

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

GIOVANI GOZZI

**Estudo das propriedades elétricas de células
eletroquímicas emissoras de luz de derivados
de polifluoreno.**

São Carlos
2011

GIOVANI GOZZI

Estudo das propriedades elétricas de células eletroquímicas emissoras de luz de derivados de polifluoreno.

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

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

Versão Corrigida

São Carlos

2011

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)

Gozzi, Giovani

Estudo das propriedades elétricas de células eletroquímicas emissoras de luz de derivados de polifluoresno. / Giovani Gozzi; orientador Roberto Mendonça Faria - versão corrigida -- São Carlos, 2011. 137 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2011.

1. Eletrônica orgânica. 2. Eletroluminescência. 3. Polímeros. 4. Células eletroquímicas. I. Mendonça Faria, Roberto, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu orientador, Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria pelo acompanhamento da execução de todas as etapas do projeto, pelos questionamentos, discussões, esclarecimentos e principalmente pela autonomia a mim conferida. Aos colaboradores diretos deste projeto cabe um agradecimento especial: Ao prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos pela sugestão do tema deste estudo, PLECs, uma área bastante interessante com questões atuais ainda em aberto. Ao prof. Lucas vai o agradecimento também pelas propostas de experimentos e discussões de resultados. Agradeço também aos funcionários do IFSC que participaram da execução deste projeto. Em especial os funcionários do grupo de polímeros: Ademir Soares, Bruno Bassi, Débora T. Balogh, José Roberto Bertho, Marcos Felipe Bom Sampaio, Níbio José Mangerona, Rosângela Maria Marcondes e Simone Ferreira dos Reis. Aos mestrandos Pedro Henrique Pereira Rebello e Leonardo Dias Cangnani pela parceria em algumas etapas deste projeto e em diversas atividades cotidianas do laboratório. Ao amigo Robson Carlos Motta pelas inúmeras aulas e consultorias sobre programação em l^atex e ao Alexandre Castro Maciel por ter compartilhado comigo o programa base. A todos os amigos e amigas da república Chico Lopes pela receptividade, pelo agradável ambiente para o estudo e inúmeros momentos de diversão.

Aos meus pais agradeço pelas décadas de empenho e estímulo ao estudo e pelo despertar do prazer pelo conhecimento, que mantém-me em constante processo de aprendizagem. Agradeço aos meus pais também pela tolerância a ausência, principalmente nos momentos mais críticos da execução desse projeto. Ao prof. Dante Luis Chinaglia por ter me possibilitado atuar na área de eletrônica orgânica e por guiar os primeiros passos da minha carreira acadêmica. À minha esposa o agradecimento especial por ter convivido pacífica e harmoniosamente com as dificuldades relacionadas à elaboração desta tese, pela paciência e tolerância à ausência, causada por ter que dividir minha atenção com tantas pessoas, as quais sou enormemente grato pelo apoio.

Agradeço finalmente à FAPESP (Fundo de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo financiamento do projeto. Agradeço à agência de fomento pela disponibilização de parte dos recursos públicos para o desenvolvimento da ciência e tecnologia no estado de São Paulo, oriundo da contribuição da população desta região, a quem sou especialmente grato e espero não ter decepcionado.

*"Muchos me drán aventurero,
y lo soy, solo que de
un tipo diferente y de
los que ponen el pellejo
para demostrar sus
verdades."*

— ERNESTO GUEVARA (1928-1967)

RESUMO

GOZZI, G. **Estudo das propriedades elétricas de células eletroquímicas emisso-
ras de luz de derivados de polifluorenos.** 2011. 137p. Tese (Doutorado em Ciências)
- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

Células eletroquímicas poliméricas emissoras de luz, PLECs, são dispositivos eletrônicos orgânicos que vêm despertando muito interesse comercial por operarem sob baixa tensão com alto desempenho e sem a necessidade de eletrodos específicos, como o óxido de estanho e índio (ITO), cálcio entre outros. Esta característica confere a possibilidade de processamento de baixo custo e de obter dispositivos flexíveis. Nas PLECs a injeção de portadores eletrônicos de carga nas interfaces, entre a camada ativa do dispositivo e seus eletrodos, é facilitada por ação de espécies iônicas, que são inseridas no material polimérico por adição de um sal. Do ponto de vista científico, o interesse atual reside na completa compreensão dos fenômenos de transporte de portadores eletrônicos no interior do dispositivo. Hoje existem dois modelos concorrentes. Um considera o transporte eletrônico por difusão e o outro leva em consideração a dopagem eletroquímica e a conseqüente formação de uma junção PIN (semicondutor dopado tipo-p – camada isolante – semicondutor dopado tipo-n). Nesse contexto, propusemos a fabricação e caracterização elétrica de PLECs com diversas composições e espessuras a fim de confrontar os resultados experimentais com os modelos em questão. Demonstramos a existência de uma concentração crítica de sal, abaixo da qual a operação da PLEC é promovida predominantemente por injeção auxiliada pela formação de duplas-camadas devido ao movimento iônico. No regime de tensões mais elevadas, além da injeção, ocorre a dopagem tipo-p e tipo-n e a formação da junção PIN. Além disso, determinamos que para tensões superiores à de operação o dispositivo apresenta comportamento ôhmico, com resistência elétrica proporcional à espessura do dispositivo e praticamente independente da temperatura. Nossos resultados mostraram que no regime de tensões mais baixas deve ocorrer um processo de transporte por difusão, mas à medida que a tensão aumenta, inicia-se um processo de dopagem tipo-p de um lado e tipo-n de outro, aumentando a condutividade das regiões dopadas e finalizando com a formação de uma junção PIN. Mostramos também que a tensão acumulada nas duplas-camadas independe do tipo de polímero eletrônico, e que a tensão de operação, aquela na qual o polímero luminesce, é semelhante á do gap da banda proibida do polímero luminescente.

Palavras chave: Eletrônica orgânica; Dispositivos emissores de luz; Célula eletroquímica emissora de luz; Fenômenos de transporte de cargas.

ABSTRACT

GOZZI, G. **Electric properties study of polymer light-emitting electrochemical cells based on polyfluorene derivatives** 2011. 137p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

Polymer light emitting electrochemical cells, PLECs, are organic electronic devices that have attracted commercial interest because they operate at low voltage and exhibit high performance without the need of specific electrodes such as indium tin oxide (ITO), calcium and others. This feature provides low cost of fabrication and flexible devices. The charge injection in the PLECs is facilitated by the action of ionic species, which are inserted in the polymeric material by adding a salt. This thesis treats with a controversy related to transport phenomena along the bulk of the device. Currently, there is two opposite models. One that considers that transport is driven by diffusion mechanism; and the other takes into account the formation of a PIN junction (p-type semiconductor – insulating layer – n-type semiconductor). Here, we proposed the fabrication and characterization of PLECs having different compositions and thickness, and the results were faced up to the models. We showed the existence of critical concentration of salt, below of which the operation of the PLECs are mainly due to injection stimulated by the ionic double-layer. For higher applied voltages, the injection still exists but it is followed by a PIN junction formation. We also verified that for voltages above the turn-on the device electrical resistance is proportional to the sample thickness and is practically temperature-independent. Our results showed that for low voltages the transport is dominated by diffusion, but as the voltage increases, the semiconducting layer starts to be doped: p-type in one side, and n-type in the other. Therefore, the conductivity of the semiconducting layer increases, and it finalizes by the formation of the PIN junction. Finally, we showed that the double-layer characteristic does not depend on the electronic polymer, and that the value of the turn-on voltage is very close to that of the electronic gap of the forbidden band.

Keyword: Organic electronics; Light-emitting device; Light-emitting electrochemical cell; Charge transport phenomena.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Rendimento total de displays OLED em anos anteriores a 2009 e previsão para anos até 2016.	31
Figura 2 -	Politereftalato de etileno (PET) – estrutura química do mero e de um segmento da cadeia contendo quatro meros, algumas propriedades e um exemplo de aplicação.	36
Figura 3 -	Esquema ilustrativo da organização de cadeias poliméricas.	37
Figura 4 -	(direita) Esquema dos desdobramentos energéticos para moléculas contendo diferentes quantidades de unidades repetidas. (esquerda) Medida das energias de lição para elétrons nos orbitais com as respectivas energias estão ilustradas à direita.	38
Figura 5 -	Estrutura química e energia da banda proibida do trans-poliacetileno (PA); poli-p-finileno vinileno (PPV); poli-etóxi metil hexilóxi-p-fenileno vinileno (MEH-PPV).	39
Figura 6 -	(superior) Estrutura química de um segmento da cadeia polimérica de PPV contendo um pólaron negativamente carregado (-) com a representação do defeito estrutural (na posição indicada pelo símbolo ●). (inferior) Diagramas de energia esquemáticos para um éxiton e para pólarons com diferentes cargas.	40
Figura 7 -	Condutividade elétrica do trans-PA como função da concentração de dopante(3).	41
Figura 8 -	Ilustração da interação entre moléculas semicondutoras oxidadas com doadores e reduzidas com aceitadores. E representação dos estados localizados gerados por dopagem em diagramas de energias.	42

Figura 9 - Esquema estrutural, diagramas de energia e esquema de operação básico de um PLED.	44
Figura 10 - (esquerda) Curva experimental obtida de um PLED de MEH-PPV com eletrodos de ITO e Al ajustada por tunelamento (FNT) e pelo modelo de Arkhipov. (direita) Diagrama esquemático de energias para ilustração de como a intensificação do campo elétrico auxilia a injeção por tunelamento. Figura extraída da referência(29).	46
Figura 11 - Arquitetura esquemática de um PLED com múltiplas camadas(31). . . .	47
Figura 12 - (esquerda) Esquema da arquitetura de uma PLEC com grandes distâncias entre eletrodos de Au; (direita). Resultado obtido desta arquitetura em artigo seminal da área para uma PLEC fabricada com PPV, PEO e triflato de lítio operada a 4 V(11).	49
Figura 13 - Diagrama esquemático de bandas de uma PLEC em regime de polarização direta contendo a representação dos cátions (+) e ânions (-), seguindo o modelo de injeção auxiliada por carga espacial e transporte por difusão (ED) (10).	51
Figura 14 - Intensidade luminosa de uma PLEC com MEH-PPV como semiconductor, em função da tensão elétrica aplicada a ela. (10)	52
Figura 15 - Diagrama de energia esquemático de uma PLEC, segundo o modelo da dopagem eletroquímica (12) (ECD).	53
Figura 16 - (superior) Evolução temporal da corrente elétrica de uma PLEC; (direita) evolução temporal da largura camada dopada tipo-p, obtida das imagens da fotoluminescência do dispositivo (esquerda) (47).	55
Figura 17 - Distribuição de portadores de carga iônicos (a^- e c^+) e das espécies oxidadas (p^-c^+) e reduzidas (p^+c^-) (14) nas condições: a) inicial; b) durante a propagação das camadas dopadas e c) no estado estacionário.	57
Figura 18 - Evolução temporal do perfil de potencial (superior), perfil de potencial do estado estacionário (meio) e campo elétrico no estado estacionário (inferior, obtidos de PLECs contendo 25 % de sal (esquerda) e 6 % de sal (direita) (14).	58
Figura 19 - Fotografia de uma lâmina de vidro recoberta com ITO.	60

Figura 20 - Estrutura química e espectros de absorção e fotoemissão para os polímeros ADS-RE (superior); ADS-GE (centro); ADS-BE (inferior).	60
Figura 21 - (esquerda) estrutura química do poli óxido de etileno; (direita) do triflato de lítio.	61
Figura 22 - Ilustração da função potencial elétrico empregada no experimento de voltametria cíclica.	62
Figura 23 - Voltamogramas e diagrama de energias para os semicondutores utilizados.	63
Figura 24 - Ilustração da intensidade de luz normalizada como função da penetração em uma amostra semicondutora e da densidade de excitons relacionada à absorção da luz incidente.	65
Figura 25 - Espectro de transmissão de amostras dos polímeros ADS-RE, ADS-GE e ADS-BE.	65
Figura 26 - Esquema experimental básico da técnica de foto-CELIV.	66
Figura 27 - Resultados do experimento de foto-CELIV em amostras dos semicondutores utilizados na presente tese.	66
Figura 28 - (esquerda) Fotografia da prensa utilizada na impressão dos padrões litográficos. (centro) Substratos de ITO com os padrões depositados (direita) e substratos de ITO decapados.	68
Figura 29 - (esquerda) Câmara para hidrofilição; (direita) Resultados do experimento de ângulo de contato para a deposição de solução aquosa sobre o ITO hidrofiliado e não hidrofiliado.	70
Figura 30 - (esquerda) Centrífuga utilizada para a deposição dos filmes poliméricos; (direita) Câmara de atmosfera controlada.	71
Figura 31 - (esquerda) Fotografia de dois dispositivos sendo curados em uma chapa aquecedora a 120 °C; (direita) Imagem dos dispositivos fixados em máscaras mecânicas para a evaporação dos eletrodos.	72
Figura 32 - (esquerda) Perfilometria de filmes poliméricos (1:1:0,1) depositados a diversas frequências de centrifugação (direita). Espessura dos filmes poliméricos como função da frequência de centrifugação.	73
Figura 33 - Resultados de MEV obtidos da seção transversal de amostras, contendo de 0 a 5 % de sal.	74

Figura 34 - (esquerda) Fotografia da câmara de atmosfera controlada contendo uma evaporadora de metais; (direita). Fotografia da câmara de troca.	75
Figura 35 - Fotografia de uma amostra encapsulada contendo indicações de seus elementos.	76
Figura 36 - (esquerda) Fotografia da câmara para encapsulamento; (direita) espectro de emissão da lâmpada utilizada para a cura da resina Loxeal 30-21.	76
Figura 37 - Arquitetura e fotografias das amostras fabricadas.	77
Figura 38 - Esquema de montagem do aparato experimental para a caracterização elétrica em regime estacionário.	80
Figura 39 - (a) responsividade do fotodiodo empregado a caracterização das PLECs; (b) resposta espectral padrão para o olho humano; (c) espectro de eletroluminescência dos dispositivos emissores de luz verde.	82
Figura 40 - (a) e (b) tempo de resposta do gerador de sinal; (c) tempo de resposta do sistema de medida de luminância.	83
Figura 41 - Curva característica I-V (L-V) da PLEC G-C10-E2.	86
Figura 42 - I-V e L-V em escala logarítmica de tensão e luminância.	87
Figura 43 - Curvas I-V para amostras com diversas espessuras e da condutância da amostra com função do inverso da espessura.	88
Figura 44 - Curvas L-V obtidas das amostras G-C10-E2 a G-C10-E12.	88
Figura 45 - Tensão correspondente ao máximo de corrente elétrica como função da espessura do filme polimérico, obtida das curvas características das PLECs fabricadas com diversas espessuras.	89
Figura 46 - Curvas I-V e L-V das amostras G-C02-E3 a G-C5-E3 e G-C10-E2, com as concentrações de sal indicadas nas legendas dos gráficos.	90
Figura 47 - Curvas de luminância vs. tensão obtidas das amostras G-C02-E3 a G-C10-E3.	91
Figura 48 - Gráfico da tensão em que ocorre a máxima corrente elétrica obtido de PLECs contendo diversas concentrações de sal.	91
Figura 49 - Curvas de caracterização em regime estacionário obtidas de amostras com diferentes concentrações de eletrólito em relação ao semicondutor.	93

Figura 50 - Condutividade elétrica em função da concentração de semicondutor em relação à massa total do material polimérico.	94
Figura 51 - Medidas de caracterização em regime estacionário, feitas em diversas temperaturas com uma amostra com 200 nm de espessura e 10 % de sal.	95
Figura 52 - Tensão de operação dos dispositivos com semicondutores emissores de luz azul e vermelha.	96
Figura 53 - Curvas características das PLECs contendo distintos semicondutores em regime estacionário.	97
Figura 54 - Espectro de impedância de uma PLEC no estado estacionário.	99
Figura 55 - Magnitudes das componentes reais da condutividade elétrica da PLEC G-C10-E2, excitada com sinais AC com diversas frequências.	100
Figura 56 - Resposta de uma PLEC com aproximadamente 300 nm de espessura, que contém 10 % de sal, excitada por uma função pulso de 0 V a 8 V e frequência de 0,5 Hz.	101
Figura 57 - Resposta de uma PLEC com aproximadamente 300 nm de espessura contendo 10 % de sal, excitada por uma função pulso de 500 mV (esquerda) e 5 V (direita) ambas com frequência de 0,5 Hz.	102
Figura 58 - Curva característica I-V de um PLED do polímero ADS-GE com eletrodos de ITO e Ca revestido com Al.	105
Figura 59 - Resultados da condutância (esquerda) e da tensão de pico (direita) obtidos de dispositivos com camadas ativas de diversas espessuras apresentados graficamente.	107
Figura 60 - Tensão elétrica para o qual ocorre máxima corrente elétrica nas PLECs contendo diversas concentrações de sal.	109
Figura 61 - Curva da condutividade elétrica das PLECs G-C02-E3, G-C05-E3 e G-C1-E3.	110
Figura 62 - Condutividade elétrica em função da tensão de excitação obtida das PLECs G-C2-E3, G-C5-E3 e G-C10-E2.	111
Figura 63 - Condutividade elétrica em função da tensão de excitação obtida das PLECs G-C10-E3 no regime de baixa tensão. Curva obtida diretamente do resultado experimental, sem a aproximação ôhmica.	111

Figura 64 - Curvas de condutividade como função da tensão externa, obtidas da amostra G-C10-E3 em temperatura de 300 K (esquerda) e 150 K (direita).	113
Figura 65 - Gráfico de V_{op} com função da energia da banda proibida do polímero semiconductor.	114
Figura 66 - Gráficos das componentes reais da condutividade elétrica da PLEC G-C10-E3 em função da tensão DC obtida por impedanciometria com sinais AC de 1 Hz e 10 kHz.	116
Figura 67 - Gráfico da máxima corrente, extraída da resposta de corrente elétrica transiente obtida de uma PLEC G-C10-E3.	117
Figura 68 - Esquema de uma PLEC no estado estacionário e seu diagrama de energias.	119
Figura 69 - Gráficos I-F para comparação entre as equações de corrente, segundo o modelo de tunelamento Fowler-Nordheim e através de uma barreira de potencial retangular.	121
Figura 70 - Curva I-V característica de uma PLEC fabricada com blenda de composição (1:1:0,1) e eletrodos de PEDOT:PSS depositados por <i>spray</i>	129
Figura 71 - Imagens de microscopia ótica e gráfico de perfilômetria dos eletrodos de PEDOT:PSS.	130
Figura 72 - Curvas características do circuito PLEC- Capacitor série esquematizado à direita.	130

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre as características dos PLEDs e das PLECs (36). . . .	48
Tabela 2 - Características das PLECs em operação pelo modelo de injeção auxiliada por carga espacial e transporte por difusão ED e de dopagem eletroquímica ECD.	54
Tabela 3 - Pesos moleculares dos materiais utilizados na fabricação das PLECs. . .	61
Tabela 4 - Energias dos orbitais moleculares HOMO e LUMO dos polímeros semicondutores determinados por voltametria cíclica.	63
Tabela 5 - Protocolo para litografia dos substratos de ITO.	69
Tabela 6 - Protocolo para limpeza dos substratos de ITO.	70
Tabela 7 - Protocolo para o processamento das soluções. Todas as etapas foram feitas em atmosfera inerte e temperatura ambiente, sob agitação por tempo superior a 4 h. *Volume determinado pela relação de massa entre o TriLi e a massa total de polímero contida na solução final.	72
Tabela 8 - Parâmetros de fabricação das diversas amostras utilizadas nesta tese . .	78
Tabela 9 - Condutividade elétrica obtida das PLECs fabricadas com diferentes polímeros semicondutores, mobilidade de carga nesses semicondutores e densidade de portadores.	115

LISTA DE ABREVIATURAS

<i>AC</i>	Corrente alternada
<i>ADS–BE</i>	poli[9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil]
<i>ADS–GE</i>	poli[(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)-co-(1,4-vinilenofenileno)]
<i>ADS–RE</i>	poli[(9,9-dioctil-2,7-divinileno fluorenileno)-alt-co-(9,10-antraceno)]
<i>CELIV</i>	Extração de cargas por um incremento linear de tensão
<i>DC</i>	Corrente contínua
<i>ECD</i>	Modelo de dopagem eletroquímica
<i>ED</i>	Modelo eletrodinâmico
<i>FNT</i>	Tunelamento Fowler-Nordheim
<i>HOMO</i>	Mais energético orbital molecular ocupado
<i>ITO</i>	Óxido de estanho e índio
<i>LCD</i>	Tela de cristal líquido
<i>LUMO</i>	Menos energético orbital molecular desocupado
<i>MEH–PPV</i>	Polimetóxi etilxilóxi <i>p</i> -fenileno vinileno
<i>MEV</i>	Microscopia eletrônica de varredura
<i>OLED</i>	Diodo orgânico emissor de luz
<i>PA</i>	Poliacetileno
<i>PEO</i>	Polióxido de etileno

<i>PET</i>	Politereftalato de etileno
<i>PLED</i>	Diodo polimérico emissor de luz
<i>PLEC</i>	Célula eletroquímica polimérica emissora de luz
<i>PIN</i>	Junção: semicondutor dopado tipo-p/semicondutor intrínseco/semicondutor dopado tipo-n
<i>PPV</i>	Poli- <i>p</i> -fenileno vinileno
<i>SSH</i>	Modelo Su-Shrieffer-Heeger para semicondutores orgânicos
<i>TriLi</i>	Triflato de lítio

LISTA DE SÍMBOLOS

a_0	Raio de Bohr
a^-	Ânion
A^-	Aceitador de elétrons
A^0	Aceitador eletricamente neutro
A	Área ativa do dispositivo
c^+	Cátion
c	Concentração de sal
D^+	Doador de elétrons
D^0	Doador eletricamente neutro
d	Distância
E	Energia
E_F	Energia do nível de Fermi
E_{HOMO}	Energia do orbital HOMO
E_{LUMO}	Energia do orbital LUMO
F	Campo elétrico
F_I	Campo elétrico de interface
I	Corrente elétrica
J	Densidade de corrente elétrica

L	Espessura dos dispositivos
m	Massa do elétron em repouso
m^*	Massa efetiva dos portadores de carga
p^0	Cadeia polimérica eletricamente neutra
p^+	Cadeia polimérica positivamente carregada
p^-	Cadeia polimérica negativamente carregada
V	Tensão elétrica
V_{ext}	Tensão elétrica externamente aplicada
V_{in}	Tensão elétrica nas interfaces de uma PLEC
V_{op}	Tensão elétrica de operação de uma PLEC
V_p	Tensão elétrica de pico para um sinal de excitação
V_{pico}	Tensão elétrica em que ocorre o pico de corrente elétrica de uma PLEC
w	Espessura da camada isolante de uma junção PIN
α	Constante do modelo FNT
β	Constante do modelo FNT
Δ	Magnitude de uma barreira de potencial que se opõe à injeção/transporte de cargas
ϵ	Constante dielétrica
γ	Comprimento de correlação eletrônica
η_c	Densidade crítica de dopantes
$\eta_{externa}$	Eficiência externa de um dispositivo eletroluminescente
σ	Condutividade elétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	29
1.1	Dispositivos luminescentes orgânicos	30
1.2	Princípios fundamentais relacionados aos mecanismos elétricos das PLECs	32
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	35
2.1	Polímeros sintéticos	36
2.2	Polímeros eletrônicos	38
2.3	Diodos eletroluminescentes poliméricos	43
2.4	Células eletroquímicas emissoras de luz (PLECs)	47
3	MATERIAIS E MÉTODOS	59
3.1	Materiais utilizados	59
3.1.1	Determinação das energias dos orbitais HOMO e LUMO, dos polímeros semicondutores	62
3.1.2	Determinação da mobilidade dos portadores de carga nos polímeros semicondutores: Método de foto-CELIV	64
3.2	Métodos para fabricação das PLECs.	67
3.2.1	Preparação dos substratos de ITO	68
3.2.2	Preparação e deposição das soluções poliméricas	71
3.2.3	Caracterização morfológica dos filmes das blendas poliméricas	73
3.2.4	Evaporação dos eletrodos metálicos.	75

3.2.5	Encapsulamento	76
3.3	Descrição detalhada dos dispositivos fabricados	77
3.4	Método de caracterização elétrica e da eletroluminescência.	79
3.4.1	Método de excitação estacionária (DC)	79
3.4.2	Método de excitação alternada (AC)	81
3.5	Controle das condições experimentais: atmosfera e temperatura	84
4	RESULTADOS	85
4.1	Curvas I-V e L-V	85
4.1.1	Dependência com a espessura	86
4.1.2	Dependência com a concentração de sal	90
4.1.3	Dependência com a concentração de polímero semiconductor	92
4.1.4	Dependência com a temperatura	94
4.1.5	PLECs com polímeros semicondutores distintos: ADS-BE, ADS-GE e ADS-RE.	96
4.2	Apresentação da caracterização AC das PLECs no estado estacionário	98
4.3	Variação da corrente elétrica das PLECs no tempo	101
5	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	103
5.1	Propriedades elétricas das PLECs ADS-GE	104
5.1.1	Dependência com a espessura	107
5.1.2	Dependência com a concentração de sal	108
5.1.3	Dependência com a concentração de polímero semiconductor	112
5.1.4	Dependência com a temperatura	112
5.2	PLECs com polímeros semicondutores ADS-BE, ADS-GE e ADS-RE	114
5.3	Caracterização AC das PLECs do estado estacionário	115
5.4	Regime transiente	117
5.5	Modelo para a condutividade elétrica das PLECs	118

5.5.1	Dispositivos com simetria elétrica ($C \geq 2 \%$)	122
5.5.2	Dispositivos sem simetria elétrica ($C < 2 \%$)	123
6	CONCLUSÕES	125
7	PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS	129
	REFERÊNCIAS	133

1 INTRODUÇÃO

O século XX foi marcado por grandes avanços científicos e tecnológicos que revolucionaram o modo de vida da humanidade:

“Câmeras Kodak registravam os instantâneos das primeiras gerações que conviveram em seu cotidiano com uma produção em série de idéias, matemática abstrata, maquinários complexos, refinadas bombas e muitos botõezinhos.” (1).

Nesse período, máquinas de escrever foram substituídas por notebooks e as comunicações evoluíram, com os correios cedendo lugar à internet. Em tempos de informação rápida, surge a portabilidade dos meios de comunicação, por exemplo, em telefones celulares e *i-phones*, que viabilizaram o constante acesso à internet. Enquanto isso, os muitos “botõezinhos” têm dado espaço ao touch screen.

Essas tecnologias são baseadas na manipulação das propriedades elétricas de materiais semicondutores, que compõem diversos componentes eletrônicos, como diodos, transistores e células solares. Para o domínio dessa tecnologia, foi indispensável a compreensão das estruturas e das propriedades eletrônicas dos átomos e cristais. Com o desenvolvimento da mecânica quântica, nas primeiras décadas do século passado, foi possível o entendimento das propriedades atômicas, das ligações químicas e dos cristais (física do estado sólido) com grande coerência com as evidências experimentais.

Tal conhecimento foi aplicado na fabricação de dispositivos eletrônicos e atualmente faz parte de um estilo de vida presente na sociedade brasileira, já que a classe dos equipamentos elétricos e eletrônicos ocupou o terceiro lugar no ranking de importações durante o ano de 2010, somando mais de US\$ 22 bilhões de dólares. Um dado que pesou negativamente na balança comercial nacional (2).

1.1 Dispositivos luminescentes orgânicos

A descoberta de macromoléculas orgânicas (polímeros) capazes de conduzir eletricidade - no final da década de 1970 (3) - tornou possível a fabricação de componentes eletrônicos orgânicos, uma evolução em relação à eletrônica convencional, agregando às suas propriedades uma espessura ultrafina, flexibilidade e transparência, além de processamento de maneira mais simples e menos custosa. Viabilizou-se, assim, a fabricação de produtos eletrônicos como telas ultrafinas e flexíveis, rótulos luminescentes descartáveis, circuitos de identificação por rádio frequência (RFID) em embalagens, entre outras possibilidades. Há expectativa de que esses produtos sejam fabricados pela técnica de impressão gráfica *roll-to-roll*, utilizada na impressão de revistas e jornais, por exemplo. Essa técnica de produção em série é muito mais simples e barata do que a utilizada no processamento de semicondutores inorgânicos, onde se emprega vácuo e tratamentos térmicos com pressão e atmosfera específica. Desta forma, os circuitos e dispositivos eletrônicos orgânicos poderão ser fabricados ao custo de um produto descartável.

A ciência e as tecnologias relacionadas aos materiais orgânicos com propriedades eletrônicas compõem o recente campo da eletrônica orgânica. A aplicação de dispositivos eletrônicos orgânicos em bens de consumo já é uma realidade: dispositivos emissores de luz orgânicos são empregados na fabricação de pequenas telas para telefones celulares, câmeras fotográficas e até monitores de televisão. (4). Em 2009, o mercado mundial das telas OLEDs (*organic light emitting diode*) superou US\$ 1 bilhão e a previsão é de que em 2016 essa cifra alcance os US\$ 7 bilhões, como mostra a figura 1 (5).

Os dispositivos eletroluminescentes orgânicos podem ser de dois tipos: os OLEDs, onde está inserido o PLED (*polymer light emitting diode*) e a PLEC (*polymer light emitting electrochemical cell*). A tecnologia OLED já é empregada comercialmente em decorrência da sua eficiência, durabilidade e pelo tempo de resposta compatível com as exigências do mercado. Contudo, essa tecnologia apresenta limitações quanto à espessura dos filmes poliméricos, que deve ser bem controlada e da ordem de centenas nanômetros e ainda quanto aos materiais que compõem os eletrodos. O anodo deve ser transparente, condutor e com alta função trabalho, por isso utiliza-se do óxido de estanho e índio (ITO). Porém, um entrave ao emprego desse material é que as fontes naturais do elemento químico In,

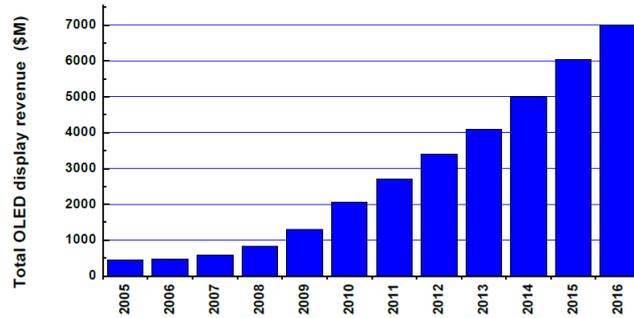


Figura 1 – *Rendimento total de displays OLED em anos anteriores a 2009 e previsão para anos até 2016.*

utilizado na fabricação do ITO, são limitadas. E como tal material também é empregado na fabricação de dispositivos LCD (*liquid crystal display*), suas reservas estão se esgotando. Já o cátodo deve ser um material de baixa função trabalho, como Ca e Mg, que são altamente reativos ao ambiente (O_2 e H_2O) e necessitam de processamento por evaporação em vácuo. Assim, o processamento de OLEDs apresenta restrições análogas às encontradas para a produção dos atuais dispositivos eletrônicos com a mesma finalidade.

Os dispositivos OLEDs ainda não apresentam grandes vantagens quanto ao custo e à flexibilidade, em relação à tecnologia concorrente, LCD. Contudo, já apresenta vantagens quanto ao consumo energético das telas, ao contraste, ao ângulo de visão de 180° e à espessura. Dispositivos de baixo custo e flexíveis podem ser fabricados com materiais poliméricos processados em solução desde que os eletrodos também sejam processados em solução. A tecnologia PLEC, que utiliza em sua composição um eletrólito polimérico misturado ao polímero semicondutor, é baseada em dispositivos cujas propriedades são fracamente dependentes da espessura do filme polimérico e da função trabalho dos eletrodos. Possibilita, assim, a fabricação de dispositivos altamente flexíveis (6) e de baixo custo, já que os eletrodos podem ser orgânicos e processados em solução. (7)

O desenvolvimento da tecnologia PLEC ainda está aquém da aplicação comercial por não apresentar grande durabilidade e bom tempo de resposta. Contudo, já foi reportada a fabricação de dispositivos com grande luminância e durabilidade (8). Apesar do significativo avanço tecnológico, os princípios de operação das PLECs não foram completamente compreendidos. Recentemente, foi proposta a unificação de dois modelos, até então concorrentes (9): o da operação por difusão de portadores eletrônicos injetados pelos eletrodos, denominado de eletrodinâmico (ED) (10) e o da formação de uma junção PIN (camada tipo-p, camada isolante e camada tipo-n) no interior da PLEC, denominado

de dopagem eletroquímica (ECD) (11–13). Essa proposta de unificação está embasada em experimentos de *Kelvin-probe* (14) (SKPM – *scanning Kelvin probe microscopy*) e de monitoramento da fotoluminescência de PLECs em arquitetura planar (15), onde dois eletrodos metálicos são depositados sobre o filme polimérico com distância entre eles superiores a $10\ \mu\text{m}$.

1.2 Princípios fundamentais relacionados aos mecanismos elétricos das PLECs

Como mencionado anteriormente, a questão que rege o funcionamento elétrico das PLECs é um problema ainda em aberto. O trabalho dessa tese aborda justamente tal questão. E, a partir da fabricação de células eletroquímicas emissoras de luz (PLECs) de estrutura de placas planas e paralelas, além do uso de uma série de técnicas experimentais, procuramos esclarecer alguns pontos ainda obscuros relativos aos fenômenos do transporte elétrico nas PLECs. A estrutura das PLECs fabricada pode, sucintamente, ser descrita como aquela construída por dois eletrodos planos e um recheio de um sistema eletrônico/iônico. Ou seja, uma mistura de um polímero eletrônico luminescente e de um eletrólito polimérico (polímero isolante mais um sal metálico). O primeiro ponto a se considerar, é o consenso descrito na literatura (10, 11, 14) de que para valores ainda muito baixos da tensão externa aplicada, há a movimentação de iônica no interior da PLEC e os íons acumulam-se junto aos eletrodos (ânions próximos ao ânodo e cátions ao cátodo). Esses acúmulos iônicos formam as duplas-camadas, onde há uma concentração das linhas de campo elétrico, isto é, uma queda de potencial significativa. O modelo ED (10) considera que os campos nas interfaces estimulam a injeção eletrônica e que os portadores injetados migram para o interior do dispositivo por difusão, uma vez que o campo fora das interfaces é desprezível. No encontro dos portadores positivos e negativos ocorre a recombinação e conseqüente emissão de luz. O modelo ECD (11–13), também considera

a injeção estimulada, mas adiciona a formação de uma junção PIN no interior da PLEC e, nessa conexão, é que deve ocorrer a recombinação.

O estudo publicado nessa tese reforça a hipótese da formação da junção PIN, mas não se contrapõe ao processo de difusão que pode ocorrer com as tensões aplicadas ainda relativamente baixas. Mostraremos que há três regimes bem distintos na curva característica de corrente versus tensão (I-V) e que a tensão de operação V_{op} (tensão *turn-on*) é próxima a Eg/e , onde Eg é a energia do *gap* proibido do polímero eletrônico e e , a carga eletrônica. Além dessa contribuição, nossos resultados experimentais permitiram obter uma série de dados quantitativos das PLECs fabricadas, sendo que tais informações são relevantes ao progresso dessa tecnologia.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica apresenta aspectos gerais das propriedades físico-químicas e elétricas de polímeros eletrônicos, que são materiais semicondutores empregados na fabricação de componentes eletrônicos orgânicos. Tais componentes apresentam características distintas das apresentadas pelos componentes fabricados com materiais inorgânicos, especificamente quanto à flexibilidade (16) e à solubilidade (7). Tais propriedades trazem vantagens comerciais de processamento e de custo. Também apresentamos uma revisão dos mecanismos de operação dos dispositivos eletroluminescentes orgânicos em geral. Além de detalhar as características dos PLEDs e as limitações dessa tecnologia para a fabricação de dispositivos flexíveis, de baixo custo e de fácil processamento. Por fim, as PLECs são apresentadas como uma alternativa à fabricação de dispositivos eletroluminescentes completamente orgânicos, pois mostram algumas características vantajosas. Os mecanismos fundamentais de operação das PLECs, sobretudo relacionados às suas propriedades elétricas ainda não são completamente compreendidos, tornando-se assim um dos focos desta tese. Desta forma, neste capítulo são apresentados os principais modelos sobre mecanismos de transporte e as evidências experimentais que estabelecem o estado da arte na área da PLECs.

2.1 Polímeros sintéticos

Os materiais poliméricos podem substituir ou complementar as atuais tecnologias em eletrônica de dispositivos por conjugar propriedades eletrônicas e mecânicas favoráveis à fabricação de dispositivos flexíveis e de baixo custo (figura 2). A solubilidade dos materiais poliméricos possibilita a produção de tintas eletrônicas para processos contínuos de impressão, como as utilizadas na fabricação de revistas, jornais e rótulos de embalagens. A flexibilidade e transparência são características chave para futuras aplicações, como em janelas inteligentes e em telas flexíveis. Na seção que segue, apresentaremos as propriedades mecânicas e eletrônicas dos polímeros.

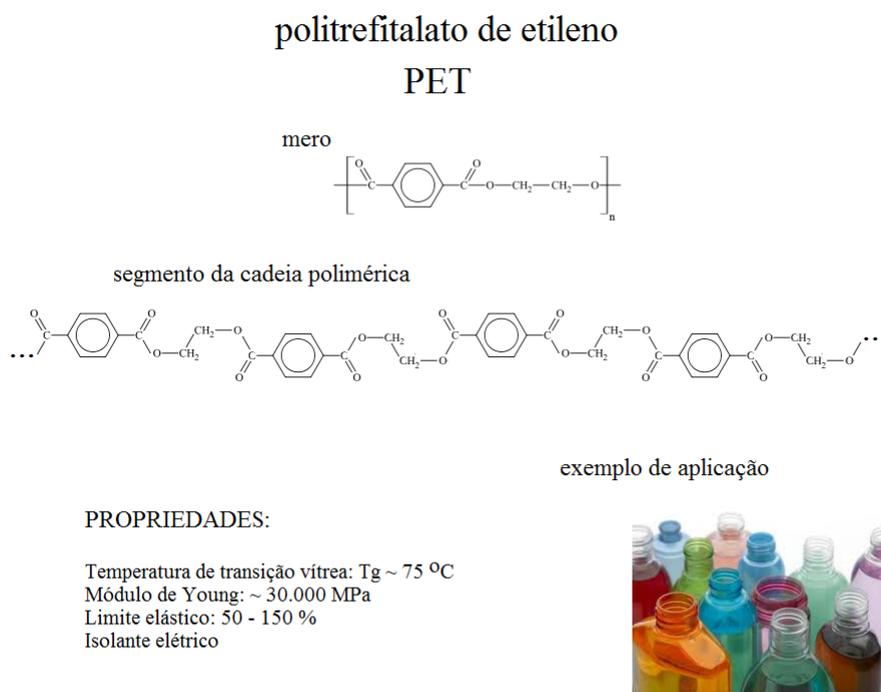


Figura 2 – Politrefitalato de etileno (PET) – estrutura química do mero e de um segmento da cadeia contendo quatro meros, algumas propriedades e um exemplo de aplicação.

Polímeros são compostos de cadeias moleculares muito grandes contendo um ou mais tipos de unidades que se repetem, chamadas de unidades monoméricas. Como exemplo, apresentamos, na figura 2, a estrutura química de uma unidade monomérica que se repete n vezes. A morfologia dos materiais poliméricos é quase sempre semicristalina, com

regiões desordenadas (amorfas) e pequenos domínios cristalinos, oriundos de agrupamentos ordenados das moléculas (Figura 3). Esta morfologia confere elasticidade e fluidez a estes materiais, que são viscoelásticos.

Quando aquecidas a moderadas temperaturas, acima da transição vítrea, as cadeias poliméricas adquirem liberdade vibracional e o material polimérico apresenta maior fluidez conforme a temperatura sobe. Este material pode, desse modo, ser conformado por injeção ou extrusão, por exemplo. Além disso, como consequência da fraca atração entre as moléculas, tais materiais apresentam boa solubilidade em solventes orgânicos e em água, dependendo da polaridade da cadeia polimérica. Tais propriedades mecânicas e o fácil processamento justificam as primeiras aplicações dos materiais poliméricos, sendo utilizados, por exemplo, na composição de tintas, colas e resinas.

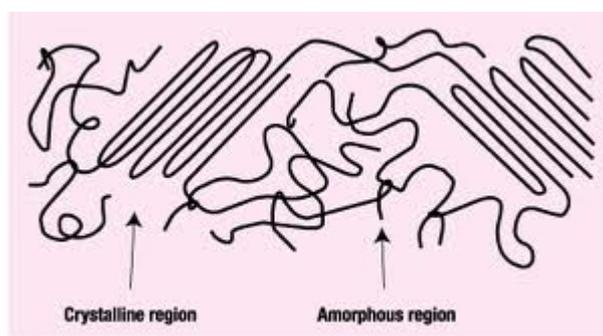


Figura 3 – Esquema ilustrativo da organização de cadeias poliméricas.

Idealmente, as cadeias poliméricas são arranjos cristalinos unidimensionais e a estrutura eletrônica de uma molécula polimérica é análoga a de um cristal 1-D. Um material polimérico é composto por muitas dessas moléculas organizadas de forma predominantemente amorfa. Desta maneira, a analogia com os cristais fica reduzida à molécula polimérica e não se estende ao material polimérico como um todo.

Já as ligações químicas que ocorrem para formar as cadeias principais das moléculas resultam da superposição de orbitais atômicos de átomos de carbono. E, para que não haja violação do princípio de exclusão de Pauli, as energias dos orbitais moleculares formados são ligeiramente distintas umas das outras, como na descrição quântica da ligação química proposta por Feynmann (17). Devido aos desdobramentos energéticos, há formação de uma banda de energia nas moléculas contendo mais de 13 unidades repetidas. O resultado em questão foi obtido por meio de experimentos de espectroscopia fotoelétrica excitada por raios-x feitos em moléculas de alcanos, com de 2 a 36 repetições do grupo etileno, cujos resultados estão apresentados na figura 4 (18).

No polietileno, a cadeia principal é formada por ligações simples, σ , oriundas dos

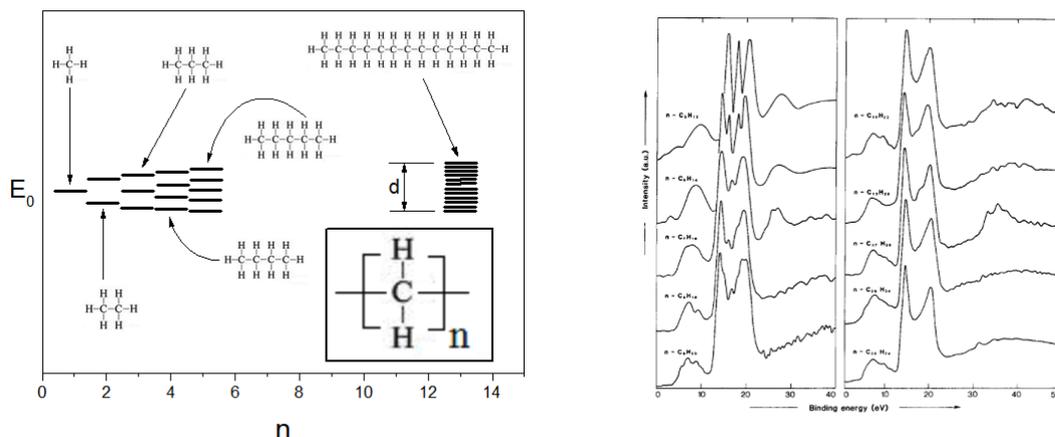


Figura 4 – (direita) Esquema dos desdobramentos energéticos para moléculas contendo diferentes quantidades de unidades repetidas. (esquerda) Medida das energias de ligação para elétrons nos orbitais com as respectivas energias estão ilustradas à direita.

orbitais sp_3 dos átomos de carbono. Os orbitais moleculares relacionados a estas ligações apresentam momento angular nulo de forma que podem ser ocupados por apenas dois elétrons, distintos quanto ao spin, para respeitar o princípio de exclusão de Pauli. Como cada átomo de carbono possui dois elétrons em cada um desses orbitais atômicos, existirão tantos elétrons quanto orbitais moleculares após a formação da molécula orgânica. Vale ressaltar que a banda de energia formada é totalmente preenchida e o material é um isolante elétrico.

2.2 Polímeros eletrônicos

A camada eletrônica p dos átomos de carbono apresenta momento angular $l = 1$, de maneira que os orbitais p atômicos são triplamente degenerados $m_l = 1$, $m_l = 0$ e $m_l = -1$, onde cada um destes pode ser ocupado por dois elétrons, distintos quanto ao spin. Nesse caso, o orbital atômico p_z ($m_l = 0$) participa na formação do orbital σ juntamente

com o orbital s . Já os orbitais p_x e p_y , com m_l não nulo, são responsáveis pela formação dos orbitais π e comportam quatro elétrons ao todo. Entretanto na hibridização sp_3 , os átomos de carbono contam com apenas dois elétrons nesses orbitais. Assim, se uma cadeia polimérica apresentar um arranjo periódico de ligações duplas π , o material polimérico seria um condutor de eletricidade. Porém, essa estrutura molecular 1-D condutora não é possível, como estabelece princípio de instabilidade de Peierls (19).

Os polímeros conjugados apresentam alternância entre ligações duplas π e ligações simples σ , com diferentes comprimentos. As duplas ligações π resultam em dois orbitais moleculares: um ligante (π) completamente ocupado e outro antiligante (π^*) completamente vazio para cada célula unitária do cristal 1-D. No cristal 1-D formado por um arranjo de tais células unitárias dimerizadas – contendo dois átomos de carbono duplamente ligados – há formação de uma banda de energia completamente preenchida (banda de valência) para os orbitais ligantes e outra para os orbitais antiligantes, completamente vazia (banda de condução). As bandas de energia citadas são separadas por uma banda proibida com energia da ordem de eV conferindo propriedades semicondutoras a essas moléculas. Na figura 5 apresentamos a estrutura química de alguns polímeros conjugados e o diagrama de energia correspondente à molécula.

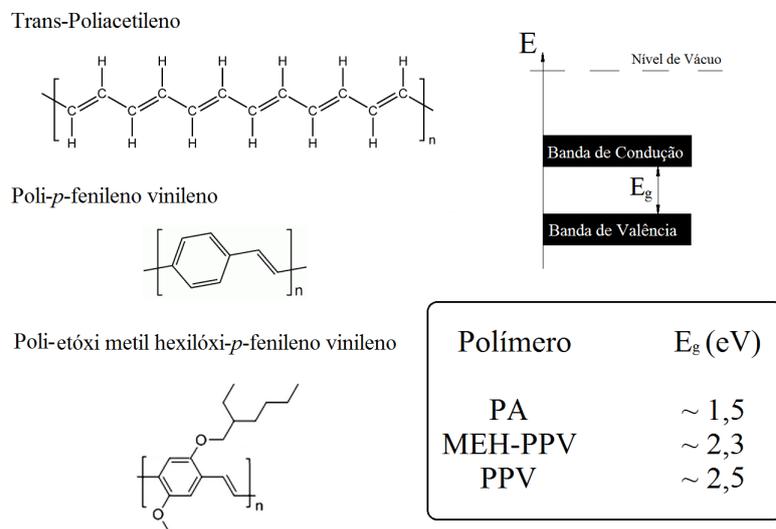


Figura 5 – Estrutura química e energia da banda proibida do *trans*-poliacetileno (PA); poli-*p*-fenileno vinileno (PPV); poli-etóxi metil hexilóxi-*p*-fenileno vinileno (MEH-PPV).

Embora uma molécula polimérica conjugada se comporte como um semicondutor 1-D, cada estado de suas bandas de energia corresponde a um orbital molecular espacialmente limitado à molécula. Caso portadores de carga sejam injetados ou foto gerados em um material polimérico, eles terão localização espacial, contrapondo-se aos portadores de carga em semicondutores cristalinos, que ocupam estados estendidos por todo material.

Segundo o modelo SSH (20), que descreve a estrutura eletrônica do poliacetileno, os portadores eletrônicos nas moléculas assinaladas são confinados a alguns meros como defeitos solitários e por este motivo são chamados de sólitons.

As moléculas do poliacetileno apresentam energias iguais para a conformação aromática e quinóide, por isso um sóliton é energeticamente estável. Para os demais polímeros semicondutores – em que as diferentes conformações apresentam diferentes energias – os portadores de carga são acompanhados por um defeito molecular neutro. Na figura 6, representamos um pólaron de carga negativa (-) e o defeito estrutural (na posição indicada pelo símbolo ●) em uma molécula de PPV. Esse defeito estrutural eletricamente neutro garante à molécula polimérica a apresentação da mesma configuração à direita e à esquerda do par portador de carga defeito estrutural (pólaron). Nesse caso, como o portador de carga é acompanhado por um defeito estrutural da molécula, foi nomeado de pólaron e apresenta auto-estado com energia na banda proibida do semiconductor, como mostrado nos diagramas de energias da figura 6, extraídos da referência (21).

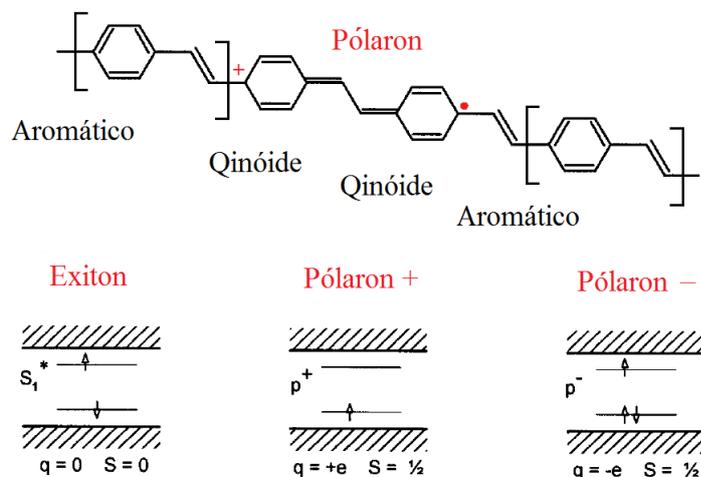


Figura 6 – (superior) Estrutura química de um segmento da cadeia polimérica de PPV contendo um pólaron negativamente carregado (-) com a representação do defeito estrutural (na posição indicada pelo símbolo ●). (inferior) Diagramas de energia esquemáticos para um éxiton e para pólarons com diferentes cargas.

Apesar dos polímeros conjugados serem semicondutores intrínsecos, inicialmente, as propriedades eletrônicas dos polímeros se revelaram através de um brilho metálico obtido acidentalmente em filmes de poliacetileno. Tal característica, até então nunca observada em polímeros, motivou o estudo – publicado em 1977 – das propriedades elétricas de filmes de trans-poliacetileno contendo diferentes quantidades de alógenos (22). Como mostrado na figura 7, a condutividade elétrica do material foi incrementada de 10^{-5}

S/cm a 10^2 S/cm com o aumento da concentração iônica de um hospedeiro dopante (3). Pela descoberta, os cientistas A. J. Heeger, H. Shirakawa e A. G. MacDiarmid foram contemplados com o Prêmio Nobel em química no ano de 2000, já que a partir dessas pesquisas, as propriedades eletrônicas dos polímeros passaram a ser exploradas, dando início à área da eletrônica orgânica.

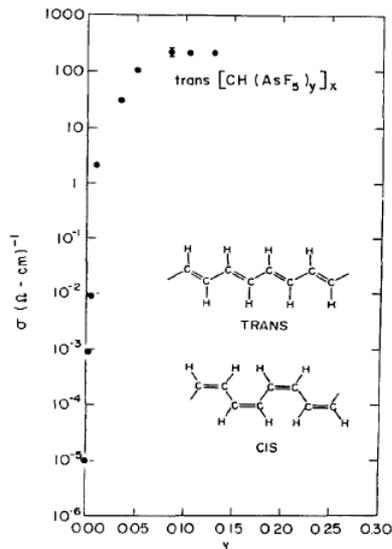


Figura 7 – Condutividade elétrica do trans-PA como função da concentração de dopante(3).

No processo de dopagem eletroquímica, as moléculas semicondutoras orgânicas oxidadas (positivamente carregadas) e reduzidas (negativamente carregadas) – quando nas proximidades de íons doadores e aceptadores, respectivamente – atraem os contra-íons que ficam coulombianamente vinculados aos pólarons. Nesse cenário, não há transferência de carga entre as moléculas poliméricas carregadas e os contra-íons, assim as reações de oxi-redução são espontâneas apenas no sentido apresentado nas equações 2.1 e 2.2.



Onde p representa uma cadeia polimérica, D representa um doador e A um aceptador.

Sendo assim, os estados oxidados e reduzidos são localizados e com energia na banda proibida do semicondutor, como ilustrado na figura 8. Quando a densidade dos portadores de carga nesses estados localizados é pequena, o transporte de carga se dá por saltos entre tais estados e a condutividade elétrica do material é baixa. Entretanto, como em semicondutores inorgânicos, quando há uma grande densidade dos portadores de carga

em estados localizados, o nível de Fermi deste material se aproxima da energia desses estados. Como estes, apresentam energias próximas ao limite de uma das bandas, o nível de Fermi do material se aproxima do limiar de tal banda. Em tal condição, o material se torna um condutor, com elevada condutividade elétrica.

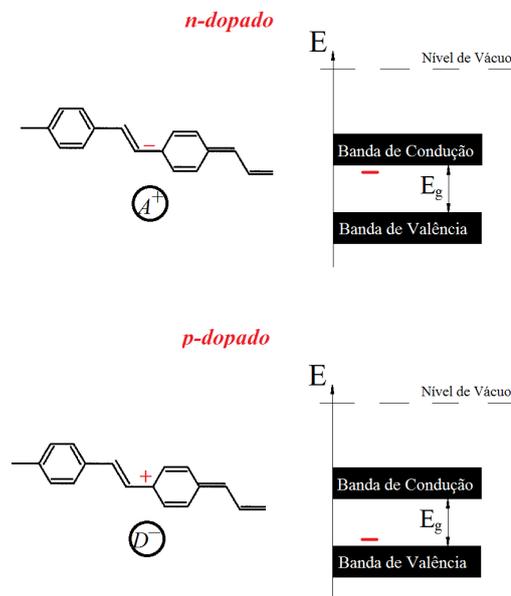


Figura 8 – Ilustração da interação entre moléculas semicondutoras oxidadas com doadores e reduzidas com aceitadores. E representação dos estados localizados gerados por dopagem em diagramas de energias.

A transição de isolante para condutor com o aumento da concentração de dopante é uma propriedade análoga à apresentada por semicondutores inorgânicos dopados por substituição atômica ou eletroquimicamente, como reportado:

“In summary, we have shown that the impurity states in polyacetylene can be analyzed in a manner quiet analogous that used in the traditional semiconductors” (3).

Segundo a teoria desenvolvida para semicondutores cristalinos, a concentração crítica para a qual o semicondutor se torna um condutor é descrita pela relação de Mott, como na equação 2.3.

$$\eta_c^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{4a_0} \left(\frac{m^*}{m\epsilon} \right) \quad (2.3)$$

Onde η_c representa a concentração crítica, a_0 representa o raio de Bohr, m^* a massa efetiva do portador de carga, m a massa do elétron e ϵ a constante dielétrica do material. A relação explicitada apresenta bom acordo com resultados obtidos de poliacetileno com grande cristalinidade (3), que para $\frac{m^*}{m} = 1$ a densidade crítica obtida foi $\eta_c = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,

em bom acordo com os dados experimentais.

Em síntese, as propriedades mecânicas e elétricas descritas nesta seção são a base da eletrônica orgânica polimérica. A flexibilidade, a solubilidade e a transparência foram as primeiras propriedades desses materiais exploradas industrialmente. As propriedades em voga culminam em processamento fácil e de baixo custo, características importantes para a fabricação de embalagens, por exemplo. Com a possibilidade de associar as propriedades mecânicas dos polímeros às propriedades elétricas condutora, semicondutora e isolante – dependendo do polímero – tal material passou a ser cogitado como protagonista do nascimento da eletrônica de baixo custo, flexível e transparente.

Para tornar a eletrônica orgânica uma realidade comercial, diversas pesquisas têm sido feitas no intuito de fabricar e estudar as propriedades dos dispositivos eletroluminescentes, das células solares, dos transistores, dos sensores e dos circuitos de lógica.

A presente tese está inserida especificamente na área dos eletroluminescentes. Em eletrônica orgânica, há duas classes de dispositivos eletroluminescentes: PLED, diodo polimérico emissor de luz e PLEC, célula eletroquímica emissora de luz, sendo que as propriedades dessa última serão alvo de nossa atenção. Ainda sim, nas seções seguintes apresentaremos o estado da arte de ambos os tipos de eletroluminescentes poliméricos.

2.3 Diodos eletroluminescentes poliméricos

O primeiro dispositivo orgânico emissor de luz foi fabricado em 1987 nos laboratórios da Kodak, utilizando oligômeros depositados por evaporação em vácuo. Contudo, a fabricação do primeiro PLED (diodo polimérico emissor de luz), em 1988 (23), significou a união das propriedades eletrônicas dos materiais orgânicos com as vantagens de processamento dos polímeros. O primeiro dispositivo foi fabricado sobre um substrato recoberto com uma fina camada de óxido de estanho e índio (ITO), sobre o qual foi depositado

um filme fino de PPV. O filme polimérico foi formado pela centrifugação (*spincoating*) de uma quantidade de solução polimérica depositada sobre o substrato. Após tal processo, o dispositivo foi aquecido para que o solvente evaporasse formando filmes poliméricos com espessura de centenas de nanômetros. Sobre o filme polimérico, foi depositado, por evaporação em vácuo, um eletrodo metálico que operou como cátodo do dispositivo. A fabricação desse primeiro PLED demonstrou a possibilidade de criar dispositivos com parte de seu processamento em solução, no caso a camada ativa do dispositivo. A arquitetura final de um PLED está representada na figura 9, onde a configuração de placas planas paralelas é utilizada.

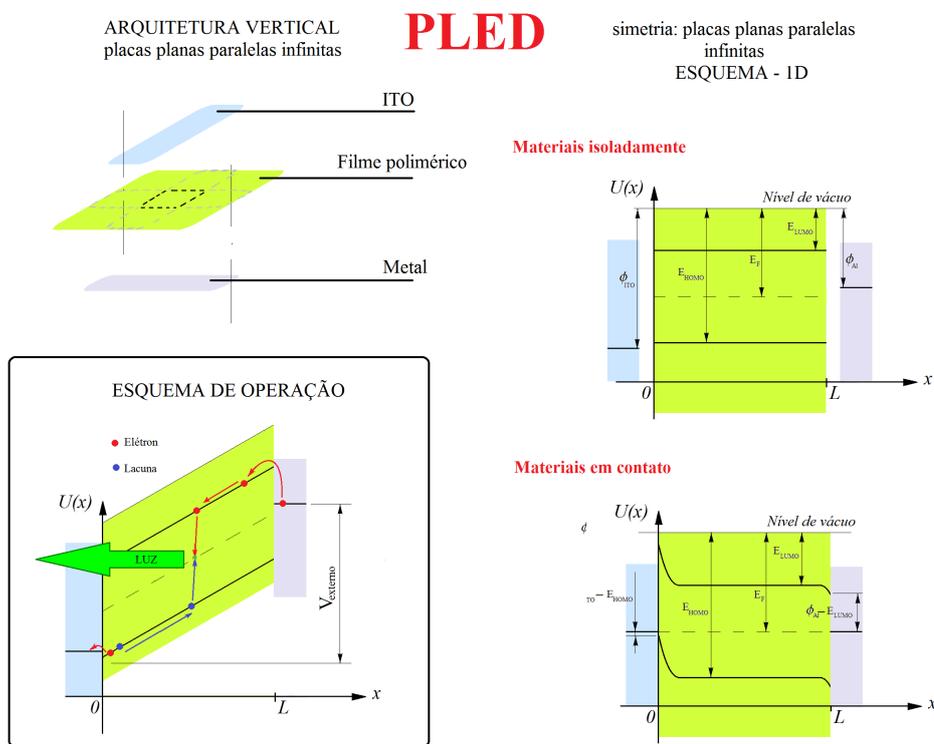


Figura 9 – Esquema estrutural, diagramas de energia e esquema de operação básico de um PLED.

Ao analisar a arquitetura em questão, se a espessura do filme polimérico for desprezível em relação à sua área ativa é possível a aproximação 1-D para descrever as propriedades do dispositivo. A operação dos PLEDs foi inicialmente proposta como análoga a de junções entre metal e semicondutor inorgânico, diodos de heterojunção (23). Quando os materiais que compõem os eletrodos são colocados em contato com o semicondutor, há transferência de elétrons de estados com menor energia de ligação para estados com maior energia, igualando os níveis de Fermi dos materiais. Tal efeito está representado nos diagramas de energia da figura 9 onde, como decorrência da transferência de carga, há o surgimento de um campo elétrico nas interfaces do semicondutor com os eletrodos. Esse campo elétrico é

o responsável pela dissociação de éxitons foto gerados e, conseqüentemente, pela conversão de energia luminosa em energia elétrica. Nesse caso, diodos de heterojunção poliméricos podem ser utilizados como células fotovoltaicas (24).

Para operar no “sentido” oposto do fotovoltaico, na conversão de energia elétrica em luz, os diodos poliméricos devem ser polarizados com uma tensão externa. A referência padrão para aplicação desta tensão exterior estabelece o eletrodo de ITO como ânodo e o eletrodo metálico como cátodo. Em tal convenção, os diodos permitem a passagem de corrente elétrica para tensões positivas (polarização direta). Nesse caso, o cátodo fica carregado negativamente e o ânodo, positivamente. Quando a polarização é suficientemente alta, elétrons são capturados do mais energético orbital molecular ocupado (HOMO) do semicondutor pelo anodo. Tal processo é equivalente à inserção de uma lacuna na banda de valência do polímero semicondutor. Pela outra face do dispositivo, elétrons são injetados no menos energético orbital molecular (LUMO) do semicondutor. Esses portadores de carga, sob influência do campo elétrico aplicado ao dispositivo, se propagam um em direção ao outro até que, ao se encontrarem, formam um éxiton (defeito eletricamente neutro). Tal defeito é energeticamente instável e decai radiativamente em tempos inferiores a nanossegundos (25), emitindo luz com cor relacionada à energia da banda proibida do semicondutor polimérico.

A corrente elétrica nos PLEDs é limitada pelos processos de injeção de carga. Sendo assim, as propriedades elétricas desses dispositivos são descritas através de tais processos de injeção de cargas. Para que os portadores de carga sejam injetados na camada semicondutora, as barreiras de potencial de interface – com magnitude definida por $(E_{LUMO} - E_{F-metal})$ para a injeção de elétrons e $(E_{F-ITO} - E_{HOMO})$ para a injeção de lacunas – devem se vencidas. Entretanto, os mecanismos de injeção de carga em PLEDs não são análogos aos observados em diodos convencionais, pois os estados acessados pelos portadores injetados não são estendidos e ainda apresentam energias distintas em diferentes regiões do material.

Pode-se afirmar que a descrição dos mecanismos de injeção de cargas em PLEDs é feita com base em saltos para estados localizados com energias distribuídas gaussianamente ao redor de um valor médio. Respeitando-se tais considerações e relevando a possibilidade de recombinação entre um portador injetado e a carga imagem abandonada no eletrodo, Arkhipov e colaboradores descreveram as dependências das propriedades elétricas de um PLED com a tensão aplicada e especificação da temperatura com a qual o dispositivo foi operado (26). Contudo, quando prevalecem baixas temperaturas, grandes barreiras

de potencial de interface e altos campos elétricos, a injeção de carga pode apresentar maior probabilidade de ocorrer por tunelamento através de uma barreira de potencial de interface triangular (tunelamento tipo Fowler-Nordheim (27, 28)) do que por saltos, como mostra a figura 10 (29).

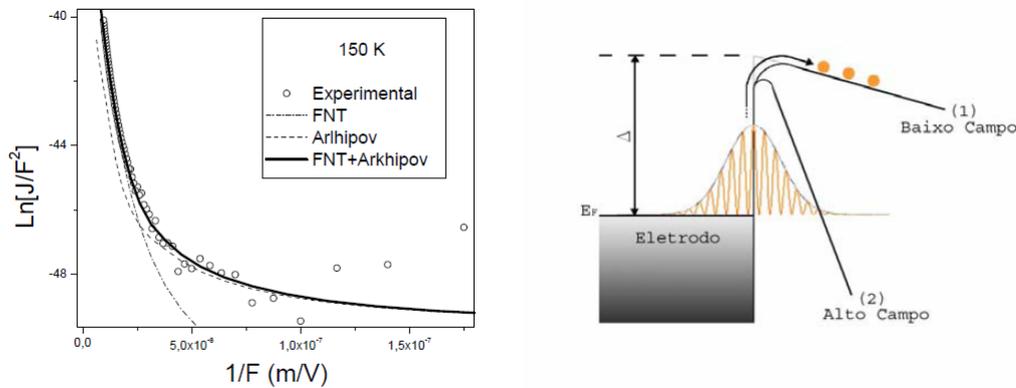


Figura 10 – (esquerda) Curva experimental obtida de um PLED de MEH-PPV com eletrodos de ITO e Al ajustada por tunelamento (FNT) e pelo modelo de Arkhipov. (direita) Diagrama esquemático de energias para ilustração de como a intensificação do campo elétrico auxilia a injeção por tunelamento. Figura extraída da referência(29).

Como a corrente elétrica gerada pelos diferentes portadores de carga depende da injeção desses e de suas respectivas mobilidades, a corrente elétrica de um PLED é, em geral, governada pelas lacunas, pois esses portadores são mais móveis e mais facilmente injetados. Por outro lado, a intensidade de luz emitida pelo dispositivo será limitada pela corrente elétrica minoritária, no caso de elétrons (27). Como consequência da disparidade entre as mobilidades dos portadores de carga, a recombinação de portadores se dá nas proximidades do cátodo metálico.

Como ocorre aquecimento na região de recombinação, há aceleração dos processos de degradação do cátodo (30). Além disso, para atingir alta luminosidade o PLED deve ser fabricado com cátodo metálico e função trabalho próxima à afinidade eletrônica do polímero semiconductor, que em geral é de aproximadamente -2 eV. Assim, as opções de materiais para a fabricação do cátodo metálico de um PLED se limitam a metais de alta reatividade a O_2 e H_2O , como Ba, Mg e Ca. Tal grupo, assim como o ITO, não são tão flexíveis quanto os materiais poliméricos, limitando a aplicação dos PLEDs a telas rígidas. Nesse cenário, o atual emprego da tecnologia ressaltada tem sido limitado à substituição de pequenos mostradores LCD, com as vantagens de diminuir o consumo de energia, aumentar o ângulo de visão para 180° e melhorar o contraste de imagens.

Atualmente os PLEDs são fabricados em uma estrutura de multicamadas como a

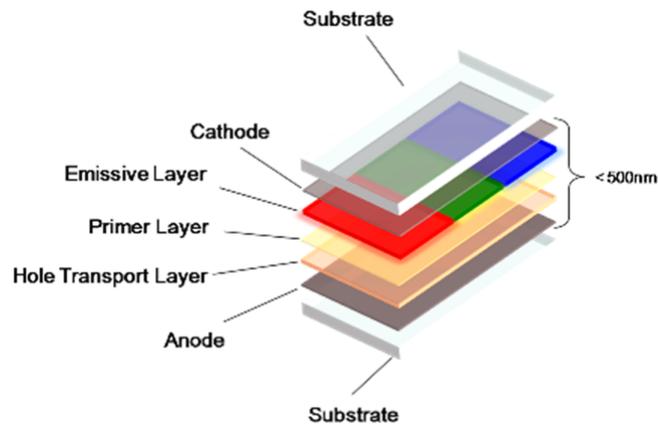


Figura 11 – Arquitetura esquemática de um PLED com múltiplas camadas(31).

apresentada na figura 11 (31). Tal configuração conta com a deposição de um filme transportador de lacunas, fabricado com o polímero condutor PEDOT:PSS, que evita a contaminação da camada emissiva do dispositivo com átomos de oxigênio provenientes do ITO (32). Em alguns casos, utiliza-se também uma camada injetora de elétrons entre a camada ativa e o catodo metálico para auxiliar a injeção de elétrons (33, 34). As estratégias tecnológicas acima descritas permitiram a fabricação de PLEDs com máxima luminância de 66.000 cd/m² e máxima eficiência de 8,8 lm/W (35), embora tal processo ainda apresente limitações quanto à flexibilidade e às opções de materiais para fabricação dos eletrodos. Além disso, o uso de muitas camadas e a forte dependência das propriedades do dispositivo com o campo elétrico exige sistemas de fabricação com muitas etapas, sendo que o controle da espessura dos filmes depositados é crítico em cada uma delas.

2.4 Células eletroquímicas emissoras de luz (PLECs)

As células eletroquímicas emissoras de luz poliméricas (PLECs) foram inventadas sete anos após os PLEDs, em 1995 (11). Os dispositivos dessa classe são fabricados a partir

Tabela 1 – Comparação entre as características dos PLEDs e das PLECs (36).

	PLED	PLEC
Camada ativa	Polímero conjugado	Blenda de polímero conjugado e eletrólito
Espessura da camada ativa	Fina	Insensível
Ânodo	Alta função trabalho	Insensível
Cátodo	Baixa função trabalho	Insensível
Eficiência quântica	Depende do balanço de injeção	Alto
Tensão de operação	Depende da espessura da camada ativa	Muito baixa
Eficiência energética	De baixa a moderada	Alta
Tempo de resposta	Baixo	Alto
Processo de fabricação	Complicado	Simples

de uma blenda de um polímero semicondutor e de um eletrólito polimérico, que consiste da mistura de um sal a um polímero transportador iônico. Por haver dissociação das moléculas de sal, que resulta em íons móveis transportados através matriz polimérica, as PLECs apresentam propriedades elétricas e de eletroluminescência distintas das dos PLEDs, como mostra a tabela 1 (36).

Como as PLECs operam em baixa tensão independente da função trabalho dos eletrodos e da distância entre eles, como mostrado na figura 12 (11), o invento dos dispositivos em análise trouxe significativos avanços à busca de eletroluminescentes flexíveis e de baixo custo, que podem ser fabricados por técnicas de impressão gráfica. Com esse objetivo, a fabricação de todos os elementos do dispositivo deve ser feita em solução, sem o emprego de técnicas que utilizam vácuo. Nesse caso, os eletrodos devem ser fabricados com materiais orgânicos como PEDOT:PSS (5), nanotubos de carbono (6) e grafeno (37).

Os fatores limitantes da tecnologia PLEC são o alto tempo de resposta e a baixa durabilidade. Para minorar o impacto desses entraves, o tempo de resposta tem sido otimizado pelo controle da morfologia dos filmes poliméricos. Para a alta separação de fase entre o polímero semicondutor e o transportador iônico foi demonstrado alto brilho (1.000 cd/m² a 3 V) e melhora do tempo de resposta (da ordem de 10 ms) com a formação de

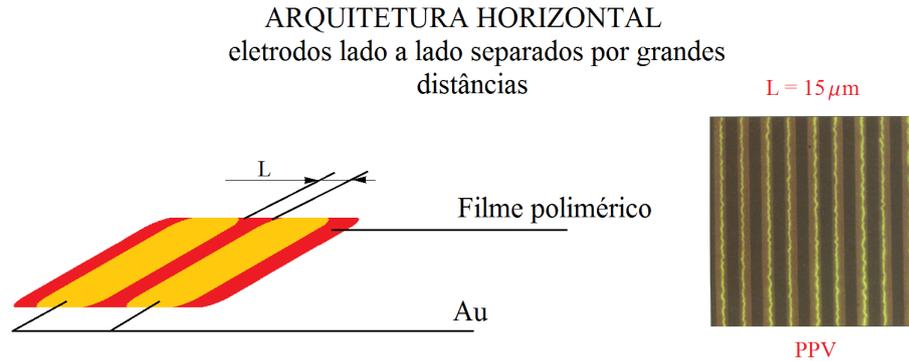


Figura 12 – (esquerda) Esquema da arquitetura de uma PLEC com grandes distâncias entre eletrodos de Au; (direita). Resultado obtido desta arquitetura em artigo seminal da área para uma PLEC fabricada com PPV, PEO e triflato de lítio operada a 4 V(11).

redes interpenetrantes entre o polímero semicondutor e o eletrólito polimérico (38). Foi evidenciado também o aumento de desempenho e do tempo de resposta em uma PLEC fabricada com duas camadas de polímero semicondutor e de transportador iônico, onde os transportes iônico e eletrônico ocorreram em camadas distintas (39). Para dispositivos fabricados com blendas onde a formação de redes interpenetrantes não ocorre, a minimização da separação de fase contribui para o tempo de resposta (36). Neste sentido, materiais bifuncionais, semicondutores capazes de transportar íons, foram propostos (15). Tal estratégia possibilitou a fabricação de uma PLEC com tempo de resposta da ordem de microssegundos (40).

A degradação termicamente estimulada do polímero semicondutor deve ocorrer nas PLECs (41) assim como ocorre nos PLEDs, já que na região de recombinação dos portadores de carga e de emissão de luz há elevado aquecimento devido à dissipação não radiativa de energia. Contudo, foi observada a degradação de PLECs oriunda da redução irreversível do eletrólito polimérico (42), que ocorre quando a carga eletrônica injetada na camada ativa da PLEC ao invés de oxidar ou reduzir as moléculas de polímero semicondutor levam os íons ao estado metálico, com carga eletrônica líquida nula. Essas reações foram minimizadas com uso de altas tensões de excitação, favorecendo a redução do polímero semicondutor.

A operação galvanométrica das PLECs é uma estratégia análoga, em que se impõe uma corrente elétrica constante no tempo ao dispositivo. Assim, a redução do eletrólito que ocorre na condição de baixa corrente elétrica – presente quando a redução do polímero semicondutor não é promovida – é evitada, elevando o tempo de vida da PLEC. Como resultado, uma PLEC operou ininterruptamente por 25 dias, com luminância constante

de 100 cd/m² para tensões que não superaram 4 V, durante o período (8).

Demonstrou-se que com o uso de tratamento térmico é possível conferir tanto desempenho quanto durabilidade às PLECs. Tal recurso consiste no aquecimento da PLEC acima da temperatura de transição vítrea do polímero transportador iônico, enquanto é submetida a um campo elétrico. Nessa situação, os domínios cristalinos do transportador iônico desaparecem e o transporte de íons é favorecido. Após manter o dispositivo em funcionamento por um longo período, em alta temperatura, o dispositivo é resfriado à temperatura inferior à temperatura de transição vítrea do transportador iônico, ainda com o campo elétrico aplicado. Nessa condição, a distribuição iônica permanece estática mesmo com a remoção do campo elétrico, já que os íons se tornam pouco móveis. Foi evidenciado que esta técnica de imobilização dos íons acarreta em aumento de desempenho e de agilidade no tempo de resposta da PLEC (43). A operação galvanométrica de uma PLEC com distribuição iônica imobilizada por tratamento térmico possibilitou a obtenção de dispositivos com alta eficiência (10.000 cd/m²), baixa tensão de operação (2,2 V), baixo tempo de resposta (< 2 ms) e alto tempo de vida (8).

A busca pela otimização das características das PLECs tem sido feita pelo controle do transporte iônico, já que esse é o responsável pelas diferenças entre as propriedades de PLECs e PLEDs. Em geral, o transporte iônico é observado em soluções salinas como as utilizadas em eletroquímica. Entretanto, alguns polímeros em estado condensado são capazes complexar moléculas de sal e transportar os íons oriundos desta dissociação (44). O polióxido de etileno (PEO), um dos transportadores iônicos mais utilizados para a complexação de uma molécula de sal, dispõe de três grupos OH (45). Uma molécula de sal, quando complexada, pode ser facilmente dissociada e os íons gerados podem ser transportados, se estiverem na presença de um campo elétrico.

O transporte iônico em eletrólitos poliméricos é mais eficiente em sua fase amorfa, quando os íons encontram mais espaço para o transporte em relação à fase cristalina (45, 46). Sendo assim, os eletrólitos poliméricos apresentam bom transporte iônico e com baixa energia de ativação, em temperaturas superiores a de transição vítrea do transportador iônico, já que assim a mobilidade molecular, termicamente ativada, inibe a cristalização do material. Em temperaturas inferiores a de transição vítrea, o transporte iônico é reduzido (44).

No caso particular das PLECs, caracterizado pela mistura de um eletrólito polimérico às moléculas semicondutoras, imediatamente após a aplicação de um campo elétrico entre os eletrodos, há transporte iônico através do material polimérico. Como os eletrodos utili-

zados são bloqueadores iônicos, os íons são acumulados nas proximidades desses eletrodos: íons positivos se acumulam próximo ao cátodo e íons negativos se acumulam próximo ao ânodo, como mostra a figura 13.

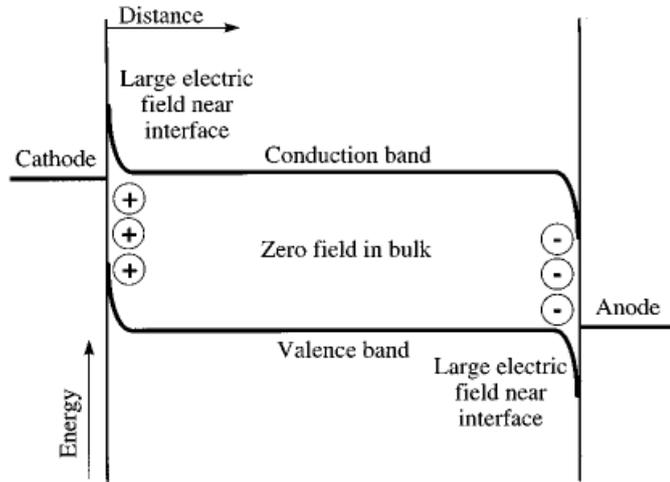


Figura 13 – Diagrama esquemático de bandas de uma PLEC em regime de polarização direta contendo a representação dos cátions (+) e ânions (-), seguindo o modelo de injeção auxiliada por carga espacial e transporte por difusão (ED) (10).

As camadas eletricamente carregadas garantem que o campo elétrico no volume da amostra seja nulo, enquanto que nas interfaces seja intenso. Como tais campos interfaciais são intensos, foi proposto que, nesta condição, uma PLEC pode operar por injeção eletrônica auxiliada por carga espacial iônica, seguida de difusão eletrônica (10). Nesse modelo, conhecido como eletrodinâmico (ED), considera-se que os íons não se associam às moléculas poliméricas semicondutoras oxidadas e reduzidas. Como consequência, os portadores eletrônicos de carga podem se propagar pelo volume do material.

O transporte de carga no volume da amostra, caracterizado pelo campo elétrico nulo, foi proposto como sendo realizado por difusão de carga, enquanto que nas interfaces ocorre por injeção de cargas. Nesse caso, a injeção de ambos os portadores eletrônicos de carga pode acontecer para tensões de excitação inferiores a de operação sugerida no modelo de dopagem eletroquímica ($V_{op} = Eg/e$), a ser apresentado mais adiante. Esse fato, verificado experimentalmente (10), confirmou que a operação por injeção auxiliada por carga espacial ocorre, em princípio, em regime de baixas tensões, como mostra a figura 14 (10).

Como os campos elétricos gerados nas interfaces do dispositivo não dependem da distância entre os eletrodos, mas sim da distância entre as cargas iônicas e eletrônicas acumuladas nos diferentes lados de cada uma das interfaces, justifica-se a invariância das

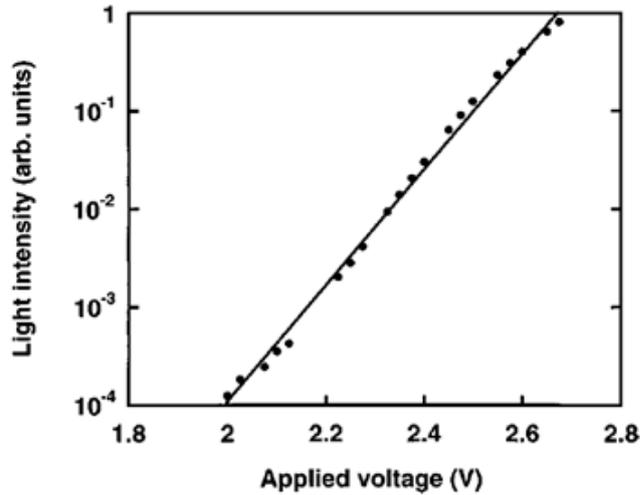


Figura 14 – Intensidade luminosa de uma PLEC com MEH-PPV como semiconductor, em função da tensão elétrica aplicada a ela. (10)

propriedades das PLECs pela distância entre eletrodos. A independência das propriedades elétricas de uma PLEC com a variação dos materiais empregados como eletrodos é justificada, neste modelo, pelo tunelamento através de barreiras de potencial de interface muito estreitas. Nesse limite, a taxa de injeção é fracamente influenciada pela magnitude da barreira de potencial (10) e pela forma dessa barreira (9).

O modelo da dopagem eletroquímica (ECD) propõe que, com a injeção de portadores eletrônicos, as moléculas poliméricas semicondutoras oxidadas e reduzidas atraíam contraíons, estabelecendo um vínculo coulombiano entre as espécies. Assim, a carga líquida do material é neutralizada e os pares de cargas (p^-c^+ e p^+a^-) se mantêm em suas posições. Quando a densidade espacial de moléculas oxidadas (reduzidas), p^+ (p^-) se torna elevada, à medida que mais portadores eletrônicos são injetados, o material semiconductor tem seu nível de Fermi deslocado para energias próximas a do orbital HOMO (LUMO) do polímero semiconductor. Assim, essa camada se torna dopada tipo-p (tipo-n), com alta condutividade elétrica e estabelece contatos ôhmicos com os eletrodos, independentemente da função trabalho do material empregado.

O processo de dopagem eletroquímica justifica a independência das propriedades das PLECs em relação às funções trabalho dos eletrodos utilizados. Nesse modo de operação, que deve ocorrer em tensões da ordem de Eg/e , as propriedades da PLEC são limitadas pelo transporte no volume da blenda polimérica. Como consequência, as curvas características da corrente elétrica vs. tensão devem ser ímpares (antissimétricas). Chamaremos a esta característica de simetria elétrica: independentemente do sentido da po-

larização externa, a corrente elétrica gerada apresentará a mesma magnitude e acontecerá no sentido do campo elétrico externamente aplicado.

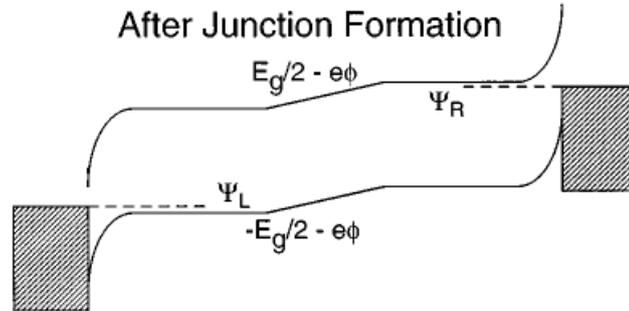


Figura 15 – Diagrama de energia esquemático de uma PLEC, segundo o modelo da dopagem eletroquímica (12) (ECD).

Entre as regiões dopadas de uma PLEC se estabelece uma estreita região, onde os portadores eletrônicos aniquilam-se por se recombinarem. Como nessa região não ocorre acúmulo de portadores eletrônicos nem de portadores iônicos, o polímero semiconductor se encontra intrínseco. Pelo fato de não acontecer dopagem eletroquímica na região em discussão, a área em foco apresenta resistência elétrica muito elevada (isolante) em comparação às regiões dopadas. Assim, é nessa camada isolante que ocorre a queda de potencial mais significativa, como mostra a figura 15 (12). Como o campo elétrico nas camadas dopadas é praticamente desprezível, o transporte de carga nestas regiões ocorre por difusão. Enquanto na região isolante – onde há ocorrência de alto campo elétrico – ocorre condução de carga (12).

Pelas leis circuitais de Kirchoff, a corrente elétrica de um circuito é limitada pelo elemento onde ocorre a maior queda de potencial, mais resistivo. Deste modo, o modelo de injeção auxiliada por carga espacial estabelece que as propriedades das PLECs são limitadas pelas interfaces e pela difusão dos portadores injetados. O modelo de dopagem eletroquímica sugere que a limitação seja imposta pela camada volumétrica isolante. Assim, tais modelos têm sido concorrentes, estimulando trabalhos experimentais na área. Basicamente, tem-se fabricado PLECs com grandes distâncias entre eletrodos, possibilitando o monitoramento do perfil de potencial no volume da PLEC em operação pela técnica microscopia de varredura por ponta de prova Kelvin (*Kelvin-pobe*). Além disso, utiliza-se o monitoramento da foto e a eletroluminescência desta classe de PLECs a fim de monitorar a evolução das camadas dopadas, onde a fotoluminescência é aniquilada. As principais características de cada um dos modelos estão descritas resumidamente na tabela 2.

Tabela 2 – Características das PLECs em operação pelo modelo de injeção auxiliada por carga espacial e transporte por difusão ED e de dopagem eletroquímica ECD.

Modelo	Injeção auxiliada por carga espacial	Dopagem eletroquímica
Propriedades	Baixa injeção de portadores eletrônicos	Alta injeção - Contatos quase ôhmicos
	Baixa corrente elétrica	Alta corrente elétrica
	Baixa eficiência luminosa	Alta eficiência luminosa
	Não ocorre dopagem do semicondutor	Há formação de junção PIN
	F desprezível no volume do dispositivo	F desprezível nas interfaces
	$F \neq 0$ (nas interfaces)	$F \neq 0$ (na camada isolante somente)

Nos dispositivos com grandes distâncias entre os eletrodos, o trânsito iônico se dá por distâncias superiores a um micrômetro, muito grandes. Desta forma, para que o dispositivo opere como uma PLEC, o eletrólito polimérico deve apresentar alta condutividade iônica. Para tanto, se propõe o aquecimento da PLEC acima da temperatura de transição vítrea do eletrólito polimérico. Neste sentido, foi demonstrada a operação de uma PLEC com 5 mm entre eletrodos, aquecendo-a a 360 K (44). Assim, os experimentos executados em dispositivos com tal arquitetura demandam aquecimento em torno dessa temperatura para operarem como PLEC.

Como as moléculas poliméricas oxidadas e reduzidas não apresentam fotoluminescência, foi proposto o monitoramento da corrente elétrica e da fotoluminescência do canal de uma PLEC com grande distância entre eletrodos. Em experimentos executados com PLECs contendo eletrodos de Au e diversos polímeros semicondutores na composição da blenda, foi verificado que os processos de oxidação e de redução ocorrem apenas se os potenciais *redox* do semicondutor forem inferiores aos do eletrólito. Em PLECs com polímero semicondutor, em que tal condição não foi satisfeita a aniquilação da fotoluminescência não foi verificada (15).

Já quando os processos de oxidação e redução são promovidos obtém-se o resultado típico apresentado na figura 16 (47). Nele, ocorrem cinco regimes, separados no tempo: No primeiro (i), ocorre um decaimento inicial da corrente elétrica com o passar do tempo, correspondente ao acúmulo de íons nas interfaces do dispositivo que leva à formação das duplas camadas de cargas nas interfaces camada ativa/eletrodos. Em um segundo momento (ii), a corrente elétrica é aproximadamente constante e ocorrem as reações de oxidação

e redução, observadas na fotografia da fotoluminescência do dispositivo em operação (figura 16). Essas reações resultam em duas frentes de dopagem que se propagam uma em direção a outra. O terceiro momento (iii) é o período no qual ocorre um aumento da corrente elétrica, quando as frentes de dopagem se aproximam. Em um quarto instante (iv), t_{JF} as camadas dopadas se encontram formando uma junção. E, finalmente, o momento (v) registra o instante após a formação da junção.

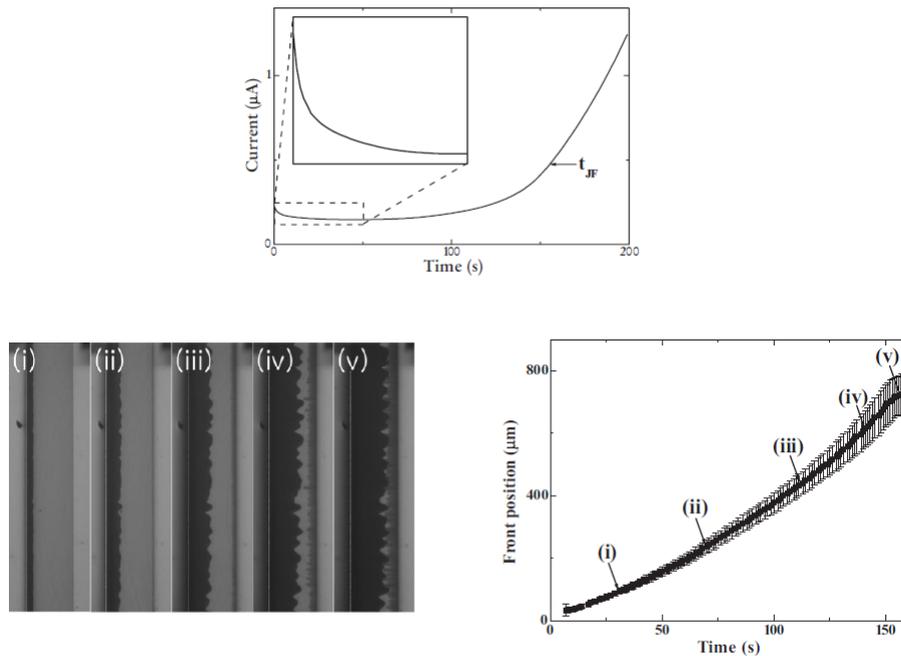


Figura 16 – (superior) Evolução temporal da corrente elétrica de uma PLEC; (direita) evolução temporal da largura camada dopada tipo-p, obtida das imagens da fotoluminescência do dispositivo (esquerda) (47).

O experimento acima revela que os processos de oxidação e de redução do polímero semicondutor são dependentes e promovidos por injeção de portadores eletrônicos, auxiliada por carga espacial iônica. Nesse caso, foi estabelecido também que a velocidade de propagação dessas camadas aumenta quanto maior é a condutividade iônica (44). Além disso, pela integração da corrente elétrica desde o início da operação até o instante da formação da junção, é possível determinar a densidade de dopagem, a densidade de unidades monoméricas oxidadas e reduzidas em relação ao total contido na camada ativa da PLEC. Foi demonstrado que essa densidade é invariante à condutividade iônica na região oxidada (0,1 dopante/unidade repetida ou 0,1 íons/u.r.), enquanto que na região reduzida as densidades foram 1 íon/u.r. para o Li (menos móvel), 0,2 íons/u.r. para o K (mais móvel) e 0,4 íons/u.r. para o Rb. Com a experiência, evidenciou-se que os processos de oxidação e de redução são promovidos por injeção auxiliada por cargas espaciais iônicas,

porém é importante ressaltar que tal procedimento apresenta uma severa dependência da condutividade iônica do eletrólito empregado (47).

Em experimento análogo, executado em PLECs com eletrodos fabricados com diferentes metais (Au, Ag, Al e Ca), foi demonstrado que o tempo de formação da junção independe da função-trabalho dos eletrodos (aproximadamente 30 s), desde que tanto o cátodo quanto o ânodo sejam fabricados com o mesmo material. Contudo, em uma PLEC com eletrodo de Au e de Ca, onde o eletrodo de Au (Ca) foi utilizado como ânodo (cátodo), o tempo de formação da junção foi de 17 s. Em polarização oposta, este tempo foi elevado para 59 s. O experimento revela que a evolução dos processos de oxidação e de redução são dependentes dos materiais empregados na fabricação dos eletrodos (48), pois dependem da injeção de cargas.

A partir dos experimentos citados, fica estabelecido que há a formação de junção em PLECs nas seguintes condições: i) se houver transporte iônico suficiente (44); ii) se os potenciais *redox* do polímero semiconductor forem inferiores ao do eletrólito polimérico (15); iii) se for decorrido tempo suficiente t_{JF} (47); iv) se a tensão aplicada for suficientemente alta para promover injeção de portadores eletrônicos (11, 12). Basicamente, essas condições estabelecem a formação de junção quando existe alta corrente elétrica, enquanto que para a baixa corrente a junção não ocorre. Nesse sentido, foram determinados os perfis de potencial pela técnica de *Kelvin-probe* ao longo de PLECs com grande distância entre eletrodos: uma com alta injeção de portadores eletrônicos e a outra com eletrodos oxidados, que conferem baixa injeção. Foi estabelecido que as propriedades elétricas de uma PLEC são limitadas por processos de injeção auxiliada por cargas espaciais quando há baixa injeção de portadores eletrônicos. Já as propriedades da PLEC são descritas pelo modelo de dopagem eletroquímica para a condição de alta injeção (9, 14).

Com base nessas idéias, foi construída a atual concepção sobre os princípios de operação de uma PLEC. Em um dispositivo não polarizado, os cátions e os ânions se distribuem uniformemente no volume da amostra, figura 17 (a) (14). Com a aplicação de uma tensão de excitação, os íons se acumulam nas interfaces da camada ativa com os eletrodos do dispositivo. Esse acúmulo de carga resulta na formação de duplas camadas carregadas em cada interface do dispositivo. Assim, o campo elétrico nesta região do dispositivo é intensificado, elevando a injeção de portadores eletrônicos de carga na camada ativa. Tal injeção de carga, promove a oxidação e a redução do polímero semiconductor, com cátions e ânions estabilizando as reações *redox*. Nesse processo, os portadores iônicos servem como contraíons, que ficam vinculados às cadeias oxidadas e reduzidas. Com o

aumento da densidade de moléculas oxidadas e reduzidas, a dopagem eletroquímica da camada polimérica é promovida, inicialmente, nas interfaces do dispositivo figura 17 (b). As frentes dopadas se propagam uma em direção à outra até o momento em que se encontram no volume do material polimérico. Após este instante, as reações *redox* continuam sendo promovidas até que toda a carga iônica disponível na PLEC seja consumida, figura 17 (c).

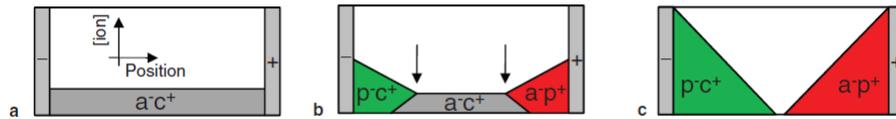


Figura 17 – Distribuição de portadores de carga iônicos (a^- e c^+) e das espécies oxidadas (p^-c^+) e reduzidas (p^+c^-) (14) nas condições: a) inicial; b) durante a propagação das camadas dopadas e c) no estado estacionário.

Nesse mesmo trabalho, o perfil de potencial da PLEC foi obtido com experimentos de *Kelvin-probe* executados em diferentes momentos da operação da mesma. Em condição inicial, tanto a PLEC contendo 25 % de sal, quanto a opção contendo 6 % de sal, tiveram campo elétrico (queda de potencial) ao longo de todo dispositivo, como mostra a figura 18 (14). Segundo o modelo proposto, esse campo promove a dissociação iônica e, conseqüentemente, a injeção eletrônica e a dopagem eletroquímica. Nesse contexto, no estado estacionário, foi demonstrado que na camada isolante – com o polímero semiconductor intrínseco – ocorre uma queda de potencial mais significativa para que a corrente elétrica tenha a mesma magnitude em qualquer região do dispositivo. No mesmo sentido, a verificação de quedas de potencial nas interfaces do dispositivo, confirma a hipótese de que o modelo ED e o ECD são complementares. Além disso, o dispositivo contendo baixa concentração de sal ($c = 6\%$) apresentou extensa camada isolante. Nesse dispositivo, as camadas dopadas não apresentaram elevada condutividade elétrica. Ainda assim, com uma larga camada isolante (com alta resistência elétrica) também foi observada queda de potencial nas regiões correspondentes às camadas dopadas.

Na conjuntura científica em análise, nossos resultados evidenciaram os limites em que as PLECs fabricadas operam por injeção auxiliada por carga espacial e por dopagem eletroquímica. Pontuou-se que, nas condições em que os dispositivos operaram por injeção auxiliada por carga espacial (V baixo e $c < 1\%$), tais estruturas apresentaram baixas correntes elétricas e pouca eletroluminescência. No limite de operação por dopagem eletroquímica (V alto e $c \geq 2\%$), os dispositivos apresentaram altas correntes elétricas e boa

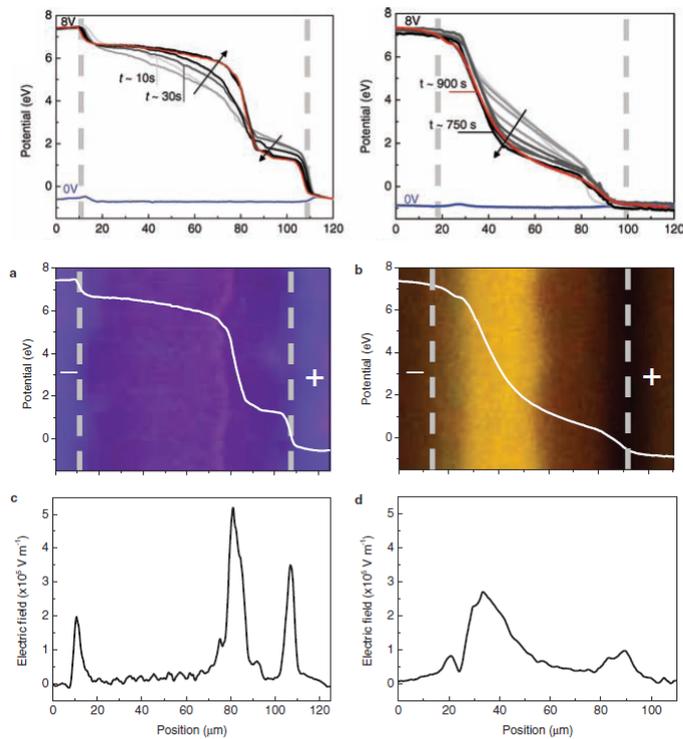


Figura 18 – Evolução temporal do perfil de potencial (superior), perfil de potencial do estado estacionário (meio) e campo elétrico no estado estacionário (inferior, obtidos de PLECs contendo 25 % de sal (esquerda) e 6 % de sal (direita) (14).

eletroluminescência. Além disso, caracterizamos o regime de altas tensões demonstrando que, neste caso, o dispositivo se comporta como um resistor fabricado com o semicondutor dopado (extrínseco). Assim, reuniu-se evidências experimentais que corroboram o atual modelo para a operação de PLECs (9, 14), concluindo-se que, nos limites de baixa injeção de portadores eletrônicos, a injeção auxiliada por carga espacial (10) é dominante. Demonstrou-se ainda que, para dispositivos com contatos ôhmicos, altamente injetores, os processos de dopagem eletroquímica (11–13) são dominantes.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O capítulo que segue introduz as características e as propriedades dos materiais usados nos dispositivos eletroluminescentes (PLECs) fabricados na atual pesquisa. Apresenta ainda as técnicas e também os resultados da caracterização preliminar dos materiais, descrevendo os procedimentos de fabricação das PLECs e, finalmente, as técnicas de análise das propriedades elétricas dos dispositivos citados.

3.1 Materiais utilizados

As PLECs foram fabricadas a partir de substratos de vidro, recobertos por uma camada de óxido de estanho e índio (ITO) com, aproximadamente, 130 nm de espessura. Foram fornecidos pela Delta-Technologies em vidro BK7 (modelo CG-51IN-1515) com 1 mm de espessura e superfície de área igual a 15 cm x 15 cm (figura 19). A condutividade elétrica da folha de ITO utilizada foi de cerca de $10 \Omega/\square$. Em relação aos dispositivos, o ITO desempenha o papel de eletrodo transparente e tem depositado sobre si uma camada de blenda polimérica composta por um polímero semicondutor, um sal de lítio e um polímero transportador iônico, capaz de complexar as moléculas de sal.

O polímero eletrônico mais usado nesse trabalho foi o poli[(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)-co-(1,4-vinilenefenileno)] (ADS-GE), um derivado do polifluoreno que emite luz na região verde do espectro visível. A título de comparação, utilizamos em alguns experimen-



Figura 19 – Fotografia de uma lâmina de vidro recoberta com ITO.

tos outros dois derivados de polifluoreno: o poli[(9,9-dioctil-2,7-divinileno fluorenileno)-alt-co-(9,10-antraceno)] (ADS-RE) e o poli[9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil] (ADS-BE), que emitem luz na região do vermelho e do azul, respectivamente. As estruturas químicas, os espectros de fotoabsorção e de fotoemissão desses polímeros estão apresentados na figura 20.

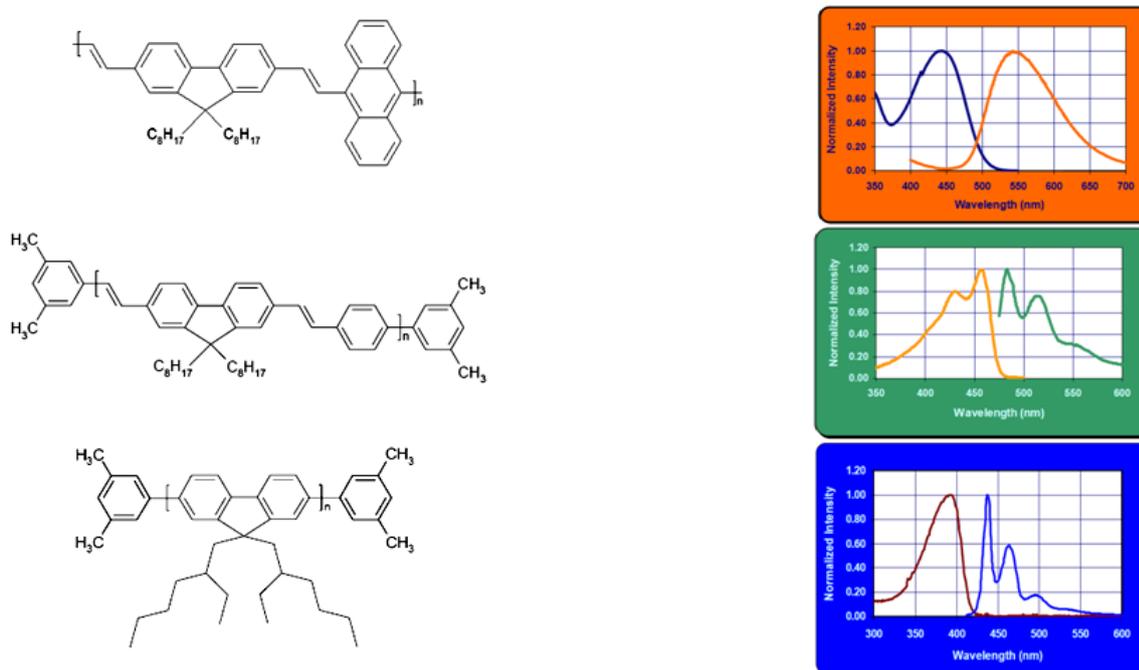


Figura 20 – Estrutura química e espectros de absorção e fotoemissão para os polímeros ADS-RE (superior); ADS-GE (centro); ADS-BE (inferior).

O polímero transportador iônico usado foi o polióxido de etileno (PEO) e também o sal triflato de lítio (TriLi). Ambos, fornecidos pela Σ -Aldrich (Figura 21). Os pesos moleculares de todos os polímeros acima mencionados e do sal são apresentados na tabela 3

Quando o PEO e o TriLi são misturados, três grupos hidroxila do polímero complexam



Figura 21 – (esquerda) estrutura química do poli óxido de etileno; (direita) do triflato de lítio.

Tabela 3 – Pesos moleculares dos materiais utilizados na fabricação das PLECs.

Material	Peso molecular (g/mol)
ADS-BE	40.000 - 120.000
ADS-GE	50.000 - 300.000
ADS-RE	50.000 - 200.000
PEO	~ 5.000.000
TriLi	76

uma molécula de sal (46). Deste modo, a máxima concentração de sal que o PEO pode complexar é em torno de (1:0,4) (PEO:TriLi em massa). Nessa situação, a distância de ligação do átomo metálico presente nas moléculas de sal ($Li - O$) é incrementada (45), possibilitando a dissociação deste átomo. O resultando são duas espécies iônicas com cargas opostas, como mostra a figura 21 (direita). Na presença de um campo elétrico, esses íons podem ser transportados pela fase amorfa do material polimérico. O eletrólito feito com PEO e TriLi apresenta domínios cristalinos, que são fundidos em aproximadamente 330 K (44). Assim, o transporte iônico é mais eficiente em temperaturas superiores à pontuada.

3.1.1 Determinação das energias dos orbitais HOMO e LUMO, dos polímeros semicondutores

As energias dos orbitais moleculares foram determinadas pela técnica de voltametria cíclica, executada com um potenciostato PAR-283, três eletrodos e um eletrólito de perclorato de lítio, dissolvido a 0,1 M em acetonitrila. Um fluxo de nitrogênio gasoso foi borbulhado através do eletrólito durante toda a medida.

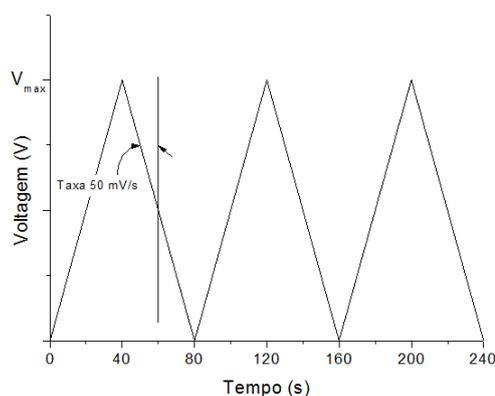


Figura 22 – Ilustração da função potencial elétrico empregada no experimento de voltametria cíclica.

Na técnica assinalada, uma diferença de potencial $V(t)$ triangular (Figura 22) é aplicada entre o eletrodo de trabalho e o de referência da célula. O primeiro foi fabricado com a deposição de um filme do polímero semicondutor sobre um substrato de ITO. Já o segundo, foi do tipo calomelano saturado. Quando a tensão aplicada é suficiente para promover as reações de oxidação e de redução do polímero semicondutor – como consequência da inserção (remoção) de elétrons no eletrodo de trabalho – há intensificação da corrente elétrica, que flui entre este e um conta-eletrodo, feito de platina. Essas tensões são chamadas de potenciais de oxidação e de redução do polímero semicondutor.

Em polarização direta (reversa) identifica-se o potencial de redução (oxidação) relacionado ao necessário para inserir (remover) um elétron no nível LUMO (HOMO) do polímero. As energias dos orbitais moleculares são obtidas por meio dos potenciais de oxidação e de redução medidos em referência ao potencial eletroquímico do eletrodo de

Tabela 4 – Energias dos orbitais moleculares HOMO e LUMO dos polímeros semicondutores determinados por voltametria cíclica.

Polímero	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Egap (eV)
ADS-RE	-5,6	-3,3	2,3
ADS-GE	-5,4	-2,9	2,5
ADS-BE	-5,5	-2,8	2,7

referência. Assim, a energia da banda proibida (em eV) é obtida diretamente da diferença entre o potencial catódico e anódico. O eletrodo de calomelano saturado apresenta potencial eletroquímico de - 4,2 V em relação ao nível de vácuo. Assim, as energias dos orbitais HOMO e LUMO seguem as seguintes relações:

$$E_{HOMO} = -4,2 + V_{rev} \quad (3.1)$$

$$E_{LUMO} = -4,2 + V_{dir} \quad (3.2)$$

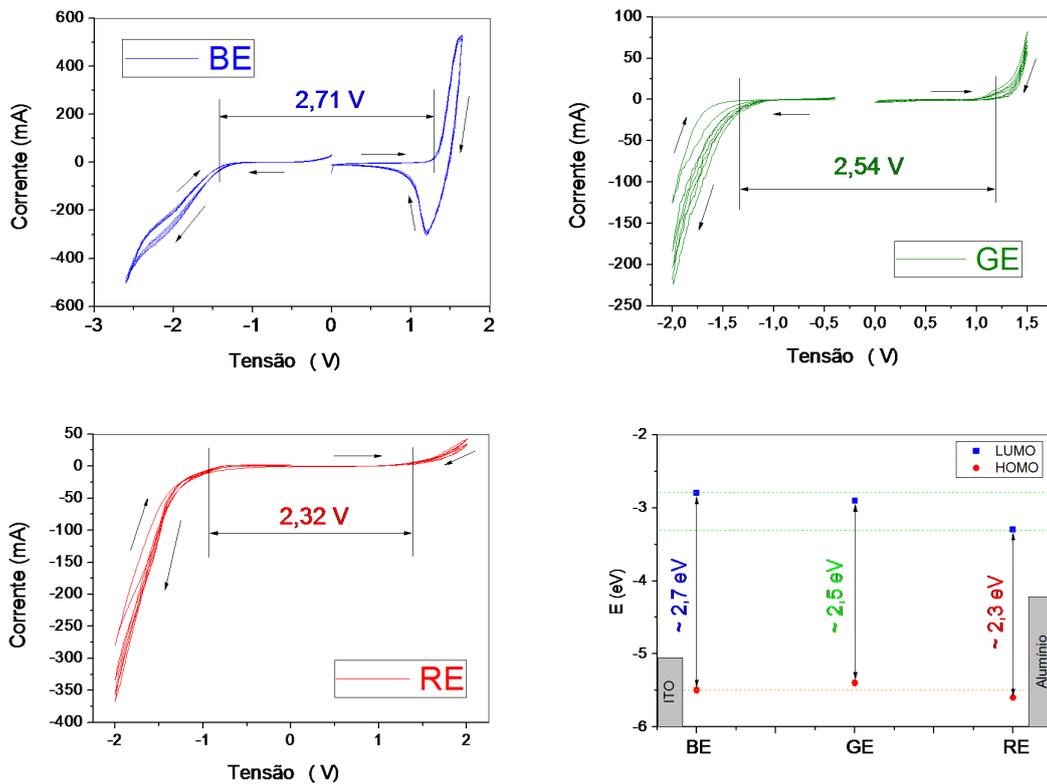


Figura 23 – Voltamogramas e diagrama de energias para os semicondutores utilizados.

Na figura 23, estão apresentados os voltamogramas obtidos de eletrodos de trabalho feitos com os três polímeros semicondutores. As energias determinadas para os orbitais HOMO e LUMO e, conseqüentemente, a energia da banda proibida de cada polímero

estão apresentadas na tabela 4. O polímero emissor de luz azul apresentou energia de *gap* um pouco inferior ao valor esperado de 2,9 eV (49).

3.1.2 Determinação da mobilidade dos portadores de carga nos polímeros semicondutores: Método de foto-CELIV

A técnica de foto-CELIV é empregada para a determinação da mobilidade de carga dos materiais semicondutores (50). Com esse intuito, deve-se preparar um filme fino (da ordem de 100 nm) do material semiconductor entre dois eletrodos, sendo pelo menos um deles transparente. Pelo ITO, eletrodo transparente, é transmitido um trem de pulso de luz laser (30 ps de duração) com frequência de 20 Hz, produzido por um laser de Nd³⁺:YAG da EKSPLA.

Os pulsos luminosos são utilizados para gerar uma distribuição de éxcitons aproximadamente uniforme no volume do polímero semiconductor. O número de éxcitons gerados em uma região da amostra semicondutora é proporcional à intensidade de luz absorvida. Assim, a geração uniformemente distribuída de éxcitons é obtida quando a absorbância do filme semiconductor é de aproximadamente 0,3 ou inferior. Nesse caso, a luz é absorvida uniformemente, como mostra a figura 24. Esta condição é equivalente à transmitância de 50 %. Em nosso caso particular, garantimos transmitância entre 40 % e 80 %, como mostra a figura 25. Para tal, o comprimento de onda da luz incidente foi sintonizado em 520 nm para o ADS-RE, 510 nm para o ADS-GE e 420 nm para o ADS-BE.

A pouca absorção de luz resulta na geração de corrente elétrica baixa, devido a pouca geração de éxcitons. Deste modo, os filmes semicondutores devem ser ultrafinos para garantir um alto campo elétrico associado a uma dada tensão ($F \sim 10^5$ V/cm para $V \sim 10$ V e $L \sim 100$ nm) e assim gerar corrente elétrica mensurável.

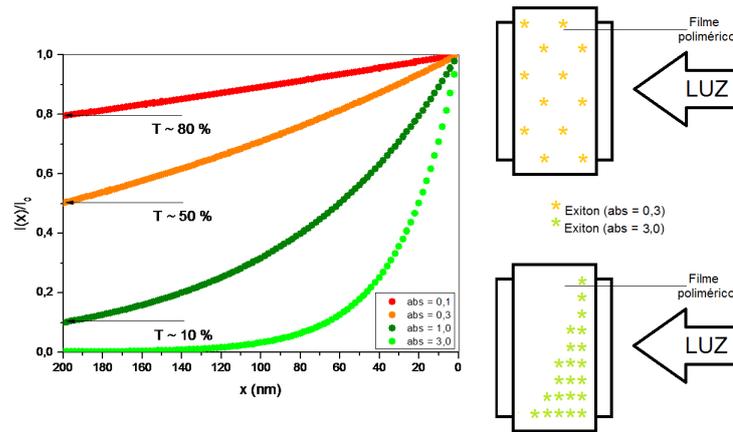


Figura 24 – Ilustração da intensidade de luz normalizada como função da penetração em uma amostra semicondutora e da densidade de excitons relacionada à absorção da luz incidente.

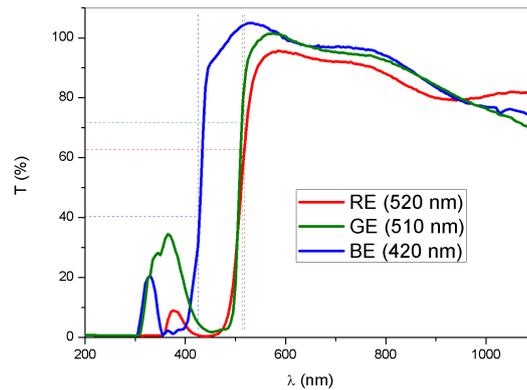


Figura 25 – Espectro de transmissão de amostras dos polímeros ADS-RE, ADS-GE e ADS-BE.

Após a excitação da amostra com o pulso de luz laser de cor adequada, foi aplicada uma diferença de potencial linearmente crescente no tempo, como mostra figura 26. Tal sinal foi obtido por meio de um gerador de função *Agilent 33522a*, com taxa de crescimento A e tensão inicial B , como mostra a equação 3.3. O sinal elétrico foi atrasado em 1 ns em relação ao pulso luminoso.

$$V(t) = A + B \cdot \tau \quad (3.3)$$

Nos experimentos descritos na presente pesquisa, foi utilizado $B = -3$ V e a tensão final mantida em 7 V. O tempo de duração da rampa variou de 10 μ s a 100 μ s e, conseqüentemente, a taxa A também foi variável. Em decorrência das excitações elétricas e

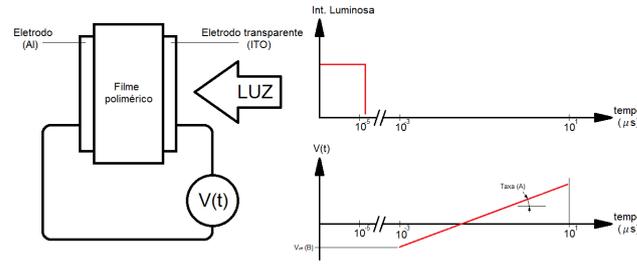


Figura 26 – Esquema experimental básico da técnica de foto-CELIV.

luminosas, uma corrente elétrica flui pelo dispositivo. Essa corrente elétrica foi medida em um osciloscópio *Tektronix* TDS3032B de 300 MHz e pode ser descrita analiticamente como sendo uma solução de uma equação do tipo Ricacci. Uma categoria que possui solução analítica apenas para o caso particular de semicondutores com baixa condutividade elétrica, característica aceitável para os materiais poliméricos (50). Nesse caso, a relação entre a mobilidade dos portadores de carga e o tempo, t_{max} , em que ocorre um pico da corrente elétrica, está descrita na equação 3.4.

$$\mu = \frac{AL^2}{\frac{3}{2} + 3ABt_{max} + B} \quad (3.4)$$

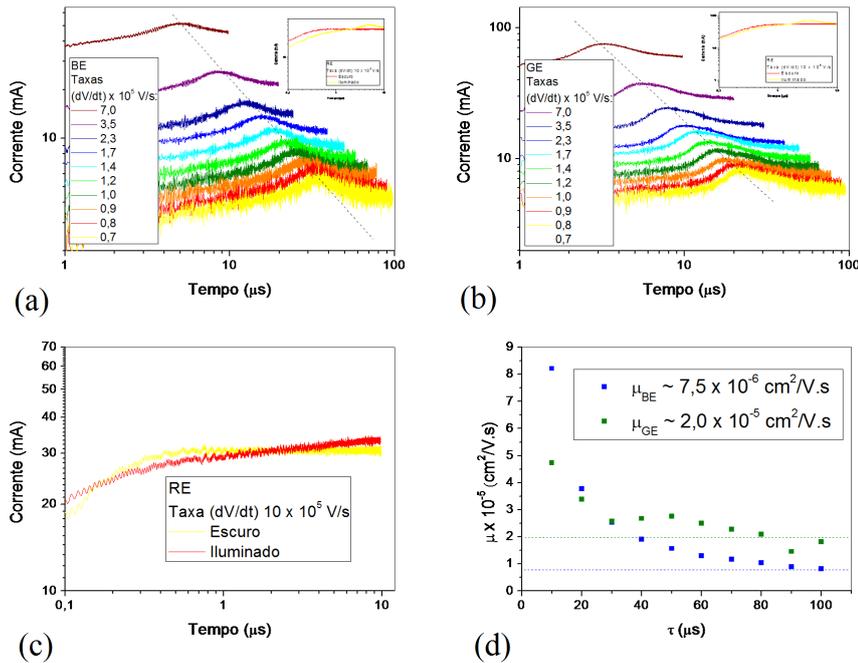


Figura 27 – Resultados do experimento de foto-CELIV em amostras dos semicondutores utilizados na presente tese.

Em materiais com transporte de carga bipolar, a corrente elétrica deve apresentar dois valores máximos relacionados à mobilidade dos portadores de carga (tipo p e n). Em semicondutores orgânicos, a mobilidade de carga tipo-p, em geral, é muito superior ao tipo-n (51) de forma que apenas um pico é observado.

Os resultados da resposta de corrente no tempo do experimento Foto-CELIV são mostrados nos gráficos (a) e (b) da figura 27. O experimento em questão foi realizado com taxas de $0,7 \cdot 10^5$ V/s a $7,0 \cdot 10^5$ V/s para a rampa de potencial. A tensão offset foi fixada em -3 V e a tensão final em 7 V, variando-se portanto, o tempo de rampa τ . Vale ressaltar que não conseguimos obter resultados com dispositivos de ADS-RE porque o tempo de resposta desse material foi muito lento, ou seja, o pico de corrente não foi registrado dentro do tempo de rampa τ , como mostra o gráfico (c) da figura 27. Os valores de mobilidade são extraídos do gráfico (d), nas medidas para τ acima de $80 \mu\text{s}$, onde o sistema responde no estado estacionário. Os valores extraídos do experimento foram de $2 \cdot 10^{-5}$ S/cm para o ADS-GE e de $7,5 \cdot 10^{-6}$ S/cm para o ADS-BE.

3.2 Métodos para fabricação das PLECs.

Os métodos utilizados para a fabricação dos dispositivos podem ser descritos em quatro partes: (i) Preparação dos substratos de ITO; (ii) preparação e deposição das soluções poliméricas; (iii) evaporação dos eletrodos metálicos e (iv) encapsulamento. Foram fabricados dois tipos de amostras, uma contendo três dispositivos que não foram encapsulados, tipo (a) e outra contendo nove dispositivos encapsulados, tipo (b).

3.2.1 Preparação dos substratos de ITO

Os substratos de ITO foram clivados com um riscador de diamante com duas geometrias distintas: para a amostra tipo (a), 13 mm x 25 mm e para a amostra tipo (b), 28 mm x 28 mm. A preparação dos substratos de ITO envolveu três passos: (i) litografia; (ii) limpeza e (iii) tratamento superficial.

Os padrões que estabelecemos para os eletrodos foram impressos a laser em papel transfer e, via laminação, foram transferidos para a superfície dos substratos de ITO. No substrato tipo (a), foi impressa uma tira longitudinal com 5 mm de largura. E três tiras paralelas, com 3 mm de largura, espaçadas de 1mm foram impressas no substrato tipo (b). O processo de laminação teve duração de um minuto e trinta segundos e foi feito em uma prensa aquecida a 125 °C. Na Figura 28, apresentamos a fotografia da prensa térmica e dos substratos.



Figura 28 – (esquerda) Fotografia da prensa utilizada na impressão dos padrões litográficos. (centro) Substratos de ITO com os padrões depositados (direita) e substratos de ITO decapados.

Após a transferência dos padrões positivos, a corrosão química do ITO foi feita com a deposição de uma suspensão de zinco (Zn) em água, seguida da imersão dos substratos em solução de ácido clorídrico HCl (3M). Tal procedimento resulta em cloreto de estanho ($SnCl_4$) e cloreto de índio ($InCl$), que são sais solúveis em água e podem ser removidos. As reações químicas envolvidas no processo de corrosão do óxido estão apresentadas nas equações 3.5 a 3.8.

Tabela 5 – Protocolo para litografia dos substratos de ITO.

Nº.	Processo	Detalhamento
1	Impressão dos padrões	Impressão a laser em papel transfer.
2	Transferência dos padrões	Laminação a quente (125 °C por 1,5 min.)
3	Deposição da suspensão de zinco	Zinco suspenso em água
4	Ataque ácido	Imersão em <i>HCl</i> 3M
5	Remoção dos resíduos	Remoção com hastes flexíveis recobertas com algodão.
6	Remoção do ácido	Imersão das lâminas em água.
7	Remoção da máscara	Remoção da tinta transferida para o substrato com banho ultrasônico em acetona.



As reações 3.5- 3.7 descrevem a formação de cloreto de estanho. A reação 3.8 descreve a formação de cloreto de índio. As etapas para o processo de litografia do ITO estão descritas na tabela 5.

Após a litografia, os substratos de ITO estão prontos para o processo de limpeza. O procedimento visa à remoção completa de gorduras e da água, residuais do manuseio e da litografia. A remoção de impurezas mais grosseiras foi feita lavando-se os substratos com detergente comum e água. A remoção total de gorduras foi realizada com a imersão dos substratos em detergente neutro *Extran*, diluído em água destilada (1:3 em volume). Essa solução foi aquecida a aproximadamente 80 °C e os substratos ficaram imersos na mesma por cerca de 10 minutos.

O detergente utilizado na remoção de gorduras foi eliminado das lâminas com cinco banhos consecutivos em água destilada e um banho ultrasônico por 10 minutos, também em água destilada. A água residual foi removida por imersão das lâminas em acetona fervente por aproximadamente 10 minutos. Para a secagem, foi feita a imersão em isopropanol fervente, que foi evaporado dos substratos com auxílio de um fluxo N_2 gasoso. A descrição sucinta do processo de limpeza dos substratos está na tabela 6.

Para aumentar a adesão das soluções poliméricas sobre a camada de ITO, são adotados processos como o tratamento em banho de água régia e a exposição à luz ultravioleta,

Tabela 6 – Protocolo para limpeza dos substratos de ITO.

Nº.	Processo	Detalhamento
1	Remoção de gorduras	Lavagem com detergente comum.
2	Remoção de gorduras residuais	Banho em solução do detergente neutro <i>Extran</i> aquecido a 80 °C, por 10 min.
3	Remoção do detergente	Cinco banhos em água destilada.
4	Remoção de detergente residual	Banho ultrasônico em água destilada, por 10 min.
5	Remoção de água	Banho em acetona fervente, por 10 min.
6	Banho para secagem	Manutenção das lâminas em banho de isopropanol fervente.
7	Secagem final	Secagem do isopropanol com jatos de N_2 gasoso.

geradora do plasma de ozônio (52). O processo mais utilizado é o tratamento por plasma de ozônio, já que o feito com água régia requer a eliminação de resíduos e secagem, além de comprometer a condutividade elétrica do óxido, caso o banho se estenda além do tempo apropriado.

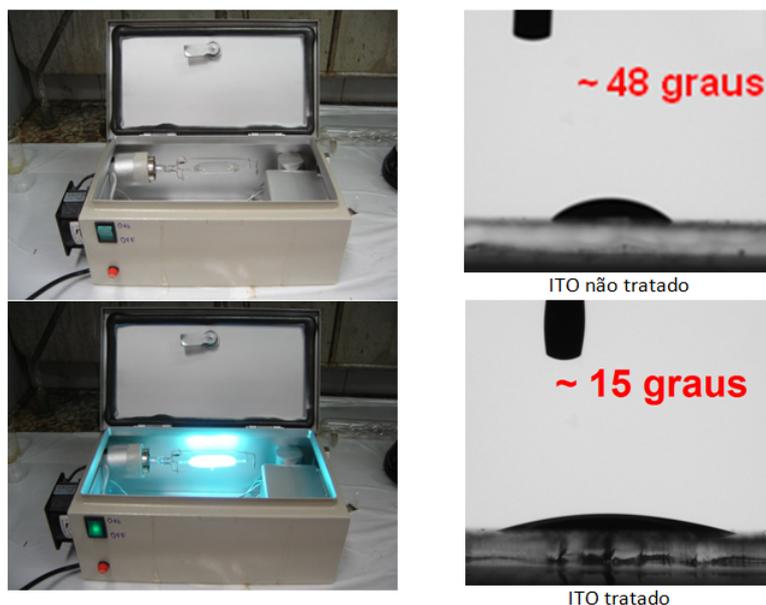


Figura 29 – (esquerda) Câmara para hidrofilição; (direita) Resultados do experimento de ângulo de contato para a deposição de solução aquosa sobre o ITO hidrofiliado e não hidrofiliado.

Nos experimentos em questão, utilizamos a exposição ao plasma de ozônio por 4 min. Na figura 29, apresentamos a câmara empregada e as imagens de uma gota de solução depositada sobre o ITO, com e sem o tratamento citado. Nessas imagens, pode-se notar que, após o tratamento, a solução polimérica melhor se espalha sobre o ITO.

3.2.2 Preparação e deposição das soluções poliméricas

Os polímeros semicondutores e o PEO foram dissolvidos em clorofórmio, enquanto o sal de lítio (TriLi) foi dissolvido em acetonitrila. As soluções tiveram concentração de 15 mg/ml para os polímeros semicondutores, 10 mg/ml para o PEO e 30 mg/ml para o TriLi. O eletrólito polimérico foi feito com a mistura da solução de TriLi à solução de PEO. A blenda final foi feita com a mistura da solução do polímero semicondutor à solução do eletrólito polimérico. Na solução da blenda, a razão de massa entre o polímero semicondutor e o PEO foi de 1:1. Já a relação entre a massa de sal e o polímero semicondutor variou de 0,2 % a 10,0 %. Na tabela, 7 apresentamos o protocolo para produção da solução da blenda.

As soluções foram produzidas em uma *glovebox Inertec AG* (figura 30 - direita), com atmosfera de N_2 , concentrações de O_2 e H_2O inferiores a 100 ppm e pressão entre 3 mBar e 5 mBar. Essas soluções foram agitadas por mais de quatro horas em temperatura ambiente. Os solventes utilizados foram secos com peneiras moleculares ativadas a 280 °C (para a eliminação de resíduos de água) e armazenados no interior da câmara de atmosfera controlada.

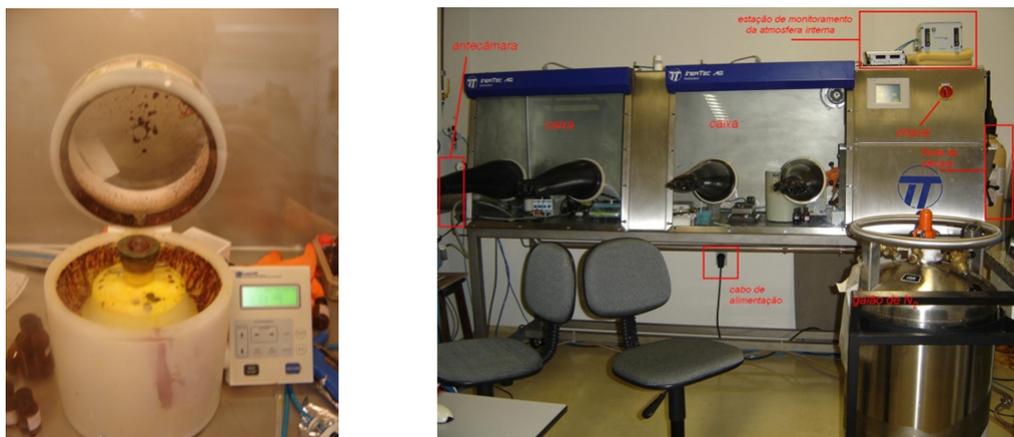


Figura 30 – (esquerda) Centrífuga utilizada para a deposição dos filmes poliméricos; (direita) Câmara de atmosfera controlada.

Para a fabricação das PLECs, depositamos filmes finos da blenda polimérica sobre os substratos de ITO limpos e hidrofílicos. Os procedimentos foram realizados pela

Tabela 7 – Protocolo para o processamento das soluções. Todas as etapas foram feitas em atmosfera inerte e temperatura ambiente, sob agitação por tempo superior a 4 h. *Volume determinado pela relação de massa entre o TriLi e a massa total de polímero contida na solução final.

No.	Processo	Detalhamento
1	Solução do semicondutor	15 mg/ml em clorofórmio
2	Solução do PEO	10 mg/ml em clorofórmio
3	Solução do TriLi	30 mg/ml em acetonitrila
4	Mistura 1	Adição da solução de TriLi na solução de PEO*.
5	Mistura 2	Adição da Mistura 1 na solução do semicondutor com relação de volume de 1,5:1.

técnica de centrifugação da solução (*spincoating*), com uma centrífuga *Laurel WS-400B-6NPP/LITE* (figura 30 - esquerda). O instrumento permite o controle da frequência e do tempo do processo. Nos experimentos em questão, o tempo de processo foi fixado em 30 s e a frequência de rotação variou entre 500 rpm e 3.000 rpm, com a finalidade de fabricar filmes de diferentes espessuras.

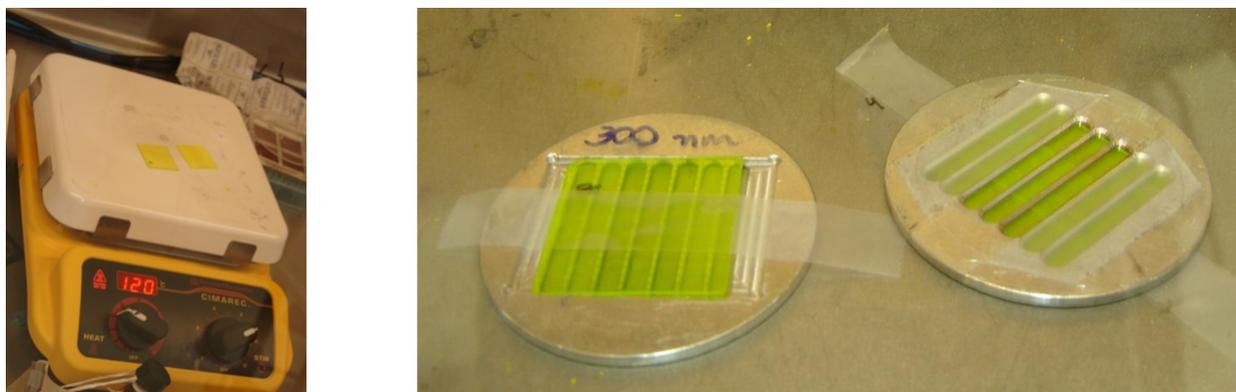


Figura 31 – (esquerda) Fotografia de dois dispositivos sendo curados em uma chapa aquecedora a 120 °C; (direita) Imagem dos dispositivos fixados em máscaras mecânicas para a evaporação dos eletrodos.

Os filmes depositados foram aquecidos a 120 °C durante, aproximadamente, 15 minutos em uma chapa aquecedora, como mostra a Figura 31 (esquerda). Esse processo é conveniente para a remoção de solvente residual contido no filme que, no caso em particular, apresenta temperaturas de ebulição de 61 °C (clorofórmio) e 82 °C (acetonitrila).

3.2.3 Caracterização morfológica dos filmes das blends poliméricas

A caracterização morfológica dos filmes poliméricos foi feita pelas técnicas de perfilometria e de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os instrumentos utilizados foram, respectivamente, um perfilômetro *Veeco Dektak 150* e um MEV *Zeiss DSM 960*.

A técnica de perfilometria foi empregada para determinar as espessuras dos filmes poliméricos. Para tanto, foram feitos riscos com um punção de aço nos filmes poliméricos, de forma que a profundidade da cavidade formada correspondesse à espessura de tal filme polimérico. A espessura dos filmes poliméricos foi controlada pela deposição de diversas frequências de centrifugação, como mostra a figura 32.

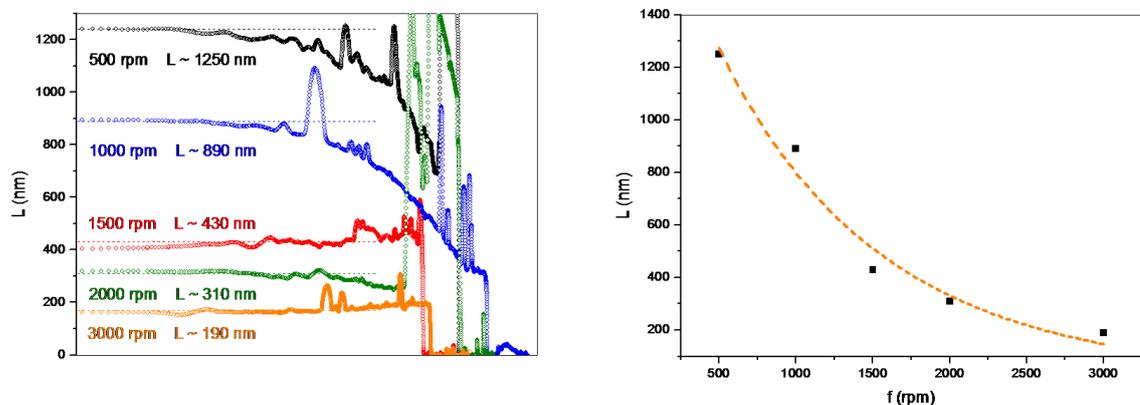


Figura 32 – (esquerda) Perfilometria de filmes poliméricos (1:1:0,1) depositados a diversas frequências de centrifugação (direita). Espessura dos filmes poliméricos como função da frequência de centrifugação.

É importante salientar que a concentração de sal pouco interferiu nas propriedades das soluções por este ser o componente adicionado em menor quantidade, não chegando a 10 % em relação à massa total dos componentes da solução. Deste modo, os filmes poliméricos apresentaram espessura independente desse parâmetro de composição.

A morfologia da camada polimérica, em seu volume, foi caracterizada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, MEV. Para isso, foi feita a clivagem do filme

polimérico e a análise da região fraturada. Para facilitar a fratura, foi realizado um risco com um punção com ponta de diamante na face do vidro não recoberta com o filme polimérico. Em seguida, tais amostras foram clivadas em temperatura de N_2 líquido (temperatura de aproximadamente 63 K) para que o filme polimérico fosse fraturado e não, rasgado, mantendo a morfologia de volume. As seções transversais dos filmes, após a clivagem, foram recobertas com 50 nm de Au para viabilizar a análise por MEV.

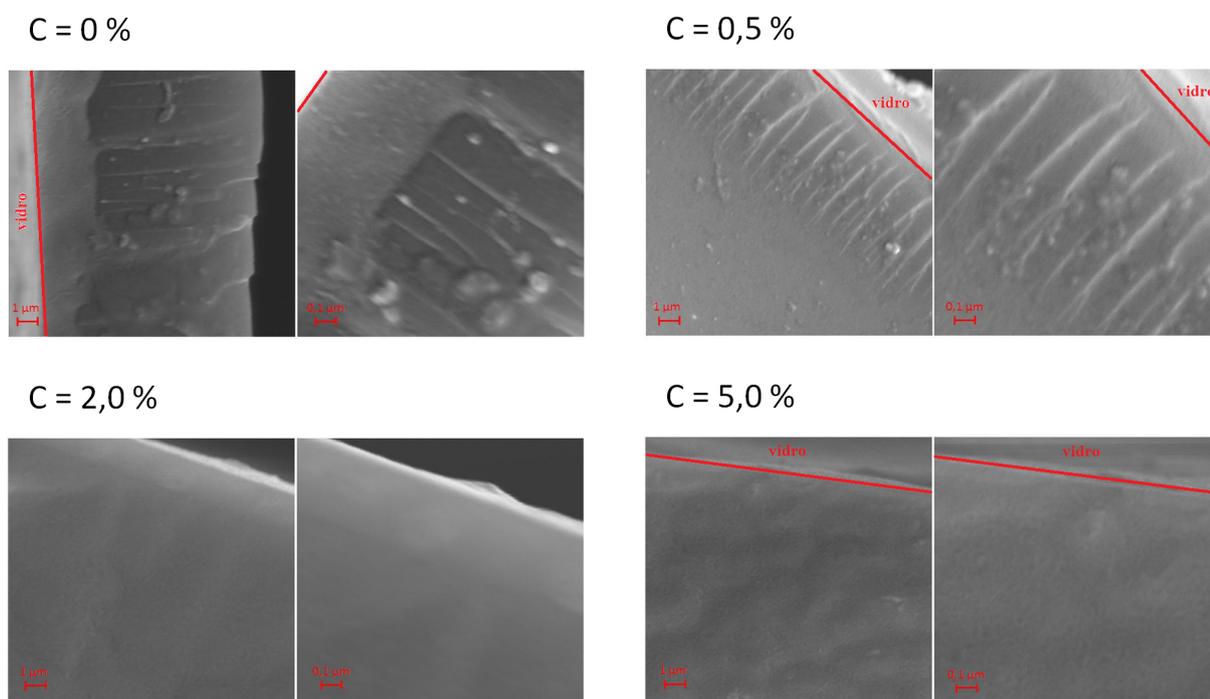


Figura 33 – Resultados de MEV obtidos da seção transversal de amostras, contendo de 0 a 5 % de sal.

Nas medidas de MEV (figura 33, foi observada a formação de aglomerados em amostras contendo 0,0 % e 0,5 % de sal. Enquanto as amostras com 2,0 % e 5,0 % de sal apresentaram maior homogeneidade, fator que indica uma estrutura amorfa.

3.2.4 Evaporação dos eletrodos metálicos.

Sobre a superfície dos filmes poliméricos foram depositados eletrodos de alumínio Al por evaporação térmica em vácuo (com pressão da ordem de 10^{-6} mBar). A espessura desses eletrodos foram, em geral, de 150 nm e a geometria foi garantida com o uso de máscaras mecânicas como mostra a figura 31 (direita).

Os dispositivos do tipo (a), feitos em substratos de 13 mm x 20 mm, tomaram contato com o ambiente para serem inseridos em uma evaporadora de metais externa à câmara de atmosfera inerte. Os dispositivos do tipo (b), feitos em substrato de 28 mm x 28 mm, tiveram os eletrodos evaporados em uma evaporadora de metais *Edward*, inserida em uma câmara de atmosfera inerte *M Braum*. Esse instrumento, apresentado na figura 34 (esquerda), possibilitou a fabricação de dispositivos sem contato com o ambiente. A transferência dos dispositivos entre as câmaras de atmosfera inerte foi feita com o uso de uma câmara de troca (figura 34 - direita).

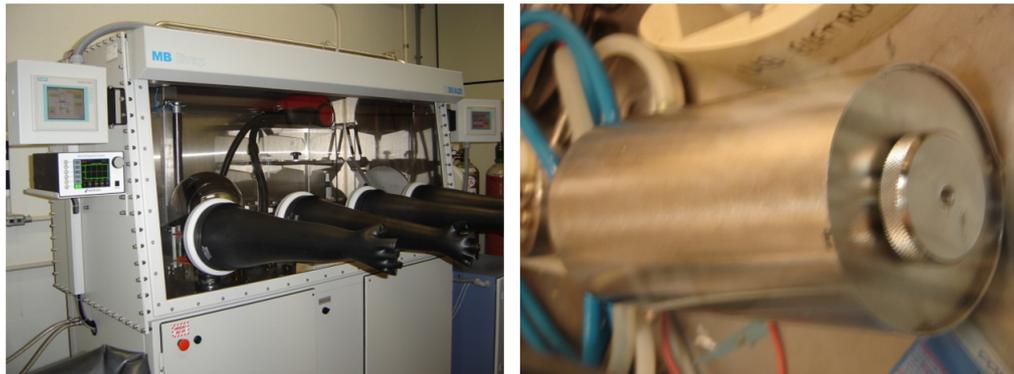


Figura 34 – (esquerda) Fotografia da câmara de atmosfera controlada contendo uma evaporadora de metais; (direita). Fotografia da câmara de troca.

A superposição de cada eletrodo metálico com o eletrodo de ITO estabelece a área ativa do dispositivo. No caso do substrato de ITO (a) de 10 mm^2 (2 mm x 5 mm) e (b) 9 mm^2 (3 mm x 3 mm), respectivamente.

3.2.5 Encapsulamento

Tal processo tem como resultado a fixação de uma lâmina de vidro na parte posterior da amostra, isolando sua região ativa do ambiente, como mostra a figura 35.

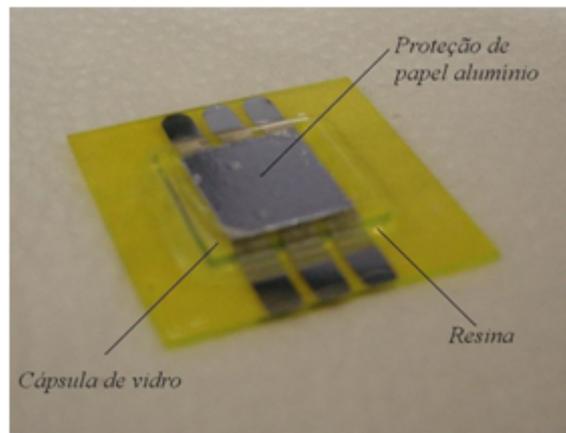


Figura 35 – Fotografia de uma amostra encapsulada contendo indicações de seus elementos.

A resina utilizada para a fixação da lâmina foi a *Loxreal*, modelo UV 30-21, que é curada por radiação com comprimento de onda entre 365 nm e 420 nm (luz ultravioleta). Em geral, os polímeros semicondutores são degradáveis à luz ultravioleta. Deste modo, protegemos a região ativa das amostras da radiação com papel alumínio, fixado com fita dupla-face à superfície externa da cápsula.

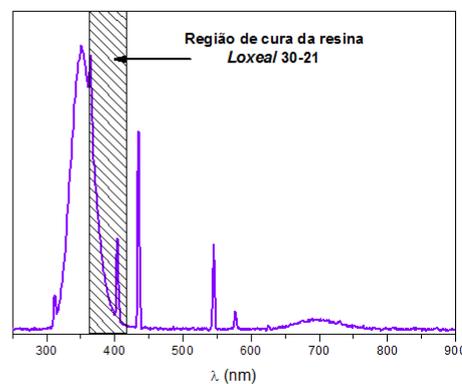
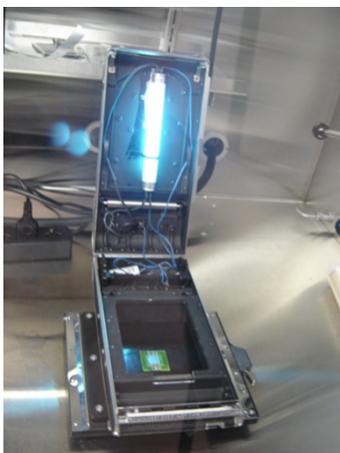


Figura 36 – (esquerda) Fotografia da câmara para encapsulamento; (direita) espectro de emissão da lâmpada utilizada para a cura da resina Loxreal 30-21.

Para promover a cura da resina, foi construída uma câmara contendo uma lâmpada germicida convencional, cujo espectro de emissão está apresentado na figura 36. Os dispositivos foram expostos à luz UV por cinco minutos, mesmo que o tempo mínimo para a cura tenha sido determinado como inferior a 15 s.

3.3 Descrição detalhada dos dispositivos fabricados

Obedecendo às etapas de fabricação descritas na seção anterior, será realizada na seção abaixo, a descrição detalhada de cada dispositivo estudado nesta tese. A arquitetura das PLECs está apresentada na figura 37.

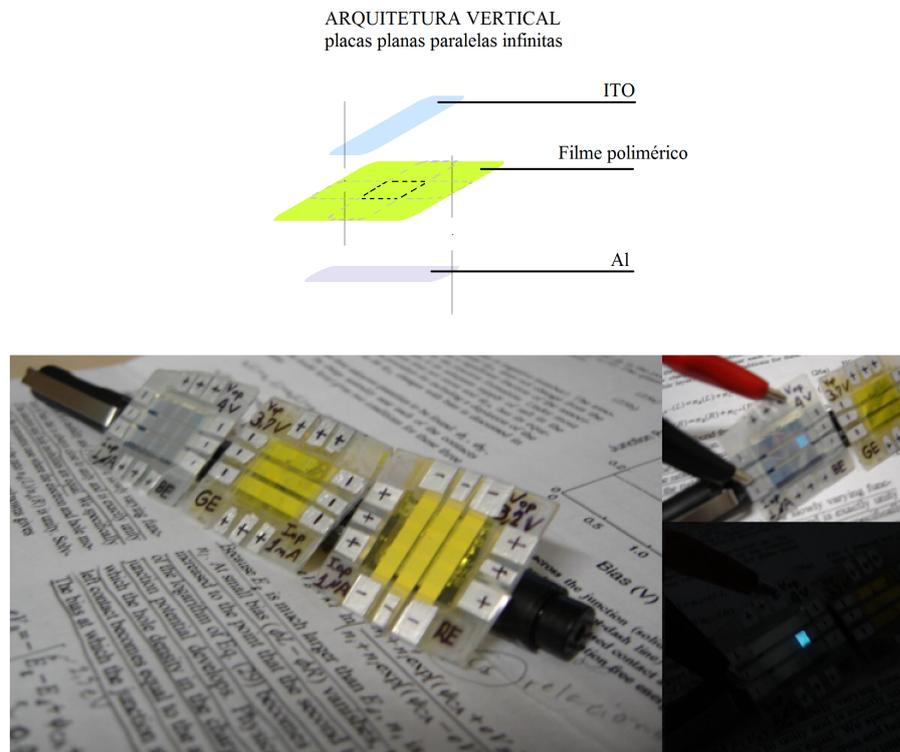


Figura 37 – Arquitetura e fotografias das amostras fabricadas.

Tabela 8 – Parâmetros de fabricação das diversas amostras utilizadas nesta tese

Nomenclatura	Concentração de PEO	Concentração de sal	Espessura (nm)
G-C10-E2	1	0,1	200
G-C10-E3	1	0,1	300
G-C10-E4	1	0,1	450
G-C10-E9	1	0,1	900
G-C10-E12	1	0,1	1250
G-C02-E3	1	0,002	300
G-C05-E3	1	0,005	300
G-C1-E3	1	0,01	300
G-C2-E3	1	0,02	300
G-C5-E3	1	0,05	300
G-C10-E3	1	0,1	300
G-C10-E2	1	0,1	200
G-C02B-E2	0,059	0,024	200
G-C05B-E2	0,13	0,052	200
G-C10B-E2	0,25	0,1	200
G-C25B-E2	0,63	0,25	200

Foram fabricados dispositivos com variação de seus parâmetros de composição e morfologia. Com respeito à composição, houve variação da concentração de sal e do polímero semiconductor, sendo utilizados três polímeros semicondutores distintos. Quanto à morfologia, houve a variação da espessura dos filmes poliméricos. Na tabela 8, encontra-se um quadro geral das amostras fabricadas.

O primeiro índice da nomenclatura dos dispositivos revela qual polímero semiconductor foi utilizado. O índice G- corresponde ao ADS-GE, B- ao ADS-BE e R- ao ADS-RE. A codificação da espessura foi feita com numeração correspondente à espessura dos filmes poliméricos, isto é: E2 para o filme mais fino (200 nm) e E12 para o mais espesso (1250 nm). A composição da blenda polimérica foi codificada em correspondência à concentração de sal, C02 para 0,2 % e C10 para 10 %, por exemplo. Nesse caso, a proporção em massa (PEO:polímero semiconductor) foi de 1:1.

Em outra receita, foi mantida a relação de massa (PEO:TriLi) em (1:0,4) e houve variação da concentração dessa mistura em relação ao polímero semiconductor. Para diferenciação das amostras feitas por essa receita, foi adicionado um índice "B" ao campo da composição.

3.4 Método de caracterização elétrica e da eletroluminescência.

Os dispositivos estudados nesse trabalho foram caracterizados quanto a suas propriedades elétricas em dois regimes de excitação distintos: o de tensão elétrica estacionária e o de alternada.

3.4.1 Método de excitação estacionária (DC)

Tal técnica consiste na aplicação de uma tensão elétrica constante no tempo e aferição da corrente elétrica e da luminância geradas em resposta a essa tensão. Para a excitação da amostra e aferição da corrente elétrica, foi utilizada uma fonte com multímetro integrado, fabricada pela *Keithley*, modelo 2400. A luminância das amostras foi aferida com o uso de um fotodiodo acoplado a um eletrômetro *Keithley*, modelo 617. Um esquema de montagem do aparato experimental empregado é apresentado na figura 38.

Nos experimentos em análise, o incremento de tensão para a varredura foi de 100 mV ou 500 mV. O intervalo de tempo entre a aplicação da tensão elétrica e a medida da corrente foi de um segundo, superior ao tempo de resposta das PLECs (< 300 ms). Assim, as taxas de incremento da tensão foram 100 mV/s ou 500 mV/s.

Em regime de campo estacionário, a corrente elétrica associada a uma diferença de potencial resulta da combinação da resposta de todos os elementos envolvidos nesse dispositivo ou circuito. Em uma malha, percurso condutor de um circuito, valem as leis de

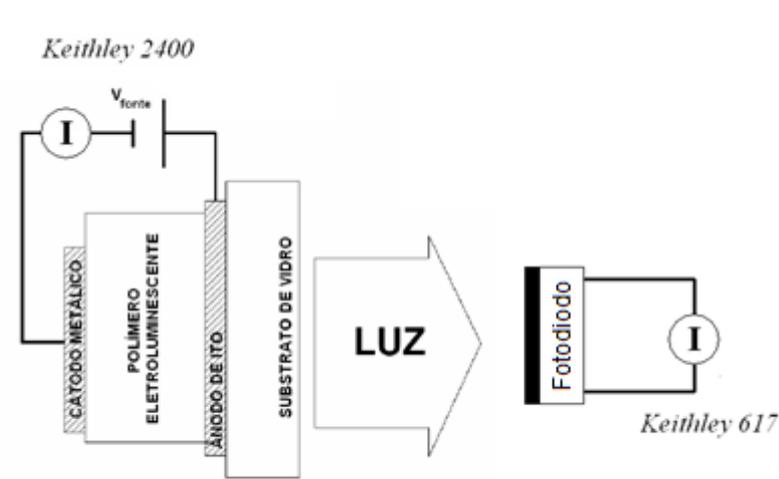


Figura 38 – Esquema de montagem do aparato experimental para a caracterização elétrica em regime estacionário.

Kirchhoff (53). I. A soma algébrica das correntes que fluem para um nó do circuito é nula:

$$\sum_j I_j = 0 \quad (3.9)$$

II. A soma algébrica da diferença de potencial em torno de qualquer malha do circuito é nula:

$$\sum_j V_j = 0 \quad (3.10)$$

No caso particular de uma PLEC, pode-se propor um circuito equivalente em que as resistências dos eletrodos estão associadas em série com a das interfaces eletrodo/blenda e do transporte de carga na blenda. Em geral, a resistência dos eletrodos (no caso, de ITO e Al) é desprezível, em comparação aos demais elementos de circuito. As PLECs, operando em regime estacionário, apresentam contatos ôhmicos. Assim, as resistências de interface são desprezíveis em relação à resistência de volume (11–13), de forma que a resposta elétrica do dispositivo pode ser descrita pela equação 3.11.

$$J = \sigma F \quad (3.11)$$

Nessa proposta, J representa a densidade de corrente elétrica (I/A), F representa o

campo elétrico aplicado ao dispositivo (V_{ext} /espessura) e σ representa a condutividade do filme polimérico, que pode ser dependente dos seguintes fatores: campo elétrico, temperatura e composição da blenda, por exemplo.

A resposta luminosa dos dispositivos em regime estacionário serão apresentadas em termos de sua luminância (cd/m^2) e eficiência externa (lm/W ou lm/A). Contudo, a resposta obtida com o fotodiodo utilizado (figura 38) é uma medida de corrente elétrica (A). Para a conversão da resposta elétrica obtida do fotodiodo deve-se aplicar as seguintes relações:

$$Lm = \frac{683}{\Omega A} \frac{\int R(\lambda)E(\lambda)d\lambda}{\int S(\lambda)E(\lambda)d\lambda} \quad (3.12)$$

$$\eta_{externa} = 4\pi \frac{LA}{IV} \quad (3.13)$$

Em que Lm representa a luminância, $\eta_{externa}$ representa a eficiência externa, Ω o ângulo sólido formado pela área do fotodetector em referência a fonte luminosa, A representa a área emissora de luz e o produto ($I.V$), a potência elétrica do dispositivo. As funções $R(\lambda)$, $S(\lambda)$ e $E(\lambda)$ representam a responsividade do fotodiodo, a resposta espectral padrão para o olho humano e o espectro de eletroluminescência dos dispositivos, respectivamente. As apresentações gráficas destas funções estão contidas na figura 39.

3.4.2 Método de excitação alternada (AC)

A caracterização dos dispositivos quando excitados por tensão elétrica alternada foram feitas utilizando-se um impedanciômetro *Solartron* 1260-A. O sinal de excitação foi do tipo senoidal com amplitude de 50 mV (rms) e teve frequência variada de 1 MHz a 0,1 Hz. Ao sinal alternado, foi superposto um sinal DC com diversas magnitudes.

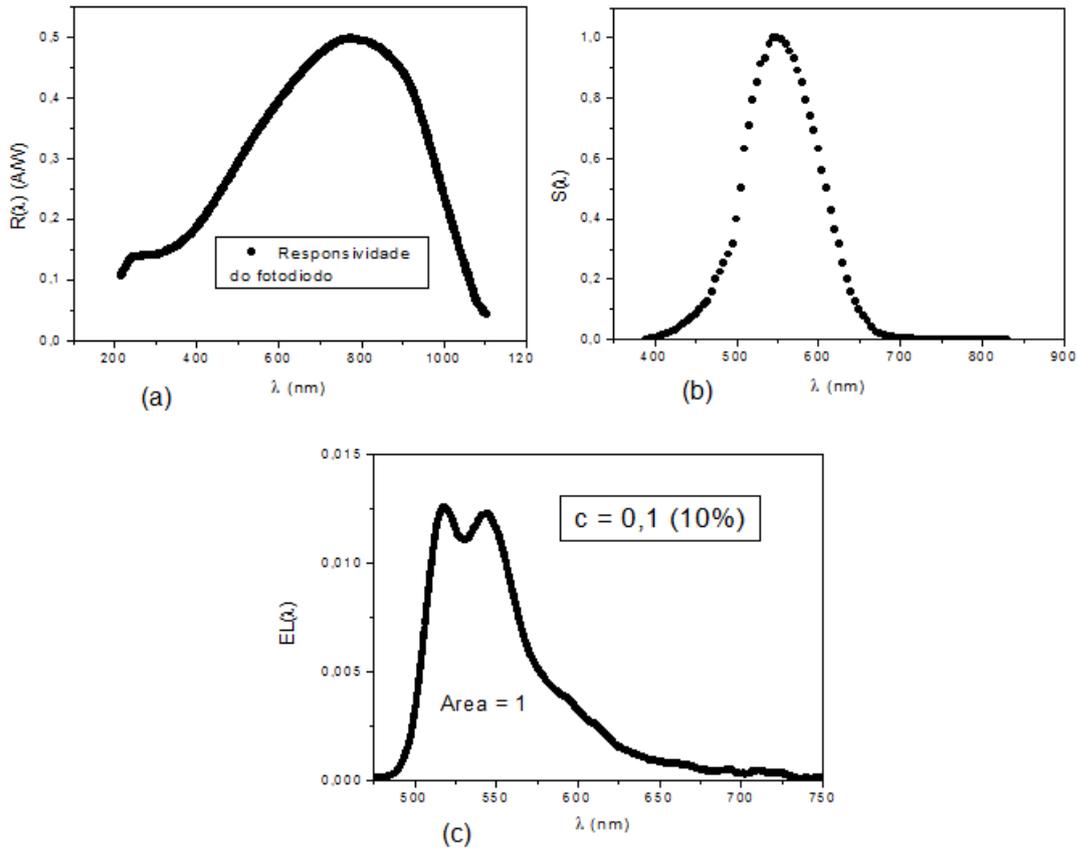


Figura 39 – (a) responsividade do fotodiodo empregado a caracterização das PLECs; (b) resposta espectral padrão para o olho humano; (c) espectro de eletroluminescência dos dispositivos emissores de luz verde.

Desse experimento, é possível obter a componente real e imaginária da impedância elétrica do dispositivo como uma função da frequência do sinal de excitação, como descrito na equação 3.14.

$$Z^*(\omega) = Re[Z^*(\omega)] + jIm[Z^*(\omega)] \quad (3.14)$$

Em que $Z^*(\omega)$ representa a impedância complexa, $Re[Z^*(\omega)]$ e $Im[Z^*(\omega)]$ representam suas componentes real e imaginária, respectivamente e j é o número imaginário $j = \sqrt{-1}$. A condutividade elétrica pode ser calculada a partir da impedância como mostra a equação 3.15

$$\sigma^*(\omega) = \frac{L}{A} \frac{1}{Z^*(\omega)} = \frac{L}{A} \frac{Re[Z^*(\omega) - jZ^*(\omega)]}{|Z^*(\omega)|^2} = Re[\sigma^*(\omega)] + jIm[\sigma^*(\omega)] \quad (3.15)$$

Para determinação da resposta de luminância das PLECs excitadas por tensão al-

ternada, foi empregado um gerador de sinal HP-3325B para promover a excitação das amostras com frequências entre 1 MHz e 100 mHz. A corrente elétrica gerada pela excitação das amostras foi medida com auxílio de um eletrômetro *Keithley* - 617 e registrada por um osciloscópio HP-54610B (500 MHz). A resposta luminosa das amostras foi obtida com um fotodiodo acoplado a um eletrômetro *Keithley* - 614 e registradas no osciloscópio.

Tal sistema de medida é confiável para operações com frequências inferiores a 1 MHz, já que o tempo de resposta do gerador de sinal é inferior a 100 ns, como mostra a figura 40, enquanto o da medida de luminância foi aferido em torno de $0,7 \mu\text{s}$. Vale ressaltar que o tempo de resposta da medida de luminância apresentado, foi aferido com o uso de uma lâmpada de Xe excitada por um sinal pulso com duração de aproximadamente 20 ns, produzido por um gerador de nano pulso *Xenon-437A*.

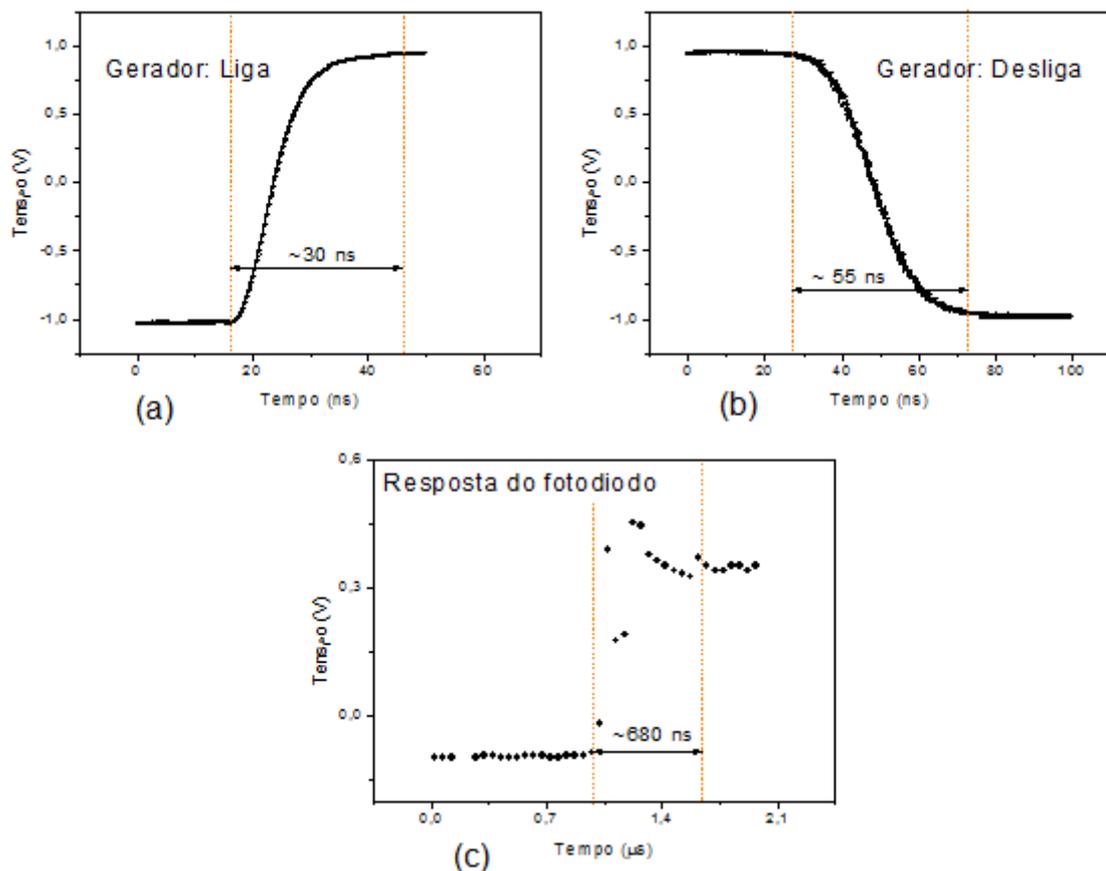


Figura 40 – (a) e (b) tempo de resposta do gerador de sinal; (c) tempo de resposta do sistema de medida de luminância.

3.5 Controle das condições experimentais: atmosfera e temperatura

É fundamental pontuar que as técnicas de caracterização elétricas são destrutivas, caso sejam executadas em atmosfera ambiente. Para tornar a experimentação mais estável, foi utilizada uma câmara hermeticamente selada. Tal aparato é componente de um criostato *Janis*, que possibilita o controle de temperaturas entre 30 K e 330 K. Esse controle da temperatura foi feito com um controlador *Scientific* - 9600-1, que opera através da passagem de corrente contínua pela resistência aquecedora, evitando assim, influências em medidas de impedanciometria.

A atmosfera da câmara de medidas foi purificada com a execução de mais de cinco ciclos de evacuação, seguida de preenchimento com N_2 . Após a finalização dos ciclos, a pressão do gás foi mantida em 10^{-2} atm e a amostra foi aquecida a 330 K por 30 minutos, para a eliminação de eventuais contaminantes. Após esse procedimento, a amostra foi mantida em vácuo dinâmico – com a bomba de vácuo em operação constante – por mais de 8 horas.

4 RESULTADOS

As técnicas experimentais descritas no capítulo anterior possibilitam a obtenção de corrente elétrica e luminescência dos dispositivos PLECs quando submetidos a excitações estacionárias ou variáveis no tempo. A seção 4.1 apresenta os resultados da caracterização dos dispositivos excitados com sinais estacionários, ou seja, curvas características de corrente-tensão (I-V) e de luminescência-tensão (L-V). A seção 4.2 apresenta os resultados da caracterização AC dos dispositivos sob tensão DC aplicada. A seção final deste capítulo 4.3 apresenta os resultados de variação da corrente elétrica das PLECs versus o tempo.

4.1 Curvas I-V e L-V

Essa seção apresenta os resultados de caracterização elétrica e de eletroluminescência dos dispositivos fabricados quando excitados por tensão estacionária. Para melhor avaliar o desempenho e as propriedades elétricas das PLECs, variamos alguns parâmetros como a composição da blenda e a espessura do filme polimérico ativo. Esses resultados são apresentados por subseções. Na subseção 4.1.1, apresentamos a dependência das propriedades das PLECs em relação à espessura; na subseção 4.1.2, a dependência em relação à concentração de sal; na subseção 4.1.3, a dependência em relação à concentração de semicondutor e em relação aos diferentes polímeros semicondutores: emissor de luz azul,

verde e vermelha. Por fim, na subseção 4.1.4, apresentamos curvas I-V e L-V para as medidas realizadas em diversas temperaturas.

4.1.1 Dependência com a espessura

Os resultados desta subseção são apresentados com o objetivo de avaliar as propriedades de PLECs em regime de polarização direta e reversa, além de identificar a dependência com a espessura do filme polimérico. Deste modo, os resultados foram obtidos das amostras G-C10-E2 a G-C10-E12, caracterizadas em temperatura ambiente. Para que as PLECs apresentem resposta estacionária, foram excitadas com sinal DC variado, com taxas entre 100 mV/s e 500 mV/s e atraso de 1 s. Na figura 41, apresentamos a curva I-V (L-V), obtida da amostra G-C10-E2. A corrente elétrica como função da tensão aplicada é do tipo ímpar ($I(V) = -I(-V)$), que confere ao dispositivo um fator de retificação aproximadamente igual a 1 ($0,5 \leq \text{fator de retificação} \leq 1,5$). Essa característica é chamada, na presente tese, de simetria elétrica.

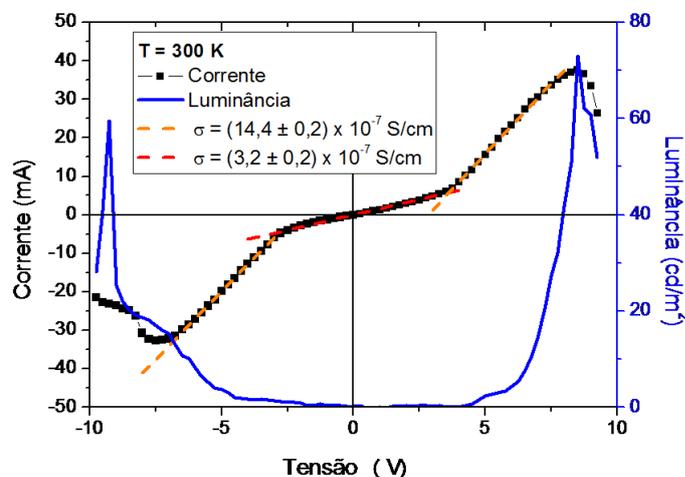


Figura 41 – Curva característica I-V (L-V) da PLEC G-C10-E2.

Nessa curva característica é possível identificar dois regimes com relação I-V ôhmica. Em tensões menos elevadas, a taxa de crescimento da corrente elétrica (condutância elétrica) é inferior à apresentada no regime ôhmico de tensões elevadas. A transição entre esses dois regimes se dá, coincidentemente, na voltagem em que o efeito eletroluminescente surge 42. A partir daqui, chamaremos tal voltagem de tensão de operação do dispositivo, V_{op} , como apresentado na figura 42. Além disso, a curva característica apresenta um máximo de corrente elétrica e eletroluminescência, efeito ainda não compreendido.

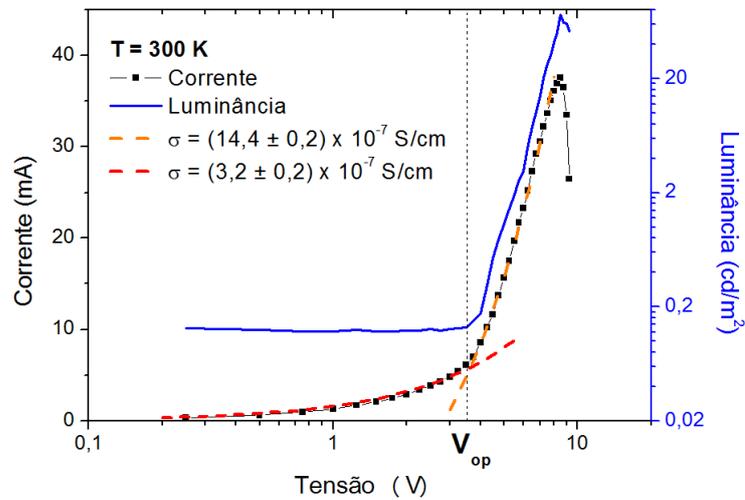


Figura 42 – I-V e L-V em escala logarítmica de tensão e luminância.

No sentido de verificar como a condutância elétrica das PLECs é influenciada pela espessura do filme polimérico, caracterizamos dispositivos com espessuras entre 200 nm e 1250 nm, como mostra a figura 43.

A relação entre a condutância do dispositivo com o inverso de sua espessura possibilita a determinação da condutividade elétrica da região ôhmica – como mostrado na figura 43 – que se dá acima de V_{op} . Ou seja, extraímos a condutividade da expressão 4.1:

$$\text{Condutancia} = \sigma \frac{A}{L} \quad (4.1)$$

Em que A é a área do dispositivo ($0,1 \text{ cm}^2$) e L , a sua espessura. Deste modo, pudemos determinar a condutividade elétrica como sendo da ordem de 10^{-6} S/cm . Embora a condutância (resistência) elétrica do dispositivo seja menor (maior), conforme o aumento da espessura da camada polimérica, os valores de início da eletroluminescência – obtidos diretamente das curvas de luminância vs tensão (figura 44) – mostraram-se independentes

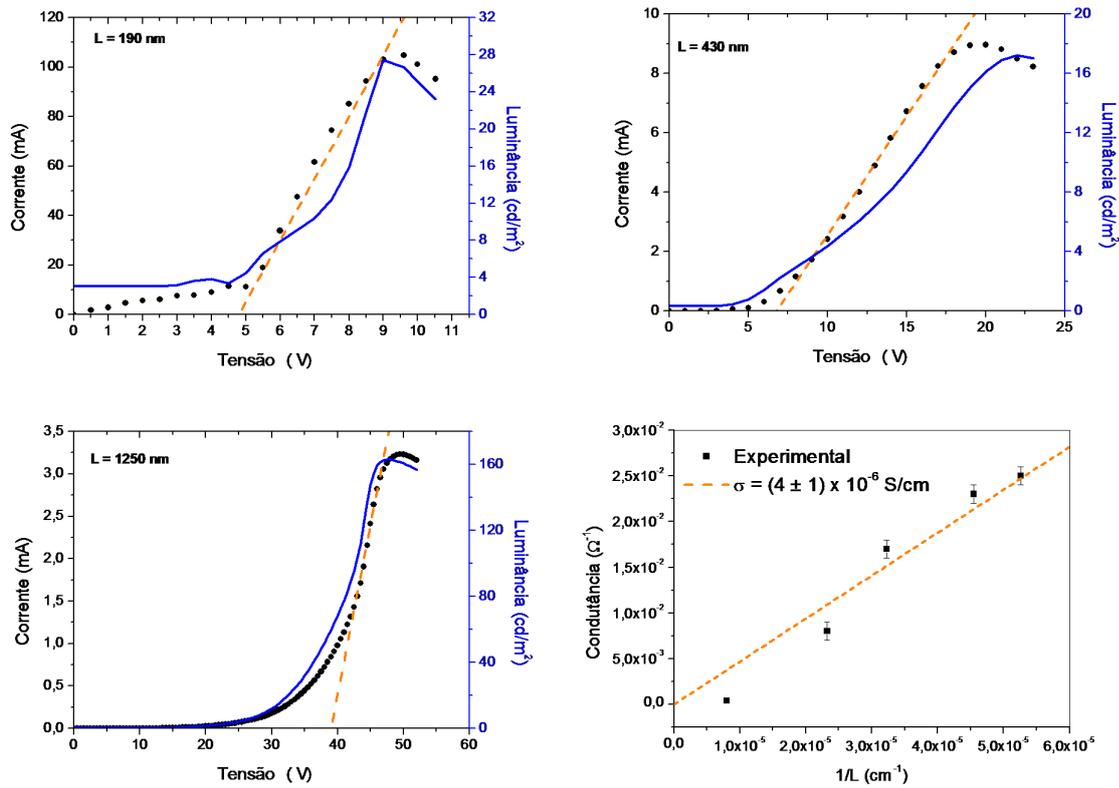


Figura 43 – Curvas I-V para amostras com diversas espessuras e da condutância da amostra com função do inverso da espessura.

da espessura, $V_{op} = 3,5 \pm 0,5$ V.

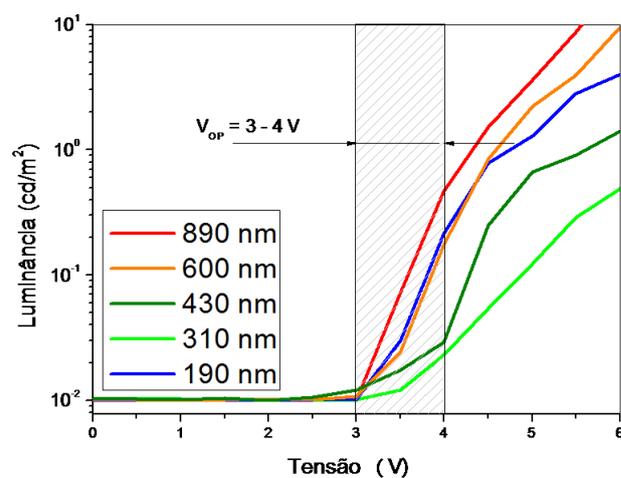


Figura 44 – Curvas L-V obtidas das amostras G-C10-E2 a G-C10-E12.

A tensão na qual ocorre o pico de corrente elétrica foi extraída das curvas I-V, apre-

sentando proporcionalidade direta com a espessura da amostra e estabelecendo que a corrente elétrica é máxima para um campo elétrico da ordem de 10^5 V/cm, como mostra a figura 45.

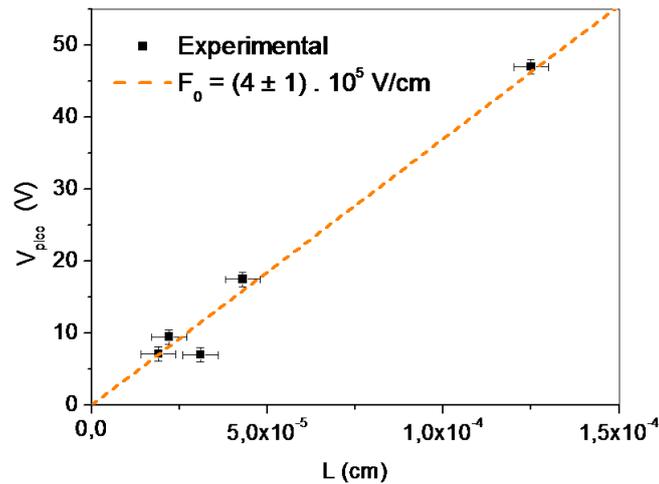


Figura 45 – Tensão correspondente ao máximo de corrente elétrica como função da espessura do filme polimérico, obtida das curvas características das PLECs fabricadas com diversas espessuras.

Em resumo, nessa seção apresentamos as curvas I-V característica das PLECs onde pudemos identificar uma perfeita simetria e três regimes distintos. Em baixas tensões, observamos um regime ôhmico com baixa condutância elétrica, no qual não ocorre eletroluminescência. Para tensões superiores à tensão de operação, onde surge a eletroluminescência, ocorre um segundo regime ôhmico com condutância mais elevada e inversamente proporcional à espessura do dispositivo. Nessa condição, a condutividade elétrica das PLECs foi determinada como sendo de 10^{-6} S/cm. O terceiro regime trata da transição entre os dois regimes citados e ocorre em torno de V_{op} . Além disso, determinamos um máximo de corrente elétrica, verificado experimentalmente em campo elétrico da ordem de 10^5 V/cm. A tensão de operação foi invariante à espessura dos dispositivos e igual a $V_{op} = 3,5 \pm 0,5$ V.

4.1.2 Dependência com a concentração de sal

Esta subseção mostra como as propriedades das PLECs dependem da concentração de sal utilizada na camada ativa dos dispositivos. Para esta finalidade, efetuamos experimentos de caracterização elétrica, em regime de polarização estacionária nas amostras G-02-E3 a G-C10-E3. Elas se diferenciam quanto à concentração de sal, variando de 0,2 % ($c = 0,002$) a 10 % ($c = 0,1$). Os resultados de caracterização em regime de excitação estacionária dessas amostras estão apresentados na figura 46.

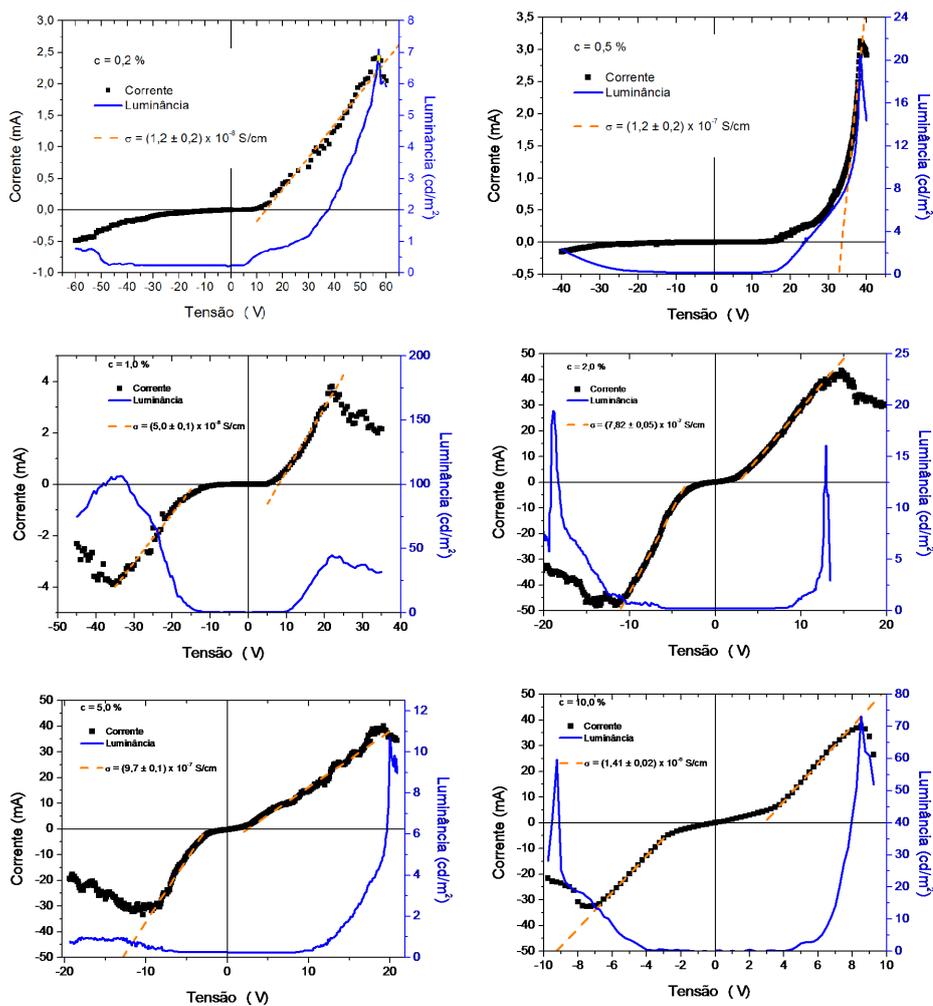


Figura 46 – Curvas I-V e L-V das amostras G-C02-E3 a G-C5-E3 e G-C10-E2, com as concentrações de sal indicadas nas legendas dos gráficos.

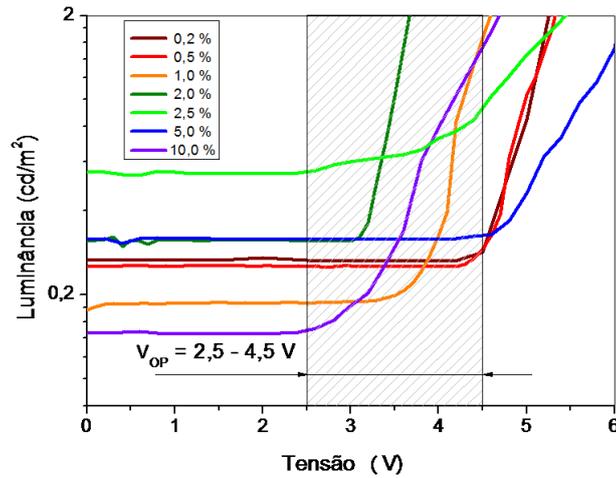


Figura 47 – Curvas de luminância vs. tensão obtidas das amostras G-C02-E3 a G-C10-E3.

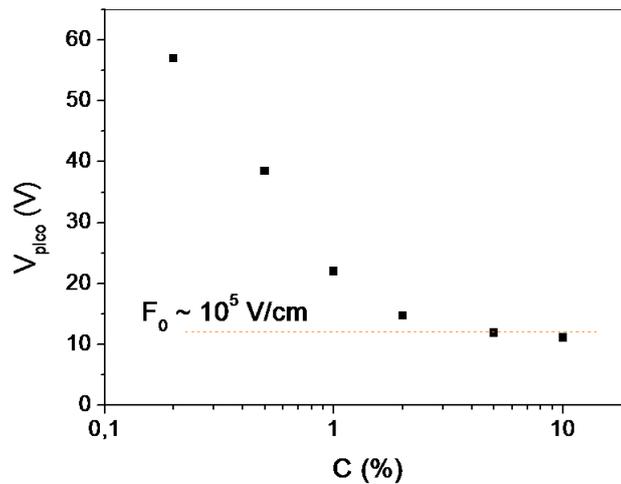


Figura 48 – Gráfico da tensão em que ocorre a máxima corrente elétrica obtido de PLECs contendo diversas concentrações de sal.

As amostras contendo menos de 2 % de sal, correspondente a 0,1 íons por unidade monomérica do polímero semiconductor (0,1 íons/u.r.), apresentaram curvas características sem a presença de simetria elétrica (apresentaram retificação). Para concentrações de sal superiores a essa mínima, as PLECs apresentaram simetria elétrica e um regime ôhmico em baixas tensões, que não ocorreu em PLECs contendo concentrações de sal inferiores a 2 %. Para concentrações iguais ou superiores a esse limite, os dispositivos apresentaram corrente elétrica uma ordem de grandeza superior à observada nas demais amostras, contendo menos de 2 % de sal. Para concentrações de sal superiores a esta, as PLECs apresentaram

alta condutividade elétrica, na ordem de 10^{-6} S/cm, no regime ôhmico de alta tensão. As tensões de operação obtidas pelas medidas de luminância, apresentadas na figura 47, demonstram invariância em relação à concentração de sal e valor médio de $3,6 \pm 0,7$ V.

O campo elétrico em que ocorre a máxima corrente elétrica foi determinado através das curvas características como sendo da ordem de 10^5 V/cm, para concentrações de sal superiores à crítica e ainda maior para concentrações inferiores, como mostra figura 48. Nessa figura, observa-se uma tensão de pico que cresce quanto menor é a concentração de sal utilizada na fabricação da PLEC.

Nesta seção, demonstramos a existência de uma concentração de sal crítica, a partir da qual as PLECs apresentam simetria elétrica e alta condutividade (10^{-6} S/cm). Para concentrações de sal inferiores à crítica, as PLECs não apresentam simetria elétrica e nem o regime ôhmico em baixas tensões. A tensão de operação das PLECs foi determinada como invariante à concentração de sal, com valor médio de $3,6 \pm 0,7$ V.

4.1.3 Dependência com a concentração de polímero semicondutor

As amostras G-C2B-E2 a G-C25B-E2 foram processadas de tal maneira que, ao se reduzir a concentração de eletrólito polimérico na blenda, a concentração de sal se mantém superior à mínima (2 %). Com essas amostras, pudemos avaliar a condutividade elétrica dos dispositivos em função da concentração de polímero semicondutor. Na figura 49, apresentamos os resultados de caracterização em regime estacionário das amostras em temperatura ambiente.

Em polarização direta, o dispositivo que apresentou maior corrente elétrica foi o que conteve 13 % do eletrólito, valor correspondente a 5 % de sal. Esse dispositivo PLEC alcançou emissão superior a 5.000 cd/m² e eficiência externa de aproximadamente 1 lm/W

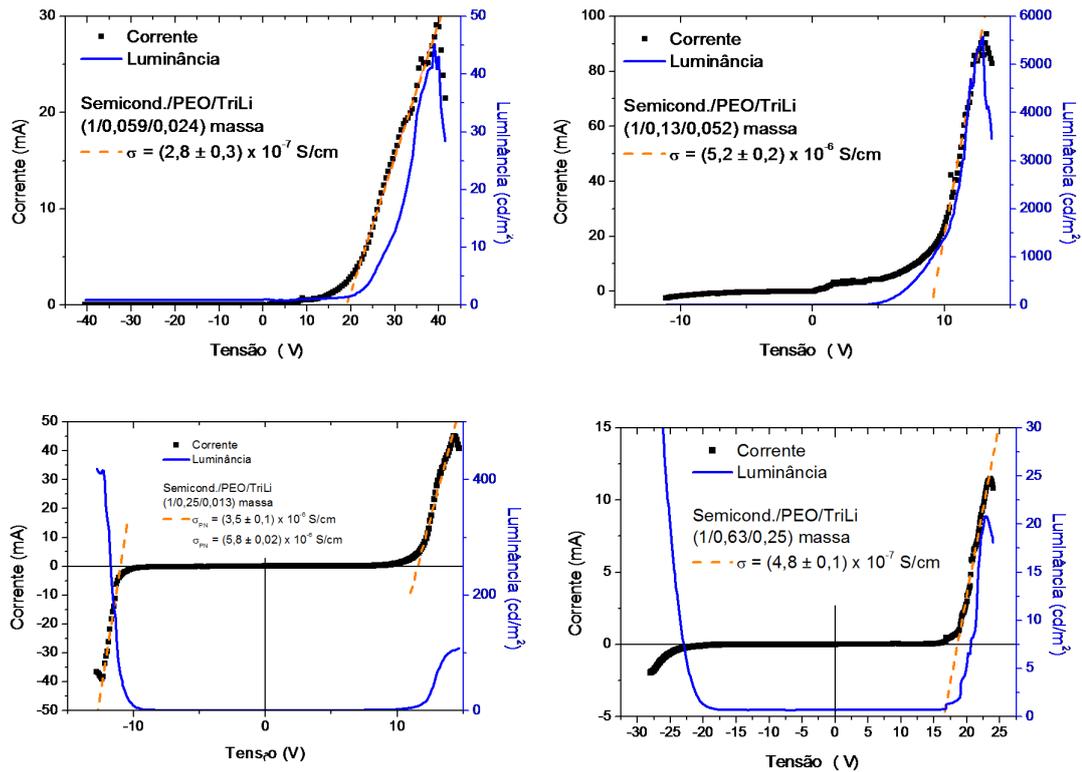


Figura 49 – Curvas de caracterização em regime estacionário obtidas de amostras com diferentes concentrações de eletrólito em relação ao semicondutor.

em 10 V. Com o aumento da concentração de eletrólito (redução da concentração de polímero semicondutor), a corrente elétrica dos dispositivos diminuíram, sendo reduzidas a poucas dezenas de mA. A figura 50 apresenta os gráficos da condutividade elétrica dos dispositivos, obtidos pelo ajuste da região ôhmica, em função da concentração em massa do semicondutor em relação à massa total do filme polimérico.

Há um aumento linear da condutividade elétrica para as concentrações superiores a 60 %. O dispositivo contendo 90 % de semicondutor, ou seja, aquele que possui quase o dobro da densidade de moléculas semicondutoras em relação à amostra G-C10 apresentou o dobro de corrente elétrica máxima (aproximadamente 100 mA), quando comparado às amostras de referência. Essas apresentaram I_{max} aproximadamente igual a 50 mA. Para os dispositivos contendo mais de 90 % de polímero semicondutor, a condutividade elétrica diminui muito, como mostra a figura 50. Nesse intervalo de concentração de polímero semicondutor, a concentração de sal cai de 5 % para 2,5 %. Deste modo, atribuímos tal queda de condutividade ao uso de concentração de sal inferior a limite, que neste caso foi alterada para aproximadamente 5 %, mantendo a razão crítica em torno de 0,1 íons/u.r.

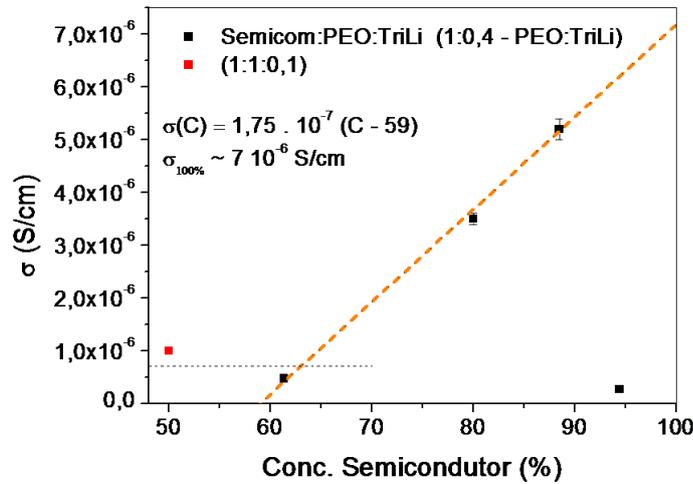


Figura 50 – Condutividade elétrica em função da concentração de semicondutor em relação à massa total do material polimérico.

4.1.4 Dependência com a temperatura

A seção a seguir apresenta os resultados obtidos da PLEC (G-C10-E2) caracterizada em regime estacionário, em diversas condições de temperatura. Na figura 51, apresentamos os resultados de caracterização em regime de excitação estacionária, onde as curvas características não apresentaram variação significativa em relação à variação de temperatura. A condutividade elétrica foi da ordem de 10^{-6} S/cm, a tensão de operação foi aproximadamente igual à energia da banda proibida e o campo elétrico no qual ocorre um máximo de corrente elétrica foi $(2,6 \pm 0,2) 10^5$ V/cm, em média.

A condutividade elétrica de uma PLEC dopada além da concentração crítica foi fracamente dependente da temperatura. O pico de corrente elétrica foi estabelecido como invariante à temperatura, ocorrendo em campo elétrico da ordem de 10^5 V/cm.

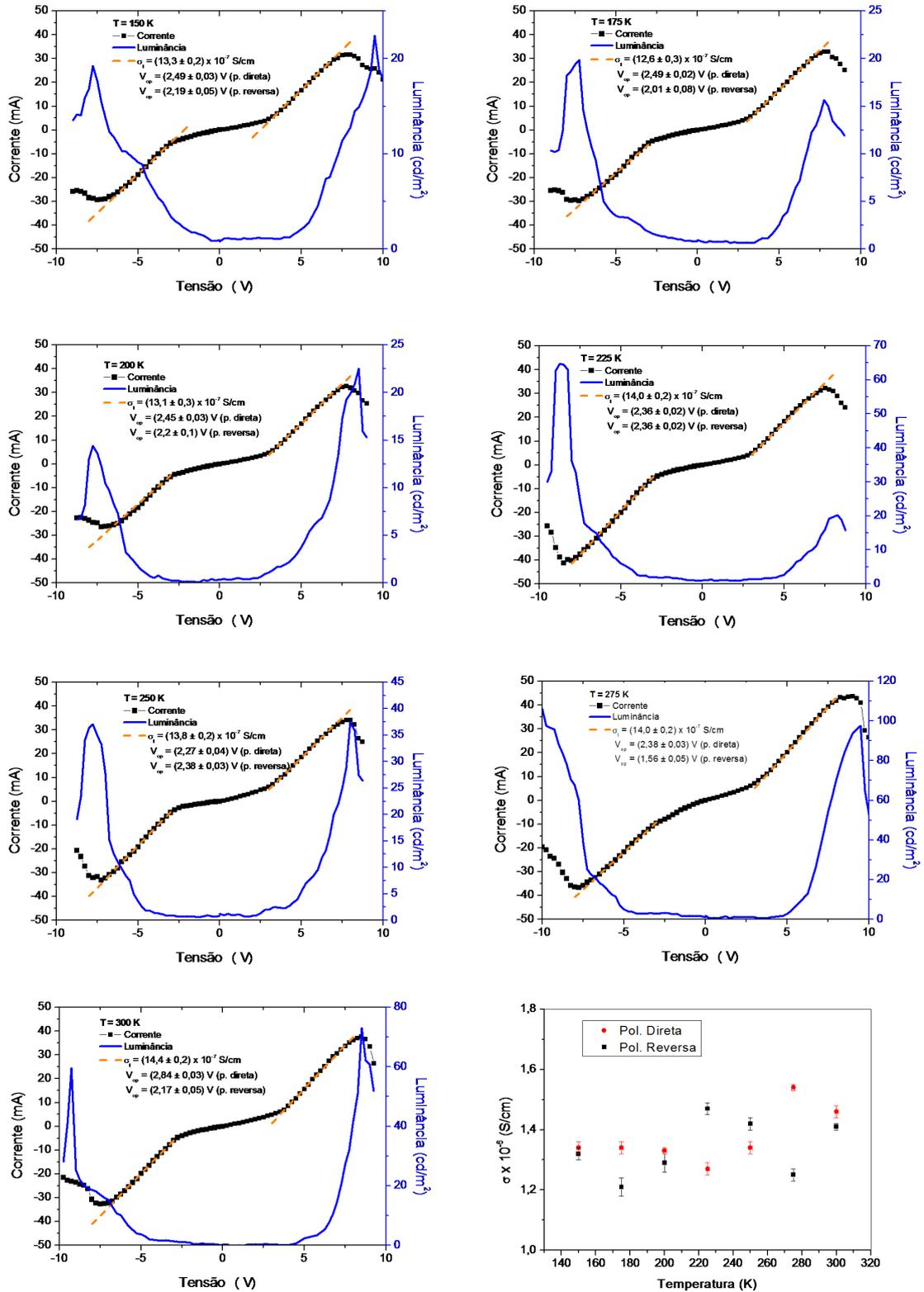


Figura 51 – Medidas de caracterização em regime estacionário, feitas em diversas temperaturas com uma amostra com 200 nm de espessura e 10 % de sal.

4.1.5 PLECs com polímeros semicondutores distintos: ADS-BE, ADS-GE e ADS-RE.

Os resultados de caracterização em regime estacionário das PLECs com diversos polímeros semicondutores, que emitem luz vermelha, verde ou azul estão apresentados nesta seção. Para o polímero emissor de luz na cor verde, a tensão de operação foi obtida pelos gráficos de luminescência de diversas amostras como sendo de aproximadamente 3,5 V. Para as amostras contendo polímeros semicondutores emissores de luz vermelha e azul, a tensão de operação foi obtida pelo gráfico de luminescência de nove dispositivos idênticos, como mostra a figura 52, como sendo de 3,3 V e 4,1 V respectivamente.

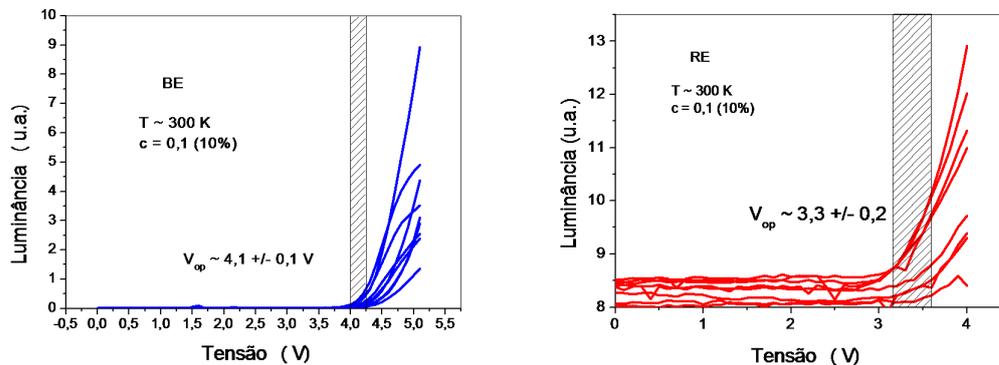


Figura 52 – Tensão de operação dos dispositivos com semicondutores emissores de luz azul e vermelha.

A tensão de operação, em função da energia da banda proibida do semicondutor (tabela 4), apresentou uma relação de dependência diretamente proporcional. Entretanto, os valores absolutos da tensão de operação de cada um dos dispositivos foram em torno de 1 V superiores à energia da banda proibida. Na figura 53, apresentamos as curvas características obtidas pelas PLECs assinaladas, em temperatura ambiente, pela técnica de excitação estacionária. E ainda os valores de condutividade obtidos pelo ajuste dessas curvas: $2,28 \cdot 10^{-7}$ S/cm para a PLEC do ADS-RE; $5,25 \cdot 10^{-7}$ S/cm para a PLEC do ADS-BE; e $1,84 \cdot 10^{-6}$ S/cm para PLEC do ADS-GE.

O campo elétrico associado ao pico de corrente foi aferido em $7,3 \times 10^5$ V/cm para a

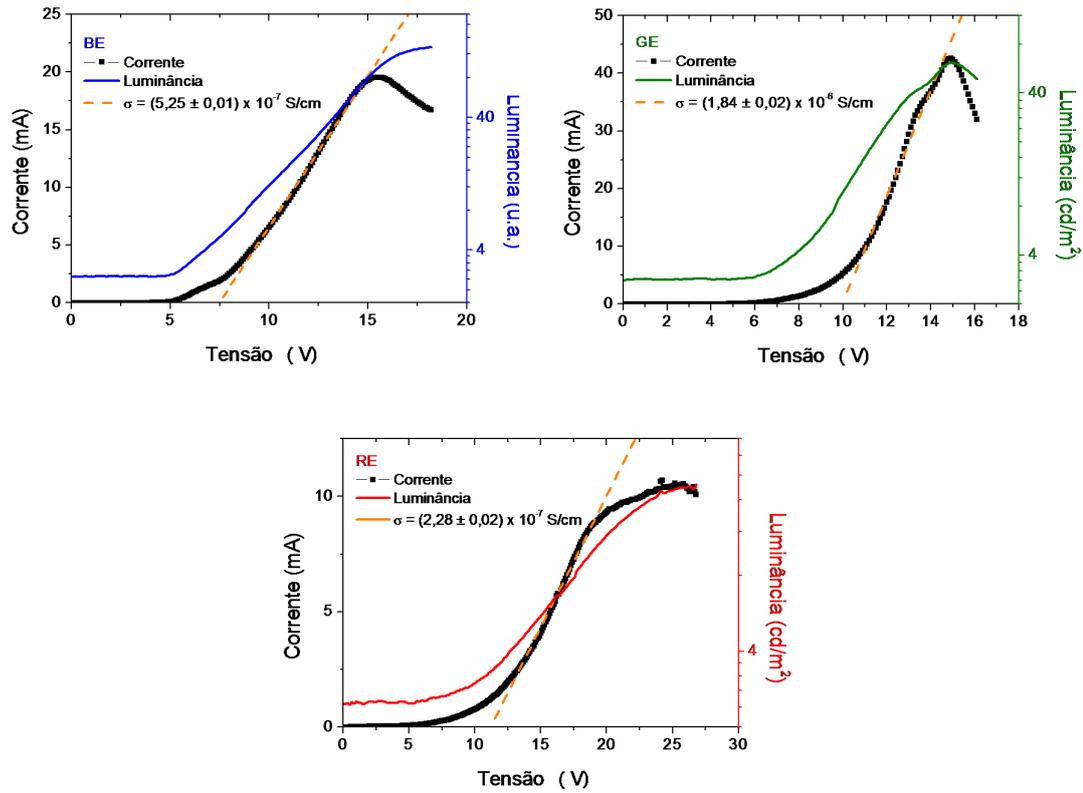


Figura 53 – Curvas características das PLECs contendo distintos semicondutores em regime estacionário.

PLEC emissora de luz azul, $7,4 \times 10^5 \text{ V/cm}$ para a PLEC emissora de luz verde e $6,4 \times 10^5 \text{ V/cm}$ para a PLEC emissora de luz vermelha.

Nesta seção, apresentaremos os resultados experimentais obtidos das PLECs fabricadas com polímeros semicondutores distintos; emissores de luz azul, verde e vermelha e com diversas concentrações do polímero emissor de luz verde. As tensões de operação dos dispositivos apresentaram proporcionalidade direta à energia da banda proibida, entretanto, apresentaram valor absoluto em torno de 1 V superior ao esperado segundo o modelo de poagem eletroquímica. O campo elétrico associado ao máximo de corrente elétrica foi obtido invariante à mudança de material semicondutor, sendo da ordem de 10^5 V/cm .

4.2 Apresentação da caracterização AC das PLECs no estado estacionário

Nesse tópico, mostraremos os resultados de uma série de medidas de condutividade AC, feitas com os dispositivos PLECs e com o polímero ADS-GE. Tais medidas complementarão, como veremos no capítulo seguinte, a discussão sobre o processo de injeção de portadores eletrônicos pelos eletrodos. E ainda darão suporte à hipótese de que existem, nas medidas I-V – para valores relativamente baixos de tensão – a injeção de portadores pelos eletrodos e a conseqüente formação de eletrodos virtuais próximos às interfaces, mas já no interior da camada semicondutora. Nesse caso, a tensão de excitação AC foi de 50 mV (rms), sendo, portanto, bem inferior aos de DC superpostos.

A figura 54 apresenta os espectros de medidas AC da PLEC G-C10-E3, com concentração salina de 10 %, quando excitada com diversos sinais DC, todas realizadas em 300 K. Nos diagramas de *Argand*, contidos nesta figura, é possível identificar dois semicírculos correspondentes a dois regimes de operação distintos: um em baixa frequência e outro em alta frequência. Conforme o sinal DC aumenta, a condutividade em baixas frequências também é elevada, tornando-se muito próxima à condutividade em altas frequências e a componente real da condutividade se torna praticamente independente da frequência. Nessa situação, apenas um semicírculo é identificado nos diagramas de *Argand*.

Foram efetuados, também, experimentos onde fixamos a frequência AC e variamos o sinal DC. Usamos as seguintes frequências: 1 Hz; 10 Hz; 100 Hz; 1 kHz e 10 kHz, apresentados na figura 55. As condutividades elétricas da PLEC, determinadas por esse procedimento experimental, foram análogas as obtidas pela caracterização DC. Observamos que há três regiões de condutividade: um patamar para baixos valores de tensão DC (abaixo de 3 V), outro para altos valores (acima de 6 V) e um crescimento de condutividade em valores intermediários. Os valores de condutividade do primeiro patamar variaram de aproximadamente 3×10^{-11} S/cm, para a medida de 1 Hz até 1×10^{-8} S/cm, para 10 kHz. Já os valores do segundo patamar praticamente não se alteraram, ficando em torno de 5×10^{-5} S/cm.

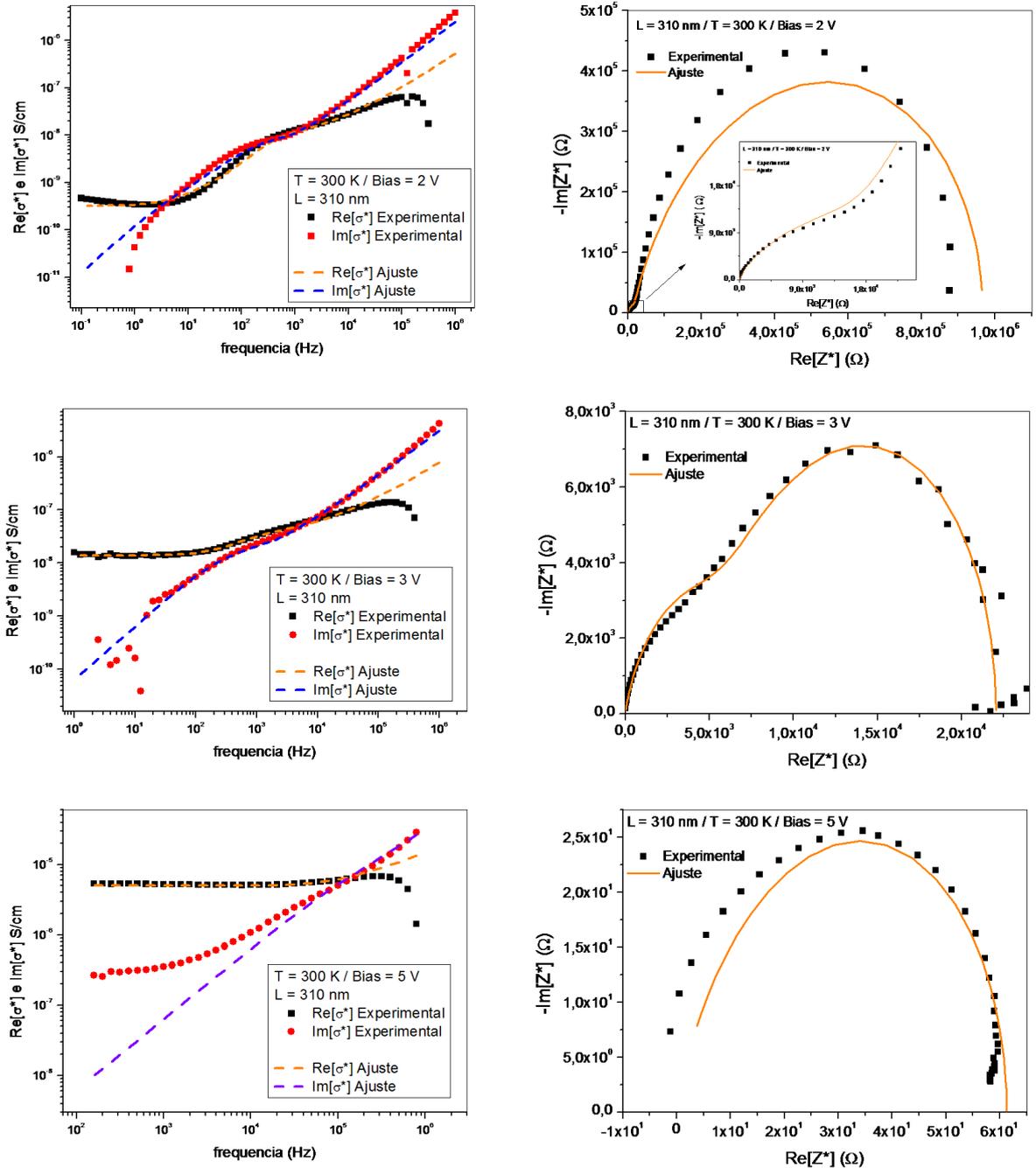


Figura 54 – Espectro de impedância de uma PLEC no estado estacionário.

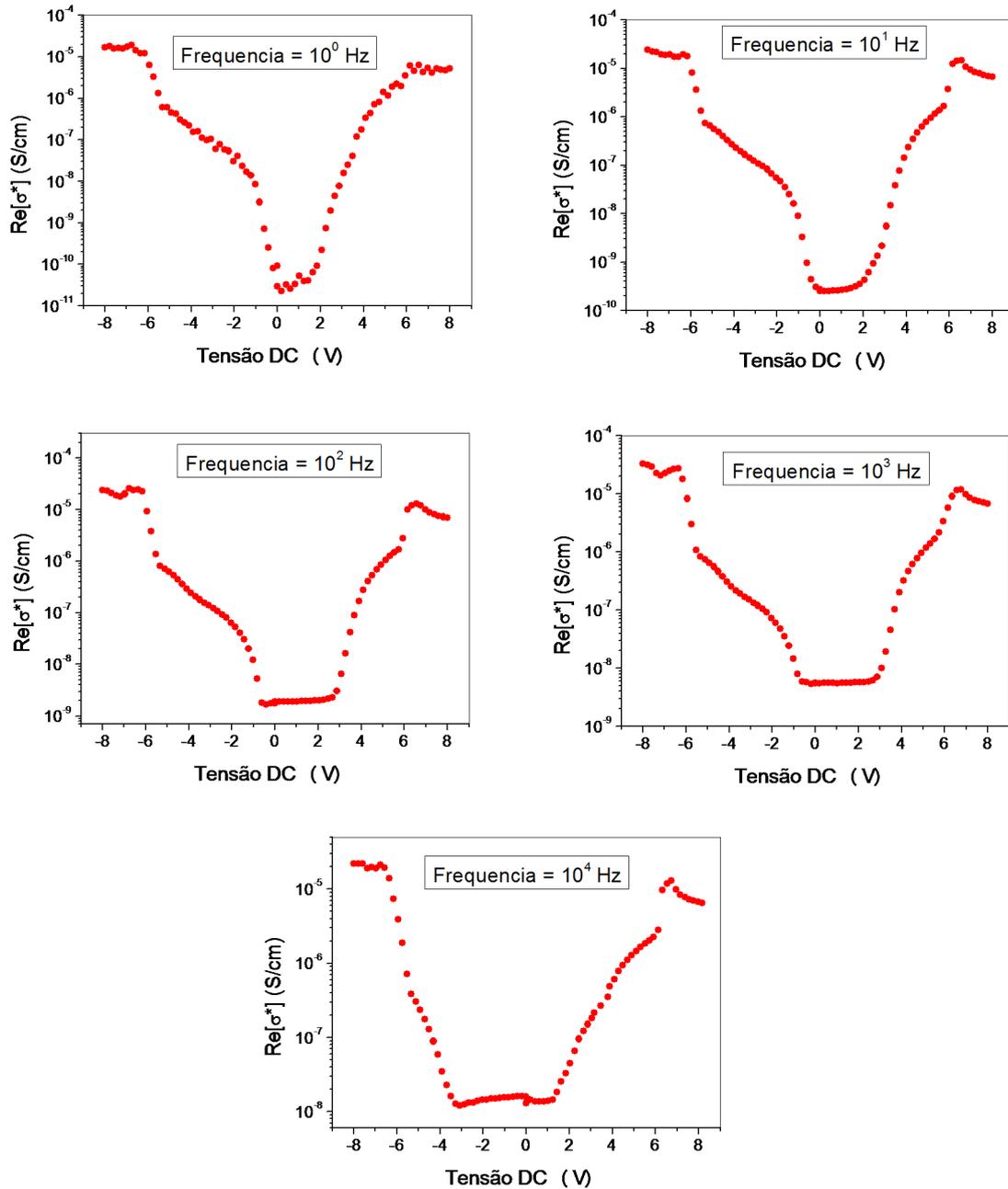


Figura 55 – Magnitudes das componentes reais da condutividade elétrica da PLEC G-C10-E2, excitada com sinais AC com diversas frequências.

4.3 Variação da corrente elétrica das PLECs no tempo

No sentido de avaliar a resposta luminescente de uma PLEC em relação ao tempo, simultaneamente à sua resposta elétrica, utilizamos uma montagem experimental descrita no capítulo 3. Com esse recurso, foi possível a excitação alternada ou pulsada das PLECs e a aferição tanto da corrente elétrica quanto da luminância obtida pelos dispositivos em função do tempo.

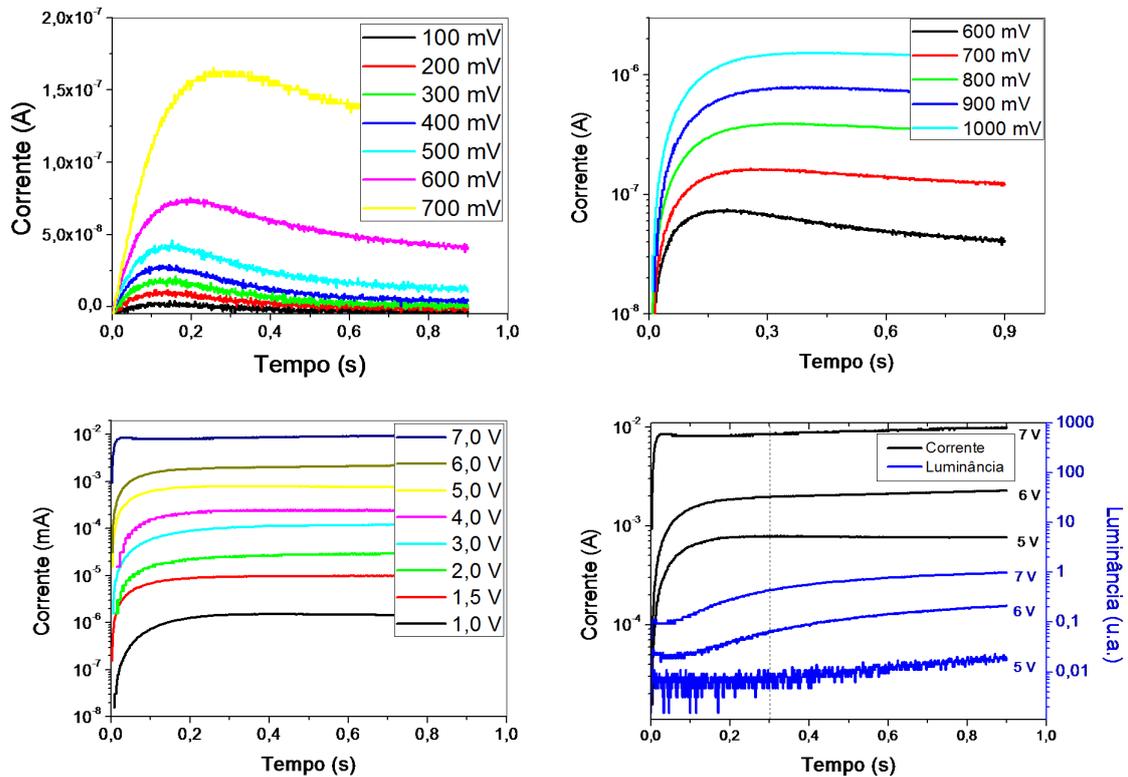


Figura 56 – Resposta de uma PLEC com aproximadamente 300 nm de espessura, que contém 10 % de sal, excitada por uma função pulso de 0 V a 8 V e frequência de 0,5 Hz.

A caracterização elétrica de uma PLEC contendo 10 % de sal (G-C10-E3) foi obtida com o sinal quadrado de largura 1 s e pulsado em 0,5 Hz. A intensidade da onda quadrada foi definida entre 0 V e V_p , onde V_p variou de 100 mV a 7 V. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 56. Nota-se que, para V_p inferior a 800 mV, a corrente elétrica aumenta nos primeiros décimos de segundo, atinge um máximo e, em seguida,

decai lentamente. Para valores muito pequenos de V_p (abaixo de 200 mV), a corrente tende a zero antes de 1s. Para tensões acima de 700 mV, o comportamento de $I(t)$ é ligeiramente diferente: a corrente sobe nos instantes iniciais e tende assintoticamente a um valor estacionário. A dependência da corrente estacionária com o valor de V_p é enorme. Essa corrente é próxima a $1 \mu\text{A}$ para $V_p = 1\text{V}$, atingindo 10 mA para $V_p = 7\text{V}$.

A figura 57 mostra a resposta de corrente no tempo para $V_p = 0,5 \text{ V}$ em três pulsos consecutivos. Observamos a subida da curva de corrente como resposta a V_p aplicada, seguida de um decaimento até atingir o valor estacionário. Damos o nome de corrente de polarização a esse transiente. Curto-circuitando-se a PLEC observamos o transiente no sentido oposto, aqui denominado de despolarização da PLEC. Esse transiente de corrente será interpretado, no capítulo seguinte, como sendo devido à migração iônica no interior da PLEC.

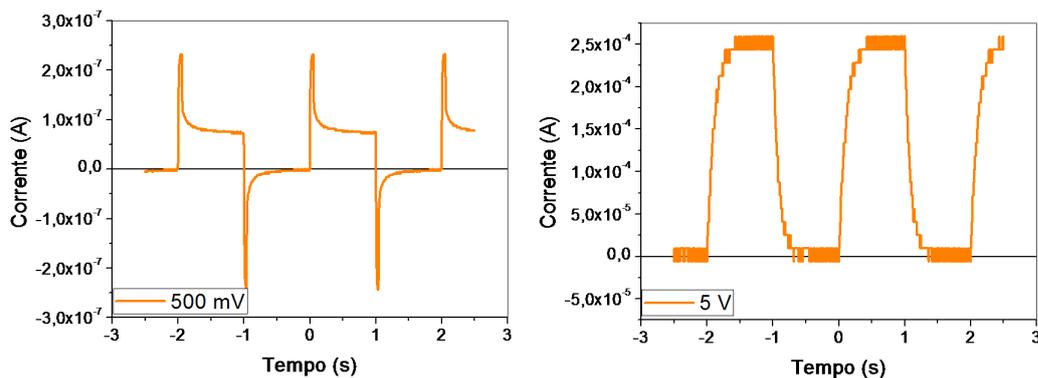


Figura 57 – Resposta de uma PLEC com aproximadamente 300 nm de espessura contendo 10 % de sal, excitada por uma função pulso de 500 mV (esquerda) e 5 V (direita) ambas com frequência de 0,5 Hz.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Este capítulo discute os resultados apresentados no capítulo anterior. Muitas das análises realizadas levarão em conta os modelos de transporte elaborados para as PLECs já publicados na literatura científica. Os trabalhos mais destacados sobre os fenômenos de transporte são o de injeção auxiliada por carga espacial e o de transporte por difusão (ED) (10); o de dopagem eletroquímica (ECD) (11–13) e os atuais trabalhos que propõem que cada um desses modelos são limites de uma abordagem mais geral (9, 14). A discussão do estado transiente, no qual a corrente elétrica que flui através de uma PLEC varia ao longo do tempo, será discutido segundo o tratamento dado por Shin e colaboradores (47).

É importante nessa discussão enfatizar mais uma vez que a vantagem dos dispositivos LECs sobre os LEDs está no fato de primeiro eliminar (ou minimizar) o efeito das barreiras de potenciais nas interfaces eletrodo/blenda. Esse efeito ocorre porque a camada ativa é constituída de uma mistura do polímero eletrônico luminescente com um polímero iônico (eletrólito sólido). Este último contribui com íons que, ainda em baixos valores de campo elétrico, concentram-se nas interfaces, fazendo com que as linhas de campo fiquem confinadas nas interfaces eletrodo/semicondutor.

Para isso, os cátions são arrastados pelo campo até bem próximo ao cátodo e ali formam um plano de cargas positivas, como um eletrodo de um capacitor cuja espessura é muito fina. Semelhante efeito ocorre na interface oposta, com um plano de ânions próximo ao ânodo. Esse aumento de campo elétrico nas interfaces estimula a injeção de buracos de um lado e de elétrons do outro, fenômeno que se torna cada vez maior à medida que a voltagem externa aplicada aumenta. Com isso, o bloqueio de portadores devido às barreiras de potencial (função trabalho do eletrodo menos potencial de ionização do semicondutor, no ânodo e afinidade eletrônica do semicondutor menos função trabalho do eletrodo, no cátodo) é minimizado e, no lugar de eletrodos bloqueantes, teremos, preferencialmente, os contatos ôhmicos. Esse efeito não depende, ou depende muito pouco, da espessura da camada ativa. Nos tópicos abaixo discutiremos os efeitos de alguns parâmetros sobre o desempenho das PLECs, através de análises dos resultados apresentados no capítulo

anterior.

5.1 Propriedades elétricas das PLECs ADS-GE

A simetria nas curvas I-V, observada pelas medidas experimentais feitas em nossas PLECs, é um indício de que as propriedades do estado estacionário desses dispositivos são independentes dos eletrodos. Sendo as funções-trabalho dos eletrodos empregados distintas (ITO $\sim 5,1$ eV e Al $\sim 4,2$ eV), era de se esperar uma assimetria na curva I-V, ao se inverter a polaridade da tensão aplicada, como ocorre na operação de um PLED (figura 58). No entanto, para valores relativamente pequenos de tensão (abaixo de 4 V), o que se observa é um comportamento ôhmico e simétrico do dispositivo.

Para tensões baixas, a injeção de portadores eletrônicos é desprezível e a corrente registrada é causada pelo movimento de íons em direção aos eletrodos, como revelado pelos resultados apresentados no capítulo 4.3. Então, os íons acumulam-se junto aos eletrodos (cátions junto ao cátodo e ânions junto ao ânodo), criando ali na interface um campo elétrico que aumenta com a tensão externa aplicada. No volume da camada ativa, a corrente é, preferencialmente, devido ao movimento dos íons. Nas interfaces é devido corrente de deslocamento ($\epsilon \frac{\partial F}{\partial t}$), até que o campo seja suficientemente intenso para atrair cargas dos eletrodos para o interior do semiconductor. Até o início do processo de eletroluminescência, a corrente varia linearmente com a voltagem, como mostra o resultado da figura 41. O processo de injeção pode ocorrer já durante a formação dos planos de cargas iônicas, mas a formação desse plano de cargas se esgota num valor de tensão, aqui denominado de tensão de operação V_{op} . Para o dispositivo feito com o polímero ADS-GE, o esgotamento se dá em torno de 3,5 V. É importante ressaltar que a V_{op} é também coincidente com o início da luminescência do dispositivo. Durante esse processo, ocorre o fenômeno de dopagem tipo-p, próximo ao ânodo e tipo-n, próximo ao cátodo. Essa dopagem se dá próxima aos eletrodos, em tensões baixas e se estende

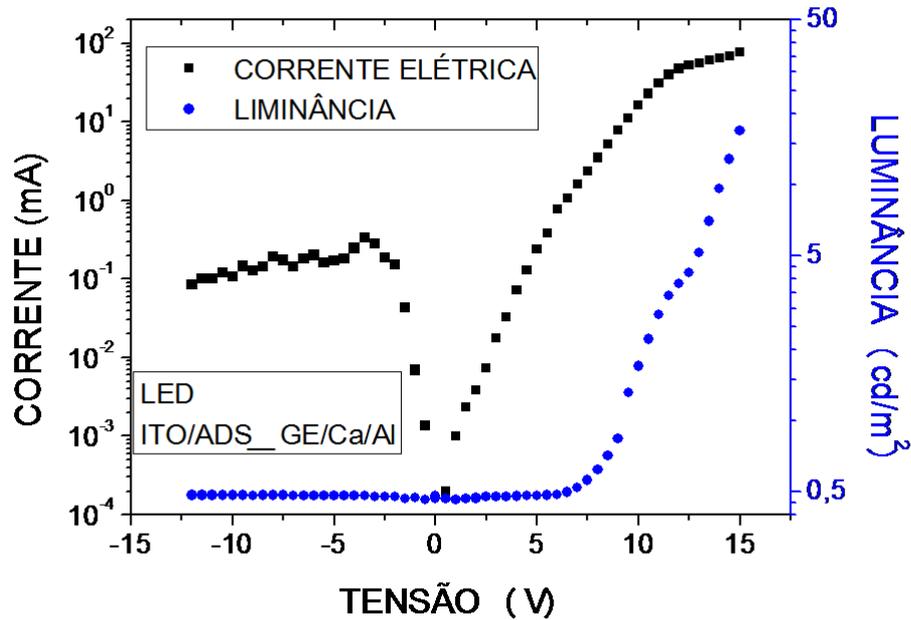


Figura 58 – Curva característica I-V de um PLED do polímero ADS-GE com eletrodos de ITO e Ca revestido com Al.

ao interior do dispositivo à medida que a voltagem aumenta. Na V_{op} , as regiões n e p encontram-se, formando ali uma junção PIN (p-isolante-n).

Esse é o fenômeno denominado na literatura por dopagem eletroquímica (ECD) (11–13). Para tensões superiores a V_{op} , ou seja, após a formação da junção PIN, a corrente medida volta a aumentar linearmente com a tensão externa, embora o dispositivo fique mais condutivo. Esse aumento de condutividade deve-se ao preenchimento das armadilhas iônicas, como representado na figura 17, fato confirmado pelo resultado apresentado na figura 18. Deve-se destacar que há uma região de transição na curva I-V, entre os dois regimes lineares, ainda que numa faixa muito estreita de tensão. Outro fato a se evidenciar é a boa simetria observada entre ambas as polaridades da tensão aplicada.

A condição de contatos ôhmicos é assumida no modelo de dopagem eletroquímica onde a resposta da PLEC é descrita por uma junção PIN (11). Segundo este modelo, a condutividade elétrica das camadas dopadas é alta e a passagem de corrente elétrica é limitada pela camada isolante. Conforme a PLEC é excitada com tensões próximas a $V_{op} = \frac{E_g}{e}$, a corrente elétrica que flui pelo dispositivo cresce exponencialmente com a tensão de excitação (12). Esse crescimento de corrente leva à conclusão de que há uma diminuição na resistência da camada isolante à medida que a tensão aumenta.

As curvas características das nossas PLECs apresentam, portanto, dois regimes ôhmicos: um abaixo e outro acima de V_{op} , além de uma região intermediária em torno de V_{op} . Como já foi mencionado, a condutância do dispositivo acima de V_{op} é maior do que na região das tensões inferiores a V_{op} . Como a luminescência inicia-se em V_{op} , concluímos que o fenômeno de recombinação (extinção do éxciton) não acontece na região ôhmica abaixo de V_{op} , mas aumenta consideravelmente durante o segundo regime ôhmico.

DeMello e colaboradores desenvolveram um modelo que explica a condução elétrica na região de baixas tensões, isto é, abaixo de V_{op} . De acordo com o modelo de ED para as tensões inferiores a 1 V, a corrente é explicada pelo movimento dos íons que se acumulam na interface formando a dupla-camada. A injeção de portadores ocorre somente acima de 1,4 eV. A partir de então, o transporte é controlado pela difusão dos elétrons e dos buracos que passam a ser injetados pelos eletrodos. Isso porque, o campo ficaria todo concentrado na dupla-camada, sendo quase nulo no interior da camada semicondutora. No entanto, esse modelo não prevê os dois regimes ôhmicos e a região de transição, anteriormente citados.

Na tese em questão, não só nossos resultados mostram que há um limite de crescimento da corrente elétrica na segunda região ôhmica, mas evidenciam que tal limiar ocorre devido à limitada capacidade de recombinação dos portadores eletrônicos na região isolante da PLEC. Entretanto, o que observamos é que uma vez atingido esse limite, a corrente passa a decair com o aumento de tensão. Definimos, nessa pesquisa, o ponto de pico de corrente V_{pico} . Esse limite de corrente foi previsto teoricamente no modelo da dopagem eletroquímica (13) como resultado da condição na qual ocorre o máximo preenchimento de armadilhas iônicas (13) e a máxima recombinação de portadores eletrônicos.

5.1.1 Dependência com a espessura

A V_{op} dos dispositivos de diversas espessuras foi invariante, valendo aproximadamente 3,5 V, o que corrobora a descrição das propriedades dos dispositivos pelo modelo de dopagem eletroquímica (como mostra a figura 44). Para tensões superiores à citada, ocorre eletroluminescência nas PLECs, o que significa que portadores eletrônicos injetados no interior do semiconductor recombinam-se ao mesmo tempo em que forma-se a junção PIN, como é discutido em trabalho recente (14). Nessa condição de operação, a queda de potencial nesta região fica aproximadamente igual à V_{op} , independentemente de qual seja a corrente elétrica que flui pelo dispositivo.

No início da operação, devido ao movimento das frentes de dopagem, podemos inferir que a diferença de potencial (ddp) se estabelece nas duplas-camadas e a migração dos portadores eletrônicos se dá por difusão.

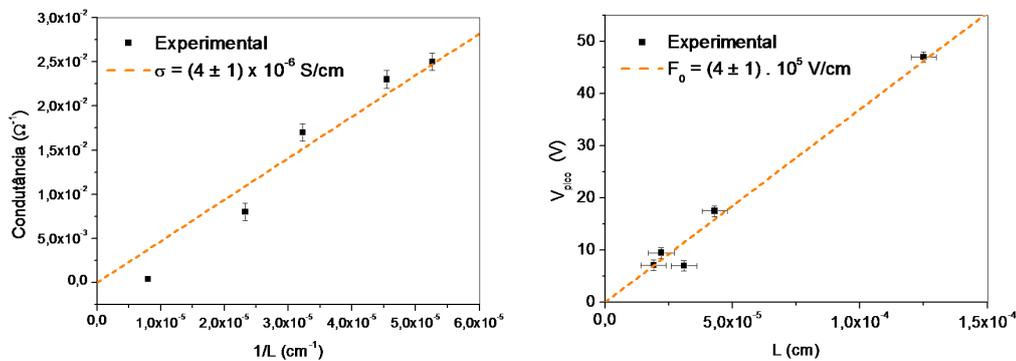


Figura 59 – Resultados da condutância (esquerda) e da tensão de pico (direita) obtidos de dispositivos com camadas ativas de diversas espessuras apresentados graficamente.

Quando as frentes se encontram, a ddp concentra-se na junção por essa região ser isolante em relação às regiões dopadas. Acima da V_{op} , igual a $\frac{E_g}{e}$, o excesso de tensão passa a ser distribuído em todo volume da camada semicondutora. Da figura 43, obtém-se que a condutância na região de tensão acima de V_{op} aumenta com o inverso da espessura, como mostra a figura 59 (esquerda). Prova-se, assim, que a condutividade do dispositivo mantém-se constante e valendo em torno de $4 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$. Por outro lado, o valor V_{pico}

é proporcional à espessura da camada semicondutora, como mostra a figura 59 (direita). Ou seja, estabelece um valor constante de campo elétrico, que foi estimado ser da ordem de 10^5 V/cm.

5.1.2 Dependência com a concentração de sal

Os resultados experimentais obtidos das PLECs fabricadas com blendas contendo diversas concentrações salinas revelam a existência de uma concentração crítica em 2 % de sal (Figura 46). Para concentrações iguais ou superiores a esse limite, os dispositivos apresentaram corrente elétrica uma ordem de grandeza superior às observadas nos demais dispositivos. Além disso, as PLECs contendo mais de 2 % de sal apresentaram simetria elétrica enquanto as que continham quantidades menores de sal apresentaram retificação tipo diodo. Ou seja, abaixo de 2 % de sal, os dispositivos comportaram-se mais como PLED do que como PLEC. Assim, é possível estabelecer que: acima da concentração crítica de sal, as PLECs fabricadas operaram por dopagem eletroquímica, enquanto os dispositivos contendo quantidades menores de sal operaram por injeção auxiliada por carga espacial. Este resultado é coerente com o fato de que a operação por injeção auxiliada por carga espacial se dá em condição de baixa injeção de portadores eletrônicos e, nesse caso, a PLEC deve apresentar baixa corrente elétrica. Na condição de operação por dopagem eletroquímica, a PLEC deve apresentar corrente elétrica superior, já que os contatos são ôhmicos e não limitam o fluxo de cargas eletrônicas. Para concentrações de sal superiores a 2 %, as PLECs apresentaram condutividade da ordem de 10^{-6} S/cm na região acima de V_{op} .

Para dispositivos com menos de 2 % de sal, o regime ôhmico abaixo de V_{op} não é observado. Nesse caso, não observa-se a simetria elétrica e, portanto, não ocorre luminescência em tensões reversas. Além disso, esses dispositivos são mais resistivos, com condutividade na região acima de V_{op} inferior a 10^{-6} S/cm. Entretanto, observa-se que a condutividade

varia de acordo com a concentração de sal, o que não ocorre nas concentrações superiores a 2 %.

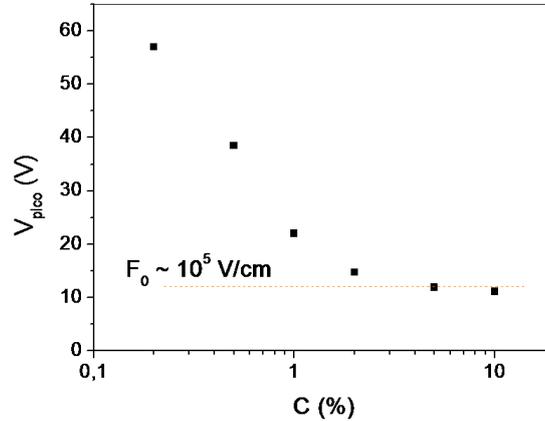


Figura 60 – Tensão elétrica para a qual ocorre máxima corrente elétrica nas PLECs contendo diversas concentrações de sal.

Assim, os resultados obtidos das PLECs contendo menos de 2 % de sal confirmam as propostas mais recentes para a operação de tais dispositivos, ou seja, a dopagem eletroquímica se dá concomitantemente à injeção auxiliada por carga espacial (14). Vale ressaltar que a injeção auxiliada por carga espacial é predominante nas condições de baixa corrente elétrica e a operação por dopagem eletroquímica é predominante nas condições de alta injeção.

O potencial V_{pico} é muito alto nos dispositivos de baixa concentração, valendo perto de 60 V para 0,2 %, e decai à medida que a concentração aumenta (ver figura 60). No entanto, esse valor estabiliza-se para concentrações superiores a 2 % num patamar de aproximadamente 10 V, como mostra a figura 60, corroborando a idéia de que para baixas concentrações de sal ocorre queda de potencial nas interfaces.

A concentração crítica de sal (2 %) corresponde, no caso de total dissociação iônica, a 0,1 íon por unidade repetitiva do polímero eletrônico (0,1 íon/u.r.). Apesar de não termos como avaliar o índice de dissociação iônica, essa razão é semelhante à obtida por Matyba e colaboradores (15). Deste modo, estabeleceremos que a concentração crítica é a mínima para que ocorra a formação de uma PLEC. Acima dessa concentração, o dispositivo pode ser compreendido como uma junção PIN com os contatos elétricos praticamente ôhmicos.

A figura 61 mostra as curvas de condutividade em função de V , em escala semi-logarítmica da tensão externa (σ - V) para três diferentes concentrações abaixo do valor crítico (0,2, 0,5 e 1,0 %). Observamos que para tensões positivas, a condutividade sobe

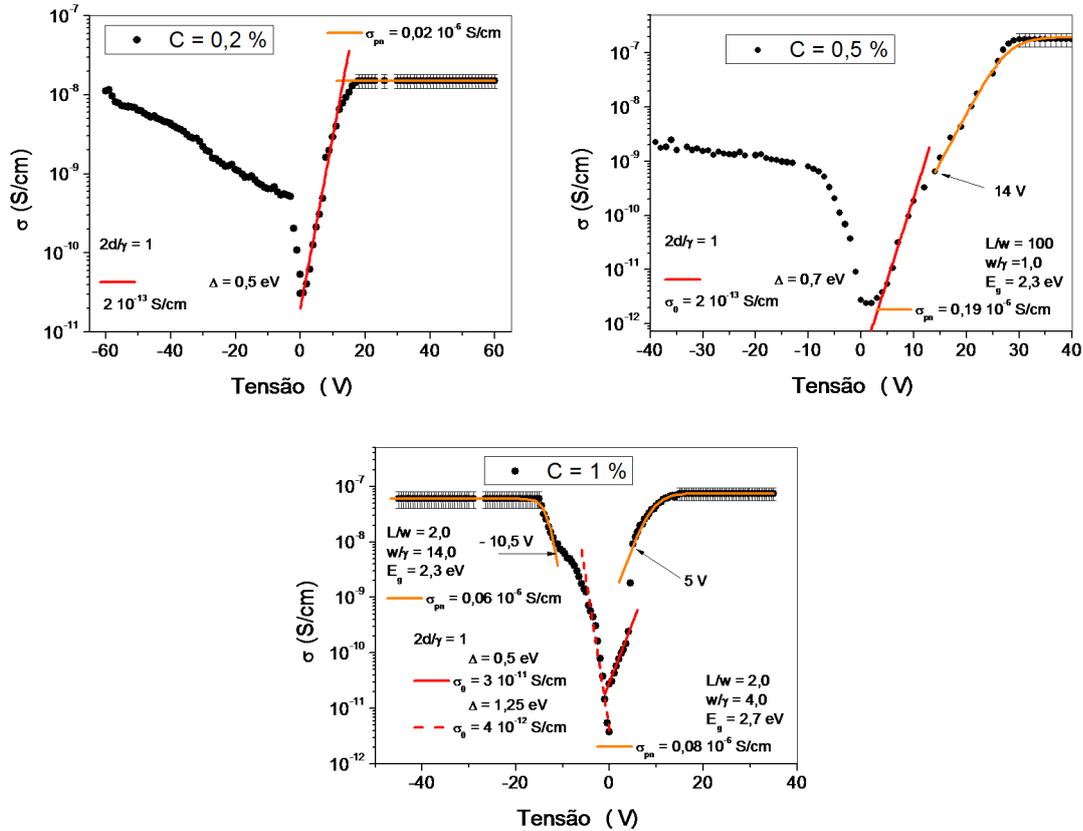


Figura 61 – Curva da condutividade elétrica das PLECs G-C02-E3, G-C05-E3 e G-C1-E3.

exponencialmente com a tensão para o dispositivo com 0,2 % de sal e que com o aumento da concentração salina essa dependência exponencial se divide em duas regiões exponenciais. A região entre as duas exponenciais desloca-se para valores menores de tensão quanto maior é a concentração de sal. Além disso, apesar de serem curvas não-simétricas, a assimetria tende a diminuir quanto maior é a concentração de sal.

Curvas σ -V para concentrações superiores a 2 % são mostradas na figura 62. A diferença em relação às anteriores é marcante, sobretudo nas simetrias agora exibidas e no aparecimento das três regiões de condutividade: a de condutividade constante abaixo de 2V, a de condutividade constante acima de 4V e a região intermediária de crescimento da condutividade. Outro fator a se destacar é que os valores de alta e de baixa condutividade pouco variam com o grau de concentração de sal. Contudo, em uma análise mais minuciosa da condutividade elétrica dos dispositivos na região de baixas tensões, é possível demonstrar que a condutividade elétrica desses dispositivos é exponencialmente crescente e ligeiramente assimétrica, como mostra a figura 63.

As características pontuadas estão em acordo com o modelo ED e, assim, são coerentes

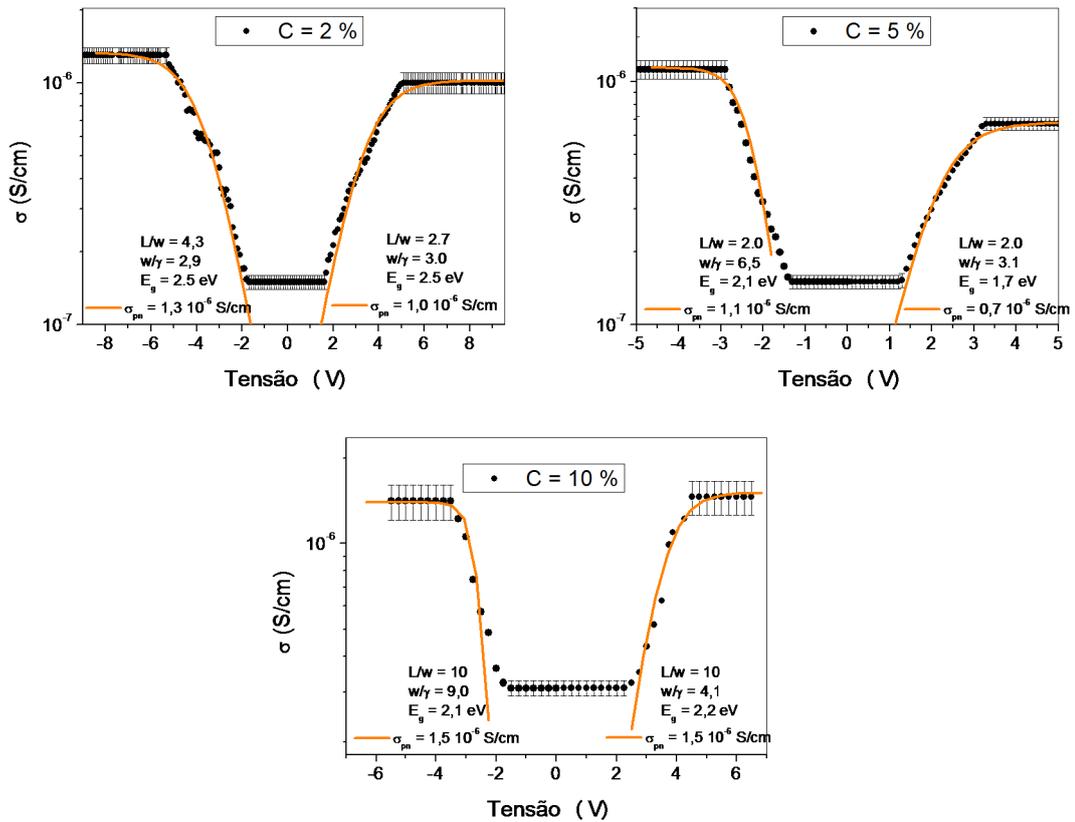


Figura 62 – Condutividade elétrica em função da tensão de excitação obtida das PLECs G-C2-E3, G-C5-E3 e G-C10-E2.

com os resultados do capítulo 4.3. Do resultado apresentado na figura 63, determinamos que o argumento do crescimento exponencial é inferior à unidade, de forma a justificar a aproximação ôhmica do regime em baixas tesões apresentada na figura 62 e 41.

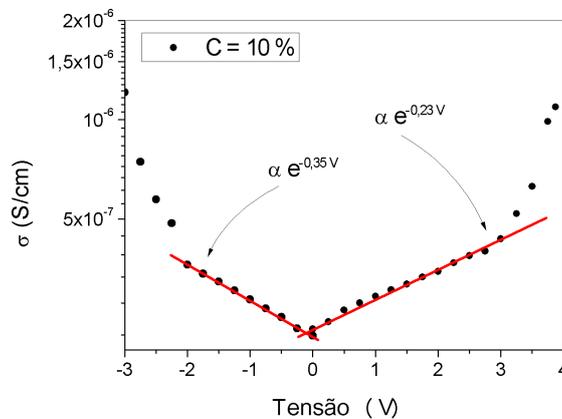


Figura 63 – Condutividade elétrica em função da tensão de excitação obtida das PLECs G-C10-E3 no regime de baixa tensão. Curva obtida diretamente do resultado experimental, sem a aproximação ôhmica.

5.1.3 Dependência com a concentração de polímero semiconductor

As curvas apresentadas na figura 49 mostram uma seqüência de medidas I-V em dispositivos ITO/ADS-GE-PEO-TriLi/Al, nas quais a concentração de sal junto ao PEO é máxima (cerca de 40 %) e a razão entre o PEO e o ADS-GE varia de 6:100 a 63:100. Em baixos valores da razão PEO/ADS-GE, o comportamento do dispositivo é, preferencialmente, de um LED, mas acima de 25:100, o comportamento de uma LEC é evidente.

A condutividade alcançada na região de tensão acima de V_{op} foi de $5,8 \cdot 10^{-6}$ S/cm para a razão 25:100, mas a V_{op} subiu para cerca de 10 V. Outro efeito interessante, apesar de paralelo ao foco desse trabalho, foi a constatação de um aumento extraordinário na luminância do dispositivo LED, na razão 13:100. Esse efeito não foi investigado com profundidade, mas pretendemos explorá-lo futuramente. A curva da figura 50 mostra que abaixo de 60 % em massa do polímero eletrônico, na camada semicondutora, sua condutividade é de aproximadamente 10^{-6} S/cm e pouco varia com essa concentração. Acima dessa concentração, entretanto, observa-se um aumento linear da condutividade, com a concentração atingindo $5 \cdot 10^{-6}$ S/cm para concentração de 90 % do polímero eletrônico.

5.1.4 Dependência com a temperatura

Nesse tópico, apresentamos a dependência da condutividade com a tensão e temperatura para dispositivos com concentração de sal acima de 2 %. Na figura 64, mostramos

duas dessas curvas, em escala semilogarítmica, para um dispositivo de concentração 10 %, nas temperaturas 150 e 300 K. No entanto, curvas muito semelhantes são obtidas para diversas temperaturas. A caracterização elétrica de uma PLEC, que apresentou simetria elétrica (acima de 2 % de sal), em diversas condições de temperatura, revelou, portanto, que as propriedades do dispositivo praticamente não se alteram com a temperatura. Deste modo, a quase invariância da condutividade elétrica do regime ôhmico observado em altas tensões com a temperatura corrobora a idéia de transporte de cargas através de camadas fortemente dopadas. A fraca dependência da condutividade na região de baixa tensão pode ser explicada caso o mecanismo de injeção ocorra por tunelamento, influenciando a condição de equilíbrio estabelecida com a difusão eletrônica.

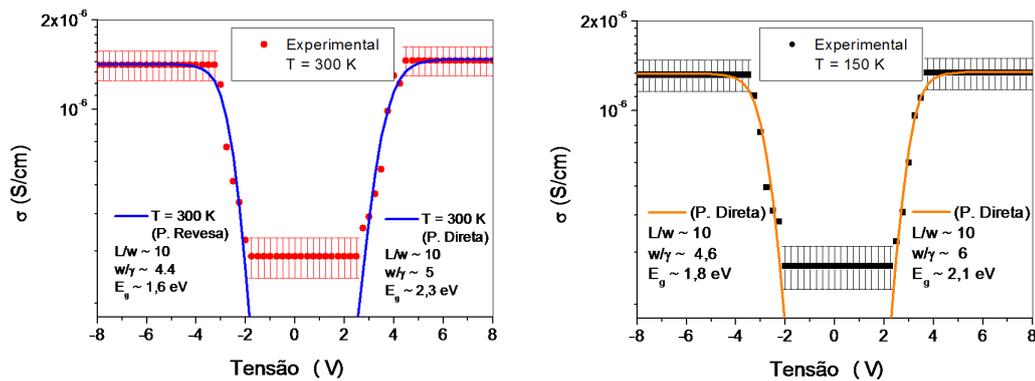


Figura 64 – Curvas de condutividade como função da tensão externa, obtidas da amostra G-C10-E3 em temperatura de 300 K (esquerda) e 150 K (direita).

A figura 64 destaca também o comportamento da região de transição entre as duas regiões ôhmicas das PLECs para diferentes temperaturas, que também foi praticamente invariante. A curva de condutividade tem uma forma de bacia devido à simetria das curvas σ -V. Essas curvas foram obtidas para um dispositivo com 10 % de sal. O primeiro efeito a notar-se é a pouca dependência da curva σ -V em relação à temperatura. A observação das curvas também permite pontuar que a região de transição situa-se entre 2 e 4 V. Portanto, a tensão de operação definida pela presente tese como sendo de, aproximadamente 3,5 V, é na verdade uma aproximação, já que não há um valor bem definido para essa tensão. Pela descrição que fizemos acima, também corroborada pela literatura, a região de transição está relacionada à formação da junção PIN. E, durante esse processo eletroquímico de dopagem, a condutividade aumenta cerca de uma ordem de grandeza.

5.2 PLECs com polímeros semicondutores ADS-BE, ADS-GE e ADS-RE

A figura 65 mostra a tensão de operação em função da energia proibida dos polímeros luminescentes ADS-RE, ADS-GE e ADS-BE, com concentração de 10 % de sal, estabelecendo ainda que essa dependência obedece uma relação linear. O valor 1,15 V que corta a ordenada V_{op} se explica pelo fato de que parte da tensão externa fica retida nas duplas-camadas e está relacionada à queda de potencial nas interfaces dos dispositivos para garantir a injeção de cargas.

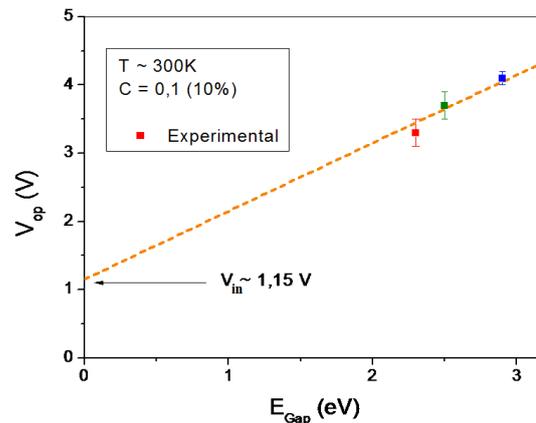


Figura 65 – Gráfico de V_{op} com função da energia da banda proibida do polímero semiconductor.

Os valores do gráfico são autoconsistentes, visto que a diferença obtida entre as coordenadas de cada ponto e o valor de V_{op} esperado pelo modelo ECD são coerentes com o tido em referência ao valor extrapolado zero para o gap eletrônico. Contudo, esse sobrepotencial de 1,15 V foi obtido dos resultados L-V e pode ter sido influenciado pelo limite de detecção do instrumento e pela incerteza na determinação do ponto em que se inicia a eletroluminescência.

Na tabela 9 apresentamos os dados de condutividade elétrica obtidos das PLECs fabricadas com diferentes polímeros semicondutores, da mobilidade do portador de carga mais móvel no respectivo semiconductor e da densidade de portadores que contribuíram

Tabela 9 – Condutividade elétrica obtida das PLECs fabricadas com diferentes polímeros semicondutores, mobilidade de carga nesses semicondutores e densidade de portadores.

Semicondutor	σ (S/cm)	μ (cm ² /V.s)	n (cm ⁻³)
ADS-BE	$5,25 \cdot 10^{-7}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{17}$
ADS-GE	$1,84 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{17}$
ADS-RE	$2,28 \cdot 10^{-7}$		

para o transporte de carga obtido destes dados experimentais.

A razão entre as mobilidades obtidas nos diferentes semicondutores resulta em um fator de 3,5 número coincidente com a razão entre os valores de condutividade obtidos para as respectivas PLECs (com ADS-GE e ADS-BE) na região de tensões elevadas, como mostra a figura 53. Isso corrobora a hipótese, anteriormente levantada, de que o transporte nessa região de tensão é devido aos portadores eletrônicos. Nesse caso, a concentração n de portadores pode ser obtida, valendo cerca de $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, o que não é um valor baixo, uma vez que o número estimado de unidades monoméricas num filme é da ordem de aproximadamente $6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

5.3 Caracterização AC das PLECs do estado estacionário

A figura 55 mostra os resultados de condutividade em função da tensão aplicada, entretanto tais experimentos foram realizados com sinal alternado, em que V_{rms} é igual a 50 mV e frequências de 1 Hz a 10 kHz. A resposta é semelhante aos dados exibidos na figura 62, mas os valores de condutividade para as tensões abaixo de 2 V são muito inferiores. Isso pode ser explicado pelo fato de que, nas medidas puramente DC, as medidas não registram as impedâncias das duplas-camadas, isto é, a condutividade nelas registradas se devem ao trânsito de portadores eletrônicos na camada semicondutora. Já

a medida AC, mede a resposta dos portadores iônicos, responsáveis pela formação das duplas-camadas, pois, nesse caso, o estado não é propriamente estacionário.

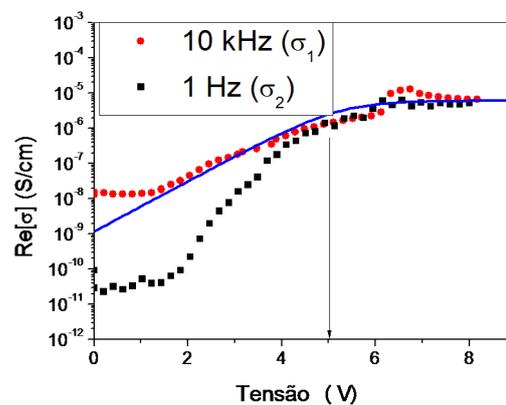


Figura 66 – Gráficos das componentes reais da condutividade elétrica da PLEC G-C10-E3 em função da tensão DC obtida por impedanciometria com sinais AC de 1 Hz e 10 kHz.

Em altas frequências, os íons não respondem à excitação, assim não ocorre variação na injeção de portadores eletrônicos e a espectroscopia revela as propriedades do transporte na junção PIN. Deste modo, para altas frequências (10 kHz), a resposta da PLEC se assemelha à resposta da junção PIN determinada pela caracterização DC, como mostra a figura 62. Em baixa frequência, o efeito da injeção de cargas eletrônicas está presente e este mecanismo apresenta baixa condutividade 10^{-11} S/cm em baixas tensões. Conforme a tensão DC externa é aumentada, os efeitos de injeção são suprimidos de forma que as condutividades reais do dispositivo em baixa e alta frequência não apresentam diferença, como mostra a figura 66.

5.4 Regime transiente

Os resultados apresentados na seção 4.3 nos leva a concluir que as PLECs mostram respostas distintas em três intervalos de tensão: (i) para tensões inferiores a 600 mV; (ii) para tensões entre 0,6 V e aproximadamente 1 V e (iii) para tensões superiores a 1 V. No regime (i), a PLEC opera analogamente a um capacitor em condições de carga e descarga, mas com uma corrente de fuga, como mostra a figura 57.

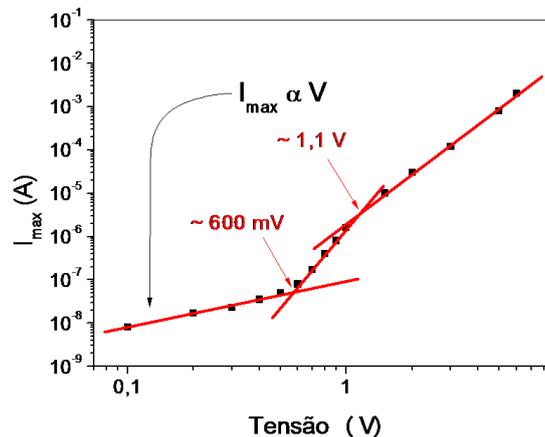


Figura 67 – Gráfico da máxima corrente, extraída da resposta de corrente elétrica transiente obtida de uma PLEC G-C10-E3.

Podemos interpretar que esse transiente se deve à migração iônica em direção aos eletrodos, formando as duplas-camadas, sendo que a corrente de fuga resultante seria explicada pela pequena injeção de portadores eletrônicos estimulados pelo campo que cresce nas duplas-camadas. Para tensões muito baixas, a corrente de fuga é muito pequena. No regime (iii), a corrente é bem mais elevada, como mostra a figura 56, e não há registro de transiente.

Nesse regime de tensão, a junção PIN já deve estar formada e a corrente é controlada em grande parte pela injeção por tunelamento nessa junção. A corrente do regime intermediário (ii) é interpretada como resultante da difusão dos portadores eletrônicos injetados, que migram para o interior da amostra e vão dopando a camada semicondutora, tornando-a mais condutora. A figura 67 mostra os valores das correntes máximas

extraídas da figura 56 em função da tensão externa aplicada. Nela, ficam bem visíveis as três regiões: a de migração iônica e de concomitante formação das duplas-camadas (abaixo de 600 mV); a intermediária, entre 600 mV e 1,1 V e a terceira, acima de 1,1 V. É importante salientar que a inflexão em 1,1 V, indicativa do início da formação da região PIN, coincide com o valor de tensão extrapolado mostrado na figura 65, quando a injeção de portadores eletrônicos se torna elevada.

5.5 Modelo para a condutividade elétrica das PLECs

Os íons que formam as duplas-camadas próximas aos eletrodos são o Li^+ , junto ao cátodo e o Tri^- , junto ao ânodo. Pelas massas de cada íon, infere-se que a mobilidade elétrica do Tri^- deve ser menor do que a do Li^+ . No entanto, esse efeito não será levado em consideração e vamos supor que há uma perfeita simetria na formação das duplas-camadas (uma próxima ao ânodo e a outra, ao cátodo). Devido ao alto campo das duplas-camadas, os portadores eletrônicos injetados pelos eletrodos movem-se, inicialmente, por difusão e, concomitantemente, vão interagindo com as moléculas do polímero eletrônico criando, por dopagem, pólarons positivos (do lado do ânodo) e pólarons negativos (do lado do cátodo). Essas frentes de dopagem movem-se, então, uma em direção à outra. Esse efeito, presente inicialmente nas tensões relativamente baixas, pode ser melhor detalhado em três etapas: i) à medida que a tensão aplicada cresce, o campo concentra-se na região das duplas-camadas ainda em construção; ii) o campo ali localizado atinge um valor suficientemente alto para iniciar o processo de injeção de portadores eletrônicos para o interior da camada semicondutora; e iii) a concentração de portadores eletrônicos ali localizada, gera uma corrente de difusão desses portadores para o interior da camada. Quando a tensão aplicada atinge um determinado valor, que pelo resultado mostrado na figura 65 está em torno de 1,15 V, inicia-se o processo de formação da junção PIN, que se estabiliza quando a tensão na junção é igual à determinada pela razão entre a energia do gap eletrônico pela carga eletrônica. Para tensões aplicadas acima do valor dado pela

soma da tensão nas duplas-camadas mais a da junção, a condutividade do sistema deve manter-se constante.

Portanto, a formação da junção PIN e o seu controle no processo de condução são de extrema relevância ao funcionamento das PLECs. A condução na condição de tensões próximas a V_{op} é, então controlada, pelo efeito de condução através da junção PIN, que muito provavelmente se dá por efeito de tunelamento. Este ocorre quando as camadas dopadas se aproximam o suficiente, isto é, a uma distância próxima à do comprimento de correlação eletrônica dos portadores. Nesse regime, os pólarons positivos e negativos situados nas respectivas frentes dopadas são injetados na camada não-dopada (isolante) e lá se recombinam, gerando a emissão luminescente. Como o tempo de recombinação é menor do que o tempo de dopagem, a camada isolante permanece como centro recombinador. Então, para potenciais suficientemente altos, a PLEC é composta por três camadas: uma dopada tipo-p, uma isolante (semicondutor intrínseco) e uma dopada tipo-n, como ilustrado na figura 68. A figura mostra também a formação da barreira de junção, que foi proposta do tipo triangular.

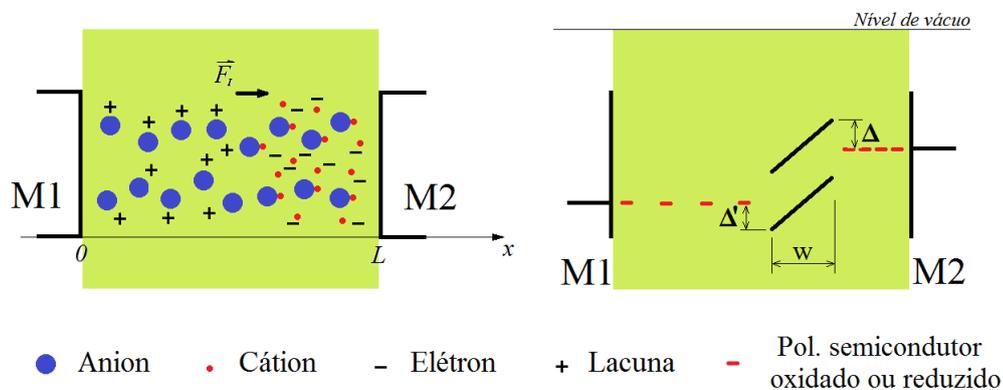


Figura 68 – Esquema de uma PLEC no estado estacionário e seu diagrama de energias.

O processo de injeção na região PIN pode então ser explicado pelo modelo de tunelamento Fowler-Nordheim (28) para barreira triangular, cuja expressão é dada por:

$$I(F) = \beta \frac{F^2}{\Delta} e^{-\alpha \frac{\Delta^3}{F}} \quad (5.1)$$

em que F representa o campo elétrico, Δ a magnitude da barreira de potencial que se

opõe à injeção, enquanto α e β são constantes que dependem da massa efetiva do portador de carga. Se considerarmos que a queda de potencial na camada isolante seja igual à tensão externa menos V_{in} (queda de potencial nas interfaces responsável pela injeção de portadores eletrônicos, auxiliada por carga espacial iônica), o campo elétrico pode ser determinado como $F = \frac{(V_{ext}-V_{in})}{w}$, onde w representa a largura da camada isolante. A relação do tipo exponencial entre a corrente elétrica da PLEC e a tensão externa é coerente com os resultados do modelo de Smith para descrição das propriedades elétricas de uma junção PIN (12). Entretanto, ao se considerar, uma barreira quadrada, como mostra a equação abaixo, o crescimento exponencial da corrente também é obtido:

$$I(F) = I_0 e^{-2\frac{1}{\gamma}d} = I_0 e^{-2\frac{1}{\gamma}\frac{\Delta}{F}} \quad (5.2)$$

em que d representa a largura da barreira de potencial e $\frac{1}{\gamma} = \left(\frac{2m^*E}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}$. γ representa o comprimento de correlação eletrônica e E representa a energia do estado que o portador de carga se encontra. A equação 5.2 foi obtida utilizando-se a aproximação WKB (Wenkel-Kramers-Brilouwin) para o cálculo da probabilidade de tunelamento através da barreira de potencial (54). A largura da barreira de potencial foi definida pela relação $d = \frac{\Delta}{F}$, onde Δ representa a magnitude da barreira de potencial de interface e F o campo elétrico nesta região.

A figura 69 apresenta os gráficos das correntes elétricas como função do campo elétrico para os modelos Fowler-Nordheim e o de barreira retangular. Os resultados de corrente calculados por ambos os modelos apresentam comportamento muito parecido no intervalo de campo elétrico 10^5 V/cm a 10^6 V/cm. Como a espessura da camada isolante da junção é da ordem de dezenas de nanômetros, o campo elétrico 10^6 V/cm é obtido para tensões da ordem de volts. Podemos então concluir que o processo de injeção por tunelamento depende muito mais da espessura da barreira do que de sua forma. Além disso, já foi demonstrado na literatura que, para a barreira de potencial muito estreita, a probabilidade de tunelamento é fracamente dependente da magnitude da barreira de potencial de interface, mas sim da largura dessa barreira (10). Nessa mesma condição, a injeção de cargas também foi demonstrada como sendo fracamente dependente da forma da barreira de potencial (9).

Assim que os portadores eletrônicos são injetados na camada isolante, muito estreita, a recombinação é imediata, de forma que não há trânsito de portadores no interior desta camada. O caráter isolante da camada intrínseca da junção tem origem na dificuldade de injeção de portadores para seu o interior e não no trânsito em si desses portadores em

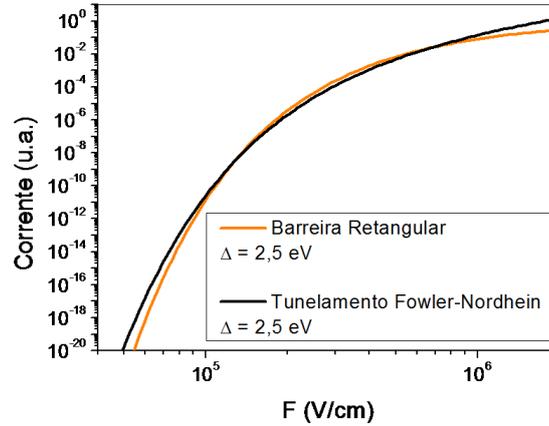


Figura 69 – Gráficos I - F para comparação entre as equações de corrente, segundo o modelo de tunelamento Fowler-Nordheim e através de uma barreira de potencial retangular.

seu interior. No caso de campo elétrico alto, no qual o tunelamento é muito provável, a camada intrínseca da PLEC oferece menor resistência ao transito de cargas e passa a emitir luz. Nessa condição, a resistência elétrica da camada isolante da PLEC pode ser descrita pela equação 5.3.

$$R_I = R_0 e^{\frac{2w}{\gamma} \frac{\Delta}{V_{ext} - V_{in}}} \quad (5.3)$$

Deve-se considerar que as dimensões das camadas da PLEC não se alteram após a formação da junção, bem como a condutividade das camadas dopadas. Nesse caso, é possível deduzir uma expressão para a condutividade elétrica do dispositivo como um todo, conforme mostra a equação 5.4.

$$\sigma = \frac{\sigma_{pn}}{1 + \frac{\sigma_{pn}}{\sigma_0} e^{-\frac{2w}{\gamma} \frac{\Delta}{V_{ext} - V_{in}}}} \quad (5.4)$$

As afirmações de que, para tensões superiores a V_{op} , a camada intrínseca oferece pouca resistência ao fluxo de cargas eletrônicas e a resistência elétrica da PLEC passa a ser governada pelas camadas dopadas (que apresentam condutividade constante) têm suporte científico na relação entre a condutância das PLECs com o inverso de sua espessura (figura 59), já que a espessura da camada isolante não depende da espessura da PLEC. Além disso, a condutividade nesse regime foi proporcional à densidade de moléculas semicondutoras, à mobilidade dos portadores de carga eletrônicos e praticamente invariante em relação à temperatura em coerência com o trânsito eletrônico em semicondutores altamente dopados. Como a condutividade do dispositivo, nesta condição, não se altera

com a variação da tensão é possível concluir que a condutividade das camadas dopadas, também não se altera.

O ajuste dos gráficos σ - V , apresentados na seção anterior, foram feitos fixando-se a relação $\frac{\sigma_{pn}}{\sigma_0} \equiv 1$. A discussão das curvas de condutividade, a partir dos parâmetros extraídos dos ajustes das curvas de condutividade das PLECs pela equação 5.4, foi separada em dois casos particulares: i) para dispositivos que apresentaram simetria elétrica ($c \geq 2\%$) e também contatos ôhmicos, em que V_{in} foi desprezado; ii) para dispositivos que apresentaram retificação ($c < 2\%$).

5.5.1 Dispositivos com simetria elétrica ($C \geq 2\%$)

Pelo ajuste dos resultados obtidos das PLECs contendo mais de 2 % de sal pelo modelo de junção PIN propostos (equação 5.4), foi possível extrair as informações: espessura da camada isolante; comprimento de correlação eletrônica; energia da barreira de potencial para injeção na camada isolante e condutividade elétrica das camadas dopadas. A largura da camada isolante foi obtida entre 20 nm e 100 nm, valores coerentes com o modelo de dopagem eletroquímica (12). As amostras contendo menores concentrações de sal apresentaram camada isolante mais espessa, como foi evidenciado experimentalmente por Reener, com PLECs com grande distância entre os eletrodos (14) e, teoricamente, por Manzanáres (13). O comprimento de correlação eletrônica foi determinado entre 2 nm e 50 nm, assim os portadores de carga ocupam estados localizados a cerca de 10 unidades repetidas do polímero semiconductor, em acordo com a razão crítica 0,1 íon/u.r.. A barreira de potencial para a injeção de portadores na camada isolante do dispositivo foi determinada entre 0,9 eV e 1,3 eV. Um intervalo aproximadamente igual à metade da energia da banda proibida do semiconductor (1,25 eV), independentemente do sentido de polarização (direta ou reversa).

5.5.2 Dispositivos sem simetria elétrica ($C < 2 \%$)

Esta seção discute as curvas de condutividade elétrica das PLECs, que apresentam comportamentos distintos em regime de polarização direta e reversa. Na polarização reversa, há dois regimes com crescimento exponencial, enquanto na polarização direta existe um crescimento exponencial, seguido de um patamar de condutividade. Os regimes em que a condutividade da PLEC cresce exponencialmente foram atribuídos a processos de injeção de cargas, sendo que esses foram ajustados por uma equação de tunelamento através de uma barreira de potencial de interface retangular, demonstrada como boa aproximação.

Para excitação em polarização direta da amostra G-C02-E3, o ajuste do crescimento exponencial resultou em 0,5 eV para a magnitude da barreira de potencial de interface, valor esperado para a barreira de potencial no que diz respeito à injeção de lacunas. A injeção eletrônica deve ser promovida para tensões de excitação superiores até que para altas tensões a dopagem eletroquímica ocorra e uma junção PIN se forme. Nessa situação, a condutividade elétrica do dispositivo rapidamente se torna constante, em torno de 10^{-8} S/cm, valor correspondente ao transporte de portadores eletrônicos, um material polimérico fracamente dopado. Assim, a PLEC contendo 0,2 % de sal opera por injeção auxiliada por carga espacial, com a condutividade elétrica crescendo exponencialmente com a tensão de excitação. Conforme a tensão de excitação é incrementada, as interfaces se tornam cada vez mais injetoras. Para uma tensão crítica, que chamamos de V_{in} , a injeção se torna elevada o suficiente para formação de uma junção PIN. Nessa condição, a queda de potencial nas interfaces do dispositivo será mantida a, aproximadamente, V_{in} , entre 15 V e 20 V.

O resultado obtido da PLEC contendo 0,5 % de sal foi coerente com os mesmos processos de injeção auxiliada por carga espacial propostos para a PLEC contendo 0,2 % de sal. Nesta amostra, a queda de potencial nas interfaces V_{in} foi de 15 V, aproximadamente, e houve formação de uma junção PIN com uma camada isolante de espessura semelhante à do filme polimérico. A condutividade elétrica de uma PLEC contendo 1 % de sal apresenta os regimes correspondentes à injeção auxiliada por carga espacial e ao transporte na junção PIN. Contudo, neste contexto, a formação da junção PIN ocorre em polarização

direta e reversa. Sendo assim, para tensões superiores a V_{in} , a PLEC apresenta simetria elétrica. Neste dispositivo, as camadas dopadas ocupam metade do volume da PLEC e, conseqüentemente, a camada isolante apresenta 150 nm de espessura. Além disso, a tensão V_{in} , em polarização direta, foi determinada igual a 5 V.

Nesta seção, discutimos as propriedades elétricas de PLECs contendo contatos não ôhmicos, que foram obtidos em dispositivos fabricados com menos de 2 % de sal na composição da matriz ativa. Demonstramos que, acima de uma tensão chamada de V_{in} , a injeção de portadores eletrônicos se torna elevada e uma junção PIN pode ser formada nesses dispositivos. Nessa situação, a queda de potencial V_{in} é mantida nas interfaces do dispositivo. Esse resultado revela que as operações por dopagem eletroquímica e por injeção auxiliada por carga espacial ocorrem simultaneamente em um mesmo dispositivo, corroborando a proposta de unificação dessas teorias (9, 14).

Conforme a concentração de sal da PLEC é incrementada, a queda de potencial nas interfaces (V_{in}) é reduzida e as camadas dopadas passam a ocupar maior parte do volume da PLEC. Deste modo, conforme a concentração de sal é elevada, a PLEC tende à formação de contatos ôhmicos e a espessura da camada isolante da junção PIN se torna cada vez menor, como proposto no modelo de dopagem eletroquímica (13). Tal resultado foi teoricamente descrito prevendo que, para a razão de 0,1 íon/u.r. ou valor maior, as camadas dopadas se estenderiam por toda a PLEC, formando uma junção PIN. Para razões inferiores às apontadas, as camadas dopadas se confinam nas imediações dos eletrodos e não é formada uma junção.

6 CONCLUSÕES

As PLEC, inventadas em 1995, são dispositivos promissores para a aplicação comercial como elementos de iluminação e mostradores, por exemplo. Esses dispositivos apresentam um bom desempenho associado a um baixo custo, já que não há restrição quanto ao material que compõe seus eletrodos. Do ponto de vista científico, o interesse nas PLECs se deve à sua operação não ter sido, ainda, completamente compreendida. As propriedades elétricas das PLECs têm sido descritas por dois modelos concorrentes, ambos corroborados por dados experimentais. Atualmente, busca-se o estabelecimento de um modelo geral para a descrição das propriedades das PLECs, considerando o modelo de injeção auxiliada por carga espacial e transporte por difusão (ED) (10) e o de dopagem eletroquímica (ECD), junção PIN (11–13), como limites de um modelo geral de operação (9, 14).

No contexto da pesquisa científica, propusemos a fabricação de PLECs em arquitetura de placas planas paralelas, com diferentes composições e espessuras. Esses dispositivos foram caracterizados pela técnica de excitação com campos estacionários (DC) e com campos alternados (AC), em temperatura ambiente e com variação da temperatura. Esta coleção experimental foi obtida com a proposta de contrastar os modelos para a operação das PLECs: ED; ECD e o mais recente, em que ambos os processos são considerados (9, 14).

Demonstramos que, nas PLECs contendo pequenas concentrações de sal ($< 2\%$), os processos de dopagem eletroquímica ocorrem conjuntamente aos de injeção auxiliada por carga espacial. Acima desse limite de concentração (2%), os contatos se tornam praticamente ôhmicos e a PLEC opera como uma junção PIN. Deste modo, estabelecemos que uma densidade de portadores de 10^{19} cm^{-3} é necessária para promover a dopagem eletroquímica do polímero semiconductor. A equação de Mott, equação 2.3, utilizada para determinar a concentração crítica de dopante para transformar um semiconductor inorgânico em um condutor, pode ser utilizada como aproximação para o caso de semicondutores orgânicos (3). Ao adotarmos a constante dielétrica do material polimérico como 5 e a densidade de portadores determinada como 10^{19} cm^{-3} , obtivemos, em apro-

ximação, pela teoria de semicondutores inorgânicos dopados (equação de Mott), que a massa efetiva dos pólarons é aproximadamente 0,4 da massa de repouso do elétron. Esse valor obtido é comparável ao determinado para poliacetileno dopado eletroquimicamente ($m^* = m_e$) (3) segundo a aproximação pela teoria de semicondutores inorgânicos dopados e para semicondutores inorgânicos dopados: Si $m^* = 0,58m_e$ e Ge $m^* = 0,42m_e$ (55).

Demonstramos que, nas PLECs contendo sal abaixo da concentração crítica, os efeitos de interface são dominantes. Neste caso, as PLECs operam principalmente por injeção auxiliada por carga espacial. Contudo, para altas tensões ocorre a formação de uma junção PIN e o processo de dopagem eletroquímica passa a interferir nas propriedades dos dispositivos. Conforme a concentração de sal é incrementada, os efeitos de injeção auxiliada por carga espacial passam a ser menos dominantes e a dopagem eletroquímica ocorre em mais baixas tensões. Acima da concentração de sal crítica, ocorre o estabelecimento de contatos praticamente ôhmicos entre a camada ativa da PLEC e os eletrodos. Desse modo, os processos de injeção auxiliada por carga espacial se tornam pouco relevantes e há a formação de uma junção PIN em regimes de baixas tensões. Para estes dispositivos, demonstramos que a queda de potencial nas interfaces, promotora da injeção auxiliada por carga espacial, é de aproximadamente 1,15 V. Nesse caso, a tensão de operação das PLECs foi de $V_{op} = \frac{E_g}{e} + 1,15$, revelando que a operação por dopagem eletroquímica acontece conjuntamente à operação por injeção auxiliada por carga espacial, embora esta última seja pouco significativa.

Os dispositivos que operaram predominantemente por injeção auxiliada por carga espacial apresentaram baixas correntes elétricas, além de retificação, indicando que a injeção de portadores eletrônicos, neste caso, é baixa. Os que operaram, predominantemente, por dopagem eletroquímica apresentaram alta corrente elétrica e não apresentaram retificação, indicando alta injeção de portadores eletrônicos. Deste modo, demonstramos, experimentalmente, a proposta de unificação dos modelos para a operação de PLECs (9, 14).

Para as PLECs contendo 10 % de sal, operadas a tensões superiores à V_{op} e nas quais as camadas dopadas interferem nas propriedades dos dispositivos (12, 13), obtivemos um regime de operação ôhmica. A resistência elétrica dos dispositivos, nesse regime, foi proporcional à espessura do mesmo, com condutividade elétrica proporcional à densidade de moléculas semicondutoras e também à mobilidade dos pólarons no material. Resultados que confirmam a hipótese de que, nesta condição, as camadas dopadas contribuem para as propriedades elétricas das PLECs, sendo os elementos mais relevantes às características dos dispositivos. Determinamos também que a densidade de portadores que colaboram

com o trânsito eletrônico é da ordem de 10^{17} cm^{-3} , muito menor do que a envolvida na dopagem do material semiconductor, garantindo estabilidade ao processo de dopagem.

Observamos também a existência de um limite máximo de corrente elétrica, que ocorre em um campo elétrico de aproximadamente $5 \times 10^5 \text{ V/cm}$, limiar este que é da mesma ordem de magnitude do campo elétrico na camada isolante da junção PIN ($F_I = \frac{2,5V}{50nm} = 5 \times 10^5 \text{ V/cm}$). Desse modo, a junção PIN é destruída justificando a máxima corrente elétrica obtida. Do ponto de vista tecnológico, determinamos uma receita otimizada, na qual a PLEC fabricada apresentou uma luminância superior a 5.500 cd/m^2 (12 V), com eficiência de 1 lm/W. Circunstância que permite a fabricação de dispositivos com eletrodos poliméricos, associando alto desempenho a baixo custo.

7 PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

O resultado preliminar apresentado na figura 70 trata da caracterização de uma PLEC fabricada com eletrodos de PEDOT:PSS *Clevios P VP AI 4083*, contendo terminações de ITO para facilitar a conexão ao circuito externo. O desempenho desse dispositivo foi limitado pela resistência do eletrodo, que foi calculada com base na resistividade fornecida pelo *datasheet* do material, em torno de $k\Omega$, como se verifica nos resultados experimentais. Além disso, o PEDOT:PSS foi utilizado tanto como cátodo quanto como ânodo, contudo, este material não é bom transportador de elétrons, fato que limitou também a eletroluminescência do dispositivo.

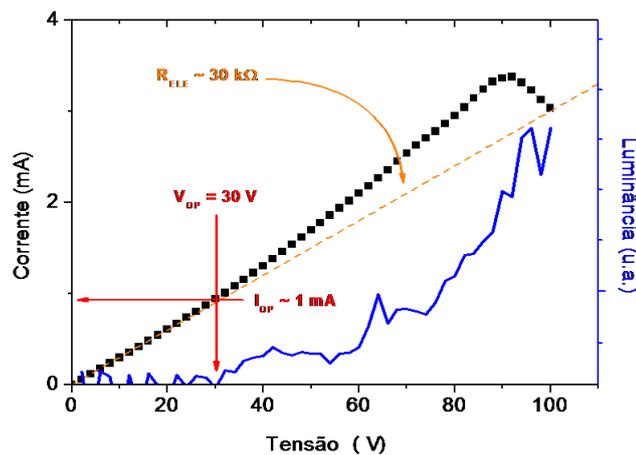


Figura 70 – Curva I-V característica de uma PLEC fabricada com blenda de composição (1:1:0,1) e eletrodos de PEDOT:PSS depositados por spray.

Os eletrodos de PEDOT:PSS foram depositados por spray com um revólver de pintura convencional. A microscopia ótica e perfilometria dos eletrodos estão apresentadas na figura 71. O desempenho deste tipo de dispositivo pode ser severamente elevado com

o uso da receita otimizada para a blenda polimérica, já que, no caso aqui apresentado, utilizamos a receita (1:1:0,1). Além disso, com o uso do PEDOT:PSS *Clevios* PH 1000, que apresenta condutividade elétrica mil vezes superior a do PEDOT:PSS utilizados, pode-se fabricar eletrodos orgânicos com resistência elétrica desprezível, que não interferem nas propriedades do dispositivo. Como cátodo, pode-se empregar tinta prata ou nanocolóides metálicos. Deste modo, é possível fabricar PLECs totalmente orgânicas, com alto desempenho e processadas por técnicas de deposição contínua em um processo de rolo a rolo, já presente na indústria gráfica.

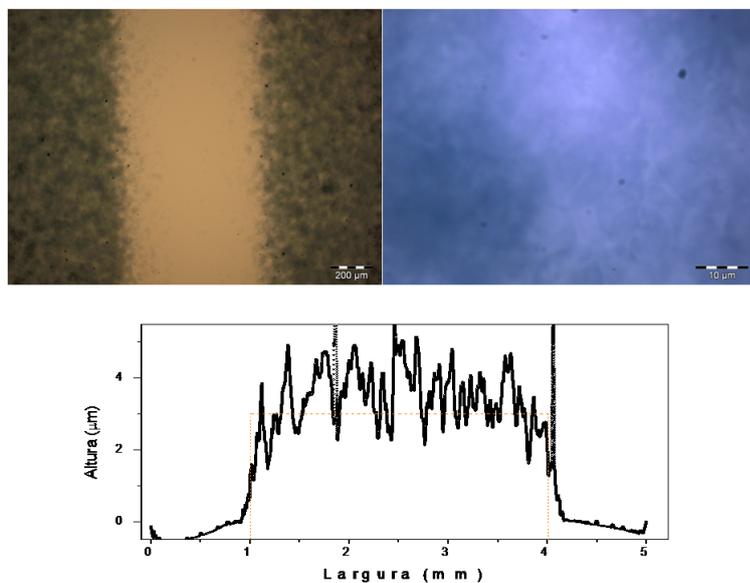


Figura 71 – Imagens de microscopia ótica e gráfico de perfilometria dos eletrodos de PEDOT:PSS.

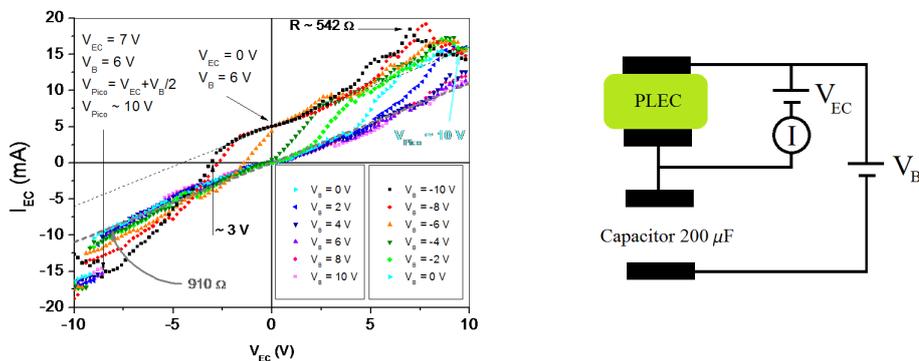


Figura 72 – Curvas características do circuito PLEC- Capacitor série esquematizado à direita.

Nossa segunda proposta para trabalhos futuros é o emprego das PLECs como elementos de circuito, como uma associação em série a um capacitor, com esquema de montagem

e resultado preliminar apresentado na figura 72. Neste circuito, a corrente que flui entre os eletrodos da PLEC foi controlada pela tensão de carga de um capacitor, imposta pela associação em série da PLEC ao capacitor. Deste modo, tal circuito representa uma alternativa à operação de circuitos completamente orgânicos para a aplicação em matrizes ativas, ou como chaves com acionamento lento e em circuitos de lógica, presentes em quaisquer circuitos de eletrônica digital.

REFERÊNCIAS

- 1 NÓS QUE aqui estamos por vós esperamos. Produção de Marcelo Massagão. São Paulo: Agencia Observatório, 1998. 1 DVD.
- 2 BRASIL. Ministério de Comercio Exterior. Relatório 2010. Disponível em: <<http://www.mdic.gov.br/sitio/>>. Acesso em: 15 set. 2011.
- 3 FRINCHER, C. et al. Donor and acceptor states in lightly doped polyacetylene, (CH)_x. *Physical Review B*, v.19, n. 8, p. 4140–4148, 1979.
- 4 OLEDINFO. Disponível em: <<http://www.oled-info.com/>>. Acesso em: 15 Sept. 2011.
- 5 MATYBA, P. Polymer light-emitting electrochemical cells: utilizing doping for generation of light. 2011. 67p. Tese (Doutorado em Ciências) - Department of Physics, Umeå, Suécia. 2003.
- 6 YU, Z. et al. Fully blendable polymer light emitting devices with carbon nanotubes as cathode and anode. *Applied Physics Letters*, v. 95, n. 20, p. 203304 1–203304 3, 2009.
- 7 MATYBA, P. et al. Flexible and metal-free light-emitting electrochemical cells based on graphene and PODOT-PSS as the electrode material. *ACS-Nano*, v.5, n. 1, p. 574–580, 2011.
- 8 SHAO, Y.; BAZAN, G.; HEEGER, A. Long-lifetime polymer light emitting electrochemical cell. *Advanced Materials*, v.19, n. 3, p. 365–370, 2007.
- 9 REENER, S. et al. Unifying modelo for the operation of light-emitting electrochemical cells. *Journal of American Chemical Society*, v.132, n. 39, p. 13776–13781, 2010.
- 10 DEMELLO, J. et al. Ionic space-charge effects in polymer light-emitting diodes. *Physical Review B*, v. 57, n. 20, p. 12951–12963, 1998.
- 11 PEI, Q. et al. Polymer light-emitting electrochemical cells. *Science*, v.269, n. 5227, p. 1086–1088, 1995.

12 SMITH, D. Steady state model for polymer light-emitting electrochemical cells. *Journal of Applied Physics*, v.81, n. 6, p. 2869–2880, 1997.

13 MANZANARES, J.; REISS, H.; HEEGER, A. Polymer light-emitting electrochemical cells: a theoretical study of junction formation under steady-state conditions. *Journal of Physical Chemistry B*, v.102, n. 22, p. 4327–4336, 1998.

14 REENER, S. et al. Salt concentration effects in planar light-emitting electrochemical cells. *Advanced Functional Materials*, v.21, n. 10, p. 1795–1802, 2011.

15 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.

16 FANG, J.; MATYBA, P.; EDMAN, L. The design and realization of flexible, long-lived light-emitting electrochemical cells. *Advanced Functional Material*, v.19, n. 16, p. 2671–2676, 2009.

17 FEYNMANN, R. Física III: mecânica quântica. Mexico: Addison Wesley Iberoamericana, 1987. ISBN 0-201-02976-6.

18 PIREAUX, J.; CAUDANO, R. X-ray photoemission study of core-electron relaxation energies and valence-band formation of linear alkenes .2. solid-phase measurements. *Physical Review B*, v. 15, n. 4, p. 2242–2249, 1977.

19 KITTEL, C. Introduction to solid state physics. 8th. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. ISBN 0-471-41526-X.

20 SU, W.; SCHRIEFER, J.; HEEGER, A. Soliton excitations in polyacetylene. *Physical Review B*, v. 22, n. 4, p. 2099–2110, 1980.

21 SANTOS, L. Estudo das propriedades 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.

22 CHIANG, C. et al. Electrical-conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters*, v.19, n. 8, p. 4140–4148, 1977.

23 BURROUGHES, J.; JONES, C.; FRIEND, R. New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors. *Nature*, v.335, n. 8, p. 137–141, 1988.

24 COUTINHO, D. Estudo e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV) baseados em heterojunções de volume. 2011. 101p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidades de São Paulo, São Carlos, 2011.

25 YAN, M. et al. Defect quenching of conjugated polymer luminescence. *Physical Review Letters*, v. 73, n. 5, p. 744–747, 1994.

26 ARKHIPOV, V. Charge injection into light-emitting diodes: theory and experiment. *Journal of Applied Physics*, v. 24, n. 2, p. 848–856, 1998.

27 PARKER, I. Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diode. *Journal of Applied Physics*, v.75, n. 3, p. 1656–1665, 1994.

28 FOWLER, R.; NORDHEIM, L. Electron emission in intense electric field. *Proceedings of the Royal Society of London A*, v. 119, n. 781, p. 173–181, 1928.

29 GOZZI, G. Fabricação e caracterização de dispositivos poliméricos emissores de luz com camada ativa de poli(2-metóxi, 5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno) (MEH-PPV). 2008. 113p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidades de São Paulo, São Carlos. 2008.

30 LUO, S. et al. Formation of bubbles on electrical contacts to polymer light-emitting diode devices. *Thin Solid Films*, v.478, n. 6, p. 326–331, 2005.

31 CAMBRIDGE display technology. Disponível em: <<http://www.cdt.com.uk>>. Acesso em: 15 sep. 2011.

32 JONG, M. de; IJZENDOORN, L. van; VOIGT, M. de. Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) /poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, v.77, n. 14, p. 2255–2257, 2000.

33 KIM, Y.; PARK, H.; KIM, J. Enhanced quantum efficiency in polymer electroluminescence devices by inserting a tunneling barrier formed by Langmuir-Blodgett films. *Applied Physics Letter*, v.69, n. 5, p. 599–601, 1996.

34 KULKARNI, A. et al. Electron transport materials for organic light-emitting diodes. *Chemistry Materials*, v.16, n. 23, p. 4556–4573, 2004.

35 CHUNG, D-Y.; HUANG, J.; BRADLEY, D. C.; CAMPBELL, A. J. High performance, flexible polymer light-emitting diodes (PLEDs) with gravure contact printed hole injection and light emitting layers. *Organic Electronics*, v.11, n. 6, p. 1088–1095, 2010.

36 SUN, Q.; LI, Y.; PEI, Q. Polymer light-emitting electrochemical cells for high efficiency low-voltage electroluminescent devices. *Journal of Display Technology*, v.3, n. 2, p. 211–223, 2007.

37 MATYBA, P. et al. Graphene and mobile ions: the key to all-plastic, solution-processed light-emitting devices. *ACS Nano*, v.4, n. 2, p. 637–641, 2010.

38 CAO, Y.; YU, G.; HEEGER, A. Efficient, fast response light-emitting electrochemical cells: electroluminescent and solid electrolyte polymers with interpenetrating network morphology. *Applied Physics Letters*, v.68, n. 23, p. 3218–3220, 1996.

39 SANDSTROM, A. et al. Separating ion and electron transport: the bilayer light-emitting electrochemical cell. *Journal of American Chemical Society*, v.132, N. 19, p. 6646–6647, 2010.

40 TACH, S. et al. Light-emitting electrochemical cells with microsecond response times based on PPPs and novel PPVs. *Synthetic Metals*, v.102, n. 1-3, p. 1046–1049, 1999.

41 WAGBERG, T. et al. On the limited lifetime of light-emitting electrochemical cells. *Advanced Materials*, v.20, n. 9, p. 1744–1749, 2008.

42 FANG, J. et al. Identifying and alleviating electrochemical side reactions in light-emitting electrochemical cells. *Journal of American Chemical Society*, v.130, n. 13, p. 4562–4566, 2008.

43 ALEM, S.; GAO, J. The effect of annealing/quenching on the performance of polymer light-emitting electrochemical cells. *Organic Electronics*, v.9, n. 3, p. 347–354, 2008.

44 SHIN, J.; DZWILEWSKI, A.; IWASIEWICZ, A. Light emission at 5 V from a polymer device with a millimeter-sized interelectrode gap. *Applied Physics Letters*, v.89, n. 1, p. 013509 1 – 013509 3, 2006.

45 WICKHAN, J.; MASON, R.; RICE, C. Solid-state NMR studies of crystalline and amorphous domains within PEO and PEO: LiTf systems. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, v.31, n. 4, p. 184–192, May 2007.

46 LIGHTFOOT, P.; METHA, M.; BRUCE, P. Crystal-structure of the polymer electrolyte poly(ethylene oxide)₃LiCF₃SO₃. *Science*, v.262, n. 5135, p. 883–885, Nov 1993.

47 SHIN, J. et al. Polymer light-emitting electrochemical cells: doping concentration, emission-zone position, and turn-on time. *Advanced Functional Materials*, v.17, n. 11, p. 1807–1813, 2007.

48 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.

49 CHO, N. et al. Synthesis, characterization, and electroluminescence of new conjugated polyfluorene derivatives containing various dyes as comonomers. *Macromolecules*, v.37, n. 14, p. 5265–5273, 2004.

50 SAMPAIO, M. B. Montagem da técnica Photo-CELIV para obtenção de parâmetros de condução em filmes finos de polímeros eletrônicos. 2011. 101p. Dissertação (Mestrado em Ciências), Instituto de Física de São Carlos, Universidades de São Paulo, São Carlos, 2011.

51 BOZANO, L. et al. Temperature- and field-dependent electron and hole mobilities in polymer light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, v.74, n. 8, p. 1132–1134, 1999.

52 KIM, J. Indium-tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric lightemitting diodes: the relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance. *Journal Applied Physics*, v.84, n. 12, p. 6859–6870, 1998.

53 REITZ, J.; MILFORD, F.; CHRISTY, R. Fundamentos da teoria eletromagnética. 12a ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 1982. ISBN 85-7001-103-2.

54 KAO, K.; HWANG, W. Electrical transport in solids. New York: Pergamon Press, 1981. ISBN 0-08-023973-0.

55 KITTEL, C.; MITCHELL, H. Theory of donor acceptor in silicon and germanium. *Physical Review*, v.96, n. 6, p. 1488–1493, 1954.