resultados foram divididos em dois capítulos sendo que no capítulo 4 apresentamos os resultados oriundos das medidas em regime DC e medidas de transientes de corrente e de luminescência e no capítulo 5 mostramos os resultados das medidas impedância nos dispositivos. No capítulo 6 apresentamos a discussão dos resultados obtidos e no capítulo 7 são apresentadas as conclusões e as perspectivas de trabalhos futuros.

2 POLÍMEROS

2.1 Polímeros conjugados.

Polímeros são moléculas formadas por uma grande quantidade de unidades repetitivas denominadas de meros. Essas unidades são ligadas por um processo denominado de polimerização formando longas cadeias poliméricas, que eventualmente podem possuir ramificações. Os polímeros são definidos em termos de sua massa molecular, podendo ter entre 10^3 e 10^6 gramas/mol¹². Suas propriedades físico-químicas dependem de suas características estruturais e morfológicas. A grande variedade de propriedades óticas, elétricas, térmicas e mecânicas faz com que os polímeros tenham um grande potencial de aplicações em nosso dia-a-dia.

A cadeia principal dos polímeros conjugados é formada principalmente por ligações entre carbonos e assim, regido pelas ligações entre os mesmo. O carbono tem uma distribuição eletrônica que permite a hibridização entre os orbitais s e p . Mas a principal hibridização para a eletrônica orgânica é a sp^2 , que tem 3 ligações simples (σ) e uma ligação dupla π , como mostra a Figura 3, sendo que este fica entre os dois carbonos vizinhos.

Figura 3 - Hibridização sp^2 e representação das ligações σ e π do carbono.

Fonte: Adaptada de FARIA, G.C. (13).

A propriedade que se destaca nos polímeros conjugados é a sua facilidade de alterar em várias ordens de grandeza sua condutividade elétrica sob processo de dopagem química, tornando-se assim, de fundamental importância na eletrônica orgânica. Esses polímeros apresentam alternância entre as ligações duplas e simples da cadeia principal, provocando

uma dimerização do sistema - diferentes comprimentos entre as ligações simples e duplas -, o que leva a esse sistema de condução unidimensional a obedecer ao princípio da instabilidade de Peierls (14), que gera o aparecimento de um gap eletrônico no meio da banda de energia, como mostra a Figura 4. Nas ligações duplas desta cadeia polimérica existe a formação de uma ligação σ (estável energeticamente) e uma ligação π (instável energeticamente).

Figura 4 - Representação de uma cadeia conjugada do carbono seguindo a desigualdade de Peierls e sua representação do diagrama de energia.

Fonte: FARIA, G. C. (13).

A sobreposição dos orbitais moleculares de cada mero na cadeia polimérica leva à formação dos orbitais moleculares de fronteira, denominados de HOMO (orbital molecular ocupado de mais alta energia - em inglês "*highest occupied molecular orbital*") e LUMO (orbital molecular não ocupado de mais baixa energia - "*lowest unoccupied molecular orbital*"). Na ligação entre dois meros, esses níveis energéticos são desdobrados pelo princípio da exclusão de Pauli, e quanto mais unidades são ligadas mais desdobramentos dos níveis energéticos irão ocorrer. Assim, para um número elevado de unidades monoméricas ocorrerá a formação das bandas de energia, no qual o HOMO e o LUMO estão relacionados com o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, respectivamente. A distância entre estes dois níveis é denominado de *gap* (E_g), como está representado na Figura 5, usando unidades de polifluorenos. O *gap* eletrônico é a região energeticamente proibida e é responsável pelas propriedades optoeletrônicas dos materiais. Nos polímeros conjugados o valor do *gap* fica entre 1,5 e 3,0 eV, como exemplificado pelos valores de *gap* do Polifluoreno e do Poliacetileno, respectivamente (15,16).

Figura 5 - Desdobramento dos níveis de energia para o Polifluoreno em função do número de meros da cadeia principal.

Fonte: Adaptada de MATYBA P. (17).

A condução elétrica em polímeros conjugados se dá através de portadores positivos ou negativos (elétrons ou buracos) que interagem com a estrutura molecular, deformando-a, e essa deformação gera pólarons, que usualmente são denominados de quase-partículas. Essas deformações levam a defeitos que podem aumentar a condutividade. Um desses defeitos é o sóliton, o qual é um defeito estrutural que quebra o sequenciamento das ligações simples e duplas numa conformação trans. Longe deste defeito, à direita e à esquerda do sóliton, a cadeia principal volta a ser conjugada. Nas moléculas de conformação cis, entre elas a de anéis aromáticos, este sóliton é instável, e a combinação de um defeito com um anti-defeito leva à estabilização de pólarons, isto é, de dois níveis simétricos no gap proibido. Na Figura 6 temos a representação de um pólaron na estrutura química do poli(p-fenilenovinileno) (PPV) e os respectivos diagramas de energia para pólarons carregados positivamente e negativamente.

Figura 6 - Esquema de um pólaron na estrutura química do PPV e seus diagramas de energia, onde q e S representam a carga elétrica e o spin, respectivamente.

Fonte: GOZZI, G. (18).

Quando o polímero conjugado está em contato com um metal, na presença de um eletrólito, este polímero pode ser dopado eletroquimicamente. Inicialmente o polímero semicondutor é eletricamente neutro e os eletrodos são responsáveis pela injeção de portadores de cargas (elétrons e buracos) e pela atração dos cátions e ânions para as proximidades dos seus respectivos eletrodos. Na dopagem tipo n, o elétron injetado pelo eletrodo carrega negativamente o semicondutor (processo de redução) e este é balanceado eletricamente pela presença de um contra íon que, neste caso é um cátion. Na dopagem tipo p ocorre uma dinâmica idêntica à dopagem anterior, com exceção do sinal de carga elétrica que são invertidos. Os dois processos são mostrados na equação abaixo:

Onde p^0 é o semicondutor eletricamente neutro, p^- é o semicondutor reduzido, p^+ é o semicondutor oxidado, C^+ é o cátion, e^- é o elétron, A^- é o anion, h^+ é o buraco. Na Figura 7 representa-se uma cadeia de poliacetileno para os dois casos de dopagem e seu respectivo diagrama de energia. Na dopagem tipo n aparece um nível permitido localizado dentro da região proibida nas proximidades da banda de condução, enquanto que para dopagem tipo p o nível permitido localiza-se nas proximidades da banda de valência. Quanto mais defeitos o semicondutor apresenta, mais níveis localizados irão aparecer.

Figura 7 - Processos de dopagem e diagrama dos níveis para o Poliacetileno.

Fonte: GOZZI, G (18).

2.2 Eletrólito poliméricos

Um dos componentes da LEC é o polieletrólito ou eletrólito polimérico que participa efetivamente tanto da melhora na injeção de portadores de cargas no dispositivo, quanto do processo de dopagem eletroquímica do dispositivo. O eletrólito polimérico é formado por um sal dissolvido ou solvatado numa matriz polimérica. Eles possuem uma alta condutividade iônica e suas propriedades são dependentes de parâmetros como a temperatura e das interações íon- polímeros e íon-ion (19), sendo aplicados em vários dispositivos de armazenagem de energia, como baterias e células de combustível. Os primeiros eletrólitos poliméricos foram estudados por Fenton (20) em 1973 no qual ele viu a interação de vários sais com metal com o óxido de polietileno, em inglês fica *poly(ethylene oxide)* (PEO). Uma condição necessária para o polímero hospedeiro é que as energias para as ligações entre polímeros e os íons sejam mais favoráveis que a energia para as ligações dos pares iônicos entre si. A condução iônica ocorre principalmente pelas regiões amorfas (21). O PEO é um polímero semicristalino e vários estudos de processamento ou síntese de copolímeros têm sido realizados para diminuir as suas regiões cristalinas sem diminuir seu poder de solvatação, para melhorar suas propriedades de condução iônica. Sua condutividade é altamente dependente da temperatura de medida (22).

O eletrólito polimérico deve conter sal ou espécies iônicas e uma das características principal deles é que devem ter baixa energia de dissociação para que permitam a ligação dos

íons com os centros de solvatação do polímero hospedeiro. Os mais comuns a serem utilizados são os sais de lítio, sendo os mais utilizados o trifluorometanosulfonato ou triflato de lítio (LiCF_3SO_3) ou perclorato de lítio (LiClO_4), dentre outros. Alguns estudos são realizados mudando o tipo de cátio, concentração iônica em várias condições de concentrações (23) e temperaturas (24-25).

2.3 Células eletroquímicas poliméricas emissoras de luz (PLECs)

As células eletroquímicas emissoras de luz poliméricas (PLECs) foram descobertas em 1995 (26). Estes dispositivos apresentam uma estrutura muito simples, constituída por uma camada ativa sanduichada por dois eletrodos. A camada ativa é composta por uma blenda composta de um polímero luminescente, um polímero transportador de íons e um sal. A presença desses íons na camada ativa são responsáveis pelas novas características dos dispositivos que os diferenciam dos dispositivos emissores de luz (LEDs). Dentre estas novas características destacam-se a baixa tensão de operação, a alta eficiência e a pouca sensibilidade à função trabalho dos eletrodos. Esta última permite a utilização de eletrodos orgânicos, construindo um dispositivo totalmente orgânico que podem ser processados e depositados por técnicas mais econômicas como *spincoating*, *slot-die* (27) ou impressão por ink-jet (28) que dispensam a etapa de vácuo é utilizado para a deposição de metais que retardam e aumentam os preços dos produtos eletrônicos. Assim ficam livres para utilizar o PEDOT:PSS, grafeno ou nanotubos de carbono como eletrodos. Em 2010 Pior Matyba *et al* (29) fizeram uma das primeiras PLECs totalmente orgânica onde uma camada de grafeno foi utilizada como cátodo para a injeção de elétrons e uma camada de PEDOT:PSS foi usada como ânodo para a injeção de buracos, como mostra Figura 8. Os dispositivos apresentaram baixa tensão de operação e altas eficiências, demonstrando que é possível uma eletrônica totalmente “orgânica”.

Figura 8 - Esquema do funcionamento de uma PLEC totalmente orgânica.

Fonte: Adaptada de MATYBA, P. (29).

As PLECs ainda apresentam algumas desvantagens que precisam ser melhoradas para chegar ao padrão de comercialização. Dentre suas desvantagens estão o seu baixo tempo de resposta e a baixa durabilidade do dispositivo. O desempenho do dispositivo pode ser aumentado controlando melhor os parâmetros morfológicos da blenda da camada ativa. Como em geral o polímero transportador iônico é o PEO que quando complexado com o sal é extremamente polar e o polímero luminescente é apolar assim, pode ser que a mistura da blenda contendo esses materiais apresente agregados com material polar ou apolar. A fim de contornar esse problema alguns trabalhos trocaram o PEO por outro polímero condutor iônico da tal como, o *crown ether* que quando complexado com o sal é mais apolar que quando se utiliza o PEO. Assim diminui a quantidade de agregados na blenda da camada ativa. Apesar da condução iônica nos complexos com *crown ether* ser menor que no PEO o desempenho do dispositivo foi melhorado devido à morfologia do mesmo (30).

A outra forma de melhorar as propriedades morfológicas da blenda foi à utilização de polímeros luminescentes com grupos laterais que são transportadores iônicos (31-32). Saima Alem e Jum Gao (33) demonstraram que o tratamento térmico a temperatura acima da temperatura de fusão do PEO levam a um melhoramento das propriedades morfológicas, além de um aumento do desempenho das PLECs. Sendo que, para temperaturas acima da temperatura de fusão do PEO existe a quebra das fases cristalinas e o resfriamento é realizado de forma rápida para diminuir o tempo de recristalização do mesmo, pois a condução iônica ocorre de forma mais eficiente nas regiões amorfas.

Para melhorar o tempo de resposta dos dispositivos em alguns casos é utilizada a técnica de congelamento da junção p-i-n. Para isto o dispositivo é aquecido a temperaturas

acima da temperatura de fusão do polímero condutor iônico e em seguida o dispositivo é colocado em funcionamento, nesses valores de temperatura a condução iônica é extremamente elevada. Então o mesmo é resfriado com o campo externo aplicado a temperaturas abaixo da temperatura vítrea na qual o dispositivo fica com mobilidades muito baixas. Seguindo este procedimento Gao *et al* (34) de congelamento da junção p-i-n mostrou que o dispositivo tinha comportamento de retificador assim como os LEDs, com baixa tensão de operação, com tempo de resposta da ordem de 40 μ s. Mas nestes dispositivos o congelamento da junção ocorreu a 100 K, temperatura muito baixa para a utilização do nosso cotidiano. O congelamento da junção em temperatura ambiente pode ser obtido utilizando condutores iônicos que possuem T_g acima da temperatura ambiente (35).

2.3.1 Células eletroquímicas poliméricas emissoras de luz (PLECs)

O entendimento dos processos físicos envolvidos no funcionamento das PLECs ainda não é bem compreendido, fato esse que impossibilita uma melhora no desempenho do dispositivo. Existem hoje na literatura três modelos que visam explicar os fenômenos envolvidos em uma PLEC: o modelo de difusão (36), o modelo de dopagem eletroquímica (37-38) e um terceiro modelo, chamado de modelo unificado (39), que afirma que os dois modelos anteriores são válidos, mas que em determinados experimentos um modelo é mais relevante que outro. No primeiro modelo, inicialmente é assumido que as cargas iônicas estão dispersas uniformemente em todo o dispositivo e com a aplicação do campo elétrico externo esses íons se deslocam para as interfaces, sendo que os cátions (ânions) ficam nas proximidades do cátodo (ânodo), pois os eletrodos são bloqueadores de íons. A Figura 9 mostra o diagrama de bandas do dispositivo neste estágio.

Figura 9 - Diagrama de bandas de energia.

Fonte: DEMELLO, J. (36).

O modelo de difusão considera que para baixos valores de voltagem, os íons são arrastados em direção aos eletrodos, acumulando-se próximos a eles: íons negativos junto ânodo e íons positivos junto ao cátodo. Formam-se assim duas duplas camadas, as quais confinam boa parte da voltagem aplicada nas interfaces. Com isso, nessa região de voltagem baixa, o campo no interior do dispositivo é próximo de zero. Neste modelo, esse campo intenso nas proximidades dos eletrodos é responsável pela injeção dos elétrons e buracos por tunelamento. Já no interior do mesmo o movimento desses portadores de cargas ocorre por difusão, devido ao grande gradiente de concentração de portadores eletrônicos existentes nas interfaces. A difusão de elétrons e buracos leva à formação de éxcitons, que ao decair (recombinação) geram a luz que é emitida pelo dispositivo. Como a injeção dos portadores só depende do campo elétrico na interface e este não depende da distância entre os eletrodos, isto pode explicar a fraca dependência da PLEC com a espessura dos filmes. Neste modelo, portanto, a injeção de portadores de cargas ocorre por tunelamento assistido por cargas espaciais (36).

O modelo eletroquímico também considera a formação da dupla camada como no modelo eletrodinâmico, mas não o enfraquecimento do campo no interior do dispositivo. O campo intenso gerado pela a dupla camada facilita a injeções de elétrons e buracos, através do cátodo e do ânodo, respectivamente. No caso da injeção de elétrons (buracos), estes vão contribuir para a redução (oxidação) do polímero luminescente que é neutralizado pelo cátion (ânion) que atua como contra íon, dopando essa região do tipo n (tipo p). Assim, a condução que ocorre pelos portadores eletrônicos injetados leva à dopagem tipo p, do lado do ânodo e tipo n do lado do cátodo. As regiões dopadas possuem alta condutividade e estabelece um

contato ôhmico com os eletrodos, justificando a baixa dependência da função trabalho dos mesmos. À medida que as frentes, p e n, se aproximam, a corrente registrada aumenta, e quando as frentes se encontram, há a formação de uma fina região de interface, tornando o sistema um dispositivo de junção p-i-n (região tipo p, uma fina camada isolante e região tipo n). Na região isolante, onde região dopada tipo p e tipo n se encontram ocorre a emissão da luz gerada pelo dispositivo. Esta região permanece livre dos portadores de cargas e dos íons é uma região isolante e grande parte da queda do potencial ocorre nessa região, como é representado na Figura 10. Assim pode ser explicada a pouca sensibilidade das PLECs com a espessura do dispositivo e com os eletrodos utilizados. Quando o dispositivo é polarizado no sentido contrário, os íons se movimentam no sentido contrário e todos os fenômenos ocorrem de maneira similar, inclusive a luminescência. No modelo, a tensão de operação dos dispositivos é dado por $\frac{E_g}{e}$, sendo em alguns trabalhos utilizados para a determinação do gap de energia do polímero luminescente.

Figura 10 - Processos de formação da dopagem eletroquímica: fase inicial (a), atração dos íons para os eletrodos (b) e formação da junção p-i-n (c).

Fonte: Adaptada da tese de SANTOS, L.F. (40).

O modelo de difusão e o modelo eletroquímico possuem algumas divergências, pois no primeiro o campo elétrico é intenso nas interfaces com os eletrodos e nulo no interior do dispositivo. Já o segundo modelo afirma que o campo elétrico é intenso na região isolante dentro do volume. Essas diferenças entre os modelos têm impulsionado a realização de vários experimentos para se descobrir qual dos dois modelos é mais aceitável. Os dois modelos justificam o alto tempo de respostas da PLECs, pois os dois são dependentes da mobilidade dos íons para a formação da dupla camada.

Uma das alternativas encontrada para tentar elucidar os mecanismos de injeção e transporte nas PLECs é a produção do dispositivo planar (onde os eletrodos ficam na mesma superfície do dispositivo) com uma grande distância entre os eletrodos (cerca de centenas de micrometros) no qual pode ser acompanhado a evolução do que acontece no canal entre os eletrodo em função do tempo. Assim é possível medir a corrente no dispositivo e ver o momento no qual acontece a emissão de luz. Essas medidas têm mostrado que existe a dopagem eletroquímica, pois o polímero conjugado dopado ocasiona uma destruição da fotoluminescência. Para isto pode-se utilizar a microscopia de varredura com uma ponta de prova Kelvin (SKPM) para o monitoramento do potencial elétrico da superfície durante o funcionamento da PLEC (41).

O modelo unificado desenvolvido por Pior Matyba *et al* (39) mostra que dependendo das condições de operação do dispositivos pode predominar o modelo eletrodinâmico ou o modelo de dopagem eletroquímica. Eles realizaram simulações no sistema unidimensional, no qual mostraram quando o sistema não limita a injeção de cargas é permitida a dopagem eletroquímica e existe uma separação dos íons nos dispositivos e a condução ocorre igualmente por processo de *drift* e difusão. Já quando o sistema limita a injeção de cargas o processo de dopagem não é forte e a distribuição de íons está sobre todo o dispositivo e o processo de condução é predominante por difusão. A Figura 11 mostra os resultados experimentais da PLEC planar mostrando das medidas de SKPM que mostra o perfil do potencial elétrico em função da posição no dispositivo para o caso de injeção limitada e de injeção não limitada pelos eletrodos nas figuras Figura 11.a e Figura 11.b, respectivamente. De acordo com esses resultados o dispositivo de injeção não limitada pelos eletrodos funciona de acordo com o modelo de dopagem eletroquímica, já com do dispositivo com injeção de portadores limitada funciona como prediz o modelo eletrodinâmico com o campo elétrico praticamente nulo. Nas Figura 11.c e Figura 11.d mostra a luminescência de cada dispositivo superior.

Figura 11 - Mostra o perfil de do potencial elétrico e luminescência em duas LECs planares, onde a) é sem limitação para a injeção de portadores e em b) com limitação de injeção e seus respectivos potenciais e c) e d) representam a emissão do dispositivo a) e b), respectivamente.

Fonte: VAN REENEN, S. (39).

Apesar de se considerar que o material dos eletrodos e a espessura da camada ativa não influenciarem o desempenho das PLECs, mais recentemente, estudos mostraram que esses parâmetros - função trabalho dos eletrodos e a espessura - podem exercer alguma influência sobre os dispositivos. Os eletrodos influenciariam o processo de formação da junção p-i-n, já que o processo de dopagem depende da injeção dos elétrons e buracos e que inicialmente dependem da barreira de injeção principalmente antes da formação da dupla camada (42-43). A espessura também influencia na eficiência e no tempo de vida de operação do dispositivo (44). Medidas impedância/admitância tem se mostrado uma técnica muito poderosa, que aliada às medidas em regime DC, para a compreensão da dinâmica de formação da junção p-i-n e da compreensão dos fenômenos físicos envolvidos no funcionamento dos dispositivos (45,46,47).

3 MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAIS

Nesse capítulo são mostradas as características dos materiais utilizados na preparação das PLECs, bem como todo o procedimento experimental utilizado para a confecção dos dispositivos utilizados e as técnicas utilizadas na caracterização optoeletrônica dos mesmos, tanto as técnicas de medida elétrica em regime DC quanto as em regime AC.

3.1 Materiais utilizados

Os dispositivos PLECs usados nessa tese foram fabricados na estrutura tipo sanduíche, ou seja, a camada ativa foi de um filme fino de área A com dois eletrodos em cada lado, de tal forma que a distância entre os eletrodos é a espessura da camada ativa. Em se tratando de um dispositivo luminescente, um dos eletrodos, obrigatoriamente, tem de ser o mais transparente possível na região visível do espectro. Por isso optou-se pelo tradicional eletrodo de óxido de índio dopado com estanho (ITO - *Indium Tin Oxide*) que é suportado por um substrato de vidro. Sobre ele foi então depositado o filme a base de polímero, que é a camada ativa do dispositivo, e então, na face superior do filme foi evaporado alumínio como segundo eletrodo. O filme da camada ativa é uma blenda formada por um semicondutor orgânico luminescente, um polímero condutor de íons e um sal, o qual foi complexado ao polímero iônico. O polímero luminescente utilizado em nossos dispositivos foi um derivado de Polifluoreno denominado de Poli [(9, 9 – dioctil – 2, 7 – divinileno - fluorenileno) – alt – co – {2 – metóxi – 5 – (2 – etil-hexilóxi) – 1,4 – fenileno}], (ADS108GE), adquirido da empresa American Dye Source (ADS), que a partir de agora será representado pela sigla (PFGE). Esse é um polímero luminescente que emite no verde. O polímero transportador de íons utilizado foi o Poli(óxido de etileno) (PEO, Aldrich) e o sal foi o triflato de lítio (TriLi, Aldrich), cuja estruturas químicas são mostradas na Figura 12.

Figura 12 - Estrutura químicas do material utilizado na camada ativa dos dispositivos, sendo em a) PFGE, b) PEO e c) TriLi.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 1 mostra algumas propriedades importantes dos materiais utilizados na PLEC. O PFGE tem uma emissão no verde, os pesos moleculares moleculares dos materiais utilizados. Importante ressaltar que a temperatura de transição vítrea do PEO é extremamente baixa e que abaixo dessa temperatura as propriedades elétricas devem ser altamente comprometidas. O ponto de fusão do PEO está numa temperatura bem acima da temperatura ambiente.

Tabela 1 - Propriedades importantes dos materiais utilizados na confecção dos dispositivos.

Materiais	PFGE	PEO	TriLi
Massa molecular (g/mol)	30.000-500.000	5.000.000	70
Máximo de absorção (nm)	481		
Máximo da PL (nm)	539		
Tg (°C)	65	-35	
Tm (°C)		60	
Temperatura de decomposição (°C)	>100		

Fonte: Adaptada de Gozzi, G.(18); SANTOS, L.F.(40); American Dye Source (48).

A Figura 13 mostra os espectros de absorção e de emissão normalizados do PFGE. Como todos os polímeros conjugados luminescentes, a absorção e a emissão são compostas por picos vibrônicos, conferindo-lhes uma banda larga nos dois espectros, e para o PFGE os

máximos de primeira ordem localizam-se em 479 nm e 539 nm, respectivamente para a absorção e para a emissão.

Figura 13 - Espectro de absorção e emissão do PFGE.

Fonte: American Dye Source (48).

Os solventes utilizados na dissolução da camada ativa foram a acetonitrila e o clorofórmio, ambos utilizados sem qualquer purificação prévia, porém mantidos sob peneira molecular de 4 Å e colocados em atmosfera inerte.

3.2 Fabricação das células eletroquímicas emissoras de luz (PLECs)

Nessa seção será mostrado todo o procedimento para a fabricação das PLEC. Desde os procedimentos de decapagem e limpeza dos substratos, preparação das soluções e deposição da mesma e por fim a evaporação do alumínio que foi utilizado como eletrodo superior.

3.2.1 Processo de decapagem e limpeza dos substratos.

Para os substratos foram utilizadas lâminas de vidro recobertas com óxido de índio dopado com estanho (do inglês *oxide tin indium* - ITO) com resistência superficial de 10 a 12 Ω/cm^2 e espessura de aproximadamente 100 nm. O ITO é utilizado como contato elétrico por apresentar uma boa condutividade e ser transparente à luz; assim a luz gerada no dispositivo pode ser emitida para fora do dispositivo. A lâmina de ITO foi cortada para se obter substratos de tamanho 13 mm x 25 mm, como mostra a Figura 14.a. Em seguida, é realizado o processo

de decapagem do ITO, no qual parte do mesmo é retirado do substrato. Para isto é colocada uma fita adesiva (espessura de 5 mm) na região onde deseja-se que o ITO permaneça, como é visto na Figura 14.b. A fita adesiva protege essa área e nas outras partes onde o ITO fica exposto é colocado uma suspensão de zinco aquosa, que em seguida é colocada numa solução de ácido clorídrico (HCl) de concentração 1 M, no qual ocorre uma reação química, produzindo cloreto de estanho e cloreto de índio, que podem ser facilmente retirados com ajuda de uma corrente de água. Esta parte do procedimento é apresentada de forma simplificada nas Figura 14.c e Figura 14.d.

Figura 14 - Esquema de preparação do eletrodo de ITO.

Fonte: Coutinho, D. J. (49)

Após o processo de decapagem é realizada a limpeza do substrato. A limpeza de cada substrato foi realizada colocando-os em uma solução com detergente e água destilada na seguinte razão de $\frac{1}{4}$ de água para $\frac{3}{4}$ de detergente. O detergente utilizado nesta limpeza foi o EXTRAN 02, essa solução foi aquecida. Depois foram novamente lavados numa corrente de água destilada. Após esse procedimento os substratos foram imersos em água destilada e colocadas no ultra-som por 5 minutos removendo assim os vestígios de solução básica que ainda permanecesse na superfície do vidro. Em seguida foram imersos numa solução de acetona e aquecidos por 10 minutos, logo após os mesmos foram colocados por 5 minutos em solução de álcool isopropílico e aquecido. Em seguida os substratos foram secos com uma corrente de $N_2(g)$. Para melhorar a adesão das soluções poliméricas sobre o substrato de ITO foi realizado um tratamento com plasma de ozônio por 12 minutos. Essas etapas são mostradas detalhadamente na Figura 15.

3.2.2 Preparação das soluções e fabricação dos dispositivos

A solução da camada ativa foi preparada dissolvendo o PFGE e o PEO separadamente em clorofórmio. Já o TriLi foi dissolvido em acetonitrila, nas concentrações 15, 10 e 30 mg/ml, respectivamente. Essas soluções serão aqui chamadas de soluções 1, 2 e 3. As três soluções separadamente foram deixadas em agitação a temperatura ambiente por pelo menos 4 horas. Após esse tempo uma fração desejada da solução 3 é adicionada à solução 2, resultando numa nova solução que denominaremos de solução 4, que foi mantida em agitação por outras 4 horas. Para a obtenção da solução final, após o período de agitação a solução 4 é adicionada à solução 1 e novamente deixada em agitação para se obter uma solução final em boas condições. As soluções são misturadas nas suas devidas proporções para se obter a proporção em massa desejada.

Após as etapas de limpeza dos substratos e de preparação da solução da blenda, passamos à etapa de deposição da camada ativa é feita através das técnicas de deposição *casting* ou *spincoating*. Na deposição por *casting* a solução do polímero desejado é depositada sobre o substrato e colocado para secagem do solvente. Com esse método o filme formado apresenta rugosidade relativamente alta e sua espessura dificilmente é inferior a alguns micrometros. Por esse motivo, usamos a técnica de *spincoating*, que apesar de ter maior desperdício de material, produz filmes menos rugosos e a resolução no controle da espessura é maior. Na técnica de *spincoating* o substrato onde é depositada a camada ativa é colocado para girar com uma velocidade angular constante (com velocidade de alguns milhares de rotações por minuto), então a solução polimérica preparada previamente é gotejada sobre o substrato antes de se iniciar a rotação. Esse movimento giratório provoca a expulsão do excesso de solução, e após a secagem do solvente utilizado permanece apenas uma fina camada do polímero. Todas as etapas do processo são mostradas na Figura 17, assim obtendo filmes na ordem de dezenas ou centenas de nanômetros e com uma homogeneidade bem maior que nos filmes obtidos por *casting*. O filme preparado por esta técnica tem como característica ser homogêneo e ainda permite a obtenção de filmes ultrafinos, da ordem de dezenas ou centenas de nanômetros. Tem como desvantagem o baixo desperdício de material na preparação. A espessura do filme formado depende de fatores como rotação, viscosidade da solução polimérica, umidade relativa do meio onde os filmes são preparados, entre outros.

Figura 17 - Mostra de forma esquemática todas as etapas do processo de deposição por spin coating.

Fonte: BIANCHI, R.F.(50).

Após esta deposição, os filmes foram aquecidos a 120 °C por 15 minutos para a evaporação de todo o resíduo de solvente que ainda persistia nos filmes. Em seguida os filmes são levados para a outra glove Box (MBraun) através de uma câmera de transporte, onde nesta glove Box é evaporado o contato elétrico superior que é formado por uma camada de 100 nm de alumínio, conforme mostra a Figura 18 .

Figura 18 - Glov box da MBraun com metalizadora interna para a evaporação dos contatos elétricos.

Fonte: Adaptada de GOZZI, G. (18).

A Figura 19 apresenta um esquema de todas as etapas do processo da fabricação das PLECs. Nela é mostrada a vista frontal e a vista de perfil do dispositivo em fabricação. As etapas são: a) a lâmina recoberta com ITO, em b) é mostrada a fita adesiva que funciona como máscara e que protege o ITO logo abaixo na mesma, em c) a lâmina após o processo de decapagem no qual é retirado para no ITO, deixando apenas uma tira de ITO formando o contato elétrico e transparente inferior; em d) é mostrado o dispositivo logo após a deposição da camada ativa, e em e) a deposição da camada de 100 nm de alumínio que funciona como eletrodo superior. É interessante notar que no final do processo de construção cada dispositivo possui quatro PLEC, sendo que a resistência de contato pode alterar consideravelmente dependendo da distância do contato 1 ao contato 2,3,4,5, essa diferença vai ser representada no modelo proposto no capítulo 6 de discussão.

Figura 19 - Mostra de maneira esquemática todas as etapas do processo de fabricação do dispositivo a ser estudado em a) temos uma lâmina de vidro limpa, b) a lâmina após a metalização do contato metálico inferior, c) após a deposição do polímero a ser estudado e d) finalizando com o contato metálico superior, obtendo a estrutura do tipo vidro/metal/polímero/metal.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Foram então preparados dispositivos na estrutura sanduíche tipo ITO/camada ativa/Al. Para nossos estudos preparamos dispositivos no qual a camada ativa continha somente o PEO puro, ou somente PFGE puro, e outros com a blenda PEO:PFGE (na razão em massa de 1:1) com diferentes concentrações de sal. Essas diferentes estruturas foram usadas para estudar as propriedades elétricas dos materiais isolados, e também as devido a influência do sal. Portanto, as PLECs foram fabricadas mantendo a razão em massa de PEO:PFGE na razão de 1 para 1 e alterando a quantidade de sal (triflato de lítio) nas seguintes concentrações 0%, 1%, 2.5%, 5%, 10% em relação à massa do polímero luminescente, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros dos dispositivos fabricados.

Conc. de PEO	Conc. de PFGE	Conc. de sal	Espessura (nm)
1	0	0	680
0	1	0	155
1	1	0	260
1	1	1	260
1	1	2,5	260
1	1	5	260
1	1	10	260

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3 Caracterização das células eletroquímicas emissoras de luz

Nessa sessão são apresentadas as técnicas de medidas utilizadas ao estudo dos dispositivos construídos. Foram realizadas medidas elétricas em regime DC e alternada para se estudar o desempenho dos dispositivos em várias condições de tensão e temperatura, e também medidas eletroluminescentes para obter a eficiência das PLECs.

3.3.1 Medidas de eletroluminescência dos dispositivos.

Para as medidas em regime DC utilizamos um eletrômetro na Keithley modelo 2400 que permite aplicar tensão elétrica de 0 a 210 V e que mede corrente elétrica de 0,01 nA a 1 A. Além da medida tradicional de Corrente vs tensão (I vs V) usualmente usadas para caracterizar dispositivos eletrônicos, realizamos medidas de decaimento da corrente no tempo após a aplicação de uma função degrau de tensão. A medida de luminescência do dispositivo foi realizada através de um fotodiodo, que foi calibrado. Todo o sistema foi

automatizado conforme mostrado na Figura 20, e, portanto os dados foram coletados e tratados por um sistema computadorizado. Na realização das medidas transientes de relaxação, os valores por nós analisados, de corrente elétrica e de luminescência, foram os registrados após 2 segundos de aplicado o campo externo.

Figura 20 - Esquema da aquisição dos dados de corrente elétrica e luminescência em função da tensão aplicada.
Fonte: Elaborada pelo autor

3.3.2 Medidas de corrente alternada

As medidas em corrente alternadas foram realizadas através de um impedanciômetro da *solartron modelo 1260* que aplica um sinal de excitação senoidal com frequências 0,1 Hz a 1 MHz com amplitude de 50 mV (rms). O resultado dessa medida fornece uma impedância complexa

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

onde $Z'(\omega)$ é a impedância real e $Z''(\omega)$ é a impedância imaginária, $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular, f é a frequência. Outra grandeza importante na análise dos resultados é a admitância que definida como o inverso da impedância.

$$Y^*(\omega) = \frac{1}{Z^*(\omega)} = \frac{Z'(\omega)}{Z'^2(\omega) + Z''^2(\omega)} - i \frac{Z''(\omega)}{Z'^2(\omega) + Z''^2(\omega)} \quad (2)$$

$$= G(\omega) - i\omega C(\omega),$$

onde $G(\omega)$ é a condutância (inverso da resistência), $C(\omega)$ é a capacitância. Como as amostras são fabricadas planas, paralelas e sanduichadas pelos eletrodos. Sabendo que (A) é a área dos eletrodos e (L) é a espessura das amostras é possível extrair a condutividade complexa ($\sigma^*(\omega)$) e resistividade complexa como

$$\sigma^*(\omega) = \frac{1}{Z^*(\omega)} \frac{L}{A}. \quad (3)$$

e

$$\rho^*(\omega) = Z^*(\omega) \frac{A}{L}, \quad (4)$$

Além do sinal senoidal é possível adicionar simultaneamente uma voltagem DC, sendo que a essa tensão é chamada de V_{Bias} .

3.3.3 Medidas de transiente de eletroluminescência dos dispositivos.

As medidas do transiente de corrente e luminescência foram realizadas para o estudo da dinâmica de funcionamento dos dispositivos. Para isso utilizamos um sistema de medida que está esquematizado na Figura 21. A fonte voltagem pulsada utilizada foi uma fonte da HP modelo HP3325B que gera função de voltagem de 1 MHz a 100 mHz, no qual utilizamos para excitar os dispositivos um pulso de onda quadrada com frequência de 0,25 Hz. Sendo que o pulso vai de 0 a V_p , onde V_p é a voltagem pico. A corrente elétrica devido ao pulso de voltagem é medida através de um eletrômetro analógico do modelo Keithley 910C e esse resultado são coletados num osciloscópio da HP modelo 3325B (500 MHz). A luminescência emitida pelo dispositivo é coletada pelo fotodiodo calibrado, onde a fotocorrente foi coletada por um e eletrômetro da Keithley 614 e essa corrente também é enviada pelo sinal analógico

para o osciloscópio. Assim o osciloscópio coleta a corrente e a luminescência simultaneamente. Nesse tipo de medida apresentamos no próximo capítulo tanto as medidas de corrente e luminescência em função do tempo em cada voltagem de polarização do pulso, quanto às medidas da corrente e luminescência no seu valor estacionário ($t=2s$) em função da tensão aplicada.

Figura 21 - Esquema de medida com a fonte pulsada de tensão.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3.4 Medidas elétricas com controle de temperatura.

Todas as medidas realizadas nessa tese foram realizadas num criostato Janis modelo CCS – 400 (Figura 22), o qual consegue controlar a temperatura de 16 a 500 K. Como essas medidas elétricas são agressivas aos dispositivos, sobretudo quando em contato com a atmosfera ambiente, faz-se necessário a “descontaminação” (eliminar ou reduzir a quantidade de oxigênio e umidade do ar) dos mesmos. Essa contaminação acontece durante o processo no qual o dispositivo final é transportado da glove Box para o criostato. Para “descontaminar” o dispositivo, após este ser colocado no criostato, são realizados dez ciclos de vácuo/ $N_2(g)$ para

garantir uma atmosfera livre de contaminação; em seguida a temperatura do sistema é mantida a 330 K por uma hora. Após esse tempo, o sistema é resfriado à temperatura ambiente (300K) e mantido por 8 horas em vácuo dinâmico (com bomba de vácuo ligada durante todo o procedimento).

Figura 22 - Criostato utilizado para as medidas elétricas tanto em temperatura ambiente quanto em temperatura controlada, sendo produzido pela Janis do modelo CCS – 400.

Fonte: JANIS (51).

4 RESULTADOS DE MEDIDAS EM REGIME DC

Nesse capítulo são mostrados as medidas de corrente e luminescência dos dispositivos tanto para as medidas de transiente para se analisar sua medida no tempo, quanto no regime estacionário, a fim de tentar compreender a dinâmica dos processos de condução eletrônicos e iônicos do dispositivo.

4.1 Medidas de corrente e Luminescência em função da tensão aplicada.

As medidas de corrente-voltagem (I vs V) e luminescência-voltagem (L vs V) são necessárias não só para o estudo de caracterização dos dispositivos luminescentes, como também ao auxílio de estudos sobre os mecanismos de transporte elétrico e eletro-ótico das PLECs. Iremos explorar, ao longo desse capítulo, uma série de medidas DC. Na Figura 23 apresentamos um resultado padrão de medidas de I vs V e L vs V , com valores de tensão em polaridades direta e reversa, em um dispositivo ITO/camada ativa/Al. Sendo que o dispositivo utilizado teve a camada ativa formada por PEO:PFGE:TriLi com razão em massa na seguinte proporção 1:1:0,1. Podemos observar que as respostas de corrente e de luminescência, e esse foi um comportamento padrão à maioria de nossos dispositivos, sempre foram mais intensas na polaridade direta. Mesmo assim, quase todos dispositivos que construímos acenderam também em polaridade reversa. Na polaridade direta as células iniciam o processo de emissão de luz em tensões ligeiramente superiores a 3 volts. Essa voltagem, que é denominada voltagem de operação (V_{op}), tem valor próximo de 3,2 V no regime direto, e 4,5 V no reverso. Já em 4 V a intensidade luminosa, no modo direto, alcança uma luminosidade de cerca de 500 cd/m^2 , mostrando que esses dispositivos são promissores para aplicações em painéis de iluminação.

Figura 23 - I , $L \times V$ para PLEC a fabricada com 10% de sal.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2 Medidas de transientes nas PLECs.

A camada ativa PEO:PFGE:TriLi, com proporção 1:1 de PEO e PFGE, apresenta, pelo menos de forma parcial, propriedades de um isolante, visto que após a aplicação de um pulso de tensão, a resposta do sistema, elétrica ou luminosa, não atinge "instantaneamente" um valor estacionário. Após a aplicação de um degrau de tensão ocorre um efeito transiente até que valores estacionários sejam atingidos. A essas relaxações temporais denominaremos simplesmente de efeito transiente. Apresentamos aqui resultados de medidas transientes com PLECs com 5% de sal na camada PEO:PFGE:TriLi, visto que essas foram, junto com a de 2,5 %, as que apresentaram melhor desempenho, e que apresentaram maior reprodutibilidade. Resultados semelhantes foram obtidos com outras concentrações de sal. Só para termos de comparação, apresentamos também alguns resultados com blendas sem sal, ou seja, de concentração 0 % de sal.

O procedimento experimental das medidas a serem apresentadas nessa seção usou uma sequência de pulsos de tensão tipo onda quadrada, com largura de pulso de 2s e frequência de 0,25 Hz. Os valores de tensão para cada pulso variaram de experimento a experimento.

4.2.1 Medida de transiente em função da concentração de sal. (Quadrado)

As medidas abaixo foram realizadas aplicando um pulso quadrado de 2 segundos de largura e amplitude variando de 250 mV a 10 V. A descrição detalhada da técnica experimental é feita no item 3.3.3. O interesse maior foi o de coletar o valor estacionário de corrente, ou de luminescência, porém, julgamos importante registrar o decaimento no tempo tanto da corrente como da luminescência. Como mencionado acima, apresentamos somente resultados realizados com dispositivo contendo 5 % de sal, os quais tiveram maior reprodutibilidade.

Em primeiro lugar, apresentamos as curvas de decaimento de corrente em dispositivos cuja camada ativa não contém sal (triflato de Lítio). A Figura 24 mostra os transientes obtidos à temperatura ambiente (298 K), que estão separados em cinco blocos para melhor visualização das curvas. Os decaimentos registrados sob tensão de 250 mV a 5 V, são bastante semelhantes, diferindo basicamente pelo valor de corrente estacionária. Acima de 5 V a corrente passa por um mínimo, voltando a crescer com o tempo. Esse efeito pode ser explicado se portadores de carga começam a ser injetados pelos eletrodos. Esse crescimento é mais acentuado quanto maior o valor da tensão externa aplicada. A medida transiente com 7 volts apresenta uma taxa de crescimento de $1,3 \times 10^{-7}$ A/s, para 8 V essa taxa cresce para $1,9 \times 10^{-7}$ A/s, e para 10 V essa taxa aumentou pra $1,3 \times 10^{-6}$ A/s. Para tensões acima de 7 V houve o aparecimento de outro efeito adicional: o aparecimento de um pico largo de corrente já nos primeiros centésimos de segundo. Esse é um efeito que há de ser ainda melhor explorado.

Figura 24 - Medidas de transientes no dispositivo com 0% de sal.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 25 mostra o decaimento da luminescência no tempo, realizada com o mesmo dispositivo e mesmo pulso quadrado de tensão. O ruído registrado em cada medida mostra que o fotodiodo está no limiar de sua resolução, visto a baixa emissão de luz emitida pelo dispositivo. Nessa situação, podemos dizer que o dispositivo é mais um diodo emissor de luz (LED), de elevada resistência interna, do que uma célula eletroquímica emissora de luz

(LEC). Podemos inferir que o comportamento transiente pouco difere daquele da corrente no tempo, mas podemos observar que assim que a voltagem externa vai a zero, a relaxação da luminescência é cerca de um segundo, sendo a mesma para todas as tensões aplicadas.

Figura 25 - Luminescência em função do tempo em diferentes voltagens para o dispositivo sem sal.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As curvas de corrente em função da tensão aplicada (Figura 26.a) e luminescência em função da tensão (Figura 26.b) foram construídas com valores extraídos das Figura 24 e Figura 25, respectivamente, para o tempo de 2 s. A corrente em função da tensão apresenta duas regiões que apresentam a seguinte relação ($I \propto V^n$), sendo que a região intermediária é em torno de 2,5 volts, para valores de tensão abaixo desse valor n é aproximadamente 1 e na outra região seu valor é por volta de 5. Já a luminescência permanece constante até próximo a 6,5 V, sendo que para tensões próximas a 7 V surge uma fraca luminescência, de cerca 0,09 cd/m² em 10V.

Figura 26 - Corrente e luminescência em função da tensão aplicado retirado das medidas de transientes, instante $t=2$ s, para o dispositivo sem sal.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As medidas de transientes de corrente obtidas com dispositivos PLECs contendo 5% de sal, exibidas na Figura 27, mostraram comportamento semelhante às das medidas com dispositivo sem sal, porém algumas diferenças são marcantes. De forma semelhante elas mostram um decaimento com o tempo, tendendo assintoticamente a um valor estacionário. Entretanto, o crescimento linear da corrente ainda no primeiro segundo de medida, já aparece em tensões aplicadas próximas a 2,5 V, bem aquém do valor de 6 V no caso anterior. Esse decréscimo no valor dessa tensão pode ser explicado considerando-se a hipótese de injeção pelos eletrodos, a qual seria estimulada pela formação de uma dupla camada iônica junto às interfaces com os eletrodos. Porém, a taxa de crescimento parece estacionar em aproximadamente 1 mA/s para tensões maiores que 5 V. O fato de a corrente crescer muito nesse caso, saindo da casa de nA para tensões de centenas de mV, para a casa das dezenas de mA para tensões superiores a 5 V, acaba por minimizar o efeito do crescimento da corrente no tempo.

Figura 27 - Corrente em função do tempo no dispositivo com 5% de sal num regime de pulso de onda quadrada.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As curvas de luminescência em função do tempo para a PLEC com 5% de sal, para diferentes tensões, são mostradas na Figura 28. Esses dispositivos acendem a partir de tensões superiores a 2,5 V, como mostra Figura 28.a; e a partir dessa tensão a luminescência aumenta continuamente com a tensão aplicada no pulso quadrado.

Figura 28 - Medidas de transiente da luminescência para a PLEC com 5% de sal.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 29, a exemplo da Figura 26, condensa todos os valores de corrente e de luminescência registrados aos 2 segundos das medidas transientes das Figura 27 e Figura 28, isto é, para tensões externas aplicadas entre 250 mV a 10 V. A medida de corrente em função da tensão assim obtida dá uma análise mais detalhada do comportamento elétrico da PLEC do que a obtida pela medida tradicional I vs V mostrada na Figura 23. Há uma boa concordância entre as curvas de corrente e luminescência da Figura 23 com as da Figura 29, porém é possível obter com precisão maior o valor da tensão limiar de operação da PLEC (voltagem na qual o dispositivo acende) na curva de luminescência mostrada na Figura 29. Esse valor fica muito próximo de 3,0 V. Essa voltagem de operação está em acordo com a voltagem prevista pelo modelo de dopagem eletroquímica ($V_{op} = \frac{E_g}{e}$). É também em torno dessa tensão que as curvas de corrente começam a experimentar uma taxa maior de aumento da corrente

com a tensão aplicada. Observa-se também, em ambas as medidas, que a partir de 5 V a corrente e a luminescência iniciam sua tendência a um valor estacionário.

Figura 29 - Corrente e luminescência em função da tensão aplicada retirada dos gráficos de transiente em $t=2\text{s}$ para a PLEC com 5% de sal.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3 Medida da corrente e luminescências estacionárias (retirada da medida de transiente) em função da voltagem diferentes concentrações de sal

Nesse tópico fazemos um sumário das medidas de corrente e de luminescência realizadas para PLECs de razão molar 1:1 de PEO e PFGE, com diferentes concentrações de sal de lítio (0%, 1,0%, 2,5%, 5% e 10%), as quais repetiram os procedimentos relatados nos itens acima.

A Figura 30 apresenta as respostas de corrente e luminescência em função da tensão aplicada para todos esses dispositivos, em escalas monolog e dupla logarítmica. A corrente e a luminescência foram coletadas das curvas transientes quando seus valores estavam estabilizados, o que ocorreu por volta de 2 segundos de medida. Esse resultado confirma que a PLEC com 5 % de sal é a que apresentou melhor desempenho. Porém, a PLEC de 2,5 % de sal, apresentou quase a mesma luminância da de 5 %, para uma corrente bem menor. Nesse aspecto, o dispositivo de 2,5 % é o de maior eficiência quando a eficiência é medida em cd/A . A PLEC de 10% mostra uma diminuição nos valores das correntes elétrica, o que indica que a

grande concentração de sal pode estar degradando a dinâmica responsável pelo efeito da luminescência no dispositivo. A medida de corrente vs tensão obtida por esse método, apesar de bem trabalhosa, permite uma análise mais fiel do comportamento do dispositivo para tensões inferiores a 4 V, o que não é possível com a medida apresentada na Figura 23.

A tensão de operação é por volta de 7 volts para o dispositivo sem o sal. Já com a presença do sal a tensão de operação diminui para aproximadamente 3 volts que é próximo do valor da tensão definida pelo gap do PFGE. A tensão de saturação para a luminescência é por volta de 4 volts para as PLECs com 1 e 10 % e por volta de 5 volts para as PLECs com 2,5% e 5% de sal. Estas ultimas apresentando luminescência de 300 cd/m^2 .

Figura 30 - Apresenta o gráficos de I vs V e L vs V da medidas de transiente, no instante $t=2\text{s}$, em diferentes concentrações do sal no dispositivo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3.1 Medida de transiente em função da temperatura.

Na sequência de nossas medidas, agora apresentamos medidas de transientes para diferentes temperaturas, usando somente PLECs de 5%, porque além de ter apresentados valores maiores de luminescência, foi o dispositivo mais robusto. Isto é, o que suportou um número maior de medidas com o mesmo dispositivo mantendo-se suas características originais.

A Figura 31 apresenta medidas de transiente de corrente para tensões entre 0,25 V e 2 V para diferentes temperaturas: 150 K, 200 K, 230 K, 250 K, 275K, 298 K. As medidas seguiram o mesmo procedimento das anteriores (item 4.2), sendo realizadas no mesmo dispositivo. Limitamos-nos a esses valores de tensão, visto que encontramos problemas de reprodutibilidade para medidas realizadas em temperaturas mais baixas quando as tensões foram mais elevadas. A luminescência para esses valores de tensão é praticamente imperceptível. Entretanto, nosso interesse nessas medidas é o de analisar o comportamento elétrico do dispositivo. As medidas de 200 K e 150 K foram prejudicadas porque, como visto na Figura 35, os baixos valores de corrente estão no limite ou abaixo do limite de resolução do eletrômetro, sendo o ruído coletado muito elevado. Portanto serão analisadas as medidas obtidas em 230 K, 250 K, 275 K e 298 K. Entretanto, para algumas análises, apesar do alto ruído, extraímos valores da medida feita a 200 K. O comportamento transiente é semelhante aos descritos nos experimentos anteriores, e para todas as temperaturas e tensões após 2 segundos de decaimento, o valor assintótico do transiente foi registrado. Os transientes obtidos nas temperaturas de 275 e 298 K foram muito semelhantes, porém, para valores de temperatura de 250 K para baixo, observou-se uma grande diminuição nos valores das correntes. Mesmo com um ruído intenso, esse efeito é observado na medida realizada a 200 K.

continua

Continuação

Figura 31 - Medidas de transiente da corrente elétrica da PLEC com 5% de sal em função da temperatura de medida.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 32 foi construída a partir dos resultados mostrados na Figura 31, tomando-se os valores estacionários das curvas de corrente, isto é após 2 segundos do início das medidas. A Figura 32.a mostra que na temperatura ambiente 300 K o dispositivo apresenta um comportamento de diodo, sendo que a partir de 1,5 V o dispositivo apresenta um grande aumento de intensidade da corrente. Diminuindo a temperatura vemos um comportamento idêntico acompanhado por uma redução nas intensidades, sendo que abaixo de 250 K não é possível ver diferença nessa escala de medida, por isso a Figura 32.b apresenta o mesmo gráfico em escala log-log. As medidas com temperatura acima de 250 K possuem o mesmo comportamento tendo duas relações lineares, e a inclinação muda em 1,5 V, sendo que nessa temperatura possua uma possível transição de fase e a tensão de 1,5 V promova o início dos processos de injeção de portadores eletrônicos. Em 230 K já observamos apenas um regime

de condução, pode ser pelo fato que para temperaturas abaixo da transição vítrea do PEO esse dispositivo as cadeias poliméricas estão rígidas e a mobilidade dos íons fica muito reduzida, sendo que não teve tempo para a formação da dupla camada e não chegou à tensão na qual consegue injetar elétrons ou buracos. Já em 200 K e 150 K foi apenas ruído nas amostras.

Figura 32 - Gráfico de corrente saturada em função da voltagem retirada do decaimento de corrente em várias isotermas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para observar melhor o que acontece durante a mudança de temperatura de 230 K a 200 K. Foi realizada medida do transiente da corrente apenas para a voltagem de 1 volt no dispositivo, num intervalo de temperatura menor, como é mostrado na Figura 33 para a verificação do comportamento da corrente elétrica neste intervalo de temperatura. Vemos que a redução da temperatura de 230 K para 220 K provoca grande redução na intensidade da corrente e que continua diminuindo com a diminuição da temperatura de medida.

Figura 33 - Decaimento da corrente elétrica devido a aplicação de 1 V de potencial em diferentes isotermas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 34 mostra corrente estacionária após 2 segundos de aplicando um volt no dispositivo. Desde a temperatura ambiente até a temperatura de 150 K. Observamos uma grande mudança da relação da corrente elétrica em função da temperatura principalmente abaixo de 250 K. Esse comportamento deve ter origem na mudança morfológica da blenda, principalmente devido à transição vítrea. No qual aumenta a rigidez da estrutura morfológica reduzindo a mobilidade dos íons, dos elétrons e dos buracos.

Figura 34 - Corrente estacionária retirada do transiente de corrente em $t=2s$ em diferentes temperaturas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3.2 I vs V e L vs V no regime estacionário em função da temperatura (Degrau)

A Figura 35 mostra o gráfico da corrente elétrica e da luminescência em função da voltagem elétrica aplicada na PLEC com 5% de sal, nas seguintes temperaturas de medida: 200, 215, 230, 250, 275 e 300 K. A amostra apresenta um comportamento idêntico tanto para a corrente elétrica, quanto para a luminescência. Sendo que com o aumento da temperatura a V_{op} desloca-se para voltagem mais baixas saindo de próximo de 5 V para o dispositivo em 200 K para próximo de 3 V para o dispositivo na temperatura ambiente (298 K) que está em acordo para as medidas DC retirada dos transientes de corrente. Os valores de corrente e luminescência aumentam para o mesmo valor de voltagem aplicada. E importante ressaltar que para as temperatura acima de 250 K é possível uma saturação na luminescência, fato que fica mais evidente no dispositivo em 298 K.

Figura 35 - Corrente elétrica e função da voltagem e luminescência em função da voltagem em várias temperaturas de medidas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5 RESULTADOS DE MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA E DE ADMITÂNCIA

Medidas com campo alternado fornecem informações adicionais que são extremamente úteis ao estudo da dinâmica do funcionamento dos dispositivos eletrônicos em geral. No caso das PLECs, que envolvem uma combinação de transporte eletrônico com iônico, muito provavelmente essa técnica torna-se ainda mais poderosa. Nesse capítulo, mostramos uma série medidas AC em nossos dispositivos PLECs, de impedância e de capacitância, no intervalo de frequência que varre de 0,1 Hz a 1 MHz. Realizamos medidas com e sem tensão DC aplicada aos dispositivos, e medidas em diferentes temperaturas. A amplitude da voltagem alternada nos dispositivos foi de 50 mV (rms).

5.1 Medida de AC nos componentes individuais da blenda.

Primeiramente mostraremos, para termos de comparação, resultados de medidas AC com dispositivos de mesma estrutura PLECs, ou seja, ITO/camada ativa/Al, sendo que a camada ativa para tais medidas são: (a) somente de PEO; (b) somente de PFGE; e (c) da blenda PEO:PFGE na razão 1:1 em massa e sem adição de sal. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente 300K, como mostra a Figura 36. As medidas de impedância real - $Z'(f)$ – para os dispositivos com PEO puro e a blenda PEO:PFGE foram muito semelhantes em todo o intervalo de frequência varrido, diferindo somente na amplitude do sinal para todas as frequências, menos para frequências muito altas ($> 10^5$ Hz) onde os valores de ambas as impedâncias ficam bem próximas. Já para o dispositivo contendo somente a camada de PFGE, a curva de impedância real é muito semelhante às dos dispositivos anteriores para frequências acima de 100 Hz, porém nesse caso aparece um patamar (valor constante) para $f < 100$ Hz, indicando que a impedância DC do filme de PFGE é cerca de duas ordens de grandeza maior que as do PEO. As medidas da componente imaginária da impedância corroboram as observações acima.

Apresentamos também medidas da componente real da admitância $Y^*(f)$ para esses três dispositivos. Para o com PFGE puro, valor da admitância mantém um valor independente da frequência desde valores muito baixos de frequência até aproximadamente 3 KHz; acima

desse valor a admitância mostra uma dependência com a frequência do tipo $Y'(f) \propto f^s$, onde nesse caso s é ligeiramente superior a 1. Para o com PEO puro, a curva $Y'(f)$ pode ser dividida em duas partes: acima e abaixo da frequência de 10 KHz. Ambas as partes crescem com a frequência, obedecendo uma dependência do tipo $Y'(f) \propto f^s$, sendo que para valores acima de 10 KHz o valor s é ligeiramente superior a 1, e abaixo de aproximadamente 0,6. O dispositivo com a blenda PEO:PFGE mostrou um resultado semelhante, porém, apesar de mostrar a mesma inclinação para altas frequências, os valores registrados foram inferiores em quase uma ordem de grandeza. O dispositivo feito com o PFGE apresentou o mesmo comportamento acima de 10 Hz, com valores um pouco maiores, mas abaixo de 10 Hz os valores da admitância mostraram-se independente da frequência. As medidas da componente real da capacitância mostraram que para o dispositivo com PFGE a capacitância não varia com a frequência em todo o espectro de medida, ficando próximo de 2 nF. Para os outros dois dispositivos não há também variação da capacitância na região de frequências mais altas, porém a capacitância cresce significativamente à medida que a frequência diminui. Esse valor é um pouco menor para o dispositivo com a blenda, valendo $\sim 1,3$ nF, e significativamente menor para o dispositivo com PEO, $\sim 0,45$ nF. A subida do valor da capacitância na região de baixas frequências, que é mais acentuado no dispositivo de PEO puro, provavelmente ocorre devido à formação de dupla camada na interface, diminuindo então a espessura do capacitor. Como não há adição de sal, podemos atribuir esse efeito a impurezas carregadas, ou efeitos de polarização dipolar.

Figura 36 - Medida AC do PEO puro, PFGE e na blenda PEO:PFGE e suas espessuras são 680 nm, 155 nm e 260 nm, respectivamente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O diagrama paramétrico de Nyquist (Z' x Z'') (Figura 37) para o dispositivo PFGE apresenta um único semicírculo revelando apenas um processo de condução em seu funcionamento. O dispositivo com PEO, por outro lado, aponta para dois mecanismos de condução, o que fica mais evidente no dispositivo com a blenda de PEO:PFGE. Os dois processos são, em princípio, relacionados a dois mecanismos distintos de condução, sendo um para as faixas de baixas frequências e outro para altas frequências.

Figura 37 - Diagrama de Nyquist para PEO puro, PFGE e na blenda PEO:PFGE, sendo que a direita é mostrada a ampliação da medida a esquerda.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2 Medida de AC nas PLECs em função da concentração de sal.

Na Figura 38 estão apresentadas as medidas no regime AC para os dispositivos com as seguintes concentrações de sal: 0%, 1%, 2,5%, 5%, 10%. Todas as medidas foram realizadas a 300 K. A impedância real para o dispositivo sem sal apresenta um patamar bem definido para frequências acima de 30 KHz, e uma tendência a um valor estacionário para frequências abaixo de 0,1 Hz. O valor DC se aproxima de $10^8 \Omega$, que é próximo do valor obtido da curva mostrada Figura 27 do capítulo anterior. Entre 1 Hz e 30 kHz há uma região intermediária na qual a impedância varia em mais de 5 ordens de grandeza.

O aumento da concentração de sal não altera o patamar localizado na região de altas frequências. Por outro lado, como esperado, os valores da impedância na região de baixas frequências caíram sensivelmente. As medidas das impedâncias real e imaginária para as amostras com concentração de sal superior a 1 % pouco variaram, mesmo assim, o dispositivo com 10 % de sal não foi o que apresentou menor valor de impedância nessa região, mas sim os de 2,5 e 5 %. Esse fato também está de acordo com os resultados obtidos no capítulo anterior. Na região intermediária da curva $Z'(f)$ observa-se o aparecimento de um pico (um ombro na curva), não presente no dispositivo sem sal, indicando que se trata de uma relaxação relacionada a transporte iônico que, muito provavelmente, é gerado pela dissociação do sal. Esse ombro aparece em torno de 1 KHz para o dispositivo com 1 % na medida da impedância complexa, avança para 100 KHz para 2,5 %, recua ligeiramente para 5 %, e mais ainda para 10 %, ou seja para próximo de 10 KHz.

Em comparação à medida de impedância obtida com o dispositivo sem sal, observamos que com a adição de sal $Y'(f)$ aumenta consideravelmente. O comportamento $Y'(f) \propto f^s$ ($s=1,8$), para todos os dispositivos com sal é quase universal, mas o intervalo de frequência é muito reduzido, limitando-se a frequências superiores a 0,1 MHz. Para os dispositivos com 2,5, 5 e 10 %, há o aparecimento de um ombro já observado nas medidas de $Z'(f)$, cujo centro gira em torno de poucos centenas de hertz. Como já relatado acima, a capacitância para o dispositivo com a blenda e sem sal independe da frequência para frequências acima de 100 Hz ($\sim 1, 3$ nF), e aumenta para frequências abaixo de 100 Hz, atingindo um valor de 5,0 nF em 0,1 Hz. Uma pequena adição de sal, concentração de 1 %, altera significativamente o comportamento da curva $C'(f)$. A região de valor independente da frequência fica confinada a valores superiores a 40 KHz, aumentando continuamente para frequências menores que esse valor, valendo cerca de 50 nF em 0,1 Hz. As curvas obtidas para os dispositivos com 2,5 % e 5,0 % são mais uma vez semelhantes, mas diferem entre 100 Hz e 50 KHz, onde a capacitância da de 2,5 % é maior. Para ambas o patamar de altas frequências é ainda mais reduzido ficando um pouco abaixo do valor do registrado para o dispositivo com blenda sem sal, e em 0,1 Hz ambas alcançam o valor de aproximadamente 130 nF. O comportamento da curva do dispositivo com 10 % de sal é semelhante às duas anteriores, porém difere em valores nos regimes de baixa e de altas frequências. Em baixas frequências o valor da capacitância é menor, e em altas, maior. Esses aumentos na região de baixas frequências fortalece a hipótese de formação de dupla camada junto aos eletrodos, pois a dissociação do sal aumenta o número de portadores iônicos.

Figura 38 - Medidas AC das PLECs em diferentes concentrações de sal.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os diagramas de Nyquist, mostrados na Figura 39, para os dispositivos que se diferenciam pela concentração de sal não foram elucidativos. Isso porque em todo o intervalo de frequência varrido não houve a formação clara de uma figura geométrica. Se isso ocorresse o resultado poderia trazer mais informações sobre os mecanismos envolvidos.

Figura 39 - Diagrama de Nyquist para os dispositivos com diferentes concentrações de sal, sendo que as figuras b), c) e d) são diferentes ampliações da figura a).

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3 Medida de AC nas PLECs em função da temperatura.

Na sequência apresentamos medidas de impedância/admitância para um dispositivo com 5 % realizadas em diferentes temperaturas (100K, 150 K, 200 K, 215 K, 230 K, 250 K, 275 K e 298 K). Apesar de pouco ruidosas foi possível obter medidas de $Z'(f)$ a baixas temperaturas (100 e 150 K). Nessas temperaturas não foi possível obter curvas de transiente de corrente, como relatado no capítulo anterior. A Figura 40 apresenta então as medidas em regime AC para uma PLEC com 5% de sal. O comportamento geral foi semelhante aos de medidas anteriores de $Z'(f)$, ou seja, um patamar em altas frequências, um patamar (ou tendência de) de valor muito superior em baixas frequências, e uma região intermediária. Podemos adiantar que para todas as temperaturas, os patamares de altas frequências foram muito semelhantes, sendo registrado acima de 0,4 MHz e ficando abaixo de 100Ω . Na

temperatura de 298 K, o patamar de baixas frequências, que começa a se formar abaixo de 4 KHz, não atingiu um valor constante, mas tendeu a aumentar ligeiramente pra frequências mais baixas, atingindo $2 \text{ M}\Omega$ em 0,1 Hz. Comportamentos semelhantes foram observados nas medidas de 275 K e 250 K, porém o início do patamar se deslocou para 800 Hz e 50 Hz, e os valores da impedância a 0,1 Hz ficaram em $4 \text{ M}\Omega$ e $9 \text{ M}\Omega$, respectivamente. Esse comportamento foi seguido para as medidas a 230 K, 215 K e 200 K, sendo que em 200 K mesmo a 0,1 Hz não houve sinal do aparecimento do patamar de baixas frequências, e o valor da impedância nessa frequência foi de $300 \text{ M}\Omega$. Comportamento distinto foi registrado nas medidas de 150 K e 100 K. Apesar da coincidência na região de baixas frequências, os valores de impedância para ambas foram os menores até poucos Hz, quando então apresentaram uma subida mais acentuada atingindo quase $40 \text{ M}\Omega$. As medidas da componente imaginárias $Z''(f)$ auxiliaram na identificação dos valores de frequência dos patamares.

As medidas de impedância também acusaram a diferença marcante entre as medidas às temperaturas 100 K e 150 K e as demais. Porém, podemos observar que as medidas entre 100 K e 230 K mostraram que as curvas sobem suavemente, e que acima dessa temperatura ocorre um ponto de inflexão que ocorreu em torno de 3 Hz para 250 K, 30 Hz para 275 K, e 200 Hz para 298 K. Acima de 0,3 MHz todas se juntam num comportamento quase universal, outra vez do tipo $Y'(f) \propto f^s$, onde $s \cong 1,9$. As medidas de capacitância mostraram comportamento semelhante aos registrados em medidas anteriores, porém para as duas temperaturas mais baixas, os valores das respectivas capacitâncias não variaram com a frequência. No regime de altas frequências todos os dispositivos apresentaram capacitância próxima de 1 nF. As capacitâncias para temperaturas de 200 K e superiores aumentaram à medida que a frequência diminuía, e quanto mais alta a temperatura maiores eram esses valores, sendo que para 298 K a capacitância em 0,1 Hz foi superior a 100 nF. Esse resultado corrobora a hipótese de que o aumento em baixas frequências se dá devido à formação de duplas camadas junto aos eletrodos.

Figura 40 - Espectro de impedância/admitância para o dispositivo com 5% de sal em diferentes isotermas.

A Figura 41 apresenta o diagrama de Nyquist para as medidas da figura anterior e também não oferece muitas informações porque, assim como no item anterior, o resultado é parcial em toda a extensão de frequência fornecida pelo equipamento.

Figura 41 - Diagrama de Nyquist para o dispositivo com 5% de sal em diferentes isotermas, sendo que a figura b) e c) são ampliações da figura a) para uma melhor visualização.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.4 Medida de AC nas PLECs com efeito da polarizações d.c.

Medidas AC combinadas com a aplicação de uma voltagem DC aplicada visa à análise dos mecanismos de transporte de separação de portadores em situações nas quais a PLEC estaria em operação. Aqui apresentaremos medidas de varredura de frequência sob diferentes valores de tensão DC aplicados, e medidas em diferentes frequências (fixas) em função da tensão externa aplicada.

5.4.1 Medida de AC com tensões DC fixa.

As medidas foram realizadas em um dispositivo com blenda contendo 5 % de sal, a 300 K, com voltagem alternada de 50 mV (rms). A Figura 42 apresenta a PLEC com 5% de

sal em regime de medida AC com as seguintes voltagens DC: 0 V, 1 V, 2 V, 3 V, 4 V, 5V. Em comparação à medida sem voltagem DC, que é muito semelhante à de 298 K na Figura 40, observamos que a medida de $Z'(f)$ sem tensão e sob tensões de 1 e 2 V pouco diferem entre si. Somente abaixo de 10 Hz é que notamos alguma diferença, mas pequena, entre essas três respostas. O ombro na região intermediária, exatamente iguais para os três dispositivos, ficou registrado entre as frequências 100 Hz e 100 KHz. Porém, as medidas sob tensões 4 e 5 V, não mostraram a região intermediária, mas sim um extenso patamar que foi desde 0,1 Hz até próximo de 100 KHz, indicando ter deslocado a região intermediária para a região de frequências muito altas. Já a medida sob 3V, mostrou uma transição entre essas duas situações. A medida de $Z''(f)$, por seu lado, mostra dois picos para todas as medidas, sugerindo duas relaxações, para os dispositivos sob 2 V ou mais. A relaxação de mais alta frequência, que aparece em todas as medidas, surge em torno de 1 Hz para $V = 2$ V, e se desloca para frequências mais altas quando sob tensões maiores, chegando a 30 KHz para $V = 5$ V. As medidas $Y'(f)$ corroboram o patamar longo para tensões maiores e a ausência dele em medidas sem tensão DC e com tensão DC de 1 V.

As medidas de capacitância mostra que para tensões de 3 V ou menos, a capacitância é de aproximadamente 1 nF na região de altas frequências, e sobe suavemente até atingir valores próximos a 100 nF em 0,1 Hz. Para as tensões de 4 e 5 V, o crescimento da capacitância à medida que a frequência diminui é mais acentuado, atingindo valores próximos 70 μ F em 0,1 Hz. Esse efeito pode ser explicado pela diminuição da espessura da dupla camada pelo campo externo aplicado.

Figura 42 - Espectro de impedância/admitância em diferentes voltagens DC.

Figura: Elaborada pelo autor.

O diagrama de Nyquist (Figura 43) que sofrem o efeito da voltagem bias apresenta uma diminuição nos valores de impedância para os dois processos de condução, representado pelos dois semicírculos. Já para a voltagem d.c. de 5 V apresenta aparentemente apenas um semicírculo.

Figura 43 - Diagrama de Nyquist para o dispositivo com 5% de sal em diferentes voltagens bias.

Fonte: Elaborada pelo autor.

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Nesse capítulo analisaremos os resultados apresentados nos capítulos anteriores, tanto dos resultados obtidos em regime dc quanto dos resultados em corrente alternada. As análises foram realizadas com base em modelos de mecanismos de transporte iônico e eletrônico discutidos na literatura, principalmente nos modelos eletrodinâmicos e no modelo de dopagem eletroquímica. A principal diferença entre as PLECs e as PLEDs está na presença dos íons que compõe sua camada ativa. Apesar de ser compreensível o papel dos íons no funcionamento desses dispositivos luminescentes, os detalhes dos mecanismos de transporte envolvidos nas PLECs ainda não estão totalmente elucidados.

Os dois capítulos anteriores desfilaram as medidas elétricas transientes no tempo e em função da frequência do campo aplicado, visto que o objetivo dessa tese é o de compreender os mecanismos elétricos que levam à recombinação dos portadores e à consequente emissão de luz. As medidas apresentadas são de crucial importância nesse trabalho, sobretudo para que possamos identificar a origem dos efeitos elétricos que governam dispositivos PLECs, as quais mostraram eficiências em torno de 10^4 cd/A, o que é um excelente resultado.

6.1 Medidas de regime DC.

A Figura 23 do capítulo 4 mostra que o comportamento da corrente e da luminescência em função da voltagem direta aplicada ao dispositivo é semelhante ao de um diodo luminescente. No entanto, as propriedades de luminescência diferem das de um diodo luminescente principalmente porque uma PLEC apresenta luminescência em ambas as polaridades (direta e reversa). Associada a essa luminescência reversa há sempre uma corrente no dispositivo para tensões negativas. Porém, essas não são as únicas diferenças que existem entre os dispositivos PLEDs e os PLECs, como ficaram claros nos resultados apresentados nos capítulos 4 e 5. Nesse capítulo, faremos uma discussão a partir desses resultados experimentais dos princípios físicos que provavelmente estão envolvidos nos dispositivos PLECs.

6.1.1 Medidas de transiente da eletroluminescência.

Vamos começar pelas medidas de transiente de corrente no tempo mostradas no capítulo 4. Analisando as medidas feitas com dispositivos com 5 % de sal (Figura 27), observamos que as curvas transientes decaem no tempo, obedecendo um decaimento aparentemente hiperbólico, porém pode-se delas extrair um tempo característico de decaimento que fica em torno de 0,5 s. Para valores de tensão inferiores a 2 V as curvas tendem então assintoticamente para um valor estacionário. Acima desse valor de voltagem aplicada, as curvas mudam sua característica, voltando a crescer ainda nos primeiros décimos de segundos, deixando de tornarem-se estacionárias. Esse efeito deve-se, muito provavelmente, à injeção de portadores que começa a ocorrer pelos eletrodos. Em medidas realizadas com dispositivos sem sal (Figura 24), efeitos semelhantes ocorrem, porém os valores de correntes registrados são muito inferiores, e o efeito do aumento de corrente só passa a ocorrer para tensões superiores a 5,5 V.

A partir desses dois resultados iniciamos a elaboração de um modelo que envolve a condução iônica no sistema, que no caso dos dispositivos com sal, podemos inferir que a dissociação do sal gera íons positivos de lítio (Li^+), deixando uma matriz negativa de CF_3SO_3^- complexada ao PEO. Ao se aplicar uma tensão constante V, os íons de lítio são arrastados em direção ao eletrodo negativo, e como não podem extraídos do filme de PEO:PFGE, ficam retidos próximo a esse eletrodo. Nessa interface forma-se, portanto, uma camada iônica positiva, que separada de uma pequena distância d do anodo, forma ali uma dupla camada, ou seja, um capacitor cuja capacitância vale $C_d = (\varepsilon\varepsilon_0 A/d)$, onde A é a área do capacitor, ε a constante dielétrica do meio, e ε_0 a permissividade elétrica do vácuo. O acúmulo de íons na dupla camada aumenta o valor do campo confinado em seu capacitor, e com isso atinge valores que iniciam o processo de injeção de cargas eletrônicas (elétrons) para dentro da blenda polimérica por efeito de tunelamento quântico. Esse quadro pode explicar os resultados obtidos nas duas famílias de curvas de transientes de corrente no tempo, ou seja, o decaimento no tempo da corrente devido ao contínuo esgotamento dos portadores iônicos, seguido, no caso de tensões mais altas, do aumento da corrente devido à injeção de portadores eletrônicos. Essa é a hipótese que vamos sustentar daqui em diante.

Resumidamente, a hipótese construída a partir desses resultados considera que quando a PLEC está submetida a voltagens pequenas, abaixo de 1,2 V, o único efeito que ela provoca é a migração iônica em direção aos eletrodos. Visto que as cargas iônicas não são coletadas

pelos eletrodos, elas acumulam-se junto a eles: positivas junto ao eletrodo negativo e negativas junto ao positivo. Inicia-se então a formação das duplas camadas (EDLs). A voltagem aplicada fica então “retida” nas EDLs e o campo no interior da blenda é nulo. Ao se atingir o valor de 1,2 V, haveria campo suficiente para “arrancar” cargas positivas do eletrodo positivo e cargas negativas do negativo. Com isso, a grande concentração de cargas injetadas por tunelamento difunde-se ao interior da blenda quando a voltagem ainda não é muito superior a 1,2 V. Porém, à medida que a voltagem aumenta, o campo em toda a blenda cresce e o processo de condução eletrônico se estabelece (provavelmente superando a corrente de difusão). Por esse motivo a corrente passa a crescer tanto. A corrente de condução aumenta em função do efeito de dopagem tipo *p* pelo lado da injeção de cargas positivas, e tipo *n* pelo lado negativo. Com isso, as duas frentes de dopagem avançam uma em direção à outra, e ao encontrarem-se formam uma região onde as cargas se recombina e, portanto, ficam isenta de dopagem. Essa região não dopada é chamada de isolante. Com isso estabelece-se a junção *p-i-n*. Como a maior parte da blenda está dopada, nessas regiões dopadas a condutividade é muito superior à da fina região isolante. A queda da tensão externa aplicada divide-se, então, em parte nas EDLs (1,2 V) e o restante na região isolante, onde ocorre a recombinação dos portadores. Em princípio, a tensão de operação V_{op} seria a soma da tensão nas duplas camadas V_{EDL} mais a tensão dada pelo *gap* eletrônico eE_g . Porém, não é certo que o processo tenha início exatamente no instante em que a junção *p-i-n* fica totalmente formada. É provável que haja recombinação, ainda que muito pequena, mesmo antes do estabelecimento completo dessa junção.

É curioso registrar que mesmo para dispositivo sem o sal triflato ocorre o fenômeno da luminância (Figura 25) ainda que muito fraca em comparação àquela dos dispositivos com sal. Esse efeito só pode ser explicado considerando-se que há impurezas carregadas que sob ação do campo migram em direção aos eletrodos, assim como os íons dissociados do triflato. A luminância emitida pelo dispositivo com sal aumenta com a quantidade de sal até a concentração de 5 %, valor a partir do qual a intensidade da emissão volta a diminuir. Os valores máximos, em toda a extensão de voltagem aplicada, ficaram entre 2,5 e 5 %, como pode ser observado na Figura 30.

Para valores baixos de tensão (~ 1 V) as curvas transientes de corrente mostraram um aumento considerável com a temperatura para valores de temperatura entre 200 e 250 K (Figura 34), e acima de 250 K houve uma rápida tendência a um valor estacionário. Já para valores acima de 2 V a corrente foi sempre crescente com a temperatura (Figura 32). Essa diferença de comportamento indica que estamos diante de dois regimes distintos. Um para

valores baixos de campo externo aplicado e outro para valores maiores. Continuando com a análise do modelo, podemos interpretar que para valores baixos de tensão a corrente é pouco dependente da temperatura porque a corrente é sempre de origem iônica. O acúmulo de portadores iônicos que forma a dupla camada não chega a formar o campo necessário para a injeção eletrônica e com isso a corrente não aumenta. Para valores maiores de tensão esse fenômeno passa a ocorrer e a corrente passa então a aumentar com a temperatura. A luminescência dos dispositivos segue comportamento semelhante ao da corrente. Os valores da fase das medidas de impedanciometria (parte real Z e imaginária Z' realizadas em diferentes frequências (0,1 Hz, 1 Hz, 10 Hz e 100 Hz) (Figura 44), mostram um pico bem definido na curva de fase com a temperatura. Esse pico, que aparece logo acima de 200 K para $f = 0,1$ Hz, desloca-se para temperaturas mais elevadas à medida que a frequência da medida aumenta, chegando próximo de 270 K para $f = 100$ Hz. Essa transição pode estar relacionada à transição vítrea do PEO que ocorre em temperatura próxima a 240 K.

Figura 44 - Medida da fase em função da temperatura para a PLEC 5% em diferentes frequências.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com a medida de corrente estabilizada do transiente de corrente em diferentes temperaturas de medida para a PLEC com 5% de sal com 1V (mostrada na Figura 33), foi calculada a condutividade do dispositivo em cada temperatura e o resultado é mostrado na Figura 45 apresenta a condutividade em função do inverso da temperatura. São observados dois comportamentos lineares que pode indicar um comportamento de condução do tipo de Arrhenius, sendo que esse dois comportamentos são separados por um intervalo de temperatura de 245 a 235 K e que a transição vítrea pode está nesse intervalo. A energia de ativação para os dois regimes foi de $E_a=0,061$ eV e $E_{a1} = 0,616$ eV, para o de temperatura acima e abaixo da T_g , respectivamente. Observa-se uma diferença de quase uma ordem de grandeza, pois a vibração térmica da estrutura molecular deve “estimular” o aumento da mobilidade dos portadores eletrônicos e com isso diminui o valor da energia de ativação, para temperaturas acima da T_g .

Figura 45 – Condutividade em função do inverso da temperatura quando a PLECs 5% foi excitada com um pulso quadrado com 1V.

Fonte: Elaborada pelo autor.

6.2 Medidas de regime AC.

No capítulo anterior foram apresentados os resultados de medidas espectroscópicas elétricas e as primeiras observações sobre os resultados. Eles mostraram boa coerência entre si e também com as medidas de transientes de corrente mostradas no capítulo 4. Os resultados da impedância real mostram que no regime de baixas frequências a resistência total da blenda é de 100 M Ω , portanto muito elevada. Ela mantém-se muito próxima da do dispositivo com PEO e 50 vezes maior que a do dispositivo feito só com PFGE. Porém, quando a blenda contém 5 % de sal a condutância aumenta consideravelmente. Portanto, atribuímos esse aumento à condução iônica que surge com a adição do sal (em situação de campo baixo). Bastante elucidativas são as medidas de impedância em dispositivo com 5 % de sal e com uma tensão DC aplicada (V_{bias}). A medida com $V_{bias} = 1$ V é praticamente igual à medida com $V_{bias} = 0$, o que indica que são os mesmos portadores que respondem ao estímulo do campo alternado, ou seja, os portadores iônicos. No entanto, já com $V_{bias} = 3$ V, o aumento da condutância é cerca de duas ordens de grandeza, coincidentes com o observado na medida de I_{tr} -V. Esse resultado concorda com a hipótese de ter “entrado em ação” as cargas eletrônicas, agora injetadas na blenda por tunelamento. Quanto mais alta for a voltagem aplicada, maior a quantidade de portadores injetados, e menor a condutância do dispositivo.

As medidas AC sem sal mostram, como já foi discutido no capítulo anterior, um patamar de alta frequência, e a tendência de um patamar de baixa frequência para frequências baixo de 1 Hz. No dispositivo com 5 % de sal, o patamar de alta frequência é muito semelhante ao do dispositivo sem sal, diferindo um pouco em sua intensidade, entretanto em baixas frequências o comportamento difere muito. Porém, a diferença mais marcante fica por conta do aparecimento de uma corcova na região de frequências intermediárias. O intervalo de frequência em que ocorre essa corcova é diferente para cada concentração de sal, mas seguramente é uma relaxação associada ao processo de condução iônica, como fica corroborada na medida de $Z''(f)$, já que ela é ausente na medida obtida com dispositivo sem sal.

Para explicar com mais detalhes as medidas de impedanciometria, ou seja, da impedância complexa em função da frequência $Z^*(f)$, onde experimentalmente são desmembradas em suas componentes real $Z'(f)$ e imaginária $Z''(f)$, usamos o modelo de circuito equivalente baseados na relaxação Cole-Davidson (52):

Figura 46 – representação do modelo de circuito equivalente utilizado para os ajustes das medidas de impedância das PLECs.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Segundo o modelo proposto a impedância dos dispositivos é representada por

$$Z^*(w) = \frac{R}{1 + (iwRC)^\alpha} + \frac{R_1}{1 + (iwR_1 C_1)^{\alpha_1}} + R_c \quad (5)$$

Nesse circuito equivalente, em princípio, R_c representa a resistência do contato, R representa a resistência do movimento iônico (íons de lítio), e R_I a resistência da matriz, que dependendo da situação experimental imposta ao dispositivo pode ser de polarização iônica ou de condução eletrônica. Os valores das respectivas capacitâncias são C e C_I , assim como α e α_I representam as distribuições de tempos de relaxação centrados nos respectivos valores τ e τ_I ($\tau = RC$).

A Tabela 3 mostra os valores ajustados a partir da (5) sobre as medidas de $Z'(f)$ e $Z''(f)$ realizadas com dispositivos de diferentes concentrações de sal (Figura 38). Nesse caso a única tensão externa aplicada é a do equipamento Solartron, portanto é a tensão alternada de amplitude igual a $V_{rms} = 50$ mV, considerado um valor muito aquém daquele necessário à injeção de portadores eletrônicos pelos eletrodos. Os ajustes são mostrados na Figura 47.

Figura 47 – Ajustes do resultado experimental da PLEC em diferentes contrações de sal.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observamos que a resistência de contato varia pouco e essa variação ocorre sobretudo pela posição do dispositivo em relação ao contato com o fio da fonte (Figura 19). A resistência R ficou na casa dos $G\Omega$ para o dispositivo sem sal, e diminuiu em duas ordens de grandeza já com concentração de 1 % de sal. À medida que a quantidade de sal aumentou, esse valor tendeu sempre diminuir. O mesmo ocorreu com o valor da capacitância. Os valores de C_I , dentro do modelo que estamos construindo, é a medida da capacitância geométrica, e sua variação pode ser explicada por eventual distribuição de cargas devido a separações assimétricas das positivas com as negativas, envolvendo tanto os portadores iônicos quanto os eletrônicos. Valores precisos dos parâmetros, sobretudo os de capacitância e de resistências, são, por esse motivo, difíceis de serem obtidos mesmo com modelos altamente sofisticados e ou com simulações numéricas. Portanto, limitaremos nossa análise a valores próximos daqueles que esperamos para a capacitância geométrica que é em torno de 1 nF, em considerando-se a constante dielétrica igual a 3. Porém, a constante dielétrica é outro fator em que há imprecisão. Isso porque a camada ativa do dispositivo é uma blenda formada por um polímero eletrônico de constante dielétrica 3, um iônico de valor próximo de 6, e além disso há a complexação de triflato de lítio, que dependendo do grau de dissociação do sal pode alterar mais ou menos o valor médio da constante dielétrica. Por esses motivos, podemos considerar que a pequena variação da capacitância C_I , em torno de poucos nF, é um bom indício de que essa é a capacitância geométrica, a qual fica experimentalmente registrada na região de altas frequências. Seguindo esse raciocínio, a capacitância C é então aquela registrada em frequências baixas, e sua variação ocorre porque à medida que a concentração de sal aumenta, aumenta o número de íons que acumulam-se junto aos eletrodos formando ali

um capacitor de interface. A espessura desse capacitor é cerca de 100 a 50 vezes menor do que a do geométrico, ou seja, ficaria entre 2,6 e 5,2 nm, o que é razoável. A resistência R é aquela que domina a região de baixas frequências, sendo muito provavelmente ligada aos movimentos iônicos, enquanto que a R_1 registra a resistência de mais alta frequência, sendo associada ou a movimentos eletrônicos “intrínsecos” do polímero PFGE, ou a deslocamentos localizados do ânion complexado (CF_3SO_3^-). Os valores de τ confirmam, ao menos, de que há a distinção entre as duas respostas, a mais lenta na casa dos segundos a uma dezena de segundos e os mais rápidos na casa dos milissegundos a décimos de microssegundos.

Tabela 3 – Parâmetros dos ajustes para as PLECs em diferentes concentrações de sal.

Conc.	R (Ω)	C (F)	α	R_1 (Ω)	C_1 (F)	α_1	R_c (Ω)
0	$1,53 \times 10^9$	4,82E-9	0,98	$4,63 \times 10^7$	2,24E-9	0,98	33,4
1	$1,64 \times 10^7$	4,33E-8	0,90	$5,84 \times 10^5$	2,92E-9	0,90	28,9
2,5	$3,13 \times 10^7$	1,07E-7	0,90	$9,79 \times 10^3$	2,88E-9	0,90	72,0
5	$2,04 \times 10^7$	1,07E-7	0,90	$1,89 \times 10^4$	2,73E-9	0,90	53,4
10	$7,31 \times 10^7$	1,08E-7	0,90	$3,83 \times 10^4$	3,45E-9	0,90	56,8

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 48 apresenta os ajustes para o dispositivo com 5% de sal em diferentes temperaturas de medida apresentado na Figura 40. Os ajustes estão em acordo com o resultado experimental.

Figura 48 - Ajustes do resultado experimental da PLEC com 5% em diferentes isotermas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os ajustes das medidas de impedância para diferentes temperaturas (200 a 298 K) feitas com um único dispositivo (com 5 % de sal) mostram em primeiro lugar que o valor de R_c não varia, como esperado. Mostra também que a resistência que a resistência R também varia pouco. Ou seja, o movimento iônico, no caso a migração do Li^+ sob efeito do campo, pouco se altera com a temperatura. A resistência R_l , por outro lado, varia três ordens de grandeza. Essa pequena variação do movimento iônico com a temperatura pode ser atribuída à sua massa inercial que é pouco influenciada pelo aumento da vibração das moléculas. Já o movimento eletrônico ao longo das moléculas do polímero conjugado sofre influência significativa de efeitos vibrônicos. Também quase não varia a capacitância geométrica, o que é esperado. Porém, a significativa variação da capacitância da dupla camada, que chega a variar 30 vezes, nos leva a crer que a dupla camada se forma mais facilmente à temperatura ambiente, e não em baixas temperaturas.

Tabela 4 – Parâmetros utilizados para o ajuste da PLEC com 5% de sal em diferentes temperaturas.

T (K)	R (Ω)	C(F)	α	R_l (Ω)	C_l (F)	α_l	R_c (Ω)
298	$9,39 \times 10^7$	1,43E-7	0,90	$2,01 \times 10^4$	2,68E-9	0,90	53,4
275	$1,05 \times 10^8$	9,20E-8	0,90	$1,39 \times 10^5$	2,74E-9	0,90	53,4
250	$1,48 \times 10^8$	5,53E-8	0,90	$1,57 \times 10^6$	2,95E-9	0,90	53,4
230	$1,37 \times 10^8$	2,35E-8	0,92	$1,28 \times 10^7$	2,31E-9	0,95	53,4
215	$2,49 \times 10^8$	4,75E-9	0,97	$2,71 \times 10^7$	2,50E-9	0,98	53,4
200	$4,79 \times 10^8$	5,21E-9	1,00	$2,83 \times 10^7$	3,03E-9	0,99	53,4

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 49 apresenta os ajustes dos resultados apresentado da Figura 42 do capítulo 5, no qual a voltagem bias variou de 0 a 5 V no dispositivo com 5% de sal. Os ajustes apresentam consistência para com experimental.

Figura 49 - Ajustes das medidas de impedância da PLEC com 5% em diferentes voltagens bias.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Da figura anterior foi elaborada a Tabela 5 com os parâmetros utilizados para os ajustes e novamente como a medidas foram realizada no mesmo dispositivo a resistência R_c não se altera, como esperado, devido a medida ter sido realizada no mesmo dispositivo. O valores de R e C permanecem inalterado até 1V, pois a camada de Li^+ já está praticamente formada não alterando assim esse processo de condução. Já para $V=2$ os valores de R e C diminuem por quase uma ordem de grandeza. Nessa voltagem, o campo na interface é tão intenso que promove a injeção de eletrônica e inicio do processo de dopagem do PFGE, sendo refletida pela a diminuição dos valores de R e C, que podem nós dar indício de que essa dupla camada esteja sendo destruída pela a injeção eletrônica. Para voltagem acima de 3 V ela praticamente não exista mais, pois os íons de Li^+ permanecem sem mobilidade, já que o eletrodo é bloqueante para íons. Os valores de R_l e C_l praticamente não se alteram para as tensão até 2 V. O valor de R_l cai de uma ordem de grandeza quando a voltagem vai para 3V. Assim a injeção eletrônica proveniente os eletrodos contribui para a diminuição da impedância do dispositivo e acima de 3 Volts como a quantidade de portadores eletrônica que domina a condutividade do dispositivo.

Tabela 5 - Parâmetros utilizados para o ajuste da PLEC com 5% em diferentes voltagens bias.

V_{Bias}	$R (\Omega)$	$C (F)$	α	$R_1 (\Omega)$	$C_1(F)$	α_1	$R_c (\Omega)$
0	$7,88 \times 10^7$	1,08E-7	0,90	$2,60 \times 10^4$	2,82E-9	0,90	24,8
1	$3,33 \times 10^7$	1,02E-7	0,90	$2,54 \times 10^4$	2,79E-9	0,90	24,8
2	$3,01 \times 10^6$	5,49E-8	0,90	$2,23 \times 10^4$	2,76E-9	0,90	24,8
3	$2,68 \times 10^4$	2,18E-8	0,90	$4,40 \times 10^3$	2,54E-9	0,90	24,8
4	1	1	0,90	$7,46 \times 10^2$	4,20E-9	0,90	24,8
5	1	1	0,90	$1,81 \times 10^2$	2,98E-9	0,90	24,8

Fonte: Elaborada pelo autor.

A curva de capacitância com a frequência para as voltagem acima de 2V, principalmente nas voltagem 4 e 5, mostrou um comportamento difícil de interpretação, uma vez que foram registrados valores extraordinariamente altos para as capacitâncias em faixa de baixas frequências. Para explicar essa aparente contradição, supomos que nessas voltagens a injeção de portadores dos eletrodos para a camada ativa é muito grande. A medida da capacitância não é então “real”, pois acusa uma carga armazenada nos eletrodos, que em verdade está em sua maior parte sendo injetada no dispositivo.

7 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

As PLECs tem-se mostrado um dispositivo promissor na área dos emissores de luz apresentando vantagem com baixa tensão de operação alta eficiência, mas principalmente pelo fato da sua baixa sensibilidade aos eletrodos, facilitando, assim o processamento de produção dos dispositivos em larga escala. Além do grande potencial tecnológico esses dispositivos despertam o interesse da comunidade científica, pois os fenômenos físicos envolvidos no seu funcionamento não são bem compreendidos ainda. Atualmente existem alguns modelos que explicam o seu funcionamento. O primeiro é o modelo eletrodinâmico e o segundo é o modelo de dopagem eletroquímica, no qual difere entre si, principalmente pois no primeiro o campo elétrico fica todo confinado próximo aos eletrodos e no segundo modelo o campo elétrico localiza-se dentro da camada ativa do dispositivo. O terceiro modelo relata que os dois modelos existem no dispositivo, mas que um predomina sobre o outro em determinadas situações.

A fim de entender melhor o funcionamento desses dispositivos, foram fabricadas PLECs, com diferentes concentrações iônicas na sua camada ativa. Foram realizadas medidas de transiente de corrente nos dispositivos em diferentes temperaturas incluindo a ambiente. Para o estudo dos processos de condução mais rápidos foram realizadas medidas utilizando a técnica de impedanciometria em diferentes temperaturas e/ou com um campo elétrico DC.

As medidas de corrente vs voltagem e de luminescência vs voltagem para a PLEC mostraram que o dispositivo apresenta um comportamento de diodo na polaridade direta, mas que diferentemente do PLED, ele apresenta luminescência na polaridade reversa, mostrando certa independência quantos aos eletrodos. O comportamento da corrente elétrica tem uma tendência a ser antissimétrico, enquanto a luminescência tem uma tendência a ser simétrica. As PLECs apresentam uma maior luminescência na polaridade direta, apresentando eficiência de cerca 10^4 cd/m², mostrando serem promissores para aplicação tecnológica de iluminação de painéis.

As medidas de transientes de corrente e luminescência para as diferentes concentrações mostraram que os dispositivos com 2,5 e 5% apresentaram os maiores valores de eficiência e que para o dispositivo com 10% já houve um decaimento da eficiência. Com a amostra de 5% em diferentes voltagens foi possível observar que para voltagem abaixo 1 volts a medida de transiente apresenta um decaimento e uma estabilização que ocorre por volta de 500 ms e para voltagens superiores o transiente apresenta um decrescimento na corrente, mas

não tende mais para um valor estacionário, pois nos primeiros milésimos de segundos a corrente elétrica tende a aumentar. O decréscimo inicial deve-se principalmente ao movimento dos íons presentes nos dispositivos tendem a irem para os eletrodos. Esses íons formam a dupla camada e a subida de corrente em voltagens altas é devido ao início do processo de injeção dos portadores eletrônicos, pois quanto maior a voltagem mais rápido processo. Assim toda a dinâmica de operação da PLEC é extremamente dependente da condução iônica.

O transiente de corrente em diferentes temperaturas mostra que a mobilidade do dispositivo é dependente da temperatura, sendo que para temperatura abaixo de transição vítrea essa condução iônica fica mais dificultada. A condutividade para a amostra com 1 volt, mostrou dois comportamento que parece se comportar de acordo com a equação de Arrhenius com duas energias de ativação distintas, sendo de 0,616 eV e 0,061 eV para as temperaturas abaixo e acima da T_g . Assim seria necessário um tempo maior para chegar a tensão de operação para o dispositivo em temperaturas menores.

O estudo da dinâmica do transporte iônico foi realizado pela técnica de impedanciometria. Assim podem-se estudar tanto os processos de condução rápidos quanto os mais lentos. Foram realizadas medidas no LED, na PLEC, que revelou que os comportamentos do LED e da PLEC diferem bastante entre si, justamente pelo LED possuir apenas condução eletrônica, já na PLEC possui a condução iônica e/ou eletrônica dependendo das condições impostas ao dispositivo. Para uma melhor compreensão dos fenômenos macroscópicos envolvidos no desempenho das PLECs foi proposto um modelo de circuitos equivalente baseado relaxação Cole-Davidson. O modelo apresentado possui dos processos Cole-Davison, sendo que o de menor tempo de relaxação foi atribuído ao movimento dos cátions de lítio e o segundo foi atribuído a resistência da matriz que em determinadas situações pode ser relaxação iônica ou eletrônica, mais uma resistência de contato. O modelo apresentou bom acordo com os resultados experimentais. Nas medidas sem voltagem bias é possível estimar a espessura da dupla camada ficando em torno de 5 nm para os dispositivos com concentração acima de 2,5%. A medida de temperatura revela que para baixa temperatura o comprimento da EDL vai aumentando, justamente pelo fato da mobilidade iônica diminuir com a diminuição da temperatura.

As medidas com voltagem bias estão em acordo com as medidas de transiente, já que para uma voltagem de 2 V já é possível observar processos de injeção eletrônica pelo eletrodos e que acima de 3 V a condução eletrônica prevalece e domina a condução no dispositivo.

O modelo que propomos compostos por circuitos equivalentes baseados em dois processos de condução com uma relaxação Cole-Davidson, sendo que um processo está relacionado com o movimento dos íons de Li^+ e o segundo relacionado a movimentos rápidos, mostrando que os dois processos de condução possuem dependência com a concentração de sal e da temperatura de medida do dispositivo.

Para a continuidade do trabalho é fundamental importância a elaboração de modelos microscópico para explicar as curvas transientes e de impedanciometria e/ou por técnicas de simulação computacional como, por exemplo, usando a técnica de Monte Carlo, para uma melhor compreensão do que está acontecendo durante o desempenho dos dispositivos.

Outro passo importante seria confeccionar PLECs com estrutura plana, podendo assim estudar o potencial elétrico ao longo da camada ativa usando o modo de “Kelvin probe” do equipamento de microscopia de ponta de prova. Assim poderíamos ver o momento exato do início do processo de dopagem e a formação da junção p-i-n no qual existe a emissão de luz.

REFERÊNCIAS

- 1 TANG, CW; VANSLYKE, SA. Organic electroluminescent diodes. **Applied Physics Letters**, v. 51, n. 12 p. 913-915, 1987.
- 2 BURROUGHES, J.H. et al. Light – emitting – diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, n 6293, p. 539-541, 1990.
- 3 CHIANG, C.K. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098-1101, 1977.
- 4 COAKLEY, K.M.; MCGEHEE, M.D. Conjugated polymer photovoltaic cells. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 23, p. 4533-4542, 2004.
- 5 SHAHEEN, S.E. et al. 2.5% Efficient organic plastic solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 6, p. 841-843, 2001.
- 6 KIM, S.H. et al. Impedance spectroscopy of single- and double-layer polymer light-emitting diode. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 2, p. 882-888, 2000.
- 7 LEE, H.M. et al. Use of ionomer as an electron injecting and hole blocking material for polymer light-emitting diode. **Applied Physics Letters**, v.72, n. 19, p. 2382-2384, 1998.
- 8 HOROWITZ, G. Organic thin film transistors: from theory to real devices. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 7, p. 1946-1962, 2004.
- 9 SIRRINGHAUS, H. et al. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. **Nature**, v. 401, n. 6754, p. 685-688, 1999.
- 10 SU, W.P.; SCHRIEFFER J.R.; HEEGER, A.J. Soliton excitations in polyacetylene. **Physical Review B**, v.22, n. 4, p. 2099-211, 1980.
- 11 OLED-info. 2013. Disponível em: <<http://www.oled-info.com/displaysearch-most-oled-material-market-growth-will-come-oled-tvs-starting-2014>>. Acesso em: 20 jan. 2014.
- 12 CANEVAROLO JUNIOR, S.V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2002.
- 13 FARIA G. C. **Estudo da estrutura e dinâmica molecular em filmes de polifluorenos e correlações com a fotoluminescência**. 2008. 156p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- 14 KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 8th ed. Hoboken, New Jersey: John Willey & Sons, 2005.
- 15 AKCELRUD, L. Electroluminescent polymers. **Progress in Polymer Science**, v.28 n. 6, p. 875-962, 2003.

-
- 16 SUN, X.; LU, D. Gap states of charged solitons in polyacetylene. **Physical Review B**, v. 40, n. 18, p. 12446-12449. 1989.
- 17 MATYBA, P. **Polymer light-emitting electrochemical cells**: utilizing doping for generation of light. 2011. 67p. Thesis (Doctoral) – Departament of Physics, UMEA University, Suécia, 2011.
- 18 GOZZI, G. **Estudo das propriedades elétricas de células eletroquímicas emissoras de luz de derivados de polifluoreno**. 2011. 137p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- 19 GRAY F. M. **Solid polymer electrolytes**: fundamentals and technological applications. New York. VCH Publishers, Inc. 1991
- 20 FENTON, D. E.; PARKER, J.M.; WRIGHT, P. V. Complex of alkali-metal ions with poly(ethylene oxide). **Polymer**, v.14, n. 11, p.589-589. 1973.
- 21 BERTHIER, C et al. Microscopic investigation of ionic-conductivity in alkali-metal salts poly(ethylene oxide) adducts. **Solid State Ionics**, v. 11, n. 1, p.91-95, 1983.
- 22 WENZL, F.P. et al. The influence of the phase morphology on the optoelectronic properties of light-emitting electrochemical cells. **Advanced Funcional Materials**, v. 14, n. 5, p. 441-450, 2004.
- 23 VAN REENEN, S. et al. Salt concentration effects in planar light-emitting electrochemical cells. **Advanced Funcional Materials**. v. 21, n.10, p. 1795-1802, 2011.
- 24 RAMESH, S.; YUEN, T.F.; SHEN, C.J. Conductivity and FTIR studies on PEO-LiX [X: CF₂SO₃⁻, SO₄²⁻] polymer electrolytes. **Spectrochimica Acta Part A - molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 69, n. 2, p. 670-675, 2008.
- 25 TEETERS, D.; FRECH, R. Temperature-dependent spectroscopic studies of poly(propylene oxide) and poly(propylene oxide)-inorganic salt complexes. **Solid State Ions**, v. 18-19, Pt. 1, p. 271-276, 1986.
- 26 PEI, Q.B. et al. Polymer light-emitting electrochemical-cells. **Science**, v. 269, n. 5227, p. 1086-1088. 1995.
- 27 SANDSTROM, A. et al. Ambient fabrication flexible and large-area organic light-emitting devices using slot-die coating. **Nature Communications**, v. 3, n. 1002, 2012. doi:10.1038/ncomms2002.
- 28 MAUTHNER, G. et al. Inkjet printed surface cell light-emitting device from a water-based polymer dispersion. **Organic Electronics**, v. 9, n. 2, p. 164-170, 2008.
- 29 MATYBA, P. Graphene and mobile ions: the key to all-plastic, solution-processed light-emitting devices. **ACS NANO**, v. 4, n. 2, p. 637-642, 2010.

-
- 30 CAMERON, G.G.; HARVIE, J.L.; INGRAM, M.D. The steady-state current and transference number measurements in polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 34, n. 1-2, p. 65-68, 1989.
- 31 PEI, Q.B.; YANG, Y. Efficient photoluminescence and electroluminescence from a soluble polyfluorene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 31, p. 7416-7417, 1996.
- 32 YANG, Y.; PEI, Q.B. Efficient blue-green and white light-emitting electrochemical cells based on poly[9,9-bis(3,6-dioxaheptyl)-fluorene-2,7-diyl]. **Journal of Applied Physics**, v. 81, n. 7, p. 3294-3298, 1997.
- 33 ALLEN, S.; GAO, J. The effect of annealing/quenching on the performance of polymer light-emitting electrochemical cell. **Organic Electronics**, v. 9, n. 3, p. 347-354, 2008.
- 34 GAO, J.; YU, F. HEEGER, A.J. Polymer light-emitting electrochemical cells with frozen p-i-n junction. **Applied Physics Letters**, v. 71, n. 10, p. 1293-1295, 1997.
- 35 WANTZ, G. et al. Towards frozen organic PN junctions at room temperature using high-T-g polymeric electrolytes. **Organic Electronics**, v. 13, n. 10, p. 1859-1864, 2012.
- 36 DEMELLO, J. et al. Ionic space-charge effects in polymer light-emitting diodes. **Physical Review B**, v. 57, n. 20, p. 12951-12963, 1998.
- 37 PEI, Q. et al. Polymer light-emitting electrochemical cells. **Science**, v. 269, n. 5227, p. 1086-1088, 1995.
- 38 SMITH, D. Steady state model for polymer light-emitting electrochemical cell. **Journal of Applied Physics**, v. 81, n. 6, p. 2869-2880, 1997.
- 39 VAN REENEN, S. et al. A unifying model for the operation of light-emitting electrochemical cells. **Journal of the American Chemical Society**, v.132, n. 39, p. 13776-13781, 2010.
- 40 SANTOS, L.F. **Estudos de processos de transporte em dispositivos poliméricos emissores de luz**. 2003. 200p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- 41 MATYBA, P.; ANDERSSON, M.; EDMAN, L. On the desired properties of a conjugated polymer-electrolyte blend in a light-emitting electrochemical cell. **Organic Electronics**, v.9, n. 5, p. 699-710, 2008.
- 42 HOHERTZ, D.; GAO, J. How electrode work function affects doping and electroluminescence of polymer light-emitting electrochemical cells. **Advanced Materials**, v. 20, n. 17, p. 3298-3302, 2008.

-
- 43 SHIN, J.H. et al. The influence of electrodes on the performance of light-emitting electrochemical cells. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 23, p. 6456-6462, 2007.
- 44 LI, X.Y.; GAO, J.; Liu, G.J. Thickness dependent device characteristics of sandwich polymer light-emitting electrochemical cell. **Organic Electronics**, v.14, n. 6, p. 1441-1446, 2013.
- 45 GOZZI, G.; SANTOS, L.F.; FARIA, R.M. Transient and d.c. analysis of the operation mechanism of light-emitting electrochemical cells. **Europhysics Letters**, v. 100, n. 1, p. 18001-1-18001-4, 2012. doi:10.1209/0295-5075/100/18001.
- 46 VAN REENEN, S.; JANSSEN, R.A.J; KEMERINK, M. Dynamic process in sandwich polymer light-emitting electrochemical cells. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 21, p. 4547-4556, 2012.
- 47 GOZZI, G.; FARIA, R.M.; SANTOS, L.F. Electroluminescence and electric current response spectroscopy applied to the characterization of polymer light-emitting electrochemical cells. **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 11, p. 113305, 2012.
- 48 FLUORENE copolymer: ADS108GE. 2005. Disponível em: http://www.polysis.co.kr/pdf/ads/copolymers/ADS108GE_DATA.pdf. Acesso em: 20 jan. 2014.
- 49 COUTINHO, D. J. **Estudo e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV) baseados em heterojunção de volume**. 2011. 101p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- 50 BIANCHI, R. F. **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes finos e dispositivos poliméricos**. 2002. 158 p. Tese (Doutorado - Interunidades) - Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- 51 JANIS. Disponível em: http://www.janis.com/DLTS-CryogenFree_Applications_KeySupplier.aspx#. Acesso em: 20 jan. 2014.
- 52 DAVIDSON, D.W.; COLE, R.H. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and normal-propanol. **Journal of Chemical Physics**. v. 19, n. 12, p. 1484-1490, 1951.